

PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DEL PERÚ
FACULTAD DE CIENCIAS E INGENIERÍA



**ESTUDIO DEL POTENCIAL DE ACUMULACIÓN DE METALES PESADOS DE
PLANTAS NATIVAS PERUANAS PARA LA FITORREMEDIACIÓN DE PASIVOS
MINEROS**

**TESIS PARA OPTAR EL TÍTULO PROFESIONAL DE
INGENIERO DE MINAS**

AUTORES:

Maggy Belén Romero Arribasplata

Sebastian Cossi Bravo Thais

ASESORA:

Dra. Maribel Giovana Guzmán Córdova

Lima, marzo del 2021

RESUMEN

Las actividades mineras tienen una gran participación en la economía del país, y su presencia en diferentes regiones es histórica. Sin embargo, el impacto generado por minas abandonadas o el mal manejo de relaves han generado pasivos ambientales mineros (PAM), los cuales pueden producir un impacto en el medioambiente. En la búsqueda de soluciones sostenibles a largo plazo y más económicas que las usadas por la industria, la Fitorremediación se presenta como una alternativa investigada ampliamente en otros países, ya que permite hacer uso de especies vegetales para la acumulación de metales pesados. Es por ello que el presente trabajo tiene como objetivo analizar el potencial de plantas nativas como el Ichu y Cortadera, para la absorción de metales pesados de PAM. Para tal fin, se recolectan muestras de estas especies y de suelos de zonas específicas de la provincia de Hualgayoc, Cajamarca. A partir de eso, se construyen celdas a escala de laboratorio, en donde se siembran las plantas sobre las muestras de suelo. Una vez terminado el ciclo de 8 meses, se procede a retirar las especies y determinar las concentraciones finales de los metales pesados en la raíz y en las partes aéreas de la planta. En base a la información recopilada y al análisis realizado se concluye que las plantas presentan diferentes capacidades de acumulación de metales, siendo el Fe el que presenta la mayor absorción, seguido principalmente por el Cu y Zn, y en menor cantidad el Cd, Pb y Cr. De igual manera, se determina que la eficiencia de la remoción se incrementa cuando las plantas se exponen a suelos con pH menores a 7, a pesar de que la capacidad de absorción en las partes aéreas disminuye. En general, se aprecia que las plantas nativas son propicias para continuar con más investigaciones y con un proceso de Fitorremediación de PAM a mayor escala.

DEDICATORIA

Esta tesis va dedicada a nuestros padres y hermanos por su constante apoyo durante nuestro crecimiento integral. A la Dra. Maribel Guzmán por su guía académica y predisposición continua en la elaboración de la tesis, a la Lic. Claudia Toledo por su constante apoyo en el desarrollo de la parte experimental, y a la comunidad de Hualgayoc por su hospitalidad durante la visita de campo. Asimismo, a todos nuestros familiares y amigos que influenciaron personalmente en nuestra vida y que partieron a raíz del delicado y complejo contexto mundial de los últimos años.

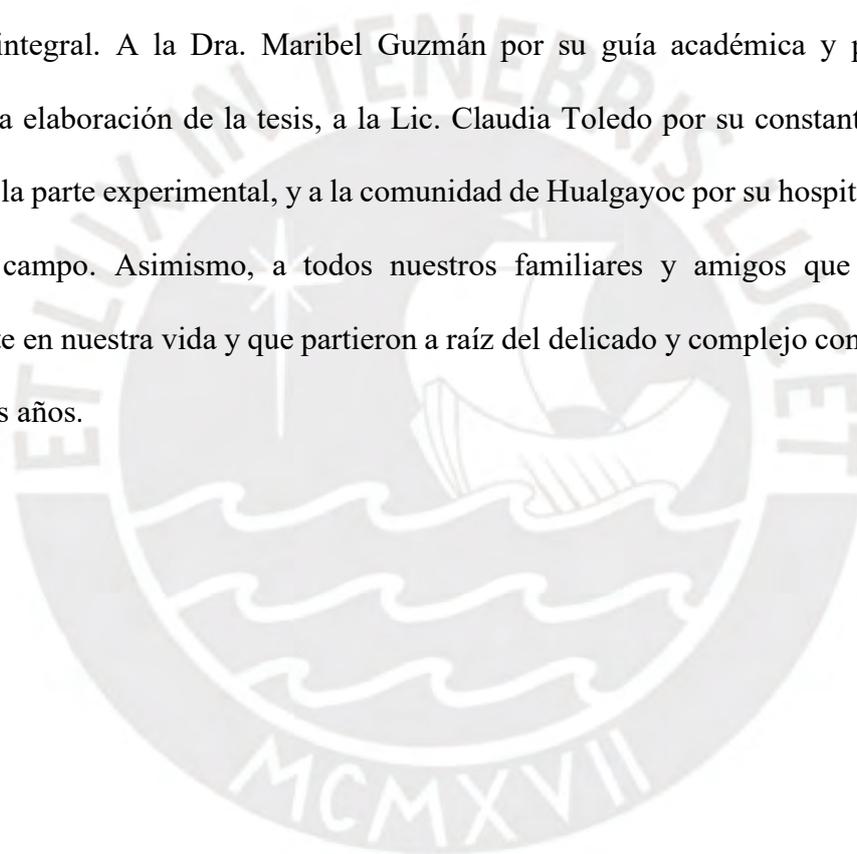


TABLA DE CONTENIDOS

I.	INTRODUCCIÓN.....	1
1.1.	Justificación.....	2
1.2.	Antecedentes.....	4
1.2.1.	Antecedentes Nacionales	4
1.2.2.	Antecedentes Internacionales.....	5
1.3.	Objetivos	7
1.3.1.	Objetivo General	7
1.3.2.	Objetivos Específicos	7
1.4.	Hipótesis.....	7
II.	MARCO TEÓRICO	8
2.1.	Aspectos legales y normativa ambiental	8
2.1.1.	Normativa ambiental	8
2.2.	Cierre de minas	13
2.2.1.	Cierre Temporal	14
2.2.2.	Cierre Progresivo.....	14
2.2.3.	Cierre Final	15
2.2.4.	Post Cierre.....	15
2.3.	Drenaje Ácido de Mina (DAM).....	16
2.4.	Tratamientos de suelos contaminados	17
2.4.1.	<i>Ex Situ</i>	18
2.4.2.	<i>In situ</i>	19
2.5.	Biorremediación.....	19
2.6.	Fitorremediación	20
2.6.1.	Mecanismos de Fitorremediación.....	21
2.7.	Factores de concentración	23
2.7.1.	Factor de Bioconcentración (<i>Bioconcentration factor</i>)	23
2.7.2.	Factor de Bioacumulación (<i>Bioaccumulation Factor</i>)	24
2.7.3.	Factor de Translocación (<i>Translocation Factor</i>)	24
2.8.	Plantas nativas para Fitorremediación.....	25
2.8.1.	<i>Stipa Ichu</i>	25
2.8.2.	<i>Cortaderia nítida</i>	26
III.	METODOLOGÍA.....	27
3.1.	Materiales y muestras.....	27
3.1.1.	Materiales.....	27
3.1.2.	Muestras de pasivos ambientales mineros (PAM)	27
3.1.3.	Especies vegetales	27

3.2.	Recolección de especies vegetales y pasivos ambientales mineros (PAM).....	27
3.2.1.	Ubicación y Accesibilidad	27
3.2.2.	Clima	28
3.2.3.	Geología y Mineralogía	29
3.2.4.	Reseña histórica de operaciones mineras.....	29
3.2.5.	Recolección de pasivos ambientales mineros (PAM).....	31
3.2.6.	Recolección de plantas locales.....	32
3.2.7.	Construcción de celdas	34
3.3.	Caracterización de los relaves.....	35
3.3.1.	Caracterización del suelo (granulometría)	35
3.3.2.	Medición de pH.....	38
3.3.3.	Concentración inicial de metales pesados (ICP)	39
3.4.	Tratamiento de especies	41
3.5.	Métodos de análisis de concentración de metales.....	42
3.5.1.	Equipos para lectura de metales	43
3.5.2.	Vía Húmeda	44
3.5.3.	Vía Seca.....	45
3.5.4.	Elección del método de tratamiento	46
3.5.5.	Análisis de Absorción Atómica.....	47
IV.	DISCUSIÓN Y ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	50
4.1.	Determinación de concentraciones	50
4.1.1.	Concentraciones Iniciales	50
4.1.2.	Concentraciones finales	51
4.1.3.	Diferencia de concentraciones en las muestras	54
4.2.	Eficiencia de absorción y afinidad de recuperación.....	55
4.2.1.	Eficiencia de las plantas en los ensayos sin <i>topsoil</i>	56
4.2.2.	Eficiencia en ensayos con <i>topsoil</i>	64
4.2.3.	Diferencias y semejanzas entre plantas sin <i>topsoil</i> y con <i>topsoil</i>	70
4.3.	Distribución de metales según morfología de la planta.....	71
4.3.1.	Factor de Translocación.....	72
4.3.2.	Factor de Bioconcentración	93
4.3.3.	Factor de Bioacumulación	94
V.	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	95
VI.	BIBLIOGRAFÍA.....	98

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1	ECAS de Perú para las tres clasificaciones de Suelo	10
Tabla 2	Estándares de Calidad para suelos – Estados Unidos.	11
Tabla 3	Estándares de Calidad para suelos – Provincia de Alberta.....	12
Tabla 4	Estándares de Calidad para suelos – Provincia de British Columbia.....	13
Tabla 5	Clasificación de DAM según pH.....	17
Tabla 6	Coordenadas de puntos de muestreo de pasivos ambientales mineros (WGS84).....	31
Tabla 7	Coordenadas de puntos de muestreo de plantas locales (WGS84).	33
Tabla 8	Distribución de peso retenido por tamiz de pasivos ambientales mineros (PAM) analizados	36
Tabla 9	Error de pérdida de muestra durante caracterización de suelo.	37
Tabla 10	Concentraciones de muestras de relaves obtenidos por ICP.....	39
Tabla 11	Comparación de concentración de elementos de pasivos locales con estándares (ppm).....	40
Tabla 12	Características de la lámpara del espectrofotómetro de absorción atómica.	43
Tabla 13	Concentraciones Iniciales de Ichu ZI, Ichu ZII y Cortadera (en ppm).....	50
Tabla 14	Concentraciones Finales de Ichu ZI, Ichu ZII y Cortadera (en ppm).....	53
Tabla 15	Diferencia de concentraciones por inclusión de topsoil.	54
Tabla 16	Distribución de mayor eficiencia según el metal y la especie de planta en estudio, para relaves con y sin topsoil.....	71
Tabla 17	Factores de Translocación para cobre en ensayos sin topsoil.....	76
Tabla 18	Factores de translocación para hierro en ensayos sin topsoil.	80
Tabla 19	Factores de translocación para plomo en ensayos sin topsoil.....	84
Tabla 20	Factores de translocación para zinc en ensayos sin topsoil.	88
Tabla 21	Factores de translocación para cadmio en ensayos sin topsoil.	92
Tabla 22	Factores de Bioconcentración.....	93
Tabla 23	Factores de Bioacumulación.....	94

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1	Clasificación de métodos de remediación In situ y Ex situ.....	18		
Figura 2	Gráfico de mecanismos de Fitorremediación.....	21		
Figura 3	Localización de zona de pasivos ambientales mineros (PAM) analizados.	28		
Figura 4	Cuadrículas de concesiones mineras en la zona de muestreo.....	30		
Figura 5	Vista general de zona de estudio.	30		
Figura 6	Vista de pasivos ambientales mineros (PAM) in situ.	30		
Figura 7	Toma de muestras de pasivos ambientales mineros (PAM).....	31		
Figura 8	Puntos de muestreo de relaves.....	32		
Figura 9	Muestras de plantas en campo.....	33		
Figura 10	Puntos de muestreo de plantas.....	33		
Figura 11	Vista de Ichu ZI, Ichu ZII y Cortadera en Celdas con pasivos ambientales mineros(PAM)	35		
Figura 12	Plantas humedecidas luego del riego.	35		
Figura 13	Equipo RO-TAP ensamblado con los tamices escogidos.	36		
Figura 14	Distribución en porcentaje de peso retenido por tamiz.....	37		
Figura 15	Distribución en porcentaje de peso retenido acumulado por tamiz.	37		
Figura 16	Agitador mecánico de laboratorio	Figura 17	Medición de muestras filtradas	38
Figura 18	Muestras de plantas divididas según	Figura 19	Muestras molidas de plantas.	41
Figura 20	Horno marca Heraus que se utilizó para el secado de las plantas.....	43		
Figura 21	Incremento de temperatura para la eliminación de materia orgánica dentro de la campana extractora de gases.....	45		
Figura 22	Filtración de muestras antes de ser sometidas a Análisis de Absorción Atómica.	45		

Figura 23 Esquema de Absorción Atómica.	47
Figura 24 Esquema de Hollow Cathod Lamp.	48
Figura 25 Equipo para Espectrometría de Absorción Atómica.	49
Figura 26 Acumulación de metales pesados en Ichu ZI sin topsoil: a) Fe, b) Cu, c) Zn, d) Cd, e) Pb y f) Cr.	58
Figura 27 Acumulación de metales pesados en Ichu ZII sin topsoil: a) Fe, b) Cu, c) Zn, d) Cd, e) Pb y f) Cr.	60
Figura 28 Acumulación de metales pesados en Cortadera sin topsoil: a) Fe, b) Cu, c) Zn, d) Cd, e) Pb y f) Cr.	62
Figura 29 Acumulación de metales pesados en Ichu ZI con topsoil : a) Fe, b) Cu, c) Zn, d) Cd, e) Pb y f) Cr.	66
Figura 30 Acumulación de metales pesados en Ichu (ZII) con topsoil: a) Fe, b) Cu, c) Zn, d) Cd, e) Pb y f) Cr.	67
Figura 31 Acumulación de metales pesados en Cortadera con topsoil: a) Fe, b) Cu, c) Zn, d) Cd, e) Pb y f) Cr.	69
Figura 32 Concentraciones de Cu por parte de planta sin <i>topsoil</i> : a) Relave 1, b) Relave 2, c) Relave 3 y d) Relave 4.	74
Figura 33 Concentraciones de Cu con topsoil: a) Relave 1, b) Relave 2, c) Relave 3 y d) Relave 4. .	75
Figura 34 Concentraciones de Fe sin topsoil: a) Relave 1, b) Relave 2, c) Relave 3 y d) Relave 4. ...	78
Figura 35 Concentraciones de Fe con topsoil: a) Relave 1, b) Relave 2, c) Relave 3 y d) Relave 4. ...	79
Figura 36 Concentraciones de Pb sin topsoil: a) Relave 1, b) Relave 2, c) Relave 3 y d) Relave 4. ...	82
Figura 37 Concentraciones de Pb con topsoil: a) Relave 1, b) Relave 2, c) Relave 3 y d) Relave 4. .	83
Figura 38 Concentraciones de Zn sin topsoil: a) Relave 1, b) Relave 2, c) Relave 3 y d) Relave 4. ..	86
Figura 39 Concentraciones de Zn con topsoil: a) Relave 1, b) Relave 2, c) Relave 3 y d) Relave 4. .	87
Figura 40 Concentraciones de Cd sin topsoil: a) Relave 1, b) Relave 2, c) Relave 3 y d) Relave 4. ...	90
Figura 41 Concentraciones de Cd con topsoil: a) Relave 1, b) Relave 2, c) Relave 3 y d) Relave 4. .	91

I. INTRODUCCIÓN

La industria minera, tanto a nivel local como en el ámbito internacional, genera diferentes efectos que no solo se encuentran relacionados con aspectos económicos, sino también con aspectos socioambientales. Es por ello que uno de los principales desafíos de una compañía del sector se encuentra ligado al manejo adecuado de los productos y subproductos obtenidos a través de la extracción y tratamiento del mineral que pueden generar riesgos para un ecosistema, sociedad o región entera. Por lo tanto, la búsqueda de nuevas tecnologías de tratamiento de residuos mineros, se vuelve fundamental para incrementar la factibilidad de remediación de estos. Con estas nuevas alternativas, se puede minimizar impactos medioambientales que pueden surgir durante las operaciones de una unidad minera.

Los tratamientos pasivos se vienen desarrollando como una alternativa para la remediación de pasivos ambientales, de distintas industrias, con alto contenido de metales. Diferentes proyectos y estudios nacionales e internacionales han demostrado su efectividad. Entre los actores que generan la remediación, las especies vegetales son parte fundamental de estos diseños. Efectivamente, la Fitorremediación se encuentra relacionada a la acción de algunas plantas hiperacumuladoras, con características únicas, para poder reducir las concentraciones de metales tanto en efluentes y relaves sólidos, lo cual permite el mejoramiento de las condiciones de una zona específica. En muchas ocasiones, estas plantas pueden ser encontradas con facilidad en el territorio peruano, en donde también muchas de ellas son oriundas del país.

En base a las experiencias previas y la bibliografía consultada, a través de la presente investigación, se realizará un análisis de la efectividad de extracción de metales en pasivos ambientales mineros (PAM) utilizando diferentes especies vegetales locales. A lo largo del estudio, se evaluará el efecto de remediación en suelos contaminados por metales pesados. Para ello, se tomará como punto de partida las variaciones en concentración de metales obtenidas

en las plantas antes y después del experimento; así como una descripción en detalle de la localización de estos en cada espécimen, la afinidad de absorción específica por cada metal, entre otras características. En base a ello, se determinará su capacidad y viabilidad para un proyecto a mayor escala de Fitorremediación, enfocado principalmente a procesos de largo plazo, como minas cerradas, abandonadas o pasivos ambientales mineros (PAM).

1.1. Justificación

La industria extractiva minera ocasiona un impacto considerable en el medio ambiente, y muchas veces el alcance de métodos convencionales aplicados en la industria se limita a unidades mineras y no a pasivos ambientales. Esto desencadena la necesidad de implementar métodos pasivos para minimizar el impacto. Las vías de Biorremediación y Fitorremediación son buenas opciones, en vista que permiten reducir los efectos de las operaciones mineras (Gazea, B, Adam y Kontopoulos, 1996; Dunbabin, J.S. y Bowmer, K.H., 1992). Para ello, se busca evaluar y controlar el impacto ambiental, demostrando la eficacia de métodos extractivos de metales pesados en residuos sólidos generados por minería. En el Perú, según la resolución ministerial N° 238-2020-MINAM (MINAM, 2020), se cuenta con un total de 7956 pasivos ambientales mineros (PAM), los cuales, si no llevan un control adecuado pueden generar drenaje ácido de mina (DAM) que afectaría al medio ambiente de manera mesurada o llegar a extremos como lo sucedido en *Gold King Mine* (EPA, 2016) en donde se originó un gran impacto medioambiental debido a la liberación de Drenaje Ácido proveniente de un inadecuado procedimiento de estudio en una mina cerrada, afectando a un afluente llamado Cement Creek.

De igual manera, respecto al aspecto social, a causa de la expansión de actividades mineras, en los últimos años, han surgido conflictos sociales con las comunidades debido al uso de tierras por los *stakeholders* (Shackleton, R.T., 2020) que en muchos casos se debe al temor del efecto que ocasionarían los residuos mineros. En el Perú, según la Defensoría del Pueblo (2020), el

año 2019 se reportaron 222 conflictos, siendo el 64% de ellos conflictos sociales, dentro de los cuales, el 66.2% estaban ligados a la industria minera (94 casos). Esta situación también se observa en otros países como Papúa Nueva Guinea, donde la inadecuada gestión desencadenó conflictos entre la industria minera y las comunidades (Hilson, G., 2002); similar situación ocurrió en las comunidades de Karamoja en Uganda (Rugadya, M. A., 2020). Si bien la presencia del gobierno y de líderes de las comunidades juegan un rol importante, a nivel nacional, e internacional como es el caso de las comunidades rurales de Fuleni, Saint Lucia, KwaZulu-Natal en Sudáfrica (Leonard, L., 2019), se requiere ejecutar un control de las políticas de gestión ambiental. Todo ello, conduce a mejorar el impacto socio ambiental de la industria minera con las zonas de influencia directa e indirecta de sus operaciones.

Es igualmente importante el factor económico que implica la aplicación de métodos distintos a los convencionales aplicados en las empresas mineras, por ejemplo, el tratamiento de efluentes, provenientes de una operación minera, que impactan suelos cercanos a dicha operación, puede acarrear una gran inversión económica debido a la aplicación de procesos de remediación que, en muchas ocasiones, poseen costos de capital y operativos elevados. Generalmente, los procesos usados en las industrias mineras para el tratamiento de DAM son aquellos relacionados a Métodos Activos. Sin embargo, a pesar de que puede llegar a tener una mayor fiabilidad a corto plazo en las operaciones mineras activas, necesitan de diferentes requerimientos, como equipamiento, infraestructura, productos químicos específicos y energía constante, los cuales producen que una alta inversión inicial y de mantenimiento sea imprescindible (Skousen, J.G., Ziemkiewicz & McDonald, 2019; Trumm, D., 2010).

Es por ello que métodos pasivos, que emplean diferentes especies vegetales, se presentan como una alternativa relativamente económica tanto a mediano como a largo plazo, tanto para operaciones vigentes como para procesos de cierre, operaciones cerradas o abandonadas. Diferentes proyectos que aplican métodos pasivos, en la que se encuentra la Fitorremediación,

han demostrado su capacidad de remoción de metales con un bajo costo, poco mantenimiento y largo tiempo de efectividad (Ziemkiewicz, P. F., Skousen, & Simmons, 2003), llegando a reportar los costos de mantenimiento por debajo de la mitad de los referidos a los métodos tradicionales anteriormente mencionados (Cohen, R.R..H, 2006).

1.2. Antecedentes

1.2.1. Antecedentes Nacionales

En Perú la cantidad de estudios realizados aplicados a Fitorremediación de suelos y pasivos ambientales mineros (PAM), impactados por metales pesados, han sido limitados. No obstante, los principales se detallan a continuación:

Jara-Peña, E., Gómez, Montoya, Chanco, Mariano, y Cano (2014) estudiaron la Fitorremediación de cinco plantas altoandinas en la provincia de Canta, Lima. Las especies involucradas fueron: *Solanum nitidum*, *Brassica rapa*, *Fuertesimalva echinata*, *Urtica urens* y *Lupinus ballianus*. El experimento se realizó tanto en relaves de mina como en la combinación del mismo con otro sustrato, determinando la concentración de metales en las diferentes partes de las especies.

De igual manera, Chang Kee, J., Gonzales, Ponce, Ramírez, León, Torres, Corpus, y Loayza-Muro (2018) realizaron un análisis del potencial de Fitorremediación que poseen especies andinas nativas de la región de Ancash, en la reducción de metales en suelos contaminados por pasivos ambientales mineros (PAM). En este caso, fueron estudiados la capacidad de absorción de metales como: Cu, Ni, Pb y Zn, en plantas como la *Stipa Ichu*, *Cortadeira Jubata*, o *Juncus bufonius*. A partir de esta investigación, se concluyó que cada una de las plantas estudiadas presentaban un gran potencial para remediación, en base a su capacidad de transferencia de metales y tolerancia a los mismos. Asimismo, un aspecto que se resaltó en esta investigación fue que mucho de los especímenes crecían naturalmente en estos pasivos.

Otro estudio fue realizado en la Relavera “El Madrigal”, la cual se ubica en la Provincia de Caylloma, en Arequipa (Martinez, L.A., 2018). En este relave se podía observar la presencia de diferentes metales pesados como Al, Fe, Mg o Mn. Asimismo, se estudiaron principalmente dos especies vegetales denominadas *Baccharis salicifolia* y *Schoenoplectus pungens*. En este caso, en base a los factores de Bioconcentración y Translocación, se determinó el potencial de remediación de ambas plantas, en donde la primera fue catalogada como un fitoestabilizador, y la segunda como una fitoextractora.

1.2.2. Antecedentes Internacionales

El uso de tratamientos pasivos relacionados con Fitorremediación de pasivos ambientales mineros (PAM), ha sido desarrollado a lo largo de diferentes países en los que existía un gran riesgo ambiental relacionado a minas en operación o cerradas.

Aunque actualmente en el continente europeo la actividad minera es muy reducida, el tratamiento de PAM es un gran desafío debido a la gran cantidad de residuos dejados en el pasado por varias compañías. Por ejemplo, se realizó el tratamiento de suelos de minas abandonadas cercanas al antiguo proyecto Rubiais, en España. En este caso, se hizo uso de una planta que crecía espontáneamente en la parte superficial de los pasivos, la cual es denominada *Cytisus scoparius*. En este caso, se pudo observar la gran capacidad de Fitorremediación que posee esta especie, la cual acumulaba preferentemente Zn y Pb en las raíces (Lago-Vila, M., Arenas-Lago, Rodríguez-Seijo, Andrade, & Vega, 2019).

Otro estudio similar puede encontrarse en el análisis de sedimentos del río Douro en el Noroeste de Portugal, en donde se utilizó las especies locales denominadas *Scirpus maritimus* y *Juncus maritimus* (Almeida, C. M. R., Mucha, & Vasconcelos, 2006). Durante el año de análisis que este experimento se llevó a cabo, se pudo encontrar que, entre todos los metales pesados que

contenían los sedimentos, las especies presentaban la capacidad de Fitoestabilización para el Cd y Pb.

De la misma forma, en Irán se estudió el potencial de Fitorremediación para plantas nativas para la absorción de Arsénico en zonas impactadas por actividades mineras antiguas (Sharifi, Z., Safari Sinegani, y Shariati (2012). Se estudiaron especies como el *Astragalus gossypinus*, *Ephedra major*, *Phragmites australis* o *Stipa Barbara* para la absorción de As. Sin embargo, el comportamiento en la recuperación en cada parte de la planta varió, y es por ello que a partir del Factor de Translocación que poseían, algunas eran consideradas fitoextractoras y otras hiperacumuladoras.

Asimismo, Suchkova, N., Darakas y Ganoulis (2010) realizaron estudios de contaminación de suelos por metales pesados debido a la presencia de plantas municipales de tratamiento de agua en Kharliv, Ucrania. En este caso, se usaron especies como *Brassica napus*, *Zea mays* o *Triticum aestivum* para el proceso de Fitorremediación. Se encontró que las plantas que presentaban el mayor potencial para este proceso fueron las dos últimas mencionadas anteriormente, ya que poseían una gran capacidad de acumulación de metales como Pb, Zn Cu o Cr.

Finalmente, en China también se han realizado estudios similares para el tratamiento de zonas mineras abandonadas con Fitorremediación en el sur del país (Tian, D., Zhu, Yan, Xi, Xiang, Deng, Wang, & Peng, 2009). Para este proceso, se hizo uso de árboles locales como *Koelreuteria paniculata* y *Elaeocarpus decipens*. Se pudo observar en este estudio que existía una reducción significativa de los metales pesados encontrados. Por ejemplo, la reducción de Zn, Mn o Cd fue mayor al 50%.

1.3. Objetivos

1.3.1. Objetivo General

Comparar y analizar el potencial de Fitorremediación de especies vegetales, a escala de laboratorio, para la remoción de metales pesados en pasivos ambientales mineros (PAM) provenientes de la zona norte del país.

1.3.2. Objetivos Específicos

- Evaluar y monitorear el efecto de recuperación de metales pesados en pasivos ambientales mineros (PAM) utilizando especies nativas de la zona norte del Perú.
- Determinar la afinidad de los metales en cada una de las especies estudiadas, con el fin de replicar su uso en condiciones específicas.
- Determinar las tendencias de absorción de las plantas en la raíz y partes aéreas, a través de la comparación de las concentraciones finales de metales y evidenciar su capacidad hiperacumuladora.

1.4. Hipótesis

Es posible determinar la eficiencia de absorción de iones metálicos, tanto de forma general como manera específica en cada componente del vegetal estudiado. Esto comprueba el potencial que poseen las especies vegetales locales para poder formar parte de un proceso de Fitorremediación a una mayor escala y con la inclusión de factores adicionales para su implementación en un proyecto a largo plazo, enfocado en el tratamiento post-cierre o de pasivos ambientales de minas cerradas o abandonadas.

II. MARCO TEÓRICO

2.1. Aspectos legales y normativa ambiental

Dentro de la elaboración de la presente tesis, es importante considerar diferentes normativas que regirán el desarrollo de los procesos de remediación estudiados con especies vegetales. Estos están ligados a los objetivos de la investigación, los cuales están enfocados al cuidado de la zona de influencia de una unidad minera en su etapa de post-cierre, así como el tratamiento de pasivos ambientales mineros antiguos. Para ello, es importante la descripción de las leyes concernientes al Cierre de Minas, medioambiente, y las normativas relacionadas a la calidad de suelos.

2.1.1. Normativa ambiental

Dentro de la normativa ambiental que concierne a la presente investigación, se realizará una introducción a la Ley que regula el Cierre de Minas (N° 28090) y la Ley General del Ambiente (N° 28611).

2.1.1.1. Ley de cierre de minas

La ley que regula el Cierre de Minas fue oficializada en el año 2003, y tiene como principal objetivo la regulación de todos los procedimientos y las obligaciones que los titulares de diferentes actividades mineras asumen para el Plan de Cierre de Minas. Esto incluye los procesos de elaboración, implementación y la generación de las garantías ambientales necesarias, a fin de rehabilitar las áreas utilizadas o perturbadas por la actividad minera, para que éstas alcancen características de ecosistema compatible con un ambiente saludable y adecuado para el desarrollo de la vida y la conservación del paisaje (MINEM,2003).

En el reglamento de plan de cierre se indica que este debe ser elaborado por la empresa minera a nivel de factibilidad. Es decir, el titular de la actividad minera deberá presentar un plan que permita el cumplimiento real de los objetivos trazados en el marco de esta ley, los cuales son

la rehabilitación de las áreas afectadas, el uso alternativo de las instalaciones y sus condiciones para ello, y la estabilidad del terreno a largo plazo, tanto física como químicamente.

Tanto la estabilidad física como química del terreno a largo plazo se relaciona con las medidas que deben ser aplicadas durante el cierre progresivo, cierre temporal, cierre final y post cierre.

2.1.1.2. Ley general del ambiente

La ley general del Ambiente, denominada N° 28611, se rige en primer lugar por el derecho que tiene cada persona por vivir en un ambiente saludable, y óptimo para el desarrollo normal de la vida (MINAM,2005). Asimismo, se basa en el desarrollo sostenible de los espacios, en donde se mantenga un equilibrio entre el uso de recursos y la estabilidad de flora y fauna.

En base a ello, la ley establece concordancias con distintas normas que garantizan este fin. Para el caso específico de la minería, se pueden mencionar los Estándares de calidad ambiental (ECA), el cual es descrito a continuación.

2.1.1.3. Estándares de Calidad Ambiental (ECA)

Según la Resolución Ministerial N°269-2019-MINAM, los Estándares de Calidad Ambiental (ECA), *“representan la medición de la concentración o grado de elementos, sustancias o parámetros físicos, químicos y biológicos, que se encuentran en el aire, agua o suelo, teniendo en cuenta que estos actúan como cuerpo receptor.”*

- **ECAS para suelos**

A pesar de que no existen exactamente ECAS para suelos relacionados a minería, se puede considerar en este caso los correspondientes mostrados en el decreto aprobado por el MINAM (2013). En este se establece que los ECAS son aplicables en toda actividad que pueda generar un riesgo de contaminación de los suelos en donde se encuentra ubicado.

Dentro de las actividades que se exigen dentro de este decreto pueden mencionarse los Planes del Análisis de muestras y la Descontaminación de Suelos, en la cual se hace mención a las actividades extractivas, dentro del artículo N° 10. En este se indica que estas empresas deben hacer un muestreo de los suelos dentro de su área de influencia; asimismo, se debe comunicar a la autoridad competente si es que se encontraran suelos contaminados.

Los ECAS de este decreto supremo son clasificados según el tipo de uso que se le dará a cada suelo. Las tres clasificaciones son denominadas Suelo Agrícola, Suelo Residencial, y Suelo Comercial. En estos se establecen diferentes parámetros orgánicos, tales como el benceno, tolueno, entre otros. Igualmente se indican algunos inorgánicos, como el cianuro, arsénico, o cadmio. Esto puede observarse en el siguiente cuadro.

Tabla 1 *ECAS de Perú para las tres clasificaciones de Suelo.*

N°	Parámetros	Usos del Suelo			Método de ensayo
		Suelo Agrícola	Suelo Residencial Parques	Suelo Comercial Industrial Extractivos	
I	Orgánicos				
1	Benceno (mg/kg MS)	0,03	0,03	0,03	EPA 8260-B EPA 8021-B
2	Tolueno (mg/kg MS)	0,37	0,37	0,37	EPA 8260-B EPA 8021-B
3	Etilbenceno (mg/kg MS)	0,082	0,082	0,082	EPA 8260-B EPA 8021-B
4	Xileno (mg/kg MS)	11	11	11	EPA 8260-B EPA 8021-B
5	Naftaleno (mg/kg MS)	0,1	0,6	22	EPA 8260-B
6	Fracción de hidrocarburos F1 (C5-C10)(mg/kg MS)	200	200	500	EPA 8015-B
7	Fracción de hidrocarburos F2 (C10-C28)(mg/kg MS)	1 200	1 200	5 000	EPA 8015-M
8	Fracción de hidrocarburos F3 (C28-C40)(mg/kg MS)	3 000	3 000	6 000	EPA 8015-D
9	Benzo (a) Pireno (mg/kg MS)	0,1	0,7	0,7	EPA 8270-D
10	Bifenilos Policlorados (mg/kg MS)	0,5	1,3	33	EPA 8270-D
11	Aldrin (mg/kg MS)	2	4	10	EPA 8270-D
12	Endrín (mg/kg MS)	0,01	0,01	0,01	EPA 8270-D
13	DDT (mg/kg MS)	0,7	0,7	12	EPA 8270-D
14	Heptacloro (mg/kg MS)	0,01	0,01	0,01	EPA 8270-D
II	Inorgánicos				
15	Cianuro libre (mg/kg MS)	0,9	0,9	8	EPA 9013-A/APHA-AWWA- WEF 4500 CN F
16	Arsénico total (mg/kg MS)	50	50	140	EPA 3050-B EPA 3051
17	Bario total (mg/kg MS)	750	500	2 000	EPA 3050-B EPA 3051
18	Cadmio total (mg/kg MS)	1,4	10	22	EPA 3050-B EPA 3051
19	Cromo VI (mg/kg MS)	0,4	0,4	1,4	DIN 19734
20	Mercurio total (mg/kg MS)	6,6	6,6	24	EPA 7471-B
21	Piombo total (mg/kg MS)	70	140	1 200	EPA 3050-B EPA 3051

Nota. Tomado de *DS N° 002-2013-MINAM*, por MINAM, 2013.

2.1.1.4. Estándares internacionales

Al igual que en el Perú, existen límites máximos para diferentes metales y productos en suelos, los cuales son establecidos en diferentes estudios para cada país. A continuación, se detallarán los estándares que poseen Estados Unidos y Canadá, puesto que estos son países con una larga historia dentro de la industria minera, y que además son referentes en sostenibilidad.

En primer lugar, se puede ver en la Tabla 2, un resumen de los metales presentes en los estándares establecidos por el *Environmental Protection Agency* (EPA) de Estados Unidos (EPA,2017). En este caso, es posible observar que existen metales que no son considerados dentro de los ECAS de Perú, tales como el Cu, Ag, Zn, entre otros.

Tabla 2 *Estándares de Calidad para suelos – Estados Unidos.*

	Límite de concentración (ppm)
Antimonio	27
Arsénico	10
Bario	4700
Berilio	2
Cadmio	34
Cromo	100
Cobre	2500
Plomo	400
Mercurio	20
Níquel	1400
Selenio	340
Plata	340
Talio	5.4
Vanadio	470
Zinc	20 000

Nota. Tomado de *Remediation Standard 22a-133k-1—22a-133k-3*, por EPA,2017.

De igual manera, se pueden apreciar los estándares establecidos en Canadá. Cada provincia de ese país maneja diferentes límites para metales pesados; en este caso, se hará mención a los establecidos por Alberta y British Columbia.

En el caso de Alberta, el cual se puede apreciar en la tabla 3, la división de los límites se realiza por el tipo de grano que estas poseen (Fino o grueso) y por el uso que se le va a dar a estos (Área natural, agricultura, residencial, comercial o industrial).

Tabla 3 *Estándares de Calidad para suelos – Provincia de Alberta.*

Soil Type	Fine					Coarse					Notes
	Natural Area	Agricultural	Residential/ Parkland	Commercial	Industrial	Natural Area	Agricultural	Residential/ Parkland	Commercial	Industrial	
Unit (unless otherwise indicated)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	
General and Inorganic Parameters											
pH (in 0.01M CaCl ₂)	6-8.5	6-8.5	6-8.5	6-8.5	6-8.5	6-8.5	6-8.5	6-8.5	6-8.5	6-8.5	1
Cyanide (free)	0.9	0.9	0.9	8	8	0.9	0.9	0.9	8	8	2
Fluoride	200	200	200	2,000	2,000	200	200	200	2,000	2,000	1
Sulphur (elemental)	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	3
Metals											
Antimony	20	20	20	40	40	20	20	20	40	40	1
Arsenic (inorganic)	17	17	17	26	26	17	17	17	26	26	2
Barium (non-barite)	750	750	500	2,000	2,000	750	750	500	2,000	2,000	2
Barite-barium	10,000	10,000	10,000	15,000	140,000	10,000	10,000	10,000	15,000	140,000	4
Beryllium	5	5	5	8	8	5	5	5	8	8	1
Boron (mg/L in saturated paste extract)	3.3	3.3	3.3	5.0	5.0	3.3	3.3	3.3	5.0	5.0	16
Cadmium	3.8	1.4	10	22	22	3.8	1.4	10	22	22	2
Chromium (hexavalent)	0.4	0.4	0.4	1.4	1.4	0.4	0.4	0.4	1.4	1.4	2
Chromium (total)	64	64	64	87	87	64	64	64	87	87	2
Cobalt	20	20	20	300	300	20	20	20	300	300	1
Copper	63	63	63	91	91	63	63	63	91	91	2
Lead	70	70	140	260	600	70	70	140	260	600	2
Mercury (inorganic)	12	6.6	6.6	24	50	12	6.6	6.6	24	50	2
Molybdenum	4	4	4	40	40	4	4	4	40	40	1
Nickel	45	45	45	89	89	45	45	45	89	89	2
Selenium	1	1	1	2.9	2.9	1	1	1	2.9	2.9	2
Silver	20	20	20	40	40	20	20	20	40	40	1
Thallium	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	2
Tin	5	5	5	300	300	5	5	5	300	300	1
Uranium	33	23	23	33	300	33	23	23	33	300	2
Vanadium	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	2
Zinc	250	250	250	410	410	250	250	250	410	410	2
Hydrocarbons											
Benzene	0.046	0.046	0.046	0.046	0.046	0.078	0.073	0.073	0.078	0.078	5
Toluene	0.52	0.52	0.52	0.52	0.52	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	5
Ethylbenzene	0.073	0.073	0.073	0.073	0.073	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	5

Nota. Tomado de *Alberta Tier 1 Soil and Groundwater Remediation Guidelines*, por Government of Alberta, 2019.

La mayoría de metales vistos en el cuadro anterior también pueden ser observados en lo establecido por British Columbia (Tabla 4), la cual divide sus límites de concentraciones por cada una de las siete regiones que la componen.

Tabla 4 Estándares de Calidad para suelos – Provincia de British Columbia.

Substance	Region 1 Vancouver Island	Region 2 Lower Mainland	Metro Vancouver ⁷	Region 3/8 Thompson/Nicola/ Okanagan	Region 4 Kootenay ⁸	Region 5 Cariboo	Region 6 Skeena	Region 7 Omineca/ Peace
aluminum	55 000	35 000	35 000	30 000	25 000	25 000	40 000	40 000
antimony	(4)	(4)	(4)	(4)	(4)	(4)	(4)	(4)
arsenic	(4)	8.5	8.5	15	(4)	10	10	10
barium	250	150	90	200	350	250	300	500
beryllium	0.7	0.7	0.7	0.5	0.8	0.3	0.6	1
boron	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)
cadmium	0.95	(0.4)	(0.4)	(0.4)	(0.4)	(0.4)	(0.4)	(0.4)
chromium ⁵	65	55	50	70	35	100	40	50
cobalt	30	15	15	20	15	20	15	25
copper	100	75	150	75	35	60	50	70
iron	70 000	30 000	30 000	30 000	30 000	30 000	30 000	40 000
lead	40	200	300	15	120	15	20	25
manganese	5 000	900	1 000	1 000	2 000	850	1 500	1 500
mercury ⁶	0.15	0.3	0.35	0.075	0.085	0.09	0.15	0.09
molybdenum	(1)	4	6	2	(1)	(1)	3	3
nickel	50	75	40	85	50	200	40	60
selenium	(4)	(4)	(4)	(4)	(4)	(4)	(4)	(4)
silver	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)
strontium	100	60	55	250	150	250	100	70
sulfur	1 000	2 000	3 000	550	950	800	2 500	450
tin	(4)	(4)	(4)	(4)	(4)	(4)	(4)	(4)
vanadium	200	80	75	85	40	75	85	95
zinc	150	100	90	100	200	85	150	150

Nota. Tomado de *Protocol 4 for Contaminated Sites - Establishing Background Concentrations in Soil*, por Ministry of Environment and Climate Change Strategy, 2019.

2.2. Cierre de minas

En base a lo indicado por el MINEM (2006), el Cierre de Minas es un conjunto de actividades, que se aplican durante la vida de una mina, que buscan obtener las condiciones ambientales y sociales esperadas luego de la explotación de los recursos minerales. Este proceso finaliza cuando los objetivos trazados para las empresas, con el fin de satisfacer estos criterios, son alcanzados.

Durante estas etapas, diferentes medidas son tomadas para lograr los retos asumidos. Estos parten en primer lugar por actividades de índole ambiental, como es el tratamiento de drenaje ácido, revegetación, mejora de la calidad de suelos, etc. Igualmente, los planes de cierre incluyen usualmente medidas con fines sociales, para que las consecuencias económicas del

final de una mina no afecten demasiado a las comunidades cercanas, en donde en muchos casos viven los trabajadores de las unidades mineras.

Existen igualmente diferentes escenarios que componen el Cierre de Minas, los cuales pueden ser clasificados en Cierre Temporal, Cierre Progresivo, Cierre Final y Actividades Post Cierre.

2.2.1. Cierre Temporal

El cierre temporal se produce debido a eventos singulares que generan que las operaciones de una unidad minera sean paralizadas durante un tiempo que puede ser como máximo de tres años. Los factores que generan este cierre temporal pueden ser económicas, ambientales, sociales, etc. En esta situación, se espera que las actividades sean reiniciadas una vez que el riesgo sea minimizado.

El fin de un cierre temporal es diferente a la de un cierre final o progresivo, ya que es aplicado excepcionalmente, al contrario de los otros dos mencionados anteriormente. En base a ello, el procedimiento que se implementa en este plan considera el mantenimiento y cuidado de la infraestructura de la mina, tales como instalaciones eléctricas, desmonteras o relaveras, para retomar, cuando sea adecuado, las operaciones de la mina. Sin embargo, si las circunstancias siguen siendo desfavorables luego de un tiempo considerable, la aplicación del cierre final de la mina deberá ser una opción a considerar.

2.2.2. Cierre Progresivo

Este tipo de cierre incluye aquellas actividades de cierre que serán llevadas a cabo durante la operación de la unidad minera. En este caso se encuentra enfocado en aquellos componentes que pierden su utilidad mientras se desarrollan las diferentes actividades mineras. Este tipo de cierre poseen diferentes ventajas para el medio ambiente y la empresa. Entre estas, se puede resaltar que el cierre progresivo permite controlar en tiempo real la contaminación de suelos y recursos hídricos debido a la degradación de la infraestructura. Asimismo, se produce un

adelanto de las actividades de cierre final, lo cual reduce esfuerzos luego del término de la vida útil de la mina.

2.2.3. Cierre Final

Una vez que se terminan las actividades de explotación de recursos minerales, se procede a la ejecución del cierre final de la unidad minera. Este proceso debe durar como mínimo cinco años, y debe incluir planes de monitoreo durante esta etapa y en el post-cierre.

Las actividades que incluyen el cierre final son mayores que aquellas desarrolladas durante un cierre temporal o progresivo. Entre estas se pueden mencionar demoliciones, estabilización física e hidrológica, revegetación rehabilitación de recursos hídricos previos a la presencia de la mina, entre otros. Igualmente, medidas con fines sociales son aplicadas durante esta etapa, como son el reentrenamiento de personal para otras actividades, implementación de servicios para las comunidades cercanas, etc.

2.2.4. Post Cierre

Luego de concluidas las actividades de cierre final de una mina, se debe realizar el monitoreo y mantenimiento constante de los componentes restaurados. El periodo mínimo de actividades post cierre es de cinco años, y posteriormente el Estado asumiría el cuidado de estas áreas anteriormente perturbadas.

En muchos casos, especialmente relacionados a asentamientos mineros antiguos, el trabajo de cierre final y post cierre no han sido correctamente llevados a cabo, debido a una falta de monitoreo correcto de los componentes tratados. Esto genera que muchas veces ocurran pasivos mineros que impactan tanto recursos hídricos como suelos cercanos. Es debido a ello que la aplicación de Fitorremediación se convierte en una alternativa para zonas en donde se necesita la aplicación de medidas que requieran de periodos extensos de tratamiento.

Para introducir estos procesos, se describirá a continuación las características del drenaje ácido de minas y las causas usuales que generan el riesgo para el medio ambiente.

2.3. Drenaje Ácido de Mina (DAM)

El drenaje ácido de mina es uno de los temas más concernientes en el desarrollo de las operaciones mineras, debido a los riesgos medioambientales que se encuentran relacionados a este.

Este fluido es producido generalmente a través de minerales sulfurosos expuestos al medio ambiente, en donde tiene contacto con oxígeno y agua. En este proceso, diferentes factores influyen en el grado de generación del DAM, entre los que se pueden mencionar el pH, temperatura, cantidad de oxígeno en fase líquida y en forma de gas, la presencia de Fe^{3+} y la actividad bacteriana (Akcil, A., & Koldas, S., 2006). Sobre este último factor, uno de los organismos con mayor relevancia es el *Acidithiobacillus ferrooxidans*, el cual es conocido por generar la aceleración del proceso de oxidación de diferentes sulfuros de arsénico, plomo, cobre, zinc, entre otros, en condiciones ambientales ácidas.

Aunque el drenaje ácido puede también ocurrir naturalmente, el cual es llamado drenaje ácido de roca, la presencia de actividades de explotación y tratamiento de minerales puede incrementar la posibilidad de ocurrencia. Por ejemplo, la acumulación de minerales en *stockpiles* y desmonteras, o el uso de roca con presencia de minerales de ganga como piritita para diferentes fines, puede generar un aumento de sulfuros expuestos al medioambiente. Sin embargo, los efluentes provenientes de planta pueden contener cierto grado de acidez, así como las filtraciones que puedan originarse en relaveras, las cuales podrían alcanzar recursos hídricos y expandir la presencia del drenaje (Sheoran, A. S., & Sheoran, V, 2006).

Los tipos de drenaje pueden ser clasificados según el pH que presentan, tal como se ve en el cuadro a continuación establecido por Morin, K. A., y Hutt, N. M. (2001) e indicado por

Aduvire (2006). En este se puede apreciar que el drenaje con pH menor a 6 se considera ácido y es generado por la oxidación de sulfuros y es usualmente relacionado a actividades mineras.

Tabla 5 *Clasificación de DAM según pH*

CLASE	pH	DESCRIPCIÓN
Acido	< 6	<ul style="list-style-type: none"> - Acidez generada por oxidación de minerales, particularmente de sulfuros. - Nivel de metales disueltos es mayor que en drenajes casi neutros. - Asociado a minas metálicas, carbón y piritas.
Alcalino	> 9 ó 10	<ul style="list-style-type: none"> - Alta alcalinidad generada por disolución de minerales básicos, particularmente óxidos, hidróxidos y algunos silicatos. - Niveles de algunos metales como el Al son mayores que en los drenajes casi neutros. - Asociado con minería de diamantes, molienda de bauxita, cenizas de combustión de carbón.
Casi neutro	6 – 9 ó 10	<ul style="list-style-type: none"> - Dependiendo de la abundancia de los minerales, en determinados periodos pueden ser ácidos o alcalinos. - Concentración de metales disueltos algunas veces puede exceder niveles tóxicos.
Otros	Irrelevante	<ul style="list-style-type: none"> - Puede afectar la concentración de metales. - Asociado a minería no metálica como: potasa, sales, boratos, bentonitas, gravas, arcillas, etc.

Nota. Tomado de *Drenaje Ácido de Mina*, por Aduvire, 2006.

2.4. Tratamientos de suelos contaminados

El tratamiento de suelos contaminados puede ser dividido principalmente en dos categorías generales, las cuales son denominadas *In situ* y *Ex situ*. Dentro de estas se usan diferentes métodos relacionados a procesos aeróbicos, anaeróbicos, etc.

Una distribución general de los tratamientos *In situ* y *Ex situ* para suelos se pueden ver a continuación en la Figura N°1. Se puede observar que existe una similitud entre este esquema y la clasificación correspondiente al tratamiento de recursos hídricos. En esta distribución, se incluye una división de los métodos de Biorremediación, en donde se incide en los procesos aeróbicos y anaeróbicos. También puede observarse la Fitorremediación incluida en ella. En general, todas se encuentran dentro de los dos grandes grupos, los cuales serán descritos a continuación.

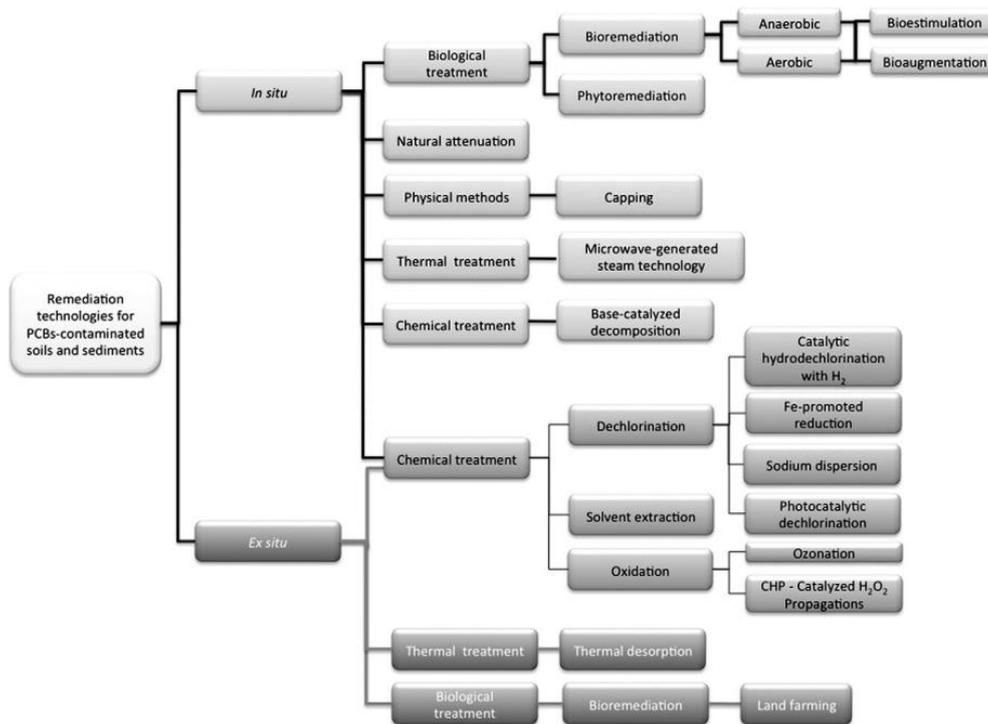


Figura 1 Clasificación de métodos de remediación *In situ* y *Ex situ*.

Tomado de *Overview of in situ and ex situ remediation technologies for PCB-contaminated soils and sediments and obstacles for full-scale application*, por Gomes, H. I., Dias-Ferreira, & Ribeiro, 2013.

2.4.1. *Ex Situ*

En el caso de las técnicas *Ex situ*, el material que ha sido contaminado es removido de la zona afectada y luego de ello llevada a un área especial para su tratamiento. Una de las mayores ventajas de este método es que permite obtener un menor tiempo para el tratamiento óptimo del suelo contaminado. Asimismo, al poder extraer el material, la homogenización es mucho más sencilla, lo cual permite un mejor tratamiento y muestreo para el análisis. Sin embargo, la aplicación de este proceso también conlleva costos adicionales de transporte y manipulación, y por lo tanto se podría afectar la viabilidad económica del proceso.

En base a la Figura N°1 se puede visualizar que, al igual que la remediación *In situ*, este método se encuentra dividido en diferentes procesos, entre los cuales se puede resaltar nuevamente el Tratamiento Biológico; en este caso, el método se encuentra representando por el “Cultivo de Tierra” (*Land Farming*).

2.4.2. *In situ*

La remediación *In situ* se encuentra basada en el uso de diferentes agentes para el tratamiento de contaminantes en el mismo lugar donde se ha afectado el suelo, sin realizar ningún tipo de traslado del mismo.

Las principales ventajas de esta remediación son la reducción de costos de transporte de material, así como el tratamiento de suelo sin incurrir en movimiento de tierra. No obstante, cabe mencionar que los tiempos de tratamiento suelen ser más extensos. Asimismo, existe poca uniformidad del suelo debido a que no se manipula el material más allá de la adición de los agentes biológicos.

Dentro de la remediación *In situ* se pueden observar diferentes tecnologías que se utilizan comúnmente en la práctica (Figura N° 1). En este caso, es importante resaltar la tecnología llamada Tratamiento Biológico (*Biological Treatment*), en la cual se encuentran incluidos los métodos de Biorremediación y Fitorremediación (Gomes, H. I., Dias-Ferreira, & Ribeiro, 2013).

Teniendo en cuenta las características de los diferentes métodos de remediación llevados a cabo en suelos, es posible comprender la clasificación del método de Fitorremediación y Biorremediación dentro de este esquema. A partir de ello, es importante la descripción de la Fitorremediación y los diferentes mecanismos que se involucran dentro de ella, y que la diferencian de la segunda.

2.5. Biorremediación

La Biorremediación se encarga del uso de agentes biológicos para realizar la mitigación o eliminación de los efectos ambientales negativos que se producen debido a la presencia de contaminantes. En este caso, diferentes agentes pueden ser usados para este fin. La mayoría de los casos aplicativos de Biorremediación se centran en el uso de bacterias, y junto a estos

también es común la presencia de hongos y algas, debido a la capacidad de oxidación que poseen sus enzimas, lo cual es una característica fundamental en estos procesos (de Lorenzo, V., 2008).

Dentro de esta categoría también se incluyen plantas como agentes para el tratamiento de aguas y suelos. Estas especies vegetales tienen características especiales para lidiar con gran cantidad de concentración de metales, como lo es la Hiperacumulación. La presencia de estas plantas provee, entre otros atributos, un ambiente favorable para la proliferación microbiana en la rizosfera (Lidder, P., & Sonnino, A., 2012).

Se tiene que considerar que, en la Biorremediación, además del agente biológico y la presencia de los contaminantes, es necesario el análisis de las condiciones fisicoquímicas que gobiernan el ambiente contaminado. Algunos de estos son la temperatura, la granulometría del suelo, la presencia de agua, entre otros. En base a estos factores, se determina el adecuado uso de los componentes para el tratamiento.

Existen diferentes ventajas con respecto a la Biorremediación, entre las cuales se pueden mencionar que es un método poco costoso en comparación a otros procesos, además que es amigable con el ambiente. Igualmente, en la mayoría de las veces, los trabajos relacionados se realizan en el mismo lugar de contaminación y reduce al mínimo el movimiento de tierra y los gastos y disrupción que esto genera.

2.6. Fitorremediación

Es una técnica que sirve para remover, reducir o extraer la concentración de metales pesados en el medio ambiente, directamente a través del empleo de plantas y microorganismos, y así evitar los efectos o contaminación en el medio ambiente (Vigil Berrocal, M.A., 2017; Greipsson, S., 2011).

2.6.1. Mecanismos de Fitorremediación

Existen diferentes mecanismos para emplear la técnica de Fitorremediación, las cuales se ejemplifican en la siguiente imagen.

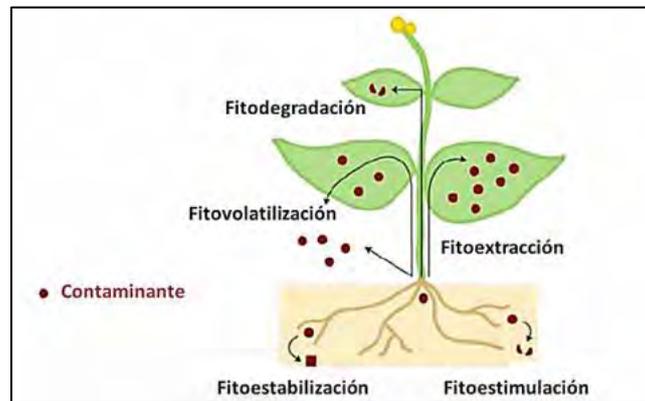


Figura 2 Gráfico de mecanismos de Fitorremediación
Tomado de *Sistema de ayuda a la decisión para el diseño de proyectos de Fitorremediación de suelos industriales*, por Vigil Berrocal, M.A., 2017.

A. Fitoextracción o fitoacumulación

La Fitoextracción (Susarla, S., Medina, & McCutcheon, 2002) hace referencia a la eliminación de un contaminante, removido por las plantas, ya sea en un medio como el suelo, agua; tanto para subterránea o superficial. La Fitoacumulación, se origina cuando el contaminante se acumula en la planta y no es absorbido, es así que mediante una hiperacumulación los vegetales pueden remediar pasivos o suelos impactados por metales pesados, llevándolos a valores admisibles.

Las especies vegetales que cumplan con la capacidad de Fitoextracción, se dividen en dos tipos (Vigil Berrocal, M.A., 2017):

- **Hiperacumuladores**

Son aquellas especies que absorben metales y los trasladan activamente a su biomasa aérea (Yoon, J., Cao, Zhou, & Ma, 2006). Estas especies acumulan una gran cantidad de metales, partiendo de valores como 1000 mg de metal por kg de masa seca (MS) de la especie estudiada.

También, se pueden emplear en la biorecuperación para desintoxicar suelos contaminados con metales, mediante un cultivo prolongado de años (Baker, A. J. M, 1989).

Existen plantas que tienen la capacidad de crecer en ambientes impactados por metales pesados, logrando constituirse como hiperacumuladoras. No obstante, algunas pueden llegar a morir o experimentar un estrés, dando lugar a su posterior cosecha y reemplazo, de tal manera que se culmine el ciclo de remediación. Según el objetivo del estudio, se analizará la cantidad de metal presente en las plantas.

- **Especies con elevada productividad en biomasa**

Se refiere a la acumulación de metales presentes en sus diferentes componentes, proporcional a la producción de biomasa y tomando en cuenta ambas cantidades en valor absoluto.

B. Rizodegradación

Se trata de la aplicación de bacterias y hongos para el tratamiento de un contaminante en una zona en la que predomina la interacción microbiana con la raíz y la superficie, denominada rizosfera de determinadas plantas con características vasculares. Mediante esta interacción mencionada, se evidencia la alteración geoquímica del entorno que pueden ejercer las plantas en dicha rizosfera, de tal manera que se degraden los contaminantes (Susarla et al., 2002).

C. Fitotransformación

La Fitotransformación, también llamada Fitodegradación, es la capacidad que tiene una planta para eliminar contaminantes a través de las enzimas o factores relacionados a estos, tales como: peroxidasa, nitroreductasa, deshalogenasa, entre otros. Algunos ejemplos relevantes son las papas o el rábano para disminuir fenoles; otro ejemplo es la capacidad que poseen los álamos en transformar tricloroetileno en el suelo.

D. Fitovolatilización

La capacidad de Fitovolatilización de algunas especies vegetales genera la volatilización de algunos tipos de contaminantes, lo cual permite la remoción más rápida de estos desde suelos o aguas afectadas. Este es un proceso que puede ser económico, en comparación a otros métodos, ya que, al convertir los contaminantes en sus formas volátiles, se reduce los costos de remediación y el peligro por toxicidad que puedan producir algunos elementos. Un caso ejemplar es un estudio de desechos contaminados por selenio, los cuales, a través de la Fitovolatilización, se convierten en seleniuro de dimetilo, una forma química más sencilla de ser extraída.

E. Fitoestabilización

Fitoestabilización es el proceso en el que se utilizan plantas para acumular y minimizar la movilidad de metales en suelos contaminados (Susarla et al., 2002).

A diferencia de otro mecanismo, no se necesita desechar las plantas expuestas a los metales pesados, ya que éstas son tolerantes y estabilizan los contaminantes del suelo. No obstante, es necesario investigar y profundizar en la acumulación de estos metales en las raíces, su renovación y liberación cuando éstas se encuentren en descomposición (Weis, J. S., & Weis, P., 2004).

2.7. Factores de concentración

Sirven para determinar la capacidad de una planta para ser fitorremediadora; se cuenta con:

2.7.1. Factor de Bioconcentración (*Bioconcentration factor*)

Se refiere a la eficiencia que posee una planta para acumular metales, los cuales se transportan del suelo hacia su tejido de la raíz (Zhuang, P., Yang, Wang & Shu, 2007; Yoon et al. 2006).

$$BCF = C_{\text{tejido de raíz}} / C_{\text{suelo}}$$

El numerador *Ctejido de raiz*, alude a la concentración del metal de estudio presente en los tejidos de la raíz de la especie vegetal, mientras que el denominador *Csuelo*, se refiere a la concentración de dicho metal en el suelo.

2.7.2. Factor de Bioacumulación (*Bioaccumulation Factor*)

Se refiere a la capacidad que posee una especie vegetal para formar una relación entre la concentración de metales en los brotes, es decir partes aéreas, y la del suelo. (Caille, N., Zhao, & McGrath, 2004; Yoon et al. 2006).

$$BAF = C \text{ aéreas} / C_{\text{suelo}}$$

El numerador *Caéreas*, alude a la concentración del metal de estudio presente en las partes aéreas de la especie vegetal o los brotes, mientras que el denominador *Csuelo*, se refiere a la concentración de dicho metal en el suelo.

2.7.3. Factor de Translocación (*Translocation Factor*)

Se refiere a la eficiencia que posee una planta para translocar el metal de estudio que se almacena en las raíces, hacia las partes aéreas (Padmavathiamma, P. K., & Li, L. Y., 2007).

$$TF = C_{\text{aéreas}} / C_{\text{raíces}}$$

El numerador *Caéreas*, se refiere a la concentración del metal de estudio presente en las partes aéreas de las especies vegetales y *Craíces* al metal acumulado en las raíces.

En tal sentido, los factores de Bioconcentración (BCF) y factores de Translocación (TF) pueden ser usados para calcular el potencial de una planta con fines de Fitorremediación (Yoon et al. 2006). Tomando en cuenta que si $TF > 1$, la planta es un hiperacumulador; si $TF < 1$, es un fitoestabilizador. Una planta es adecuada para la Fitorremediación cuando los índices BAF, BCF y TF son > 1 .

2.8. Plantas nativas para Fitorremediación

En base a los antecedentes observados previamente, tanto de humedales como los relacionados a Fitorremediación, se escogieron ciertas especies que presentaban características óptimas para los procesos de absorción de metales estudiados en la presente tesis. Igualmente, otra característica importante que fue considerada para la selección fue la localización de las mismas. Es decir, las plantas escogidas son nativas de la zona altoandina evaluada y crecen de forma natural en distintas regiones del Perú. A continuación, se detallan brevemente las principales características de las plantas a ser evaluadas.

2.8.1. *Stipa Ichu*

Stipa Ichu es un tipo de pasto clasificado taxonómicamente dentro del género *Stipa L.* de la familia *Poaceae Barnhart*, del orden *Poales Small*, superorden *Lilianae Takht*, subclase *Magnoliidae Novák ex Takht* y clase *Equisetopsida C. Argardh* (Kunt, K., 1829).

Este espécimen se encuentra ubicado en las zonas altoandinas, desde México a Argentina, aunque diferentes estudios consideran su origen en territorio peruano (Hitchcock, A. S., 1927). En Perú, las regiones en donde puede ser fácilmente encontrado son Ancash, Arequipa, Cajamarca, Junín, Pasco, Puno, entre otros (Rivera, E., 2018). El hábitat de esta planta se caracteriza, según lo indica Tovar Serpa (1993), por ser compuestas por planicies y suelos poco profundos, los cuales conforman un sistema de pastos altoandinos de grandes pajonales. Asimismo, la altura en la que se encuentra se da entre los 3200 a 4000 msnm.

Entre las características físicas del *Stipa Ichu* se puede mencionar, en primer lugar, su altura, la cual puede llegar hasta los 1.5 metros de alto. Asimismo, posee hojas estrechas, las cuales pueden variar en coloración desde el blanco a rojizo, con una altura variable entre los 15 y 30 cm. Igualmente, sus cañas pueden llegar a medir hasta 90 cm.

Es importante indicar que relacionada con esta especie se encuentra la denominada *Jarava Ichu*, la cual es un basiónimo del *Stipa Ichu*. Las características de esta son similares al *Stipa Ichu*, y es también encontrado en diferentes zonas del territorio peruano, como Huancavelica, Huánuco, etc.

2.8.2. *Cortaderia nítida*

Cortaderia Nitida pertenece taxonómicamente al género *Cortaderia Stapf*, la familia *Poaceae Barnhart*, del orden *Poales Small*, superorden *Lilianaes Takht*, subclase *Magnoliidae Novák ex Takht* y clase *Equisetopsida C. Argardh*.

Esta planta se encuentra ubicado también en zonas altoandinas, y su extensión puede darse desde Venezuela a Perú; pero su origen, según diferentes autores, es posiblemente en Colombia (Hitchcock, A. S., 1927). Dentro de Perú se encuentra en la zona oriental de los andes, en el norte y centro del país. El hábitat usual se caracteriza por ser zonas pedregosas, ubicadas generalmente en páramos y pendientes de montañas, entre los 2500 y 3400 msnm.

Se caracterizan por tener cañas que poseen una altura de hasta 1.20 m. De igual forma, pueden poseer hojas con longitudes de hasta 25 cm. Con respecto a su textura, son descritos como densas matas, y poseen pelos sedosos de forma denticular (Tovar Serpa, Ó, 1993).

III. METODOLOGÍA

3.1. Materiales y muestras

3.1.1. Materiales

Se usaron macetas como celdas de Fitorremediación para contener tanto las muestras de pasivos ambientales mineros (PAM), como las plantas locales. Estos envases se encontraban fabricados de plástico cuyas medidas fueron: largo, alto y ancho de 45.7, 18.4 y 14.7 cm, respectivamente. Debido a que el material de fabricación de las macetas no permitía la filtración de agua, un conjunto de orificios fue realizado en la base de cada uno de estos envases.

Además del pasivo y las plantas nativas, se hizo uso de tierra fértil, el cual sirvió para simular una capa de *topsoil* ubicada encima del material contaminado por metales pesados.

3.1.2. Muestras de pasivos ambientales mineros (PAM)

Cuatro muestras de pasivos ambientales mineros (PAM) fueron recolectadas en una zona altoandina de la zona norte del Perú.

3.1.3. Especies vegetales

Las plantas seleccionadas fueron *Stipa Ichu* y *Cortaderia nítida*, las cuales fueron recolectadas en una zona altoandina de la zona norte del Perú.

3.2. Recolección de especies vegetales y pasivos ambientales mineros (PAM)

3.2.1. Ubicación y Accesibilidad

La zona de toma de muestras de pasivos ambientales mineros y especies vegetales están ubicadas en la región de Cajamarca, provincia de Hualgayoc, distrito de Hualgayoc. Esta región pertenece a una altitud que varían entre los 3600 y 4000 msnm.

El acceso hacia la zona puede realizarse únicamente a través de carretera afirmada. Asimismo, los puntos de muestreo se encuentran aproximadamente a 10 km, por carretera, del poblado de

Hualgayoc. De igual forma, está ubicado en una región con una gran actividad minera histórica, en donde el proyecto actualmente más resaltante por su importancia y cercanía es Cerro Corona, de la empresa *Gold Fields*, aproximadamente a 20 km de distancia.



Figura 3 Localización de zona de pasivos ambientales mineros (PAM) analizados. Tomado de Google Earth.

3.2.2. Clima

En base a la información obtenida a través del Estudio de Impacto Ambiental de la empresa anteriormente mencionada (Knight Piésold Consulting, 2005), se pudieron obtener las características generales del clima de la región en donde se llevó a cabo la toma de muestras.

La temperatura promedio anual fluctúa entre los 8° y 15° C. Igualmente, las precipitaciones se producen continuamente a lo largo del año. Sin embargo, las lluvias más intensas se evidencian entre octubre y marzo. En esta temporada se presenta una humedad relativa mayor que el promedio, el cual es de 83% aproximadamente. En general, la humedad promedio anual es de 79%.

3.2.3. Geología y Mineralogía

Los yacimientos cercanos a la zona de muestreo, incluyendo el de Cerro Corona, se ubican en un área en donde se presentan pórfidos de cobre y oro, los cuales se encuentran principalmente rodeados por mineralización polimetálica de zinc, plomo y plata.

Los pórfidos de cobre tienen como principales características la abundancia en tonelaje y leyes relativamente bajas (Tumialan, Pedro Hugo; 2003). En estos yacimientos es común la presencia de minerales de mena como calcopirita. Igualmente, se puede apreciar la presencia de minerales de ganga como pirita y cuarzo. Como se mencionó anteriormente, existen yacimientos hidrotermales polimetálicos que emplazan los pórfidos, los cuales probablemente se originaron a menores temperaturas. En este tipo de yacimiento es común encontrar molibdeno, el cual se puede presentar como un subproducto en varias minas de esta región.

3.2.4. Reseña histórica de operaciones mineras

Las actividades mineras en el área de estudio se han desarrollado a lo largo de muchos años, por lo que la relación de las comunidades y esta industria no es reciente. De acuerdo a los estudios realizados por otras empresas, en esta zona han existido 22 operaciones, tanto cerradas como en actividad. Es un hecho que, debido al inadecuado manejo medioambiental y débil fiscalización en el pasado, muchas de las minas cerradas han afectado la calidad del suelo y agua de la zona. En el caso del lugar de estudio, se pudo observar, a través de la información obtenida en Geocatmin, que los puntos de muestreo se encuentran dentro de concesiones destinadas a servir como área para depósito de relaves (Registro Público de Minería, 1995).

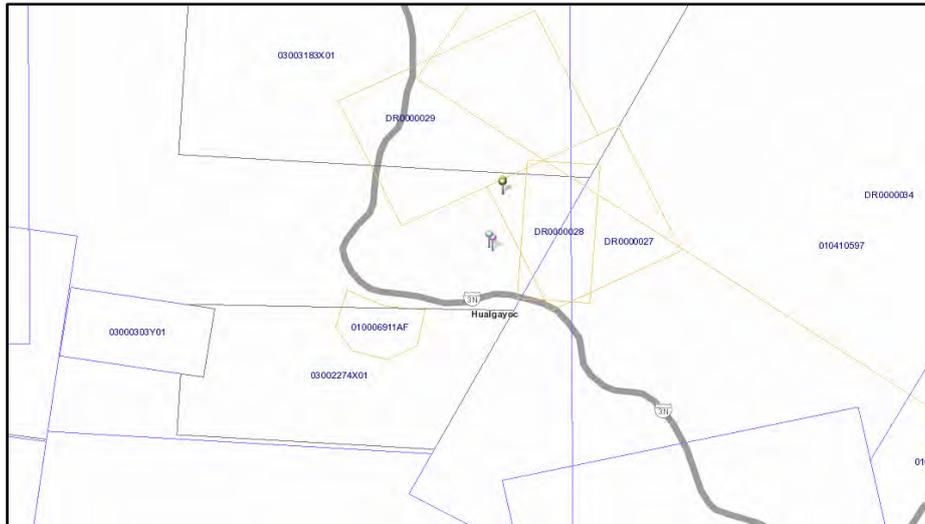


Figura 4 Cuadrículas de concesiones mineras en la zona de muestreo.
Tomado de *Geocatmin*.

Al igual que las relaveras, otros elementos como botaderos de desmonte, labores subterráneas abandonadas y desechos, han generado alteraciones al terreno y el incremento de la concentración de metales pesados. Estos se convierten en factores decisivos en la formación de DAM y posterior contaminación de recursos hídricos.



Figura 5 Vista general de zona de estudio.



Figura 6 Vista de pasivos ambientales mineros (PAM) in situ.

3.2.5. Recolección de pasivos ambientales mineros (PAM)

La toma de muestras de pasivos ambientales mineros fue realizada en el distrito de Hualgayoc, la cual es una zona de gran cantidad de operaciones mineras históricas y actuales, como ya se explicó anteriormente. El muestreo fue llevado a cabo durante el mes de julio, en donde la poca precipitación de lluvias y la presencia de sol durante la mayor parte del día permitían reducir la dificultad en la recolección.

Los puntos de muestreo fueron escogidos en base a un criterio visual de las zonas con mayor perturbación, producto de los relaves depositados (Figura 7). Del conjunto de muestras tomadas alrededor de estas zonas, se decidió por contar con las que presentaban características físicas distintas (basados en color, tamaño de granos, etc.). En total se tomaron 4 muestras de relave, las cuales se ubican en las coordenadas mostradas a continuación.

Tabla 6 *Coordenadas de puntos de muestreo de pasivos ambientales mineros (WGS84).*

	X	Y	Z
Muestra 1	766 650	9 253 210	3141
Muestra 2	766 651	9 253 208	3141
Muestra 3	766 636	9 253 126	3165
Muestra 4	766 631	9 253 131	3164



Figura 7 Toma de muestras de pasivos ambientales mineros (PAM).

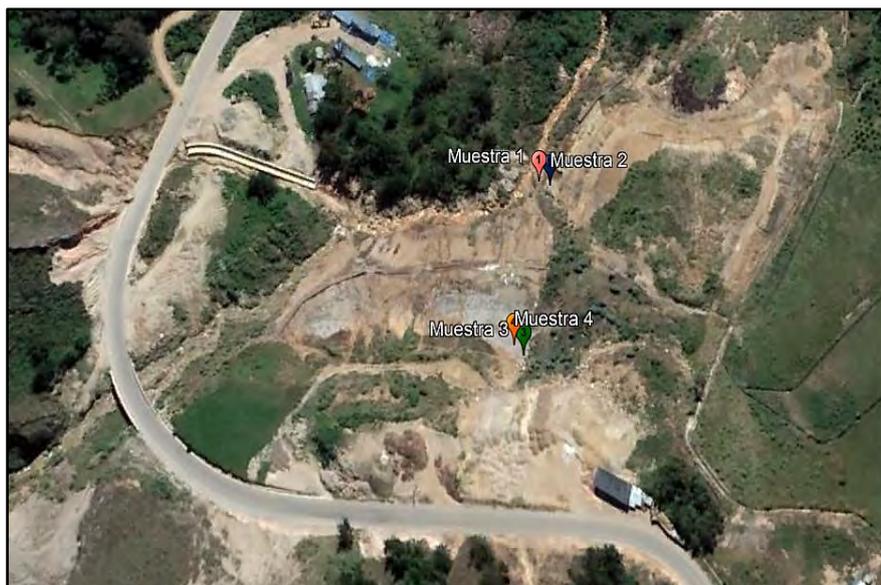


Figura 8 Puntos de muestreo de relaves.
Tomado de Google Earth.

3.2.6. Recolección de plantas locales

Como en diferentes proyectos en donde se ha evaluado el efecto de Fitorremediación de efluentes y suelos contaminados con metales pesados con especies vegetales locales, para la presente evaluación se tomaron plantas que crecían cerca o encima de los pasivos ambientales mineros (PAM). Esta selección de especies fue realizada debido a que diferentes estudios han demostrado la capacidad de adaptación a la exposición de metales pesados que tienen las plantas en zonas cercanas a unidades mineras o pasivos mineros dejados por antiguas operaciones (Chehregani, A., Noori & Yazdi, 2009; Dunbabin, J.S. y Bowmer, K.H., 1992).

En esta ocasión se usaron 2 plantas locales: Ichu (*Stipa ichu*) y Cortadera (*Cortaderia nitida*). Se tomaron unas 12 muestras de Cortadera y 24 de Ichu, las cuales fueron escogidas por las condiciones óptimas en las que se encontraban sus hojas, tallos y raíces (Figura 9). Igualmente, la cantidad de Ichu es el doble que el de la otra especie, ya que se tomaron muestras iguales de dos zonas distintas, las cuales tenían tamaños distintos; estas se denominaron Ichu de la Zona I (ZI), e Ichu de la Zona II (ZII), donde el primero era más grande que el segundo. Asimismo, las especies fueron recolectadas en zonas aledañas a los pasivos, que no tuvieran contacto

directo con la gran cantidad de metales pesados de las relaveras. Las coordenadas de los puntos de muestro de las plantas se presentan en la tabla 7.

Tabla 7 *Coordenadas de puntos de muestreo de plantas locales (WGS84).*

	X	Y	Z
Cortadera	766 660	9 253 195	3146
Ichu (ZI)	766 636	9 253 126	3164
Ichu (ZII)	766 600	9 253 125	3172

Para el traslado de las plantas se usaron bolsas de plástico correctamente esterilizadas, en donde cada una de ellas contenía una sola especie. Posteriormente, fueron ubicadas en cajas para el movimiento hacia Lima, lugar donde los experimentos de la presente investigación fueron realizados.



Figura 9 Muestras de plantas en campo.



Figura 10 Puntos de muestreo de plantas.
Tomado de *Google Earth*.

3.2.7. Construcción de celdas

Como ya se explicó anteriormente, el experimento de Fitorremediación fue realizado en macetas para simular el proceso de absorción producido por las plantas seleccionadas. El uso de macetas para proyectos de remediación de suelos ha sido utilizado por diferentes investigadores a una escala piloto. Basado en sus estudios, se colocaron aproximadamente 15 kilos de relave por maceta (Chehregani et al., 2009). Se seleccionaron dos celdas por cada una de las cuatro muestras que se obtuvieron de la zona estudiada. La diferencia entre cada par de celdas es la presencia de suelo fértil usado para simular una capa de *topsoil* de 5 cm depositada in situ encima de los pasivos ambientales mineros. El *topsoil* permitió analizar si existe un cambio en el efecto de absorción de metales pesados generado por las plantas seleccionadas.

Luego de depositar los pasivos correspondientes, las plantas mencionadas, Ichu y Cortadera, fueron colocadas en cada una de las macetas, en donde se dispusieron dos muestras de la primera (Ichu ZI e Ichu ZII) y una de la segunda. Estas se encontraron separadas cada 20 cm, y las raíces se sembraron a una profundidad entre 8 y 10 cm, ubicada encima de la mitad de ellas (Figura 11). Se consideró como primer día de monitoreo en el que se tuvieron implementados todos los ambientes acondicionados de evaluación. Para el control y tratamiento de las celdas y plantas, se realizó el riego semanal de estas especies con agua (Figura 12); esto se hizo con el objetivo de mantener la humedad de las mismas y simular la existente en la región de donde provienen (Antonkiewicz, J., Jasiewicz & Ryant, 2004).



Figura 11 Vista de Ichu ZI, Ichu ZII y Cortadera en Celdas con pasivos ambientales mineros (PAM).



Figura 12 Plantas humedecidas luego del riego.

3.3. Caracterización de los relaves

3.3.1. Caracterización del suelo (granulometría)

Para el procedimiento de monitoreo es importante conocer las características del material que conforma los pasivos ambientales mineros (PAM) obtenidos en Hualgayoc. El análisis granulométrico permitirá entender y limitar el material usado con las plantas locales y evaluar, si sea el caso, la necesidad de reducir las partículas de relaves con mayores dimensiones.

Este proceso se llevó a cabo en cada una de las muestras de pasivos tomadas en el lugar de estudio. Igualmente, se realizó en húmedo, debido a que el material presentaba partículas finas y el tamizado en seco podría dificultarse (ASTM, 2007). Los pasivos húmedos fueron cuidadosamente separados a través de tamices iniciales de 200,500 y 635. Los granos que no

lograron pasar la malla 200 fueron secados en un horno para ser divididos a través del tamizado en seco con el uso del RO-TAP. Para este proceso se usaron tamices de 50, 60, 70, 80, 100, 120, 140, y 170, como se aprecia en la Figura 13.



Figura 13 Equipo RO-TAP ensamblado con los tamices escogidos.

Los pesos registrados a través de cada uno de los tamices se presentan a continuación en la siguiente Tabla 8 y Figuras 14 y 15. Se puede mencionar que el tamizado se realizó correctamente puesto que se encontró en promedio un 6% de pérdida de material hasta el final del análisis (Tabla 9).

Tabla 8 Distribución de peso retenido por tamiz de pasivos ambientales mineros (PAM) analizados.

Malla	Muestra 1 (g)	Muestra 2 (g)	Muestra 3 (g)	Muestra 4 (g)
50	17.70	47.70	30.80	27.80
60	12.30	17.30	11.80	13.00
70	5.80	3.40	15.80	15.30
80	16.40	15.60	22.90	23.70
100	7.80	13.90	16.70	15.80
120	34.90	31.30	45.60	43.00
140	25.70	18.60	25.70	25.50
170	42.00	36.40	47.90	39.70
200	85.90	76.50	45.60	73.60
500	154.30	146.50	119.50	66.80
635	20.80	11.80	11.40	11.80
-635	61.80	49.00	75.30	90.10
Total	485.40	468.00	469.00	446.10

Tabla 9 Error de pérdida de muestra durante caracterización de suelo.

	MEDICION INICIAL	MEDICIÓN FINAL			TOTAL	ERROR
	Peso (g)	" +200"	" +635"	" -635"		
Muestra 5	517.80	248.50	175.10	61.80	485.40	6%
Muestra 6	498.90	260.70	158.30	49	468	6%
Muestra 9	498.20	262.80	130.90	75.30	469	6%
Muestra 10	467	277.40	78.60	90.10	446.10	4%

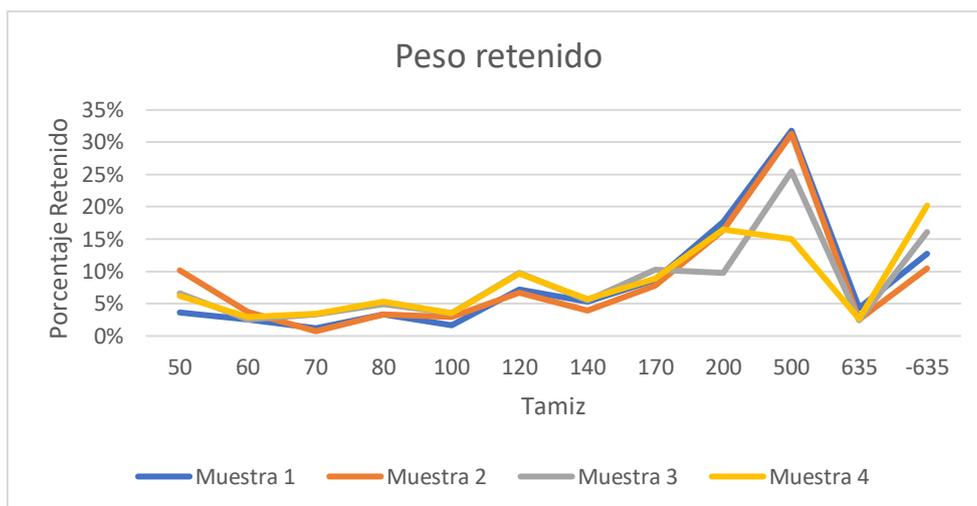


Figura 14 Distribución en porcentaje de peso retenido por tamiz

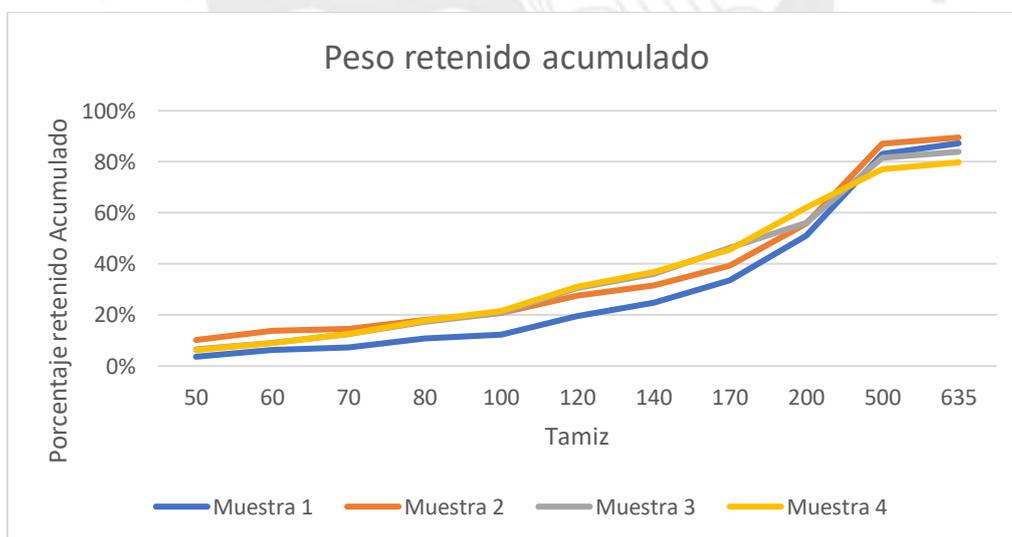


Figura 15 Distribución en porcentaje de peso retenido acumulado por tamiz.

Se puede ver a través de la información brindada anteriormente que en general las cuatro muestras presentan granos que poseen dimensiones que se encuentran, en su gran mayoría, en

los tamices 200, 500 y menores a 635. El porcentaje de granos finos, es decir, aquellos que pasan la malla 200, es relevante en todas las muestras, en donde pueden llegar a ser, en promedio, un 40% aproximadamente de los pasivos ambientales mineros analizados.

3.3.2. Medición de pH

Se midieron los pH de cada una de las muestras de pasivos mineros recolectados en la zona de estudio con el fin de reconocer el grado de alcalinidad o acidez de estas. El proceso se llevó a cabo según las indicaciones establecidas por la Norma Técnica Peruana adecuada (INACAL, 2015).

El método establece la mezcla de 100 g de la muestra con 300 ml de agua destilada en un Erlenmeyer de 500 ml. Este producto pasó posteriormente por agitación en un agitador mecánico de laboratorio (Figura 16) durante una media hora aproximadamente. Luego de ello, la mezcla fue pasada por un filtro de papel de 0.45 micrones en una fiola. La solución final fue analizada a través de un ph-metro para obtener los valores finales (Figura 17).



Figura 16 Agitador mecánico de laboratorio



Figura 17 Medición de muestras filtradas con ph-metro.

A través del procedimiento anterior se pudo diferenciar los pH de los relaves. Los valores más altos fueron registrados en las muestras 1 y 2, siendo 7.28 y 7.10, respectivamente. Los valores más bajos se encontraron en las muestras 3 y 4, las cuales eran 3.20 y 3.80, respectivamente.

La diferencia entre los dos pares de muestras es significativa, y esto indicaría que los relaves ubicados más hacia el sur tienen mayor probabilidad de generar DAM, debido a su bajo valor de pH.

3.3.3. Concentración inicial de metales pesados (ICP)

De la misma manera, se realizó la medición de la concentración de los metales pesados que se encontraban en las muestras de relaves. Este proceso fue realizado a través de un método de análisis llamado *Inductively Coupled Plasma* (ICP). El procedimiento anterior tiene una gran capacidad para la lectura de una gran variedad de elementos, tanto orgánicos, como inorgánicos (Ammann, A.A., 2007; Nelms, S.M., 2005); es por ello que es utilizado en diferentes campos para la lectura de datos. La entrega del material a la empresa, se realizó buscando la homogenización del tamaño y secado correcto de las muestras (Dahmani-Muller, H., Van Oort, Gélie & Balabane, 2000), y depositados en bolsas herméticas para su envío.

Los resultados obtenidos y entregados por la empresa en mención son mostrados a continuación en la tabla 10. En base a estos valores, se pudo tener una posible explicación a los datos de pH obtenidos previamente.

Tabla 10 *Concentraciones de muestras de relaves obtenidos por ICP.*

Elemento	Ag	Al	Ca	Cu	Fe	S
Unidad	ppm	%	%	%	%	%
Muestra 1	393	1.21	5.24	<0.01	1.16	5.16
Muestra 2	462	1.17	4.46	0.01	3.64	5.02
Muestra 3	23	2.75	1.13	0.12	18.19	19.82
Muestra 4	27	2.52	1.24	0.20	19.48	19.86

Los metales considerados en la tabla fueron Ag, Al, Ca, Cu, Fe y S. En base a estos, se puede ver que las muestras 1 y 2 presentaban altas concentraciones de Ca, las cuales eran 5.24% y 4.46%, respectivamente. Igualmente, la cantidad de metales pesados, como el Cu, no fue significativo en este par de muestras. Por lo tanto, la cantidad de Calcio y la reducida

concentración de metales, con excepción de Ag, permitirían que estas tengan una mayor capacidad de neutralización, lo cual se ve reflejado en el pH.

En el caso de las muestras 3 y 4, se puede observar una alta cantidad relativa de Al, Fe y S, las cuales sobrepasan los valores de las dos descritas anteriormente. La concentración de Aluminio fue el doble que el valor del primer par de muestras (2.75% y 2.52%, respectivamente). Igualmente, en el caso de Fe (18.19% y 19.48%) y del S (19.82% y 19.86%), estos fueron aproximadamente 10 veces mayor a los registrados en las muestras 1 y 2. Por lo tanto, el bajo pH mostrado en la sección anterior es respaldado por la presencia de estos dos últimos elementos, ya que indicaban la presencia de una gran cantidad de sulfuros y una fuente generadora de acidez.

Asimismo, se presenta el comparativo de las concentraciones de los metales pesados y elementos analizados en esta tesis (Fe, Cu, Zn, Pb, Cd y Cr) con los estándares nacionales e internacionales mencionados previamente, en la siguiente tabla.

Tabla 11 *Comparación de concentración de elementos de pasivos locales con estándares (ppm).*

	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Muestra 4	ECA Perú	ECA EEUU	ECA Canada (Alberta - Agricultura)	ECA Canada (British Columbia - Cariboo)
Fe	11 600	36 400	181 900	194 800	-	-	-	30 000
Cu	50	80	1200	1950	-	2500	63	60
Zn	1610	2100	8660	3690	-	20 000	250	85
Pb	3720	4850	5,20	5610	70	400	70	15
Cd	10	10	10	10	1.40	34	1.40	0.40
Cr	420	270	400	450	0.4*	100	0.4*	100

*Se considera Cromo VI, debido a que es la versión tóxica del elemento

Se puede ver que en todos los casos a excepción de la muestra 1, se superan los límites establecidos para el hierro. Asimismo, se observa que la concentración de cobre de la muestra 1 se encuentra dentro de los límites de British Columbia, a pesar de que este es el más estricto entre los considerados. Con respecto al zinc se superan los límites de Canadá, pero no de EEUU. Igualmente, para el plomo se superan ampliamente todos los estándares. También, las

concentraciones del cadmio se superan los estándares peruanos y canadienses. Finalmente, el cromo supera, en los cuatro relaves, el límite establecido por EEUU y Canadá.

3.4. Tratamiento de especies

El manejo de las plantas para la realización de las lecturas de metales pesados absorbidos se realizó teniendo en cuenta tanto las usadas en las celdas, como aquellas que fueron seleccionadas para este proceso. Esto incluyó también la división de los especímenes en tallo y raíz, con el fin de interpretar el proceso de Translocación de los metales estudiados.

Para la medición de las concentraciones iniciales de metales se hizo uso de las plantas que no tuvieron participación de la Fitorremediación del suelo; es decir, las cuatro unidades adicionales y diferentes a las usadas en las macetas, por cada especie, fueron utilizadas para este fin, ya que para poder ser leídas necesitaban ser previamente tratadas y manipuladas. Las plantas fueron divididas en sus respectivas partes y colocadas en envases de papel (Figura 18); luego fueron llevadas al horno para ser secadas a 60°C para eliminar la humedad. Posteriormente estas fueron molidas y mezcladas según sean tallo, raíz u hoja, para obtener muestras homogéneas para el Ichu y Cortadera (Figura 19). Las muestras molidas pasaron finalmente por el proceso de tratamiento, tanto de Vía Húmeda como Seca, para posteriormente ser leídas y analizadas por Absorción Atómica.



Figura 18 Muestras de plantas divididas según tallo, raíz y fruto.



Figura 19 Muestras molidas de plantas.

La medición de las concentraciones finales se realizó con las plantas usadas en las celdas con los pasivos ambientales mineros (PAM). El tiempo considerado para el proceso de Fitorremediación fue de 8 meses, debido a que las plantas presentaban características de deterioro por su color. Luego de este periodo, las unidades fueron extraídas y tratadas a través del mismo proceso de reducción y tratamiento explicado en el párrafo anterior. En este caso, las muestras no fueron mezcladas y su lectura fue hecha individualmente para cada una de ellas. Con la información obtenida de dichas muestras, será posible la determinación del grado de absorción llevado a cabo por las plantas y la ubicación de los metales pesados en cada una de sus partes.

3.5. Métodos de análisis de concentración de metales

El análisis de muestras orgánicas, como es el caso de la presente tesis, requiere de un tratamiento especial, debido a que se requiere eliminar algunos componentes orgánicos que puedan existir dentro de estos. Los métodos comúnmente utilizados para los tratamientos de las muestras y el análisis de la concentración de metales son denominados como Vía Seca y Vía Húmeda. Estos procesos fueron utilizados en diferentes investigaciones para analizar si materiales orgánicos como otras plantas y frutos, presentaban concentraciones de metales en sus componentes (Akinyele, I.O., & Shokunbi, O.S., 2014; Crosby, N.T., 1977; Onianwa, P.C., Adeyemo, Idowu & Ogabiela, 1999), lo que dio lugar a encontrar resultados similares entre ellos. En tal sentido, la presente investigación se basó en tales estudios, adaptándolos a plantas sembradas suelos impactados directamente por metales. Finalmente, se describirá brevemente los equipos necesarios para ejecutar estos métodos, los procesos que se encuentran incluidos dentro de ellos, y las razones para la selección de uno de estos para el análisis de las concentraciones de elementos y metales pesados.

3.5.1. Equipos para lectura de metales

Se utilizó una variedad de instrumentos para la Vía Seca y la Vía Húmeda, y la mayoría de estos funcionaron para los dos métodos. El equipo que se compartió en ambos casos fue un molinillo de granos de café (Bosch MKM6003), una escala de precisión de 4 decimales marca Mettler y un horno a 200° de marca Heraeus para reducir la humedad en las muestras. Para la Vía Seca, un Horno de Mufla Compacto, el cual fue un instrumento adicional que tiene el propósito de convertir las muestras en cenizas. También se utilizó una campana de extracción de gases como medida de protección para el personal.



Figura 20 Horno marca Heraeus que se utilizó para el secado de las plantas.

La lectura de la concentración de metales en los dos procesos se realizó con un Espectrofotómetro de Absorción Atómica, donde se utilizaron diferentes lámparas para el análisis. Las características de estas lámparas se muestran en la Tabla 12.

Tabla 12 Características de la lámpara del espectrofotómetro de absorción atómica.

Metal	Intensidad de Lámpara (mA)	Patrones (ppm)	Ajuste de Curva
Cu	8	1,2,5	Lineal
Zn	9	0.20, 0.50, 1	Lineal
Fe	15	1,2,5	Lineal
Pb	11	2,5,10	Lineal

3.5.2. Vía Húmeda

El proceso de Vía Húmeda se inició con la selección de muestras de las plantas divididas por tallo y raíces, las cuales se depositaron en vasos de precipitados y se calentaron en un horno de marca Herauf durante 2 días a una temperatura constante de 100 ° C, para eliminar la humedad presente en las muestras. El proceso descrito se basó en el método utilizado por Márquez Hernández, I., Bastidas, Fernández & Campo (2017) y se ajustó debido a las condiciones y características de las plantas que formaron parte del experimento, con el fin de obtener un material que se pudiera reducir fácilmente.

Después de calentar, se pulverizaron lo más finamente posible, con el triturador mencionado en la sección de Equipos para la lectura de metales. Utilizando una escala de precisión de cuatro decimales, se pesó 1 g y se colocó en un matraz Erlenmeyer de 125 ml, correctamente enumerado para clasificarlos según la parte de la planta a la que pertenecen. Se agregaron al matraz 10 ml de HNO₃ para la digestión de las plantas durante aproximadamente 12 horas, y se taparon con lente de vidrio, para que efectúe la digestión del material y la eliminación de los compuestos orgánicos. Para continuar con el proceso, una vez finalizado el tiempo, los frascos se calentaron por 2 horas a 60 ° C, y luego se aumentó la temperatura a 100 ° C durante 2 horas más.

El material sólido restante que se presenta tras la digestión se eliminó mediante un proceso de filtración de las muestras, con papel de filtro y embudos, en fioles de 25 ml, las cuales se enrazaban con agua destilada hasta alcanzar el volumen del instrumento. Los productos finales se destinaron a la prueba AAS (*Atomic Absorption Spectrometry*), para medir la concentración de los metales presentes tales como: Fe, Cu, Zn, Pb, entre otros.



Figura 21 Incremento de temperatura para la eliminación de materia orgánica dentro de la campana extractora de gases.



Figura 22 Filtración de muestras antes de ser sometidas a Análisis de Absorción Atómica.

3.5.3. Vía Seca

El proceso de Vía seca se basó en el método desarrollado por Akinyele et al. (2014), con modificaciones que se implementaron según las características de la muestra. Este proceso consiste en la aplicación de calor para reducir las muestras a cenizas.

Las muestras de las plantas desmembradas en sus componentes se calentaron en un horno para reducir la humedad y luego se trituraron con la ayuda de un molinillo de granos de café marca Bosch, para obtener un material fino. Se pesó un gramo de cada muestra seca en un crisol de porcelana seco, se cubrió con una tapa y se colocó en un horno de mufla compacto aumentando gradualmente la temperatura hasta 500 ° C durante 12 horas. Al finalizar, la muestra fue llevada al desecador para eliminar la humedad y dejarlo enfriar.

La ceniza obtenida tras este proceso se disolvió utilizando 15 ml de HNO₃ 1 M para eliminar la materia orgánica. Se colocó en un vaso precipitado de vidrio de 150 ml, y posteriormente en

una placa calefactora, se aumentó la temperatura a 100 ° C durante 30 minutos, la cual se encontraba dentro de campana de gases para que la materia orgánica se evapore, facilitando una mejor ventilación y protección al equipo de investigación contra vapores o gases. Seguidamente, se procedió a dejar enfriar la muestra.

El residuo se filtró en una fiola volumétrica de 25 ml usando un papel de filtro y el volumen se completó con HNO₃ 1M. La concentración de metales se determinó mediante la AAS (*Atomic Absorption Spectrometry*). Los valores obtenidos después de este proceso se muestran más adelante en Discusión y Análisis de Resultados.

3.5.4. Elección del método de tratamiento

Una vez descritas las características de la Vía Húmeda y Seca para el tratamiento de las plantas, se procedió a elegir aquella que era la más adecuada para el proyecto. Para ello, la decisión se basó en diferentes estudios realizados por investigadores en distintas partes del mundo. Según lo descrito Akinyele et al. (2014), uno de los autores mencionados anteriormente, en los resultados llevados a cabo con la modalidad en seco generaron mayores valores que los representados por Vía Húmeda. Sin embargo, existen estudios como el de Jashnsaz, O. y Nekouei, F. (2016), el cual evaluó frutas y hojas de plantas, que determinaron que, para el proceso de Espectrometría de Absorción Atómica, el método de Vía Húmeda es más preciso. De igual manera, Anugrahwati, M., Falahudin y Anas (2020) indica que el método de digestión en húmedo fue más confiable que el del ensayo en seco, en una comparación realizada para el análisis de hojas de tabaco.

Aunque existen también autores que no encontraron diferencias estadísticas entre ambos métodos (Blanuša, M., & Breški, D., 1981; Altundag, H., & Tuzen, M., 2011), se decidió, para el desarrollo de la tesis, proceder con el método de Vía Húmeda, puesto que además de estar respaldado por otros estudios, presenta mayor seguridad en su realización, puesto que existe

menos contacto con material expuesto a grandes temperaturas, y presenta un ahorro de costos en el uso de hornos industriales del laboratorio de la universidad.

3.5.5. Análisis de Absorción Atómica

Existen diferentes tipos de métodos de Espectroscopía que son usados para la caracterización de partículas a distintos niveles. Un grupo de ellos se encuentran relacionadas al análisis de moléculas. Sin embargo, cuando es necesario el análisis de los elementos independientes es común la aplicación de los Métodos de Espectroscopía Atómica, los cuales son divididos principalmente en Espectroscopía de Absorción Atómica y Espectroscopía de Emisión Atómica (Houck, M. M., & Siegel, J. A., 2015).

El Análisis de Absorción Atómica se basa en la cantidad de luz en una longitud de onda resonante, que es absorbida al pasar por una nube de átomos (Beaty, R. D., & Kerber, J. D., 1993). En este proceso, el indicador principal es la medición del nivel de luz absorbido, ya que expresará cuantitativamente la presencia de un cierto elemento analizado.

Para la producción de la nube de átomos mencionada anteriormente, es necesaria la aplicación de energía térmica a una muestra, que es usualmente líquida. Esta energía produce que los compuestos que son parte de ella sean disociados en átomos libres. La generación de esta nube se da usualmente a través del uso de una flama o con la ayuda de calentamiento electrotermal (Hill, S. J., & Fisher, A. S., 2016). Una vez producida la llama, el detector presente capta la luz con intensidad reducida y en base a ello se obtiene la concentración del elemento.

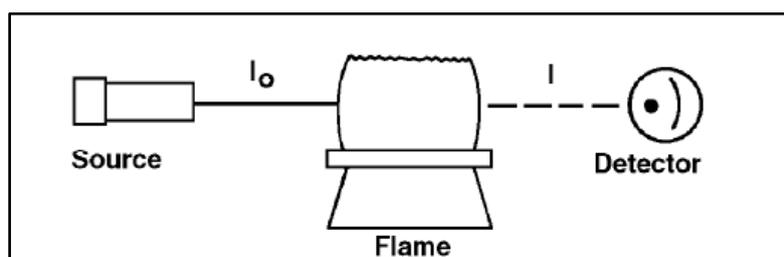


Figura 23 Esquema de Absorción Atómica.

Tomado de *Concepts, Instrumentation and Techniques in Atomic Absorption Spectrophotometry Second Edition*, por Beaty, R. D., & Kerber, J. D., 1993.

Es importante recalcar la importancia de la fuente de luz, la cual debe ser específica para cada elemento. La razón de esto es porque cada átomo puede absorber una específica longitud de onda. Entre las lámparas más comunes se encuentra la denominada *Hollow Cathod Lamp* (Beaty, R. D., & Kerber, J. D., 1993). En esta lámpara, el ánodo y cátodo se encuentran sellados dentro de un cilindro de vidrio lleno de neón o argón.

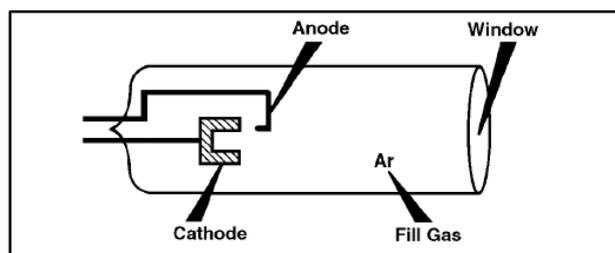


Figura 24 Esquema de Hollow Cathod Lamp.

Tomado de *Concepts, Instrumentation and Techniques in Atomic Absorption Spectrophotometry Second Edition*, por Beaty, R. D., & Kerber, J. D., 1993.

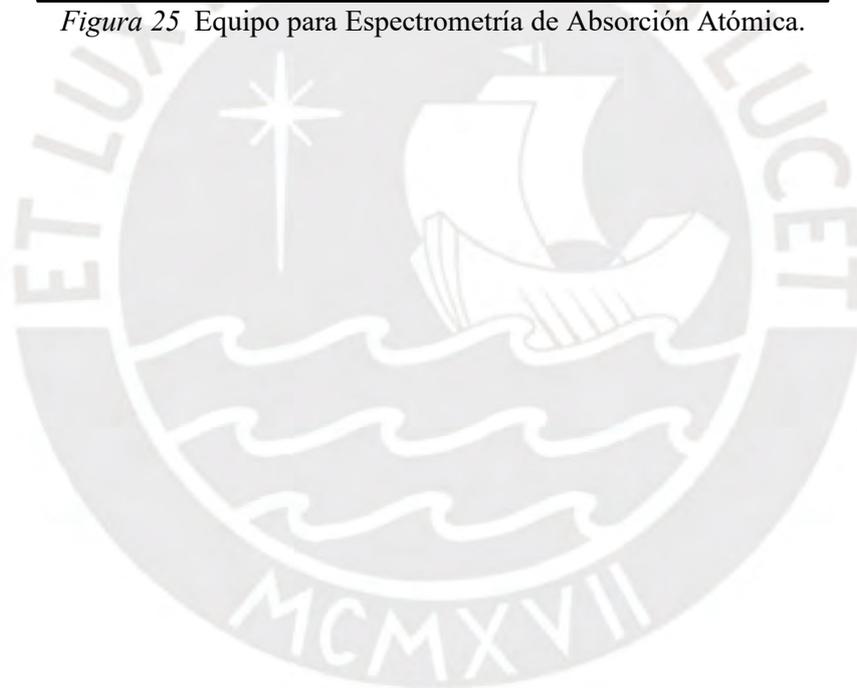
Entre las ventajas más importantes de este método es que a partir de este proceso se puede obtener una medición que es precisa y certera en la mayoría de ocasiones. Asimismo, se puede resaltar que posee poca cantidad de interferencias, las cuales, si es que surgieran, pueden arreglarse a través de ajustes operativos. De igual forma, la muestra que se usa para el análisis puede provenir de diferentes métodos de concentración de muestras, las que poseen orígenes distintos (Como en el caso de Vía Húmeda y Seca). Sin embargo, una principal desventaja del mismo es que este método permite captar un solo elemento a la vez, ya que se necesita de una lámpara específica para producir la luz que leerá cada uno de ellos (Hill, S. J., & Fisher, A. S., 2016).

Para el procedimiento se empleó muestras estándares, las cuales permitieron la calibración de los procesos de medición para cada metal. Para ello, se usaron dichos estándares de diferentes concentraciones, dependiendo del elemento, los cuales inicialmente se encontraban contenidos en frascos 1000 ppm, pero que pueden ser diluidos hasta 1 ppm. Junto a estos reactivos también

se hizo uso de “blancos”, los cuales poseen 0.5% de HNO_3 , y fueron utilizados para la disolución de estos estándares.



Figura 25 Equipo para Espectrometría de Absorción Atómica.



IV. DISCUSIÓN Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

4.1. Determinación de concentraciones

Las concentraciones de metales en las plantas fueron obtenidas a partir del análisis realizado por Vía Húmeda y Espectrometría de Absorción Atómica.

4.1.1. Concentraciones Iniciales

Las concentraciones iniciales de las tres muestras de plantas analizadas (Ichu ZI, Ichu ZII y Cortadera) se presentan en la tabla 13. Se observa la concentración de cada metal en cada parte de la planta, es decir, en la raíz y en las partes aéreas, las cuales incluyen los tallos, hojas y brotes que puedan existir.

Tabla 13 *Concentraciones Iniciales de Ichu ZI, Ichu ZII y Cortadera (en ppm)*

Método	Vía Húmeda					
Planta	Ichu ZI		Ichu ZII		Cortadera	
Metal	Raíz	Tallo	Raíz	Tallo	Raíz	Tallo
Cu	0.35	0.13	0.46	0.19	0.47	0.26
Fe	30.67	7.33	50.87	25.71	49.69	29.50
Zn	1.88	1.17	1.05	0.62	0.22	0.63
Pb	0.84	0.38	1.18	0.42	1.78	0.52
Cr	2.80	0.16	4.58	2.31	0.03	0.00
Cd	0.03	0.02	0.03	0.02	0.03	0.02

A partir de este recuadro se pueden observar las concentraciones que presenta las plantas inicialmente, previo al proceso de Fitorremediación. En este caso, es importante resaltar que las concentraciones de Fe son las más altas en todas las especies vegetales, las cuales pueden llegar a ser hasta 30 veces más que algunos valores mostrados. Dentro de los valores para este metal, se puede observar que los más altos son encontrados en la raíz, tanto del Ichu como de la Cortadera (30.67, 50.87 y 49.69 ppm, respectivamente). Por lo tanto, pudo observarse que, dentro sus condiciones naturales, las especies presentaban una preferencia notable por este elemento.

Los siguientes metales, según el orden de concentración que poseen, son el Zn y el Pb. En el caso del Zn, se puede ver una predominancia en las cantidades presentes en el Ichu ZI e Ichu ZII, en donde el primero supera ligeramente al segundo en los valores obtenidos, tanto en su raíz como en su tallo. En el caso del Pb, se ve nuevamente una predominancia en las raíces de las plantas, en donde destacan los valores del Ichu ZII y de la Cortadera.

Aunque esta fue una revisión inicial de la data obtenida antes de los ensayos, fue posible encontrar una tendencia de resultados en las especies analizadas, y en esta primera etapa pudo observarse una posible afinidad principalmente por los elementos de Fe y Cu. Sin embargo, al ser valores registrados en plantas que crecen de manera natural en la zona de estudio, la concentración de metales pudo verse afectada por las características propias de los suelos desde donde fueron extraídas. Es por ello que es necesaria la evaluación de las concentraciones finales después del periodo de Fitorremediación.

4.1.2. Concentraciones finales

Las concentraciones finales se obtuvieron, después de 8 meses de contacto de las plantas con los pasivos ambientales mineros (PAM). La tabla 14 presenta los resultados obtenidos tanto por especie y por la morfología de la planta, ya sea raíz o partes aéreas; así como por la condición de Fitorremediación utilizada (con y sin *topsoil*).

Se puede observar que existe una concentración significativa de Fe en todas las plantas, indistintamente del relave o la presencia de *topsoil*. Con respecto a las muestras sin *topsoil*, se puede ver que los datos más elevados de Fe son encontrados en el Relave 3 para las tres plantas. Esto es seguido por las concentraciones obtenidas en el Relave 4. En los relaves 1 y 2 las concentraciones de Fe son menores que en las dos anteriores. En el caso de las muestras con *topsoil*, el mismo patrón se conservó, siendo nuevamente los valores correspondientes a las muestras 3 y 4 las que fueron más altas.

Seguidamente a este metal, los segundos valores más altos son los correspondientes al Zn. Después de estos metales, la magnitud de los demás no es considerable. Sin embargo, la verdadera variación de los valores requiere de la inclusión de la eficiencia de Fitorremediación, así como otros parámetros de comparación, los cuales se verán más adelante.



		Concentraciones Finales											
Método		Sin Topsoil						Con Topsoil					
Planta		Ichu ZI		Ichu ZII		Cortadera		Ichu ZI		Ichu ZII		Cortadera	
Metal		Raíz	Tallo	Raíz	Tallo	Raíz	Tallo	Raíz	Tallo	Raíz	Tallo	Raíz	Tallo
Relave 1	Cu	0.56	0.51	0.33	0.59	0.32	0.11	0.53	0.40	0.53	0.53	0.42	0.57
	Fe	673.75	366.25	2138.75	356.25	1742.50	215.00	581.25	237.50	1303.75	300.00	657.25	540.00
	Zn	8.90	6.66	2.67	1.79	4.64	1.09	4.89	1.78	1.78	2.47	0.57	1.13
	Pb	1.03	1.24	0.50	1.31	1.10	0.35	0.50	0.24	0.39	0.20	0.07	0.23
	Cr	1.34	0.19	0.23	0.35	0.26	0.17	0.93	0.20	0.52	0.36	0.53	0.37
	Cd	0.09	0.08	0.07	0.08	0.08	0.04	0.06	0.06	0.05	0.05	0.04	0.04
Relave 2	Cu	0.32	0.56	0.53	0.57	0.51	0.38	0.59	0.37	0.57	0.58	0.38	0.45
	Fe	210.00	332.50	1080.00	1333.75	1025.00	117.50	746.25	108.75	2033.75	413.75	597.50	253.75
	Zn	3.01	5.31	5.33	4.89	3.18	1.28	4.20	2.35	1.86	2.20	0.52	1.62
	Pb	0.52	0.79	1.27	1.05	1.05	0.15	0.35	0.13	0.19	0.20	0.07	0.13
	Cr	0.32	0.34	0.43	0.41	0.59	0.29	1.47	0.41	0.25	0.48	0.49	0.38
	Cd	0.04	0.06	0.06	0.05	0.05	0.03	0.06	0.04	0.05	0.04	0.04	0.04
Relave 3	Cu	9.75	4.63	17.18	8.60	13.25	12.09	3.83	1.80	4.36	3.10	3.51	1.11
	Fe	9551.24	4315.86	14483.90	7392.94	9730.61	8923.45	5627.50	1788.69	8098.29	4132.49	6863.04	1693.67
	Zn	47.81	19.73	72.45	33.58	46.99	38.38	41.13	16.36	49.94	36.14	40.33	0.76
	Pb	0.74	0.29	2.51	0.59	1.21	0.44	0.73	0.34	0.34	0.16	0.20	0.08
	Cr	4.38	1.05	1.59	0.05	2.52	1.35	6.90	0.61	1.07	0.72	0.73	0.34
	Cd	0.31	0.14	0.44	0.21	0.32	0.26	0.25	0.12	0.35	0.24	0.30	0.07
Relave 4	Cu	11.76	7.63	16.70	9.56	17.67	11.27	4.56	4.69	4.95	6.35	6.11	4.92
	Fe	7389.00	5190.00	13164.13	8214.38	10550.38	9341.13	4772.50	3511.25	7590.75	2935.00	6758.50	5738.75
	Zn	36.95	24.80	71.94	37.31	53.53	46.74	25.08	40.54	32.55	31.35	26.18	27.20
	Pb	4.12	1.42	2.84	0.65	1.62	1.10	0.06	0.05	0.25	0.28	0.15	0.27
	Cr	0.49	0.17	0.10	0.06	0.20	0.23	0.48	0.14	0.12	0.17	0.07	0.25
	Cd	0.25	0.18	0.40	0.23	0.31	0.30	0.18	0.27	0.24	0.19	0.19	0.19

Tabla 14 Concentraciones Finales de Ichu ZI, Ichu ZII y Cortadera (en ppm).

4.1.3. Diferencia de concentraciones en las muestras

Se realizó una comparación de la concentración de metales en las plantas que realizaron la Fitorremediación en las celdas con la capa de *topsoil* con aquellas que no. Esta comparación es posible debido a que se utilizó la misma distribución de plantas para cada relave analizado. En la tabla 15, se puede observar, en porcentaje, la diferencia de concentraciones de las celdas con *topsoil* y las que no, divididos entre las concentraciones de las que no poseían la capa de suelo.

Tabla 15 *Diferencia de concentraciones por inclusión de topsoil.*

Planta	Método	Diferencia entre resultados <i>topsoil</i> y Sin <i>topsoil</i>					
	Metal	Ichu ZI		Ichu ZII		Cortadera	
		Raíz	Tallo	Raíz	Tallo	Raíz	Tallo
Relave 1	Cu	-4%	-28%	38%	-11%	23%	81%
	Fe	-16%	-54%	-64%	-19%	-165%	60%
	Zn	-82%	-275%	-50%	27%	-712%	4%
	Pb	-105%	-417%	-30%	-555%	-1438%	-52%
	Cr	-44%	9%	56%	2%	52%	55%
	Cd	-48%	-38%	-21%	-44%	-87%	10%
Relave 2	Cu	46%	-51%	7%	2%	-35%	16%
	Fe	72%	-206%	47%	-222%	-72%	54%
	Zn	28%	-126%	-187%	-122%	-512%	21%
	Pb	-49%	-508%	-568%	-425%	-1515%	-15%
	Cr	78%	17%	-75%	15%	-21%	22%
	Cd	25%	-49%	-15%	-42%	-18%	33%
Relave 3	Cu	-155%	-157%	-294%	-178%	-277%	-992%
	Fe	-70%	-141%	-79%	-79%	-42%	-427%
	Zn	-16%	-21%	-45%	7%	-17%	-4955%
	Pb	-1%	15%	-638%	-266%	-505%	-450%
	Cr	37%	-72%	-49%	93%	-245%	-297%
	Cd	-25%	-19%	-27%	14%	-5%	-246%
Relave 4	Cu	-158%	-63%	-237%	-51%	-189%	-129%
	Fe	-55%	-48%	-73%	-180%	-56%	-63%
	Zn	-47%	39%	-121%	-19%	-104%	-72%
	Pb	-6767%	-2740%	-1036%	-132%	-980%	-307%
	Cr	-3%	-20%	19%	65%	-178%	11%
	Cd	-37%	32%	-70%	-22%	-62%	-54%

En general se puede observar que, en la gran mayoría de los datos, los porcentajes son negativos, lo cual significa que la mayor absorción es observada en aquellas muestras que no

presentaban una capa de *topsoil*. En estas diferencias, se pudieron destacar a aquellas que pertenecen a los resultados de Pb en la raíz del Ichu ZII, y raíz y tallo de la Cortadera, las cuales superan, el promedio, el 500% de diferencia entre los dos tipos de simulaciones. Sin embargo, es importante rescatar que existen diferencias en donde se denota una mayor concentración en las celdas con *topsoil*, las cuales se presentan en su mayoría en la raíz del Ichu ZI, en el Relave 2, y en las partes áreas de la Cortadera, especialmente en el Relave 1 y 2.

El comportamiento de estos resultados era previsible en el momento que se tomó la decisión de introducir el *topsoil* (material no contaminado). La posible causa de esto es que, debido a que existía un menor volumen de pasivo expuesto a la raíz y a las partes aéreas de las plantas, donde se generó una menor absorción de contaminantes. Por lo tanto, se puede considerar que la acción de las plantas puede ser más efectiva si está en contacto directo con el suelo contaminado.

Aunque esto solo describa el efecto de las concentraciones en dos situaciones distintas, no indica necesariamente que la capacidad de Fitorremediación que poseen las especies vegetales se vea afectada.

4.2. Eficiencia de absorción y afinidad de recuperación

La eficiencia de las plantas para recuperar metales en sus componentes (Tian,D. et al, 2009), se calculó de la siguiente manera:

$$\text{Eficiencia} = (\text{Concentración inicial} - \text{Concentración final} / \text{Concentración inicial}) \times 100\%$$

Para fines prácticos, se omitirá el porcentaje de la fórmula, y se expresará en función al número de veces crecientes o decrecientes que tenga la especie vegetal. Asimismo, se indicará la afinidad de la planta, es decir, el orden de absorción que se presentan para cada metal, Fe, Zn, Cu, Pb, Cd y Cr.

Como se mencionó en la sección 3.2.8, los relaves 1 y 2 presentan un pH más básico de 7.28 y 7.10, mientras que los relaves 3 y 4 cuentan con pH más ácido de 3.20 y 3.80.

4.2.1. Eficiencia de las plantas en los ensayos sin *topsoil*

4.2.1.1. Ichu ZI

Los resultados de absorción del Ichu ZI se presenta en la Figura 26. Se aprecia una mayor recuperación del metal hierro (Figura 26a), llegando hasta más de 360 veces para la planta que se encontraba el relave 3, mientras que para el relave 4, concentra este metal por más de 330 veces; ambos relaves están constituidos por un pH más ácido que los otros dos. Para el relave 1 y 2, los cuales son más básicos, se aprecia que el primero es el que recupera mayor cantidad de hierro, 26.37 veces, que el relave 2, 13.28 veces. A su vez, se aprecia que el cobre es el segundo metal de preferencia para esta especie vegetal; sin embargo, la escala y la cantidad retenida no es tan amplia como la del hierro (Figura 26b), pero el comportamiento de acumulación para las especies que estuvieron en los relaves 3 y 4 sigue siendo similar, ya que se observa que acumulan la mayor cantidad de ppm, teniendo 29.41 y 39.99 veces que los iniciales, respectivamente, mientras que el relave 1 y 2 se presentan 1.26 y 0.86 veces.

Seguidamente, se cuenta con el zinc, el cual presenta un patrón similar, ya que en el relave 3 y 4 se cuenta con las concentraciones más altas, pero con una concentración menor que la que se obtuvo con el cobre (Figura 26c); en el relave 3 es donde se aprecia la mayor recuperación de 21.14 veces, seguido de 19.25 para el relave 4. Con respecto al relave 1 y 2, estos tienen eficiencias de 4.10 y 1.73, respectivamente, siendo el primero ligeramente mayor, tal como se observa en el caso del Fe y Cu.

Para el caso del cadmio, los valores son menores a diferencia de los metales anteriores, tal como se observa en la Figura 26d. No obstante, el patrón de comportamiento es similar al de Fe y Zn, ya que se recuperó más en la planta que estaba en el relave 3 con 8 veces más que en

la muestra inicial, seguido del relave 4 con 7.54, luego para el relave 1 y 2 se obtuvieron 2.38 y 0.98, respectivamente.

Para el plomo (Figura 26e), se aprecia una menor afinidad que todos los metales, en donde se encontró una mayor acumulación en la planta que estuvo en el relave 4, de 3.54 veces, como comportamiento diferente. Asimismo, se tiene que en el relave 1 se obtuvo la segunda mayor eficiencia de recuperación de este metal con 0.86; seguidamente, se cuenta con el relave 2 con 0.07, y con el relave 3, en el cual se evidencia por primera vez un comportamiento de desorción o negativo con -0.16, es decir -16%. Para el cromo (Figura 26f) se obtuvieron valores negativos, lo que implica que la eficiencia no fue óptima, excepto para el relave 3, en el que se contó con 0.84 veces más, es decir, 84% de recuperación.

En tal sentido, se tiene un orden de afinidad de metal, de mayor a menor, como $Fe > Cu > Zn > Cd > Pb > Cr$ y una mayor afinidad por los relaves 3 y 4 cuyos pH son más ácidos que los relaves 1 y 2.

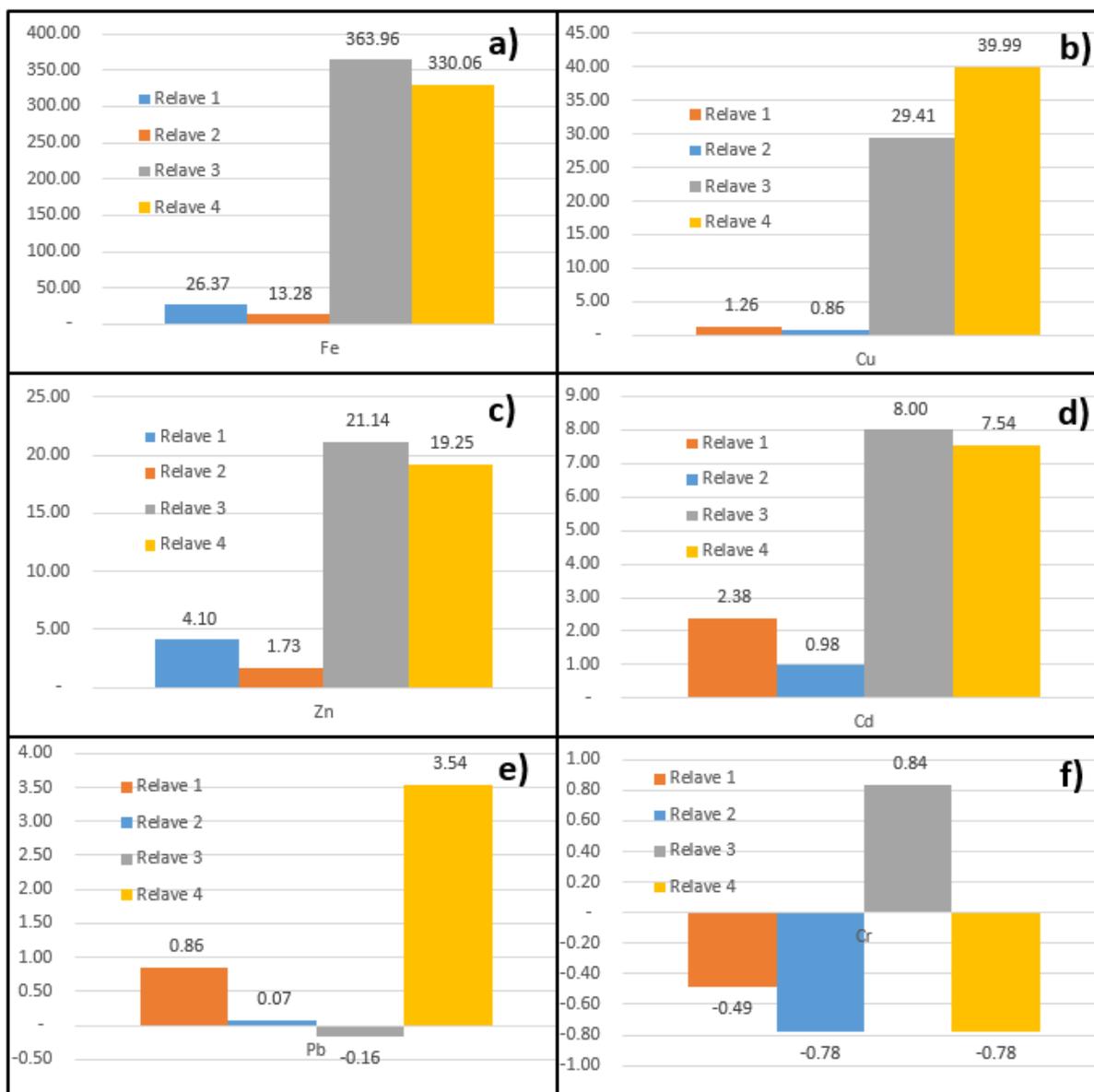


Figura 26 Acumulación de metales pesados en Ichu ZI sin *topsoil*: a) Fe, b) Cu, c) Zn, d) Cd, e) Pb y f) Cr.

4.2.1.2. Ichu ZII

Los resultados para el Ichu ZII son presentados en la Figura 27. Se observa una gran cantidad de recuperación de Fe (Figura 27a), para las plantas situadas en el relave 3 y 4, con 284.65 y 278.15 veces más que las concentraciones iniciales, respectivamente; es importante resaltar que ambos relaves son los que presentan mayor acidez. A continuación, se observa una cantidad menos considerable de este metal para el relave 1 y 2 con eficiencias de 31.58 y 30.52.

En cuanto al cobre, la eficiencia de absorción de este metal es similar tanto para el relave 3 como el 4 de 38.91 y 39.65, respectivamente, teniendo una diferencia no significativa entre sí (Figura 27b). Esto no ocurre en las concentraciones de los relaves menos ácidos, ya que se encontró 0.43 para el relave 1 y 0.7 para el relave 2.

Para el caso del zinc, tal como se observa en la Figura 27c. El patrón de acumulación de este metal se orienta más hacia la planta del relave 4, seguido del relave 3 con 64.44 y 62.51, resaltando nuevamente que ambos constituyen relaves ácidos. Por otro lado, para los relaves 1 y 2, que son menos ácidos, las recuperaciones decaen a 1.67 y 5.12.

Para el caso del cadmio (Figura 27d), presenta un comportamiento similar al Fe, Zn y Cu, en cuanto a mayor recuperación de este metal tiene tanto para las especies de los relaves 3 y 4, teniendo 11.9 y 11.68, respectivamente. Estos valores decrecen para los otros relaves en los que, a diferencia de otros metales, aquí se aprecia una recuperación ligeramente mayor en el relave 1 con 1.88 y 1.30 para el relave 2.

Para el plomo, la absorción de este metal decrece en los relaves 4, 3, 2 y 1, teniendo 1.18, 0.93, 0.45 y 0.13, respectivamente, como se aprecia en la Figura 27e.

Para el cromo, la eficiencia no fue posible, ya que los valores resultaron negativos (Figura 27f). En tal sentido, se cuenta con un orden de recuperación de $Fe > Zn > Cu > Cd > Pb > Cr$. A diferencia de la anterior planta, la recuperación del zinc cuenta con una mayor eficiencia que la del cobre.

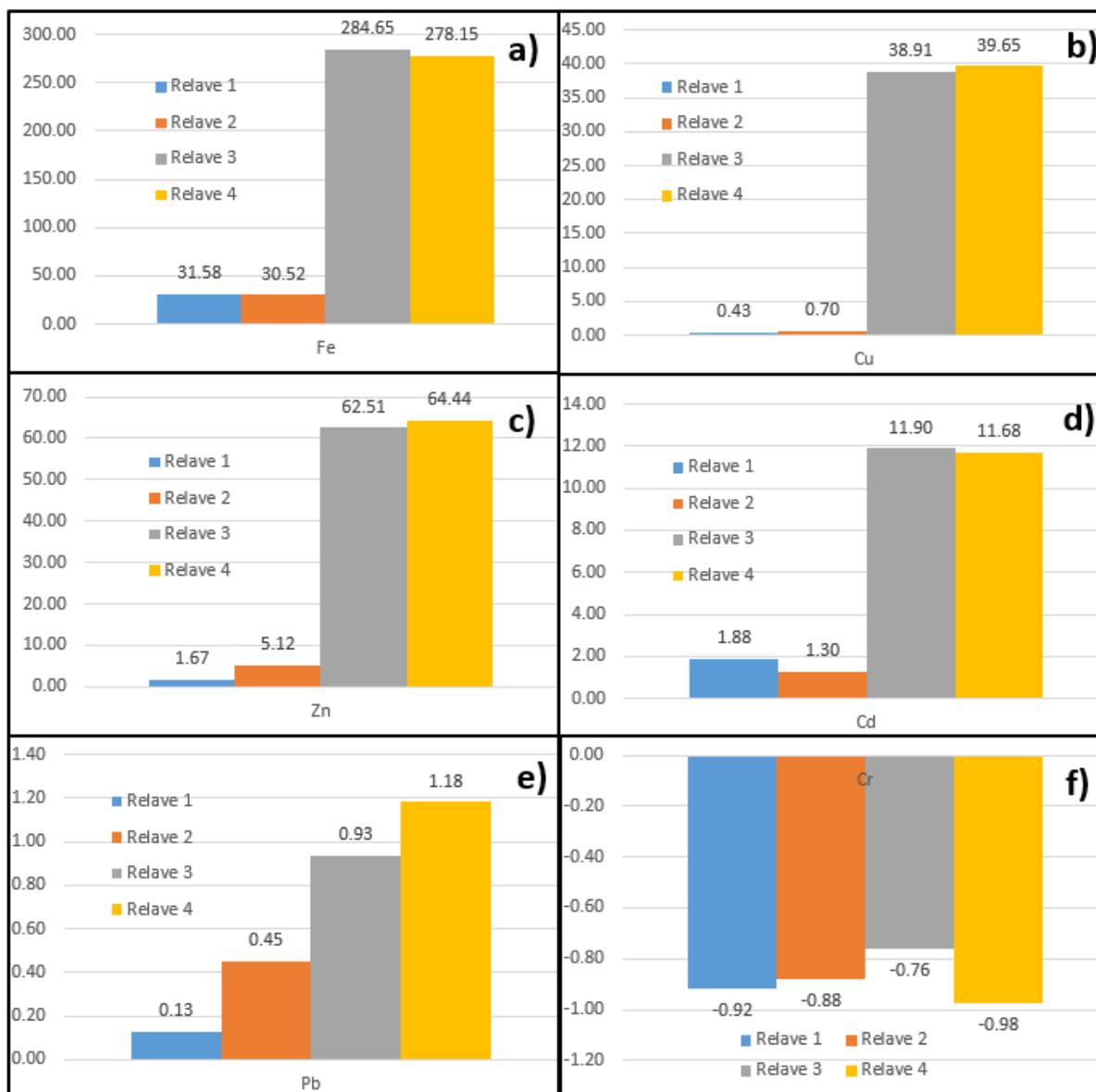


Figura 27 Acumulación de metales pesados en Ichu ZII sin *topsoil*: a) Fe, b) Cu, c) Zn, d) Cd, e) Pb y f) Cr.

4.2.1.3. Cortadera

Los resultados para la planta Cortadera se presentan en la Figura 28. Aquí se observa que el hierro se acumuló de manera considerable, especialmente en el relave 4 y 3 con 250.2 y 234.57 veces con respecto a las concentraciones iniciales, seguido de los relaves 1 y 2 cuyas recuperaciones eran de 23.72 y 13.43. Se aprecia nuevamente la preferencia de hierro en relaves ácidos (Figura 28a).

Para el caso del cobre (Figura 28b), se aprecia que la eficiencia es mayor para la Cortadera del relave 4, seguido por el relave 3 con 38.86 y 33.90 veces, respectivamente; para el relave 2 se aprecia una recuperación de 0.23, mientras que para el relave 1 se cuenta con una desorción de -0.41.

Respecto al zinc, se observa que a pesar de que la cantidad de concentración es menor que la de hierro y cromo, existe una mayor recuperación para en los relaves 4 y 3 con 116.84 y 99.33, mientras que para el 1 y 2 se cuenta con 5.73 y 4.24, respectivamente (Figura 28c).

Respecto al cadmio, se mantiene constante y similar para las tres especies (Figura 28d), en este caso, con una mayor absorción para la planta situada en el relave 4, seguida por la del relave 3, con 11.39 y 10.69, respectivamente. Para el relave 1 y 2 se cuenta con 1.35 y 0.49. También, se cuenta con el plomo (Figura 28e), el cual solo tuvo un valor favorable de eficiencia en el relave 4, ya que en los demás los valores fueron negativos.

Finalmente, de manera sorprendente, el cromo es el segundo metal que presenta mayor eficiencia, tal como se ve en la Figura 28f, a diferencia de las otras plantas en las que presentaba valores bajos o negativos, ya que, para esta planta, en el relave 3 llega a una eficiencia de 137.21 veces.

En tal sentido, el orden decreciente de afinidad de los metales es el siguiente: $Fe > Cr > Zn > Cu > Cd > Pb$.

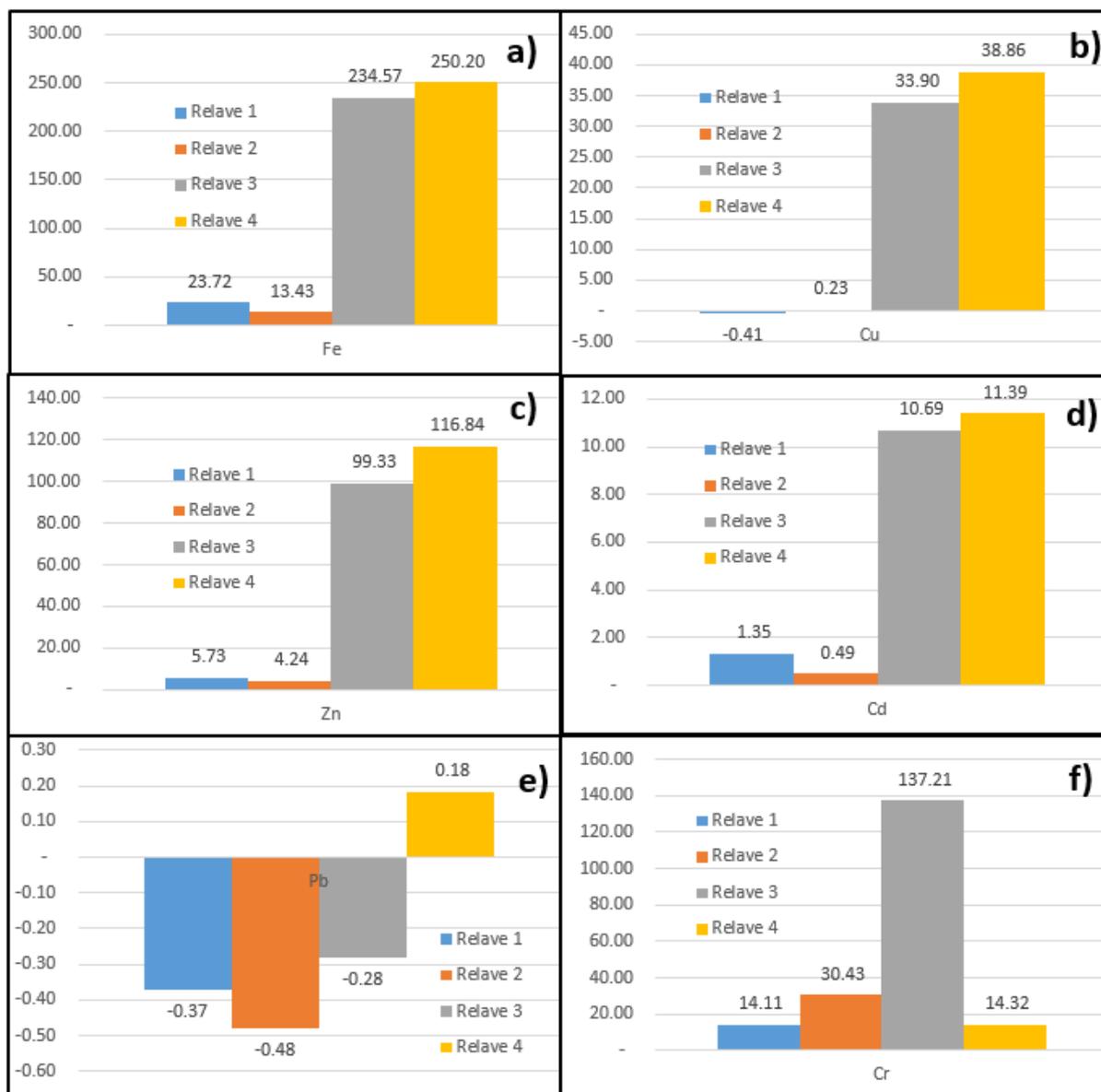


Figura 28 Acumulación de metales pesados en Cortadera sin topsoil: a) Fe, b) Cu, c) Zn, d) Cd, e) Pb y f) Cr.

4.2.1.4. Consideraciones Generales

De manera general, las tres plantas presentan una mejor eficiencia en los relaves 3 y 4, siendo estos los que presentan un pH más ácido. Cabe mencionar que, si bien en la mayoría de los casos se presentaron eficiencias tangibles, se optó por designar y describir a la planta y relave que evidenciaba una mayor remoción del metal a estudiar, tal como se muestra a continuación.

Respecto al hierro, se aprecia que el Ichu es el más eficiente, especialmente en el relave 3 (en base a los resultados de ZI), mientras que, para el zinc, la planta más idónea es la Cortadera, especialmente para el relave 4. Para el cobre, se observa que la mayor acumulación se da con la planta Ichu (ZII) para el relave 3 y 4; sin embargo, tanto para el Ichu (ZI) y Cortadera, los valores aproximados oscilaban entre 20 y 40 veces para los mismos relaves. Respecto al cadmio, tanto el Ichu (ZII) como la Cortadera presentaban valores similares de aproximadamente 11 veces de eficiencia en los relaves 3 y 4, seguidos por valores cercanos de 8 veces para el Ichu (ZI). En cuanto al plomo, se apreciaron valores favorables para el Ichu (ZII), mientras que para el Ichu (ZI), a pesar de que en el relave 4 se obtuvo una eficiencia mayor de 3.54 veces, en los demás relaves se obtuvieron recuperaciones pequeñas y una negativa en el relave 3, y el mismo comportamiento negativo sucede para la Cortadera. Para el cromo también se evidenció valores negativos de eficiencia para el Ichu de ambas zonas, exceptuando por el relave 3 del de la Zona I que recuperó 0.84 veces. No obstante, para la Cortadera, todos los relaves presentaron valores favorables, y de manera significativa el relave 3.

En general, se concluye que para el experimento sin *topsoil*, el Ichu (especialmente ZI) es una planta preferente para el hierro. Asimismo, el plomo, es recuperado por esta planta, en mayor cantidad que las otras, lo cual se observa en el relave 4. Igualmente, en base a los resultados del Ichu ZII, esta planta es también recomendable para la eficiencia del cobre. La Cortadera es recomendable para la eficiencia del zinc, cadmio y cromo, siendo este último el que solo se recuperó en esta planta. Igualmente, es importante resaltar que cuando la acidez aumenta, las plantas presentan mayores capacidades para absorber mayores concentraciones de metal.

De igual manera, los resultados encontrados sobre la afinidad de los metales en las plantas pueden permitir obtener conclusiones generales sobre su comportamiento. En general, se puede observar que el hierro presenta la mayor absorción, seguida generalmente por el Zn y Cu, y

finalmente el Pb o Cd, en donde los últimos dos metales dependen de la especie vegetal. Estos resultados son similares a otros estudios en donde se usaban plantas para tratamientos pasivos y Fitorremediación. Por ejemplo, para trabajos de humedales, se encontró que el *Phragmites Australis* y *Typha latifolia* absorbían grandes cantidades de Fe, seguido por el Zn y finalmente el Pb o Cu (Bonanno, G., & Lo Giudice, R., 2010; Kumari, M., & Tripathi, B. D., 2015; Mungur, A. S., Shutes, Revitt, & House, 1997). De igual forma, Macheimer y Wildeman (1992) encontraron que existe una absorción más alta de hierro y cobre que de plomo. Con respecto a ensayo en suelos, Tian, D. et al (2009) encontró que las concentraciones en *Koeleria paniculata* y *Elaeocarpus decipens* se presentaban en el orden Zn>Cu>Pb. Por lo tanto, la afinidad encontrada tanto en el Ichu como Cortadera son similares a las vistas en diferentes escenarios. No obstante, la proporción en la que se recupera dependerá para cada caso específico.

4.2.2. Eficiencia en ensayos con *topsoil*

Como se explicó previamente en la tesis, se agregó una fina capa de *topsoil* encima de cada relave, en donde las raíces de las plantas tenían contacto con dicho material y el relave. En tal sentido, se detallará brevemente el comportamiento tras esta variación en el experimento.

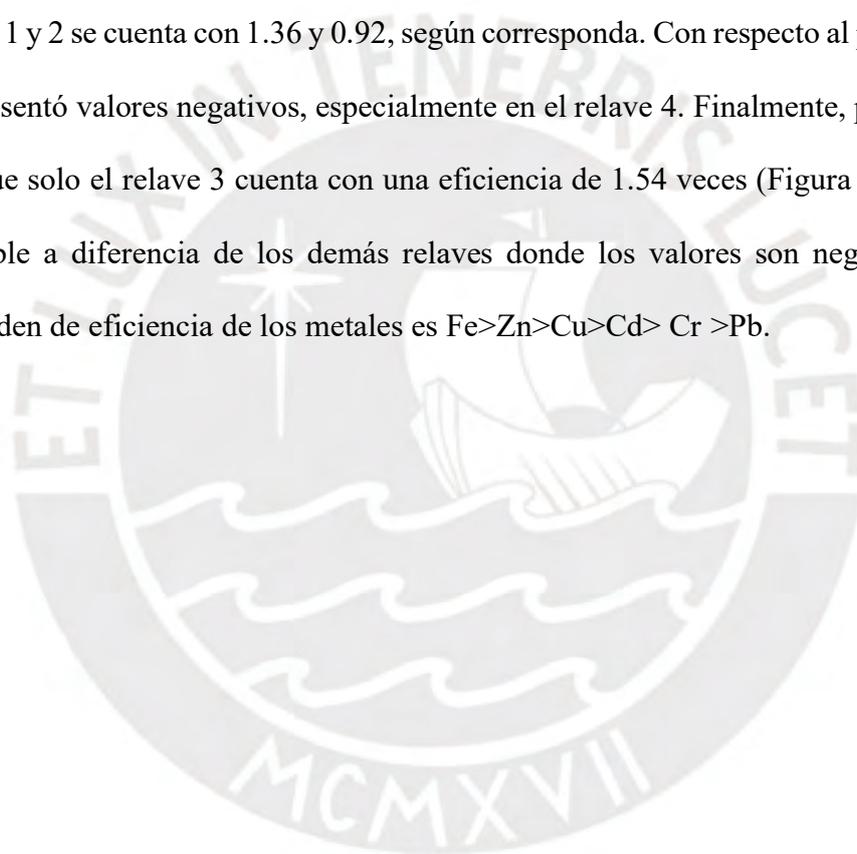
4.2.2.1. Ichu ZI

Los resultados para el Ichu ZI se presentan en la Figura 29. Se observa que la mayor acumulación del hierro se encuentra en los relaves 4 y 3 con 217.02 y 194.18 veces la concentración inicial, siendo los relaves que presentan un pH más bajo. También, se cuenta con la recuperación de los relaves 1 y 2, cuyos valores son de 20.55 y 21.50, significativamente menores que los otros dos relaves (Figura 29a).

Respecto al cobre (Figura 29b), se observa que el relave 4 es aquel donde la planta tuvo una mayor efectividad con 18.57, mientras que para el relave 3, el valor fue de 10.90, seguido por

los relaves 1 y 2 con 0.98 y 1.04, respectivamente. Para el Zn (Figura 29c), se aprecia que la cantidad es menor en comparación que la del hierro, donde la mayor acumulación de este metal es en el relave 4 con 20.51 veces y en el relave 3 con 17.85, mientras que para los relaves 1 y 2, las cantidades son bajas con 1.19 y 1.14 respectivamente.

En cuanto al cadmio (Figura 29d), las recuperaciones fueron más reducidas a diferencia de los anteriores metales, pero el comportamiento de acumulación es similar, ya que en los relaves 4 y 3 es donde se acumula una mayor concentración siendo 7.96 y 6.32 veces, respectivamente; para el relave 1 y 2 se cuenta con 1.36 y 0.92, según corresponda. Con respecto al plomo (Figura 29e), este presentó valores negativos, especialmente en el relave 4. Finalmente, para el cromo, se observa que solo el relave 3 cuenta con una eficiencia de 1.54 veces (Figura 29f), es decir, es considerable a diferencia de los demás relaves donde los valores son negativos. En tal sentido, el orden de eficiencia de los metales es $Fe > Zn > Cu > Cd > Cr > Pb$.



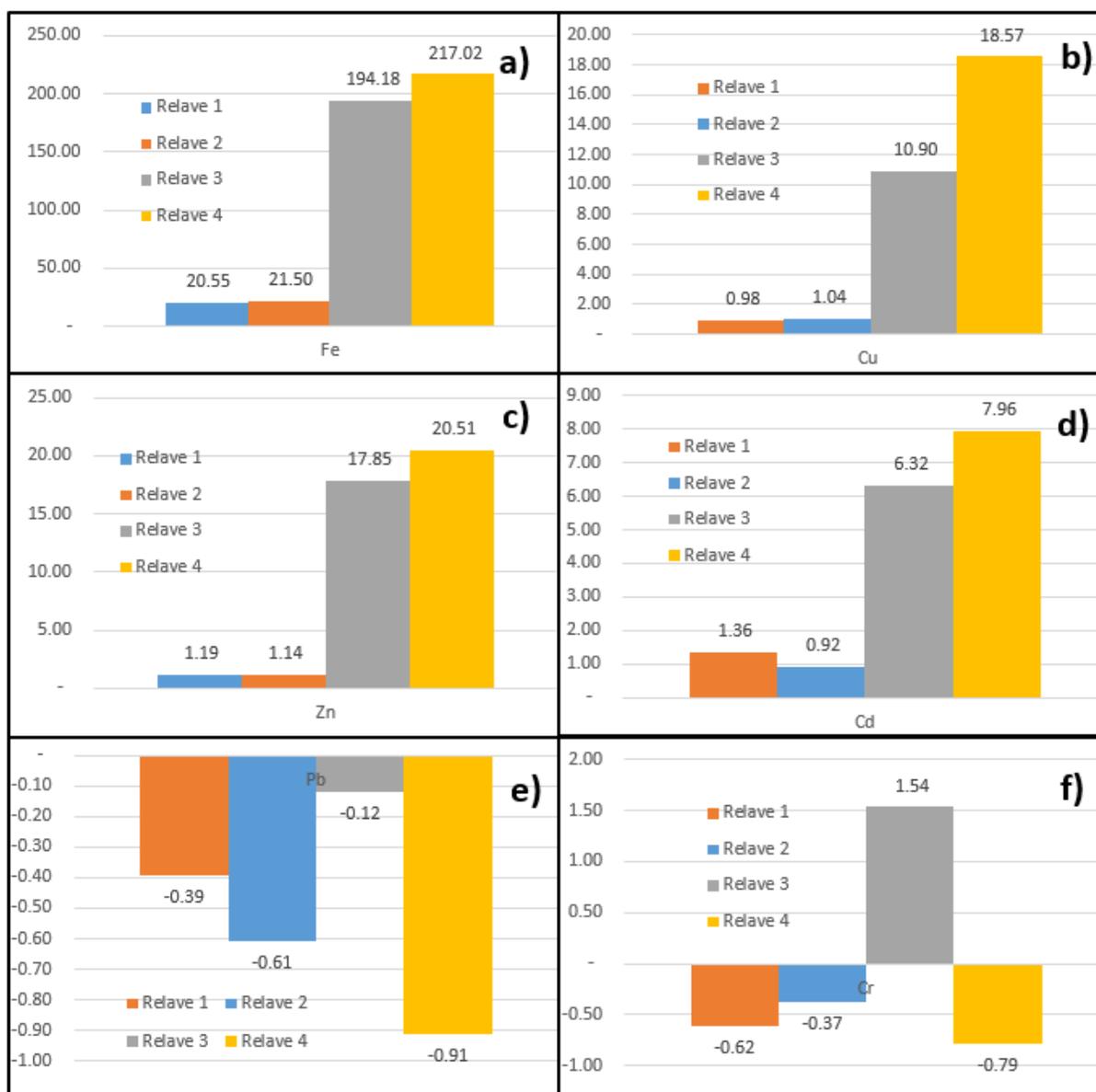


Figura 29 Acumulación de metales pesados en Ichu ZI con topsoil : a) Fe, b) Cu, c) Zn, d) Cd, e) Pb y f) Cr.

4.2.2.2. Ichu ZII

Los resultados para el Ichu ZII se muestran en la Figura 30. Se evidencia un comportamiento similar al del Ichu ZI en el que la mayor concentración absorbida ocurre para el hierro (Figura 30a), en el que tanto en el relave 3 y 4, se acumula una mayor cantidad, siendo estas 158.7 y 136.44, respectivamente, seguido por el relave 1 y 2 con 19.94 y 30.96. Respecto al cobre (Figura 30b), presenta un comportamiento similar en la planta del relave 4, ya que se obtiene

una absorción de 16.50, seguido por el relave 3 con 10.54; para los relaves 1 y 2, se contaron con valores de 0.65 y 0.78 respectivamente. Respecto al Zn (Figura 30c), se aprecia una mayor eficiencia en el relave 3 con 50.56, seguido por el relave 4 con 37.27.

Luego, se puede observar al cadmio, cuyas mayores recuperaciones se presentan en los relaves 3 y 4 con 10.76 y 7.52, respectivamente (Figura 30d), mientras que para los relaves 1 y 2 se tuvieron dígitos de 1.17 y 0.82. Para el caso del plomo y cromo (Figuras 30e y 30f), se aprecian valores negativos, evidenciando que la eficiencia no es buena. En tal sentido, el orden de eficiencia de los metales es $Fe > Zn > Cu > Cd > Pb > Cr$.

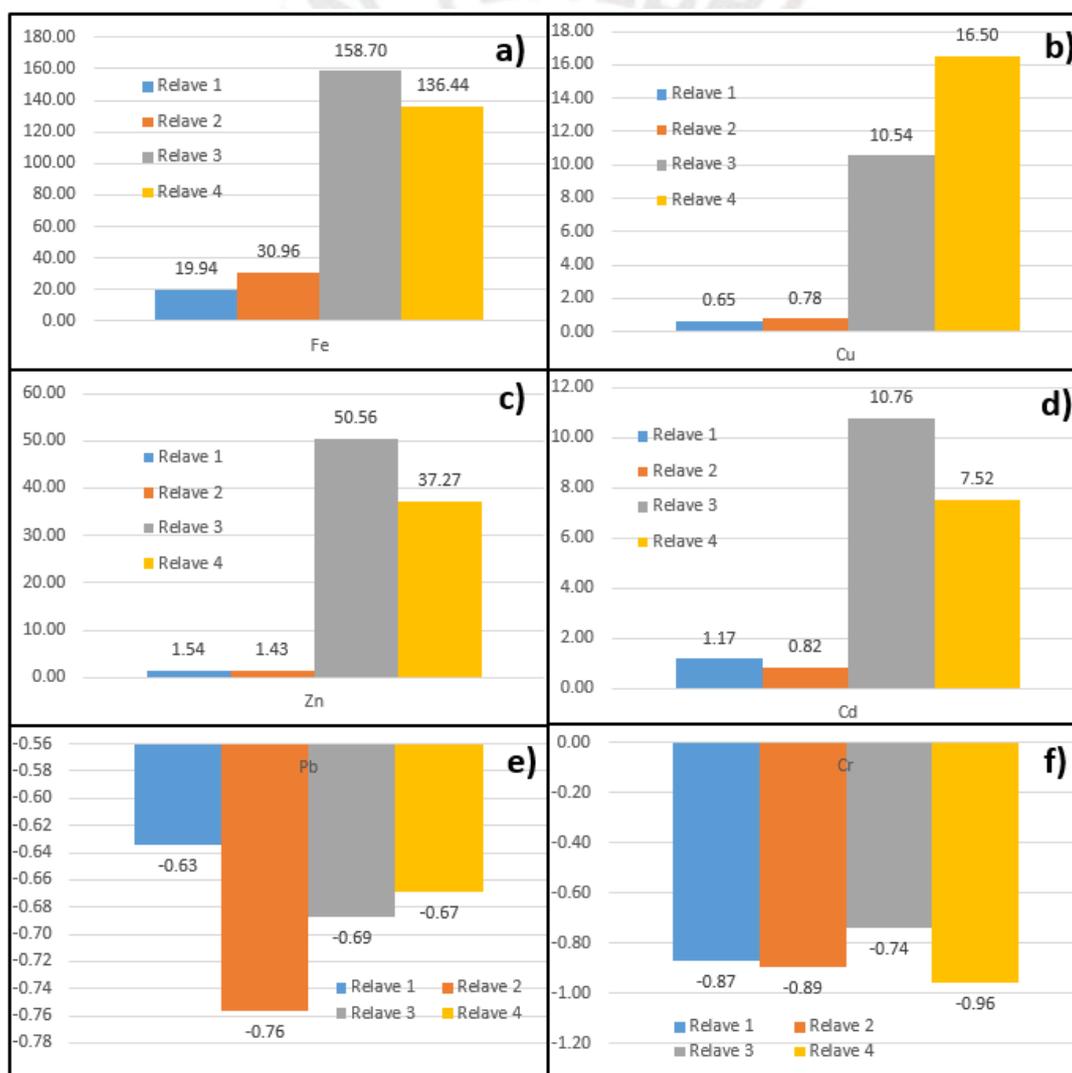


Figura 30 Acumulación de metales pesados en Ichu (ZII) con topsoil: a) Fe, b) Cu, c) Zn, d) Cd, e) Pb y f) Cr.

4.2.2.3. Cortadera

Los resultados para la planta Cortadera se presentan en la Figura 31. Se evidencia que el patrón es el mismo que para las otras plantas, ya que se cuenta con una mayor recuperación del hierro en este caso; para el relave 4 se aprecia una eficiencia de 156.82, seguido por la planta del relave 3 con 107.06 (Figura 31a). También, se evaluó el cobre (Figura 31b), en el que la planta del relave 4 fue la que absorbió más, siendo 14.19 veces la concentración inicial. Luego se cuenta con el zinc (Figura 31c), en el que, de manera análoga al Fe, en el relave 4 y 3 se encuentran los valores más altos con 61.74 y 47.29 veces respectivamente.

Seguidamente, se cuenta con el cadmio (Figura 31d), que, al igual que los otros metales, la mayor eficiencia se da en el relave 4 y 3, pero con valores cercanos de 6.67 y 6.84 veces, respectivamente y en menor medida en los relaves 1 y 2.

Para plomo, similar al Ichu, se aprecia que sus valores son negativos (Figura 31e), es decir, que no hubo una recuperación favorable. Al igual que en el caso que no poseía *topsoil*, la Cortadera también absorbe cromo (Figura 31f), siendo la recuperación más alta en el relave 3 de 37.21; sin embargo, a diferencia de otros relaves, se apreció que tanto en los de 1 y 2, la eficiencia fue cercana al número máximo, con valores de 31.09 y 29.71 respectivamente y en el relave 4, se contó con recuperación de 10.68.

En base a ello, la acumulación de los metales para la Cortadera de mayor a menor cantidad en ppm es Fe>Zn>Cr>Cu>Cd>Pb.

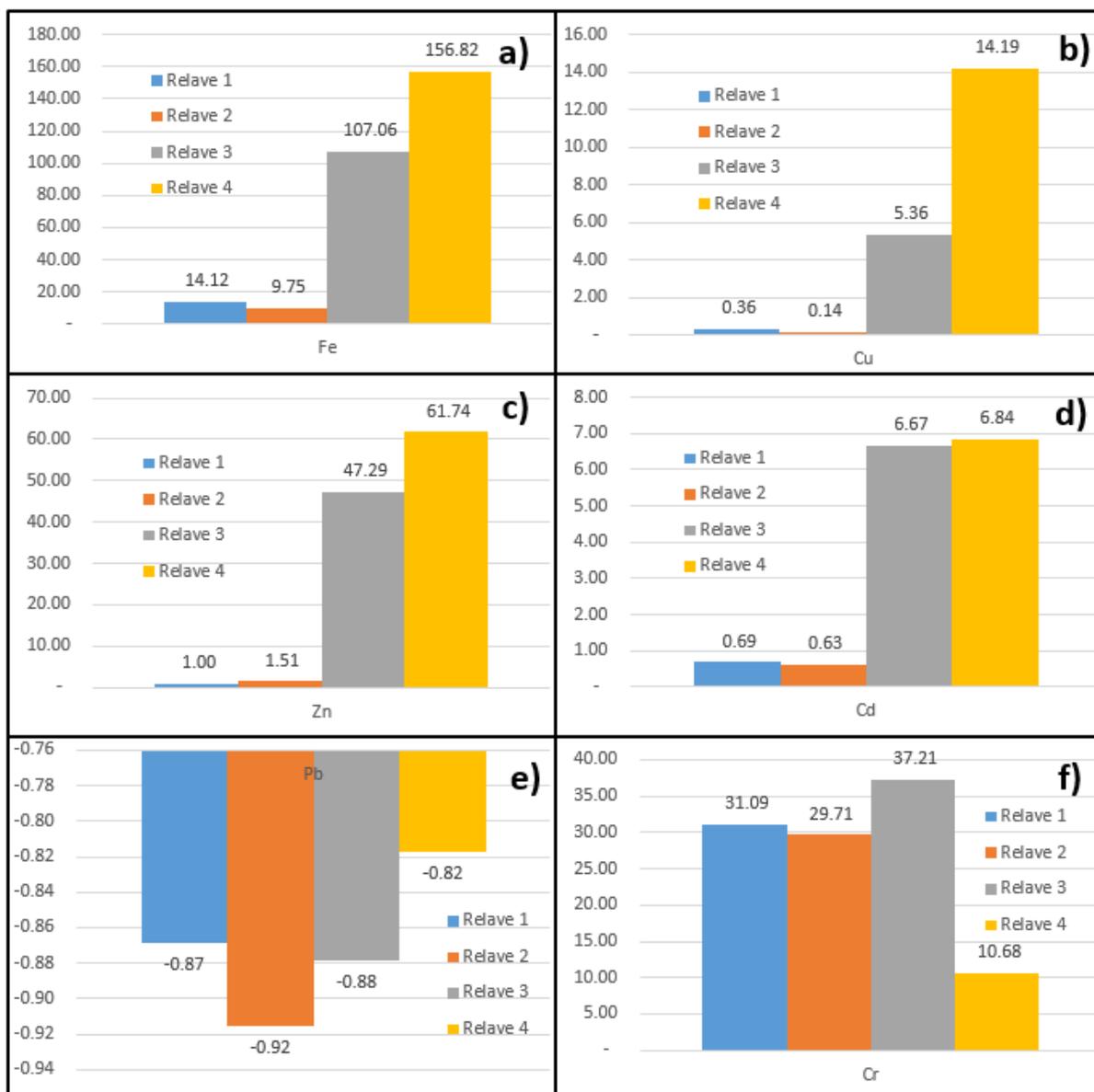


Figura 31 Acumulación de metales pesados en Cortadera con topsoil: a) Fe, b) Cu, c) Zn, d) Cd, e) Pb y f) Cr.

4.2.2.4. Consideraciones Generales

De manera general, las tres plantas presentan una mejor eficiencia en los relaves 3 y 4, siendo estos más ácidos, mientras que la Cortadera para el cromo es el único que presenta una buena eficiencia en todos los relaves en los que fue plantada.

Respecto al hierro, la planta Ichu ZI fue la que presentó una mayor eficiencia, mientras que para el zinc fue la Cortadera, seguida por el Ichu ZII que también presentó valores considerables. Para el cobre, el Ichu ZI resultó propicio para demostrar una buena eficiencia, seguido por el Ichu ZII y Cortadera, con valores similares. Para el cadmio, se aprecia que el Ichu ZII demostró una buena eficiencia, seguido por el Ichu ZI y la Cortadera, cuyos valores son cercanos entre sí. En cuanto al cromo, la Cortadera resultó ser la más eficiente para su recuperación. Finalmente, para el plomo ninguna planta fue propicia para poder recuperar o remover este metal.

En general, se concluye que para el experimento con *topsoil*, el Ichu es una planta preferente para el hierro, cadmio y cobre; la Cortadera, es recomendable para recuperar zinc, cromo, cadmio y cobre.

4.2.3. Diferencias y semejanzas entre plantas sin *topsoil* y con *topsoil*

Las descripciones a continuación, se centrarán en los relaves en los que se obtuvieron una mejor eficiencia, dentro de los cuales, predominan los relaves 3 y 4, los que, como se había mencionado antes, son los que presentan un relave más ácido.

En cuanto al hierro, se aprecia que el Ichu ZII es la planta que acumula más para los relaves sin *topsoil* que para los que cuentan con la capa de *topsoil*, el Ichu ZI es el que lidera en eficiencia; sin embargo, al comparar ambos, se evidencia que el hierro se acumuló más en el primer experimento, es decir, sin *topsoil*. Si bien el zinc presenta una mejor eficiencia para la Cortadera en ambos tipos de experimentos, los relaves sin *topsoil* presentan una mayor eficiencia de manera considerable.

En cuanto al cobre, tanto para los dos experimentos, se aprecia que ambas plantas de Ichu predomina para la eficiencia; sin embargo, se recupera más en los relaves sin *topsoil*, especialmente en la primera planta mencionada. Para el cadmio, se aprecia que, con el *topsoil*,

el Ichu ZII presenta una mejor eficiencia; no obstante, para los relaves sin *topsoil*, tanto dicha planta en mención como la Cortadera evidencian una considerable eficiencia.

El plomo no presenta recuperaciones en los relaves con *topsoil*; sin embargo, en los relaves sin *topsoil*, el Ichu ZII presenta remoción de este metal y una eficiencia considerable. Para el caso del cromo, las cantidades mayores de eficiencia se vieron reflejadas en la Cortadera tenga o no *topsoil*; sin embargo, la mayor recuperación se dio en los relaves sin *topsoil*.

De manera general, se presenta un cuadro resumen en el que se aprecia la mayor eficiencia de remoción para cada metal, según la especie de estudio planta en relaves con o sin *topsoil*.

Tabla 16 *Distribución de mayor eficiencia según el metal y la especie de planta en estudio, para relaves con y sin topsoil.*

		Eficiencia					
Planta		Fe	Zn	Cu	Cd	Cr	Pb
Sin Topsoil	Ichu ZI	X					
	Ichu ZII			X	X		X
	Cortadera		X		X	X	
Con Topsoil	Ichu ZI	X		X			
	Ichu ZII		X	X	X		
	Cortadera		X	X	X	X	

Para fines prácticos en la siguiente sección no se evaluará al cromo, ya que la eficiencia solo fue visible en la cortadera de los relaves que no tuvieron la capa de *topsoil*.

4.3. Distribución de metales según morfología de la planta

Un aspecto importante a considerar dentro del contexto de la Fitorremediación es la distribución de concentraciones que existe en las partes de cada una de las especies vegetales. Tal como se explicó anteriormente en el capítulo 2, la relación de concentraciones de las partes aéreas, raíces y del suelo permite visibilizar la potencialidad que presentan las plantas para

formar parte de Fitorremediación. Dentro de los parámetros se consideran los tres descritos previamente: Factor de Translocación, Factor de Bioconcentración y Bioacumulación. Se realizará para ello la comparación de los factores en las tres especies vegetales estudiadas, para analizar su comportamiento, en conjunto, ante las características propias de cada relave. Asimismo, los elementos que serán considerados en el análisis son los metales pesados comúnmente encontrados en suelos contaminados o pasivos: Fe, Cu, Pb, Zn y Cd. Estos criterios serán descritos a continuación para cada uno de ellos.

4.3.1. Factor de Translocación

Para el cálculo del Factor de Translocación, es importante entender la distribución de los metales que se presenta tanto en la raíz como en las partes aéreas de las plantas. Esto se explicará a través de gráficos que compararán las proporciones observadas tanto en el Ichu como en la Cortadera. Para ello, se obtendrán observaciones para cada uno de los metales pesados considerados previamente.

4.3.1.1. Cobre (Cu)

Para el caso del cobre en la Figura 32 se puede observar diferencias significativas en el comportamiento de las especies vegetales, según la presencia de los cuatro diferentes relaves analizados.

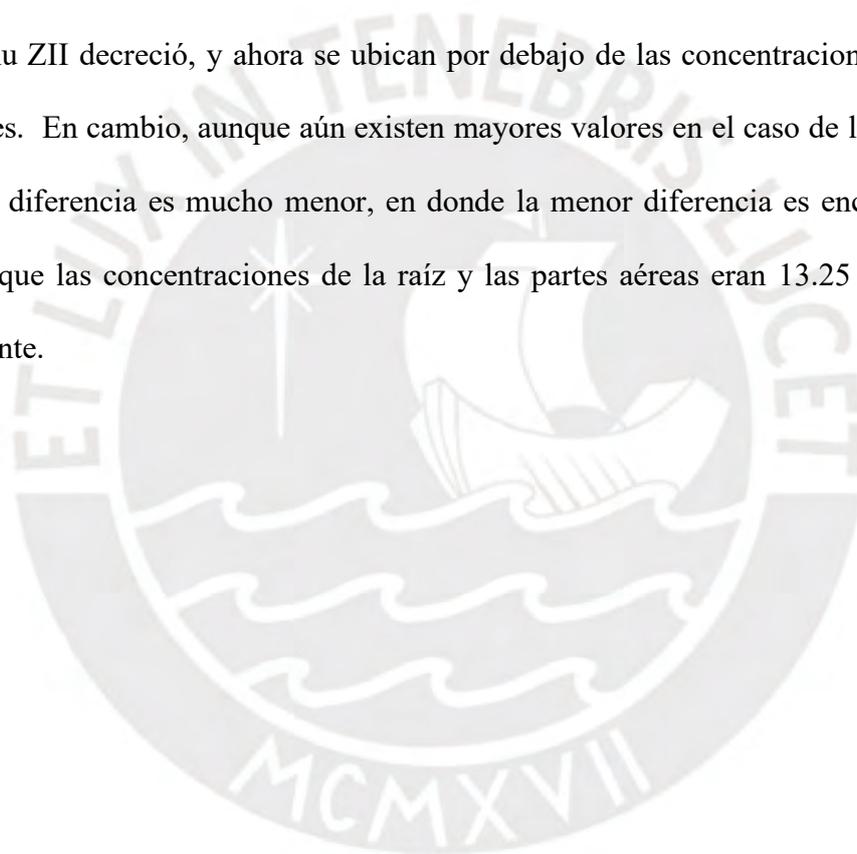
En primer lugar, se analizarán las proporciones de concentración encontradas en los relaves 1 y 2 (Figuras 32a y 32b) que no poseían la capa de *topsoil* adicional.

En base a estos gráficos, se puede apreciar que, en las muestras de Ichu de ambas zonas (ZI y ZII), la concentración obtenida en las partes aéreas es mayor que en la raíz. Aunque en todos los relaves se ve este comportamiento, la raíz supera al tallo del Ichu ZI en el Relave 1, porque estos poseen 0.51 y 0.56 ppm, respectivamente. En el caso de la Cortadera, se puede ver que las mayores concentraciones se encuentran en la raíz de la misma. La mayor diferencia relativa

en este caso se dio nuevamente en el Relave 1, ya que en la raíz se obtuvo 0.32 ppm y en la parte aérea 0.107 ppm.

A pesar de que una mayor asimilación en la parte aérea fue observada por el Ichu en los dos primeros relaves, este comportamiento cambia drásticamente en el caso de los Relaves 3 y 4. Las Figuras 32c y 32d presentan las concentraciones obtenidas para los dos relaves mencionados anteriormente, los cuales no poseían *topsoil*.

En estos casos se puede resaltar que la capacidad de absorción que presentaba el tallo en el Ichu ZI e Ichu ZII decreció, y ahora se ubican por debajo de las concentraciones registradas para sus raíces. En cambio, aunque aún existen mayores valores en el caso de las raíces de la Cortadera, la diferencia es mucho menor, en donde la menor diferencia es encontrada en el Relave 3 ya que las concentraciones de la raíz y las partes aéreas eran 13.25 y 12.09 ppm, respectivamente.



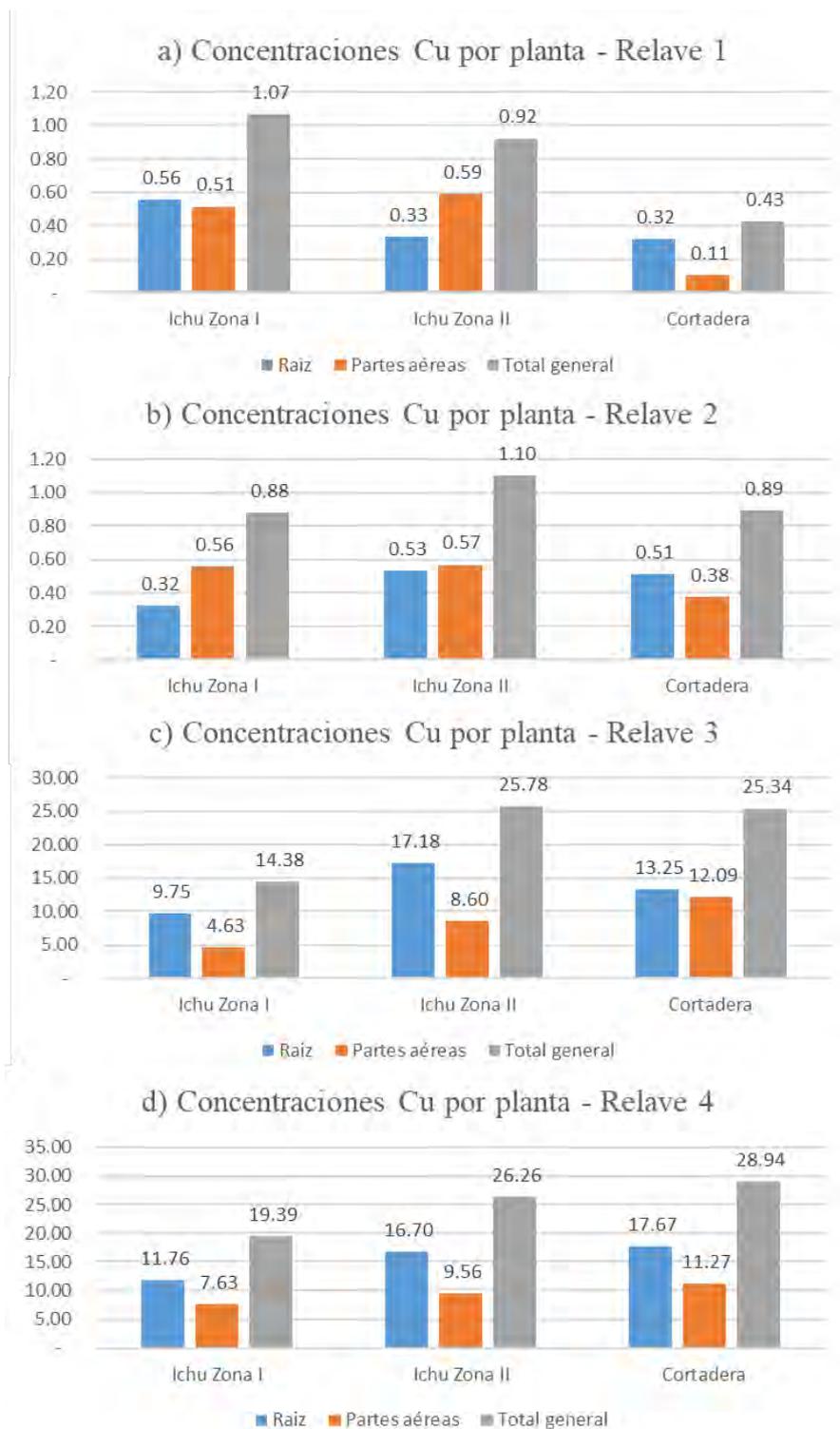


Figura 32 Concentraciones de Cu por parte de planta sin *topsoil*: a) Relave 1, b) Relave 2, c) Relave 3 y d) Relave 4.

En comparación a las muestras que poseían *topsoil* (Figura 33), se pudieron encontrar ciertas diferencias en los patrones de absorción del cobre. Los cuadros con los valores obtenidos se pueden apreciar a continuación.

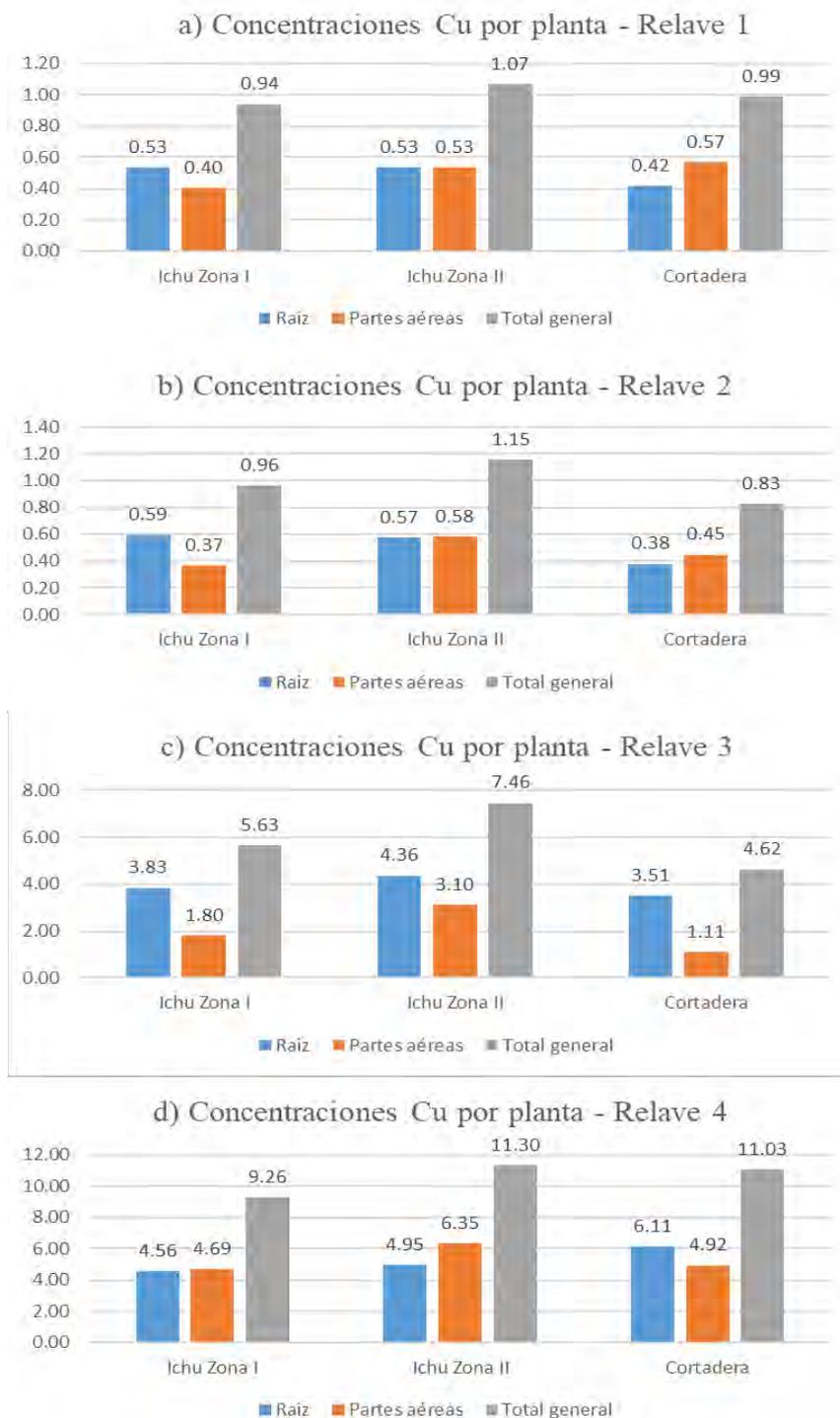


Figura 33 Concentraciones de Cu con *topsoil*: a) Relave 1, b) Relave 2, c) Relave 3 y d) Relave 4.

En general se puede apreciar que las tendencias anteriormente encontradas para los relaves 1 y 2 se mantienen iguales para el caso del Ichu ZII, ya que ligeramente se puede ver una cantidad mayor de concentración en los tallos de la misma. No obstante, la cantidad de metal en el tallo

del Ichu ZI ha disminuido en comparación a la raíz. Sin embargo, en las muestras 3 y 4 se puede ver una disminución de la concentración general en todas las plantas, en relación con las muestras sin *topsoil*. En general, la proporción ahora es mayor en las raíces de las plantas, y estas solo son superadas por la parte aérea en el Ichu de ambas zonas del relave 4.

En base a estas observaciones se pueden obtener los factores de Translocación para cada especie. En este caso, solo se indicarán los resultados obtenidos para las muestras sin *topsoil*, al ser el caso recomendado de remediación en un pasivo ambiental minero.

Tabla 17 *Factores de Translocación para cobre en ensayos sin topsoil.*

	Raíz	Partes aéreas	TF
Relave 1			
Ichu (ZI)	0.56	0.51	0.92
Ichu (ZII)	0.33	0.59	1.77
Cortadera	0.32	0.11	0.33
Relave 2			
Ichu (ZI)	0.32	0.56	1.73
Ichu (ZII)	0.53	0.57	1.07
Cortadera	0.51	0.38	0.74
Relave 3			
Ichu (ZI)	9.75	4.63	0.48
Ichu (ZII)	17.18	8.60	0.50
Cortadera	13.25	12.09	0.91
Relave 4			
Ichu (ZI)	11.76	7.63	0.65
Ichu (ZII)	16.7	9.56	0.57
Cortadera	17.67	11.27	0.64

En estos suelos contaminados, se puede observar que existen factores de Translocación más altos para el Ichu, de las dos zonas los cuales superan el valor de 1 en la mayoría de los casos (0.92 y 1.77 en el caso del relave 1, y 1.73 y 1.07 en el caso del relave 2). Por lo tanto, en estas condiciones, las partes aéreas de esta planta llega a absorber más que la raíz, y se podría denominar Hiperacumuladora de cobre.

En cambio, se puede observar que en condiciones más ácidas, presentadas en los relaves 3 y 4, aunque las concentraciones generales registradas aumentan, el Factor de translocación del Ichu disminuye a menos de 1. Esto puede asemejarse a la tendencia encontrada por Jara-Peña, E. (2017) en el análisis de Fitorremediación que realizó en humedales, ya que se veía que en el tratamiento de cobre con *Calamagrostis rigida* y *Myriophyllum quitense*, en el ambiente ácido en el que se realizaba la evaluación, el cobre se acumulaba principalmente en las raíces de estas especies. Sin embargo, en la Cortadera se aprecia un aumento de este factor, pero no llega a superar el valor límite para que sea considerada Hiperacumuladora (0.91 y 0.64 para los relaves 3 y 4, respectivamente).

4.3.1.2. Hierro (Fe)

Se describirá nuevamente los resultados obtenidos en las muestras que no poseían *topsoil* (Figura 34). En los relaves 1 y 2, se pueden observar los resultados de todas las especies vegetales en las Figuras 34a y 34b.

En este caso se puede observar que existe mayor cantidad de metal en las raíces del Ichu de ambas zonas, en el relave 1, y una ligera mayor absorción en las partes aéreas de esta planta en el relave 2. En estas dos plantas, en el relave anterior, se puede apreciar una concentración del Ichu ZI y ZII en las partes aéreas de 332.5 y 1333.75 ppm, respectivamente, las cuales son mayores a los valores de 210 y 1080 ppm registrados en la raíz.

Para los casos obtenidos en los relaves 3 y 4 se puede ver una distribución similar en la morfología de las especies, tal como se refleja en las Figuras 34c y 34d. Teniendo en cuenta estos gráficos, se puede observar que la mayor proporción aún puede observarse en las raíces de las especies vegetales. Sin embargo, es importante observar que existe una disminución de la diferencia relativa entre los valores de la parte aérea y de la raíz para la Cortadera. Para esta

planta, en el caso del relave 3, se puede notar que los valores de la raíz y tallo son 9730.61 y 8923.451 ppm, respectivamente; en el relave 4, estos valores son 10550.375 y 9341.125 ppm.

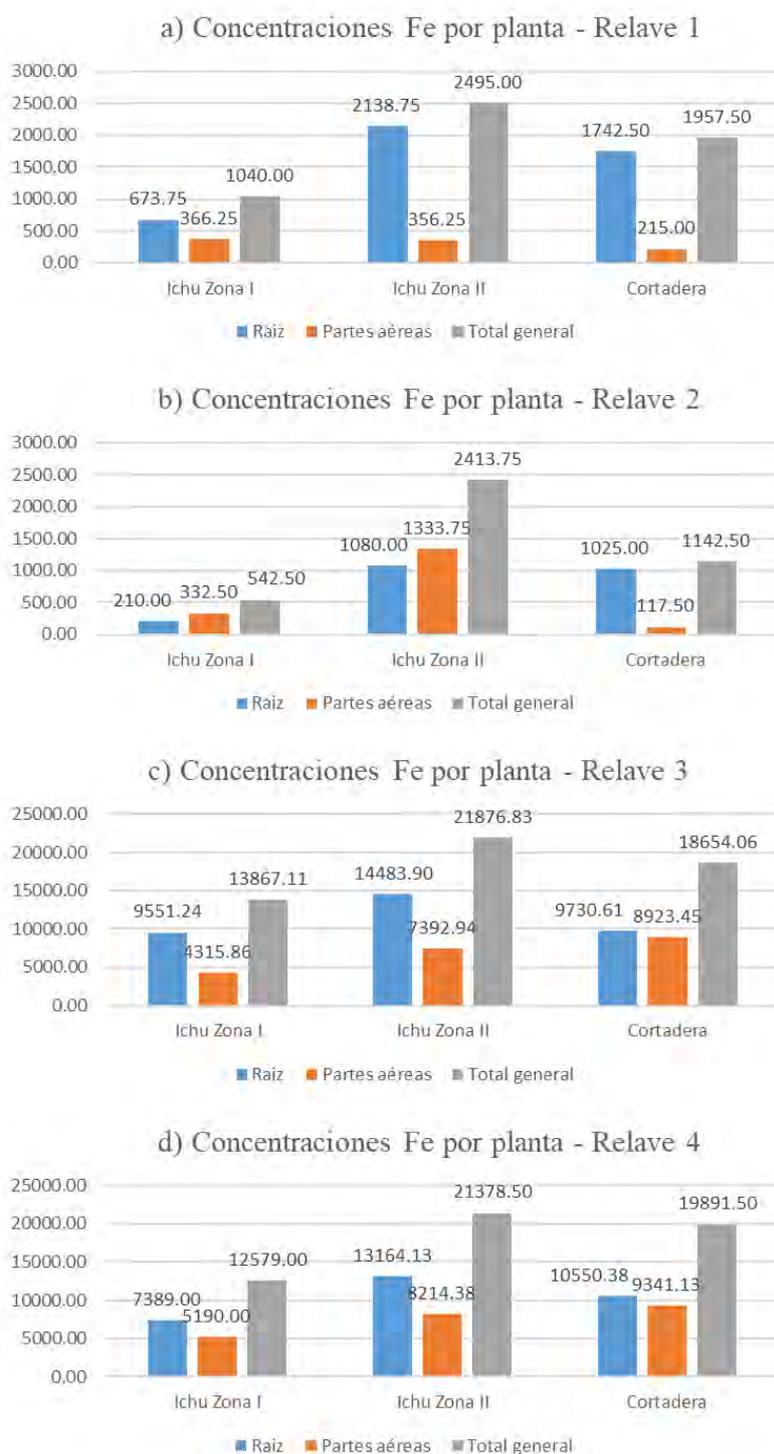


Figura 34 Concentraciones de Fe sin *topsoil*: a) Relave 1, b) Relave 2, c) Relave 3 y d) Relave 4.

De igual forma, se pueden comparar los resultados obtenidos en los relaves con la presencia de *topsoil* (Figura 35). Los siguientes gráficos muestran estas concentraciones.

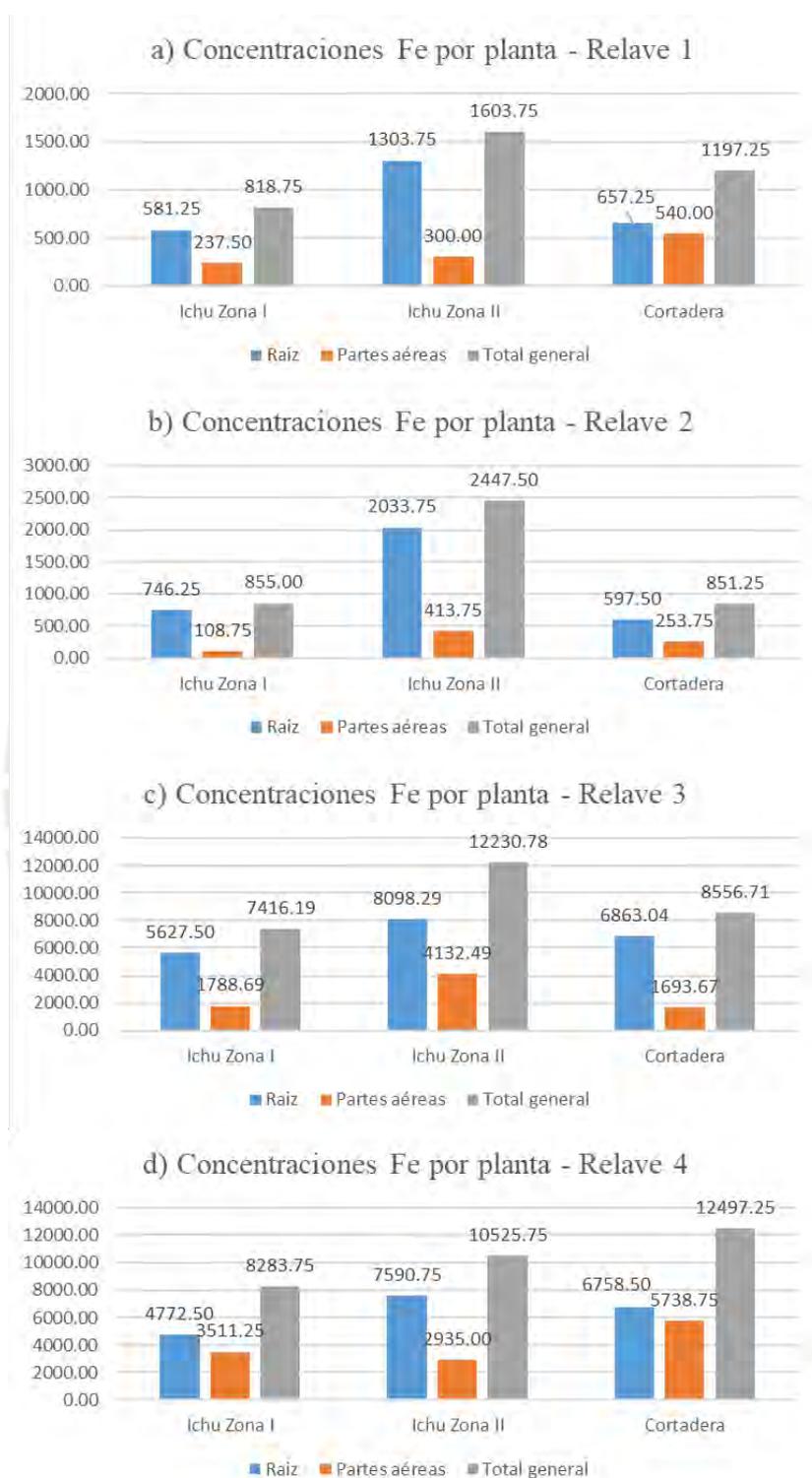


Figura 35 Concentraciones de Fe con *topsoil*: a) Relave 1, b) Relave 2, c) Relave 3 y d) Relave 4.

En base a estos resultados se puede ver que todas las especies y en todos los relaves, la cantidad de hierro en la raíz es mucho mayor que en la parte aérea. El resumen de los factores de Translocación, bajo una condición sin *topsoil*, son observados en el siguiente cuadro resumen.

Tabla 18 *Factores de translocación para hierro en ensayos sin topsoil.*

	Raíz	Partes aéreas	TF
Relave 1			
Ichu (ZI)	673.75	366.25	0.54
Ichu (ZII)	2138.75	356.25	0.17
Cortadera	1742.5	215	0.12
Relave 2			
Ichu (ZI)	210	332.50	1.58
Ichu (ZII)	1080	1333.75	1.23
Cortadera	1025	117.50	0.11
Relave 3			
Ichu (ZI)	9551.24	4315.86	0.45
Ichu (ZII)	14483.90	7392.94	0.51
Cortadera	9730.61	8923.45	0.92
Relave 4			
Ichu (ZI)	7389	5190	0.70
Ichu (ZII)	13164.13	8214.38	0.62
Cortadera	10550.38	9341.13	0.89

Por lo tanto, se puede concluir, en el caso específico del hierro, que, tanto en condiciones básicas como ácidas, el Ichu y Cortadera no tienden a presentar Factores de translocación mayores a 1, a excepción de lo encontrado en el Relave 2 para la primera especie. Los resultados encontrados sobre una mayor absorción en la raíz por parte de plantas andinas son encontrados también por Chang Kee et al (2017). En este análisis, se indica que *Stipa Ichu* y la *Cortaderia jubata* presentan características más de Fitoestabilización para este metal. Por lo tanto, en general, el hierro es principalmente absorbido en la raíz de las plantas estudiadas, porque es donde la mayor cantidad de este elemento fue encontrado.

4.3.1.3. Plomo (Pb)

En el caso de plomo se pueden observar diferencias entre las características de concentración encontradas entre el Ichu y Cortadera (Figura 36). En primer lugar, se describirá los resultados obtenidos en las muestras más básicas: el relave 1 y 2 (Figuras 36a y 36b).

Se puede apreciar que existe, en general, mayor absorción en el Ichu que en la Cortadera. A partir de ello, se puede observar que existe una tendencia en la que los tallos de la primera especie mencionada absorban mayor cantidad del metal que en sus respectivas raíces. La más clara diferencia relativa se da en el relave 1 para el Ichu ZII, en el cual se observa que la parte aérea y la raíz poseen concentraciones de 1.31 y 0.5 ppm, respectivamente. No obstante, una excepción en este caso se da de nuevo en el Ichu ZII, en el relave 2. Igualmente, la Cortadera presenta nuevamente mayor cantidad de Pb en la raíz de ambos relaves.

En los relaves 3 y 4 (Figuras 36c y 36d). se pueden ver comportamientos diferentes, especialmente para el caso del Ichu. En este caso, se puede observar que en condiciones más ácidas, los Ichu ZI y ZII pierden la capacidad de absorción en el tallo, ya que el metal se concentra principalmente en sus raíces; por ejemplo, los resultados en la raíz y parte aérea del Ichu ZII, en el relave 4, fueron de 2.84 y 0.65 ppm, respectivamente. La Cortadera mantiene su característica usual hasta el momento, en la cual la concentración de la raíz es predominante.

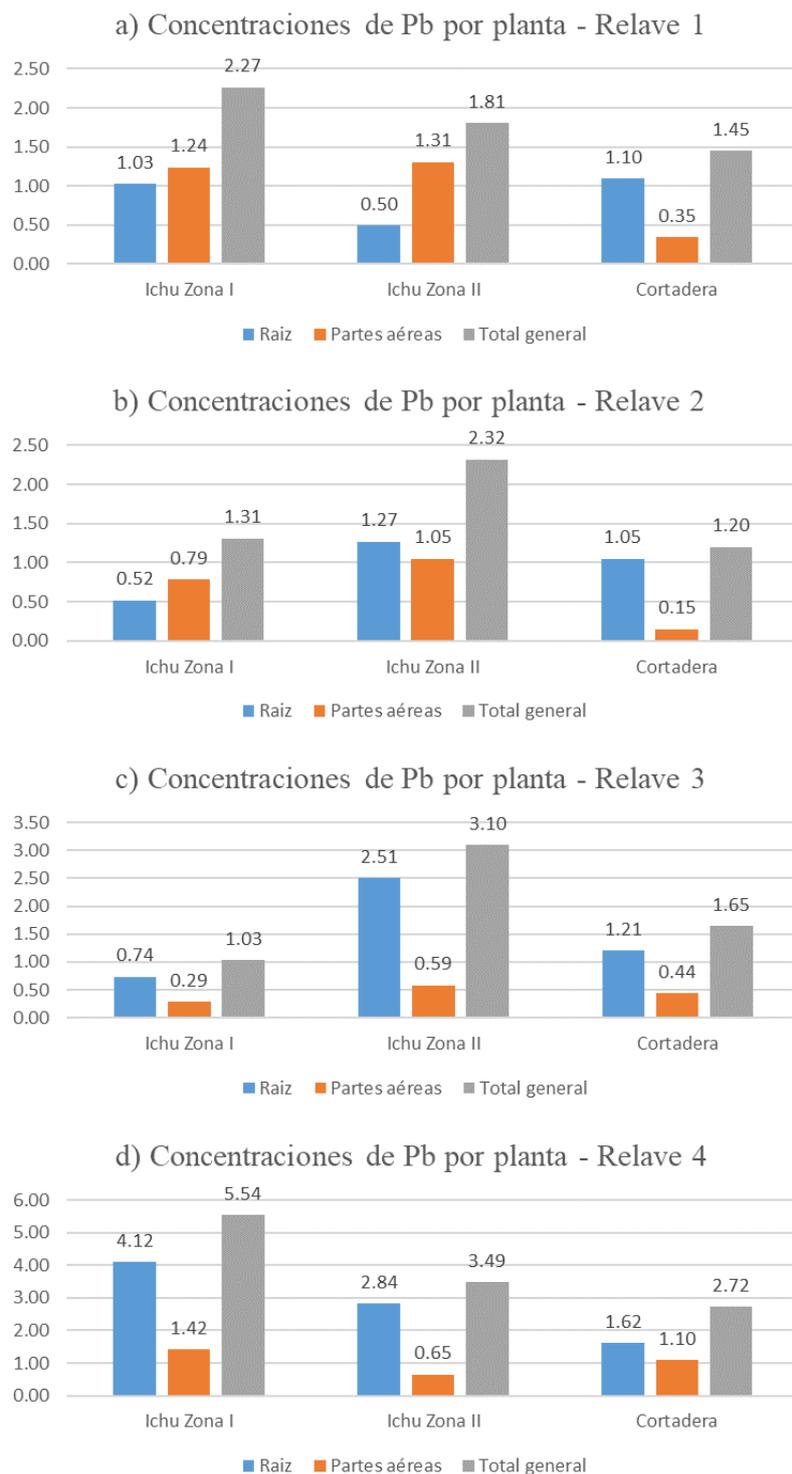


Figura 36 Concentraciones de Pb sin *topsoil*: a) Relave 1, b) Relave 2, c) Relave 3 y d) Relave 4.

Para los casos en donde se depositaron *topsoil* (Figura 37), se encontraron las siguientes proporciones de concentración.

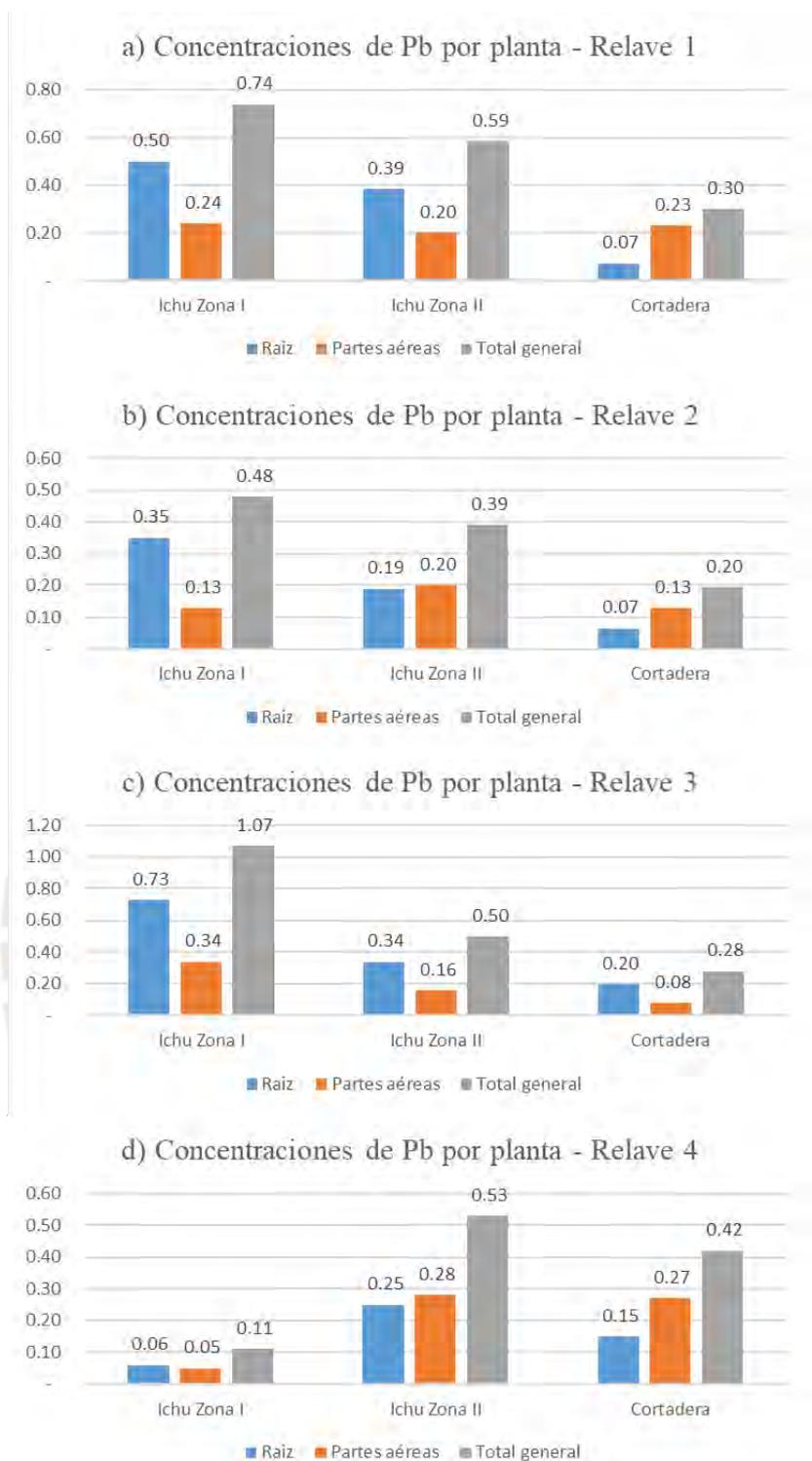


Figura 37 Concentraciones de Pb con *topsoil*: a) Relave 1, b) Relave 2, c) Relave 3 y d) Relave 4.

En este caso, las concentraciones generales bajan para todas las plantas. Esta tendencia es observada nuevamente para este elemento como en los anteriores. Adicional a este efecto, se puede observar que la distribución de concentraciones también varía. En general, las raíces

contienen el mayor porcentaje de plomo en los 4 relaves y en las especies vegetales, a excepción del Ichu ZII y Cortadera ubicadas en el relave 4.

En base a las concentraciones y proporciones observadas en las muestras sin *topsoil*, se puede obtener los factores de translocación para el plomo, los cuales se ven en la tabla 19.

Tabla 19 *Factores de translocación para plomo en ensayos sin topsoil.*

	Raiz	Partes aéreas	TF
Relave 1			
Ichu (ZI)	1.03	1.24	1.21
Ichu (ZII)	0.5	1.31	2.62
Cortadera	1.1	0.35	0.32
Relave 2			
Ichu (ZI)	0.52	0.79	1.52
Ichu (ZII)	1.27	1.05	0.83
Cortadera	1.05	0.15	0.14
Relave 3			
Ichu (ZI)	0.74	0.29	0.39
Ichu (ZII)	2.51	0.59	0.23
Cortadera	1.21	0.44	0.36
Relave 4			
Ichu (ZI)	4.12	1.42	0.34
Ichu (ZII)	2.84	0.65	0.23
Cortadera	1.62	1.1	0.68

Con los factores observados, se resaltan ciertas conclusiones que tienen similitud con previas vistas en otros metales. En esta ocasión, nuevamente se presenta factores mayores a 1 en la mayoría de los casos para el Ichu, siendo el mayor valor encontrado en el Ichu ZII del relave 2 (2.62). Por lo tanto, esta especie vegetal tiende a ser hiperacumuladora de plomo en ambientes más básicos. En el caso de los relaves 3 y 4, los cuales son más ácidos, los factores de ninguna planta superan el valor mínimo para ser consideradas hiperacumuladoras. El efecto de suelos ácidos en el valor del factor de Translocación también fue estudiado por Jara-Peña et al(2014) en un estudio parecido, ya que las especies que usó, entre ellas las que resaltan el *Solanum nitidum* o *Urtica urens*, acumularon mayor cantidad de plomo en la raíz en un suelo con ph

menor a 7. De igual manera, Suchkova, N., Darakas y Ganoulis (2010) analizan en su estudio con plantas nativas de Ucrania, que la mayor absorción de Pb es en la raíz, lo cual puede ser importante por la inmovilización en el suelo por un largo periodo.

4.3.1.4. Zinc (Zn)

En primer lugar, se analizará los relaves 1 y 2, cuyos resultados se ven a continuación (Figura 38a y 38b). Con respecto a la distribución de los metales según la morfología, se observa que la tendencia es la absorción mayoritaria en las raíces de todas las plantas. Sin embargo, una excepción a este comportamiento se presenta en el Ichu ZI del relave 2, ya que la cantidad de zinc en la parte aérea de la planta es mayor al de la raíz (5.31 y 3.01 ppm, respectivamente).

Los resultados en los relaves 3 y 4 pueden observarse en los gráficos 38c y 38d. En estos casos se denota, además del incremento general de las concentraciones totales, que las raíces contienen la mayor concentración, superando a las concentraciones de la zona aérea hasta por más de 100% (En el Ichu ZII del relave 3).

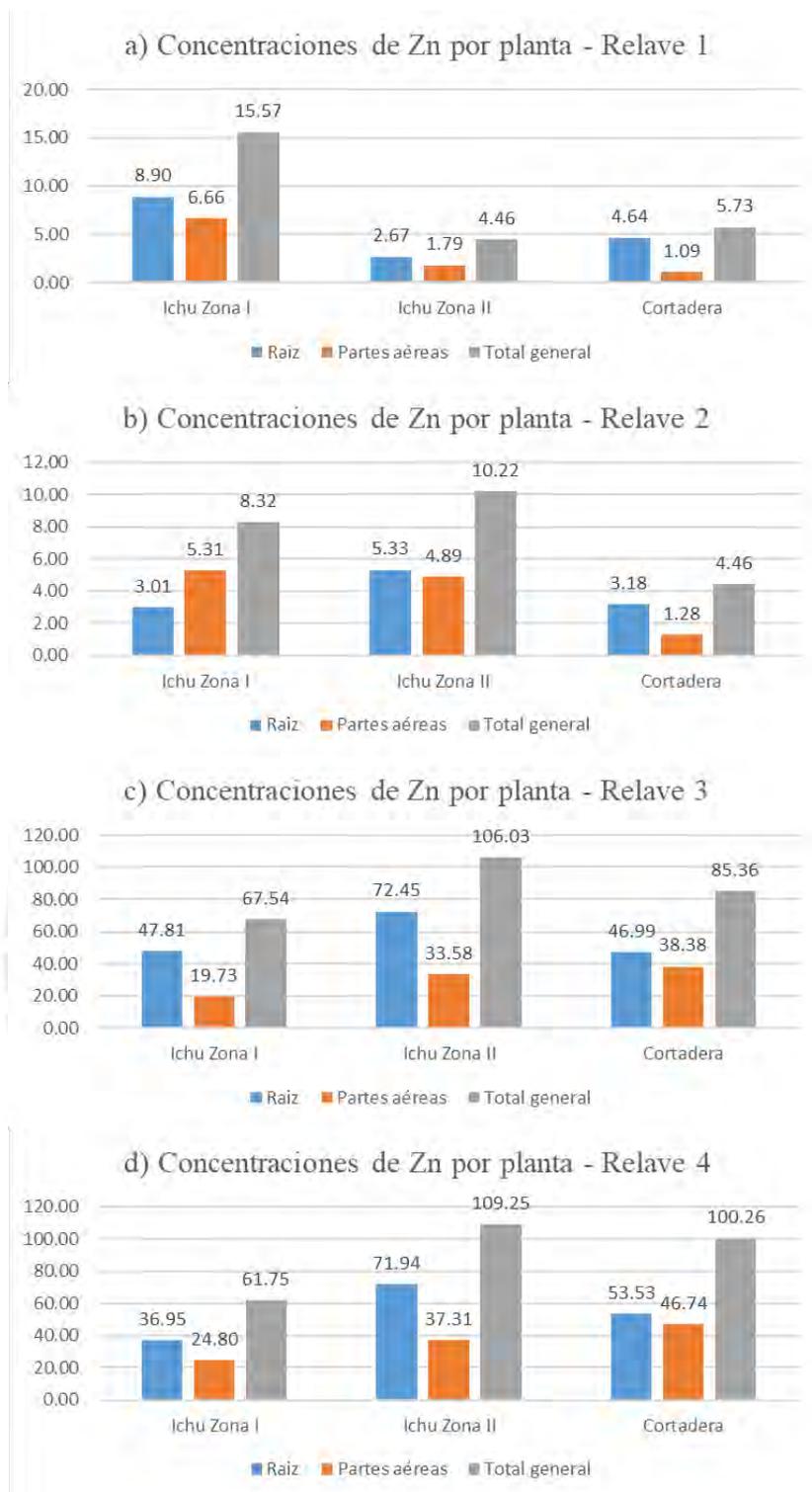


Figura 38 Concentraciones de Zn sin *topsoil*: a) Relave 1, b) Relave 2, c) Relave 3 y d) Relave 4.

En el caso de las muestras con *topsoil* (Figura 39), se pueden ver las siguientes concentraciones en los gráficos mostrados a continuación.

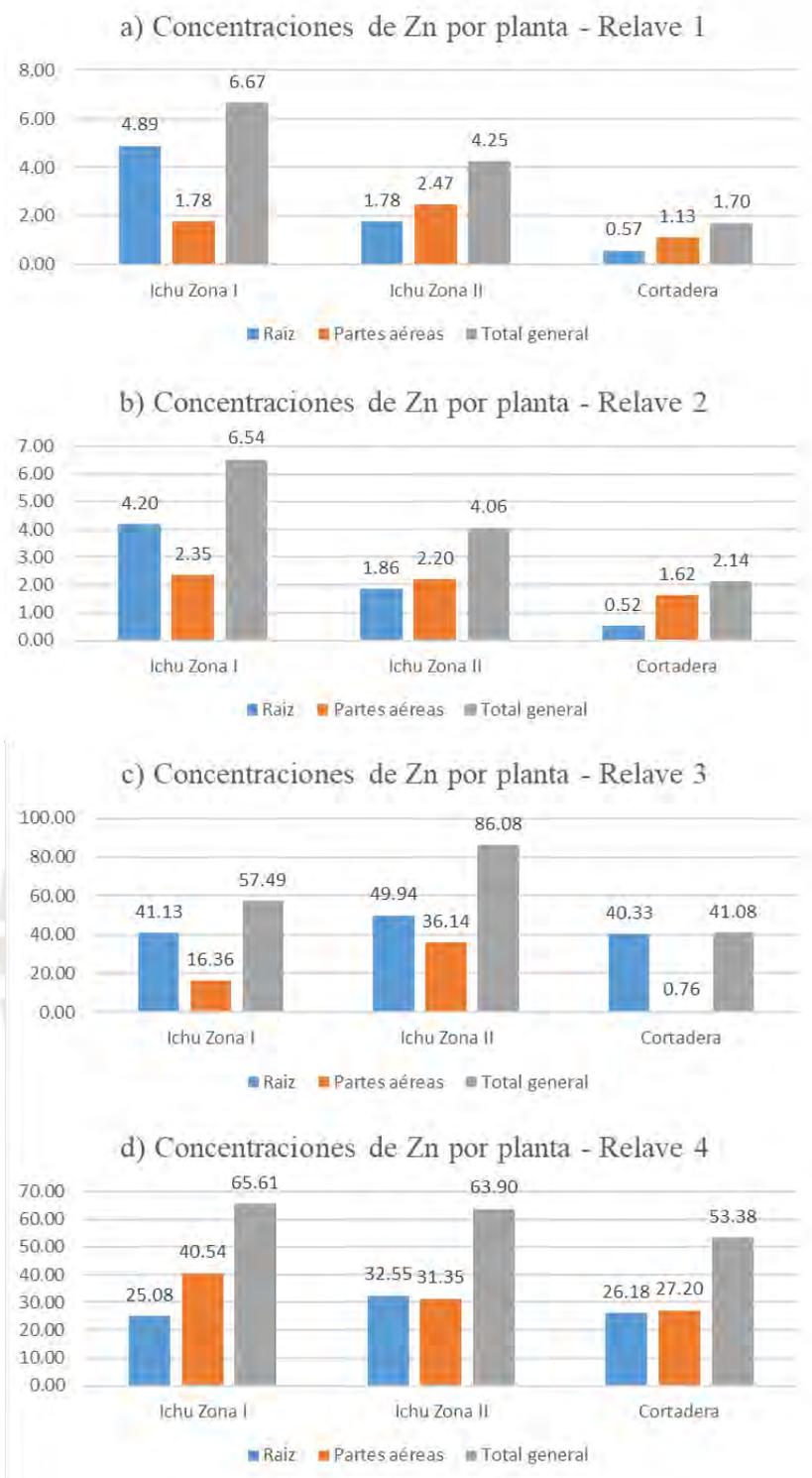


Figura 39 Concentraciones de Zn con *topsoil*: a) Relave 1, b) Relave 2, c) Relave 3 y d) Relave 4.

Se puede resaltar que la capacidad de absorción de las partes aéreas se ven catalizadas con la adición del *topsoil*, ya que puede observarse que existe un incremento en esta parte de la planta en el Ichu ZII del relave 1 (2.47 ppm contra 1.778 ppm de la raíz), Ichu ZII del relave 2 (2.20

ppm contra 1.86 ppm de la raíz), Ichu ZI del relave 4 (40.54 ppm contra 25.08 ppm de raíz) y la Cortadera del mismo relave (27.2 ppm contra 26.18 ppm de la raíz).

A partir de valores encontrados en los relaves sin *topsoil*, se calcularon los factores de Translocación, mostrados en la Tabla 20.

Tabla 20 Factores de translocación para zinc en ensayos sin *topsoil*.

	Raíz	Partes aéreas	TF
Relave 1			
Ichu ZI	8.90	6.66	0.75
Ichu ZII	2.67	1.79	0.67
Cortadera	4.64	1.09	0.23
Relave 2			
Ichu ZI	3.01	5.31	1.77
Ichu ZII	5.33	4.89	0.92
Cortadera	3.18	1.28	0.40
Relave 3			
Ichu ZI	47.81	19.73	0.41
Ichu ZII	72.45	33.58	0.46
Cortadera	46.99	38.38	0.82
Relave 4			
Ichu ZI	36.95	24.8	0.67
Ichu ZII	71.94	37.31	0.52
Cortadera	53.53	46.74	0.87

Se puede ver que en general los factores de Translocación no superan el valor de 1, a excepción del Ichu ZI del relave 2 (1.77 ppm). Los valores más cercanos al límite establecido para considerar la Hiperacumulación, se presentan en el Ichu en ambas zonas de los relaves menos ácidos. No obstante, existen estudios que presentan al *Stipa Ichu* como hiperacumulador de este elemento (Chang Kee et al, 2017). Otros estudios como el de Lago-Vila et al (2019), indican que el Zn se concentra más en la raíz en el análisis que realizó para suelos contaminados con una especie distinta, por lo que podría encontrarse una similitud de comportamiento en otras plantas para el caso de zinc. A pesar de ello, en base a lo encontrado en la presente tesis se podría concluir que las plantas concentran la mayor cantidad de zinc en sus raíces.

4.3.1.5. Cadmio (Cd)

Finalmente, el análisis de las concentraciones observadas en el cadmio, en primer lugar, en los dos primeros relaves, puede verse en las siguientes imágenes (Figura 40).

En base a los gráficos mostrados, se puede apreciar que en el caso del Ichu ZI y ZII, los valores obtenidos para el tallo y raíz tienden a ser cercanos, y en dos ocasiones la concentración de la parte aérea es mayor que el de la raíz. Esto se da en el Ichu ZII del relave 1 (Figura 40a), el cual tiene valores del tallo y raíz de 0.08 y 0.07 ppm, respectivamente; asimismo, se puede apreciar un comportamiento similar en el Ichu ZI del relave 2 (Figura 40b), en donde el tallo posee 0.06 ppm y su raíz 0.04 ppm. Además, en la Cortadera de ambos relaves la concentración de la raíz es mayor que en la del tallo. En los relaves 3 y 4 se pueden ver diferencias en los comportamientos de absorción, tal como se observa en los gráficos 40c y 40d.

En estos ambientes con mayor acidez, se puede apreciar que la capacidad de absorción de las partes aéreas del Ichu de ambas zonas ha decrecido en comparación a sus raíces. Esto es recurrente no solo en este elemento, sino también en los anteriormente observados. Asimismo, se puede apreciar un aumento de la concentración del tallo; no obstante, la superioridad de resultados se refleja en la raíz.

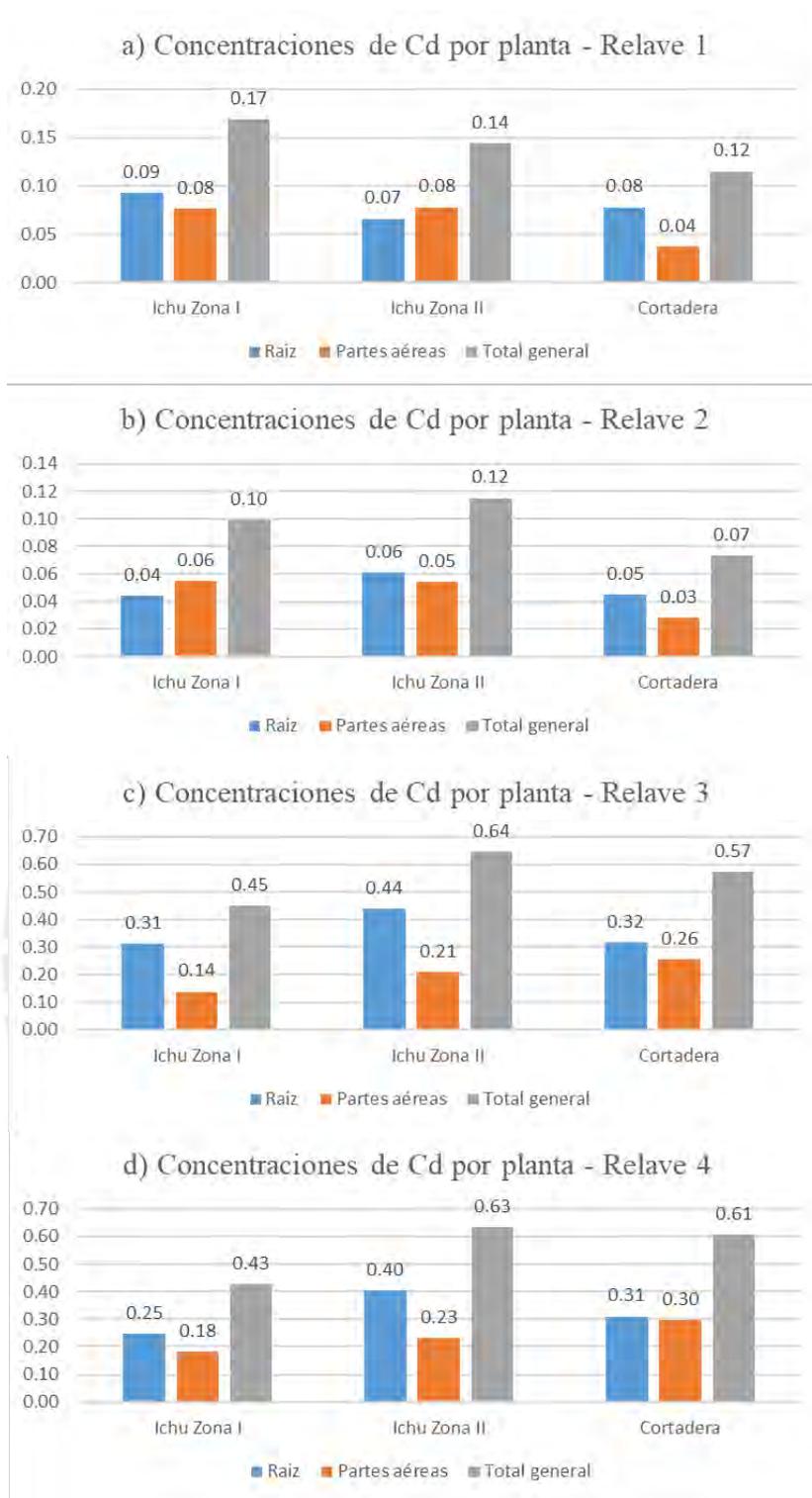


Figura 40 Concentraciones de Cd sin *topsoil*: a) Relave 1, b) Relave 2, c) Relave 3 y d) Relave 4.

En las siguientes imágenes se pueden apreciar los resultados obtenidos para las concentraciones de cadmio con la inclusión de *topsoil* (Figura 41).

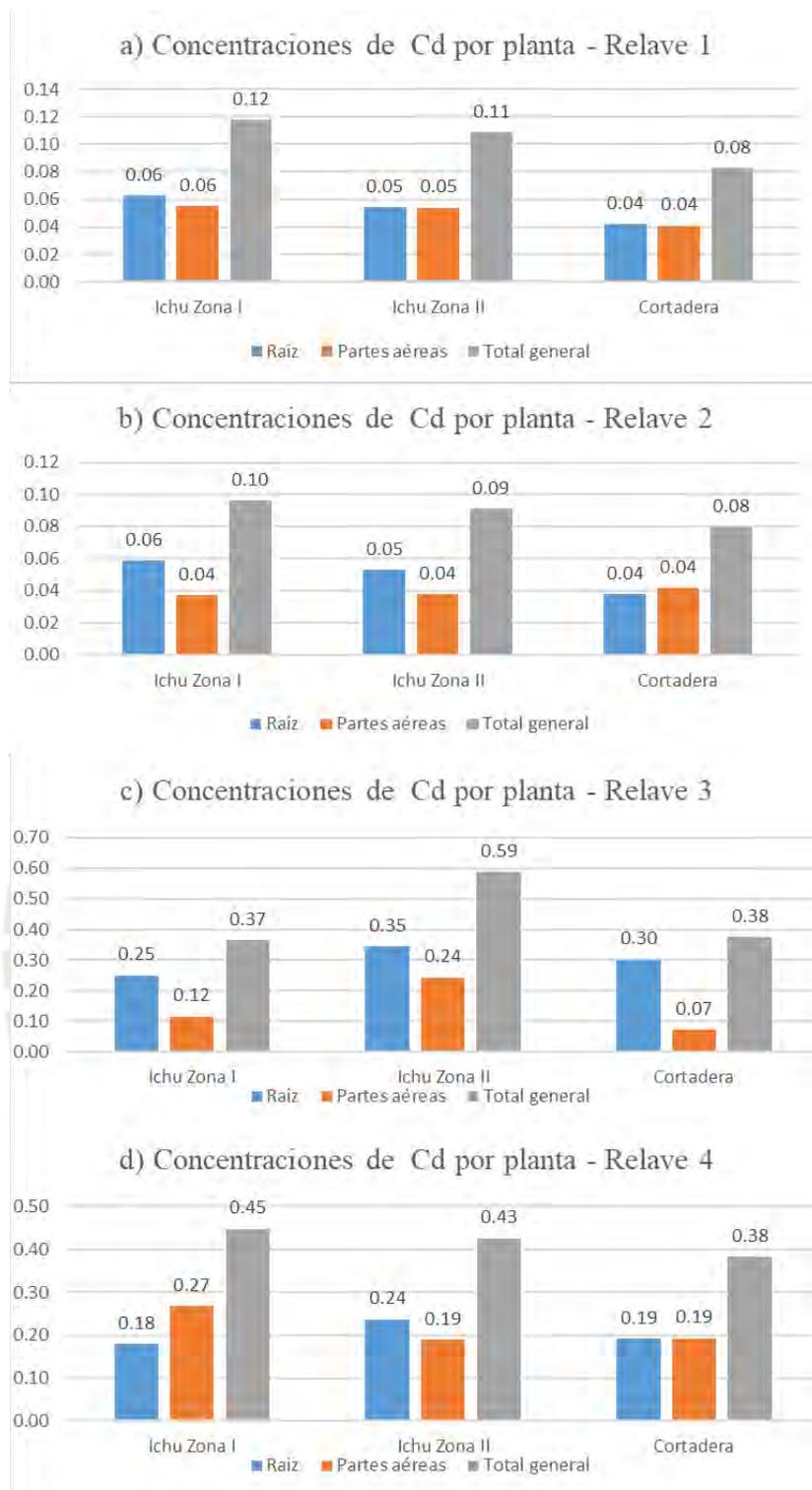


Figura 41 Concentraciones de Cd con *topsoil*: a) Relave 1, b) Relave 2, c) Relave 3 y d) Relave 4.

La inclusión del *topsoil*, además de producir la disminución de presencia de los elementos, produce una variación en el comportamiento de absorción de tallo, ya que esta es, en general, menor a la que se posee en la raíz, a excepción del Ichu ZI en el relave 4.

Junto con estos datos, para los ensayos sin *topsoil*, se calcula los factores de translocación para este elemento en la siguiente tabla.

Tabla 21 *Factores de translocación para cadmio en ensayos sin topsoil.*

	Raíz	Partes aéreas	TF
Relave 1			
Ichu (ZI)	0.09	0.08	0.82
Ichu (ZII)	0.07	0.08	1.18
Cortadera	0.08	0.04	0.47
Relave 2			
Ichu (ZI)	0.04	0.06	1.25
Ichu (ZII)	0.06	0.05	0.89
Cortadera	0.05	0.03	0.62
Relave 3			
Ichu (ZI)	0.31	0.14	0.44
Ichu (ZII)	0.44	0.21	0.48
Cortadera	0.32	0.26	0.81
Relave 4			
Ichu (ZI)	0.25	0.18	0.74
Ichu (ZII)	0.40	0.23	0.57
Cortadera	0.31	0.30	0.96

En conclusión, con respecto a la absorción del cadmio, se puede observar que existen factores de Translocación cercanos o mayores a 1 para el caso de Ichu en las muestras más básicas. Por lo tanto, esta especie vegetal tienen tendencia a ser hiperacumuladora en ambientes relativamente neutros. En contraste, las Cortaderas no presentan gran capacidad de absorción en los tallos en ningún caso, y la mayor cantidad de este elemento se ubica principalmente en las raíces.

En general, se ha observado que existe un cambio de las características de Hiperacumulación para ciertos metales cuando el suelo cambia de condiciones básicas a ácidas. Por ejemplo, Tian, D. et al (2009) analizó ciertas especies para Fitorremediación en un suelo que tenía un pH promedio de 7.49. En este caso, se apreció mayor acumulación de metales en los tallos. Asimismo, se apreció en el estudio de Sharifi, Z. et al (2012) que *Stipa Barbara*, relacionado

al *Stipa Ichu*, era un potencial hiperacumulador de Arsénico; en este caso, se determinó nuevamente que el pH del suelo analizado era de 7.3. Por lo tanto, es probable que la basicidad del suelo expuesto a diferentes especies vegetales afecte la capacidad de Hiperacumulación de algunas especies, como es el caso de Ichu, ya que en ambientes más ácidos la presencia de concentración en la raíz es generalmente predominante.

4.3.2. Factor de Bioconcentración

Los factores de Bioconcentración, los cuales relacionan la concentración de cada metal con la del suelo, se pueden ver a continuación en la siguiente tabla, tanto para las celdas con *topsoil* como sin este material.

Tabla 22 Factores de Bioconcentración.

		BCF					
		Planta	Cu	Fe	Pb	Zn	Cd
Sin Topsoil	Ichu ZI		0.01	0.04	0.00	0.01	0.02
	Ichu ZII		0.01	0.09	0.00	0.01	0.02
	Cortadera		0.01	0.07	0.00	0.01	0.02
Con Topsoil	Ichu ZI		0.01	0.03	0.00	0.00	0.01
	Ichu ZII		0.01	0.06	0.00	0.00	0.02
	Cortadera		0.00	0.04	0.00	0.00	0.01

Se puede apreciar con los valores promedios entre todos los relaves, que la cantidad de concentración de suelo supera por gran cantidad a la de las especies vegetales, ya que todos los valores son muy reducidos. Sin embargo, se puede resaltar que la relación existente entre la concentración de la raíz y del suelo para el caso del hierro (Fe) es un poco mayor que en los demás casos, lo cual también se ve reflejado en los resultados obtenidos con el factor de Translocación. De igual forma, se observan valores por encima de 0.01 en el cadmio (Cd), pero ello es debido a la poca cantidad existente en el relave. Por lo tanto, en base a estos resultados, se puede decir que la cantidad de metal presente en los pasivos era muy grande, y que esta relación es muy sensible a las características y concentraciones iniciales que presenta el suelo

analizado. En este caso, los suelos presentaban gran cantidad de metales, tal como se observó en los resultados de ICP en el punto 3.2.9.

4.3.3. Factor de Bioacumulación

Los factores promedios de Bioacumulación, los cuales relacionan la cantidad de metal en las partes aéreas de la planta y el suelo, se muestran en el la Tabla 23.

Tabla 23 *Factores de Bioacumulación.*

		BAF					
		Planta	Cu	Fe	Pb	Zn	Cd
Sin Topsoil	Ichu ZI	0.01	0.02	0.00	0.00	0.01	
	Ichu ZII	0.01	0.04	0.00	0.00	0.01	
	Cortadera	0.01	0.03	0.00	0.00	0.02	
Con Topsoil	Ichu ZI	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	
	Ichu ZII	0.01	0.02	0.00	0.00	0.01	
	Cortadera	0.01	0.02	0.00	0.00	0.01	

Al igual que los factores de Bioconcentración encontrados previamente, las proporciones con la cantidad de metal de los relaves es muy pequeña, debido a la gran cantidad que poseen en ellos. Es importante recalcar que este factor es muy variable por las condiciones iniciales de los suelos, en las que se presentaba alta concentración de los elementos revisados.

V. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

CONCLUSIONES

- Se evidencia que las especies Ichu y Cortadera presentan diferente capacidad de remoción de los metales estudiados. Para el experimento sin *topsoil*, el Ichu es más eficiente para recuperar Fe, llegando a 363.96 veces su valor inicial, siendo este metal el de mayor afinidad en cuanto a concentraciones acumuladas. De la misma manera, esta presenta una eficiencia predominante para el Cu, Cd y Pb, alcanzando máximos valores de 39.99, 11.90 y 3.54. La especie Cortadera resultó ser más eficiente para recuperar Zn (116.84), Cd (11.39) y Cr, siendo este último el de mayor recuperación con 137.21 veces su valor inicial. Para el experimento con *topsoil* el Ichu presentó una mayor eficiencia para recuperar metales como el Fe y Cu con valores máximos de 217.02 y 18.57 respectivamente, así como para Cd y Zn con 10.76 y 50.56 según corresponda. Respecto a la especie Cortadera, se demostró que, si bien posee resultados menores que el Ichu, también demuestra una considerable eficiencia en metales como Zn (61.74), Cu (14.19), Cd (6.84). Sin embargo, se obtuvo que el Cr fue recuperado únicamente por esta especie, alcanzando valores como 37.21 veces.
- Para ambos experimentos, con y sin *topsoil*, se observa que tanto Fe, Cu y Zn, fueron los metales que presentaron la mayor afinidad de absorción en el Ichu con los valores presentados en el punto anterior, mientras que, para la Cortadera, fueron el Fe, Zn y Cr, tal como se expuso en el inciso previo. Se apreciaron, en menor cantidad, las afinidades con el Pb y Cd.
- Se concluye, en base al primer punto, que las especies vegetales analizadas presentan mejores niveles de recuperación de metales cuando son colocadas directamente sobre el pasivo ambiental minero (PAM), que al encontrarse en contacto directo con una capa de *topsoil*.

- Se concluye que en los relaves con mayor acidez (número 3 y 4) todas las plantas presentaron una mayor recuperación de los metales pesados. Por lo tanto, se puede decir que, en un ambiente con mayor acidez, la acumulación de metales pesados se ve favorecida.
- Según los Factores de Translocación, el Ichu presentan mejores capacidades de Hiperacumulación que la especie Cortadera, ya que puede ser capaz de acumular Cu, Fe, Pb, Zn y Cd con valores de TF que llegan hasta 1.77, 1.58, 2.62, 1.77 y 1.25, respectivamente.
- La Hiperacumulación del Ichu se encuentra condicionado a la acidez del pasivo ambiental minero (PAM) al que es expuesto, puesto que, en los cuatro casos estudiados, la concentración de metales en las partes aéreas de la planta se reduce a valores menores que el de la raíz en los relaves 3 (pH = 3.20) y 4 (pH = 3.80), a comparación de los relaves 1 (pH = 7.28) y 2 (pH = 7.10). Sin embargo, es importante recalcar que la absorción es mayor en los suelos que no presentan propiedades neutras o ligeramente alcalinas.
- En general se observa que las plantas estudiadas presentan un potencial para ser utilizadas en Fitorremediación, debido a las recuperaciones y propiedades observadas durante el ensayo de la presente tesis. Esto permite tener un respaldo científico para poder replicar este proceso, ya sea en laboratorio con condiciones diferentes, o a una mayor escala, teniendo en cuenta que la aplicación en pasivos de una zona específica requiere de un análisis que abarque parámetros adicionales.

RECOMENDACIONES

- Si bien se pudo evidenciar una amplia eficiencia en la recuperación de los metales estudiados, se recomienda extender el tiempo de remediación para analizar la posibilidad de reducir las concentraciones por debajo de los Estándares de Calidad Ambiental de Suelo.
- Las eficiencias de recuperación de Fe, Cu, Zn, Cd, Pb y Cr y las características de Translocación, Bioconcentración y Bioacumulación se encuentran estrechamente relacionados al tipo de suelo y sus características, tales como el porcentaje de finos, el cual supera el 40%. Es por eso que el potencial de Fitorremediación observado en la tesis puede variar con pasivos de distintas características. Por lo tanto, se sugiere que en un análisis posterior a mayor escala se haga un estudio detallado de las características del tipo de suelo.
- Para una evaluación técnico-económica seguido de un análisis de implementación a mayor escala de un sistema de Fitorremediación de pasivos ambientales mineros con las especies nativas estudiadas, se requiere considerar variables adicionales para su aplicación, tales como el volumen del pasivo, localización geográfica, condiciones climáticas, entre otros.
- La Fitorremediación se realiza para mitigar el impacto de suelos con contenido de metales. No obstante, puede existir la posibilidad de aprovechar de manera económica estos metales a través de su extracción. Por lo tanto, se recomienda realizar un estudio complementario para analizar los métodos para la recuperación de metales a partir de plantas usadas para dicha Fitorremediación.

VI. BIBLIOGRAFÍA

- Aduvire, O. (2006). *Drenaje Ácido de Mina*. Madrid. Consulta: 15 de noviembre del 2020.
- Akcil, A., & Koldas, S. (2006). Acid Mine Drainage (AMD): causes, treatment and case studies. *Journal of Cleaner Production*, 14(12-13 SPEC. ISS.), 1139–1145. Doi: 10.1016/j.jclepro.2004.09.006
- Akinyele, I.O., & Shokunbi, O.S. (2014). Comparative analysis of dry ashing and wet digestion methods for the determination of trace and heavy metals in food samples. *Food Chemistry*, 173, 682-684. Doi: 10.1016/j.foodchem.2014.10.097
- Almeida, C. M. R., Mucha, A. P., & Vasconcelos, M. T. S. D. (2006). Comparison of the role of the sea club-rush *Scirpus maritimus* and the sea rush *Juncus maritimus* in terms of concentration, speciation and bioaccumulation of metals in the estuarine sediment. *Environmental Pollution*, 142(1), 151–159. Doi: 10.1016/j.envpol.2005.09.002
- Altundag, H., & Tuzen, M. (2011). Comparison of dry, wet and microwave digestion methods for the multi element determination in some dried fruit samples by ICP-OES. *Food and Chemical Toxicology*, 49(11), 2800–2807. Doi: 10.1016/j.fct.2011.07.064
- Ammann, A. A. (2007). Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP MS): A versatile tool. *Journal of Mass Spectrometry*, 42(4), 419–427. Doi:10.1002/jms.1206
- Antonkiewicz, J., Jasiewicz, C., & Ryant, P. (2004). The use of heavy metal accumulating plants for detoxication of chemically polluted soils. *Acta Universitatis Agriculturae et Silviculturae Mendelianae Brunensis*, 52(1), 113–120. Doi: 10.11118/actaun200452010113
- Anugrahwati, M., Falahudin, A., & Anas, A. K. (2020). Comparative analysis of dry ashing and wet digestion methods for determination of Pb metal in tobacco leaves. *Proceedings of the 3rd International Seminar on Metallurgy and Materials (ISMM2019): Exploring New Innovation in Metallurgy and Materials*, 2232(1), 030040. Doi: 10.1063/5.0002883
- ASTM (2007). *D422 - 63(2007) e2 Standard Test Method for Particle-Size Analysis of Soils (Withdrawn 2016)*. Pensilvania.
- Baker, A. J. M. (1989). Terrestrial Higher Plants Which Hyperaccumulate Metallic Elements, A Review of Their Distribution, Ecology and Phytochemistry. *Biorecovery*, 1, 81–126.
- Beaty, R. D., & Kerber, J. D. (1993). *Concepts, Instrumentation and Techniques in Atomic Absorption Spectrophotometry Second Edition* (Segunda Edición). Estados Unidos: The Perkin-Elmer Corporation.
- Blanuša, M., & Breški, D. (1981). Comparison of dry and wet ashing procedures for cadmium and iron determination in biological material by atomic-absorption spectrophotometry. *Talanta*, 28(9), 681–684. Doi: 10.1016/0039-9140(81)80097-5

- Bonanno, G., & Lo Giudice, R. (2010). Heavy metal bioaccumulation by the organs of *Phragmites australis* (common reed) and their potential use as contamination indicators. *Ecological Indicators*, 10(3), 639–645. Doi: 10.1016/j.ecolind.2009.11.002
- Caille, N., Zhao, F. J., & McGrath, S. P. (2004). Comparison of root absorption, translocation and tolerance of arsenic in the hyperaccumulator *Pteris vittata* and the nonhyperaccumulator *Pteris tremula*. *New Phytologist*, 165(3), 755–761. Doi: 10.1111/j.1469-8137.2004.01239.x
- Chang Kee, J., Gonzales, M. J., Ponce, O., Ramírez, L., León, V., Torres, A., Corpus, M., & Loayza-Muro, R. (2018). Accumulation of heavy metals in native Andean plants: potential tools for soil phytoremediation in Ancash (Peru). *Environmental Science and Pollution Research*, 25(34), 33957–33966. Doi: 10.1007/s11356-018-3325-z
- Chehregani, A., Noori, M., & Yazdi, H. L. (2009). Phytoremediation of heavy-metal-polluted soils: Screening for new accumulator plants in Angouran mine (Iran) and evaluation of removal ability. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 72(5), 1349–1353. Doi: 10.1016/j.ecoenv.2009.02.012
- Cohen, R. R. H. (2006). Use of microbes for cost reduction of metal removal from metals and mining industry waste streams. *Journal of Cleaner Production*, 14(12-13 SPEC. ISS.), 1146–1157. Doi: 10.1016/j.jclepro.2004.10.009
- Crosby, N.T. (1977). Determination of metals in foods: A review. *The Analyst*, 102, 223-268. Doi: 10.1039/AN9770200225
- Dahmani-Muller, H., Van Oort, F., Gélie, B., & Balabane, M. (2000). Strategies of heavy metal uptake by three plant species growing near a metal smelter. *Environmental Pollution*, 109(2), 231–238. Doi: 10.1016/S0269-7491(99)00262-6
- Defensoría del Pueblo. (2020). *Prevención y Gestión de Conflictos Sociales en el Contexto de la Pandemia por el COVID*. Lima.
- de Lorenzo, V. (2008). Systems biology approaches to bioremediation. *Current Opinion in Biotechnology*, 19(6), 579–589. Doi: 10.1016/j.copbio.2008.10.004
- Dunbabin, J.S., Bowmer, K.H., (1992). Potential use of constructed wetlands for treatment of industrial wastewaters containing metals. *Science of the Total Environment*, 111, 151–168. Doi: 10.1016/0048-9697(92)90353-T
- EPA. (2016). *One Year After the Gold King Mine Incident A Retrospective of EPA's Efforts To Restore and Protect Impacted Communities*. Consulta: 15 de octubre del 2020.
- EPA (2017). *Remediation Standard 22a-133k-1—22a-133k-3*. Connecticut.
- Gazea, B., K. Adam, & Kontopoulos, A. (1996). A review of passive systems for the treatment of acid mine drainage. *Minerals Engineering*, 9, 23-42. Doi: 10.1016/0892-6875(95)00129-8

- Gomes, H. I., Dias-Ferreira, C., & Ribeiro, A. B. (2013). Overview of in situ and ex situ remediation technologies for PCB-contaminated soils and sediments and obstacles for full-scale application. *Science of the Total Environment*, 445–446, 237–260. Doi: 10.1016/j.scitotenv.2012.11.098
- Government of Alberta (2019). *Alberta Tier 1 Soil and Groundwater Remediation Guidelines*. Alberta. <https://www.alberta.ca/ministry-environment-parks.aspx>
- Greipsson, S. (2011). *Phytoremediation*. Nature Education Knowledge 3(10) 7.
- Hill, S. J., & Fisher, A. S. (2016). Atomic absorption, methods and instrumentation. *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry* (pp. 37–43). Plymouth: Elsevier. Doi: 10.1016/B978-0-12-803224-4.00099-6
- Hilson, G. (2002). An overview of land use conflicts in mining communities. *Land Use Policy*, 19(1), 65–73. Doi: 10.1016/S0264-8377(01)00043-6
- Hitchcock, A. S. (1927). The grasses of Ecuador, Peru, and Bolivia. *Plant studies, chiefly tropical American*. (pp. 291–556). Washington DC: Government Printing Office.
- Houck, M. M., & Siegel, J. A. (2015). Light and Matter. *Fundamentals of Forensic Science* (pp. 93–119). Elsevier. Doi: 10.1016/b978-0-12-800037-3.00005-4
- INACAL (2015). *NTP 339.176 2002 Método de ensayo normalizado para la determinación de valor pH en suelos y agua subterránea*. Lima: 26 de noviembre.
- Jara-Peña, E., Gómez, J., Montoya, H., Chanco, M., Mariano, M., & Cano, N. (2014). Capacidad fitoremediadora de cinco especies altoandinas de suelos contaminados con metales pesados. *Revista Peruana de Biología*, 21(2), 145–154. Doi: 10.15381/rpb.v21i2.9817
- Jara-Peña, E. (2017). Acumulación de metales pesados en *Calamagrostis rigida* (Kunth) Trin. ex Steud. (Poaceae) y *Myriophyllum quitense* Kunth (Haloragaceae) evaluadas en cuatro humedales altoandinos del Perú. *Arnaldoa*, 24(2), 583–598. Doi: 10.22497/arnaldoa.242.24210
- Jashnsaz, O., & Nekouei, F. (2016). Statistical Comparison of Wet and Dry-Ashing Digestion Methods for the Determination of Copper and Iron Species in Orange Peel, Flesh and Tree Leaves by Flame Atomic Absorption Spectroscopy. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 47(10), 1263–1274. Doi: 10.1080/00103624.2016.1178765
- Knight Piésold Consulting. (2005). *Sociedad Minera La Cima S.A. Estudio de Impacto Ambiental Proyecto Cerro Corona*. Lima.
- Kumari, M., & Tripathi, B. D. (2015). Efficiency of *Phragmites australis* and *Typha latifolia* for heavy metal removal from wastewater. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 112, 80–86. Doi: 10.1016/j.ecoenv.2014.10.034
- Kunt, Karl Sigismund (1829). *Révision des Graminées*. Consulta: 20 de noviembre del 2020.

- Lago-Vila, M., Arenas-Lago, D., Rodríguez-Seijo, A., Andrade, M. L., & Vega, F. A. (2019). Ability of *Cytisus scoparius* for phytoremediation of soils from a Pb/Zn mine: Assessment of metal bioavailability and bioaccumulation. *Journal of Environmental Management*, 235, 152–160. Doi: 10.1016/j.jenvman.2019.01.058
- Leonard, L. (2019). Traditional leadership, community participation and mining development in South Africa: The case of Fuleni, Saint Lucia, KwaZulu-Natal. *Land Use Policy*, 86, 290–298. Doi: 10.1016/j.landusepol.2019.05.007
- Lidder, P., & Sonnino, A. (2012). Biotechnologies for the Management of Genetic Resources for Food and Agriculture. *Advances in Genetics* (Vol. 78). (pp. 1–167). Academic Press Inc. Doi: 10.1016/B978-0-12-394394-1.00001-8
- Machemer, S. D., & Wildeman, T. R. (1992). Adsorption compared with sulfide precipitation as metal removal processes from acid mine drainage in a constructed wetland. *Journal of Contaminant Hydrology*, 9(1–2), 115–131. Doi:10.1016/0169-7722(92)90054-I
- Marquez Hernández, I., Bastidas, T., Fernández, G., & Campo, M. (2017). Estudio farmacognóstico preliminar de tallo y raíz de la especie *Moringa Oleifera* lam cosechada en Machala. *Revista Cubana de Plantas Medicinales*.
- Martinez, L. A. (2018). *Evaluación del estado de conservación de suelos contaminados por la relavera El Madrigal-Arequipa y propuesta de Fitorremediación*. Tesis de doctorado en Ciencias y Tecnologías Ambientales. Arequipa: Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa, Facultad de Ciencias y Tecnologías Ambientales.
- MINAM (2005). *Ley N° 28611*. Ley General Ambiente, Lima: 15 de octubre.
- MINAM (2013). *DS N° 002-2013-MINAM*. Aprueban Estándares de Calidad Ambiental (ECA) para Suelo. Lima: 25 de marzo.
- MINAM (2019). Resolución Ministerial N° 269-2019-MINAM. Lima: 11 de septiembre.
- MINAM (2020). Resolución Ministerial N° 238-2020-MINAM. Lima: 27 de agosto.
- MINEM (2003). *Ley N° 29647*. Ley que regula el Cierre de Minas. Lima: 14 de octubre.
- MINEM (2006). *Guía para la Elaboración de Planes de Cierre de Minas*. Consulta: 20 de octubre del 2020.
- Ministry of Environment and Climate Change Strategy. (2019). *Protocol 4 for Contaminated Sites - Establishing Background Concentrations in Soil*. British Columbia.
- Morin, K. A., & Hutt, N. M. (2001). Relocation of net-acid-generating waste to improve post-mining water chemistry. *Waste Management*, 21, 185–190.
- Mungur, A. S., Shutes, R. B. E., Revitt, D. M., & House, M. A. (1997). An assessment of metal removal by a laboratory scale wetland. *Water Science and Technology*, 35(5), 125–133. Doi: 10.1016/S0273-1223(97)00061-9

- Nelms, S. M. (2005). *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Handbook*. Oxford, United Kingdom: Blackwell Publishing Ltd. Doi: 10.1002/9781444305463
- Onianwa, P.C., Adeyemo, A.O, Idowu, O.E., & Ogabiela, E.E (1999). Copper and zinc contents of Nigerian foods and estimates of the adult dietary intakes. *Food Chemistry*, 72,89-95. Doi: 10.1016/S0308-8146(00)00214-4
- Padmavathiamma, P. K., & Li, L. Y. (2007). Phytoremediation technology: Hyper-accumulation metals in plants. *Water, Air, and Soil Pollution*, 184(1–4), 105–126. Doi: 10.1007/s11270-007-9401-5
- Registro Público de Minería. (1995). *Relavera N°5*. Cajamarca.
- Rivera, E. (2018). *Evaluación del potencial almacenamiento de carbono en la especie Stipa Ichu (ZI) (Ichu (ZI)) en la microcuenca Chaclatacana – Huancavelica*. Tesis de licenciatura en Ingeniería Ambiental. Lima: Universidad Nacional Federico Villarreal, Facultad de Ingeniería Ambiental.
- Rugadya, M. A. (2020). Land tenure as a cause of tensions and driver of conflict among mining communities in Karamoja, Uganda: Is secure property rights a solution? *Land Use Policy*, 94, 104495. Doi: 10.1016/j.landusepol.2020.104495
- Shackleton, R.T., (2020). Loss of land and livelihoods from mining operations: A case in the Limpopo Province, South Africa. *Land use policy* 99, 104825. Doi: 10.1016/j.landusepol.2020.104825
- Sharifi, Z., Safari Sinangani, A. A., & Shariati, S. (2012). Potential of Indigenous Plant Species for the Phytoremediation of Arsenic Contaminated Land in Kurdistan (Iran). *Soil and Sediment Contamination*, 21(5), 557–573. Doi: 10.1080/15320383.2012.678951
- Sheoran, A. S., & Sheoran, V. (2006). Heavy metal removal mechanism of acid mine drainage in wetlands: A critical review. *Minerals Engineering*, 19(2), 105–116. Doi: 10.1016/j.mineng.2005.08.006
- Skousen, J. G., Ziemkiewicz, P. F., & McDonald, L. M. (2019). Acid mine drainage formation, control and treatment: Approaches and strategies. *Extractive Industries and Society*, 6(1), 241–249. Doi: 10.1016/j.exis.2018.09.008
- Suchkova, N., Darakas, E., & Ganoulis, J. (2010). Phytoremediation as a prospective method for rehabilitation of areas contaminated by long-term sewage sludge storage: A Ukrainian-Greek case study. *Ecological Engineering*, 36(4), 373–378. Doi: 10.1016/j.ecoleng.2009.11.002
- Susarla, S., Medina, V. F., & McCutcheon, S. C. (2002). Phytoremediation: An ecological solution to organic chemical contamination. *Ecological Engineering*, 18(5), 647–658. Doi: 10.1016/S0925-8574(02)00026-5
- Tian, D., Zhu, F., Yan, W., Xi, F., Xiang, W., Deng, X., Wang, G., & Peng, C. (2009). Heavy metal accumulation by panicked goldenrain tree (*Koeleria paniculata*) and common

- elaecarpus (*Elaeocarpus decipens*) in abandoned mine soils in southern China. *Journal of Environmental Sciences*, 21(3), 340–345. Doi: 10.1016/S1001-0742(08)62274-3
- Tovar Serpa, Ó. (1993). *Las Gramíneas (Poaceae) del Perú*. Madrid: Ruizia (Vol. 13). Consejo Superior de Investigaciones Científicas.
- Trumm, D. (2010). Selection of active and passive treatment systems for AMD—flow charts for New Zealand conditions. *New Zealand Journal of Geology and Geophysics*, 53(2–3), 195–210. Doi: 10.1080/00288306.2010.500715
- Tumialan, Pedro Hugo (2003). *Compendio de Yacimientos Minerales del Perú*. Lima, Perú: Ingemmet.
- Vigil Berrocal, M. A. (2017). *Sistema de ayuda a la decisión para el diseño de proyectos de Fitorremediación de suelos industriales*. Tesis de doctorado en Minería, Obra Civil, Medio Ambiente y Dirección de Proyectos. Oviedo: Universidad de Oviedo.
- Weis, J. S., & Weis, P. (2004). Metal uptake, transport and release by wetland plants: Implications for phytoremediation and restoration. *Environment International*, 30(5), 685–700. Doi: 10.1016/j.envint.2003.11.002
- Yoon, J., Cao, X., Zhou, Q., & Ma, L. Q. (2006). Accumulation of Pb, Cu, and Zn in native plants growing on a contaminated Florida site. *Science of the Total Environment*, 368(2–3), 456–464. Doi: 10.1016/j.scitotenv.2006.01.016
- Zhuang, P., Yang, Q. W., Wang, H. B., & Shu, W. S. (2007). Phytoextraction of heavy metals by eight plant species in the field. *Water, Air, and Soil Pollution*, 184(1–4), 235–242. Doi: 10.1007/s11270-007-9412-2
- Ziemkiewicz, P. F., Skousen, J. G., & Simmons, J. (2003). Long-term Performance of Passive Acid Mine Drainage Treatment Systems. *Mine Water and the Environment*, 22(3), 118–129. Doi:10.1007/s10230-003-0012-0