



UNIVERSIDAD DE CHILE

FACULTAD DE CIENCIAS AGRONÓMICAS

ESCUELA DE POSTGRADO

**EFFECTO DE ENMIENDAS ORGÁNICAS EN LA MOVILIDAD DE
ELEMENTOS QUÍMICOS EN RELAVES MINEROS**

Effect of organic amendments on the mobility of chemical elements in mining tailings

AFE para optar al Grado de Magíster en Manejo de Suelos y Aguas

ANDREA NATALIA JOVEN QUEVEDO

Directora de AFE
Dra. Yasna Tapia Fernández

Profesores consejeros

PhD. Osvaldo Salazar Guerrero

Dr. Manuel Paneque Corrales

Evaluador Externo

Dr. Pablo Cornejo Rivas

SANTIAGO - CHILE

2021

|

UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS AGRONÓMICAS
ESCUELA DE POSTGRADO

EFECTO DE ENMIENDAS ORGÁNICAS EN LA MOVILIDAD DE ELEMENTOS
QUÍMICOS EN RELAVES MINEROS

AFE para optar al Grado de Magíster en Manejo de Suelos y Aguas

ANDREA NATALIA JOVEN QUEVEDO

CALIFICACIONES

DIRECTOR DE AFE

Yasna Tapia Fernández
Ingeniera en Alimentos, Dra.

6,8

PROFESORES CONSEJEROS

Oswaldo Salazar Guerrero
Ingeniero Agrónomo, MS, PhD.

7,0

Manuel Paneque Corrales
Bioquímico, Dr.

7,0

EVALUADOR EXTERNO

Pablo Cornejo Rivas
Ingeniero Agrónomo, Dr.

Santiago, Chile
2021

AGRADECIMIENTOS

A Dios por darme la fortaleza y sabiduría para culminar esta etapa de mi vida. A mis padres, por todo su esfuerzo, amor y dedicación para que yo pudiera emprender este viaje y esta nueva etapa de mi vida y por sus constantes consejos para hacer de mí una mejor versión todos los días. A Danielito mi persona favorita, gracias por el amor más sincero del mundo, por los mensajes y sus chistes desde la distancia buscando hacerme reír cuando estaba triste, los amo infinitamente.

A mi directora de tesis la profesora Yasna Tapia, gracias porque fue la primera persona que creyó en mí y me apoyo de manera personal e institucional y me alentó cada día para que concluyera esta investigación. Gracias por su apoyo, tiempo y confianza.

A Fernando, gracias por apoyarme en esta montaña rusa que fue esta etapa, gracias por alentarme todos los días a escribir y terminar rápido el proyecto, gracias por todas las anécdotas que me quedan.

A mis compañeros y compañeras del laboratorio de química de suelos y aguas de la Universidad de Chile, en especial a Benjamín Castillo, gracias por su amistad, por acogerme y hacerme sentir como en casa.

A todos mis compañeros del magister, en especial a Berthin y Melsen. Muchas gracias por haberme acompañado y apoyado en todas las ideas que se me ocurrían, por tenerme tanta paciencia y por ser tan buenos amigos.

A los profesores que tuve la fortuna de conocer en la universidad, gracias por su conocimiento y sabiduría que me ayudaron a crecer tanto profesional como personalmente.

A la señora Jeannette, estoy agradecida infinitamente por toda la ayuda brindada, por la paciencia que me tuvo y por siempre atenderme con toda la buena disposición y actitud.

Finalmente, a todas las personas que tuve la fortuna de conocer en Chile, gracias por hacer de este viaje uno inolvidable, gracias por estar conmigo cuando más lo necesité, y por brindarme tanto cariño, encontré mi familia en Chile con ustedes y eso no lo cambio por nada.

¡A TODOS INFINITAS GRACIAS!

ÍNDICE

RESUMEN	1
ABSTRACT	2
INTRODUCCIÓN	3
Fitorremediación de relaves mineros	3
<i>Carpobrotus chilensis</i>	4
Enmiendas orgánicas para relaves mineros	5
OBJETIVOS	7
Objetivo general	7
Objetivos específicos	7
MATERIALES Y MÉTODO	8
Ubicación del estudio	8
Materiales	8
Tratamientos y diseño experimental	9
Análisis de muestras	10
Indicadores de fitorremediación	12
Análisis estadístico	12
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	13
Caracterización inicial del relave minero y las enmiendas orgánicas	13
Análisis de lixiviados	15
Carga de cobre y sulfatos en lixiviados	19
Análisis de tejido vegetal	20
Índice de transporte	24
Biomasa vegetal seca	24
CONCLUSIONES	26
LITERATURA CITADA.....	27
APÉNDICE	41

RESUMEN

Los relaves mineros son residuos que pueden ser una importante fuente de elementos contaminantes, particularmente de metales y sulfatos. En la actualidad se han desarrollado diferentes técnicas sustentables de remediación de relaves. El objetivo del presente estudio fue evaluar el efecto de la aplicación de compost y borra de café en la lixiviación y absorción del cobre y sulfatos en plantas de *Carpobrotus chilensis* cultivada en un relave minero. Se estableció un ensayo con macetas en invernadero con tratamientos que incluyeron relaves mineros (RM) más la combinación con compost (RM+C) y borra de café (RM+BC) en dosis de 5 y 10 Mg ha⁻¹. La duración del ensayo fue de 110 días. Se colectaron los lixiviados de las macetas para determinar concentración de Cu²⁺ y SO₄²⁻, pH y conductividad eléctrica (CE), además se estimó la carga total de Cu²⁺ y SO₄²⁻ por tratamiento. Al final del ensayo en plantas, se determinó materia seca y concentración de Cu y S en parte aérea y raíz. Finalmente, los resultados arrojaron que, en lixiviados la concentración de Cu²⁺ fue significativamente menor para el tratamiento RM+BC-10 alcanzando niveles de 8,62±3 mg L⁻¹ comparado con RM+C-10 (121,54±41 mg L⁻¹) y RM (45,62±16 mg L⁻¹). La mayor concentración inicial de SO₄²⁻ se observó en el tratamiento RM (777 mg L⁻¹), el cual disminuyó a 110 días alcanzando un valor final de 551 mg L⁻¹. Los tratamientos con BC, fueron estables los primeros 75 días, mostrando una disminución solo al final del ensayo, especialmente en RM+BC-10 el cual obtuvo los menores valores reportados (513 mg L⁻¹). Al final del ensayo, en plantas, las concentraciones de Cu para los tratamientos RM+BC-5 y RM+BC-10 aumentaron significativamente en parte aérea, alcanzando valores de 34.02±10 y 32.92±1.4 mg kg⁻¹ respectivamente. En cuanto a la concentración de azufre en parte aérea no se encontraron diferencias significativas entre tratamientos, las plantas alcanzaron concentraciones de 1,04±0,2 %, mientras que, en raíz los tratamientos con compost fueron mayores y alcanzaron alrededor de 5,4% de S. La materia seca de la parte aérea aumentó significativamente en el tratamiento RM+C-10 que generó mayor biomasa aérea, pero generó la mayor carga de Cu²⁺ y altas carga SO₄²⁻ en los lixiviados. Los resultados permiten recomendar la adición de borra de café en una dosis de 10 Mg ha⁻¹ y el cultivo de *C. chilensis* para disminuir la lixiviación de Cu²⁺ y SO₄²⁻ en relaves mineros y el uso de compost en una dosis de 10 Mg ha⁻¹ para aumentar el crecimiento y retención de Cu y S en raíces de *C. chilensis*.

Palabras claves: Doca, borra de café, fitorremediación, compost, lixiviación.

ABSTRACT

Mine tailings are wastes that can be an important source of contaminants, particularly metals and sulfates. Currently, different sustainable tailings remediation techniques have been developed. The objective of the present study was to evaluate the effect of the application of compost and coffee grounds on the leaching and absorption of copper and sulfates in *Carpobrotus chilensis* plants grown in a mine tailing. A greenhouse pot trial was established with treatments that included mine tailings (RM) plus the combination of compost (RM+C) and spend coffee grounds (RM+BC) at doses of 5 and 10 Mg ha⁻¹. The duration of the trial was 110 days. The leachates from the pots were collected to determine Cu²⁺ and SO₄²⁻ concentration, pH and electrical conductivity (EC), and the total load of Cu²⁺ and SO₄²⁻ per treatment was estimated. At the end of the plant trial, dry matter and Cu and S concentration in the aerial part and root were determined. Finally, the results showed that, in leachates, the Cu²⁺ concentration was significantly lower for the RM+BC-10 treatment, reaching levels of 8.62±3 mg L⁻¹ compared to RM+C-10 (121.54±41 mg L⁻¹) and RM (45.62±16 mg L⁻¹). The highest initial SO₄²⁻ concentration was observed in the RM treatment (777 mg L⁻¹), which decreased at 110 days reaching a final value of 551 mg L⁻¹. The BC treatments were stable for the first 75 days, showing a decrease only at the end of the trial, especially in RM+BC-10, which obtained the lowest values reported (513 mg L⁻¹). At the end of the trial, in plants, Cu concentrations for the RM+BC-5 and RM+BC-10 treatments increased significantly in the aerial part, reaching values of 34.02±10 and 32.92±1.4 mg kg⁻¹ respectively. As for the sulfur concentration in the aerial part, no significant differences were found between treatments, the plants reached concentrations of 1.04±0.2 %, while in the root, the compost treatments were higher and reached about 5.4% of S. The dry matter of the aerial part increased significantly in the RM+C-10 treatment, which generated greater aerial biomass, but generated the highest load of Cu²⁺ and high SO₄²⁻ load in the leachates. The results allow us to recommend the addition of coffee grounds at a dose of 10 Mg ha⁻¹ and the cultivation of *C. chilensis* to reduce the leaching of Cu²⁺ and SO₄²⁻ in mine tailings and the use of compost at a dose of 10 Mg ha⁻¹ to increase the growth and retention of Cu and S in roots of *C. chilensis*.

Keywords: Doca, spend coffee grounds, phytoremediation, compost, leaching

INTRODUCCIÓN

Los relaves mineros son residuos principalmente de roca molida que pueden ser una importante fuente de elementos contaminantes particularmente de metales y sulfatos. Una vez finalizada la faena minera, los relaves se deshidratan y quedan expuestos a la acción del viento y la lluvia, provocando la disminución de la capacidad de los suelos aledaños y contaminación de los cursos de aguas (Zerraga & Frías 2003; Santibáñez, 2006).

La descarga anual de relaves mineros en el mundo supera los 10 mil millones de toneladas (Adiansyah *et al.*, 2015). En el caso de Chile, la explotación minera ha generado gran cantidad de desechos acumulados en tranques de relaves. Según un catastro a nivel nacional existen 740 depósitos de relaves registrados (SERNAGEOMIN, 2020). Para minimizar el potencial riesgo ambiental que puede generar un depósito de relaves mineros no estabilizado existen dos decretos reglamentarios (Decreto Supremo 132 y 248) y por la Ley N°20.551 referida al cierre de faenas e instalaciones mineras (Ministerio de Minería, 2004, 2007 y 2011), las cuales establecen las normas para el cierre de los tranques post-operativos no estabilizados adecuadamente, por medio del recubrimiento y estabilización de taludes y cubetas.

Los relaves mineros contienen elementos traza metálicos (ETM) en concentraciones variables, una escasa fertilidad y muy bajo contenido de materia orgánica y escasa actividad biológica (Sepúlveda *et al.*, 2012). La composición química de los relaves mineros varía ampliamente según las características mineralógicas de la roca, la naturaleza de los fluidos de procesamiento utilizados para extraer los metales, la eficiencia del proceso de extracción y el grado de desgaste durante el almacenamiento en relave (Lottermoser, 2007; Kossoff *et al.*, 2014). En la zona central de Chile los relaves de la minería del cobre se caracterizan por contener elementos como Al, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mo, P, S, Si, y el As que se encuentra especialmente en la zona norte del país (SERNAGEOMIN, 2020).

Los relaves mineros son fuente de sulfatos (SO_4^{2-}), que pueden contaminar las aguas subterráneas o superficiales. Además, son susceptibles a procesos oxidativos que generan acidificación del medio, condiciones que aumentan la movilidad de metales (Moodley *et al.*, 2018).

El Cu es un micronutriente esencial para las plantas, que en los suelos la concentración total puede variar en el rango de 5 a 30 mg kg^{-1} , sin embargo, cerca de las industrias mineras de Cu puede llegar a alcanzar entre 700 a 4000 mg kg^{-1} (Printz *et al.*, 2016). En las plantas, las proteínas que contienen Cu y las enzimas dependientes de Cu conocidas como cuproenzimas juegan un papel crucial en el metabolismo celular. Aunque la cantidad de Cu en los suelos puede ser relativamente alta, la disponibilidad de este micronutriente puede reducirse drásticamente por propiedades como el pH, el potencial redox, el contenido de arcilla, materia orgánica y la presencia de otros cationes y aniones (Migocka & Malas, 2018).

Fitorremediación de relaves mineros

En la actualidad se han desarrollado diferentes técnicas sustentables de remediación de relaves. Estas técnicas, conocidas como fitorremediación, generalmente se consideran menos invasivas, de menor costo y restauradoras del paisaje en comparación con los métodos convencionales (Kidd *et al.*, 2009). La fitorremediación se basa en el uso de plantas y su

microbiota asociada para reducir las concentraciones de elementos contaminantes como metales, hidrocarburos o pesticidas del suelo (Ali *et al.*, 2013). Para aplicar la fitorremediación a los relaves mineros, es necesario modificar sus características físicas y químicas para que las plantas puedan ser autosuficientes con el tiempo, específicamente es necesario aumentar las concentraciones de materia orgánica (Pepper *et al.*, 2012; Young *et al.*, 2015).

Las enmiendas orgánicas proporcionan fertilidad y modifican la disponibilidad de metales en los relaves mineros (Alcantara *et al.*, 2015; Puga *et al.*, 2015; Zeng *et al.*, 2015). Las estrategias de fitorremediación en los relaves mineros pueden ser fitoestabilización o fitoextracción (Wang *et al.*, 2017). La primera implica el uso de plantas como una barrera vegetal para reducir no solo la movilidad y la biodisponibilidad de los contaminantes en el ambiente natural, sino también la disponibilidad para ingresar a la cadena alimenticia (Ashraf *et al.*, 2019). La estrategia de fitoestabilización de relaves mineros en climas áridos o semiáridos implica el uso de plantas tolerantes a la sequía, la salinidad y los metales (Mendez & Maier, 2008). En el caso de la fitoextracción, se utilizan plantas para absorber contaminantes o metales concentrándolos en la parte aérea en menor nivel que en las raíces. Los contaminantes o los metales que se acumulan en la parte aérea de las plantas se pueden cosechar y eliminar como desechos peligrosos, usar para la producción de biogás o incinerar para la recuperación de metales (Singh & Bhargava, 2017). La utilidad de la fitoextracción en la remediación de relaves de minas y suelos contaminados ha sido demostrada en diversas investigaciones (Ma *et al.*, 2016; Wang *et al.*, 2018; Hussain *et al.*, 2019). Su éxito requiere de la aplicación de especies de plantas que tengan una alta producción de biomasa, una mayor tasa de crecimiento y un potencial para acumular ETM en su parte aérea (Krämer, 2018); sin embargo, depende de la accesibilidad de los metales a las raíces de plantas seleccionadas que está directamente relacionada con la solubilidad de los contaminantes metálicos en la solución del sustrato (Antoniadis *et al.*, 2017).

Dos prácticas comunes que se han implementado para aumentar la disponibilidad de los metales incluyen la reducción del pH del suelo (Kim *et al.*, 2014; Beiyuan *et al.*, 2017) y el uso de agentes quelantes (Tahmasbian & Safari Sinegani, 2016; Chen *et al.*, 2017; Hussain *et al.*, 2019). En el caso de la reducción del pH del suelo se puede lograr mediante la utilización de ácidos o fertilizantes productores de ácido (Zhu *et al.*, 2016). Por otro lado, los quelatos como el ácido etilendiaminotetraacético (EDTA), entran en las raíces de las plantas y forman complejos solubles con metales, lo que conduce a mejorar la accesibilidad de los metales en las plantas (Jiang *et al.*, 2019). Aunque el EDTA se considera el más eficiente de los quelatos, sus efectos tóxicos en las plantas, el potencial de lixiviación y la baja biodegradabilidad impiden su aplicación práctica en el campo (Fang *et al.*, 2017). Una alternativa para cambiar la actividad química es la aplicación de ácidos orgánicos biodegradables de bajo peso molecular, como el ácido cítrico, ácido málico y ácido cafeico, entre otros (Do Nascimento *et al.*, 2006; Hussain *et al.*, 2019), los cuales mejoran la biodisponibilidad y la fitorremediación de ETM (Mahmud *et al.*, 2018).

Carpobrotus chilensis

En climas áridos y semiáridos, la fitorremediación implica el uso de plantas tolerantes a metales, junto con la adición de enmiendas orgánicas y el manejo del riego (Doronila *et al.*, 2014). Las plantas con alta biomasa y capacidad de acumular ETM sirven para este propósito (Garbisu & Alkorta, 2001). Los efectos de la remediación se pueden observar al monitorear los cambios en las características del suelo y las condiciones de crecimiento de la planta seleccionada para la fitorremediación. *C. chilensis*, comúnmente llamada doca, es una planta suculenta, halófila y nativa de Chile, usada con fines principalmente ornamentales y para contener taludes (Orchard *et al.*, 2009). Recientes investigaciones de Tapia *et al.* (2017) han demostrado que *C. chilensis* junto con la aplicación de enmiendas orgánicas provenientes de sustancias húmicas comerciales (humatos de potasio) presentan capacidad de fitorremediación de relaves mineros.

Enmiendas orgánicas para relaves mineros

Dada la falta de fertilidad que presentan en los relaves mineros, la adición de enmiendas orgánicas es necesaria para el crecimiento y desarrollo de las plantas (Clemente *et al.*, 2015). En la actualidad se han utilizado diferentes tipos de enmiendas para la fitorremediación en función de sus características químicas y disponibilidad (Kabas *et al.*, 2012; Lahori *et al.*, 2017). En general la aplicación de residuos orgánicos puede disminuir la biodisponibilidad de los metales debido a su adsorción sobre superficies sólidas y la formación de complejos estables con sustancias húmicas (ácidos húmicos y fúlvicos), que proporcionan un número importante de grupos funcionales (carboxilo y fenólico), con alta afinidad por los metales (Park *et al.*, 2011). Este proceso de adsorción depende de la fuerza iónica, el potencial redox, los cationes dominantes, el tipo de suelo y el grado de madurez de la materia orgánica, siendo el pH el factor más significativo (Park *et al.*, 2011; Kabas *et al.*, 2012; Clemente *et al.*, 2019). Sin embargo, la aplicación a los relaves mineros de materiales orgánicos ricos en carbono orgánico soluble y con una gran proporción de ácidos fúlvicos podría aumentar la movilidad del metal a través de la formación de complejos metálicos y orgánicos solubles, facilitando la absorción de metal por las plantas (Ashworth & Alloway, 2008).

Estudios han evaluado la influencia del pH y el carbono orgánico soluble provistos por las enmiendas orgánicas en la movilidad de los metales (Pérez *et al.*, 2014). Dentro de los materiales utilizados como enmiendas, los subproductos de diferentes procesos agroindustriales han despertado un interés particular ya que su uso en remediación significaría una alternativa sustentable desde el punto de vista de protección del ambiente, reciclaje y reutilización.

El compost se ha utilizado en diversos estudios de fitorremediación (Walker *et al.*, 2004; Smolinska, 2015). Su adición puede reducir la fracción intercambiable en el suelo para varios metales, debido a su pH (8,0-8,5) (Loch 2017), al aumento de la capacidad de intercambio catiónico y la fuerte afinidad de los metales por los sitios de formación de complejos con la materia orgánica (Bes & Mench, 2008; Fleming *et al.*, 2013), además de lo anterior, el compost ha demostrado mejorar la textura y la estructura del suelo, promover el crecimiento de la comunidad microbiana, aumentar la disponibilidad de los nutrientes y la retención de agua en el suelo (Kumpiene *et al.*, 2008). Alvarenga *et al.* (2009) demostraron que el compost derivado de desechos vegetales y desechos sólidos municipales redujeron las concentraciones móviles de Cu, Pb y Zn como consecuencia de la modificación de las

características químicas del suelo, dentro de las cuales se incluye el aumento del pH y el contenido de materia orgánica. De igual manera Jones *et al.* (2016) señalan que el compost como enmienda individual o combinada con otro tipo de enmienda, disminuye significativamente el Cu lixiviable del suelo (86%) y mejora el rendimiento de brotes de girasol siendo potencialmente útil para el rendimiento de otras plantas. Smolinska y Leszczynska (2015), demostraron que la aplicación de compost de desechos vegetales al suelo mejoró la movilidad y la absorción de Hg por las plantas, debido a la formación de complejos con la materia orgánica derivada de la descomposición del compost.

El café es uno de los productos agrícolas más abundantes y el segundo producto más comercializado a nivel mundial, después del petróleo (Kondamudi *et al.*, 2008; Nabais *et al.*, 2008; Tsai *et al.*, 2012); en consecuencia, se generan grandes cantidades de borra de café (BC), como un residuo del proceso de preparación de la bebida. Según Mussatto *et al.* (2011) a nivel mundial se puede llegar a generar anualmente hasta 6 millones de toneladas de este residuo. La borra de café es un residuo orgánico que representa más del 50% del volumen de café molido inicial (Tsai *et al.*, 2012); posee un tamaño de partícula fino, un alto contenido de agua (80 a 85%), materia orgánica y un pH ácido, obtenido durante el tratamiento de café (Anastopoulos *et al.*, 2017). Sin embargo, cabe señalar que al igual que con la mayoría de las materias primas orgánicas, la composición de la BC es altamente variable dependiendo de una amplia gama de factores, como lo son, el método de elaboración de la bebida, el nivel de tostado del grano, así como las condiciones de crecimiento de la planta y variedad de café (McNutt & He, 2019).

El componente predominante de la BC son los polisacáridos, más específicamente celulosa y hemicelulosa, que se combinan para formar alrededor del 50% de la masa seca de la BC (Ballesteros *et al.*, 2014). Sus compuestos más abundantes son la lignina y proteínas, que constituyen aproximadamente el 20% de cada una en masa seca (Ballesteros *et al.*, 2014). Además, contiene taninos que proporcionan grupos funcionales polihidroxi-polifenoles, los cuales se ha demostrado que pueden absorber metales (Fiol *et al.*, 2008; Kim *et al.*, 2014), convirtiendo a la BC en un material potencial para la remediación de relaves mineros.

Según diversos estudios, la BC es de alta reactividad con cationes como Cd^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{6+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} y Zn^{2+} (Oliveira *et al.*, 2008; Naga *et al.*, 2018) a diferentes pH y temperaturas, ya que tiene capacidad de quelación debido a la presencia de sustancias como la cafeína o los grupos carbonilo, carboxilo y sulfhidrilo (Pujol *et al.*, 2013). Además, se ha comprobado que puede aumentar el contenido de materia orgánica del suelo (Murthy *et al.*, 2012) y mejorar su estructura, permitiendo un equilibrio adecuado de retención de agua y drenaje (Hardgrove & Livesley, 2016), como también un efecto directo en la abundancia, diversidad y metabolismo microbiano del suelo (Cervera *et al.*, 2018). Vela *et al.* (2019) demostraron que la BC es una potencial enmienda para el suelo, debido a su contribución al aumento de macronutrientes esenciales. Sus parámetros fisicoquímicos mostraron que el período de mineralización de la BC disminuyó los ácidos fenólicos, reduciendo así la fitotoxicidad general. Por otro lado, en el estudio llevado a cabo por Mora *et al.* (2018) se encontró la capacidad de la BC para la eliminación de Hg^{2+} en solución acuosa, lo que demuestra su uso potencial en los procesos de tratamiento de efluentes.

Si bien los niveles de materia orgánica presente en el compost son menores (27,8%) (Loch 2017), comparados con los niveles presentes en la BC (> 90%) (Oliveira *et al.*, 2011) y

presentan distintos valores de pH, en concordancia a los antecedentes anteriormente discutidos, se hace necesario evaluar estas enmiendas en relaves mineros. El grado de humificación de la materia orgánica de las enmiendas es una propiedad que puede condicionar el movimiento de elementos aniónicos y catiónicos, incluidos macroelementos, presentes en los relaves mineros. No existe claridad respecto a si los complejos que se forman entre las sustancias húmicas solubles y los metales aumentan o disminuyen su disponibilidad. Además, es escasa la información en relación al efecto de las sustancias húmicas en la disponibilidad de Cu y S presente en los relaves mineros.

OBJETIVOS

Objetivo general

Evaluar el efecto de la aplicación de compost y borra de café en la lixiviación y absorción del cobre y sulfatos en plantas de *Carpobrotus chilensis* cultivada en un relave minero.

Objetivos específicos

- ✓ Analizar la influencia del carbono orgánico y el pH de las enmiendas orgánicas en la movilidad de Cu y S en relaves mineros.
- ✓ Evaluar la lixiviación y absorción de Cu y S en plantas de *Carpobrotus chilensis* cultivadas en relaves mineros y relacionarlas con el índice de humificación de las enmiendas orgánicas.
- ✓ Evaluar la generación de biomasa de *Carpobrotus chilensis* cultivada en relaves mineros, con la aplicación de compost y borra de café.

MATERIALES Y MÉTODOS

Ubicación del estudio

El presente estudio se llevó a cabo en el invernadero del Departamento de Ingeniería y Suelos. Los análisis químicos se realizaron en el Laboratorio de Química de Suelos y Aguas de la Facultad de Ciencias Agronómicas de la Universidad de Chile, ubicada en Av. Santa Rosa N°11315, La Pintana, Santiago ($33^{\circ}34'11,20''S$ $70^{\circ}37'54,50''O$).

Materiales

Relaves mineros

Las muestras de relaves mineros fueron extraídas del embalse no operativo Piuquenes ubicado en el valle del río Aconcagua, Comuna de Los Andes, Región de Valparaíso ($32^{\circ}59'47,96''S$ $70^{\circ}15'14,16''O$) cercano al cauce del río Blanco (Chile) (Figura 1). El embalse Piuquenes es un depósito de relave no activo de la División Andina (DAND) de CODELCO Chile que operó desde el año 1970 hasta 1978 y que, en la actualidad, almacena cerca de 33 millones de toneladas de residuos mineros. Según estudios llevados a cabo por Morin (2011) el relave tiene un pH excesivamente ácido (4,3) y además presenta concentración de metales variables, destacándose mayor presencia de cobre (Cu). Esta situación es considerada riesgosa debido al impacto que los desechos de la minería tienen en el ambiente, especialmente en las fuentes hídricas.

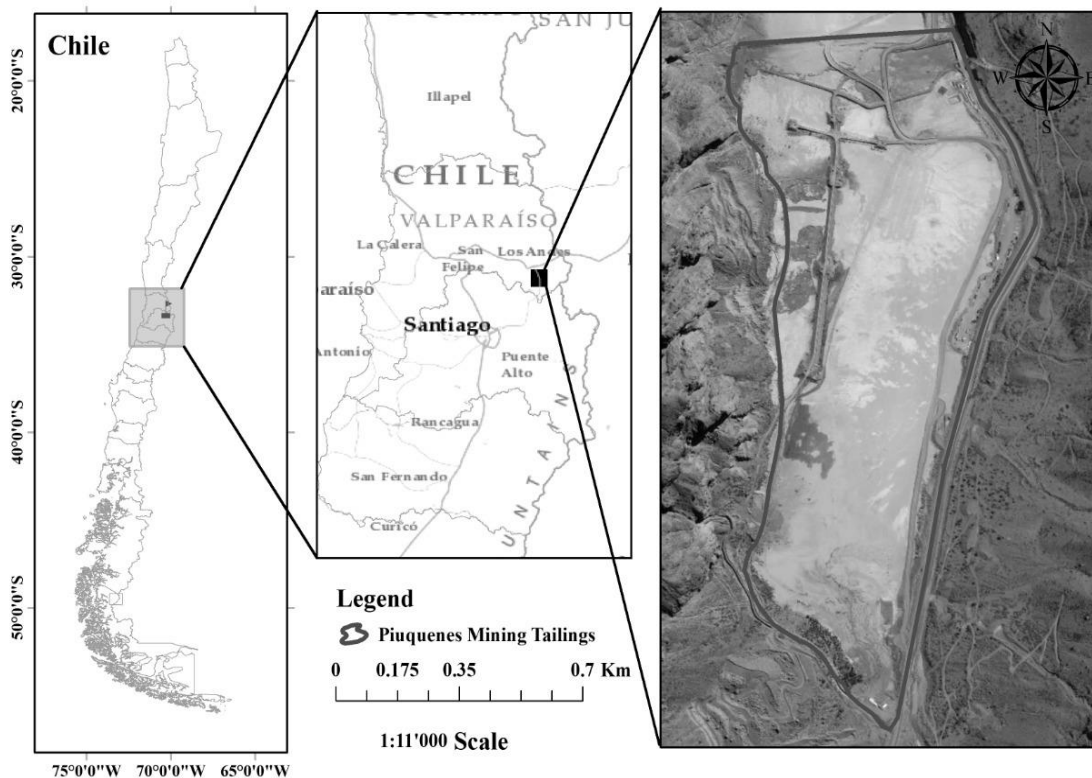


Figura 1. Embalse de relaves Piuquenes de CODELCO División Andina, Los Andes, Región de Valparaíso, Chile.

Material vegetal

Para el ensayo de fitorremediación se utilizaron plantas de *Carpobrotus chilensis*, una halófito nativa de Chile y de nombre común doca. Las plantas, procedentes de jardines de la Facultad de Ciencias Agronómicas, se propagaron mediante esquejes en macetas con relave en el Invernadero del Laboratorio de Química de Suelos y Aguas.

Enmiendas orgánicas

Las enmiendas orgánicas que se utilizaron fueron compost (C) de restos vegetales de la planta de compostaje de la Dirección de Gestión Ambiental (DIGA) de la Comuna de La Pintana, y borras de café (BC) provenientes de la cadena de cafeterías colombiana Juan Valdez, instaladas en Chile.

Tratamientos y diseño experimental

El ensayo se llevó a cabo en invernadero entre los meses de septiembre y diciembre de 2019, con una duración total de 110 días. Las plantas de *C. chilensis* se establecieron en macetas plásticas de volumen de 3 L con una masa de 3,9 kg de relaves mineros. El diseño experimental correspondió a un diseño completamente aleatorizado (DCA), siendo cada maceta una unidad experimental (UE). El ensayo constó de 5 tratamientos, con 6 repeticiones, con un total de 30 UE. Previamente para todos los tratamientos, se aplicó carbonato de calcio (CaCO_3) para modificar el pH excesivamente ácido de los relaves y evitar la toxicidad por aluminio. Esto se llevó a cabo mediante la curva de amortiguación de pH, la cual se construyó agregando dosis de 0, 1, 2, 3,4 y 5 mL de HCl 0,1 M y NaOH 0,1M a un recipiente con relave y midiendo como variaba su pH. Una vez finalizado el ensayo, este indicó que se necesitaba una dosis de 0,15% m/m por maceta para elevar el pH del relave desde 4 a 6.

Cuadro 1. Tratamientos para el ensayo en invernadero.

Tratamientos	Descripción	Dosis de enmienda	
		Mg ha ⁻¹	g/maceta
RM	Relaves mineros	0	0
RM + BC-5	Relaves mineros +borra de café	5	12
RM + BC-10	Relaves mineros +borra de café	10	24
RM + C-5	Relaves mineros + compost	5	12
RM + C-10	Relaves mineros + compost	10	24

Las dosis de C y BC se determinaron en función a lo señalado por investigaciones previas como las de Loch (2017) y Bordonos (2020), los cuales indicaron que dosis de hasta 10 Mg ha⁻¹ son económicamente viables para ser usadas en relaves mineros (\approx USD\$500/ha, dólar a enero de 2021). De acuerdo a esta información y al análisis de dosis adecuadas, tanto para el crecimiento de plantas como para el manejo del material en terreno, se utilizaron dosis de 5 y 10 Mg ha⁻¹ para ambas enmiendas orgánicas equivalentes a 12 g y 24 g/maceta, respectivamente (Cuadro 1).

Las enmiendas orgánicas se mezclaron con el relave, y se procedió a trasplantar las docas. Cada maceta contó de solo una planta y se regó de forma manual con 200 mL de agua potable

del invernadero cada 3-4 días, todos los tratamientos. Se dispuso un plato recolector de lixiviados en cada una de las macetas. La temperatura mínima promedio del periodo del ensayo al interior del invernadero fue de 13,3°C y la máxima de 34,3°C, humedad relativa promedio 32,9%.

Análisis de muestras

Caracterización del relave y enmiendas orgánicas

El análisis de las propiedades químicas del relave y enmiendas orgánicas se realizó según metodología descritas en Sadzawka *et al.* (2006) para suelos y Sadzawka *et al.* (2005) para compost, respectivamente.

El pH se analizó en una suspensión acuosa en una relación 1: 2,5 (m/v) para el relave, mientras que para las enmiendas, la relación fue 1: 5 (m/v) y se midió en potenciómetro (Hanna HI 3222). La conductividad eléctrica (CE) en el relave se determinó en un extracto de saturación, mientras que para las enmiendas se determinó en una suspensión acuosa (1:5 m/v) con un conductímetro (Hanna HI 4321). La materia orgánica se determinó por pérdida de masa calcinando a 360°C durante 16 h en relave, y a 550°C durante 2 h para las enmiendas. Para la determinación de N disponible, se realizó una extracción con KCl, destilación mediante destilador de vapor de agua Kjeldahl S1 de Behr y posterior titulación. El P disponible se determinó de acuerdo con el método de Olsen en un espectrofotómetro (Hach DR 5000). El K disponible se extrajo con acetato de amonio. Los contenidos de Cu disponibles se midieron por extracción con DTPA-CaCl₂-TEA. La capacidad de intercambio catiónico (CIC) se realizó por saturación con acetato de sodio a pH 7. El K, Cu y Na se analizaron usando Espectroscopía de Absorción Atómica, EAA (Perkin Elmer, modelo PinAAcle 500). El S extraíble (S-SO₄²⁻) se analizó utilizando dihidrógeno fosfato de calcio y determinación por turbidimetría en un espectrofotómetro (Hach DR 5000). Para la determinación de los ácidos húmicos y fúlvicos, se extrajo con NaOH 0,5 M y se acidificó a pH 1 con HCl concentrado para permitir la precipitación de los ácidos húmicos. La fracción de ácido fúlvico que permaneció en solución, se separó luego del residuo mediante centrifugación (Schnitzer, 1982). Finalmente, el índice de humificación (Ec.1) y el grado de humificación (Ec.2) de las enmiendas orgánicas se calculó utilizando lo propuesto por Roletto *et al.* (1985). Todos los análisis se realizaron con tres repeticiones.

$$\text{Índice de humificación} = \frac{\text{Carbono de los ácidos húmicos (g kg}^{-1}\text{)}}{\text{Carbono orgánico total (g kg}^{-1}\text{)}} * 100 \quad (1)$$

$$\text{Grado de humificación (\%)} = \frac{\text{Carbono humico total (g kg}^{-1}\text{)}}{\text{Carbono orgánico total (g kg}^{-1}\text{)}} * 100 \quad (2)$$

En cuanto a los análisis físicos, la textura se determinó por el método del hidrómetro de Bouyoucos, la densidad aparente (Da) por el método del cilindro, la curva de retención de agua se realizó utilizando el método de la cama de arena (Eijkelkamp) y dispositivos de presión (ollas y platos), aplicando presiones crecientes (-2, -6, -33 y -1500 kPa) a muestras saturadas (Sandoval *et al.*, 2012). La distribución del tamaño de poros se determinó a partir de la curva característica (Apéndice 1), de acuerdo a Hartge y Horn (2009). Los poros de drenaje rápido (PDR, >50 μm) se determinaron como la diferencia entre el contenido de agua a saturación y a -6 kPa; los poros de drenaje lento (PDL, 10-50 μm) se calcularon en función de la diferencia entre el contenido de agua a -6 y a -33 kPa, los poros de agua útil (PAU, 0,2-10 μm) se determinaron como la diferencia entre contenido de agua a -33 y a -1500 kPa (Pagliai y Vignossi, 2002).

Análisis de lixiviados

Cada 30 días se recolectaron los lixiviados de cada una de las macetas. Para esto, se aplicaron 800 mL de agua potable a cada maceta. Los lixiviados se recogieron, para posteriormente analizar el pH por determinación potenciométrica en potenciómetro (Hanna HI 3222), CE por conductimetría (equipo Hanna HI 432), concentración de Cu por lectura directa en EAA y concentración de sulfatos (SO_4^{2-}) por colorimetría de cromato barométrico según las metodologías de Sadzawka *et al.* (2006) en espectrofotómetro (Hach DR 5000).

En el Cuadro 2 se presenta el análisis del agua que se utilizó para el riego de las plantas de invernadero. Para este se usó la metodología para agua de riego que propone Sadzawka (2006). En el caso del agua de riego utilizada en el ensayo, se observa una salinidad leve a moderada.

Cuadro 2. Propiedades químicas del agua de riego.

Parámetro	unidades	Agua de riego
pH	-	7,78
CE	(dS/m)	1,40
SO_4^{2-}	mg /L	415
Cu soluble	mg /L	0,01
HCO_3^-	mmol./L	1,07
Alcalinidad total	mg/L	53,7
Cloruros	mg /L	197

Para obtener la carga total de Cu y SO_4^{2-} en el lixiviado, la concentración de Cu y SO_4^{2-} (mg L^{-1}) de cada maceta se multiplicó por el volumen respectivo de los lixiviados (L), expresado en mg de Cu y SO_4^{2-} por kg de relaves. Para obtener la suma o carga total de Cu y SO_4^{2-} , se sumaron las cantidades promedio de carga de cada tratamiento en todas las fechas.

$$\text{Carga de Cu (mg kg}^{-1}\text{)} = \frac{\text{Concentracion de Cu (mg L}^{-1}\text{)} * \text{volumen lixiviado (L)}}{\text{Masa del relave (Kg)}} * 100 \quad (3)$$

$$\text{Carga de SO}_4^{2-} \text{ (mg kg}^{-1}\text{)} = \frac{\text{Concentracion de SO}_4^{2-} \text{ (mg L}^{-1}\text{)} * \text{volumen lixiviado (L)}}{\text{Masa del relave (Kg)}} * 100 \quad (4)$$

Análisis de tejido vegetal

Previo al establecimiento de las plantas en las macetas, se midió la altura inicial y cantidad de hojas correspondientes a cada repetición y tratamiento, asegurando que todas las plantas presentaran la misma altura. Además, se caracterizó el material inicial evaluando la concentración original de Cu y S (Sadzawka *et al.*, 2007).

A los 110 días del ensayo se cosechó la planta y se separó la parte aérea (tallos y hojas) y raíz, a las cuales se les determinó su masa fresca y se midió su altura final. Posteriormente las muestras vegetales fueron lavadas cuidadosamente con agua destilada, se dispusieron en bolsas de papel rotuladas para ser colocadas en una estufa a $65 \pm 5^\circ\text{C}$ hasta alcanzar masa constante en la balanza (≈ 48 h) para determinar su masa seca. Posteriormente, las muestras fueron molidas y tamizadas a 0,5 mm utilizando un micromolino (IKA, modelo MF10 Basic). Para determinar el S final en las muestras, estas se calcinaron a 500°C por 4 h en mufla, con nitrato de magnesio. La concentración de S se determinó mediante turbidimetría con sulfato

de bario (Sadzawka *et al.*, 2007). En cuanto a la determinación de Cu final, se realizó una digestión de las muestras vegetales (0,5 g) en una autoclave (Speedy WM-341, MinChuan W. Rd. Taipei, Taiwán) con 3 mL de HNO₃ al 65%, 2 mL de H₂O₂ al 33% y 5 mL de agua destilada a 125°C a 125 kPa, durante 30 min. Posteriormente, las muestras se filtraron y se diluyeron a 15 mL con agua destilada. La concentración de Cu de las muestras fue determinada por EAA. Finalmente, para obtener el contenido total de Cu y S en el tejido vegetal, la concentración de Cu (mg kg⁻¹) y de S (%) de cada planta se multiplicó por su respectiva masa final (kg), expresando los resultados en mg de Cu (Ec. 5) o S (Ec. 6) en parte aérea o raíz.

$$\text{Contenido Cu (mg)} = \text{Concentración de Cu en parte aérea o raíz (mg kg}^{-1}\text{)} * \text{masa aerea o raíz (kg)} \quad (5)$$

$$\text{Contenido S (mg)} = \text{Concentración de S en parte aérea de la planta (\%)} * \text{masa aerea o raíz(g)} * 10 \quad (6)$$

Indicadores de fitorremediación

Para evaluar la capacidad de fitorremediación de cobre en *C. chilensis* se calculó el Índice de Transporte a la parte aérea (*Ti*) según la Ec.7:

$$Ti = \frac{\text{Concentración de Cu, en parte aérea de la planta (mg kg}^{-1}\text{)}}{\text{Concentración de Cu, en raíz (mg kg}^{-1}\text{)}} \quad (7)$$

Análisis estadístico

Para las variables que se midieron una sola vez al final del experimento (concentración de S, Cu en el tejido vegetal, materia seca, e índice de transporte). El diseño experimental correspondió a un diseño completamente aleatorizado (DCA) y el análisis estadístico se realizó mediante modelos lineales mixtos (MLM) en el software estadístico INFOSTAT (versión 2020) y el software estadístico gratuito R. Cuando fueron observadas diferencias significativas entre tratamientos, los datos se sometieron a la prueba de comparación múltiple de Fisher, considerando un nivel de significancia de $p \leq 0,05$.

En el caso de las variables que se midieron a través del tiempo (pH, CE, concentración de sulfatos y Cu, y carga contaminante en los lixiviados), el diseño experimental correspondió a un diseño completamente aleatorizado (DCA) con estructura de parcela dividida y el análisis estadístico se realizó mediante modelos lineales mixtos (MLM). Se determinó la existencia de interacción entre los factores Tratamiento y Tiempo. Cuando fueron observadas diferencias significativas en la interacción, los datos se sometieron a la prueba de comparación múltiple de Fisher, considerando un nivel de significancia de $p \leq 0,05$. Cuando no existió interacción, se procedió a evaluar los factores mencionados de forma separada.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización inicial del relave minero y las enmiendas orgánicas

Los resultados de las propiedades físicas y químicas del relave minero, previo a la instalación del experimento, se presentan en el Cuadro 3. En términos generales, el relave presentó un pH fuertemente ácido, una conductividad eléctrica muy ligeramente salina (USDA, 2017), altas concentraciones de Cu y S disponibles; al igual que en otras investigaciones, presenta una baja capacidad de intercambio catiónico, y un muy bajo contenido de materia orgánica, N, P y K disponible (Kabas *et al.*, 2012; Pérez *et al.*, 2012; Tapia *et al.*, 2017).

Por otro lado, de acuerdo al criterio de clasificación usado por USDA según el tamaño de las partículas, el relave minero se calificó como franco arcilloso. La densidad aparente (Da) para suelos francos es de 1,23 Mg m⁻³ en promedio, variando en función del contenido de arena y arcilla principalmente, en el caso del relave minero presentó un valor de Da media, considerada como adecuada para suelos de clase textural franca arcillosa (Hazelton y Murphy, 2016). Además, presentó porosidad media a baja, y está algo compactado según su Da, lo que puede provocar anegamiento y dificultad de las raíces para poder desarrollarse y penetrar en el suelo (Sandoval *et al.*, 2008).

Cuadro 3. Propiedades químicas y físicas, medidas y estimadas, del relave minero (RM) de Piuquenes. Valores medios \pm desviación estándar (n = 3).

Parámetro	Unidad	RM
pH	-	4,66 \pm 0,03
Conductividad eléctrica	(dS m ⁻¹)	2,86 \pm 0,12
Materia Orgánica	(%)	0,84 \pm 0,05
N disponible	(mg kg ⁻¹)	25,9 \pm 2,8
P disponible	(mg kg ⁻¹)	11,7 \pm 4,3
K disponible	(mg kg ⁻¹)	48,1 \pm 1,4
S disponible	(mg kg ⁻¹)	1526 \pm 32
Cu disponible	(mg kg ⁻¹)	58,2 \pm 1,7
Capacidad de intercambio catiónico	(cmol kg ⁻¹)	3,5 \pm 2,1
Densidad aparente	(Mg/m ³)	1,43 \pm 0,02
Arena	(%)	33
Limo	(%)	40
Arcilla	(%)	27
Retención de agua a 33 kPa	(%, grav.)	24,5 \pm 0,95
Retención de agua a 1500 kPa	(%, grav.)	7,48 \pm 0,18
Porosidad total	(%)	39,8 \pm 1,31
Poros de drenaje rápido	(%)	1,15 \pm 0,01
Poros de drenaje lento	(%)	14,1 \pm 0,01
Poros de agua útil	(%)	17,1 \pm 0,01

Respecto a los poros de drenaje rápido (PDR), Pagliai y Vignozzi (2002) establecen que es necesario al menos un 12 % de PDR (> 50 μ m) para asegurar una adecuada aireación de las raíces. Sin embargo, se observó que el relave presentó valores pocos adecuados de PDR, asociado a los efectos de compactación. Lo anterior puede afectar el normal desarrollo de las raíces de las plantas. Los poros de drenaje lento (PDL) por su parte presentaron valores mayores que los PDR de tal forma que la raíz de los vegetales podría absorber dicha agua, considerándose dentro del rango de agua fácilmente disponible (Horn & Fleige, 2009).

En cuanto a los poros de agua útil (PAU) presentaron los mayores valores de este tipo de poros, favoreciendo la retención de agua útil para las plantas y según la clasificación de PAU

establecida por Reynolds *et al.* (2009), el relave se clasificó como bueno para el crecimiento y funcionamiento de la raíz.

Los resultados de las principales propiedades químicas de las enmiendas orgánicas, se presentan en el Cuadro 4. Se evidencia que ambas enmiendas orgánicas presentan diferencias estadísticamente significativas en sus propiedades químicas ($p < 0,05$), exceptuando K y Cu disponible. De acuerdo a esta información es posible clasificar al compost como una enmienda moderadamente alcalina y ligeramente salina, lo que podría indicar un mayor contenido de iones (principalmente nitratos, cloruros, calcio y sodio), contrariamente BC es muy fuertemente ácida y no salina (USDA. 2017).

El compost evidenció una CIC más alta que BC, probablemente debido a su pH más alto. El porcentaje de materia orgánica fue mayor en la enmienda BC, esto puede deberse a su alto contenido de celulosa (30,58%), hemicelulosa (20,2%) y lignina (17,91%) (Silva *et al.*, 2018).

Cuadro 4. Principales propiedades químicas de las enmiendas orgánicas, compost y borra de café (BC). Valores medios \pm desviación estándar ($n = 3$).

Parámetro	Compost	BC
pH	8,25 \pm 0,01 a	4,87 \pm 0,01 b
Conductividad eléctrica (dS m ⁻¹)	6,63 \pm 0,38 a	1,85 \pm 0,03 b
Materia orgánica (%)	23,90 \pm 0,78 a	76,80 \pm 0,02 b
N disponible (mg kg ⁻¹)	99,70 \pm 7,00 a	50,70 \pm 18,50 b
P disponible (mg kg ⁻¹)	347,00 \pm 26,00 a	516,00 \pm 3,30 b
K disponible (mg kg ⁻¹)	7007,00 \pm 4833 a	4401,00 \pm 517,00 a
S disponible (mg kg ⁻¹)	3044,00 \pm 55,00 a	1046,00 \pm 157,00 b
Cu disponible (mg kg ⁻¹)	4,14 \pm 0,62 a	3,84 \pm 0,26 a
Capacidad de intercambio catiónico (cmol _c kg ⁻¹)	58,00 \pm 11,00 a	35,80 \pm 3,64 b
N total (%)	1,52 \pm 0,01 a	1,91 \pm 0,24 a
Carbono orgánico total (g kg ⁻¹)	138,00 \pm 4,54 a	446,00 \pm 2,66 b
Relación C/N	8,51 \pm 0,81 a	29,10 \pm 0,18 b
Carbono del extracto húmico total (g kg ⁻¹)	26,00 \pm 1,22 a	55,80 \pm 2,26 b
Carbono de los ácidos fúlvicos (g kg ⁻¹)	4,84 \pm 1,36 a	42,20 \pm 0,64 b
Carbono de los ácidos húmicos (g kg ⁻¹)	21,80 \pm 0,46 a	13,30 \pm 1,58 b
Índice de humificación	15,79 a	2,98 b
Grado de humificación	18,80 a	12,50 b

Diferentes letras minúsculas en una misma fila indican diferencias estadísticamente significativas ($p < 0,05$) entre enmiendas orgánicas.

El carbono orgánico total (COT) y el carbono del extracto húmico total (CEHT) de BC fue mayor que en el compost, indicando una mayor presencia de compuestos orgánicos más lábiles como azúcares, polisacáridos y péptidos simples (Zmora-Nahum *et al.*, 2007). Se formó por 24% de ácido húmico-C mientras que el ácido fúlvico-C es del 76%. Contrariamente, el CEHT en el compost se formó por 83% de ácido húmico-C mientras que el ácido fúlvico-C es del 17%.

Los resultados del índice de humificación del compost, al tener una mayor proporción de ácidos húmicos y una menor proporción de ácidos fúlvicos, indican que es una enmienda más

madura y estable que BC, ya que esta presenta mayor contenido de ácidos fúlvicos que se caracterizan por ser más inestables (Clemente & Bernal, 2006).

En cuanto a la C/N, diversas investigaciones indican que un compost se considera maduro si dicha relación es <20 (Nolan *et al.*, 2011; Sahu *et al.*, 2019; Sahu *et al.*, 2020). Los resultados obtenidos de C/N para el compost en este estudio, indican madurez y estabilidad de la enmienda, es decir, que es estable químicamente y suministra nutrientes a las plantas y estructura al suelo (Meng *et al.*, 2020). Para BC el valor obtenido de C/N fue mayor, esto indica que es una enmienda que aún no se encuentra estable o madura, lo cual concuerda con los resultados obtenidos del índice de humificación de la enmienda.

Análisis de lixiviados

De acuerdo a los resultados obtenidos de pH en los lixiviados a los 35 días, la adición de enmiendas orgánicas permitió aumentar su pH respecto al tratamiento control, especialmente en el tratamiento RM+BC-5, aunque estas diferencias no fueron estadísticamente significativas ($p \leq 0,05$).

A los 110 días después de la adición de enmiendas orgánicas al relave, el pH de los lixiviados en todos los tratamientos aumentó significativamente ($p < 0,05$), con respecto al valor inicial (Cuadro 5), siendo mucho más evidente en el tratamiento RM+C-10, el cual presentó el valor más alto; sin embargo, se evidenció que no existe diferencias estadísticamente significativas ($p \leq 0,05$) entre tratamientos en un mismo periodo de tiempo.

Cuadro 5. Valores de pH en lixiviados de los relaves mineros para los diferentes tratamientos en el tiempo. Valores medios \pm desviación estándar. (n = 6).

Tiempo (días)	Tratamientos ^{1,2}				
	RM	RM+C-5	RM+C-10	RM+BC-5	RM+BC-10
35	3,94 \pm 0,43 a	4,19 \pm 1,10 a	4,12 \pm 1,20 a	4,70 \pm 1,35 a	4,55 \pm 1,04 a
77	5,30 \pm 0,88 b	5,81 \pm 1,24 b	5,42 \pm 1,46 b	5,71 \pm 0,99 b	5,59 \pm 0,56 b
110	6,60 \pm 0,72 c	6,64 \pm 1,10 c	7,50 \pm 0,06 c	6,03 \pm 1,40 c	6,24 \pm 0,43 c

¹ RM = relave minero; C = compost; BC = borra de café

² Letras diferentes en sentido horizontal indican diferencias estadísticamente significativas entre tratamientos para un mismo tiempo. Letras diferentes en sentido vertical indican diferencias estadísticamente significativas en el tiempo para un mismo tratamiento, según la prueba de Fisher con un $p \leq 0,05$.

Un factor que pudo haber influenciado el aumento del pH en los tratamientos fue la aplicación de carbonato de calcio inicial y el agua de riego, que se caracterizó por tener un pH alcalino, lo cual con el transcurso del tiempo pudo haber aumentado el valor de pH en los lixiviados.

Según los resultados de CE (Cuadro 6), se evidencia que tanto el factor tratamiento como el factor tiempo tienen un efecto significativo ($p \leq 0,05$). A los 35 días, las mayores CE se evidenciaron para el tratamiento control y los tratamientos con compost. Sin embargo, la CE disminuyó con el transcurso del tiempo, esto debido probablemente al lavado de sales presentes en el relave y la absorción de nutrientes por parte de las plantas.

Los tratamientos con BC mostraron una menor CE al inicio del experimento, aumentando al final del ensayo, pudiendo atribuirse a la liberación de materia orgánica y de CEHT (Kim *et*

al., 2014a), presentes en mayor concentración en BC que en compost.

Cuadro 6. Conductividad eléctrica (dS m⁻¹) en lixiviados de los relaves mineros para los diferentes tratamientos en el tiempo. Valores medios ± desviación estándar. (n = 6).

Tiempo (días)	Tratamientos ^{1,2}				
	RM	RM+C-5	RM+C-10	RM+BC-5	RM+BC-10
	(dS m ⁻¹)				
35	7,60±2,35 A a	5,02±1,27 B a	7,18±2,83 A a	3,92±0,91 B a	4,00±0,97 B a
77	6,47±2,32 A a	5,51±1,95 AB a	4,03±1,65 B b	4,81±1,55 AB a	5,55±0,99 AB ab
110	3,17±0,49 AB b	2,80±0,13 B b	3,16±0,59 AB b	4,87±1,34 AC a	5,73±1,41 C b

¹ RM = relave minero; C = compost; BC = borra de café

² Diferentes letras mayúsculas indican diferencias estadísticamente significativas entre tratamientos para un mismo tiempo. Diferentes letras minúsculas indican diferencias estadísticamente significativas en el tiempo para un mismo tratamiento, según la prueba de Fisher con un $p \leq 0,05$.

Por otro lado, BC es rico en azúcares como glucosa (8,6% m/m) galactosa (13,8% m/ m), manosa (21,2% m/m) y arabinosa (1,7% m/m) que se polimerizan en estructuras de celulosa y hemicelulosa (Mussatto *et al.*, 2011) y es factible que dichos azúcares puedan contribuir al aumento de la CE en los tratamientos con BC.

En la Figura 2 se presentan los resultados de la concentración de Cu²⁺ en los lixiviados, donde se evidenció interacción entre el efecto tratamiento y tiempo, resultados (promedios ± desviación estándar) y comparación estadística que se puede ver en el Apéndice 2. Sin embargo, para una mejor presentación de los datos, solo se presentan las diferencias estadísticamente significativamente entre tratamientos para cada fecha de muestreo.

Las concentraciones de Cu²⁺ en los lixiviados del relave minero durante el ensayo en todos los tratamientos presentaron un rango de 121,54-8,62 mg L⁻¹, valores muy superiores al límite de agua para riego de 0,20 mg L⁻¹ establecido por la norma chilena 1333. De igual forma sobrepasan el límite de Cu²⁺ para agua potable de 2 mg L⁻¹ en Chile establecido en la norma técnica chilena 409/1, 2006. Estos niveles tan altos de cobre podrían significar un riesgo de contaminación de aguas subterráneas.

A los 35 días, en los lixiviados los tratamientos control y RM+C-10, presentaron las mayores concentraciones de Cu²⁺, alrededor de 350 mg L⁻¹, lo que indica que el tratamiento con compost con dosis de 10 Mg ha⁻¹ no disminuye la lixiviación de Cu²⁺ a corto tiempo.

El tratamiento RM+BC-10 a los 35 días presentó la menor concentración de Cu²⁺ en los lixiviados en comparación con los demás tratamientos, condición que se mantiene estable y diferencial durante todo el ensayo, lo que sugiere que la borra de café en dosis de 10 Mg ha⁻¹ incide en la disminución de la lixiviación de Cu²⁺ en el relave minero; esto debido probablemente los contenidos de hemicelulosa presente en la borra, lo cual significa también un alto contenido de grupos funcionales orgánicos aniónicos como el carboxilato (COO⁻); estos grupos funcionales han sido ampliamente reportados como sitios de adsorción para cationes metálicos (Boonamnuayvitaya *et al.*, 2004; Minamisawa *et al.*, 2007; Kim *et al.*, 2014). Al final del ensayo, todos los tratamientos sufrieron una disminución de la concentración de Cu²⁺ en los lixiviados, esto debido probablemente a que el elemento está siendo retenido en las raíces, absorbidos por la planta y/o lixiviado.

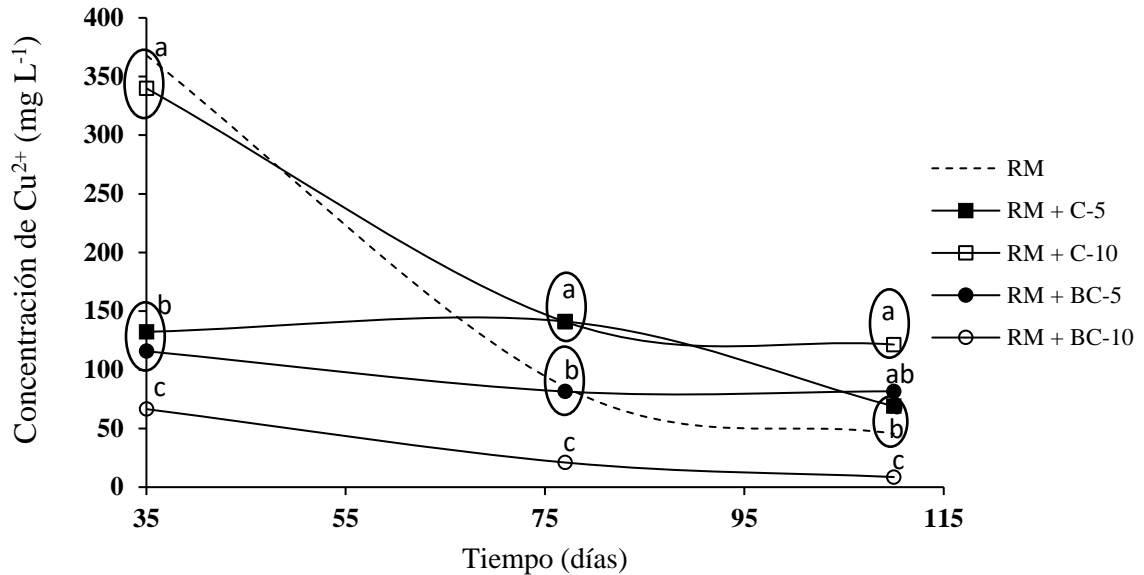


Figura 2. Concentración de Cu^{2+} en lixiviados de relaves mineros para los diferentes tratamientos a lo largo del tiempo. Los valores son promedio ($n = 6$). Letras diferentes indican diferencias estadísticamente significativas entre tratamientos para un mismo tiempo, según la prueba de Fisher con un $p \leq 0,05$.

La aplicación de enmiendas con altos contenidos de materia orgánica, disminuyó significativamente la lixiviación de Cu^{2+} , lo que se atribuye a la formación de complejos organominerales que retuvieron el metal evitando la lixiviación (Tapia *et al.*, 2019).

Cabe destacar que la concentración de Cu^{2+} en los lixiviados varía según la concentración total del elemento, el pH, el tipo de enmienda orgánica y las dosis utilizadas. En este estudio en particular, las altas concentraciones finales de Cu^{2+} en los lixiviados podrían deberse al alto contenido de Cu total presente en el relave (679 mg kg^{-1}) según lo encontrado por Bordonos (2020) y al pH excesivamente ácido del relave.

En otras investigaciones llevadas a cabo como la de Tapia *et al.* (2019) encontraron que la lixiviación de Cu^{2+} de los relaves mineros fue significativamente menor cuando se agregaron sustancias húmicas, con una carga total promedio de $0,157\text{--}0,166 \text{ mg L}^{-1}$ en comparación con $0,251 \text{ mg L}^{-1}$ sin aplicación de sustancias húmicas agregadas. Aunque el relave presentaba mayores concentraciones de Cu total (2016 mg kg^{-1}), la mayor capacidad de absorción de Cu^{2+} en ese estudio podría estar atribuido al mayor valor de pH del relave y la relación de humificación de las enmiendas orgánicas utilizadas y por lo tanto a su mayor presencia de grupos OH^- que interactúan con Cu^{2+} .

Rodríguez *et al.* (2018), obtuvieron igualmente menores valores de lixiviación de Cu^{2+} en los relaves mineros ($0,03$ y $0,51 \text{ mg L}^{-1}$), aunque el pH mostró iguales condiciones que las del presente estudio su concentración de Cu total fue menor (471 mg kg^{-1}) además las dosis de los tratamientos fueron mayores y presentaban algunas enmiendas fuertemente básicas lo que podría incidir en unos menores valores de lixiviación.

En relación a la lixiviación de SO_4^{2-} en la Figura 3 se evidenció que existe una influencia del tiempo en la concentración en los lixiviados, pero no de los tratamientos. La mayor concentración inicial se observó en RM (777 mg L^{-1}), el cual disminuyó a 110 días alcanzando un valor final de 551 mg L^{-1} .

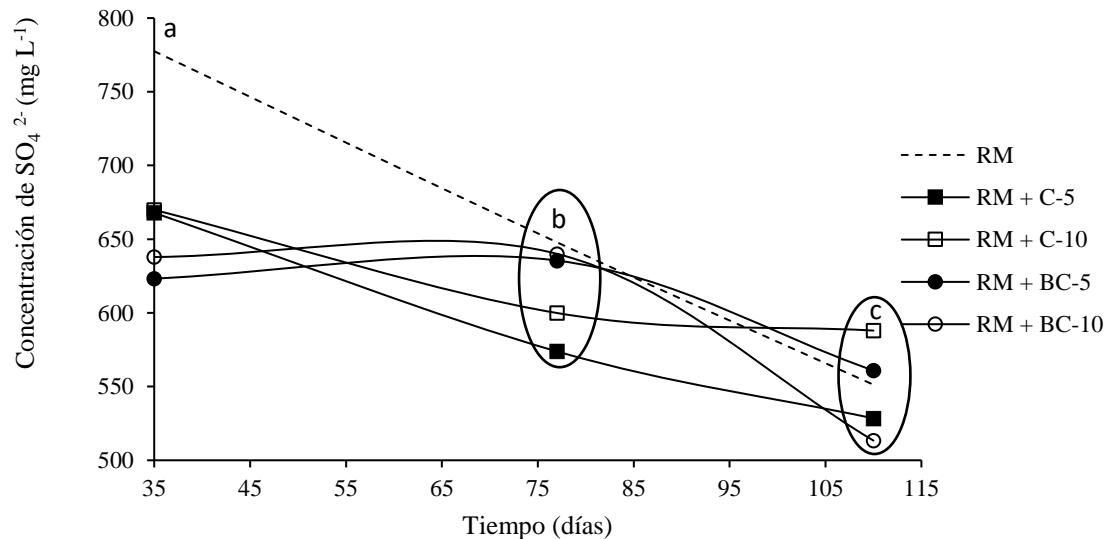


Figura 3. Concentración de SO_4^{2-} en lixiviados de relaves mineros para los diferentes tratamientos a lo largo del tiempo. Los valores son promedio ($n = 6$). Letras diferentes indican diferencias estadísticamente significativas en el tiempo para un mismo tratamiento, según la prueba de Fisher con un $p \leq 0,05$.

Los tratamientos con BC, fueron estables los primeros 75 días, mostrando una disminución solo al final del ensayo, especialmente en RM+BC-10 el cual obtuvo los menores valores reportados (513 mg L^{-1}). En cuanto a los tratamientos con compost, en el tratamiento RM+C-5 se observó una tendencia a disminuir desde el principio del experimento. En contraste, la mayor concentración final de SO_4^{2-} en los lixiviados se encontró en el tratamiento de RM+C-10 alcanzando un valor de 588 mg L^{-1} . La disminución significativa en las concentraciones de SO_4^{2-} en los lixiviados de todos los tratamientos coincidió con el aumento final del pH, esto podría deberse a un agotamiento de la oxidación de materiales piríticos presentes en el relave y a la adición de enmiendas orgánicas las cuales ayudan a prevenir el drenaje ácido de minas.

Park *et al.* (2019) por su parte, señalan que las sustancias húmicas presentes en las enmiendas orgánicas hacen que los minerales de azufre sean hidrófobos, lo que inhibe las interacciones entre el agua y el mineral como estrategias para la prevención del drenaje ácido de las minas. La adición de enmiendas con un mayor contenido de sustancias húmicas en el caso del compost y un gran contenido de grupos funcionales como los grupos hidroxilo, fenólico y carboxílico en el caso de BC en el presente estudio, aumentaron el valor de pH de los lixiviados, atribuyendo este resultado a la formación de complejos orgánico-mineral y al carácter hidrofóbico de estas sustancias. Además, recientemente Tapia *et al.* (2020) propusieron la hipótesis de que el SO_4^{2-} presente en los relaves de mina puede formar enlaces covalentes con el carbono de las sustancias húmicas, y así disminuir la lixiviación.

Finalmente, las concentraciones de SO_4^{2-} en los lixiviados del relave minero al final del

ensayo en todos los tratamientos, están por encima del límite agrícola de 250 mg L⁻¹ establecido por la norma chilena 1333. De igual forma sobrepasan el límite de SO₄²⁻ para agua potable de 500 mg L⁻¹ en Chile según la norma técnica chilena 409/1 de 2006.

Carga de cobre y sulfatos en lixiviados.

Según los resultados de carga contaminante de Cu²⁺ y SO₄²⁻ (cuadros 7 y 8) en lixiviados, se evidencia que tanto el factor tratamiento como el factor tiempo tienen un efecto significativo ($p \leq 0,05$). En general, se observa que el tratamiento RM+C-10 evidenció la mayor carga total de Cu²⁺ (Cuadro 7). Esto podría deberse a los aportes de Cu²⁺ por parte de la enmienda al relave al inicio del ensayo. Finalmente, en todos los tratamientos la carga disminuye ya que probablemente el elemento está siendo absorbido por las plantas, retenido en las raíces y/o lixiviado.

Cuadro 7. Carga de cobre (mg Cu²⁺ kg⁻¹) en lixiviados para los diferentes tratamientos en el tiempo y carga total. Valores medios \pm desviación estándar (n = 6).

Tiempo (Días)	Tratamientos ^{1,2}				
	RM	RM+C-5	RM+C-10	RM+BC-5	RM+BC-10
	mg Cu ²⁺ kg ⁻¹				
35	16,90 \pm 4,91 A a	4,68 \pm 1.04 B a	3991,00 \pm 4,67 C a	10,24 \pm 1,99 D a	4,39 \pm 0,11 B a
77	1,00 \pm 0,37 A b	13,53 \pm 2.14 B b	8,11 \pm 0,69 C b	2,51 \pm 0,33 A b	1,26 \pm 0,47 A b
110	1,09 \pm 0,44 A b	1,38 \pm 0.29 A c	2,67 \pm 0,75 A c	2,12 \pm 1,04 A b	0,18 \pm 0,06 A b
total	18,99 \pm 5,36 AB	19,59 \pm 2.50 B	50,69 \pm 4,91 C	14,87 \pm 2,63 A	5,83 \pm 0,61 D

¹ RM = relave minero; C = compost; BC = borra de café

² Diferentes letras mayúsculas indican diferencias estadísticamente significativas entre tratamientos para un mismo tiempo. Diferentes letras minúsculas indican diferencias estadísticamente significativas en el tiempo para un mismo tratamiento, según la prueba de Fisher con un $p \leq 0,05$.

El tratamiento RM+BC-10 fue el que presentó la menor carga total de Cu²⁺, atribuible a un efecto conjunto entre la enmienda orgánica y la planta. Esto debido probablemente a una conexión entre los grupos funcionales presentes en la borra de café con la sorción de metales. Otro elemento activo importante para la actividad quelante de metales en BC se ha identificado como un polímero similar a la melanoidina formado a través del proceso de tostado debido a la descomposición y polimerización de azúcares, aminoácidos y fenólicos (Takenaka *et al.*, 2005). Otros estudios, como el de Dávila *et al.* (2013), reportaron una capacidad de adsorción de iones de Cu 3 veces mayor de BC en comparación con la capacidad de adsorción del carbón activado.

En relación a la carga total de SO₄²⁻, se ve una tendencia significativa a disminuir desde el inicio en todos los tratamientos (Cuadro 8), esto podría deberse principalmente a la absorción del S como SO₄²⁻ por parte de las plantas en todos los tratamientos. Sin embargo, RM+BC-10 presentó el menor valor respecto a los demás tratamientos, lo que indica que hay un efecto conjunto entre la planta y la enmienda de BC con mayor dosis para disminuir la concentración de SO₄²⁻ en los lixiviados.

Cuadro 8. Carga de sulfatos ($\text{mg SO}_4^{2-} \text{ kg}^{-1}$) en lixiviados para los diferentes tratamientos en el tiempo y carga total. Valores medios \pm desviación estándar ($n = 6$).

Tiempo (Días)	Tratamientos ^{1,2}				
	RM	RM+C-5	RM+C-10	RM+BC-5	RM+BC-10
	$\text{mg SO}_4^{2-} \text{ kg}^{-1}$				
35	32,89 \pm 10,55 A a	29,49 \pm 10,92 A a	49,12 \pm 19,48 B a	28,56 \pm 10,72 A a	34,41 \pm 12,44 A a
77	17,18 \pm 6,63 A b	47,49 \pm 6,65 B b	42,28 \pm 2,18 B a	79,43 \pm 27,40 C b	16,18 \pm 4,59 A b
110	16,25 \pm 5,66 A b	15,12 \pm 4,92 A c	15,39 \pm 3,3 A a	17,03 \pm 4,33 A c	13,87 \pm 3,65 A b
total	66,32 \pm 16,81 A	92,10 \pm 11,58 B	106,80 \pm 16,33 C	125,02 \pm 10,96 C	64,47 \pm 13,04 A

¹ RM = relave minero; C = compost; BC = borra de café

²Diferentes letras mayúsculas indican diferencias estadísticamente significativas entre tratamientos para un mismo tiempo. Diferentes letras minúsculas indican diferencias estadísticamente significativas en el tiempo para un mismo tratamiento, según la prueba de Fisher con un $p \leq 0,05$.

La menor carga total de SO_4^{2-} en RM+BC-10, es atribuible a la composición de la borra de café en relación al CEHT, que fue mucho mayor que en el compost. Una posibilidad para explicar esto es que los grupos funcionales presentes en BC hayan formado complejos con el SO_4^{2-} mediante enlaces covalentes como se mencionó anteriormente, ya que el S se une al carbono por dichos enlaces, como ocurre en los aminoácidos cisteína y metionina (Stevenson, 1994).

Por otro lado, los grupos funcionales como los grupos hidroxilo, fenólico y carboxílico presentes en BC, pueden perder o ganar H^+ en un amplio rango de pH y generar cargas negativas y positivas (Stevenson, 1994). Es por ello que tanto los cationes como los aniones son atraídos y adsorbidos por el coloide de humus (Weil & Brady, 2017).

Análisis de tejido vegetal

Al comienzo del ensayo, las plantas de *C. chilensis* exhibieron una concentración de Cu de aproximadamente 12 mg kg^{-1} en parte aérea, que corresponde a un nivel no tóxico y que se encuentra comúnmente en plantas (Kabata-Pendias, 2011)

La concentración de Cu en el tejido aéreo de las plantas de *C. chilensis* a los 110 días del ensayo aumentó en todos los tratamientos (Cuadro 9) respecto a la concentración inicial. Destaca los valores significativamente más altos ($p \leq 0,05$) en los tratamientos con BC, especialmente el tratamiento RM + BC-5 con una concentración promedio de $34,02 \text{ mg kg}^{-1}$, la cual se encuentra ligeramente por encima del rango de 5 a 30 mg kg^{-1} de Cu considerados normales o suficientes en hojas (Kabata-Pendias, 2011).

La concentración de Cu en la parte aérea de los tratamientos RM, RM + C-5 y RM + C-10, se ajustaron a los niveles normales o suficientes en hojas, sin embargo, los valores más bajos al final del ensayo, los obtuvieron los tratamientos con compost con una concentración promedio de Cu en parte aérea de $14,47 \text{ mg kg}^{-1}$.

Respecto a las raíces, a los 110 días, igual que en hojas, la concentración de Cu en RM + BC-5 fue significativamente mayor ($p \leq 0,05$) que el tratamiento sin enmienda. Se observa, además, que el nivel de Cu obtenido fue notoriamente mayor que en la parte aérea en todos los tratamientos.

Cuadro 9. Concentración de cobre (mg kg^{-1}) en parte aérea y raíz de *Carpobrotus chilensis* después de 110 días de cultivo en relaves mineros. Los valores son promedio ($n = 6$).

Tratamientos	Concentración de Cu	
	Parte aérea	Raíz
	(mg kg^{-1})	
RM	16,28±2,09 a	79,82±20,93 bc
RM+C-5	14,47±0,34 a	58,60±6,11 c
RM+C-10	14,77±0,76 a	134,73±50,43 ab
RM+BC-5	34,02±10,44 b	172,54±26,09 a
RM+BC-10	32,92±1,48 b	110,83±40,60 bc

Diferentes letras para cada tejido, indican diferencias estadísticamente significativas entre tratamientos, según la prueba de Fisher con un $p \leq 0,05$.

En general, el aumento observado en las concentraciones de Cu en plantas de *C. chilensis* cultivadas en relaves mineros a las que se les adicionó BC es consistente con la función de esta enmienda como un agente quelante. El mayor contenido de carbono en la fracción húmica de esta enmienda, y en especial una mayor proporción de ácidos fúlvicos, los cuales son más solubles que los húmicos podrían aumentar la movilidad del metal a las hojas de las plantas debido a la formación de complejos organometálicos solubles, evitando que los metales se lixivien. Esto es consecuente con la menor lixiviación de Cu observada para el tratamiento RM+BC-10 (Cuadro 7).

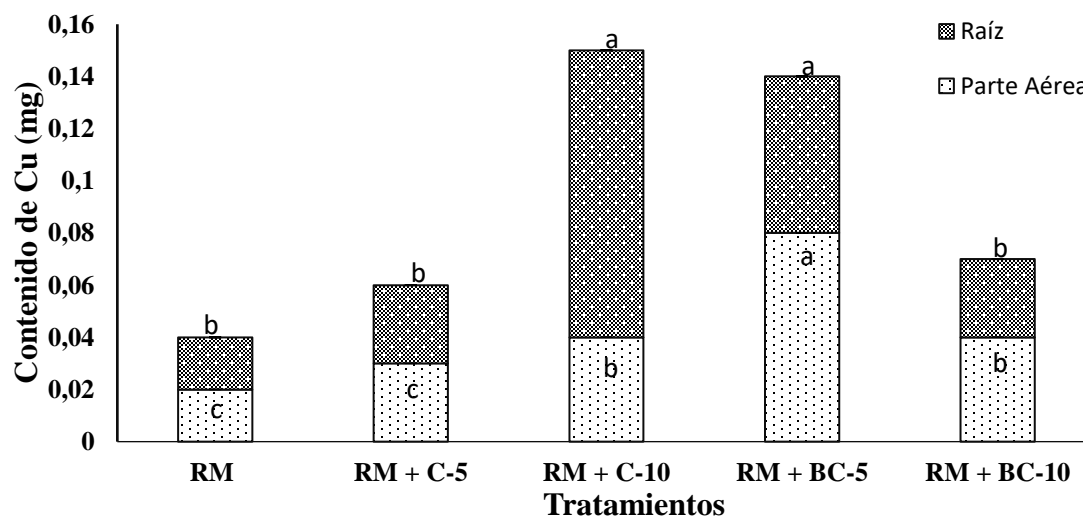


Figura 4. Contenido de cobre (mg) en parte aérea y raíz de *Carpobrotus chilensis*. Los valores son promedio ($n = 6$). Diferentes letras para cada tejido, indican diferencias estadísticamente significativas entre tratamientos, según la prueba de Fisher con un $p \leq 0,05$.

El nivel de Cu en parte aérea de *C. chilensis* encontrado en este estudio con borra de café ($32,92$ a $34,02 \text{ mg kg}^{-1}$), fue mayor a lo encontrado por Tapia *et al.* (2017) para la misma planta con el uso de humatos de potasio después de 120 días ($23,3$ a $29,3 \text{ mg kg}^{-1}$) en relaves mineros ($\text{pH } 6,3$). Li *et al.* (2019) por su parte obtuvieron una concentración de Cu de $4,28 \text{ mg kg}^{-1}$ en la parte aérea de *Solanum nigrum* L. cultivada en relaves ($\text{pH } 8,5$) con 10% de atapulgita y el 10% de biochar después de 7 meses de crecimiento, mientras que Barajas *et*

al.(2015) encontraron concentraciones de Cu de 12,8, 19,7 y 20 mg kg⁻¹ en la parte aérea de las plantas de *Acacia retinodes*, *Echinochloa polystachya* y *Nicotiana glauca* respectivamente (pH 6,3). El mayor nivel de Cu en *C. chilensis* en este estudio puede ser atribuible al menor pH presente tanto en el relave minero como en la enmienda BC; mientras que el alto pH del compost redujo la disponibilidad de Cu, lo cual es atribuible a la creciente absorción de metales en los sitios de carga variable de las superficies debido a la ionización de los grupos funcionales de materia orgánica y óxidos metálicos (Park *et al.*, 2011).

En relación a la concentración de S en *C. chilensis*, al comienzo del ensayo, las plantas en parte aérea exhibieron una concentración de aproximadamente 0,5%. A los 110 días se puede observar que, en todos los tratamientos las plantas absorbieron aproximadamente el doble de azufre en parte aérea respecto al inicial, sin embargo, no evidenciaron diferencias estadísticamente significativas ($p \leq 0,05$) (Cuadro 10).

Para la concentración de S en raíz se puede observar que fue superior a la concentración en la parte aérea en todos los tratamientos. A los 110 días, los tratamientos con enmiendas fueron significativamente superiores ($p \leq 0,05$) al tratamiento control, especialmente el tratamiento RM+C-5 el cual presentó la mayor concentración de S en raíz.

Cuadro 10. Concentración de azufre (%) en parte aérea y raíz de *Carpobrotus chilensis*. Los valores son promedio (n =6).

Tratamientos	Concentración de azufre	
	Parte aérea	Raíz
	(%)	
RM	0,85±0,15 a	2,12±0,39 a
RM+C-5	0,84±0,18 a	5,46±0,46 b
RM+C-10	1,04±0,21 a	4,72±0,89 bc
RM+BC-5	1,03±0,13 a	3,28±0,72 d
RM+BC-10	0,92±0,05 a	4,22±0,53 cd

Diferentes letras entre cada tejido, indican diferencias estadísticamente significativas entre tratamientos, según la prueba de Fisher con un $p \leq 0,05$.

El azufre es un macronutriente esencial para el crecimiento y desarrollo de las plantas, está presente en una amplia variedad de metabolitos con funciones biológicas específicas. Es absorbido por las raíces principalmente como SO_4^{2-} y representa entre el 0,3% y el 0,5% del peso seco de la planta (Romero *et al.*, 2014). Concentraciones de S en hoja entre el 3 y 6%, han sido reportadas en plantas denominadas “thioforas”, adaptadas al crecimiento en suelos con alto contenido de yeso (Ruiz *et al.*, 2003). Los valores de concentración de S para parte aérea de *C. chilensis* del presente estudio, se encuentran dentro del rango promedio encontrado comúnmente en especies vegetales. En un estudio realizado por Tapia *et al.* (2017), utilizando la misma planta, relaves y humatos de potasio, encontraron menores valores promedios de concentración de S en parte aérea (0,43%) a los 120 días en comparación con el presente estudio (0,94%). Esto debido a que en los humatos de potasio usados en dicho estudio se generó una repulsión de cargas eléctricas negativas con el SO_4^{2-} , ya que su valor del pH era aproximadamente 9,6, predominando así la carga de OH^- en la enmienda con el relave.

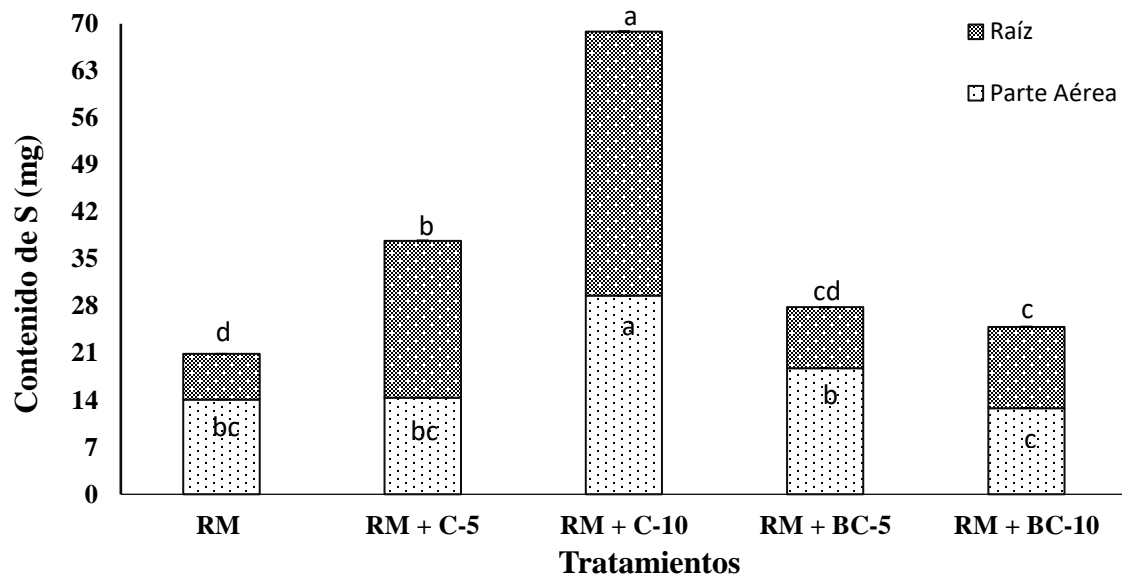


Figura 5. Contenido de azufre (mg) en parte aérea y raíz de *Carpobrotus chilensis*. Los valores son promedio (n =6). Diferentes letras entre tejidos, indican diferencias estadísticamente significativas entre tratamientos, según la prueba de Fisher con un $p \leq 0,05$.

En este ensayo, las mayores concentraciones de S en raíz fueron obtenidas en los tratamientos con enmiendas especialmente en el compost, lo cual se puede atribuir a la formación de complejos de mayor peso molecular entre S y las enmiendas, que mantuvieron el elemento absorbido y/o adsorbido en las raíces. Además, en los resultados se refleja que el aumento en la concentración de S en la raíz coincide con una menor concentración de SO_4^{2-} en lixiviados al final del estudio. Otro factor que pudo haber incidido en el aumento del S en la planta fue el aporte de S por parte de las enmiendas, especialmente en compost donde la concentración de S disponible fue mayor.

Bustos (2019) reportó concentraciones menores de S en raíz (1,97 y 2,93%) a los 180 días, utilizando la misma planta y la aplicación de compost y sustancias húmicas en relaves mineros. Esto puede atribuirse a una mayor concentración del elemento en las enmiendas del presente estudio, al pH del relave que es fuertemente ácido y por tanto con una mayor disposición de cargas positivas las cuales atraen fácilmente los aniones sulfato y evitan su lixiviación, finalmente un mayor contenido de materia orgánica y en especial de carbono de extracto húmico, los cuales forman complejos orgánico minerales con el azufre.

Índice de transporte

Para el índice de transporte (T_i) de Cu y S en *C. chilensis*, todos los tratamientos presentaron valores menores a 1 (figura 6). Lo anterior indica que tanto el Cu como el S se concentraron preferentemente en la raíz; esto quiere decir que la planta presenta una alta capacidad de fitoestabilización para estos elementos.

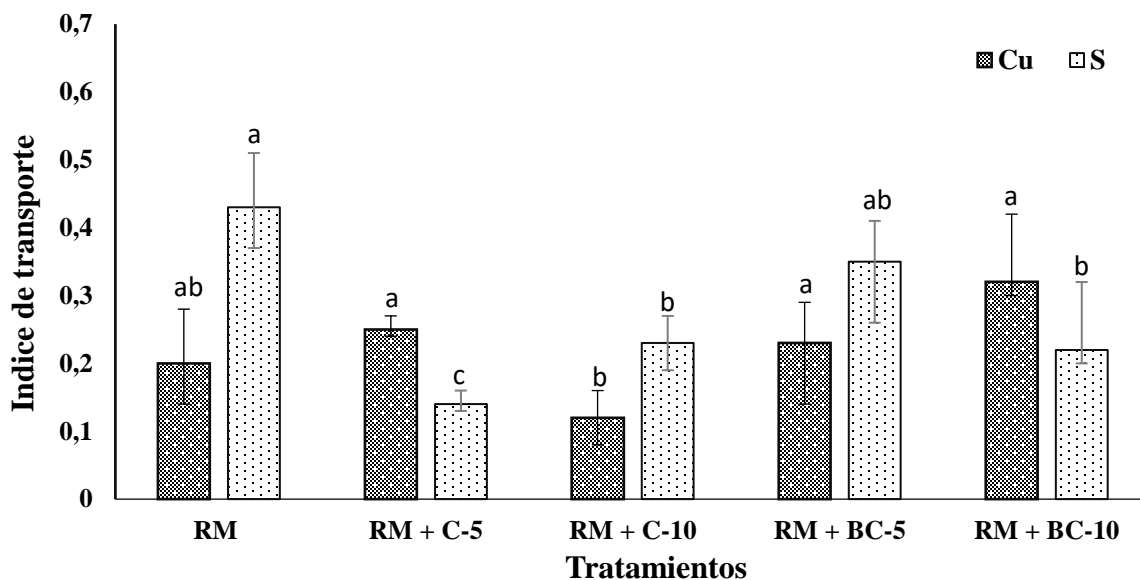


Figura 6. Índice de transporte (T_i) de cobre y azufre en *Carpobrotus chilensis*. Valores medios \pm desviación estándar ($n=6$). Letras diferentes para cada elemento indican diferencias estadísticamente significativas entre tratamientos, según la prueba de Fisher con un $p \leq 0,05$.

La clara tendencia a disminuir el T_i en Cu con la adición de compost en una mayor dosis, es un efecto deseado para la fitoestabilización de estos relaves mineros. La alta afinidad del Cu por los ácidos húmicos mayormente presentes en el compost favoreció la formación de complejos estables que permanecen en las raíces. Con respecto al T_i de S, existe una tendencia a aumentar a medida que se aumenta la dosis en compost. Este resultado es interesante e indica que las dosis en compost estudiarse cuidadosamente para no aumentar la salinidad de los relaves mineros. Contrariamente en borra el T_i tiende a disminuir a medida que se aumenta la dosis lo que quiere decir que probablemente mayores dosis de BC favorezcan la fitoestabilización de S. Finalmente, la adición de estas enmiendas orgánicas favoreció más la fitoestabilización de S que de Cu en relaves mineros.

Biomasa seca vegetal

Además de la absorción de Cu y S, la adición de enmiendas al relave, especialmente el compost provocó cambios en la cantidad de biomasa producida por *C. chilensis*. En la Figura 7 se muestran los valores de biomasa total (raíces y tejido aéreo), alcanzados por las plantas en el relave minero. Se observa que los valores medios de la biomasa tanto en raíz como en parte aérea de la planta fueron significativamente más altos ($p \leq 0,05$) en el tratamiento con compost, en una dosis de 10 Mg ha^{-1} .

El mayor aumento de la biomasa de *C. chilensis* en RM+C-10 al final del ensayo, se puede atribuir al mayor contenido de N y S extraíble y a una mayor estabilidad de la enmienda respecto a BC.

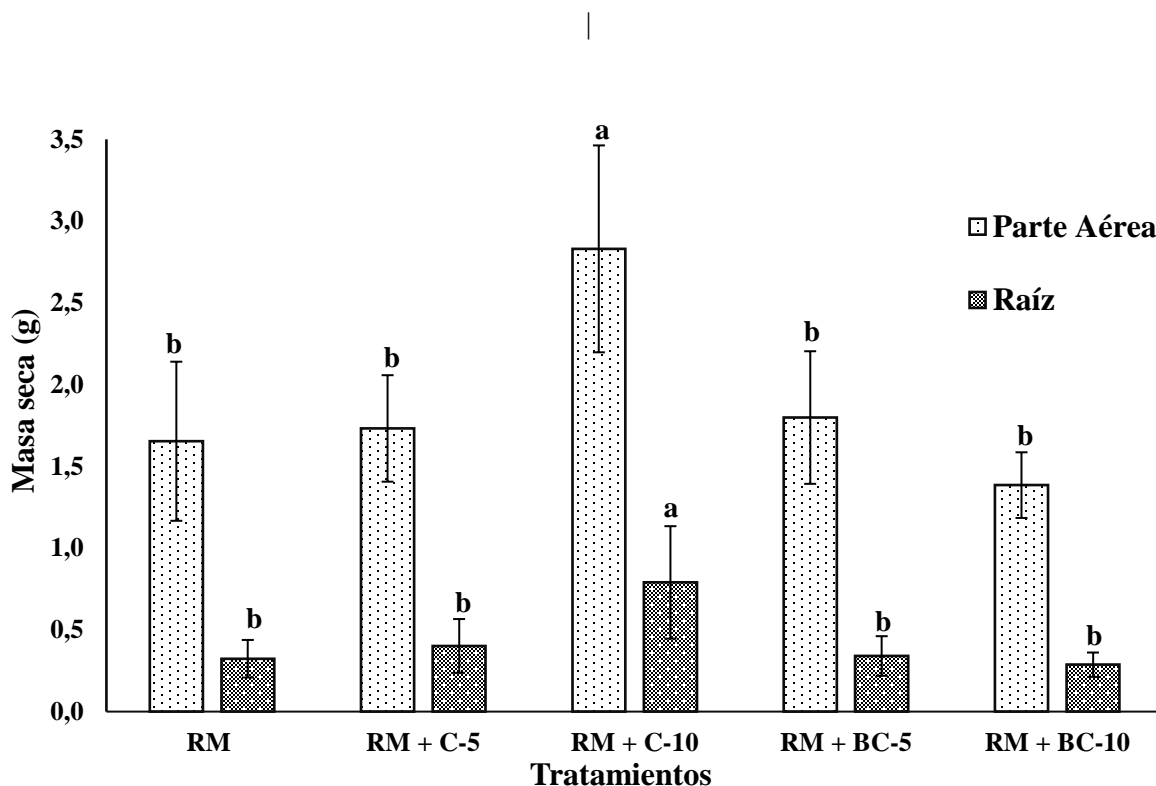


Figura 7. Masa seca (g) en parte aérea y raíz generada en *Carpobrotus chilensis*. Los valores son promedio (n =6). Diferentes letras sobre la barra de cada tejido, indican diferencias estadísticamente significativas entre tratamientos, según la prueba de Fisher con un $p \leq 0,05$.

La aplicación de BC a los relaves mineros en dos dosis diferentes (5 y 10 Mg ha^{-1}) no generó diferencias significativas en la masa seca de las partes aéreas ni de raíz de *C. chilensis* respecto al control durante los 110 días de ensayo. El tratamiento RM+BC-10 presentó el menor desarrollo de biomasa y signos de clorosis al final del ensayo. Estos síntomas de toxicidad se pudieron dar probablemente a un aumento en la concentración de Cu en las plantas y a la presencia de ácido clorogénico en el café, el cual tiene efectos negativos sobre la germinación de semillas y crecimiento en plantas (Al-Charchafchi & Al-Quadán, 2010).

Una característica notable de *C. chilensis* es su tolerancia a la deficiencia de nutrientes, particularmente la deficiencia de N y P, a altas concentraciones de metales y SO_4^{2-} ya que como muestran los resultados de este ensayo, la planta logró crecer y desarrollarse en el relave minero sin la aplicación de ninguna enmienda. En otros ensayos como los de Daza *et al.* (2017), Tapia *et al.* (2017), y Bustos (2019) también lograron un crecimiento favorable de *C. chilensis* en relaves mineros con el uso de ácidos fúlvicos, humatos de potasio y enmiendas húmicas respectivamente. Finalmente, *C. chilensis* ofrece una opción interesante para la fitoestabilización de relaves mineros ya que posee una alta tolerancia a metales y SO_4^{2-} además, genera una abundante biomasa aérea. El gran volumen de biomasa puede cosecharse y ser sometida a compostaje para su destino como enmienda orgánica a los mismos relaves.

CONCLUSIONES

Las características iniciales de pH y concentración de carbono húmico extraíble total de las enmiendas orgánicas, borra de café y compost, se asociaron con las diferencias encontradas en las concentraciones de Cu y SO_4^{2-} en los lixiviados de los relaves mineros. La enmienda con una mayor concentración de carbono extraíble total disminuyó las concentraciones de Cu y SO_4^{2-} en los lixiviados.

La adición de borra de café en una dosis de 10 Mg ha^{-1} disminuyó un 30% la carga total de Cu en los lixiviados del relave minero en acción conjunta con plantas de *Carpobrotus chilensis*, mientras que el compost aumentó 2,5 veces la carga total de Cu en comparación con el tratamiento control.

Para la disminución de lixiviación de Cu y SO_4^{2-} en relaves mineros, los resultados permiten recomendar el uso de *C. chilensis* en conjunto con la aplicación de borra de café en dosis de 10 Mg ha^{-1} en base a su alto contenido de carbono del extracto húmico.

El nivel de Cu en *C. chilensis* aumentó casi 3 veces en parte aérea con la aplicación de borra de café, sobrepasando los niveles normales de Cu encontrados para plantas.

El índice de transporte de Cu y S en la planta presentó menores valores para el tratamiento con compost comparado con el tratamiento control, lo que es favorable para la estrategia de fitoestabilización.

La planta de *C. chilensis* creció normalmente en relaves mineros, sin aplicación de enmiendas orgánicas, demostrando una alta capacidad para sobrevivir en sustratos con limitaciones físico-químicas y para realizar fitorremediación. Un mayor volumen de biomasa aérea y en raíz se generó con la aplicación de compost en dosis de 10 Mg ha^{-1} .

LITERATURA CITADA

- Adiansyah, J. S., Rosano, M., Vink, S., & Keir, G. (2015). A framework for a sustainable approach to mine tailings management: Disposal strategies. *Journal of Cleaner Production*, 108, 1050–1062.
- Alcantara, H. J. P., Doronila, A. I., Nicolas, M., Ebbs, S. D., & Kolev, S. D. (2015). Growth of selected plant species in biosolids-amended mine tailings. *Minerals Engineering*, 80, 25–32.
- Ali, H., Khan, E., & Sajad, M. A. (2013). Phytoremediation of heavy metals-Concepts and applications. *Chemosphere*, 91(7), 869–881.
- Al-Charchafchi, F., & Al-Quadan, F. (2006). Effect of Chlorogenic Acid on Germination and Seedling Growth, and on the Enzymes, Activity Extracted from *Artemisia herba alba* ASSO. Part I: Germination and Seedling Growth. *Dirasat, Pure Sciences*, 33(2), 168–175.
- Alvarenga, P., Gonçalves, A. P., Fernandes, R. M., de Varennes, A., Duarte, E., Cunha-Queda, C. A. A., & Vallini, G. (2009). Reclamation of a mine contaminated soil using biologically reactive organic matrices. *Waste Management and Research*, 27(2), 101–111.
- Anastopoulos, I., Karamesouti, M., Mitropoulos, A. C., & Kyzas, G. Z. (2017). A review for coffee adsorbents. *Journal of Molecular Liquids*, 229, 555–565.
- Antoniadis, V., Levizou, E., Shaheen, S. M., Ok, Y. S., Sebastian, A., Baum, C., Prasad, M. N. V., Wenzel, W. W., & Rinklebe, J. (2017). Trace elements in the soil-plant interface: Phytoavailability, translocation, and phytoremediation—A review. *Earth-Science Reviews*, 171, 621–645.
- Ashraf, S., Ali, Q., Zahir, Z. A., Ashraf, S., & Asghar, H. N. (2019). Phytoremediation: Environmentally sustainable way for reclamation of heavy metal polluted soils. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 174, 714–727.
- Ashworth, D. J., & Alloway, B. J. (2008). Influence of dissolved organic matter on the solubility of heavy metals in sewage-sludge-amended soils. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 39(3–4), 538–550.
- Ballesteros, L. F., Teixeira, J. A., & Mussatto, S. I. (2014). Chemical, Functional, and Structural Properties of Spent Coffee Grounds and Coffee Silverskin. *Food and Bioprocess Technology*, 7(12), 3493–3503.
- Barajas-Aceves, M., Camarillo-Ravelo, D., & Rodríguez-Vázquez, R. (2015). Mobility and Translocation of Heavy Metals from Mine Tailings in Three Plant Species after Amendment with Compost and Biosurfactant. *Soil and Sediment Contamination*, 24(3), 223–249.
- Beiyuan, J., Awad, Y. M., Beckers, F., Tsang, D. C. W., Ok, Y. S., & Rinklebe, J. (2017). Mobility and phytoavailability of As and Pb in a contaminated soil using pine sawdust biochar under systematic change of redox conditions. *Chemosphere*, 178, 110–118.

- Bes, C., & Mench, M. (2008). Remediation of copper-contaminated topsoils from a wood treatment facility using in situ stabilisation. *Environmental Pollution*, 156(3), 1128–1138.
- Boonamnuayvitaya, V., Chaiya, C., Tanthapanichakoon, W., & Jarudilokkul, S. (2004). Removal of heavy metals by adsorbent prepared from pyrolyzed coffee residues and clay. *Separation and Purification Technology*, 35(1), 11–22.
- Bordones, G. (2020). Evaluación de biofertilizantes para el establecimiento de plantas nativas en relaves mineros de la zona central de Chile. Tesis de Magíster Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Agronómicas, Santiago de Chile, 50 h.
- Bustos, P. (2019). Evaluación de *Carpobrotus aequilaterus* y aplicación de enmiendas orgánicas para la fitoestabilización de sulfatos en relaves mineros. Tesis magister. Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Agronómicas, Santiago de Chile, 61 h.
- Cervera-Mata, A., Pastoriza, S., Rufián-Henares, J. Á., Párraga, J., Martín-García, J. M., & Delgado, G. (2018). Impact of spent coffee grounds as organic amendment on soil fertility and lettuce growth in two Mediterranean agricultural soils. *Archives of Agronomy and Soil Science*, 64(6), 790–804.
- Chen, Z., Tang, Y. T., Zhou, C., Xie, S. T., Xiao, S., Baker, A. J. M., & Qiu, R. L. (2017). Mechanisms of Fe biofortification and mitigation of Cd accumulation in rice (*Oryza sativa* L.) grown hydroponically with Fe chelate fertilization. *Chemosphere*, 175, 275–285.
- Clemente, R., Arco-Lázaro, E., Pardo, T., Martín, I., Sánchez-Guerrero, A., Sevilla, F., & Bernal, M. P. (2019). Combination of soil organic and inorganic amendments helps plants overcome trace element induced oxidative stress and allows phytostabilisation. *Chemosphere*, 223, 223–231.
- Clemente, R., & Bernal, M. P. (2006). Fractionation of heavy metals and distribution of organic carbon in two contaminated soils amended with humic acids. *Chemosphere*, 64(8), 1264–1273.
- Clemente, R., Pardo, T., Madejón, P., Madejón, E., & Bernal, M. P. (2015). Food byproducts as amendments in trace elements contaminated soils. *Food Research International*, 73, 176–189.
- Dávila-Guzmán, N. E., De Jesús Cerino-Cordova, F., Soto-Regalado, E., Rangel-Mendez, J. R., Díaz-Flores, P. E., Garza-Gonzalez, M. T., & Loredó-Medrano, J. A. (2013). Copper Biosorption by Spent Coffee Ground: Equilibrium, Kinetics, and Mechanism. *Clean - Soil, Air, Water*, 41(6), 557–564.
- Daza, A. (2017). Evaluación de *Carpobrotus aequilaterus* y aplicación de ácido fúlvico en relaves mineros como estrategia de fitorremediación. Memoria de Ingeniera Agrónoma. Santiago, Chile: Facultad de Ciencias Agronómicas, Universidad de Chile, 45 h.
- Do Nascimento, C. W. A., Amarasiriwardena, D., & Xing, B. (2006). Comparison of natural organic acids and synthetic chelates at enhancing phytoextraction of metals from a multi-metal contaminated soil. *Environmental Pollution*, 140(1), 114–123.

- Doronila, A. I., Maddox, L. E., Reichman, S. M., King, D. J., Kolev, S. D., & Woodrow, I. E. (2014). Vegetation response of Australian native grass species redgrass (*Bothriochloa macra* (Steudel) S.T. Blake) and spider grass (*Enteropogon acicularis* (Lindl.) Lazarides) in saline and arsenic contaminated gold mine tailings: A glasshouse study. *Minerals Engineering*, 56, 61–69.
- Fang, L., Wang, M., Cai, L., & Cang, L. (2017). Deciphering biodegradable chelant-enhanced phytoremediation through microbes and nitrogen transformation in contaminated soils. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(17), 14627–14636. y
- Fiol, N., Escudero, C., & Villaescusa, I. (2008). Re-use of exhausted ground coffee waste for Cr(VI) sorption. *Separation Science and Technology*, 43(3), 582–596.
- Fleming, M., Tai, Y., Zhuang, P., & McBride, M. B. (2013). Extractability and bioavailability of Pb and As in historically contaminated orchard soil: Effects of compost amendments. *Environmental Pollution*, 177, 90–97.
- Garbisu, C., & Alkorta, I. (2001). Phytoextraction: a cost-effective plant-based technology for the removal of metals from the environment. *Bioresource Technology*, 77(3), 229–236.
- Hardgrove, S. J., & Livesley, S. J. (2016). Applying spent coffee grounds directly to urban agriculture soils greatly reduces plant growth. *Urban Forestry and Urban Greening*, 18, 1–8.
- Hartge, K., und R. Horn. (2009). Die physikalische Untersuchung von Böden. Praxis Messmethoden Auswertung. 4. Vollst. Überarbeitete Auflage. Schweizerbart Vorlage, Stuttgart, Germany.
- Hazelton, P., and B. Murphy. (2016). Interpreting soil test results: what do all the numbers mean 3rd ed. CSIRO Publishing, Melbourne, Australia.
- Horn, R., and H. Fleige. (2009). Risk assessment of subsoil compaction for arable soils in Northwest Germany at farm scale. *Soil and Tillage Research*, 102, 201–208.
- Hussain, A., Amna, Kamran, M. A., Javed, M. T., Hayat, K., Farooq, M. A., Ali, N., Ali, M., Manghwar, H., Jan, F., & Chaudhary, H. J. (2019). Individual and combinatorial application of *Kocuria rhizophila* and citric acid on phytoextraction of multi-metal contaminated soils by *Glycine max* L. *Environmental and Experimental Botany*, 159, 23–33.
- Hussain Lahori, A., Zhang, Z., Guo, Z., Mahar, A., Li, R., Kumar Awasthi, M., Ali Sial, T., Kumbhar, F., Wang, P., Shen, F., Zhao, J., & Huang, H. (2017). Potential use of lime combined with additives on (im)mobilization and phytoavailability of heavy metals from Pb/Zn smelter contaminated soils. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 145, 313–323.
- Jiang, M., Liu, S., Li, Y., Li, X., Luo, Z., Song, H., & Chen, Q. (2019). EDTA-facilitated toxic tolerance, absorption and translocation and phytoremediation of lead by dwarf bamboos. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 170, 502–512.

- Jones, S., Bardos, R. P., Kidd, P. S., Mench, M., de Leij, F., Hutchings, T., Cundy, A., Joyce, C., Soja, G., Friesl-Hanl, W., Herzig, R., & Menger, P. (2016). Biochar and compost amendments enhance copper immobilisation and support plant growth in contaminated soils. *Journal of Environmental Management*, 171, 101–112.
- Kabas, S., Faz, A., Acosta, J. A., Zornoza, R., Martínez-Martínez, S., Carmona, D. M., & Bech, J. (2012). Effect of marble waste and pig slurry on the growth of native vegetation and heavy metal mobility in a mine tailing pond. *Journal of Geochemical Exploration*, 123, 69–76.
- Kabata-Pendias, A. (2010). Trace elements in soil and plants (4th Ed.). N.Y.: CRC Press.
- Kidd, P., Barceló, J., Bernal, M. P., Navari-Izzo, F., Poschenrieder, C., Shilev, S., Clemente, R., & Monterroso, C. (2009). Trace element behaviour at the root-soil interface: Implications in phytoremediation. *Environmental and Experimental Botany*, 67(1), 243–259.
- Kim, M. S., Min, H. G., Koo, N., Park, J., Lee, S. H., Bak, G. I., & Kim, J. G. (2014). The effectiveness of spent coffee grounds and its biochar on the amelioration of heavy metals-contaminated water and soil using chemical and biological assessments. *Journal of Environmental Management*, 146, 124–130.
- Kondamudi, N., Mohapatra, S. K., & Misra, M. (2008). Spent Coffee grounds as a source of bioactive compounds. *Journal. Agricultural. Food Chemistry*, 56, 11757–11760. completar
- Kossoff, D., Dubbin, W. E., Alfredsson, M., Edwards, S. J., Macklin, M. G., & Hudson-Edwards, K. A. (2014). Mine tailings dams: Characteristics, failure, environmental impacts, and remediation. *Applied Geochemistry*, 51, 229–245.
- Krämer, U. (2018). The Plants that Suck Up Metal. *German Research*, 40(3), 18–23.
- Kumpiene, J., Lagerkvist, A., & Maurice, C. (2008). Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments - A review. *Waste Management*, 28(1), 215–225. h
- Li, X., Zhang, X., Wang, X., & Cui, Z. (2019). Phytoremediation of multi-metal contaminated mine tailings with *Solanum nigrum* L. and biochar/attapulgitic amendments. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 180, 517–525..
- Loch, B. (2017). Evaluación del uso de *Atriplex numularia* con la aplicación de enmiendas húmicas para la fitoestabilización de relaves minero. Tesis Químico Ambiental. Universidad de Chile, Facultad de Ciencias, Santiago, Chile , 62 h.
- Lottermoser, B. G. (2007). *Mine wastes (second edition): Characterization, treatment, environmental impacts. Mine Wastes (Second Edition): Characterization, Treatment, Environmental Impacts* (pp. 1–304). Springer Berlin Heidelberg. <https://doi.org/10.1007/978-3-540-48630-5>
- Ma, C., Ming, H., Lin, C., Naidu, R., & Bolan, N. (2016). Phytoextraction of heavy metal from tailing waste using Napier grass. *Catena*, 136, 74–83.
- Mahmud, J. Al, Hasanuzzaman, M., Nahar, K., Bhuyan, M. H. M. B., & Fujita, M. (2018).

- |
- Insights into citric acid-induced cadmium tolerance and phytoremediation in *Brassica juncea* L.: Coordinated functions of metal chelation, antioxidant defense and glyoxalase systems. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 147, 990–1001.
- McNutt, J., & He, Q. (Sophia). (2019). Spent coffee grounds: A review on current utilization. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 71, 78–88.
- Mendez, M. O., & Maier, R. M. (2008). Phytostabilization of mine tailings in arid and semiarid environments - An emerging remediation technology. *Environmental Health Perspectives*, 116(3), 278–283.
- Meng, X., Yan, J., Zuo, B., Wang, Y., Yuan, X., & Cui, Z. (2020). Full-scale of composting process of biogas residues from corn stover anaerobic digestion: Physical-chemical, biology parameters and maturity indexes during whole process. *Bioresource Technology*, 302, 122742.
- Migocka, M., & Malas, K. (2018). Plant Responses to Copper: Molecular and Regulatory Mechanisms of Copper Uptake, Distribution and Accumulation in Plants. *Plant Micronutrient Use Efficiency: Molecular and Genomic Perspectives in Crop Planta*, Academic Press, UK, pp. 1-86
- Minamisawa, M., Minamisawa, H., Yoshida, S., & Takai, N. (2007). Adsorption Behavior of Heavy Metals on Biomaterials. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52(18), 5606–5611.
- Ministerio de Minería. 2004. Decreto Supremo N°132. Aprueba Reglamento de seguridad minera. Santiago, Chile: 07 de febrero de 2004. Recuperado en: <<http://bcn.cl/1uwpp>> Consultado el: 06 de junio de 2019.
- Ministerio de Minería. 2007. Decreto Supremo N°248. Reglamento para la aprobación de proyectos de diseño, construcción, operación y cierre de los depósitos de relaves. Santiago, Chile: 11 de abril de 2007. Recuperado en: <<http://bcn.cl/1uvyi>> Consultado el: 06 de junio de 2019.
- Ministerio de Minería. 2011. Ley N°20.551. Ley que regula el cierre de faenas e instalaciones mineras. Santiago, Chile: 11 de noviembre de 2011. Recuperado en: <<http://bcn.cl/1v2fw>> Consultado el: 06 de junio de 2019.
- Moodley, I., Sheridan, C. M., Kappelmeyer, U., & Akcil, A. (2018). Environmentally sustainable acid mine drainage remediation: Research developments with a focus on waste/by-products. *Minerals Engineering*, 126, 207–220.
- MOP (Ministerio e Obras Públicas). (1978). Norma Chilena Oficial N°1333. *Diario Oficial*, 1–10.
- Mora Alvarez, N. M., Pastrana, J. M., Lagos, Y., & Lozada, J. J. (2018). Evaluation of mercury (Hg²⁺) adsorption capacity using exhausted coffee waste. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 10, 60–70.
- Morin, E. (2011). *Análisis Técnico Económico, Recuperación de Cu y Mo Desde Recursos Marginales Con tecnología Avanzada De Flotación En Codelco Division Andina*. Tesis ingeniero civil químico. Pontificia universidad catolica de valparaiso, Facultad

ingeniería, Chile, 121 h.

- Murthy, P. S., & Madhava Naidu, M. (2012). Sustainable management of coffee industry by-products and value addition - A review. *Resources, Conservation and Recycling*, 66, 45–58.
- Mussatto, S. I., Machado, E. M. S., Martins, S., & Teixeira, J. A. (2011). Production, Composition, and Application of Coffee and Its Industrial Residues. *Food and Bioprocess Technology*, 4(5), 661–672.
- Nabais, J. M. V., Nunes, P., Carrott, P. J. M., Ribeiro Carrott, M. M. L., García, A. M., & Díaz-Díez, M. A. (2008). Production of activated carbons from coffee endocarp by CO₂ and steam activation. *Fuel Processing Technology*, 89(3), 262–268.
- Naga Babu, A., Reddy, D. S., Kumar, G. S., Ravindhranath, K., & Krishna Mohan, G. V. (2018). Removal of lead and fluoride from contaminated water using exhausted coffee grounds based bio-sorbent. *Journal of Environmental Management*, 218, 602–612.
- INN (2006). Nch 409/1 Norma calidad del agua potable y Nch 409/2 Norma muestreo del agua potable. Instituto Nacional de Normalización.1–10. <http://www.doh.gov.cl/APR/documentos/Documents/Normas NCh 409 Calidad y Muestreo del Agua Potable EEO.pdf>
- Nolan, T., Troy, S. M., Healy, M. G., Kwapinski, W., Leahy, J. J., & Lawlor, P. G. (2011). Characterization of compost produced from separated pig manure and a variety of bulking agents at low initial C/N ratios. *Bioresource Technology*, 102(14), 7131–7138.
- Oliveira, C., Ferreira, A., & Filipe, H. (2011). *Avaliação da Qualidade de Compostos de Borrás de Café na Produção de Plantas Aromáticas Carina do Rosário Oliveira* Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia do Ambiente – Tecnologias Ambientais. Lisboa, 69h.
- Oliveira, W. E., Franca, A. S., Oliveira, L. S., & Rocha, S. D. (2008). Untreated coffee husks as biosorbents for the removal of heavy metals from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, 152(3), 1073–1081.
- Orchard, C., P. León-Lobos & R. Ginocchio. (2009). Phytostabilization of massive mine wastes with native phytogenetic resources: potential for sustainable use and conservation of the native flora in north-central Chile. *Ciencia e Investigación Agraria*, 36(3), 329-352.
- Pagliai, M., and N. Vignozzi. (2002). The soil pore system as an indicator of soil quality. In: Pagliai, M., and R. Jones. (eds.). *Sustainable land management environmental protection. A soil physical approach*. Advances in Geocology. Catena Verlag, Reiskirchen, Germany, 71-82.
- Park, I., Tabelin, C. B., Jeon, S., Li, X., Seno, K., Ito, M., & Hiroyoshi, N. (2019). A review of recent strategies for acid mine drainage prevention and mine tailings recycling. *Chemosphere*, 219, 588–606.
- Park, J. H., Choppala, G. K., Bolan, N. S., Chung, J. W., & Chuasavathi, T. (2011). Biochar reduces the bioavailability and phytotoxicity of heavy metals. *Plant and Soil*, 348(1–2),

- Pepper, I. L., Zerzghi, H. G., Bengson, S. A., Iker, B. C., Banerjee, M. J., & Brooks, J. P. (2012). Bacterial populations within copper mine tailings: Long-term effects of amendment with Class A biosolids. *Journal of Applied Microbiology*, 113(3), 569–577.
- Pérez-Esteban, J., Escolástico, C., Masaguer, A., & Moliner, A. (2012). Effects of sheep and horse manure and pine bark amendments on metal distribution and chemical properties of contaminated mine soils. *European Journal of Soil Science*, 63(5), 733–742.
- Pérez-Esteban, Javier, Escolástico, C., Masaguer, A., Vargas, C., & Moliner, A. (2014). Soluble organic carbon and pH of organic amendments affect metal mobility and chemical speciation in mine soils. *Chemosphere*, 103, 164–171.
- Printz, B., Lutts, S., Hausman, J.-F., & Sergeant, K. (2016). Copper Trafficking in Plants and Its Implication on Cell Wall Dynamics. *Frontiers in Plant Science*, 7, 1–16.
- Puga, A. P., Abreu, C. A., Melo, L. C. A., Paz-Ferreiro, J., & Beesley, L. (2015). Cadmium, lead, and zinc mobility and plant uptake in a mine soil amended with sugarcane straw biochar. *Environmental Science and Pollution Research*, 22(22), 17606–17614.
- Reynolds, W., C. Drury, C. Tan, C. Fox, & X. Yang. (2009). Use of indicators and pore volume- function characteristics to quantify soil physical quality. *Geoderma*, 152: 252-263.
- Rodríguez, L., Gómez, R., Sánchez, V., Villaseñor, J., & Alonso-Azcárate, J. (2018). Performance of waste-based amendments to reduce metal release from mine tailings: One-year leaching behaviour. *Journal of Environmental Management*, 209, 1–8.
- Roletto, E., Consiglio, M., Jodice, R., & Barberis, R. (1985). Chemical parameters for evaluating compost maturity. *Biocycle*, 26(2), 46–47.
- Romero, L. C., Aroca, M. Á., Laureano-Marín, A. M., Moreno, I., García, I., & Gotor, C. (2014). Cysteine and cysteine-related signaling pathways in *Arabidopsis thaliana*. *Molecular Plant*, 7(2), 264–276.
- Ruiz, J. M., López-Cantarero, I., Rivero, R. M., & Romero, L. (2003). Sulphur Phytoaccumulation in Plant Species Characteristic of Gypsiferous Soils. *International Journal of Phytoremediation*, 5(3), 203–210.
- Sadzawka, A., Carrasco, M.A, Grez, R., Mora, M. (2005). Métodos de análisis de compost. *Instituto de Investigaciones Agropecuarias (INIA)*, Serie Actas. N° 40. , Santiago, Chile. 140h.
- Sadzawka, A., Carrasco, M. A., Gez, R., Mora, M. D. L. L., Flores, H., & Neaman, A. (2006). Métodos de análisis recomendados para los suelos de Chile. *Instituto de Investigaciones Agropecuarias (INIA)*, Serie Actas. N° 40. , Santiago, Chile. 164h.
- Sadzawka, A., Carrasco, M. A., Gez, R., Mora, M. D. L. L., Flores, H., & Neaman, A. (2007). Metodos de análisis en tejidos vegetales. *Instituto de Investigaciones Agropecuarias (INIA)*, Serie Actas. N° 40. , Santiago, Chile. 164h.
- Sahu, A., Manna, M. C., Bhattacharjya, S., Rahman, M. M., Mandal, A., Thakur, J. K., Sahu, K., Bhargav, V. K., Singh, U. B., Sahu, K. P., & Patra, A. K. (2020). Dynamics of

- maturity and stability indices during decomposition of biodegradable city waste using rapo-compost technology. *Applied Soil Ecology*, 155, 103670.
- Sahu, A., Manna, M. C., Bhattacharjya, S., Thakur, J. K., Mandal, A., Rahman, M. M., Singh, U. B., Bhargav, V. K., Srivastava, S., Patra, A. K., Chaudhari, S. K., & Khanna, S. S. (2019). Thermophilic ligno-cellulolytic fungi: The future of efficient and rapid bio-waste management. *Journal of Environmental Management*, 244, 144–153.
- Sandoval M., J. Dörner, O. Seguel, J. Cuevas y D. Rivera. (2012). Métodos de análisis físicos de suelos. Departamento de Suelos y Recursos Naturales. Universidad de Concepción, Chillán, Chile.
- Sandoval, M., N. Stolpe, E. Zagal, M. Mardones, & J. Celis. (2008). Aporte de carbono orgánico de la labranza cero y su impacto en la estructura de un Andisol de la Precordillera Andina Chilena. *Agrociencia*, 42(2), 139-149.
- Santibáñez, C. (2006). Uso de biosólidos de plantas de tratamiento de aguas servidas y Ballica para la fitoestabilización de tranques de relaves. Tesis Doctorado en Ciencias Silvoagropecuarias y Veterinarias. Santiago, Chile: Facultad de Ciencias Agronómicas, Facultad de Ciencias Forestales y Facultad de Ciencias Veterinarias y Pecuarias, Universidad de Chile e Instituto de Nutrición y Tecnología de los alimentos. 102 h.
- Sepúlveda, B; O. Pavez & M. Tapia. (2012). Fitoextracción de metales pesados desde relaves utilizando plantas de *Salicornia* sp. *Revista de la Facultad de Ingeniería. Universidad de Atacama*, 28, 20 – 26.
- SERNAGEOMIN. (Servicio Nacional de Geología y Minería). (2020). Análisis del catastro de depósitos de relaves en Chile y guía de estructura de datos. Departamento de Seguridad Minera. Santiago, Chile.
- Silva, J. P., Mendez, G. L., Lombana, J., Marrugo, D. G., & Correa-Turizo, R. (2018). Physicochemical Characterization of Spent Coffee Ground (*Coffea arabica* L.) and its Antioxidant Evaluation. *Advance Journal of Food Science and Technology*, 16, 220–225.
- Singh and Bhargava, (2017) V. Singh, M. Bhargava Phytomining: principles and Applications. In: A. Bhargava, S. Srivastava (Eds.), *Biotechnology: Recent Trends and Emerging Dimensions*, CRC Press, 41-159.
- Schnitzer M (1982) Organic matter characterization. In: *Methods of soil analysis. Part 2.* 2nd edition, Agronomy. AL Page, R.H. Miller and D.R. Keeney, Eds. Soil Science Society of America, Pub., Madison, Wisconsin USA, 581-594.
- Smolinska, B. (2015). Green waste compost as an amendment during induced phytoextraction of mercury-contaminated soil. *Environmental Science and Pollution Research*, 22(5), 3528–3537.
- Smolinska, B., & Leszczynska, J. (2015). Influence of combined use of iodide and compost on Hg accumulation by *Lepidium sativum* L. *Journal of Environmental Management*, 150, 499–507.
- Stevenson, F. J. (1994). Humus chemistry: genesis, composition, reactions. John Wiley &

Sons.

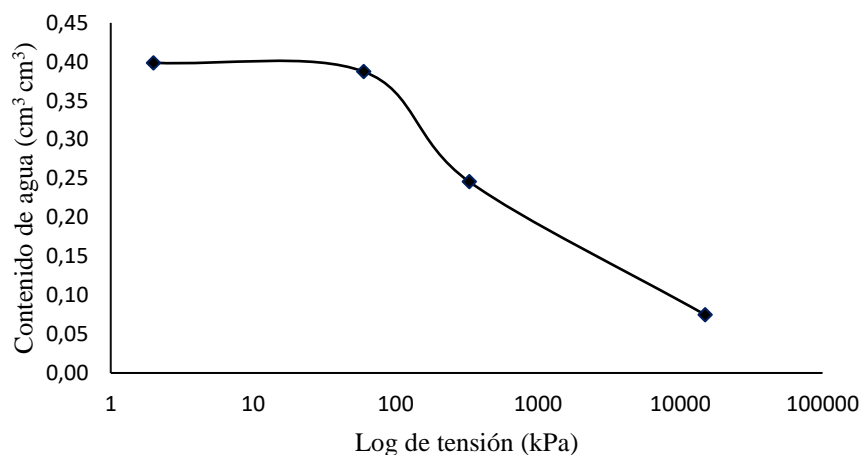
- Tahmasbian, I., & Safari Sinegani, A. A. (2016). Improving the efficiency of phytoremediation using electrically charged plant and chelating agents. *Environmental Science and Pollution Research*, 23(3), 2479–2486.
- Takenaka, M., Sato, N., Asakawa, H., Wen, X., Murata, M., & Homma, S. (2005). Characterization of a metal-chelating substance in coffee. *Bioscience, Biotechnology and Biochemistry*, 69(1), 26–30.
- Tapia, Y., Bustos, P., Salazar, O., Casanova, M., Castillo, B., Acuña, E., & Masaguer, A. (2017). Phytostabilization of Cu in mine tailings using native plant *Carpobrotus aequilaterus* and the addition of potassium humates. *Journal of Geochemical Exploration*, 183, 102–113.
- Tapia, Y., Casanova, M., Castillo, B., Acuña, E., Covarrubias, J., Antilén, M., & Masaguer, A. (2019). Availability of copper in mine tailings with humic substance addition and uptake by *Atriplex halimus*. *Environmental Monitoring and Assessment*, 191.
- Tapia, Y., Loch, B., Castillo, B., Acuña, E., Casanova, M., Salazar, O., Cornejo, P., & Antilén, M. (2020). Accumulation of Sulphur in *Atriplex nummularia* Cultivated in Mine Tailings and Effect of Organic Amendments Addition. *Water, Air, and Soil Pollution*, 231(1), 1–14.
- Tsai, W. T., Liu, S. C., & Hsieh, C. H. (2012). Preparation and fuel properties of biochars from the pyrolysis of exhausted coffee residue. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 93, 63–67.
- USDA 1993. *Soil Survey Manual*. Revised Edition, United States Department of Agriculture Handbook No. 18, US Department of Agriculture, Washington, DC.
- Vela-Cano, M., Cervera-Mata, A., Purswani, J., Pozo, C., Delgado, G., & González-López, J. (2019). Bacterial community structure of two Mediterranean agricultural soils amended with spent coffee grounds. *Applied Soil Ecology*, 137, 12–20.
- Walker, D. J., Clemente, R., & Bernal, M. P. (2004). Contrasting effects of manure and compost on soil pH, heavy metal availability and growth of *Chenopodium album* L. in a soil contaminated by pyritic mine waste. *Chemosphere*, 57(3), 215–224.
- Wang, J., Xing, Y., Li, P., Xia, J., Liu, T., & Feng, X. (2018). Chemically-assisted phytoextraction from metal(loid)s-polluted soil at a typical carlin-type gold mining area in southwest China. *Journal of Cleaner Production*, 189, 612–619.
- Wang, L., Ji, B., Hu, Y., Liu, R., & Sun, W. (2017). A review on in situ phytoremediation of mine tailings. *Chemosphere*, 184, 594–600.
- Weil, R. R., & Brady, N. C. (2017). *The nature and properties of soils* 15th (edn). 1086 h. ISBN 9780133254448. USA: Pearson Press, Upper Saddle River NJ.
- Young, I., Renault, S., & Markham, J. (2015). Low levels organic amendments improve fertility and plant cover on non-acid generating gold mine tailings. *Ecological Engineering*, 74, 250–257.

- Zeng, G., Wu, H., Liang, J., Guo, S., Huang, L., Xu, P., Liu, Y., Yuan, Y., He, X., & He, Y. (2015). Efficiency of biochar and compost (or composting) combined amendments for reducing Cd, Cu, Zn and Pb bioavailability, mobility and ecological risk in wetland soil. *RSC Advances*, 5(44), 34541–34548.
- Zerraga Macchiavello, D., & Frías Martinelli, Ó. (2003). Toxicología ambiental en minería: Herramientas para la evaluación del impacto. *ESAN: Cuadernos de Difusión*, 15(8), 39–47.
- Zhu, H., Chen, C., Xu, C., Zhu, Q., & Huang, D. (2016). Effects of soil acidification and liming on the phytoavailability of cadmium in paddy soils of central subtropical China. *Environmental Pollution*, 219, 99–106.
- Zmora-Nahum, S., Hadar, Y., & Chen, Y. (2007). Physico-chemical properties of commercial composts varying in their source materials and country of origin. *Soil Biology and Biochemistry*, 39(6), 1263–1276.

APÉNDICE

Apéndice 1.

Curva característica de agua del relave.



Apéndice 2.

Concentración de Cu^{2+} en muestras de lixiviados, obtenidos de los tratamientos en el tiempo. Valores promedio \pm desviación estándar (n=6).

Tratamiento	Tiempo	Concentración de Cu^{2+}
	Días	mg L ⁻¹
RM	35	368,03 \pm 94,16 A
	77	85,43 \pm 26,77 CDE
	110	45,62 \pm 16,94 EF
RM+C-5	35	132,41 \pm 30,75 BC
	77	141,2 \pm 13,63 B
	110	68,95 \pm 13,85 E
RM+C-10	35	339,94 \pm 84,37 A
	77	141,02 \pm 19,59 BC
	110	121,54 \pm 44,79 BCD
RM+BC-5	35	115,86 \pm 3,91 CD
	77	81,51 \pm 20,25 DE
	110	81,7 \pm 26,72 DE
RM+BC-10	35	66,51 \pm 9,96 EF
	77	21,04 \pm 4,85 F
	110	8,62 \pm 3,39 G

Diferentes letras indican diferencias estadísticamente significativas entre tratamientos en el tiempo, según la prueba de Fisher con un $p \leq 0,05$.