



UNIVERSIDAD JUÁREZ AUTÓNOMA DE TABASCO

DIVISIÓN ACADÉMICA DE CIENCIAS BIOLÓGICAS



**EFFECTO DE LAS ARCILLAS EN LA FERTILIDAD
DE SUELOS CONTAMINADOS CON PETRÓLEO
CRUDO**

T E S I S

Que para obtener el grado de

Doctor en Ciencias en Ecología y Manejo de Sistemas Tropicales

Presenta:

GERÓNIMO ÁLVAREZ CORONEL

Directora:

DRA. VERÓNICA ISIDRA DOMÍNGUEZ RODRÍGUEZ

Co-director:

DR. RANDY HOWARD ADAMS SCHROEDER

VILLAHERMOSA, TABASCO. NOVIEMBRE DE 2021.



UNIVERSIDAD JUÁREZ
AUTÓNOMA DE TABASCO

"ESTUDIO EN LA DUDA. ACCIÓN EN LA FE"



DIVISIÓN ACADÉMICA DE CIENCIAS BIOLÓGICAS
DIRECCIÓN

AGOSTO 16 DE 2021

**C. GERÓNIMO ÁLVAREZ CORONEL
PAS. DEL DOCTORADO EN CIENCIAS EN ECOLOGÍA Y
MANEJO DE SISTEMAS TROPICALES
P R E S E N T E**

En virtud de haber cumplido con lo establecido en los Arts. 80 al 85 del Cap. III del Reglamento de titulación de esta Universidad, tengo a bien comunicarle que se le autoriza la impresión de su Trabajo Recepcional, en la Modalidad de Tesis de Doctorado en Ciencias en Ecología y Manejo de Sistemas Tropicales titulado: **"EFECTO DE LAS ARCILLAS EN LA FERTILIDAD DE SUELOS CONTAMINADOS CON PETRÓLEO CRUDO"**, asesorado por la Dra. Verónica Isidra Domínguez Rodríguez y Dr. Randy Howard Adams Schroeder, cuyo jurado está integrado por el Dr. David Jesús Palma López, Dr. Joel Zavala Cruz, Dr. Randy Howard Adams Schroeder, Dr. José Ángel Gaspar Génico, Dr. Rodolfo Gómez Cruz, Dra. Verónica Isidra Domínguez Rodríguez y Dr. José Edmundo Rosique Gil.

Por lo cual puede proceder a concluir con los trámites finales para fijar la fecha de examen.

Sin otro particular, me es grato enviarle un cordial saludo.

ATENTAMENTE
ESTUDIO EN LA DUDA. ACCIÓN EN LA FE

DR. ARTURO GARRIDO MORA
DIRECTOR

C.c.p.- Expediente del Alumno.
C.c.p.- Archivo

U.J.A.T.
DIVISIÓN ACADÉMICA
DE CIENCIAS BIOLÓGICAS



DIRECCIÓN

CARTA AUTORIZACIÓN

El que suscribe, autoriza por medio del presente escrito a la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco para que utilice tanto física como digitalmente el Trabajo Recepcional en la modalidad de Tesis de doctorado denominado: **“EFECTO DE LAS ARCILLAS EN LA FERTILIDAD DE SUELOS CONTAMINADOS CON PETRÓLEO CRUDO”**, de la cual soy autor y titular de los Derechos de Autor.

La finalidad del uso por parte de la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco el Trabajo Recepcional antes mencionada, será única y exclusivamente para difusión, educación y sin fines de lucro, autorización que se hace de manera enunciativa más no limitativa para subirla a la Red Abierta de Bibliotecas Digitales (RABID) y a cualquier otra red académica con las que la Universidad tenga relación institucional.

Por lo antes manifestado, libero a la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco de cualquier reclamación legal que pudiera ejercer respecto al uso y manipulación de la tesis mencionada y para los fines estipulados en éste documento.

Se firma la presente autorización en la ciudad de Villahermosa, Tabasco a los 16 días del mes de agosto de dos mil veintiuno.

AUTORIZO



GERÓNIMO ÁLVAREZ CORONEL



UNIVERSIDAD JUÁREZ
AUTÓNOMA DE TABASCO

"ESTUDIO EN LA DUDA. ACCIÓN EN LA FE"



División
Académica
de Ciencias
Biológicas

Jefatura de Posgrado



Villahermosa, Tabasco a 23 de junio de 2021.

M. EN C. GERÓNIMO ÁLVAREZ CORONEL

EST. DEL DOCTORADO EN CIENCIAS EN ECOLOGÍA

Y MANEJO DE SISTEMAS TROPICALES

PRESENTE

En cumplimiento de los lineamientos de la Universidad, y por instrucciones de la Dirección de Posgrado, se implementó la revisión de los documentos recepcionales (tesis), a través de la plataforma Turnitin iThenticate para evitar el plagio e incrementar la calidad en los procesos académicos y de investigación en esta División Académica. Esta revisión se realizó en correspondencia con el Código de Ética de la Universidad, el Reglamento General de Estudios de Posgrado, el Código Institucional de Ética para la Investigación y con los requerimientos para los posgrados en el PNP-C-CONACyT.

Por este conducto, hago de su conocimiento las observaciones y el reporte de originalidad de su documento de tesis. Con el objetivo de fortalecer y enriquecer el programa de posgrado, la Coordinadora Académica del DEMST, realizó la revisión del documento en la plataforma iThenticate, obteniendo el reporte de originalidad, el índice de similitud y emitió las siguientes sugerencias y recomendaciones para dar seguimiento en el documento de tesis del proyecto de investigación: ***"Efecto de las arcillas en la fertilidad de suelos contaminados con petróleo crudo"***

OBSERVACIONES:

1. Existe un índice de similitud del 17% de coincidencias. El cual no se considera alto. Estas coincidencias, refieren a los conceptos utilizados en la investigación, siendo estos petróleo, suelo, arcillas y macronutrientes. Se justifica el índice de similitud, que corresponden al apartado de referencias bibliográficas, marco aplicado en el análisis e interpretación de los resultados; mismos que se presentan

C.C.P. Dra. Verónica Isidra Domínguez Rodríguez. Directora de tesis.

C.C.P. ARCHIVO



KM. 0.5 CARR. VILLAHERMOSA-CÁRDENAS ENTRONQUE A BOSQUES DE SALOYA

Tel. (993) 358 1500 Ext. 6407. Correo e: posgrado.dacbiol@ujat.mx

Usar papel reciclado economiza energía, evita contaminación y despilfarro de agua y ayuda a conservar los bosques

www.ujat.mx



**UNIVERSIDAD JUÁREZ
AUTÓNOMA DE TABASCO**

"ESTUDIO EN LA DUDA. ACCIÓN EN LA FE"



**División
Académica
de Ciencias
Biológicas**

Jefatura de Posgrado



en al planteamiento del problema, así como en los artículos presentados en atención a las normas editoriales de las revistas seleccionadas. Sin duda, se confirma la originalidad de la investigación.

2. El índice de similitud, es menor de 1%, en cada uno de los referentes, y corresponden a la fuente primaria de citación de internet específicamente, Open Access Journals (MDPI Journals) y Taylor & Francis Online (tandfonline.com)
3. Se adjunta, el reporte de revisión de la tesis a través de la herramienta Turnitin iThenticate.

Sin otro particular al cual referirme, aprovecho la oportunidad para enviarle un cordial saludo.

ATENTAMENTE

"ESTUDIO EN LA DUDA. ACCIÓN EN LA FE"


DR. ALLAN KEITH CRUZ RAMIREZ
JEFATURA DE POSGRADO



C.C.P. Dra. Verónica Isidra Domínguez Rodríguez. Directora de tesis.
C.C.P. ARCHIVO



KM. 0.5 CARR. VILLAHERMOSA-CÁRDENAS ENTRONQUE A BOSQUES DE SALOYA
Tel. (993) 358 1500 Ext. 6407. Correo e: posgrado.dacbiol@ujat.mx

Usar papel reciclado economiza energía, evita contaminación y despilfarro de agua y ayuda a conservar los bosques

www.ujat.mx

DEDICATORIA

A mi **esposa Lupita**, por tu amor, paciencia y apoyo incondicional durante todo este recorrido, por todo eso y más, este logro **también es tuyo**, y lo comparto con todo el amor que puedo ofrecerte. Gracias por siempre. Aunque ya lo sabes, pero te lo vuelvo a decir...Te AMO.

A **Sofía y Juan Pablo**, porque ustedes también fueron una parte importante en esta etapa. Verlos crecer, escuchar sus risas e incluirme en sus ocurrencias, no tiene precio. Siempre fueron y serán mi mayor alegría. Los Amo.

A mis **Padres**, por sus oraciones y buenos deseos, por sus enseñanzas y el gran ejemplo que he recibido de ustedes. Gracias.

A la familia **Isidro Hernández (Suegros)**, por todas las facilidades otorgadas para la instalación del proyecto en campo, pero sobre todo porque siempre creyeron en mí, y el apoyo desmedido que he recibido de su parte. Dios les bendiga.

A mis **Hermanos**, por sus buenas vibras, ánimos y sus porras en todo momento. De corazón gracias.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a **Dios**, por el don de la vida y su infinito amor, reflejado en la familia que me ha permitido formar. Por todas las buenas personas que ha puesto en este camino. Gracias por concederme la dicha de vivir y culminar esta etapa más.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), por la beca No 597680 otorgada para estudiar este posgrado.

A la empresa Minerales Javano S.C. del R.L. de C.V., por la donación de la arcilla caolinita, para llevar a cabo este proyecto.

A mis directores, Dra. Verónica Isidra Domínguez Rodríguez y Dr. Randy Howard Adams Schroeder, porque una vez más me brindaron la oportunidad de formar parte de su equipo, por confiar en mí, por ofrecerme parte de su tiempo, por compartir sus conocimientos, ideas y experiencias, con el objetivo de obtener los mejores resultados en esta investigación. Pero, sobre todo, les agradezco su valiosa amistad.

A mis tutores, Dr. David Jesús Palmas López, Dr. Joel Zavala Cruz, Dr. José Ángel Gaspar Génico, Dr. Rodolfo Gómez Cruz y Dr. José Edmundo Rosique Gil, por todo el acompañamiento brindado desde el inicio, durante y al final de la investigación. Por sus observaciones, sugerencias y comentarios que me permitieron integrar un trabajo de calidad. Muchas gracias.

A todos los chicos del Laboratorio de Remediación, a los que ya conocía y a los que tuve la dicha de conocer, durante todo este tiempo: Mi compadre Paco, Conta Norma, Doctores Saúl López Aguilar, Eduardo Baltierra Trejo, Gilberto Morales Guzmán, Maestros Liliana, Martha, Eder, Michel, Kristell, Ana, Ingenieros, Marianita, Fany, Fidel, Pascual, Paulo, Alejandro, Fabián, Enrique, a los tesistas Fabiola, Anahy, Karen, Nidia, Alex, Jessi, Iván, Emmanuel, Armando, a los del servicio social y los residentes (Tecnológico de Comalcalco), por el apoyo brindado en algún momento, pero sobre todo por su amistad. Bendiciones.

Y a todas esas personas que escapan a mi memoria, **primos, tíos, compadres y amigos**, que de una u otra forma aportaron un granito de arena para que pudiera culminar este proyecto. Infinitamente gracias.

CONTENIDO

CAPÍTULO I. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	1
1.1 INTRODUCCIÓN	2
1.2 OBJETIVOS	3
1.2.1 Objetivo General	3
1.2.2 Objetivos Específicos	3
1.3 HIPÓTESIS	3
1.4 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	4
1.4.1 Suelo.....	4
1.4.2 Horizontes del suelo.....	4
1.4.3 Suelos de Tabasco	5
1.4.4 Fertilidad del suelo.....	6
1.4.4.1 Factores relacionados con la fertilidad.....	6
1.4.5 Suelos artificiales	7
1.4.6 Arcillas	7
1.4.6.1 Filosilicatos	7
1.4.6.2 Filosilicatos 1:1	8
1.4.6.3 Filosilicatos 2:1	9
1.4.7 Petróleo crudo	10
1.4.7.1 Clasificación del petróleo.....	10
1.4.8 Antecedentes	12
1.4.8.1 Efecto del petróleo crudo en las propiedades físicas y químicas de los suelos	12
1.4.8.2 Efecto del petróleo crudo en el establecimiento y rendimiento vegetal.....	13
1.4.8.3 Efecto del hidrocarburo en las propiedades de las arcillas.....	14
1.5 JUSTIFICACIÓN	15
1.6 REFERENCIAS	16
CAPÍTULO II. THE ROLE OF SOIL CLAYS IN MITIGATING OR EXACERBATING IMPACTS TO FERTILITY IN CRUDE-OIL CONTAMINATED SITES	23
ABSTRACT	24
1. INTRODUCTION.....	25
2. CONCLUSION	42
3. ACKNOWLEDGEMENTS	43
4. REFERENCES.....	43

CAPÍTULO III. EVALUACIÓN DE VARIABLES FÍSICAS Y QUÍMICAS DE SUELOS ARTIFICIALES A ESCALA DE CAMPO DURANTE SEIS MESES.	52
1. INTRODUCCIÓN	53
2. MATERIALES Y MÉTODOS	54
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	56
4. CONCLUSIONES	63
5. REFERENCIAS	64
CAPÍTULO IV. FERTILITY IMPACTS IN CRUDE OIL-CONTAMINATED SOIL BASED ON TYPE AND QUANTITY OF CLAY	69
ABSTRACT.....	70
1. INTRODUCTION.....	71
2. METHODOLOGY.....	73
3. RESULTS AND DISCUSSION	75
4. CONCLUSIONS.....	95
5. REFERENCES.....	96
SUPPLEMENTARY INFORMATION.....	102
CAPÍTULO V. EFECTO DE LA RELACIÓN CANTIDAD-TIPO DE ARCILLA EN LA TOXICIDAD Y EL RENDIMIENTO VEGETAL DE SUELOS CONTAMINADOS CON PETRÓLEO.....	117
RESUMEN.....	118
1. INTRODUCCIÓN	118
2. MATERIALES Y METODOS	121
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	124
4. CONCLUSION	139
5. REFERENCIA	140
CAPÍTULO VI. CONCLUSIONES GENERALES.....	145

CONTENIDO DE FIGURAS

CAPÍTULO I

Figura 1. Perfil general de un suelo (Volke <i>et al.</i> , 2005).	5
Figura 2. Estructuras de las láminas octaédricas (izquierda) y tetraédrica (derecha) (Murray, 2007).7	
Figura 3. Estructura de la caolinita: a), Micrografía electrónica de barrido de la caolinita: b) (Murray, 2007).	9
Figura 4. a) Estructura de la montmorillonita, b) Micrografía electrónica de barrido (Murray, 2007).	10

CAPÍTULO II

Figure 1. Petroleum producing areas in tropical and subtropical regions. Adapted from Rubel and Kottex (2010) using QGIS ver. 3.8. Open code free access to geographical information system (GIS).....	25
Figure 2. Representation of crude oil impacts to soil: a) clean soil at field capacity; b) contaminated soil-formation of hydrocarbon laminates on particle surfaces; c) formation of macro-aggregates – agglomeration of fine particles; d) compaction of contaminate soil-union of macro-aggregates due to an external force.....	28
Figure 3. Interaction between soil and petroleum: the soil organic matter – hydrocarbon complex. Developed from Domínguez-Rodríguez and Adams (2011). SOM: Soil Organic Matter. 1) Negative charges in clays are attracted to cationic groups in the SOM. 2) Polar groups in the SOM are attracted by hydrogen-type bonds to polar groups in partially oxidized hydrocarbons. 3) The non-polar functional groups in the partially oxidized hydrocarbons are attracted to most hydrocarbons in the mixture, which do not have oxidized groups, by van de Waals type bonds.....	29
Figure 4. Formation of hydrocarbon laminates on soil surfaces and particle agglomeration by petroleum. From the Litvina et al. (2003) conceptual model. a) formation of laminates and water repellency; b) agglomeration of small particles into larger clusters. Partially oxidized hydrocarbons are key to these interactions, forming chemical bridges between the soil organic matter and the mass of non-oxidized hydrocarbons, thus facilitating the laminates formation even at low concentrations (a). Also, due to their asphaltene-like nature, they are strong binders of particles into larger agglomerations at higher concentrations (b)	35

CAPÍTULO III

Figura 1. Comportamiento de la DA en mezclas de suelos con arcilla esmectita y caolinita en los tiempos M1 y M2.	58
Figura 2. Comportamiento de la respiración en mezclas de suelos con arcilla esmectita y caolinita en el M1 y M2.	59
Figura 3. Comportamiento de la MO en mezclas de suelos con arcilla esmectita y caolinita en el M1 y M2.	61
Figura 4. Comportamiento del pH en mezclas de suelos con arcilla esmectita y caolinita en el M1 y M2.	63

CAPÍTULO IV

Figure 1. Field experimental design. °API refers to crude oil density in the American Petroleum Institute (API) degree scale.	73
Figure 2. Comparison of resistance to compaction in kaolinite and smectite mixtures. C = Control, LCO = Light crude oil, MCO = Medium crude oil, HCO = Heavy crude oil. The numbers 7.6 and 15.2 refer to the depth that measurement was taken in cm (= 3" and 6"). Resistance values have been converted from PSI to MPA.	77
Figure 3. Water repellency severity (MED) in kaolinite mixtures. C = control (w/o oil added). The numbers under the columns refer to the °API. Percents at the bottom of each section refer to clay content. Letters in parentheses: (a) very severe, (b) severe, (c) moderate, (d) low, (e) not repellent.	78
Figure 4. Regression analysis of percent clay vs MED for kaolinite mixtures contaminated with medium and heavy crude oil.	79
Figure 5. Correlation of MED-calculated vs MED-observed.	80
Figure 6. Persistence of repellency (WDPT) in mixtures with kaolinite. C = control (w/o oil added). The numbers under the columns refer to the °API. Percents at the bottom of each section refer to clay content. Letters in parentheses: (a) extreme, (b) severe, (c) strong, (d) slight, (e) not repellent.	81
Figure 7. Regression analysis of log (WDPT) values vs % kaolinite.	82
Figure 8. Correlation of log (WDPT)-calculated vs log (WDPT)-observed.	82
Figure 9. Water repellency severity (MED) in smectite mixtures. C = control (w/o oil added). The numbers under the columns refer to the °API. Percents at the bottom of each section refer to clay content. Letters in parentheses: (a) very severe, (b) severe, (c) moderate, (d) low, (e) not repellent.	84
Figure 10. Water repellency severity (WDPT) in smectite mixtures. C = control (w/o oil added). The numbers under the columns refer to the °API. Percents at the bottom of each section refer to clay content. Letters in parentheses: (a) extreme, (b) severe, (c) strong, (d) slight, (e) not repellent.	85
Figure 11. Field capacity in artificial soils. a) With kaolinite, b) With smectite. C= Control (w/o oil added). Numbers on the x-axis refer to the °API. Percents at the bottom of each section refer to clay content.	87
Figure 12. Relationship between compaction vs. field capacity in kaolinite soil mixtures. Compaction data are from 15.2 cm depth. C = control (w/o oil added). The numbers under the columns refer to the °API. Percents at the bottom of each section refer to clay content.	89

Supplementary Information

Figure S1. Bulk density in artificial soils. (a) with kaolinite, (b) with smectite. C = control (w/o oil added). Numbers on the x-axis refer to the °API. Percents at the bottom of each section refer to clay content.	104
Figure S2. Solid density in artificial soils. (a) with kaolinite, (b) with smectite. C = control (w/o oil added). Numbers on the x-axis refer to the °API. Percents at the bottom of each section figure refer to clay content.	106

Figure S3. Porosity in artificial soils. (a) with kaolinite, (b) with smectite. C = control (w/o oil added). Numbers on the x-axis refer to the °API. Percents at the bottom of each section refer to clay content.....	107
Figure S4. Regression analysis of percent clay vs. MED for kaolinite mixtures contaminated with medium and heavy crude oil.	108
Figure S5. Regression analysis of percent clay vs. MED for kaolinite mixtures contaminated with medium and heavy crude oil.	109
Figure S6. Relationship between the value of coefficient A as a function of the °API.	110
Figure S7. The correlation between the value of MED calculated vs the observed MED value. ...	111
Figure S 8. Regression analysis of log (WDPT) values vs % kaolinite.	112
Figure S9. Relationship between the value of coefficient A as a function of the °API.	112
Figure S10. Relationship between the value of coefficient B as a function of the °API.....	113
Figure S11. Correlation of log (WDPT)-calculated vs log (WDPT)-observed.....	115

CAPÍTULO V

Figura 1. Gráficas del comportamiento en la pérdida de peso de las lombrices <i>E. foetida</i> en mezclas con arcilla caolinita.	125
Figura 2. Porcentaje en la reducción de peso de las lombrices <i>E. foetida</i> respecto al testigo, después de 28 días de prueba en mezclas con caolinita.	126
Figura 3. Gráficas del comportamiento en la pérdida de peso de las lombrices <i>E. foetida</i> en mezclas con arcilla esmectita.	128
Figura 4. Gráficas del rendimiento vegetal (MSA en kg•ha ⁻¹) en mezclas con arcilla caolinita.	129
Figura 5. Porcentaje en la reducción de la materia seca respecto al testigo, hasta el corte del mes de septiembre en mezclas con caolinita.	131
Figura 6. Gráficas del rendimiento vegetal de <i>B. humicola</i> (MSA en kg ha ⁻¹) en mezclas con arcilla esmectita.....	133
Figura 7. Porcentaje en la reducción de la biomasa de <i>B. humicola</i> respecto al testigo, hasta el corte del mes de abril en mezclas con esmectita.	134

CONTENIDO DE TABLAS

CAPÍTULO I

Tabla 1. Tipos de Aceite crudo, densidad y °API.....	11
--	----

CAPÍTULO II

Table 1. Common soils contaminated in the petroleum producing zone of southeastern Mexico....	27
Table 2. Examples of studies related to the effects of petroleum on soil fertility.....	31
Table 3. Concept table on the degree of water repellency (WDPT and MED) with different types and quantities of clay.....	33
Table 4. Experimental design for use of artificial soil in the evaluation of clay-petroleum interactions in contaminated soil (proposed).....	42

CAPÍTULO III

Tabla 1. Proporciones de materiales para la preparación de las mezclas del suelo artificial 54
Tabla 2. Resultado de algunos parámetros de las mezclas de suelos artificiales del muestreo uno (M1)..... 56
Tabla 3. Resultado de algunos parámetros de las mezclas de suelos artificiales del muestreo dos (M2)..... 57

CAPÍTULO IV

Table 2. Summary of impacts from crude oil-contamination to regional soils based on clay type and abundance..... 94

Supplementary Information

Table S 1. Petroleum used in the experiment..... 103

CAPÍTULO V

Tabla 1. Resumen de impactos a toxicidad y rendimiento vegetal basado en tipo y abundancia de arcillas para suelos regionales..... 139

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

“Cuando el objetivo te parezca difícil, no cambies de objetivo; busca un nuevo camino para llegar a él”.

Confucio.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.

**CAPÍTULO I. PLANTEAMIENTO DEL
PROBLEMA**

CAPÍTULO I. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

1.1 INTRODUCCIÓN

La contaminación de suelos con petróleo crudo es un problema ambiental que ha afectado a grandes extensiones de tierra de uso ganadero y agrícola principalmente (Pérez *et al.*, 2006). Cuando se presenta un derrame de hidrocarburo, una parte de los compuestos solventes se evapora y otra se filtra en el suelo, mientras que los sólidos y las grasas permanecen en la superficie o son llevados hacia zonas más bajas (Bravo, 2007). El comportamiento del derrame dependerá de las características del contaminante, así como de las propiedades del suelo. Las principales afectaciones del petróleo crudo son: alteraciones físicas, químicas, toxicológicas y biológicas de la matriz del suelo, que originan su degradación y la pérdida de su fertilidad (Adams *et al.*, 2008a).

La fertilidad del suelo es una cualidad que depende de la interacción de las características físicas, químicas y biológicas, que contribuye a suministrar las condiciones necesarias para el crecimiento, desarrollo y productividad de las plantas (UNICA, 2011). La pérdida en la fertilidad en un suelo contaminado, se origina cuando los compuestos del petróleo crudo cubren la superficie de las partículas del suelo (Litvina *et al.*, 2003) formando una capa delgada de hidrocarburo que genera repelencia, reduciendo la capacidad para reabsorber agua (Adams *et al.*, 2008b), perturbando la relación entre el suelo-agua y reduciendo el rendimiento vegetal por la obstrucción de las raíces con la capa de hidrocarburo (Li *et al.*, 1997; Quiñones-Aguilar *et al.*, 2003).

Otro efecto de los hidrocarburos en el suelo es la formación de agregados (aglomeración) causada por la viscosidad de los hidrocarburos adheridos en la superficie de las partículas tal como menciona Marín (2012). Adams *et al.* (2008a) explica que la estructura química de los hidrocarburos residuales presenta terminales pegajosas que actúan como aglomerante, uniendo partículas finas (arcillas) en partículas más grandes (en arena) y provocando compactación del suelo de acuerdo con Montero (2016) que se traduce en una reducción en la permeabilidad y la percolación del agua a través del mismo.

En los últimos años se ha desarrollado una serie de trabajos de investigación que han evaluado de manera integral, controlada y ordenada (estudio sistemático) el efecto del petróleo crudo (tipo y concentración) sobre parámetros relacionados con la fertilidad: disponibilidad de agua (capacidad de campo, repelencia), toxicidad, así como la medición del rendimiento vegetal (biomasa) en diferentes tipos de suelo. Se ha encontrado que estos parámetros dependen principalmente de dos factores: el tipo y la concentración del petróleo, y el tipo de suelo, especialmente en relación a la abundancia y tipo de arcilla (Morales, 2014). También, se ha

demostrado la interacción entre el tipo y concentración de petróleo sobre los parámetros de fertilidad (Marín-García *et al.*, 2015). Sin embargo, se necesita generar información sobre la interacción de suelos arcillosos contaminados con petróleo y los parámetros de fertilidad. En el presente estudio se propone investigar de manera sistemática (de forma integral, controlada y ordenada) cómo afecta la abundancia y tipo de arcillas en la fertilidad de los suelos contaminados con petróleo, con el propósito de entender los mecanismos de interacción hidrocarburo-arcilla y poder proponer en un futuro las técnicas más apropiadas para restaurar la fertilidad en suelos contaminados con hidrocarburos.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo General

- Evaluar el efecto del contenido y tipo de arcilla sobre la fertilidad de un suelo artificial contaminado con petróleo.

1.2.2 Objetivos Específicos

- Estudiar con base en algunos parámetros cómo se lleva a cabo la dinámica en suelos artificiales en un periodo de seis meses.
- Analizar los efectos de la cantidad y el tipo de arcilla en los cambios físicos y químicos de un suelo contaminado con diferentes tipos de petróleo, debido a la producción de capas de hidrocarburos, a través de pruebas de repelencia y capacidad de campo.
- Estimar cómo influye la cantidad y tipo arcilla, en el deterioro físico y químico de un suelo contaminado con diferentes tipos de petróleo, por procesos de formación de agregados, medidos a través de cambios en la porosidad y la compactación.
- Determinar cómo la cantidad y el tipo de arcilla influye en la toxicidad subcrónica de un suelo contaminado con diferentes tipos de petróleo, medido por un bioensayo con lombrices.
- Evaluar cómo influye la cantidad y tipo de arcilla en el rendimiento vegetal de un suelo contaminado con diferentes tipos de petróleo, medido con un bioensayo con pasto humidícola (*Brachiaria humidicola*).

1.3 HIPÓTESIS

- La combinación de materia orgánica, arena y arcilla expuestos a factores formadores de suelo por seis meses, presentara características edáficas favorables para el crecimiento de plantas.

- El suelo con mayor cantidad de arcilla expandible presenta menos efecto de recubrimiento por hidrocarburos y menor efecto negativo en variables de fertilidad.
- El suelo con mayor cantidad de arcilla expandible presenta menos efecto de formación de agregados del suelo por hidrocarburos y menor efecto negativo en variables de compactación y producción primaria.
- El suelo con mayor cantidad de arcilla no expandible, presenta mayor efecto de formación de agregados del suelo por hidrocarburos y mayor efecto negativo en variables de fertilidad.
- El suelo con mayor cantidad de arcillas no expandibles contaminados con petróleo crudo cada vez más pesado, presentan mayor efecto de formación de agregados del suelo por hidrocarburos y mayor efecto negativo en variables de fertilidad.
- El suelo con mayor cantidad de arcillas expandibles presenta menos efecto de toxicidad subcrónica y en la producción primaria por hidrocarburos.
- El suelo con mayor cantidad de arcillas no expandibles presenta menos efecto de producción primaria por hidrocarburos toxicidad subcrónica y en la producción primaria por hidrocarburos.

1.4 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

1.4.1 Suelo

Existen muchas definiciones de suelo, que dependen del área del interés que lo utiliza. La Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (FAO), lo define como un cuerpo natural que consiste en capas de suelo (horizontes del suelo) compuestas de materiales de minerales meteorizados, MO, aire y agua, el cual sirve de medio natural para el crecimiento de las plantas. El suelo se forma mediante procesos naturales, físicos, químicos y microbiológicos que provocan la ruptura de rocas, junto con la adición de materia viva que inicia el ciclo de nutrimentos (Zavala-Cruz *et al.*, 2011). El proceso de formación es constante y sumamente lento. Se calcula que para tener un centímetro de suelo en la capa superficial son necesarios entre 100 y 400 años, por lo cual se considera que el suelo es un recurso natural no renovable en la escala de tiempo humana (Topete, 2013).

1.4.2 Horizontes del suelo

Los horizontes son capas de suelo con una disposición paralela a la superficie del terreno, cuyos límites son horizontales o subhorizontales, y cada uno difiere de los adyacentes por sus propiedades (Porta *et al.*, 2013). Actualmente, se reconocen diez horizontes mayores y estratos que son: O, A, E, B, C, R, H, I, L y W, siete son transicionales y tres son estratos adicionales que están relacionados

con: I para hielo, L para materiales límnicos y W para agua (Vargas, 2009). Volke *et al.* (2005) muestran un perfil general que presentan los suelos (Fig. 1).

1.4.3 Suelos de Tabasco

La mayor parte del estado de Tabasco se extiende sobre la provincia fisiográfica mexicana llamada Llanura Costera del Golfo Sur. De acuerdo con Zavala-Cruz *et al.* (2016) en el estado se clasificaron 12 paisajes morfológicos, de los cuales, por su extensión, cuatro de ellos (las terrazas costeras, planicie palustre, planicie fluvial activa y planicie fluviodeltaica inactiva) representan el 77.6% del total superficie. La mayor parte formada por los sedimentos aluviales depositados por los ríos Grijalva, Usumacinta y Tonalá.

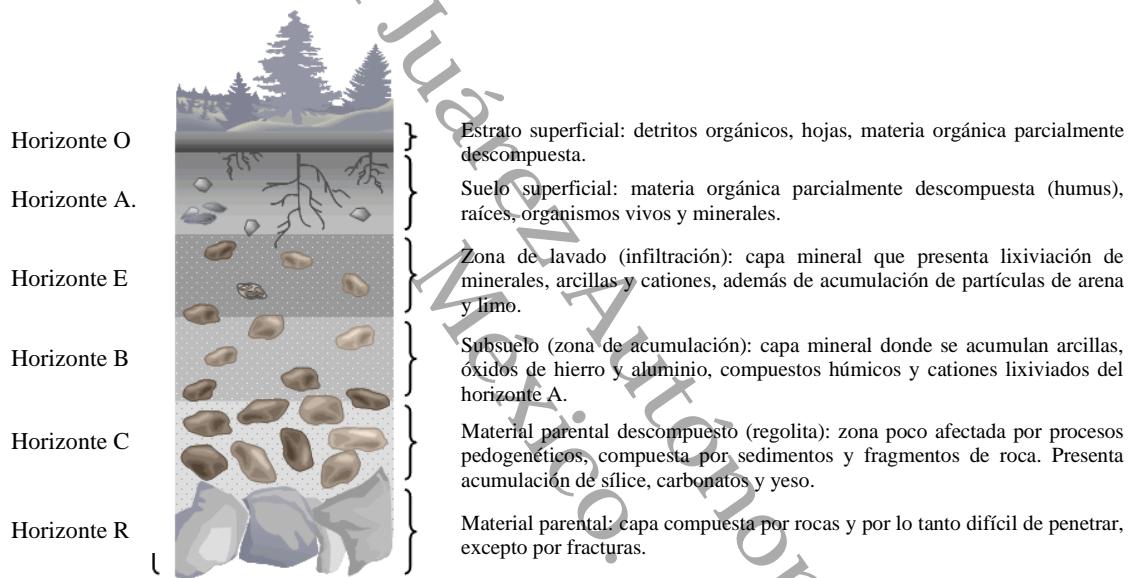


Figura 1. Perfil general de un suelo (Volke *et al.*, 2005).

De acuerdo con Palma-López *et al.* (2017) en el estado de Tabasco se encuentran distribuidos 19 grupos de suelos que, según la superficie ocupada, se ordenan de la siguiente manera: Gleysoles (20.5% de la superficie del estado), distribuido principalmente en las grandes áreas de humedales; los Histosoles (13.4%), sobre planicies palustres inundadas la mayor parte del año; Fluvisoles (10.4%) en áreas cercanas a las vegas de los ríos; Acrisols (9.73 %) distribuidos ampliamente en terrazas con lomeríos suaves y en ladera de montañas sobre rocas detríticas; Vertisols (7.48 %) grupo de suelos importante para las actividades agrícolas y pecuarias del estado; Leptosols (7.07 %) localizados en las zonas de montañas y terrazas kársticas; Alisols (6.97 %) suelos utilizados para pastizales y plantaciones forestales; Luvisols (6.49 %) conocidos tierras rojas o sabanales de plana, ubicados en terrazas de lomeríos suaves o en zonas planas; Cambisols (5.77 %) que ocupan áreas

planas y en ocasiones con ligeras ondulaciones; Arenosols (2.1 %) ubicados en la planicie costera de cordones de playas, o en zonas de lomeríos producto de rocas areniscas; Lixisols (1.56 %) situados en laderas con pendientes del 26 a 100%, con uso de acahuales y selva alta perennifolia; Solonchaks (1.6 %) distribuidos en zonas cercanas de lagunas costeras, inundados con agua salobre una buena parte del año; Calcisols (0.83 %); Nitisols (0.39 %); Ferralsols (0.29 %) localizados en terrezasa con material parental de areniscas y lutitas; Plintosols (0.06 %) suelos que se encuentran en terrazas con lomeríos suaves con pendientes entre 2 y 4% y en zonas planas con ligera pendiente de 0.5%; Tecnosols (0.04 %); Phaeozems (0.03 %) y Regosols (0.03 %) en terrazas con pendientes de 6 a 11%, con uso de pastizales para la ganadería (Zavala-Cruz *et al.*, 2011). Alguno de estos suelos (Gleysol, Fluvisol, Acrisol, Vertisol, Histosol y Solonchak) a menudo se ven involucrados en contingencias ambientales de los campos petroleros como derrames, fugas y explosiones. La presencia de hidrocarburos en las tierras bajas donde principalmente se dan estos acontecimientos reduce el potencial de las mismas (Zavala-Cruz, 1988), regularmente las afectaciones son sobre pastizales empleados para la ganadería extensiva (Zavala-Cruz *et al.*, 2005).

1.4.4 Fertilidad del suelo

La fertilidad es la cualidad que permite a un suelo proporcionar los compuestos apropiados, en las cantidades debidas y en el balance adecuado para el crecimiento de plantas específicas cuando otros factores, tales como la luz, temperatura y condiciones físicas del suelo, son favorables (DOF, 2002).

1.4.4.1 Factores relacionados con la fertilidad

De acuerdo con Andrades y Martínez (2001), los factores que determinan la fertilidad del suelo se pueden clasificar en:

- *Físicos*, que condicionan el desarrollo del sistema radicular, y su aporte hídrico. La fertilidad física se identifica por: textura, estructura, porosidad, aireación, capacidad de retención hídrica, estabilidad de agregados, etc.
- *Químicos*, que hace referencia a la reserva de nutrientes y su aporte a las plantas. Se caracteriza por: capacidad de cambio de cationes, pH, MO, macronutrientes (N, P, K, Ca, Mg, S) y micronutrientes (B, Fe, Mo, Mn, Zn, Cu, Na y Cl), y sus formas químicas en el suelo que condicionan su biodisponibilidad.
- *Biológicos*, determinados por la actividad de los microorganismos del suelo. La microflora del suelo utiliza la MO como sustrato y fuente de energía, interviniendo en la producción de enzimas, ciclo de C y de N, transformaciones biológicas de nutrientes y procesos de humificación y mineralización.

1.4.5 Suelos artificiales

Trabajar con suelos preparados de manera artificial brinda un enfoque uniforme, estandarizado y con ventajas no sólo al momento de realizar pruebas de toxicidad a productos químicos en lombrices (EPS, 2007), sino también para realizar pruebas sistemáticas donde se pueda simular los diferentes tipos de suelos de interés para el investigador. La preparación de suelo artificial que se emplea internacionalmente es muy similar de acuerdo a los métodos propuestos por las siguientes agencias: OECD (1984, 2000), USEPA (1989), ISO (1991, 1993, 1998) y ASTM (1999b) los cuales sugieren el uso de los siguientes ingredientes (EPS, 2007):

- 10% turba *Sphagnum sp* secada al aire y tamizada por malla de 2 mm
- 20% arcilla caolinita con partículas $< \mu\text{m } 40$
- 70% arena sílica “grado 70”

1.4.6 Arcillas

Desde el punto de vista mineralógico, las arcillas engloban a un grupo de minerales filosilicatos en su mayor parte, cuyas propiedades físico-químicas dependen de su estructura y de su tamaño de grano, muy fino (inferior a 2 mm) (García y Suárez 2016). Están compuestas por silicatos laminares hidratados, estos minerales se ordenan en forma de láminas; una sílica (unidad tetraédrica) y una alúmina (unidad octaédrica). Son estructuras abiertas que pueden unirse a otros elementos en el sistema (Fig. 2).

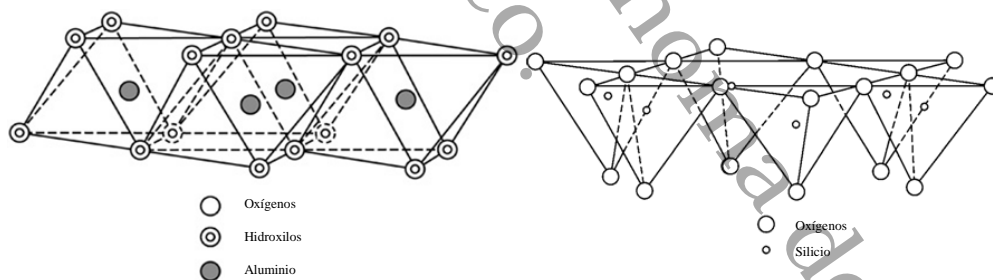


Figura 2. Estructuras de las láminas octaédricas (izquierda) y tetraédrica (derecha) (Murray, 2007).

1.4.6.1 Filosilicatos

Existen diferentes tipos de silicatos laminares, los cuales se diferencian atendiendo a los siguientes parámetros:

- Número y secuencia relativa entre las hojas tetraédricas y octaédricas.
- La magnitud de la carga en la celda unidad.
- Tipo de enlace que mantiene unidas las láminas.
- Tipo de cationes en la capa octaédrica situada entre láminas de silicatos.

- Tipo de apilamiento a lo largo del eje vertical.

En función del número y secuencia de hojas tetraédricas y octaédricas los silicatos laminares se pueden dividir en diferentes tipos estructurales: 1:1 o bilaminares (T:O) (formados por dos capas: tetraédrica más octaédrica), 2:1 o trilaminares (T:O:T) (por tres capas, una octaédrica y dos tetraédricas), 2:2 o 2:1:1 o tetralaminares (T:O:T:O). A la unidad formada por la unión de una capa octaédrica más una o dos tetraédricas se la denomina lámina (Contreras *et al.*, 2013).

1.4.6.2 Filosilicatos 1:1

La arcilla más representativa de este grupo es la llamada caolinita la cual es un mineral que se puede encontrar muy frecuentemente en sedimentos proveniente de meteorización de rocas ácidas o neutras situadas en ambientes con fuerte lavado (Contreras *et al.*, 2013). Los minerales de arcilla 1:1 entre ellos las caolinitas ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) están compuestos, por una estructura de dos capas donde una capa está ocupada exclusivamente por cationes de silicio y la otra en su gran mayoría por iones de aluminio. El aluminio está en coordinación octaédrica con átomos de oxígeno compartidos con cationes de Si y cationes de hidroxilo. Este mineral está muy hidratado (contenido en hidrógeno) y, por tanto, es menos estable térmicamente que los minerales 2:1 (Fig. 3a) (Velde y Barré, 2009).

Su área superficial se limita solamente a las superficies externas y debido a esto es relativamente baja; sus dimensiones varían de 10 hasta $20 \times 10^3 \text{ m}^2 \cdot \text{Kg}^{-1}$, limitando su capacidad de adsorción de cationes. La caolinita es una arcilla gruesa con baja actividad coloidal y con plasticidad, cohesión, encogimiento y expansión bajos. Debido a la fuerte unión que existe entre cada una de sus capas, resulta muy difícil la penetración de los compuestos orgánicos en los espacios interlaminares de estas arcillas, aunque la intercalación, en algunos instantes, puede producirse en el caso de ciertas sales inorgánicas y sustancias polares (que no es nuestro caso). Por lo tanto, las adsorciones de compuestos orgánicos se limitan, generalmente, a las superficies externas y a los bordes de la caolinita con forma pseudo-hexagonal de placas y pilas (Fig. 3b) donde las cargas de valencia producidas por la ruptura de enlaces se estiman en una cantidad aproximada del 10-20% del área cristalina (Contreras *et al.*, 2013).

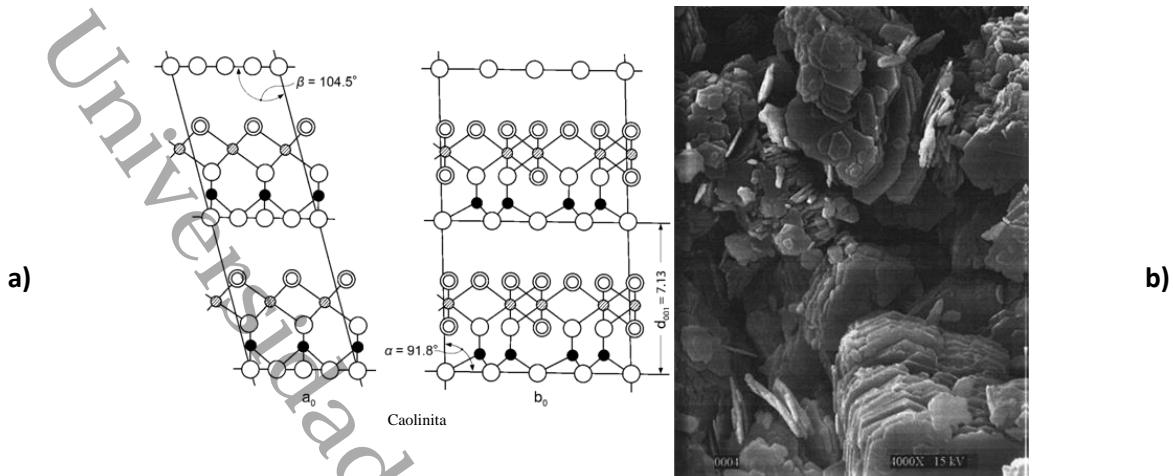


Figura 3. Estructura de la caolinita: a), Micrografía electrónica de barrido de la caolinita: b) (Murray, 2007).

1.4.6.3 Filosilicatos 2:1

Todos los minerales de los filosilicatos 2:1 dioctaédricos reciben el nombre genérico de esmectitas, y cuando se da sustitución en la capa octaédrica aparece el más común de todos que es la montmorillonita, en la que el Al^{3+} es el catión principal y el Mg^{2+} el secundario de la posición octaédrica. La montmorillonita es un silicato laminar 2:1 con carga de capa de 0.25 a 0.6 por unidad de fórmula (Fig. 4a), se expanden libremente debido a que poseen carga de capa relativamente baja, debido a esto, las láminas están débilmente unidas y, por consiguiente, las moléculas polares como la del agua, pueden entrar entre los planos basales provocando que los minerales se expandan libremente y exponga superficie tanto interna como externa. Esta expansión produce un área superficial total desde 600 hasta $800 \times 10^3 \text{ m}^2 \cdot \text{Kg}^{-1}$, de la cual el 80% del total se debe a la superficie interna. La montmorillonita tiene alta actividad coloidal, que incluye alta plasticidad y cohesión, así como contracción y expansión también elevadas. Normalmente se presenta como arcilla fina con cristales irregulares, con diámetro efectivo de 0.01 a 1 μm . Las esmectitas son comunes en los Vertisoles, especialmente en suelos de planicies aluviales. La desecación completa produce un espaciamiento de 0.95 a 1 nm; la hidratación completa expande la capa hasta varias décimas de nanómetros (Contreras *et al.*, 2013).

Como consecuencia de estas propiedades, presentan, por una parte, un valor elevado del área superficial y, a la vez, la presencia de una gran cantidad de superficie activa, con enlaces no saturados; en la Fig. 4 b) se presenta una micrografía electrónica de barrido de la montmorillonita de sodio (Murray, 2007). Por ello pueden interaccionar con muy diversas sustancias, en especial compuestos polares, por lo que tienen comportamiento plástico en mezclas arcilla-agua con elevada

proporción sólido/líquido y son capaces en algunos casos de hinchar, con el desarrollo de propiedades reológicas en suspensiones acuosas (García y Suárez, 2016).

1.4.7 Petróleo crudo

El petróleo es una mezcla de hidrocarburos, conformados por átomos de carbono e hidrógeno; además de heterocompuestos que contienen átomos de nitrógeno, azufre, oxígeno; así como algunos metales como níquel y vanadio. En esta mezcla coexisten tres fases: sólida, líquida y gaseosa y se ubica en depósitos de roca sedimentaria. Es un compuesto de origen orgánico, normalmente menos denso que el agua y de un olor fuerte y característico. Normalmente se utiliza la palabra crudo para denominar al petróleo sin refinar (IMP, 2014).

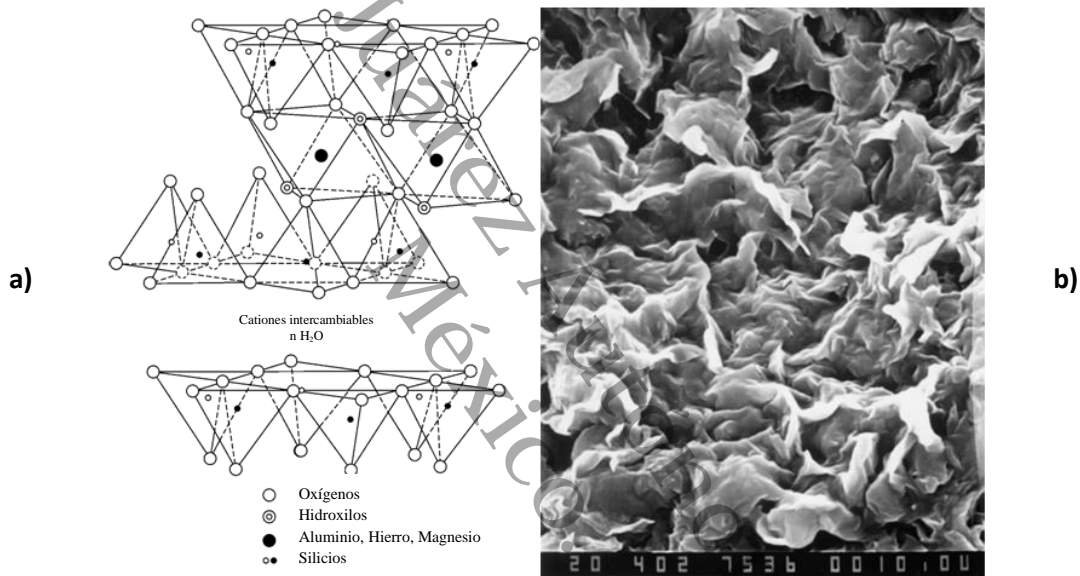


Figura 4. a) Estructura de la montmorillonita, b) Micrografía electrónica de barrido (Murray, 2007).

Los hidrocarburos del petróleo están formados por carbono, hidrógeno, oxígeno, nitrógeno y azufre. La composición media del petróleo sería 85 % C, 12 % H y 3 % S+O+N, además de varios elementos metálicos. La composición de los crudos varía dependiendo del lugar donde se han formado. Las diferencias entre unos y otros se deben a las distintas proporciones de las diferentes fracciones de hidrocarburos, y a la variación en la concentración de azufre, nitrógeno y metales (Gray, 1994; Botello, 2005).

1.4.7.1 Clasificación del petróleo

Existen diversas clasificaciones del petróleo, que van desde catalogarlos según su naturaleza de origen (biogénicos y antropogénicos), por su contenido de azufre (dulce o amargo), e incluso llegar a ordenarlos de acuerdo a la longitud de la cadena de las moléculas lineales que contienen (NOM-

138-SEMARNAT/SSA1-2012) o químicamente en cuanto a la composición de sus fracciones (Gennadiev *et al.*, 2015).

De igual forma, existe una propiedad especialmente útil para clasificar y comparar rápidamente los petróleos crudos: la gravedad °API (densidad relativa). La densidad de un crudo indica qué tan liviano o pesado es en su totalidad; los crudos más livianos tienen una mayor proporción de pequeñas moléculas, que las refinerías pueden convertir en gasolina, combustible pesado y diésel. Los crudos más pesados tienen proporciones más altas de moléculas grandes, que las refinerías pueden utilizar en combustibles industriales pesados, asfalto y otros productos pesados, o procesarlas en moléculas más pequeñas que se pueden utilizar en combustibles para transporte (EEOA, 2011).

En la industria de refinación, la densidad de un crudo se expresa generalmente en términos de gravedad API (EEOA, 2011), que es una escala implementada por el Instituto Americano del Petróleo (American Petroleum Institute), para medir la densidad de un líquido específico basado en una relación inversa con la gravedad específica (GE); es decir, al disminuir el peso específico del mismo, aumenta su gravedad API o viceversa. Matemáticamente, la gravedad API no tiene unidades; sin embargo, al número siempre se le coloca la denominación °API y se puede expresar mediante la siguiente fórmula (Nakles, 2001):

$$^{\circ}\text{API} = \frac{141.5}{\text{Gravedad Específica a } 60^{\circ}\text{F}} - 131.5$$

La gravedad API varía en forma inversa a la densidad (es decir, cuánto más liviano es el material, más alta es la gravedad API). Por definición, el agua tiene una gravedad API de 10° (EEOA, 2011). La industria mundial de hidrocarburos líquidos clasifica el petróleo de acuerdo con su densidad API, como se muestra en el Tabla 1 (IMP, 2014):

Tabla 1. Tipos de Aceite crudo, densidad y °API

Aceite crudo	Densidad (g•cm⁻³)	Densidad ° API
Extrapesado	>1.0	10.0
Pesado	1.0 - 0.92	10.0 - 22.3
Mediano	0.92 - 0.87	22.3 - 31.1
Ligero	0.87 - 0.83	31.1 - 39
Superligero	< 0.83	> 39

1.4.8 Antecedentes

Los suelos contaminados por derrames de petróleo crudo son uno de los problemas ambientales de mayor preocupación en México y en el mundo, han afectado grandes extensiones de suelo, principalmente de uso agrícola (Pérez *et al.*, 2006). Cuando el petróleo crudo tiene contacto con el suelo, una parte de sus compuestos solventes se filtran causando que los sólidos y grasas permanezcan en la superficie o en ocasiones sean llevados hacia tierras más bajas provocando un desequilibrio ecológico general (Bravo, 2007) sobre las propiedades físicas, químicas y biológicas del suelo (Vázquez-Luna *et al.*, 2011).

1.4.8.1 Efecto del petróleo crudo en las propiedades físicas y químicas de los suelos

Los suelos poseen propiedades físicas y químicas que les confieren mayor o menor capacidad productiva y, además, son importantes para su identificación y clasificación. Las propiedades físicas y químicas describen y definen el tipo de suelo, así como la capacidad que tiene para brindar nutrientes a las plantas (UNICA, 2011). Estas propiedades físicas y químicas son susceptibles a las alteraciones cuando se presentan derrames de petróleo crudo; estos cambios han sido estudiados por varios autores como Zavala-Cruz *et al.* (2005), Labud (2007), Marinescu *et al.* (2011), Abosede (2013), Oyem (2013), Wang *et al.* (2013), Moses y Uwah (2015) y Ahmad *et al.* (2016), concluyendo que los parámetros más afectados por efecto del petróleo crudo son: pH, CE, MO, densidad aparente, porosidad, capacidad de retención de agua, carbono orgánico total, y salinidad. Por otro lado, Udonne y Onwuma (2014) y Kayode *et al.* (2009) mencionan que en suelos contaminados con aceites lubricantes gastados los parámetros más afectados son: la densidad aparente, porosidad, MO, pH y el contenido de carbono orgánico. Kayode *et al.* (2009) reportan que altas concentraciones de aceites lubricantes gastados destruyen la estructura del suelo y provocan un aumento en la densidad aparente que puede reducir la penetración de las raíces de las plantas e impedir la absorción de nutrientes del suelo.

Moses y Uwah (2015) observaron un aumento en el porcentaje de arenas de un suelo contaminado con petróleo crudo respecto al suelo testigo, y mencionan que el incremento en el tamaño de las partículas se debe al alto peso molecular de los compuestos del petróleo, estos resultados coinciden con Montero (2016) en el cual menciona que el efecto aglomerante de las terminales pegajosas del hidrocarburo ocasiona la aparición de macroagregados de entre 5 y 8 mm de espesor. Por su parte, De la Cruz (2014) encontró que en un suelo Acrisol el efecto aglomerante del hidrocarburo pesado al 8% cambió la textura del suelo aumentando los porcentajes de arenas y disminuyendo las de arcillas, provocando un aumento en la densidad aparente y por consiguiente una disminución en la porosidad, lo que condujo a una compactación en el suelo. Esto coincide con

los resultados de Marín (2012), en donde menciona que la densidad aparente disminuye en un suelo Vertisol a concentraciones de 8% para petróleo crudo ligero y hasta un 4% para los petróleos medianos y pesados, así mismo la textura del suelo mostró una tendencia marcada de disminución de arcillas y aumento de arenas conforme incrementa la concentración del petróleo.

1.4.8.2 Efecto del petróleo crudo en el establecimiento y rendimiento vegetal

Una de las cualidades del suelo que se ven afectados por la modificación de sus propiedades físicas y químicas es la fertilidad, la cual brinda las condiciones necesarias para el desarrollo de las plantas. En los últimos años se han elaborado investigaciones relacionadas con el efecto del petróleo crudo en la fertilidad del suelo a través de la medición del rendimiento vegetal de algunos pastos. Hernández-Valencia *et al.* (2017) observaron que la germinación de los pastos (*Megathyrsus maximus* y *Urochloa brizantha*) se ve afectada principalmente tanto por el tipo de petróleo crudo (alto °API) como por la concentración, cuanto más altos son los grados °API y la concentración aumenta, la afectación en la germinación es más severa, debido, al mayor contenido de compuestos aromáticos y saturados. Por otro lado, Barua *et al.* (2011) mencionan que la inhibición de la germinación de especies herbáceas (*Axonopus compressus*, *Cynodon dactylon*, *Cyperus brevifolius* y *Eclipta prostrate*) puede estar afectada por dos razones: la disminución de los espacios porosos del suelo que dificulta el intercambio de gases y por la propiedad hidrofóbica del petróleo crudo que cubre con una película de aceite la semilla, actuando como una barrera física y reduciendo el consumo de agua y oxígeno, afectando adversamente el intercambio gaseoso. Esto coincide con Osuji y Nwoye (2007) que mencionan que el revestimiento parcial de las superficies del suelo por los hidrocarburos hidrofóbicos podría reducir la capacidad de retención de agua del suelo debido a una reducción significativa en la propiedad de unión de la arcilla.

Por otra parte, Morales-Bautista *et al.* (2016) mencionan que los grupos funcionales polares están relacionados con problemas en la fertilidad de los suelos, provocando compactación-aglomeración, reducción en la capacidad de campo (CC), capacidad de intercambio catiónico (CIC) y formación de repelencia. Este tipo de compuestos polares están presentes, principalmente, en petróleo crudo pesado y extrapesado. Esto coincide con los resultados de Adams *et al.* (2015) y Montero (2016), que observaron una disminución en la biomasa del pasto humidícola (*Brachiaria humidicola*) conforme aumenta la concentración de petróleo crudo extrapesado, causando posiblemente la compactación de suelo e impidiendo la penetración y el desarrollo de las raíces, reduciendo la capacidad del pasto para obtener humedad y nutrientes del suelo. De igual forma Oyedeji *et al.* (2012) mencionan que la disminución de la altura y grosor de la planta *Abelmoschus*

esculentus en suelo contaminado puede ser debido a la falta de disponibilidad de agua que afecta la movilidad y absorción de nutrientes.

El petróleo crudo puede interferir en el desarrollo de forrajes, cultivos y flora natural al afectar la fertilidad del suelo. El recubrimiento de las superficies del suelo con una capa delgada de hidrocarburos limita la interacción con elementos polares o iónicos en el suelo reduciendo la CC, la CIC y producir repelencia al agua. Algunos estudios señalan que la germinación puede ser afectada por las fracciones volátiles de los hidrocarburos, las cuales penetran y dañan el embrión de algunas de las semillas, disminuyendo la germinación hasta en un 70 % (Labud *et al.*, 2007). En las plantas, el hidrocarburo cubre la superficie de las raíces con una delgada película que altera la absorción de agua y nutrimentos, provocando una disminución en su crecimiento (reducción en tasa de respiración y fotosíntesis) (Méndez-Natera *et al.*, 2007). En este sentido algunas investigaciones afirman que la fracción ligera del petróleo (naftas) es veinte veces más tóxica que la fracción pesada (Chaineau *et al.*, 1997).

1.4.8.3 Efecto del hidrocarburo en las propiedades de las arcillas

El suelo es una mezcla heterogénea de compuestos orgánicos e inorgánicos, agua y aire, y su clasificación depende principalmente del origen de su formación. Los suelos formados por material de arrastre y depósito de ríos (aluviones) presentan un alto contenido de arcillas (López-Guemez *et al.*, 2007). Las arcillas tipo 1:1 contienen poca área superficial, no son expandibles y su capacidad de absorción se limita a la superficie externa, mientras que las arcillas tipo 2:1 contienen elevada área superficial, son expandibles gracias a su baja carga de capa e incrementa su capacidad de adsorción tanto en la superficie externa como interna. Son varios los autores que han realizado estudios relacionados con hidrocarburos y su efecto sobre las propiedades de las arcillas. Akinwumi *et al.* (2014) y Walter y Omasirichi (2015) contaminaron un suelo arcilloso con aceite de motor gastado y petróleo crudo respectivamente, y encontraron que tanto la gravedad específica, los límites de plasticidad y el contenido de humedad óptimo disminuyen conforme incrementa la concentración del contaminante, y se lo atribuyen a la baja gravedad específica del aceite de motor y petróleo crudo. Así mismo, mencionan que los contaminantes cubren las partículas de arcillas evitando la interacción libre entre ellas.

Izdebska-Mucha *et al.* (2011) y Trzciński *et al.* (2015) mencionan que los minerales de arcilla contaminados con gasóleo presentan un aislamiento electrostático significativo al interactuar con otras partículas y forman agregados fuertes con porosidad abierta y grandes diámetros de vacío, considerando que la adhesión hidrofóbica puede ser el resultado de la presencia de cadenas de hidrocarburos sobre la superficie las arcillas. Mientras que, en muestras no contaminadas, la

microestructura presenta una fuerte interacción de partículas y huecos más pequeños donde las partículas están unidas por fuertes fuerzas electrostáticas. Ukpon y Umoh (2015) reportan una reducción en el contenido óptimo de humedad y en la densidad seca máxima de un suelo laterítico contaminado con petróleo crudo, el cual se le atribuye a la absorción de compuestos de alto peso molecular que cubren y aglomeran las partículas de suelo reduciendo su área superficial.

Por otra parte, algunos autores han relacionado la presencia de arcillas en los suelos contaminados con hidrocarburos, con el grado de impacto. Montero (2016) evaluó dos tipos de suelos contaminados con petróleo crudo, un Acrisol (ACR) y un Gleysol (GL) y encontró que el impacto fue mayor en el ACR y menor en el GL. Atribuyendo este resultado al tipo de arcilla que presenta el suelo, uno contiene arcillas tipo 1:1 (ARC) mientras que el otro contiene arcilla tipo 2:1 (GL). Así mismo, Marín-García *et al.* (2015) mencionan que generalmente, suelos con alto contenido de arcillas son menos propensos a sufrir repelencia al agua debido al alto grado de superficies disponible. Algunos autores como Labud *et al.* (2007), Ávila (2014) y Morales (2014), mencionan que el grado de afectación en la fertilidad de los suelos ocasionados por la presencia de petróleo crudo dependen no sólo de la concentración sino también del tipo de petróleo, así como del tipo de suelo (contenido y tipo de arcilla).

1.5 JUSTIFICACIÓN

En Tabasco, campos petroleros importantes como Blasillo, Ogarrío, Otates y Tucán se localizan tanto en zonas de planicies con pastizales inundables (suelo Vertisol (VR) y Gleysol (GL)) como en zonas de vega de río (suelos Fluvisol (FL), Vertisol (VR) y Cambisol (CM)), lugares que son aptos para la ganadería extensiva y la agricultura de estación respectivamente (Olán, 2000; Palma-López *et al.*, 2017). Una de las características de estas zonas es el alto contenido de arcillas que presentan los suelos. Sin embargo, son sitios altamente vulnerables a los derrames de hidrocarburos originados por el mal estado de las instalaciones, principalmente por tuberías corroídas (Adams *et al.*, 1999).

Los derrames de petróleo crudo en los suelos agrícolas ocasionan daños ecológicos y económicos, afectando la vegetación del sitio y disminuyendo la capacidad del suelo para la producción de cultivos o la ganadería (Méndez-Natera, 2007). El petróleo crudo puede interferir en el desarrollo de forrajes, cultivos y flora natural al afectar la fertilidad del suelo (Adams *et al.*, 2008a), debido al recubrimiento de las superficies de los agregados con una delgada capa de hidrocarburo, lo que provoca alteraciones en las propiedades físicas y químicas del suelo, así como toxicidad y repelencia al agua.

Con el objetivo de medir el impacto de los hidrocarburos en el suelo se han realizado una serie de trabajos de investigación donde se ha encontrado que el grado de afectación a las propiedades físicas y químicas, dependen del tipo de hidrocarburo y su concentración; así como del tipo de suelo principalmente del contenido de arcillas. De lo anterior, se ha evaluado de forma sistemática cómo la concentración y tipo de hidrocarburo afectan los parámetros físicos relacionados con la fertilidad del suelo (densidad aparente, densidad real, porosidad, compactación, toxicidad, repelencia). Sin embargo, con respecto al tipo de suelo, sólo se han observado tendencias cuando se presenta diferentes tipos de arcillas (1:1 y 2:1), por lo tanto, falta evaluar sistemáticamente como influye el tipo y contenido de arcilla en los parámetros de fertilidad de suelos contaminados con hidrocarburo. En esta investigación se propone trabajar con un suelo artificial para controlar la concentración de elementos que lo integran (MO, Arcilla, Arena), y generar información para definir el comportamiento de las arcillas y el papel que juegan en la recuperación de la fertilidad de suelos contaminados con hidrocarburos.

1.6 REFERENCIAS

- Abosedo, E. E. (2013). Effect of Crude Oil Pollution on some Soil Physical Properties. *IOSR Journal of Agriculture and Veterinary Science (IOSR-JAVS)*. 6(3):14-17.
- Adams, R. H., Álvarez-Ovando, A. L. y Castañón, N. G. (2015). Efecto de la concentración de hidrocarburos sobre la producción del pasto (*Brachiaria humidicola*) en Texistepec, Veracruz. *International Journal of experimental Botany*. 84: 222-232.
- Adams, R. H., Domínguez, R. V. I. y García, H. L. (1999). Potencial de la biorremediación de suelo y agua impactados por petróleo en el trópico mexicano. *Terra Latinoamericana*. 17(2):159-174.
- Adams, R. H., Guzmán-Osorio, F. J. y Zavala, J. C. (2008b). Water repellency in oil contaminated sandy and clayey soils. *International Journal Environmental Science and Technology* 5(4):445–454.
- Adams, R. H., Zavala, J. C. y Morales, G. F. (2008a). Concentración residual de hidrocarburos en suelos del trópico II: afectación a la fertilidad y su recuperación. *Interciencia* 33(7):483–489.
- Ahmad, A. A., Jadoon, S., Malik, A. and Sirwan, R. (2016). Effects of Crude Oil Spillage on the Physico-chemical Properties of Soil, Tarjan, Kurdistan Region, Iraq. *Journal of*

Environment and Earth Science ISSN 2224-3216 (Paper) ISSN 2225-0948 (Online)
6(6):27-32

- Akinwumi, I. I., Diwa, D. and Obianigwe, N. (2014). Effects of crude oil contamination on the index-properties, strength and permeability of lateritic clay. *International Journal of Applied Sciences and Engineering Research*.3(4):816-824. DOI: 10.6088/ijaser.030400007
- Ávila, A. C. R. (2014). *Efectos de la intemperización en las propiedades fisicoquímicas del suelo contaminado con petróleo crudo*. Tesis de Maestría en Ciencias Ambientales. División Académica de Ciencias Biológicas. Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, Villahermosa, Tabasco.
- Andrades, M. y Martínez, M. E. (2001). *Fertilidad del suelo y parámetros que la definen*. 2da. Edición. Universidad de la Rioja. Logroño, La Rioja. España. 40 pp.
- Barua, D., Buragohain J. and Kanta, S. S. (2011). Impact of Assam petroleum crude oil on the germination of four crude oil resistant species. *Asian Journal of Plant Science and Research*, 1(3):68-76.
- Bravo, E. (2007). Los Impactos de la explotación petrolera en ecosistemas tropicales y la biodiversidad. Acción ecológica. Fundación Regional de Asesoría en Derechos Humanos (INREDH). Recuperado de https://www.inredh.org/archivos/documentos_ambiental/impactos_explotacion_petrolera_esp.pdf
- Botello, A. V. (2005). *Características, composición, y propiedades fisicoquímicas del petróleo*. p. 261-268. En: A. V. Botello, J. Rendón-von Osten, G. Gold-Bouchot y C. Agraz-Hernández (Eds). Golfo de México Contaminación e impacto ambiental: Diagnostico y Tendencias. 2da edición. Univ. Autón. De Campeche-UNAM-INE. México, D.F. 696 pp.
- Chaineau, C. H., Morel, J. L. and Oudot, J. (1997). Phytotoxicity and plant uptake of fuel oil hydrocarbons. *Journal Environmental Quality*. 26:1478-1483.
- Contreras, M. L., Escolano, O., Rodríguez, V., Díaz, F. J., Pérez, R., García, S. y García, Frutos F.J. (2013) Estudio de Adsorción del fenantreno en diferentes tipos de arcillas. Informe Técnico. Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas. Universidad Autónoma de Madrid. Madrid, España.
- De la Cruz M.L.A. (2014) *Evaluación integral y sistemática de la contaminación de un suelo acrisol con petróleo crudo*. Tesis Licenciatura en Ingeniería Ambiental. División

- Académica de Ciencias Biológicas. Universidad Juárez Autónoma de Tabasco Villahermosa, Tabasco.
- Diario Oficial de la Federación (DOF) (2002). Norma Oficial Mexicana NOM-021-RECNAT-2000, que establece las especificaciones de fertilidad, salinidad y clasificación de suelos. Estudio, muestreo y análisis. Recuperado de <http://www.ordenjuridico.gob.mx/Documentos/Federal/wo69255.pdf>
- Economía de la Energía, Optimización Aplicada (EEOA) (2011). Introducción a la refinación del petróleo y producción de gasolina y diesel con contenido ultra bajo de azufre. MathPro Inc. Washington, DC.
- Environmental Protection Series (EPS) (2007). Biological test method. Test for toxicity of contaminated soil to earthworms (*Eisenia Andrei*, *Eisenia fetida*, or *Lumbricus terrestris*). EPS 1/RM/43. Majesty in Right of Canada. ISBN 0-660-19366-3.
- García, R. E y Suárez, B. M. (2016). Las arcillas. Propiedades y usos. Monografía. Universidad de Salamanca. Consultado el 09 de Octubre, 2016. <http://campus.usal.es/~delcien/doc/GA.PDF>
- Gennadiev, A. N., Pikovskii, Y. I., Tsibart, A. S. and Smirnova, M. A. (2015). Hydrocarbons in soils: origin, composition, and behavior. *Eurasian Soil Science*, 48(10):1076-1089.
- Gray Murray, R. (1994). Upgrading petroleum residues and heavy oils. Marcel Dekker, Inc. Nueva York, USA.
- Hernández-Valencia, I., Lárez, L. M. y García J. V. (2017). Evaluación de la toxicidad de un suelo contaminado con diferentes tipos de crudos sobre la germinación de dos pastos tropicales. *Bioagro*. 29(2):73-82.
- Izdebska-Mucha, D., Trzcinsk J., Zbik, M. S. and Frost, R.L. (2011). Influence of hydrocarbon contamination on clay soil microstructure. *Clay Minerals*, 46: 47-58. DOI: 10.1180/claymin.2011.046.1.47
- Instituto Mexicano del Petróleo (IMP) (2014) El petróleo: Tipos de petróleo. Recuperado de <http://www.imp.mx/petroleo/?imp=tipos>.
- Kayode J., Oyedeji A.A. and Olowoyo O. (2009) Evaluation of the Effects of Pollution with Spent Lubricating Oil on the Physical and Chemical Properties of Soil. *The Pacific Journal of Science and Technology*, 9(1):387-397.

- Labud, V., Garcia, C. and Hernández, T. (2007). Effect of hydrocarbon pollution on the microbial properties of a sandy and a clay soil. *Chemosphere*, 66 (2007):1863–1871. DOI:10.1016/j.chemosphere.2006.08.021.
- Li, X., Feng, Y. and Sawatsky, N. (1997) Importance of soil-water relations in assessing the endpoint of bioremediated soils. *Journal Plant and Soil* 192, 219-226.
- Litvina, M., Todoruk, T. R. and Langford, C. H. (2003) Composition and structure of agents responsible for development of water repellency in soils following oil contamination. *Environmental Science and Technology*, 37, 2883-2888. <http://dx.doi.org/10.1021/es026296l>
- López-Guemez, A. R., Palma-González, B., Hernández-Rivera, M. A., Ojeda-Morales M.E., Ángeles-Padilla A., Ruiz-Nájera J. A. y García-Marín M.J. (2007). Caracterización Físicoquímica de los Suelos Predominantes en el Estado de Tabasco. *Conciencia Tecnológica*, 34:45-46.
- Marinescu, M. M., Toti, M., Tanase, V., Plopeanu, G., Calcio, I. and Marinescu, M. (2011). The effects of crude oil pollution on physical and chemical characteristics of soil. *Research Journal of Agricultural Science*, 43 (3):125-129.
- Marín-García, D. C., Adams, R. H. and Hernández-Barajas, R. (2015). Effect of crude petroleum on water repellency in a clayey alluvial soil. *International Journal Environmental Science and Technology*. 13: 55-64.
- Marín, G. D. C. (2012). *Evaluación del impacto a la fertilidad del suelo vertisol por los hidrocarburos del petróleo*. Tesis de Maestría en Ciencias Ambientales. División Académica de Ciencias Biológicas. Universidad Juárez Autónoma de Tabasco Villahermosa, Tabasco.
- Méndez-Natera, J., Salazar-Garantón, R., y Velásquez, A. (2007). Efecto del Derrame Petrolero Simulado y la Aplicación de un Remediador sobre la Germinación de Semillas y Desarrollo de Plántulas en Algodón (*Gossypium hirsutum* L.) y Quinchoncho (*Cajanus Cajan* (L.) Millsp.). *Revista Tecnológica*, 20(1): 209-214.
- Montero, V. J. P. (2016). *Rendimiento vegetal y actividad microbiana en suelos por petróleo en el trópico mexicano*. Tesis de Licenciatura en Ingeniería Ambiental. División Académica de Ciencias Biológicas. Universidad Juárez Autónoma de Tabasco Villahermosa, Tabasco. •

- Morales-Bautista, C. M., Adams, R. H., Hernández-Barajas, J. R., Lobato-García C.E and Torres-Torres J.G. (2016). Characterization of fresh and weathered petroleum for potential impacts to soil fertility. *International Journal Environmental Science and Technology*. 13(11):2689–2696, DOI 10.1007/s13762-016-1097-x.
- Morales, B. C. (2014). *Evaluación de la contaminación con hidrocarburos del petróleo sobre suelos aluviales del trópico mexicano*. Tesis de Doctorado en Ecología y Manejo de Sistemas Tropicales. División Académica de Ciencias Biológicas. Universidad Juárez Autónoma de Tabasco Villahermosa, Tabasco.
- Moses, E. A. and Uwah, E. I. (2015) The effect of crude oil pollution on some soil parameters in Ikot Oboreyin, Ikot Abasi, Akwa Ibom State, Nigeria. *Merit Research Journal of Environmental Science and Toxicology*. 3(2):017-024.
- Murray, H. H. (2007). *Developments in Clay Science, 2. Applied Clay Mineralogy Occurrences. Processing and Application of Kaolins, Bentonites, Palygorskite-Sepiolite, and Common Clays*, Primera edición Elsevier, Amsterdam, The Netherlands.
- Nakles, D. V. (2001) Risk-Based Methodologies for Evaluating Petroleum Hydrocarbon Impacts at Oil and Natural Gas E&P Sites. American Petroleum Institute. Publication number 4709. Washington D. C. EE.UU. 65 pp.
- Olán, C. D. (2000). *Estimación de niveles permisibles de hidrocarburos totales de petróleo, poliaromáticos carcinogénicos y metales, en el activo cinco presidentes, Tabasco*. Tesis de Licenciatura en Ingeniería Ambiental. División Académica de Ciencias Biológicas. Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, Tabasco.
- Osuji, L. C. and Nwoye, I. (2007). An appraisal of the impact of petroleum hydrocarbons on soil fertility: the Owaza experience. *African Journal of Agricultural Research*. 2 (7): 318-324.
- Oyedeji, A. A., Adebisi, A. O., Omotoyinbo, M. A. and Ogunkunle, C. O. (2012). Effect of Crude Oil-Contaminated Soil on Germination and Growth Performance of *Abelmoschus esculentus* L. Moench—A Widely Cultivated Vegetable Crop in Nigeria. *American Journal of Plant Sciences*, 3: 1451-1454 <http://dx.doi.org/10.4236/ajps.2012.310174>
- Oyem, I. L. (2013). Effects of Crude Oil Spillage on Soil Physico-Chemical Properties in Ugborodo Community. *International Journal of Modern Engineering Research (IJMER)*. 3(6): 3336-3342.

- Palma-López, D. J., Jiménez-Ramírez, R., Zavala-Cruz, J., Bautista-Zúñiga, F., Gavi-Reyes F. and Palma-Cancino, D. Y. (2017). Actualización de la clasificación de suelos de Tabasco, México. *Agro Productividad*, 10(12), 29-35.
- Pérez, C. G., Iturbe Argüelles, R., y Flores Serrano, R. M. (2006). Cambio en las propiedades físicas de un suelo contaminado con hidrocarburos debido a la aplicación de una tecnología de remediación. *Revista Asociación Interamericana de Ingeniería Sanitaria y Ambiental (AIDIS) de Ingeniería y Ciencias Ambientales*. Investigación, desarrollo y práctica, 1(1).
- Porta, J., López-Acevedo, M., Poch, R. M. (2013). *Edafología Uso y protección de suelos*. 3ra edición. Mundi-Prensa. Madrid, España. 608 p.
- Quiñones-Aguilar A.E.E., Ferrera C.R., Gavi R.F., Fernández L.L., Rodríguez V.R. y Alarcón A. (2003). Emergencia y crecimiento de maíz en un suelo contaminado con petróleo crudo. *Agrociencia* 37:585-594.
- Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT) (2013) Norma Oficial Mexicana NOM-138-SEMARNAT/SSA1-2012, que establece los límites máximos permisibles de hidrocarburos en suelos y las especificaciones para su caracterización y remediación. Secretaria del medio ambiente y recursos naturales. Diario oficial de la federación, 03/05/2013. México, D.F.
- Topete, B.Y.S. (2013) *Estimación del potencial erosivo de la lluvia del estado de Puebla*. Tesis de Maestría en Ingeniería. Facultad de Ingeniería. Universidad Nacional Autónoma de México.
- Trzciński, J., Williams, D. J. and Żbik, M.S. (2015). Can hydrocarbon contamination influence clay soil grain size composition. *Applied Clay Science* 109(110):49–54. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2015.03.014>
- Udonne, J. D. and Onwuma, H.O. (2014) A study of the effects of waste lubricating oil on the physical/chemical properties of soil and the possible remedies. *Journal of Petroleum and Gas Engineering*. 5(1):9-14. DOI:10.5897/JPGE2013.0163.
- Ukpong, E. C. and Umoh, I. C. (2015). Effect of crude oil spillage on geotechnical properties of lateritic soil in okoroete, eastern obololo. *International Journal of Engineering and Applied Sciences*. (1):12-24.

- Universidad del Campo (UNICA) (2011) Edafología 1. Capítulo 3 Los nutrientes. 1ra Ed. Recuperado de <https://www.uaeh.edu.mx/investigacion/productos/4776/edafologia.pdf>.
- Vargas, R. R. (2009). Guía para la descripción del suelo. Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación (FAO).
- Vázquez-Luna M., Montiel-Flores A., Vázquez-Luna D. y Herrera-Tenorio M.F. (2011). Tropical and Subtropical Agroecosystems, 13: 511 – 523.
- Velde P. and Barré P. (2009). Soils, plants and clay minerals: mineral and biologic interactions. Springer Science and Business Media.
- Volke, S. Tania, Velasco, T., Juan, A. y de la Rosa Pérez David A. (2005). Suelos contaminados por metales y metaloides: muestreo y alternativas para su remediación. SEMARNAT-INE. México D. F. 141 pp.
- Walter, O. A. and Omasirichi, A. (2015). Effect of Waste Engine Oil Contamination on Geotechnical Properties of Clay Soil. *European International Journal of Science and Technology*. 4(8):28:38.
- Wang, Y., Feng, J., Lin, Q., Lyu, X., Wang, X. and Wang, G. (2013). Effects of Crude Oil Contamination on Soil Physical and Chemical Properties in Momoge Wetland of China. *Chinese Geographical Science*. 23(6):708–715. DOI: 10.1007/s11769-013-0641-6.
- Zavala-Cruz, J., Gavi-Reyes, F., Adams-Schroeder, R. H., Ferrera-Cerrato, R., Palma-López, D. J., Vaquera-Huerta, H. y Domínguez-Ezquivel, J.M. (2005). Derrames de petróleo en suelos y adaptación de pastos tropicales en el Activo Cinco Presidentes, Tabasco, México *Terra Latinoamericana*. 23 (3), 293-302.
- Zavala-Cruz, J. (1988). Regionalización Natural de la zona Petrolera de Tabasco. INIREB-División Regional Tabasco, Gobierno del Estado de Tabasco. México, 182p.
- Zavala-Cruz, J., Jiménez, R., R., Palma-López, D. D., Bautista, Z. F. y Gavi R.F. (2016) Paisajes geomorfológicos: Base para el levantamiento de suelos en Tabasco, México. *Ecosistemas y Recursos Agropecuarios*, 3(8):161-171.
- Zavala-Cruz, J., Palma-López, D. J., C.R. Fernández, C., A. López, C. y E. Shirma T. (2011) Degradación y conservación de suelos en la cuenca del Río Grijalva, Tabasco. Colegio de Postgraduados, Secretaría de Recursos Naturales y Protección Ambiental y PEMEX, Villahermosa, Tabasco. 90 p.

**CAPÍTULO II. THE ROLE OF SOIL CLAYS IN
MITIGATING OR EXACERBATING IMPACTS
TO FERTILITY IN CRUDE-OIL
CONTAMINATED SITES**

**EL PAPEL DE LAS ARCILLAS DEL SUELO EN
LA MITIGACIÓN O EL INCREMENTO DE LOS
IMPACTOS EN LA FERTILIDAD DE LOS
SITIOS CONTAMINADOS POR EL PETRÓLEO**

CAPÍTULO II- THE ROLE OF SOIL CLAYS IN MITIGATING OR EXACERBATING IMPACTS TO FERTILITY IN CRUDE OIL-CONTAMINATED SITES

Gerónimo Álvarez-Coronel¹, Verónica-Isidra Domínguez-Rodríguez^{1*}, Randy Howard Adams¹, David Jesús Palma-López² and Joel Zavala-Cruz²

¹División Académica de Ciencias Biológicas. Carretera Villahermosa-Cárdenas Km 0.5, Villahermosa, Tabasco, C. P. 86150, México

¹División Académica de Ciencias Biológicas. Carretera Villahermosa-Cárdenas Km 0.5, Villahermosa, Tabasco, C. P. 86150, México

²Colegio de Postgraduados, Campus Tabasco, Periférico Carlos A. Molina s/n. AP 24, C. P. 86500, Cárdenas, Tabasco, México

E-mail addresses:

ing.alvarezcoronel@gmail.com (Gerónimo Álvarez-Coronel)

tazvro@gmail.com (Verónica-Isidra Domínguez-Rodríguez)

drandocan@hotmail.com (Randy Howard Adams)

dapalma@colpos.mx (David Jesús Palma-López)

zavala_cruz@colpos.mx (Joel Zavala-Cruz)

* Corresponding author

ABSTRACT

About two-thirds of crude oil is produced in countries with tropical and subtropical climates. Many sites in these regions have been threatened by oil spills that can adversely affect soil physical, chemical and biological properties. In some tropical countries, such as Mexico, Venezuela, India, and Nigeria, studies have been conducted to evaluate the effects of petroleum spills on soil fertility, often by monitoring pasture germination or contaminant toxicity. It has been observed that most common impacts to petroleum-contaminated soil occur by two mechanisms: a) by the formation of a thin layer of hydrocarbons on soil particles that results in a reduction in field capacity and causes soil water repellency; and b) by the formation of macro-aggregates (agglomeration) of fine soil particles into coarse particles, thus causing compaction and reduced porosity in the soil. In these studies, it appears that the type and quantity of soil clays influence how severe these impacts may be, being mitigated in the presence of higher contents of smectite clays and being more intense in soils with other fine materials (silts, kaolinite clays, Fe/Al oxides). However, these results have been observed as circumstantial evidence in natural soils. To better understand the relationship between petroleum hydrocarbons and soil clays, an artificial soil system is suggested in which the type and amount of soil clay can be controlled.

Keywords: Compaction, kaolinite, petroleum, smectite, tropics, toxicity, water-repellency

1. INTRODUCTION

In this article, the interaction between the type and amount of clay in soil, with respect to negative impacts to soil fertility caused by petroleum hydrocarbon contamination was discussed, especially with respect to water repellency, compaction and toxicity, and a strategy for investigating these interactions systematically in an artificial soil system was proposed.

Petroleum Production in Tropical and Subtropical Regions and Environmental Regulation

The petroleum industry one of the industries that causes considerable impacts to agriculture and livestock raising (Palma-Cruz et al., 2016). According to the International Energy Agency (IEA) (2016), in 2016 almost two-thirds of petroleum was produced in countries with tropical and subtropical climates (Figure 1). These include countries in the tropics with land-based operations and nearby areas with subtropical climates and petroleum production.

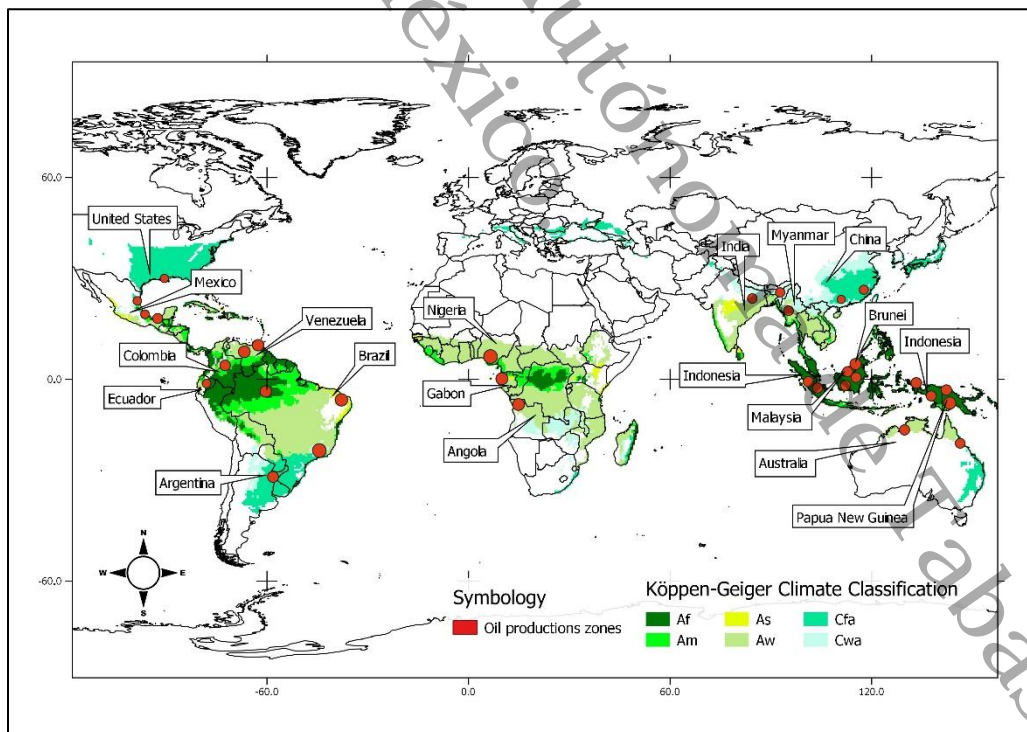


Figure 1. Petroleum producing areas in tropical and subtropical regions. Adapted from Rubel and Kottex (2010) using QGIS ver. 3.8. Open code free access to geographical information system (GIS).

In Mexico, as in other parts of the world, environmental regulations are only developed with respect to the concentration of hydrocarbons in the soil, without regard to the types of soil and the potential impacts (Hernández-Valencia & Mager, 2003; Louisiana Department of Nature Resources [LDNR], 1986; McMillen et al., 2002; Michelsen & Petito Boyce, 1993; Secretaria de Medio Ambiente y Recursos Naturales [SEMARNAT], 2013). This focus on hydrocarbon concentration exclusively, is based on the supposition that the primary impacts of petroleum in soil are toxicity and potential to leach hydrocarbons to groundwater. However, it has been shown that there are other impacts to soil fertility caused by petroleum hydrocarbons that affect the ability of the soil to maintain a vegetative cover and to be agriculturally productive (Adams et al., 2015; Guzmán-Osorio & Adams, 2015; Marín-García et al., 2015). It is worth mentioning that the personnel in environmental agencies are generally ignorant of the behavior of hydrocarbons in the soil. Thus, essential criteria for the conservation of fertility in petroleum contaminated soils has been overlooked when proposing methods for evaluating site contamination and the effectiveness of remediation projects.

Effects of Petroleum on Soil Surfaces and Significance for Fertility in Tropical Regions

Certain molecules in petroleum are of very low toxicity, but cause changes in the chemical and physical properties of the soil. They are more prevalent in heavy crude or old spills with weathered oil (Adams et al., 2008b). These contaminants cover soil particle surfaces, interfering in the normal soil-water-plant relationship, causing water repellency and reduced moisture content at field capacity.

Tropical regions have intense sunlight, high temperatures and humid climates, favorable for the natural processes involved in petroleum weathering—volatilization, photolysis, partial biodegradation, chemical oxidation/condensation, and sequestration in soil clays and organic material. Thus, in the tropics these kinds of hydrocarbon molecules are most likely to be produced, have the greatest effect on soil surfaces and fertility, and negatively impact agriculture and cattle-raising (Adams et al., 2008b; Ndimele et al., 2018).

In Mexico, Venezuela, India, and Nigeria research has been carried out to evaluate the effects of petroleum on soil fertility using a grass seed-germination bioassay or contaminant toxicity assay (Barua et al., 2011; Hernández-Valencia et al., 2017; Osuji & Nwoye, 2007; Oyedeji et al., 2012; Vázquez-Luna et al., 2010). This helps understand the behavior of these contaminants in soil, and may be an important conceptual tool for decision making concerning the remediation processes of contaminated sites in the tropics. The magnitude of the impacts depends on not only the type and concentration of the oil spilled (Ataikiru & Okerentugba, 2018; Ndimele et al., 2018), but also the kind of soil (De Silva & van Gestel, 2009; Marín-García et al., 2015) (Table 1).

Soil types presented in Table 1 can also be found in other tropical petroleum-producing areas such as the Faja del Orinoco in Venezuela (Hernández-Valencia et al., 2017); in the Niger River Delta in Nigeria (Osuji & Nwoye, 2007); in the upper Assam region in India (Barua et al., 2011); in the southern part of Sumatra (Indonesia) (Yudono et al., 2010); and in regions of Borneo and Papua.

Table 1. Common soils contaminated in the petroleum producing zone of southeastern Mexico.

Soil type		Description	Clay	
USDA	WRB		%	Type
Psamment	Arenosol	Coarse texture, high permeability, low nutrient storage capacity. Found principally in coastal zones (dunes).	Very low (< 3)	NA
Fluvent	Fluvisol	Deep soils with good permeability, medium texture and poor soil horizon development, good superficial drainage, high in nutrients and organic material. Found principally in natural river levees.	Medium (~40 %)	2:1
Vertisol	Vertisol	High concentration of expandable clays. Principally in tropical and subtropical climates. Vegetation is predominately pasture for cattle and/or forest.	High (~60-65%)	2:1
Aquent	Gleysol	Saturated with water for the major part of the year, shallow water table. From low-lying areas in alluvial plains. High organic matter and nutrients.	High (~50-55%)	2:1
Ultisol	Acrisol	Strongly acidic, degraded soils, low base saturation at depth, high concentration of low reactivity clays. Found principally in humid tropical and subtropical areas.	High (~40-50%)	1:1

Note. USDA = United States Department of Agriculture (2014), WRB = World Reference Base for Soil Resource (2014)

It is key to consider that petroleum-contaminated soils are affected principally by a) by the production of thin hydrocarbon laminates on soil surfaces, that produce reduced field capacity and water repellency; and b) by the formation of macro-aggregates, from the agglomeration of smaller soil particles, affecting porosity and compaction (Figure 2). The importance of soil clays on these processes are discussed in the following sections.

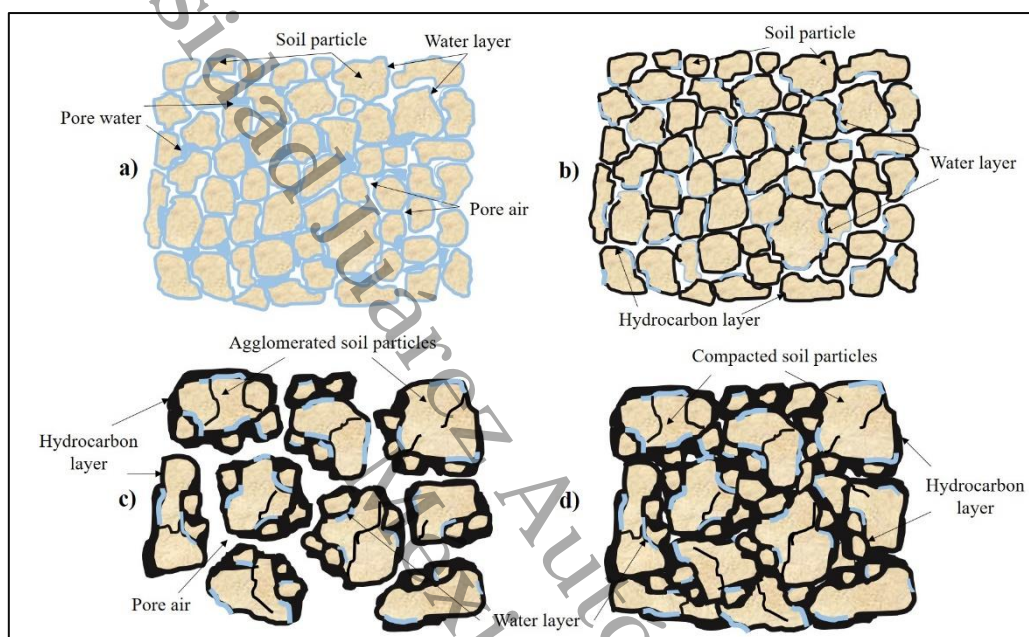


Figure 2. Representation of crude oil impacts to soil: a) clean soil at field capacity; b) contaminated soil-formation of hydrocarbon laminates on particle surfaces; c) formation of macro-aggregates – agglomeration of fine particles; d) compaction of contaminate soil-union of macro-aggregates due to an external force

Importance of Clays in Soil Water Repellency (Production of Crude Oil Laminates)

Soil water repellency prevents soil from moistening (principally at the start of the rainy season), and interrupts the free flow of water through the soil, affecting field capacity and moisture content. The principal cause of repellency is the accumulation of hydrophobic substances on particle surfaces (Hajabbasi, 2016; Jaramillo, 2006). Principally, products resulting from the partial decomposition of vegetable matter (Doerr et al., 2000); due to fires (DeBano, 2000; Dekker & Ritsema, 2000); as well as the contamination from petroleum (Marín-García et al., 2015; Roy & McGill, 1998).

Fertility loss in petroleum contaminated soil begins when hydrocarbon cover soil surfaces (Akinwumi et al., 2014; Litvina et al., 2003; Osuji & Nwoye, 2007; Walter & Omasirichi, 2015). These form a thin layer of hydrocarbons that generate water repellency and reduce the soils ability to be moistened (Adams et al., 2008a). The normal soil-water relationship is altered and plant

productivity affected by the obstruction of roots due to the hydrocarbon layer (Barua et al., 2011; Hernández-Valencia et al., 2017; Li et al., 1997; Quiñones-Aguilar et al., 2003; Figure 2b).

Litvina et al. (2003) developed a conceptual model for this phenomenon in petroleum-contaminated soil (Figure 3). The hydrocarbon layer comprises several components. The mineral component of the soil is overlain and to some extent intermixed with the natural organic (plant-derived) components in the soil, by the interaction between the negative charges in soil clays and the positive charges in the soil organic matter (SOM). The SOM is then overlain with partially degraded petroleum hydrocarbons. During the chemical or biodegradation of the hydrocarbons, polar functional groups are produced, such as alcohols, ketones, aldehydes and carboxylic acids. These groups then interact by hydrogen type bonds with similar functional groups in the SOM. The non-polar parts of the partially biodegraded hydrocarbons are then free to interact with the vast majority of non-polar hydrocarbons in the mixture of contaminating oil – by van der Waal forces.

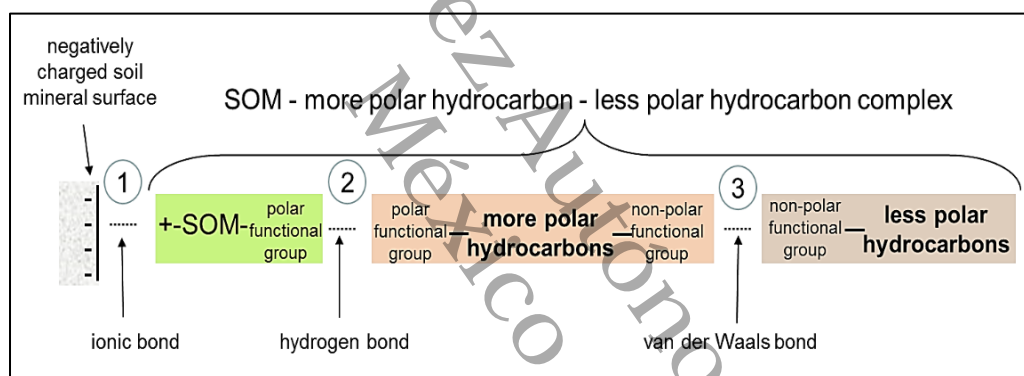


Figure 3. Interaction between soil and petroleum: the soil organic matter – hydrocarbon complex. Developed from Domínguez-Rodríguez and Adams (2011). SOM: Soil Organic Matter. 1) Negative charges in clays are attracted to cationic groups in the SOM. 2) Polar groups in the SOM are attracted by hydrogen-type bonds to polar groups in partially oxidized hydrocarbons. 3) The non-polar functional groups in the partially oxidized hydrocarbons are attracted to most hydrocarbons in the mixture, which do not have oxidized groups, by van der Waals type bonds

In this model, soils contaminated with hydrocarbon mixtures rich in polar functional groups (such as very heavy crude or weathered oil), would be more apt to form extensive hydrocarbon laminates on the soil surfaces and present more severe water repellency. This is because these kinds of hydrocarbon mixtures have more of the “bridging” compounds that bind the non-polar hydrocarbons to the SOM more effectively. This tendency was confirmed by Morales-Bautista et al. (2016). In agreement with this, the SOM-hydrocarbon complex can be de-stabilized by applying solutions with soluble cations that displace the complex from soil surfaces and thereby reduce or eliminate water repellency. This was confirmed by Alejandro Álvarez (2015) and Contreras-Pérez

(2017). These researchers used solutions of sodium hydroxide to restore wettability to oil-contaminated soil, reducing water repellency by up to 75%.

Another reason for soil water repellency mentioned in the literature is forest fires (Ferreira et al., 2005). With more intense fires, soil water repellency becomes more severe and spatially uniform. In contaminated soils, water repellency is more common after catastrophic spills and fires or extended dry periods (Adams et.al. 2008a; Roy & McGill, 1998). This appears to be related to the production of more polar hydrocarbons from the fire itself, and/or the elimination of water from the soil due to evaporation, and the subsequent and intense binding between hydrocarbons and soil surfaces (without an intervening water layer impeding this binding). Adams et al (2008b, 2015) also found that one of the consequences of soil water repellency was a reduction in field capacity. The hydrocarbons interfered in the interaction between soil particles (especially clays) and water due to the formation of a thin layer of the contaminant on the surfaces, thus reducing the ability to retain water. They also found a negative and lineal correlation between contaminant concentration and field capacity.

Likewise, other authors (Ávila Acosta, 2011; de la Cruz Morales, 2014; Marín García, 2012; Montero Vélez, 2016; Morales Bautista, 2014) have studied the impacts of diverse types of petroleum in different types of soil (Table 2). Among the impacts found, water repellency was common and was strongly associated with the type of petroleum as well as soil type, principally the type and amount of clay in the soil (Morales Bautista, 2014).

Although water repellency is more common in sandy soils (Roy & McGill, 1998), it can also occur in clayey soils. Marín García (2012) found water repellency in a Vertisol contaminated with light, medium and heavy crude (1-8%) and the repellency could be calculated according to the concentration and the type of oil (API gravity – American Petroleum Institute gravity). With light crude, the effects were very moderate (only slight repellency at 8%). However, with heavy petroleum, a strong repellency was found, even at a lower concentration (2%). The heavier crudes, contained more hydrocarbons with polar functional groups serving as chemical “bridges” between the SOM (which also had charged/polar functional groups) and the majority of (non-polar) hydrocarbons in the petroleum, thus enabling more a complete covering of the soil surfaces and more severe water repellency.

Table 2. Examples of studies related to the effects of petroleum on soil fertility

Soil	Petroleum	Concentration	Objective	Scale	Reference
Psamment (Arenosol)	Light, Medium, Heavy and Extraheavy	1, 2, 4, and 8%	Evaluate petroleum type and concentration on soil fertility/toxicity	Laboratory	Ávila Acosta, 2011
Vertisol	Light, Medium, Heavy and Extraheavy	1, 2, 4, and 8%	Evaluate petroleum type and concentration on soil fertility/toxicity	Laboratory	Marín García, 2012
Psamment (Arenosol), Aquent (Gleysol) and Fluvent (Fluvisol)	Medium, and Heavy	0.25, 0.5, 1, 2, 4, and 8%	Evaluate petroleum weathering on soil properties	Experimental patio (open air)	Ávila Acosta, 2014
Vertisol, Aquent (Gleysol) and Fluvent (Fluvisol)	Light, Medium, Heavy and Extraheavy	1, 2, 4, and 8%	Evaluate the type of petroleum ($^{\circ}$ API) vs. negative effects on soil fertility	Laboratory	Morales Bautista, 2014
Ultisol (Acrisol)	Light, Medium, Heavy and Extraheavy	1, 2, 4, and 8%	Evaluate petroleum type and concentration on soil fertility/toxicity	Laboratory	de la Cruz Morales, 2014

The clays most prevalent in this soil (Vertisol) are smectites, with high shrink-swell capacity. The degree of water repellency was less in this soil than in a medium-textured soil with the same kind of clays (Fluvent) (Morales Bautista, 2014). Thus, with increasing amounts of smectite clays, the intensity of water repellency is reduced. A possible explanation: as the smectites shrink and swell, the thin layer of hydrocarbons on soil particles is ruptured, permitting more contact between the (wetable) mineral surfaces of the soil and water.

With respect to clayey soils with kaolinite, de la Cruz Morales (2014) found that in an Ultisol, the severity of water repellency increased with higher concentrations of crude, and with heavier crudes, coinciding with results reported by Ávila Acosta (2011) and Marín García (2012). Although the kind of clay predominant in this kind of soil (kaolinite) is not expandable and therefore generally has less surface area than in Vertisols, they have more surface area than in sandy soils (Psamments), and tend to present water repellency in an intermediate range. With light crude, the water repellency went from slight (1% oil) to severe (4% and 8% oil). With medium crude, at only 1% oil there was already severe water repellency and with heavy crude at 1% oil there was very severe water repellency. In general, there has been greater water repellency with heavier crudes than with lighter crudes and more water repellency at high concentrations of oil, but the degree of water repellency also depends upon the type and amount of clay in the soil (Table 3).

Water repellency is presented in its two most common manifestations: persistence and severity. Persistence refers to how long it takes a drop of water to penetrate dry soil. It is measured in seconds and reported as the Water Drop Penetration Time (WDPT).

Severity refers to how much surfactant is needed to overcome the water repellency, using ethanol as a weak surfactant. The Molarity Ethanol Drop (MED) value refers the concentration (molarity) of ethanol in water that permits a drop of solution to penetrate the soil in ≤ 10 s. In general, soils with no or low clay contents (for example Psamments) have very little surface area, which is completely covered with oil even at low hydrocarbon concentrations, showing high persistence (long times for water penetration). As in Table 3, the Psamment showed extreme persistence and a severity classified as very severe. However, under more moderate hydrocarbon concentrations, this persistence is easily overcome by relatively low concentrations of surfactants, since very little surface area is involved (Adams et al., 2008a). Conversely, soils with high clay contents (such as Vertisols or clayey Aquepts) tend to show much lower persistence, but once affected, much higher severity. This is especially pronounced in soils with 2:1 clays (expandable) due to the internal surface areas available in addition to the external surfaces (such as in Vertisols, Aquepts, and to a lesser degree, Fluvents). Meanwhile, in clayey soils that are not expandable (in Ultisols, for example, with high kaolinite contents), the lack of internal surfaces in the clays appear to reduce the ability of the soil to overcome water repellency. Although not as repellent as soils without clays (Psamments), in comparison to alluvial soils, they are much more likely to develop both persistence and severity.

Table 3. Concept table on the degree of water repellency (WDPT and MED) with different types and quantities of clay

	Type of Water Repellency	Quantity of clay and soil type			
		Very low (Psamment/ Arenosol)*	Medium (Fluvent/ Fluvisol)**	High (Vertisol, Aquent/ Gleysol)** *	High (Ultisol/ Acrisol)*** *
Crude oil	Light WDPT	Extreme ^a	Null ^a	Null ^a	Extreme ^a
	MED	Very severe ^b	Low ^b	Null ^b	Very severe ^b
Medium	WDPT	Extreme ^a	Slight to strong ^a	Slight ^a	Strong to extreme ^a
	MED	Very severe ^b	Low to severe ^b	Low to very severe ^b	Low to very severe ^b
Heavy	WDPT	Extreme ^a	Slight to strong ^a	Slight to strong ^a	Extreme ^a
	MED	Very severe ^b	Low to very severe ^b	Very severe ^b	Very severe ^b
Extra-heavy	WDPT	Extreme ^a	Null to strong ^a	Null to strong ^a	Severe ^a
	MED	Very severe ^b	Low to very severe ^b	Null to Very severe ^b	Very severe ^b

Note. *Ávila Acosta (2011), **Ávila Acosta (2014) and Morales Bautista (2014), ***Marín García (2012) and Morales Bautista (2014); ****de la Cruz Morales (2014), WDPT = water repellency persistence, MED = water repellency severity, a = water repellency persistence, b = water repellency severity

In a comparison between alluvial soils (Fluvent, a Vertisol and an Aquent), Morales Bautista (2014) found that the Vertisol and Aquent showed much less impact from petroleum to soil water repellency. The proposed reason was the shrink-swell capacity of the 2:1 clay being more abundant in the Vertisol and the Aquent. The frequent shrinking and swelling in these soils were postulated to break apart hydrocarbon laminates and

expose hydrophilic soil surfaces, thus reducing water repellency. Therefore, soils with higher amounts of smectite clays tend to show less water repellency, congruent with that observed by Marín García (2012).

In summary, soils without clays (Psamments) are most vulnerable, followed by soils basically without 2:1 clays (Ultisols), while soils with moderate amounts of 2:1 clays (Fluvents) tend to have moderate water repellency when contaminated, and soils with abundant 2:1 clays (Vertisols and clayey Aqueuts) tend to have little to no water repellency when contaminated by petroleum hydrocarbons.

Compaction (Particle Agglomeration) in Clayey Soils

Hydrocarbons also result in the formation of aggregates caused by the viscosity of hydrocarbons adhered to particle surfaces (Marín García, 2012). Adams et al. (2008b) explained how the chemical structures of residual hydrocarbons might have “sticky” terminals that act as agglomeration agents, uniting fine particles (clays) into larger (sand-sized) particles, causing soil compaction. During petroleum weathering, alcohols, keto-groups, aldehydes and carboxylic acids, are produced, similar to the kinds of functional groups common in asphaltenes. These give the resulting hydrocarbon mixture strong binding characteristics. According to Montero Vélez (2016), contamination with petroleum mixtures with these kinds of compounds results in permeability changes and percolation of water through the soil (Figures 2c and 2d). A conceptual model of this is shown in Figure 4. As shown, the partially oxidized hydrocarbons play a crucial role in both the formation of hydrocarbon laminates and agglomeration of small particles into larger clusters.

Compaction results in increased bulk density and reduced pore spaces, reducing the movement of water and air, and limiting biological activities (Barik et al., 2011; Hajabbasi, 2016; Nawaz et al., 2013). In agricultural soils, compaction is caused by the constant movement of heavy machinery (Adams et al., 2008b; Palma-López et al., 2007), or by intensive hoof pounding by cattle.

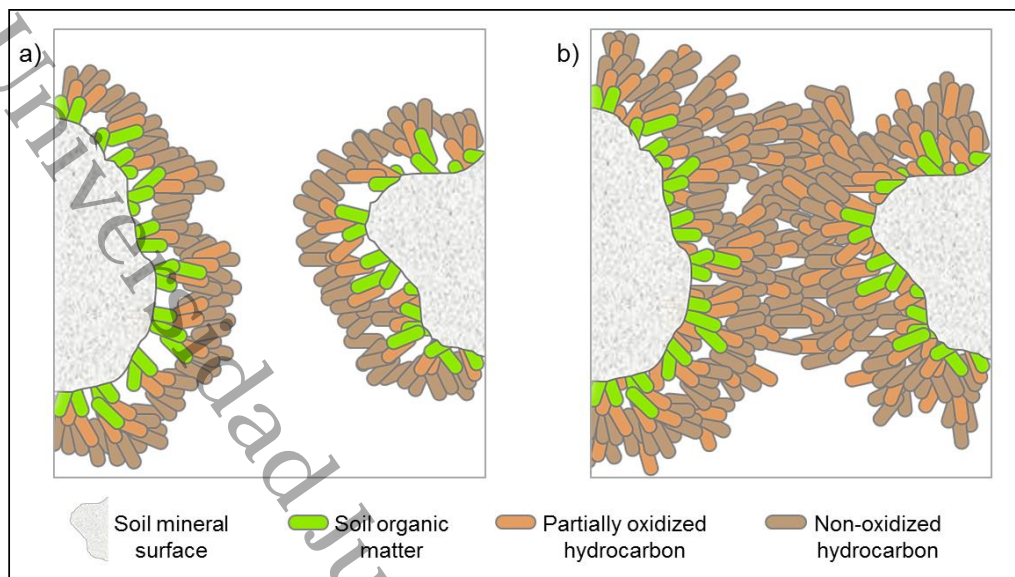


Figure 4. Formation of hydrocarbon laminates on soil surfaces and particle agglomeration by petroleum. From the Litvina et al. (2003) conceptual model. a) formation of laminates and water repellency; b) agglomeration of small particles into larger clusters. Partially oxidized hydrocarbons are key to these interactions, forming chemical bridges between the soil organic matter and the mass of non-oxidized hydrocarbons, thus facilitating the laminates formation even at low concentrations (a). Also, due to their asphaltene-like nature, they are strong binders of particles into larger agglomerations at higher concentrations (b)

Nonetheless, in soils with petroleum contamination, this problem intensifies. This is due to the sticky ends in asphaltenes, resins and polar compounds found in weathered oil that increases the viscosity of the oil and its adherence to soil, thus generating agglomeration between soil particles (Adams et al., 2008a, 2008b, 2015).

Nawaz et al. (2013) mentioned compaction as physical soil degradation causing changes in soil structure and the soil-water-air dynamic, as well as reduced plant growth from less root penetration, lowering crop production (Adams et al., 2015; Batey, 2009; Suuster, 2011; Trujillo-Narcía et al., 2012). Likewise, Adams et al. (2015), found a 56% reduction in biomass production in petroleum-contaminated soil. This was attributed to compaction from the oil caused by the more polar compounds found in the petroleum hydrocarbon mixture (Batey, 2009).

Others, such as de la Cruz Morales (2014), Morales Bautista (2014), and Montero Vélez (2016) found a tendency in petroleum-contaminated soils where the degree of the negative compaction impacts depended not only on the type of oil (light, medium and heavy) and its concentration, but also the type of soil, principally to the type and quantity of clays. Nawaz et al. (2013) showed that soil compaction varied based on the type of soil,

principally, soil particle size. For example, soils with kaolinites (for example Ultisols) tend to compact naturally, while soils with smectites (Vertisols, clayey Aquents, and to a lesser extent Fluvents) tend to expand (constant shrink-swell). Due to these different intrinsic properties of soil clays, industrially they find different uses. Kaolinites are used for the production of ceramics and bricks, while smectites are employed as agglomerating agents for heat resistant materials (Díaz Rodríguez & Torrecillas, 2002) and in the petroleum industry, for oil well sealers.

As mentioned, compaction problems can be more severe with heavier crudes. de la Cruz Morales (2014) observed that in an Ultisol (1:1 clays), compaction problems seemed greater with heavier crudes, suggesting that the type and concentration of petroleum also plays an important role. Although potentially almost all soils could suffer compaction, in contaminated soils it appears to be much more problematic in Ultisols contaminated with heavy crude or weathered oil.

Toxicity in Clayey Soils

Some researchers (Ávila Acosta, 2011; de la Cruz Morales, 2014; Marín García, 2012; Montero Vélez, 2016; Morales Bautista, 2014) have found that the type of soil plays a key role in the toxic impact of chemical compounds spilled in soil. Petroleum is a complex mixture of compounds mostly containing hydrogen and carbon, but also small amounts of nitrogen, sulfur, oxygen and some metals. The hydrocarbons cause alterations in soil by several mechanisms: direct toxicity to soil organisms, reduction in soil humidity/nutrient availability, and changes to pH and salinity (Adams et al., 2008b). The toxicity varies according to the type of petroleum. The lighter hydrocarbon fractions (with lower molecular weight) are more toxic, while the heavier fractions (with higher molecular weight) present less toxicity (Adams et al., 2008b; Tang et al., 2011).

For example, Ávila Acosta (2011) found that in a Psamment, the toxicity of four kinds of petroleum increased with concentration. The most toxic contaminant was light crude at 2-8%, followed by medium crude at 8%, while heavy crude did not show toxicity even at the 8% level. Thus, the lighter fractions cause greater toxicity, and this diminishes as the oil type becomes heavier. However, Marín García (2012) found that in a Vertisol, light, medium, heavy and extra-heavy crudes did not produce toxicity at concentrations of

1-8%. These kinds of soils with 2:1 clays (smectites) have a much greater surface area and large shrink-swell capacity that provide for a higher adsorption. Likely, this characteristic mitigated toxicity, since the petroleum hydrocarbons were adsorbed onto the soil clays and therefore, less-bioavailable. In contrast, Ávila Acosta (2011) found that in a Psamment, a coarse-textured soil with very low clay content (thus low surface area), much higher toxicities were found.

Likewise, de la Cruz Morales (2014) found that in an Ultisol, only light crude caused toxicity in concentrations of 2-8%, while the medium, heavy and extra-heavy crudes did not cause toxicity. In this kind of soil, the clays are not expandable (type 1:1), with a limited surface area. However, they do have greater surface area than sandy soils (like Psamments). This may help adsorb contaminants and thus show lower toxicity than that found by Ávila Acosta (2011). In these studies tendencies are observed: toxicity depends on the type of soil, with soils with very low quantities of clays (Psamment) showing the highest toxicity, kaolinite-rich soils (Ultisol) with intermediate toxicities, and smectite-rich soils (Vertisol) with relatively low toxicities.

Lastly, Morales Bautista (2014) found that among alluvial soils (Fluvent, Vertisol, and Aquent), the greatest toxicity was observed in the Fluvent contaminated with light and medium petroleum. At only 1% of light or medium crude, the Fluvent showed considerable toxicity, while the Vertisol and the Aquent did not show toxicity at this level. This is congruent with that reported by Marín García (2012) for a Vertisol. Likewise, Morales Bautista (2014) found that with increasing clay content, the toxicity decreased, as also found by Ávila Acosta (2011), Marín García (2012), and de la Cruz Morales (2014). These authors observed a tendency in which the soil texture played an important part in toxicity, such that among the alluvial soils, the most affected by toxicity was the soil with the least amount of clay, in contrast to the Vertisol and Aquent (with a high clay content).

Plant Yields in Clayey Soils

Although fertility is one of the soil qualities that leads to the necessary conditions for plant development, this may be strongly affected by physical-chemical changes in soil. One of the principal causes is oil spills, which reduce plant yields. This effect was shown by Montero Vélez (2016), who observed a reduction in plant yield of Humidicola grass

(*Brachitaria humidicola*) in several soils: Psamment, Fluvent, Vertisol, Aquent, and Ultisol, all contaminated with 1% of heavy crude. In these soils, reductions in pasture production were found to be 22%, 51%, 23%, 10%, and 67%, respectively.

Montero Vélez (2016) considered that the relative amount of reduction in plant yield was associated with the following: 1) the impact is relatively low in sandy soil (Psamment), basically without clay and few problems from compaction; 2) relatively low impacts in soils with large amounts of smectites (Vertisol, Aquent), in which the shrink-swell properties rupture hydrocarbon laminates that may form on the soil (thus mitigating problems from water repellency and compaction); and 3) relatively high impacts in soils with large amounts of fine particles other than smectites; silts in the Fluvent and kaolinte (+amorphous Fe/Al oxides) in the Ultisol.

In the last few years, other researchers have also carried out studies on the effect of petroleum on fertility in pastures. For example, Vázquez-Luna et al. (2010) found that high hydrocarbon concentrations damaged plants and reduced growth due to the hydrocarbons covering plant roots and interfering in nutrient uptake. Likewise, Hernández-Valencia et al. (2017) observed impacts in the germination of pastures (*Megathyrsus maximus* and *Urochloa brizantha*) that was related to the type and concentration of petroleum. With higher °API (lighter oils), and higher concentrations, reduction in germination was more severe, due to the higher content of aromatics and saturates in the oil (more toxicity). Conversely, Barua et al. (2011), mentioned the inhibition of several herbaceous species (*Axonopus compressus*, *Cynodon dactylon*, *Cyperus brevifolius*, and *Eclipta prostrate*), and considered that it was due to: 1) reduced pore space in the soil that makes gas exchange more difficult; and 2) to the hydrophobic properties of petroleum covering seeds, acting as a physical barrier, reducing oxygen and water availability, and reducing gas interchange. This is in agreement with Osuji and Nwoye (2007): the partial covering of soil particles with hydrophobic hydrocarbons could reduce the soil water retention capacity (field capacity) due to a significant reduction in clay bonding.

Alternatively, Morales-Bautista et al. (2016) indicated that the relative amount of polar functional groups in the petroleum caused compaction-agglomeration, reduction in field capacity, reduction in cationic exchange capacity and the formation of soil water

repellency. These functional groups are present principally in heavy and extra-heavy crude. These findings are in agreement with Adams et al. (2015) and Montero Vélez (2016), who observed a larger reduction in pasture biomass (*Brachiaria humidicola*) with increasing concentrations of extra-heavy crude. This could be from soil compaction interfering with root penetration, reducing the capacity of the pasture to obtain sufficient moisture and nutrients. Likewise, Oyedeki et al. (2012) mentioned the reduction in plant height and thickness (*Abelmoschus esculentus*) in contaminated soil that could be due to the lack of available water, and thus the mobility and absorption of plant nutrients.

Méndez-Natera et al. (2007) found that petroleum covered root surfaces in a thin layer, altering the absorption of water and nutrients, and reducing plant growth (reduction in respiration and photosynthesis rates). In this sense, some research confirms that the light fraction of petroleum (naphtha) is 20 times more toxic than the heavy fraction (Chaineau et al., 1997). However, Ferrera-Cerrato (1995) mentioned that some plant species could grow in hydrocarbon contaminated soils, and furthermore, actively contributed to hydrocarbon degradation in the rhizosphere. Likewise, Zavala-Cruz et al. (2005) mentioned that pastures had phytoremediation potential. Their adaptation to petroleum-contaminated soil was able to reduce the total petroleum hydrocarbon (TPH) content by 48% after 3.5 months of cultivation with Humidicola grass (*Brachiaria humidicola*) in two soils, an anthropic Entisol and an Ultisol, with Aleman (German) grass (*Echinochloa polystachya* (H. B. K.) Hitchcok) in an Aquent, and with Egyptian grass (*Brachiaria mutica* (Forksskal) Stapf). Thus, measurement of plant growth in contaminated soils may provide better knowledge of the degree of soil fertility impacts.

Artificial Soil for Systematic Investigation of Soil Clay - Petroleum Interactions (Strategy)

Many research gaps exist in our understanding of how clays influence soil fertility in petroleum-contaminated soils. No current information can thoroughly explain how the type and concentration of clays affect plant yields in petroleum-contaminated soils. Although previous studies show a tendency in the behavior of water repellency, compaction, toxicity and plant yield concerning the type and quantity of soil clays, these were observed in natural soils. By studying natural soils, a more precise evaluation is made of the type and magnitude of the impacts caused by petroleum in regional soils of interest. None-the-less,

these are limited by the type and quantity of clays in naturally occurring soils in a particular region. To date, there has been no systematic study of how the kind and amount of clay affect common problems in petroleum-contaminated soils. The studies on natural soils do not allow for a systematic evaluation, where the type and quantity of soil clay can be varied, to determine with greater certainty, how clays influence the mitigation (or exacerbation) of impacts in contaminated soils.

The formation of soil is very complex (Zavala-Cruz et al., 2011), and generates a heterogeneous distribution of organic compounds, minerals, water and gases. This complicates the understanding of the processes that are carried out in the soil and the interactions between components (Guenet et al., 2011). This is because it is impossible to manipulate the proportions of the different components that interact with each other in a natural soil. However, by constructing an artificial soil, one can better understand the interactions in a systematic manner.

To determine how, and in what degree, the type and quantity of soil clay affects water repellency, compaction, toxicity and plant yield with greater certainty and precision, and thus to overcome the research gap, it is necessary to study an artificial soil system. In such a system, the type and quantity of soil clay can be controlled, as well as the quantity of sand and organic matter. In this way, the interactions between the diverse petroleum types and the different types of soil can be better understood. The information generated by such a study could be a useful tool for decision making in remediation projects, and to establish soil restoration criteria and techniques.

On the international level, several authors have conducted studies with artificial soils to systematically study toxicity of different contaminants, and in which at least one soil component was controlled (De Silva & van Gestel, 2009; Shanmugasundaram et al., 2014). Other research has focused on using artificial soils as a tool for analyzing and better understanding biological processes in soil, systematically modifying at least one variable of interest (Ellis, 2004; Guenet et al., 2011). It is worth mentioning that there already exist methods for the preparation of artificial soils, proposed by various agencies, including the American Society for Testing and Materials (ASTM) (2004), the International Organization for Standardization (ISO) (1993, 1998), the Organization for Economic Co-operation and

Development (OECD) (1984), the United State Environmental Protection Agency (USEPA) (1989) that are used for acute and subchronic toxicity bioassays. One advantage of making an artificial soil is that it allows for the creation of an environment with characteristic that are similar to those present in natural soils (Ellis, 2004; Saberi et al., 2018). Furthermore, such systems can be used to evaluate future contamination scenarios such as petroleum spills.

The components of a systematic study to evaluate the interaction between clays and impacts to soil could include a system similar to one of the currently used methods for making artificial soil, for example that proposed by the OECD (Protocol No. 207, OECD 1984). According to the OECD, artificial soil is defined as a mixture of 70% fine quartz sand (50% of the particles between 0.05 – 0.2mm), 20% kaolinite clay and 10% *Sphagnum* moss, finely crushed (Hofman et al., 2009). This artificial soil was developed to be a standardized medium “similar to soil and was introduced as a substrate for acute toxicity test with earthworms (Hofman et al., 2009).

Based on this method, modifications could be included to study the impacts of petroleum in soil, according to the type and quantity of clays, as well as the type and concentration of petroleum (see Table 4).

By systematically varying the amount and type of clay in the artificial soil, as well as the type and concentration of petroleum in the soil, the role that clays play with respect to water repellency, field capacity, toxicity and plant yield can be determined. Some overall tendencies may be found that predict what kinds of soils are most vulnerable, what remediation criteria are most important to restore, and what could be the most effective remediation or restoration techniques. As seen by Montero Vélez (2016), for vulnerable soils (for example Ultisols) the concentrations of heavy crude that do not limit plant growth are very, very low ($<100 \text{ mg Kg}^{-1}$) and not technically achievable or economically feasible. A better strategy may be to develop techniques to overcome the soil impacts (by adding soil conditioners, for example) rather than reduce the hydrocarbon concentration.

Additionally, the results of this kind of systematic study will need to be compared with real regional soils and validated under field conditions. Such scale-ups may provide

additional information to better understand and improve the conceptual or descriptive models developed using the artificial soils.

Table 4. Experimental design for use of artificial soil in the evaluation of clay-petroleum interactions in contaminated soil (proposed)

Independent Variables	Constants	Dependent Variables	Method
Type of clay (kaolinite or smectite)	Quantity and type of organic matter (10% <i>Sphagnum</i> moss)	Water repellency and field capacity	MED, WDPT, FC (Adams et al., 2008a)
Quantity of clay	Type and quantity of sand (percent to complete 100%)	Compaction	Penetrometer (American Society of Agricultural and Biological Engineers [ASABE], 1999)
Type of crude petroleum (light, medium, heavy)		Acute toxicity (earthworm bioassay)	Direct contact modification of OECD (Domínguez-Rodríguez et al., 2020)
Concentration of petroleum		Plant yield	<i>Brachiaria humidicola</i> grass biomass (Montero Vélez, 2016)

2. CONCLUSION

The negative impacts of crude oil on soil fertility in terms of toxicity, soil water repellency and plant yields depend not only on the type and concentration of oil spilled, but also on the type and quantity of soil clay. There is abundant circumstantial evidence in the published literature on soil compaction and the formation of soil water repellency in petroleum-contaminated soil. In soils with higher contents of expandable clays (smectites), these kinds of impacts tend to be less with fewer problems for soil fertility. These investigations have

all been carried out on natural soils; however, there is a need for a systematic study in which the type and amount of soil clay can be experimentally controlled, using an artificial soil system.

3. ACKNOWLEDGEMENTS

The authors would like to thank the Remediation Laboratory of the Universidad Juárez Autónoma de Tabasco for facilities and recompilation of information presented in this article. Likewise, to Francisco J. Guzmán-Osorio and Eduardo Baltierra-Trejo for revision of early versions of the manuscript and thoughtful suggestions for its improvement.

4. REFERENCES

- Adams, R. H., Álvarez-Ovando, A. L., & Castañón, N. (2015). Efecto de la concentración de hidrocarburos sobre la producción del pasto (*Brachiaria humidicola*) en Texistepec, Veracruz [Effect of hydrocarbon concentration on pasture (*Brachiaria humidicola*) production in Texistepec, Veracruz]. *International Journal of Experimental Botany*, 84(1), 222-232.
- Adams, R. H., Guzmán-Osorio, F. J., & Zavala-Cruz, J. (2008a). Water repellency in oil contaminated sandy and clayey soils. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 5(4), 445-454.
- Adams, R. H., Zavala-Cruz, J., & Morales-García, F. (2008b). Concentración residual de hidrocarburos en suelos del trópico II: Afectación a la fertilidad y su recuperación [Residual concentration of hydrocarbons in soils from the tropics II: Effects on fertility and recovery]. *Interciencia*, 33(7), 483-489.
- Akinwumi, I. I., Diwa, D., & Obianigwe, N. (2014). Effects of crude oil contamination on the index properties, strength and permeability of lateritic clay. *International Journal of Applied Sciences and Engineering Research*, 3(4), 816-824.
- Alejandro Álvarez, L. A. (2015). *Aplicación secuencial de la tecnología desorción alcalina para remediar un suelo arenoso hidrofóbico contaminado con petróleo crudo procedente de Bemidji, Minnesota* (Tesis de Maestría) [Sequential application of alkaline desorption technology for remediation of a hydrophobic sandy soil contaminated with crude petroleum from Bemidji, Minnesota (Master's thesis)].

- Universidad Autónoma de Tabasco, México.
- American Society for Testing and Materials. (2004). *Standard guide for conducting laboratory soil toxicity or bioaccumulation test with the lumbricid earthworm Eisenia fetida*. Retrieved July 13, 2018, from <https://www.astm.org/DATABASE.CART/HISTORICAL/E1676-04.htm>
- American Society of Agricultural and Biological Engineers. (1999). *Soil cone penetrometer*. Retrieved July 13, 2018, from <https://elibrary.asabe.org/abstract.asp?aid=44232&t=2&redir=&redirType=>
- Ataikiru, T. L., & Okerentugba, P. O. (2018). Bioremediation of bonny light crude oil polluted soil by bioaugmentation using yeast isolates (*Candida adriatica* ZIM 2468 and *Candida taoyuanica* MYA-4700). *International Research Journal of Public and Environmental Health*, 5(4), 52-61.
- Ávila Acosta, C. R. (2011). *Efectos de los hidrocarburos del petróleo en la fertilidad y toxicidad del suelo Arenosol* (Tesis de Licenciatura) [Effects of petroleum hydrocarbons on the fertility and toxicity of Arenosol soil (Bachelor's thesis)], Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, México.
- Ávila Acosta, C. R. (2014). *Efectos de la intemperización en las propiedades fisicoquímicas del suelo contaminado con petróleo crudo* (Tesis de Maestría) [Effects of weathering on the physiochemical properties of crude oil-contaminated soil (Master's thesis)], Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, México.
- Barik, K., Canbolat, M. Y., Yanik, R., & Rafiq Islam, K. (2011). Compressive behavior of soil as affected by aggregate size with different textures in Turkey. *The Journal of Animal and Plant Sciences*, 21(2), 186-192.
- Barua, D., Buragohain, J., & Kanta, S. S. (2011). Impact of Assam petroleum crude oil on the germination of four crude oil resistant species. *Asian Journal of Plant Science and Research*, 1(3), 68-76.
- Batey, T. (2009). Soil compaction and soil management - A review. *Soil Use and Management*, 25(4), 335-45.
- Chaineau, C. H., Morel, J. L., & Oudot, J. (1997). Phytotoxicity and plant uptake of fuel oil hydrocarbons. *Journal of Environmental Quality*, 26(6), 1478-1483.
- Contreras-Pérez, M. G. (2017). *Desorción alcalina con adición de cachaza de caña para a*

- remediación de un suelo arenoso hidrofóbico contaminado con hidrocarburos* (Tesis de Maestría) [Alkaline desorption with the addition of cane cache for the remediation of a hydrophobic sandy soil contaminated with hydrocarbons (Master's thesis)], Universidad Autónoma de Tabasco, México.
- de la Cruz Morales, L. A. (2014). *Evaluación integral y sistemática de la contaminación de un suelo Acrisol con petróleo crudo* (Tesis de Licenciatura) [Integral and systematic evaluation of contamination in an Acrisol soil with crude petroleum (Bachelor's thesis)], Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, México.
- De Silva, P. M. C. S., & van Gestel, C. A. M. (2009). Development of an alternative artificial soil for earthworm toxicity testing in tropical countries. *Applied Soil Ecology*, 43(2-3), 170–174.
- DeBano, L. F. (2000). Water repellency in soils: A historical overview. *Journal of Hydrology*, 231, 4–32.
- Dekker, L. W., & Ritsema, C. J. (2000). Wetting patterns and moisture variability in water repellent dutch soils. *Journal of Hydrology*, 231, 148–164.
- Díaz Rodríguez, L. A., & Torrecillas, R. (2002). Arcillas cerámicas: Una revisión de sus distintos tipos, significados y aplicaciones [Ceramic clays: A review of distinct types, importance and applications]. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 41(5), 450-470.
- Doerr, S. H., Shakesby R. A., & Walsh, R. P. D. (2000). Soil water repellency: Its causes characteristics and hydro-geomorphological significance. *Earth-Science Reviews*, 51(1-4), 33-65.
- Domínguez-Rodríguez, V. I., & Adams, R. H. (2011). Restoration of hydrocarbon contaminated water-repellent soil: Novel alkaline desorption-organic amendment treatment process. In K. Sublette & J. Veil (Eds.), *Proceedings of the 18th Annual International Petroleum and Biofuels Environmental Conference* (pp. P1-2). Tulsa, USA: The University of Tulsa.
- Domínguez-Rodríguez, V. I., Adams, R. H., Sánchez-Madrugal, F., Pascual-Chablé, J. D., & Gómez-Cruza, R. (2020). Soil contact bioassay for rapid determination of acute toxicity with *Eisenia fetida*. *Heliyon*, 6(1), e03131.
- Ellis, R. J. (2004). Artificial soil microcosms: A tool for studying microbial autecology

- under controlled conditions. *Journal of Microbiological Methods*, 56(2), 287–290.
- Ferreira, A. J. D., Coelho, C. O. A., Boulet, A. K., Leighton-Boyce, G., Keizer, J. J., & Ritsema, C. J. (2005). Influence of burning intensity on water repellency and hydrological processes at forest and sites in Portugal. *Australian Journal of Soil Research*, 43(3), 327-336.
- Ferrera-Cerrato, R. (1995). Efecto de rizosfera. In R. Ferrera-Cerrato & J. Pérez-Moreno (Eds.), *Agròmicrobiología: Elemento útil en la agricultura sustentable* (pp. 36-55) [Rhizosphere effect. In R. Ferrera-Cerrato & J. Pérez-Moreno (Eds.), *Agromicrobiology: Useful element in sustainable agriculture* (pp. 36-55)]. Montecillo, México: Colegio de Postgraduados.
- Guenet, B., Leloup, J., Hartmann, C., Barot, S., & Abbadie, L. (2011). A new protocol for an artificial soil to analyse soil microbiological processes. *Applied Soil Ecology*, 48(2), 243–246.
- Guzmán-Osorio, F. J., & Adams, R. H. (2015). Mitigation of water repellency in the treatment of contaminated muds using the chemical–biological stabilization process. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 12(6), 2071–2078.
- Hajabbasi, M. A. (2016). Importance of soil physical characteristics for petroleum hydrocarbons phytoremediation: A review. *African Journal of Environmental Science and Technology*, 10(11), 394–405.
- Hernández-Valencia, I., & Mager, D. (2003). Uso de *Panicum maximum* y *Brachiaria brizantha* para fitorremediar suelos contaminados con un crudo de petróleo liviano [Use of *Panicum maximum* and *Brachiaria brizantha* for phytoremediation of soils contaminated with a light crude oil]. *Bioagro*, 15(3), 149-155.
- Hernández-Valencia, I., Lárez, L. M., & García, J. V. (2017). Evaluación de la toxicidad de un suelo contaminado con diferentes tipos de crudos sobre la germinación de dos pastos tropicales [Evaluation of toxicity in soil contaminates with different crudes with respect to germination in tropical pastures]. *Bioagro*, 29(2), 73-82.
- Hofman, J., Hovorková, I., & Machát, J. (2009). Comparison and characterization of OECD artificial soils. In H. Moser & J. Römbke (Eds.), *Ecotoxicological characterization of waste* (pp. 223-229). New York, NY: Springer.
- International Energy Agency. (2016). *Atlas of energy: Crude oil production*. Retrieved

- August 10, 2019, from <http://energyatlas.iea.org/#!/tellmap/-1920537974/0>
- International Organization for Standardization. (1993). *Soil quality, effect of pollutants on earthworms (Eisenia fetida). Part 1: Determination of acute toxicity using artificial soil substrate*. Retrieved February 25, 2018, from <https://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:iso:11268:-2:ed-2:v1:en>
- International Organization for Standardization. (1998). *Soil quality, effect of pollutants on earthworms (Eisenia fétida). Part 2: Determination of effects on reproduction*. Retrieved February 25, 2018, from <https://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:iso:11268:-2:ed-2:v1:en>
- Jaramillo, D. F. (2006). Repelencia al agua en suelos: Una síntesis [Water repellency in soils: A synthesis]. *Revista de la Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales*, 30(115), 215-232.
- Li, X., Feng, Y., & Sawatsky, N. (1997). Importance of soil-water relations in assessing the endpoint of bioremediated soils. *Plant Soil*, 192(2), 219-226.
- Litvina, M., Todoruk, T. R., & Langford, C. H. (2003). Composition and structure of agents responsible for development of water repellency in soils following oil contamination. *Environmental Science and Technology*, 37(13), 2883-2888.
- Louisiana Department of Nature Resources. (1986). *Title 43 Natural resources part XIX. Office of conservation—General operations: Subpart 1. Statewide order No. 29-D1*. Retrieved June 22, 2018, from http://www.dnr.louisiana.gov/assets/OC/43XIX_June2010.pdf
- Marín García, D. C. (2012). *Evaluación del impacto a la fertilidad del suelo Vertisol por los hidrocarburos del petróleo (Tesis de Maestría)* [Evaluation of impact on fertility to a Vertisol soil by petroleum hydrocarbons (Master's thesis)], Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, México.
- Marín-García, D. C., Adams, R. H., & Hernández-Barajas, R. (2015). Effect of crude petroleum on water repellency in a clayey alluvial soil. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 13(1), 55-64.
- McMillen, S., Smart, R., & Bernier, R. (2002). *Biotreating E and P wastes: Lessons learned from 1992-2002*. Retrieved August 12, 2018, from <http://www.semanticscholar.org/paper/BIOTREATINGE%2PWASTE%3A->

- LESSONS-LEARNED-FROM-McmillenZer nier/8685e073db584e7 297230c }9561 dcb40de2c89ac6
- Méndez-Natera, J., Salazar-Garantón, R., & Velásquez, A. (2007). Efecto del derrame petrolero simulado y la aplicación de un remediador sobre la germinación de semillas y desarrollo de plántulas en algodón (*Gossypium hirsutum* L.) y quinchoncho (*Cajanus Cajan* (L.) Millsp.) [Effect of a simulated petroleum spill and application of a remediator on the seed germination and seedling development in cotton (*Gossypium hirsutum* L.) and quinchoncho (*Cajanus Cajan* (L.) Millsp.)]. *Revista Tecnológica ESPOL*, 20(1), 209-214.
- Michelsen, T. C., & Petit Boyce, C. (1993). Cleanup standards for petroleum hydrocarbons. Part 1. Review of methods and recent developments. *Journal of Soil Contamination*, 2(2), 1-16.
- Montero Vélez, J. P. (2016). *Rendimiento vegetal y actividad microbiana en suelos contaminados por petróleo en el trópico mexicano* (Tesis de Licenciatura) [Plant productivity and microbial activity in soils contaminated by petroleum in the Mexican tropics (Bachelor's thesis)], Universidad Juárez Autónoma de Tabasco Villahermosa, México.
- Morales Bautista, C. M. (2014). *Evaluación de la contaminación con hidrocarburos del petróleo sobre suelos aluviales del trópico mexicano* (Tesis de Doctorado) [Evaluation of petroleum hydrocarbon contamination on alluvial soils in the Mexican tropics (Doctor's thesis)], Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, México.
- Morales-Bautista, C. M., Adams, R. H., Hernández-Barajas, J. R., Lobato-García, C. E., & Torres-Torres J. G. (2016). Characterization of fresh and weathered petroleum for potential impacts to soil fertility. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 13(11), 2689–2696.
- Nawaz, M. F., Bourrié, G., & Trolard F. (2013). Soil compaction impact and modelling. A review. *Agronomy for Sustainable Development*, 33(2), 291–309.
- Ndimele, P. E., Saba, A. O., Ojo, D. O., Ndimele, C. C., Anetekhai, M. A., & Erundu, E. S. (2018). Remediation of crude oil spillage. In P. E. Ndimele (Ed.), *The political ecology of oil and gas activities in the Nigerian aquatic ecosystem* (pp. 369-384).

- Lagos, Nigeria: Academic Press.
- Organization for Economic Co-operation and Development. (1984). *OECD guideline for testing chemicals: Earthworm, acute toxicity tests*. Retrieved February 25, 2018, from <http://www.oecd.org/chemicalsafety/risk-assessment/1948293.pdf>
- Osuji, L. C., & Nwoye, I. (2007). An appraisal of the impact of petroleum hydrocarbons on soil fertility: The Owaza experience. *African Journal of Agricultural Research*, 2(7), 318–324.
- Oyedeji, A. A., Adebisi, A. O., Omotoyinbo, M. A., & Ogunkunle, C. O. (2012). Effect of crude oil-contaminated soil on germination and growth performance of *Abelmoschus esculentus* L. Moench — A widely cultivated vegetable crop in Nigeria. *American Journal of Plant Sciences*, 3(10), 1451-1454.
- Palma-Cruz, F. de J., Pérez-Vargas, J., Rivera Casado, N. A., Gómez Guzmán, O., & Calva-Calva, G. (2016). Phytoremediation potential and ecological and phenological changes of native pioneer plants from weathered oil spill-impacted sites at tropical wetlands. *Environmental Science and Pollution Research*, 23(16), 16359-16371.
- Palma-López D. J., Cisneros Domínguez J., Moreno Cáliz, E., & Rincón-Ramírez, J. A. (2007). *Suelos de Tabasco: Su uso y manejo sustentable* (3^{ra} ed.) [Soils of Tabasco: Their use and sustainable management (3rd ed.)]. Montecillo, México: Colegio de Postgraduados.
- Quiñones-Aguilar, E. E., Ferrera-Cerrato, R., Gavi-Reyes, F., Fernández-Linares, L., Rodríguez-Vázquez, R., & Alarcón, A. (2003). Emergencia y crecimiento de maíz en un suelo contaminado con petróleo crudo [Emergence and growth of maize in a soil contaminated with crude petroleum]. *Agrociencia*, 37(6), 585-594.
- Roy, J. L., & McGill, W. B. (1998). Characterization of disaggregated nonwetttable surface soils found at old crude oil spill sites. *Canadian Journal of Soil Science*, 78(2), 331–334.
- Rubel, F., & Kotteck, M. (2010). Observed and projected climate shifts 1901–2100 depicted by world maps of the Köppen-Geiger climate classification. *Meteorologische Zeitschrift*. 19(2), 135-141. DOI 10.1127/0941-2948/2010/0430

- Saberi, N., Aghababaei, M., Ostovar, M., & Mehrnahad, H. (2018). Simultaneous removal of polycyclic aromatic hydrocarbon and heavy metals from an artificial clayey soil by enhanced electrokinetic method. *Journal of Environmental Management*, 217, 897–905.
- Secretaria de Medio Ambiente y Recursos Naturales. (2013). *Límites máximos permisibles de hidrocarburos en suelos y las especificaciones para su caracterización y remediación* [Maximum permissible limits of hydrocarbons in soils and specifications for their characterization and remediation]. Retrieved August 18, 2018, from http://www.dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=5313544&fecha=10/09/2013
- Shanmugasundaram, R., Jeyalakshmi, T., Mohan, S. S., Saravanan, M., Goparaju, A., & Balakrishna, M. P. (2014). Coco peat - An alternative artificial soil ingredient for the earthworm toxicity testing. *Journal of Toxicology and Environmental Health Sciences*, 6(1), 5–12.
- Suuster, E., Ritz, C., Roostalu, H., Reintam E., Kõlli R., & Astover, A. (2011). Soil bulk density pedotransfer functions of the humus horizon in arable soils. *Geoderma*, 163(1-2), 74–82.
- Tang, J. C., Wang, M., Wang, F., Sun, Q., & Zhou, Q. (2011). Eco-toxicity of petroleum hydrocarbon contaminated soil. *Journal of Environmental Sciences*, 23(5), 845–851.
- Trujillo-Narcía, A., Rivera-Cruz, M. C., Lagunes-Espinoza, L. C., Palma-López, D., Soto-Sánchez, S., & Ramírez-Valverde, G. (2012). Efecto de la restauración de un Fluvisol contaminado con petróleo crudo [Effect of restoration of a Fluvisol contaminated with crude petroleum]. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 28(4), 361-374.
- United State Environmental Protection Agency. (1989). *Protocols for short-term toxicity screening of hazardous wastes sites*. Retrieved August 15, 2019, from <https://nepis.epa.gov/Exe/ZyPDF.cgi/2000HUXX.PDF?Dockkey=2000HUXX.PDF>
- United States Department of Agriculture. (2014). *Keys to soil taxonomy*. Retrieved August 08, 2019, from https://www.nrcs.usda.gov/Internet/FSE_DOCUMENTS/nrcs142p2_051546.pdf
- Vázquez-Luna, D., Castelán-Estrada, M., Rivera-Cruz, M. C., Ortiz-Ceballos, A. I., &

- Izquierdo, R. F. (2010). *Crotalaria incana* L. y *Leucaena leucocephala* Lam. (Leguminosae): Especies indicadoras de toxicidad por hidrocarburos del petróleo en suelo [Crotalaria incana L. and Leucaena leucocephala Lam. (Leguminosae): Species indicators of toxicity from petroleum hydrocarbons in soil]. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 26(3), 183-191.
- Walter, O. A., & Omasirichi, A. (2015). Effect of waste engine oil contamination on geotechnical properties of clay soil. *European International Journal of Science and Technology*, 4(8), 28-38.
- World Reference Base for Soil Resource. (2014). *International soil classification system for naming soils and creating legends for soil maps*. Retrieved August 31, 2018, from <http://www.fao.org/3/i3794en/I3794en.pdf>
- Yudono, B., Said, M., Sabaruddin, Napoleon, A., & Utami, M. B. (2010). Kinetics of petroleum-contaminated soil biodegraded by an indigenous bacteria *Bacillus megaterium*. *HAYATI Journal of Biosciences*, 17(4), 155–160.
- Zavala-Cruz, J., Gavi-Reyes, F., Adams-Schroeder, R. H., Ferrera-Cerrato, R., Palma-López, D. J., Vaquera-Huerta, H., & Domínguez-Ezquivel, J. M. (2005). Oil spills on soils and adaptation of tropical grass in Activo Cinco Presidentes, Tabasco, Mexico. *Terra Latinoamericana*, 23(3), 293-302.
- Zavala-Cruz, J., Palma-López, D. J., Fernández Cabrera, C. R., López Castañeda, A., & Shirma, T. E. (2011). *Degradación y conservación de suelos en la cuenca del Río Grijalva, Tabasco* (1^{ra} ed.) [Degradation and conservation of soils in the watershed of the Grijalva River, Tabasco (1st ed.)]. Montecillo, México: Colegio de Postgraduados.

**CAPÍTULO III. EVALUACIÓN DE VARIABLES
FÍSICAS Y QUÍMICAS DE SUELOS
ARTIFICIALES A ESCALA DE CAMPO
DURANTE SEIS MESES.**

CAPÍTULO III. EVALUACIÓN DE VARIABLES FÍSICAS Y QUÍMICAS DE SUELOS ARTIFICIALES A ESCALA DE CAMPO DURANTE SEIS MESES

1. INTRODUCCIÓN

El suelo es un cuerpo natural que se encuentra como capa delgada en la superficie de la tierra a diferentes profundidades (Porta *et al.*, 2013). Es un recurso natural complejo que puede presentar muchas variantes dependiendo de la región geográfica, debido a que su formación es el resultado de procesos físicos, químicos y microbiológicos (Zavala-Cruz *et al.*, 2011; Zavala-Cruz *et al.*, 2016) conocidos como factores formadores de suelos (Bockheim y Gennadiyev, 2009; Vašák *et al.*, 2015), los cuales generan un ambiente tanto dinámico como heterogéneo por la presencia y distribución de los compuestos orgánicos, minerales, agua y gases. Por esta razón, estudiar y comprender los diversos procesos formadores de suelos (generales y específicos) que se llevan a cabo y las interacciones entre sus diferentes componentes resulta muy complicado (Guenet *et al.*, 2011; Bockheim *et al.*, 2014).

Una opción que existe para comprender el comportamiento (procesos) de los suelos de una manera sistemática (de forma integral, controlada y ordenada) es mediante la construcción artificial de un suelo, que permiten originar ambientes con características semejantes a las condiciones presentes en los suelos naturales (Ellis, 2004; Saberi *et al.*, 2018). Al respecto, Bockheim y Gennadiyev (2009) y Bockheim *et al.* (2014) mencionan que uno de los beneficios de la experimentación de laboratorio en pedología se debe a que, los tratamientos pueden simular procesos de formación de suelos en semanas o meses que podría tomar años en campo.

Actualmente no se cuenta con información que evidencie el comportamiento en mezclas de suelos artificiales a escala de campo. En esta investigación se propone la elaboración de suelos artificiales a escala de campo de una manera sistemática, controlando el contenido de materia orgánica (MO), arcilla (esmectita y caolinita) y arena (de río), y exponerlos a los factores formadores de suelos, con el objetivo de conocer de una manera sistemática como se llevan a cabo algunos de los procesos formadores en diferentes mezclas de suelos artificiales, y que nos permitirá conocer la calidad de las mezclas para el desarrollo de la vegetación, con propósitos de investigación en remediación de suelos.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

Para esta investigación se utilizó un diseño factorial 2x4 completamente aleatorizado con tres factores (tipo de arcilla, porcentaje de arcilla, tipo de petróleo crudo (de acuerdo a sus grados API - American Petroleum Institute - °API)). La elaboración del suelo artificial se llevó a cabo tomando como referencia el método OCSP 850.3100 de la Agencia de Protección Ambiental (EPA, 2012), donde se indica que las proporciones para la construcción de un suelo artificial son: 10% MO, 20% arcilla y 70% arena. Sin embargo, de acuerdo al objetivo de la investigación se modificó el procedimiento, en cuanto a los materiales empleados y a las proporciones referidas. Se utilizó arcilla de dos tipos: caolinita y esmectita, así como arena de río y turba *Sphagnum* como MO. En cuanto a las proporciones de los materiales para la mezcla, se establecieron a partir de los porcentajes de las arcillas las cuales fueron: 10%, 20%, 30% y 40%, con la finalidad de obtener diferentes combinaciones y de esta manera poder evaluar sistemáticamente (de forma integral, controlada y ordenada) algunos de los procesos generales de formación de suelos (Vašák *et al.*, 2015); como es, por ejemplo, la transformación de la MO en las mezclas de suelos artificiales. Las proporciones de las mezclas preparadas se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Proporciones de materiales para la preparación de las mezclas del suelo artificial

Tipo de arcilla	Estructura cristalina	Arcilla %	Arena %	MO %
Caolinita	1:1	10	80	10
Caolinita	1:1	20	70	10
Caolinita	1:1	30	60	10
Caolinita	1:1	40	50	10
Esmectita	2:1	10	80	10
Esmectita	2:1	20	70	10
Esmectita	2:1	30	60	10
Esmectita	2:1	40	50	10

De los materiales utilizados, la arcilla 1:1 se obtuvo por donación de la empresa “Minerales Javano S.C. del R.L. de C.V.” dedicada a la molienda de Caolín en el municipio de Huayacocotla,

Veracruz, y se tamizó en una malla < 0.04 mm de apertura. La arcilla 2:1 se obtuvo de la bentonita utilizada para la perforación petrolera y se tamizó en una malla < 0.04 mm. Como fuente de MO se utilizó turba *Sphagnum* (musgo) de la marca Premier, la cual se adquirió en una tienda comercial, se secó, trituró y, por último, se tamizó en una malla < 2 mm de apertura. Finalmente, la arena (de río) que se utilizó, se obtuvo de un banco localizado a la orilla del Río Samaria, en la Ranchería Cumuapa 1ª Sección (en las coordenadas UTM 487298.44 m E, 1991766.85 m N), Cunduacán, Tabasco; se secó y tamizó en una malla < 0.2 mm.

Las mezclas de suelo artificial fueron preparadas con la ayuda de una revolvedora marca CIPSA con motor de 8 HP (Horse Power) marca Kohler magnum, con una velocidad máxima de operación de 2400 rpm y una velocidad de la olla de 28-32 rpm. Las proporciones de los materiales (MO, arcilla y arena) se depositaron en la olla de la revolvedora y se mezclaron por un periodo de 20 min a una velocidad de la olla de 14-15 rpm, obteniendo al final una mezcla homogénea de 10 kg de suelo artificial. A la mezcla se agregó 5 l de agua hasta obtener una humedad de 30%, y posteriormente, se depositaron en recipientes circulares de plástico con capacidad de 0.019 m³. Por cada mezcla o tratamiento (porcentajes de arcilla 10, 20, 30 y 40) se realizaron 12 réplicas, siendo un total de 96 réplicas, 48 para la arcilla caolinita y 48 para la esmectita. Finalmente, se procedió a realizar dos muestreos: M1 (inicial) para la caracterización de cada una de las mezclas y M2 (a los seis meses) para evaluar el comportamiento en las mezclas en ese periodo.

Los análisis se realizaron de acuerdo a la NOM-021-RECNAT-2000 (DOF, 2002) y se basaron en la determinación de los parámetros relacionados con la fertilidad: densidad aparente (DA, g•cm⁻³), densidad real (DR, g•cm⁻³), porosidad (%), pH, capacidad de campo (CC, %), conductividad eléctrica (CE, dS•m⁻¹), textura y MO (%) así como también, se realizó un análisis de respiración microbiana determinando la producción de CO₂ mediante una trampa alcalina (Pansu y Gautheyrou, 2006) (Tablas 2 y 3).

Para la interpretación de los resultados se procedió de la siguiente manera: se realizó un ANDEVA no paramétrico (Kruskall-Wallis) para determinar diferencias significativas entre los tratamientos (concentraciones de arcillas y entre los tipos de arcillas) para las variables de respuesta (DA, respiración microbiana, MO y pH). En el análisis se utilizó la hoja de cálculo de Excel y el software Statgraphics.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En las Tablas 2 y 3 se presentan algunos datos físicos y químicos de los suelos artificiales obtenidos en los muestreos M1 (al inicio del experimento) y M2 (seis meses después). Los valores de Densidad real varían de 2.52 g/cm³ a 4.53 g/cm³ en los dos tipos de arcillas en el primer muestreo, mientras que en el segundo mostraron valores de 1.83 g/cm³ a 3.05 g/cm³.

Por otra parte, la Porosidad varía de 48.25% a 81.68% en los dos tipos de arcilla, en los dos tiempos de muestreo, siendo más bajos en el M1, sin embargo, estos valores de porosidad se clasifican como media a muy alta de acuerdo con Flores Delgadillo y Alcalá Martínez (2010). En cuanto a la CE los valores mostraron diferencias estadísticamente significativas entre los dos tipos de arcillas tanto en el M1 como en el M2. De acuerdo a la norma NOM-021-RECNAT-2000 (DOF, 2002) la CE de las mezclas artificiales muestran un efecto muy ligeramente salino a efecto despreciable de la salinidad para la arcilla caolinita, mientras que con la arcilla esmectita el efecto es moderadamente salino, esto para el M1. El M2, muestra un efecto despreciable para la arcilla caolinita y muy ligeramente salino para la esmectita. Por último, los valores de la CC variaron de 28.59% a 69.62% en los dos muestreos, en ambos casos los dos tipos de arcillas mostraron una alta CC.

Tabla 2. Resultado de algunos parámetros de las mezclas de suelos artificiales del muestreo uno (M1)

Mezcla de Suelo Artificial	Arcilla %	Densidad Real g·cm ⁻³	Porosidad %	CE dS·m ⁻¹	CC %
Arena, Turba, Esmectita	10	2.52±0.21	67.46±2.58	2.79±0.17	34.06±0.67
	20	4.53±0.82	81.68±2.80	4.22±0.31	34.54±1.24
	30	2.85±0.29	68.77±2.48	3.73±0.38	29.89±1.16
	40	3.11±0.98	72.35±9.95	3.64±0.13	28.59±0.28
Arena, Turba, Caolinita	10	3.02±0.23	74.17±1.67	0.66±0.01	34.64±2.11
	20	3.35±0.18	77.01±1.02	0.97±0.23	34.72±0.19
	30	3.06±0.54	72.22±5.88	0.74±0.04	33.39±0.42
	40	2.77±0.28	71.48±2.40	1.13±0.14	33.31±1.46

CE: Conductividad eléctrica; CC: Capacidad de campo

Tabla 3. Resultado de algunos parámetros de las mezclas de suelos artificiales del muestreo dos (M2)

Mezcla de Suelo Artificial	Arcilla %	Densidad Real $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	Porosidad %	CE dSm^{-1}	CC %
Arena, Turba, Esmectita	10	2.62±0.16	63.90±3.27	1.30±0.15	39.29±0.98
	20	2.25±0.24	61.08±7.46	1.45±0.45	50.55±1.83
	30	1.83±0.33	48.25±11.03	1.62±0.60	58.50±2.75
	40	2.35±0.13	61.54±3.81	2.58±0.56	69.62±0.97
Arena, Turba, Caolinita	10	3.05±0.29	69.39±2.72	0.66±0.17	29.60±0.74
	20	2.75±0.59	66.42±9.79	0.72±0.33	34.71±2.97
	30	2.26±0.15	59.88±3.51	0.76±0.18	34.91±3.01
	40	2.59±0.33	66.84±3.83	0.60±0.19	30.83±5.39

CE: Conductividad eléctrica; CC: Capacidad de campo

Densidad aparente (DA)

En la figura 1 se muestra el comportamiento de la DA de acuerdo al tipo y porcentaje de arcilla, en un periodo de seis meses. En el M1 se puede observar que los valores de DA variaron de 0.77 a 0.89 g/cm^3 para los dos tipos de arcillas a los diferentes porcentajes. Mientras que, en el M2 la DA incrementa ligeramente en todas las mezclas de suelos con los dos tipos de arcilla de 0.94, 0.89, 0.90 y 0.85 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, respectivamente. Se realizó un ANDEVA entre los porcentajes de cada una de las mezclas (esmetia y caolinita) y no se encontró diferencia estadísticamente significativa ($P>0.05$).

De acuerdo con la NOM-021-RECNAT-2000 (DOF, 2002) los suelos que presentan una DA menor a 1 g/cm^3 son suelos orgánicos y volcánicos, coincidiendo con los valores encontrados en las diferentes mezclas, ya que la construcción de los suelos artificiales se realizó agregando un 10% de MO. La DA está influenciada tanto por la MO en el suelo como por su textura, tipo de minerales y porosidad (Chaudhari *et al.*, 2013), tal como lo observaron autores como Salamanca y Sadeghian (2006) en ocho unidades de suelos cafetaleros en Colombia, y Baragello *et al.* (2019) en

un suelo arcilloso de la cuenca de Maganoce en Italia, mencionando que, a medida que aumenta el contenido de MO los valores de DA disminuyen.

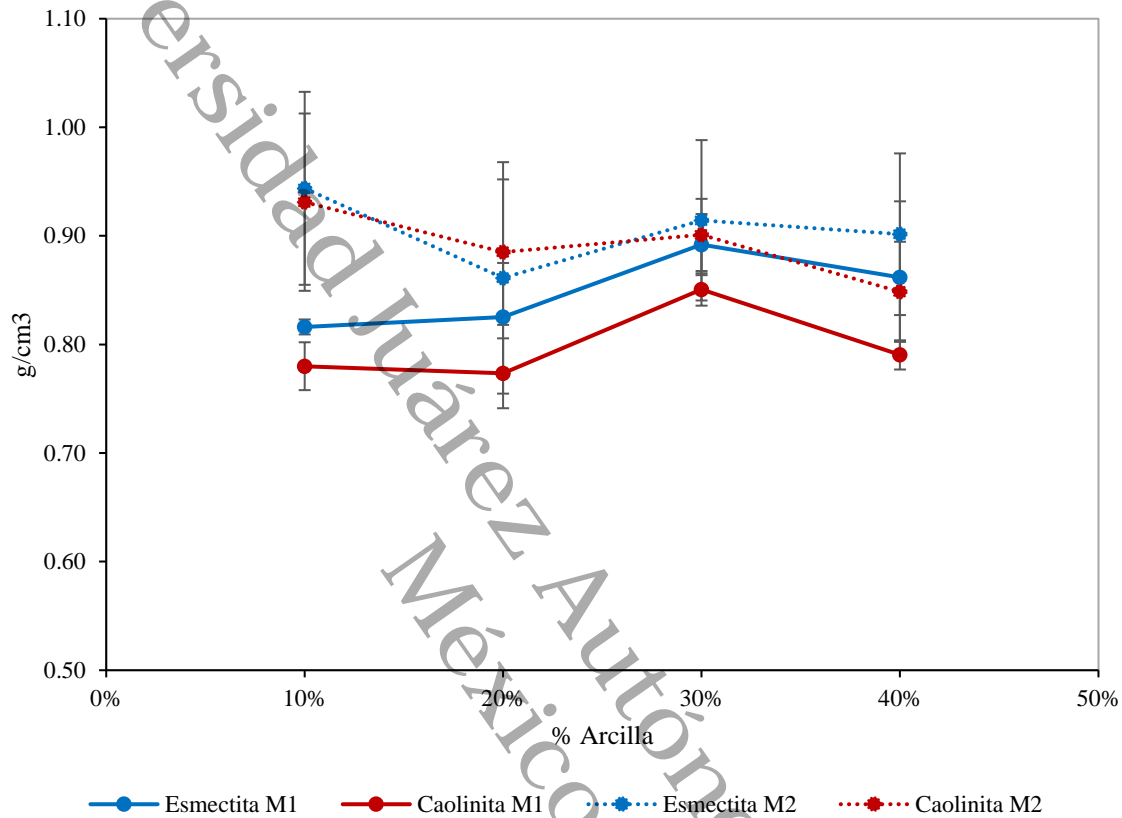


Figura 1. Comportamiento de la DA en mezclas de suelos con arcilla esmectita y caolinita en los tiempos M1 y M2.

La DA se define como el peso seco del suelo por unidad de volumen de suelo inalterado, tal cual se encuentra en su emplazamiento natural, incluyendo el espacio poroso, y esta determina indirectamente la compactación o no compactación del suelo (Pinot, 2000, Keller y Håkansson, 2010). A los seis meses de iniciado el experimento, se pudo observar un ligero incremento en los valores de DA de las mezclas de suelos artificiales (esmectita y caolinita), no obstante que el tiempo de exposición a los factores formadores de suelo es muy corto. Al respecto Medina-Méndez *et al.* (2006), observaron que, en periodos de 1, 5, 26 y 30 años la DA no mostró un cambio significativo en suelos Luvisoles utilizados para cultivos de maíz, mango y en un suelo de selva mediana subperennifolia, y por consiguiente la estructura del suelo no presentó cambios. Suuster *et al.*

(2011), mencionan que la DA es también un indicador del grado de compactación de los suelos, la cual incrementa cuando la DA aumenta. Este comportamiento se observó en los resultados del M2 donde las mezclas de suelo artificiales (esmectita y caolinita) presentan una ligera compactación por efecto del incremento de la DA, aunque la variabilidad de los datos de las tres réplicas no permite mostrar una diferencia estadísticamente significativa. No obstante, este valor de DA es favorable para el desarrollo de la vegetación (Vera *et al.*, 2003).

Respiración microbiana

El comportamiento de la respiración de las mezclas de suelo artificiales se muestra en la figura 2, y se observa que, en el M1, conforme incrementan los porcentajes en el contenido de arcillas (excepto con 20% de esmectita), la producción de CO₂ tiende a disminuir de 3.36 a 2.76 mg C-CO₂•kg⁻¹h⁻¹, tanto en las mezclas con caolinitas como con esmectita. En el M2 se observa una reducción en la producción de CO₂ para ambos tipos de mezclas de suelos respecto al M1, y la tendencia que presentan las mezclas con arcillas caolinitas es, a mayor contenido de arcilla menor producción de CO₂ (comportamiento similar al que se observó en el M1), mientras que, en las mezclas con esmectita se presenta una mayor producción de CO₂ en las mezclas con 30 y 40% de arcillas con respecto a las mezclas con 10 y 20%. Sin embargo, el ANDEVA entre los porcentajes de cada una de las mezclas (esmectita y caolinita) indica que no hay diferencia estadísticamente significativa (P>0.05).

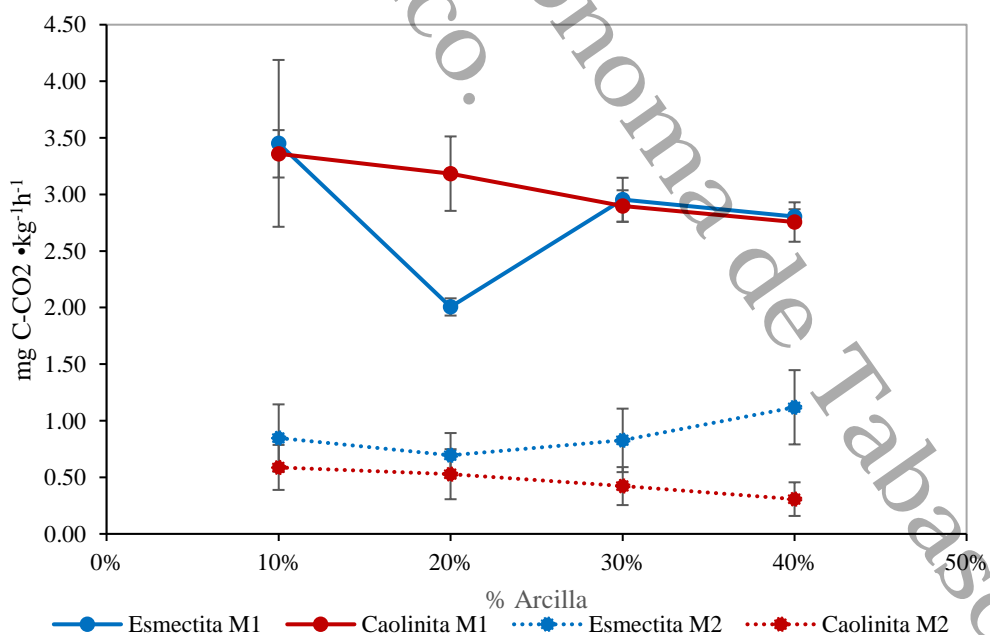


Figura 2. Comportamiento de la respiración en mezclas de suelos con arcilla esmectita y caolinita en el M1 y M2.

La respiración del suelo se considera como el segundo flujo de carbono (CO_2) más importante (Yáñez Díaz *et al.*, 2017) y se define como la producción de CO_2 debido a procesos de los microorganismos edáficos, raíces y micorrizas (Vázquez *et al.*, 2013; Grand *et al.*, 2016). Cabe mencionar que, las mediciones de la respiración en el suelo tienen un gran potencial como indicador del metabolismo del ecosistema y depende de la cantidad y calidad del sustrato (Ryan y Law 2005). Los valores de respiración encontrados en el M1 son ligeramente elevados en relación con los reportados por Guzmán (2011) de $1.54 \text{ mg C-CO}_2 \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ para un pastizal inundable, y por Vázquez *et al.* (2013) de 2.20 y $2.74 \text{ mg C-CO}_2 \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ para un suelo de zonas de cultivos y de bosques, respectivamente. Los valores elevados en el M1 se deben al alto contenido de MO (10%) que se agregó a las mezclas de suelo artificial al inicio del experimento. Mientras que, en suelos de zonas de cultivos la MO varía de 1.9 a 4.3 %, y en suelos de bosque varía de 2.8 a 6.6 % de acuerdo con Vázquez *et al.* (2013).

Así mismo, la notable reducción en la producción de CO_2 (75%) durante los seis meses de experimento se debe a los procesos de mineralización (transformación) de la MO que se presentaron en cada una de las mezclas de suelos artificiales (Bridgham y Ye, 2013; Gan *et al.*, 2020). Al haber menor cantidad de materia orgánica en la mezcla de suelo, la presencia de microorganismos disminuye, por lo tanto, la respiración también es menor (Raich y Tufekciogul 2000).

Materia orgánica (MO)

En la figura 3 se observa que el comportamiento del porcentaje de la MO en el M1 varió de 11.2 a 14.11 % para las mezclas con arcilla esmectita (10, 20, 30 y 40%) y de 11.2 a 13.86% para las mezclas con arcilla caolinita (10, 20, 30 y 40%), siendo evidente un comportamiento parecido en ambos tipos de arcillas. Mientras que en el M2 se aprecia una disminución en el porcentaje de MO en las mezclas de suelos con 10, 20 y 40% de arcillas (esmectita y caolinita) respecto al M1, siendo más notable con el 10 y 20%, y menos notable con el 40%, en ambos tipos de mezclas. Las mezclas con 30% mantuvieron el mismo valor respecto al M1. En el M2 se observa una tendencia de incremento en el porcentaje de MO conforme incrementa el contenido de arcillas esmectita y caolinita después de los seis meses del experimento.

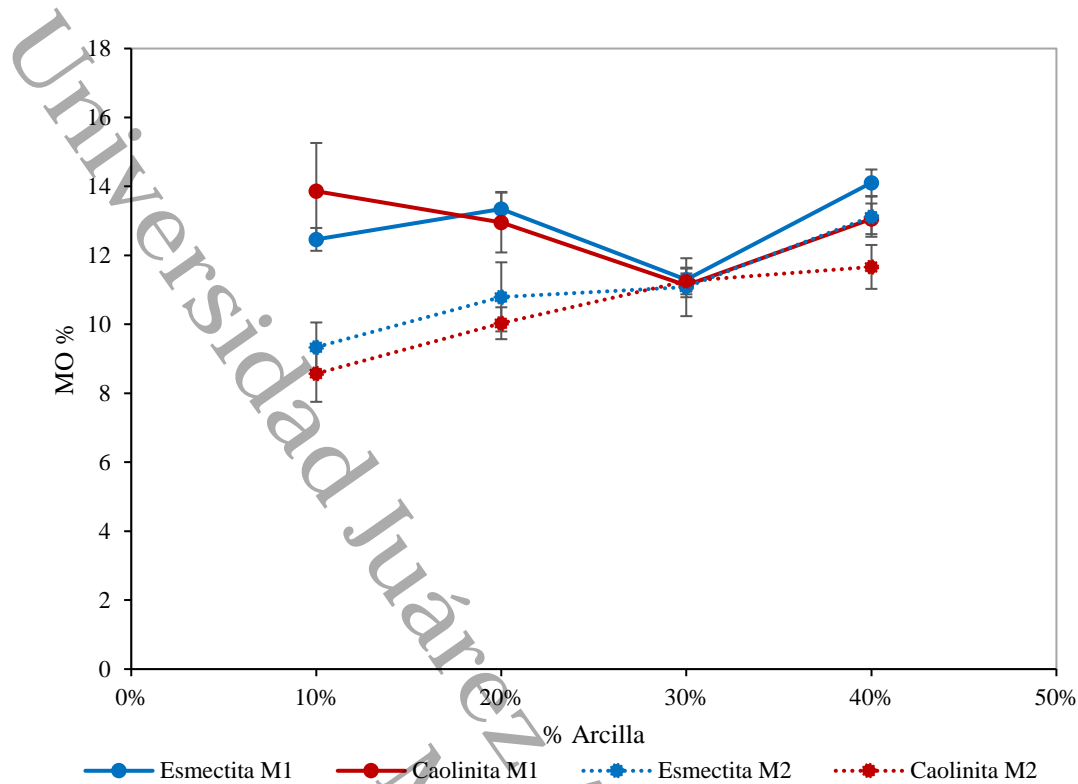


Figura 3. Comportamiento de la MO en mezclas de suelos con arcilla esmeclita y caolinita en el M1 y M2.

El ANDEVA entre los porcentajes de cada una de las mezclas (esmeclita y caolinita) revela que hay diferencia estadísticamente significativa ($P < 0.05$) de la MO entre las mezclas de suelos con esmeclita y entre las mezclas de suelos con caolinitas. Al respecto, la textura del suelo juega un papel importante en la acumulación de MO en el suelo (Mouhamad *et al.*, 2015). En el M2, seis meses después del inicio del experimento, en las dos mezclas de suelo artificial (esmeclita y caolinita) la tendencia muestra incremento en el contenido de MO conforme aumenta el contenido de arcilla, lo que indica efecto de la textura del suelo; en los suelos con mayor contenido de arena (mezcla con 10 y 20% de arcilla) el contenido de MO es menor debido a la mayor descomposición de la MO (Lacasta *et al.*, 2006; Monsalve *et al.*, 2017), mientras que, en suelos arcillosos (mezclas con 30 y 40% de arcilla) incrementa el contenido de MO debido a una menor descomposición de la MO. Este mismo comportamiento fue observado por Mouhamad *et al.* (2015) en tres tipos de texturas de suelos (arcillo, franco-limoso y limoso) expuestas a dos concentraciones de MO en condiciones de invernadero durante un mes, la acumulación de MO fue diferente en las tres texturas, siendo mayor en los suelos arcillosos. Esto se debe a que al formarse los complejos arcillo-húmicos logran mantener dentro ellos mayor cantidad de MO (Wei *et al.*, 2014; Zhou *et al.*, 2020).

Los suelos arcillosos protegen a la MO de la descomposición por medio de dos mecanismos: protección física (MO contenida en los microporos) y protección química (MO en los complejos órgano-minerales) (Krull *et al.*, 2003; Bossuyt *et al.*, 2004, 2005; von Lützow *et al.*, 2006; Six y Paustian, 2014; Wei *et al.*, 2014).

Cabe mencionar que la calidad de un suelo depende de la cantidad, calidad y dinámica de la MO (Lal, 2004), y se puede observar que durante el periodo de seis meses hubo mayor disminución de la MO (procesos de transformación) en los suelos con textura más arenosa en comparación con suelos de texturas más arcillosas. Cabe destacar que, en campo las mezclas de suelos presentan buenas condiciones de materia orgánica, favorables para el desarrollo vegetal (Vera *et al.*, 2003).

pH

Los valores de pH de los M1 y M2 para los dos tipos de mezclas de suelos artificiales se muestran en la figura 4. Se observa que en el M1 se presentó una variación de 7.7 a 8.6 en las mezclas de suelos con arcillas esmectita (10, 20, 30 y 40%), mientras que, para los suelos con arcilla caolinita (10, 20, 30 y 40%) varió de 6.19 a 6.82. Para el M2 las mezclas de suelos con arcilla esmectita muestran una tendencia a disminuir su pH respecto al M1, mientras que las mezclas con arcilla caolinita tienden a subir ligeramente en las mezclas con 20, 30 y 40%; la mezcla con el 10% presentó un incremento de una unidad aproximadamente respecto al M1. El ANDEVA entre los porcentajes de cada una de las mezclas evidencia que no hubo diferencia estadísticamente significativa ($P > 0.05$) entre las mezclas de suelos con arcilla caolinita, sin embargo, en las mezclas de suelos con arcillas esmectita se presentó diferencias estadísticamente significativas ($P < 0.05$).

El pH del suelo puede variar de acuerdo al tipo, y a su vez está influenciado por los factores formadores del suelo: roca madre, condiciones climáticas, organismos, topografía y tiempo (Vašák *et al.*, 2015). De acuerdo a la NOM-021-RECNAT-2000 (DOF, 2002) en el M1 las mezclas de suelo artificial con esmectita presentan un pH medianamente alcalino, mientras que las mezclas de suelos con caolinita tienen pH neutro. McCauley *et al.* (2017) mencionan que existen cationes formadores de ácidos como: el hidrógeno (H^+), aluminio (Al^{3+}), y hierro (Fe^{2+} o Fe^{3+}), y cationes formadores de bases como: calcio (Ca^{2+}), magnesio (Mg^{2+}), potasio (K^+) y sodio (Na^+). La diferencia de pH que se observa en los dos tipos de arcilla, en el M1 se debe a las características inherentes a las estructuras de las arcillas (Brigatti *et al.*, 2013), la esmectita contiene en su estructura cationes formadores de bases, lo que puede explicar el valor de pH por encima de 7.74, incrementando hasta 8.62 conforme aumenta el porcentaje de arcilla; mientras que la caolinita presenta en su estructura cationes formadores de ácidos, por lo que se mantiene un valor de 6.19 a 6.82.

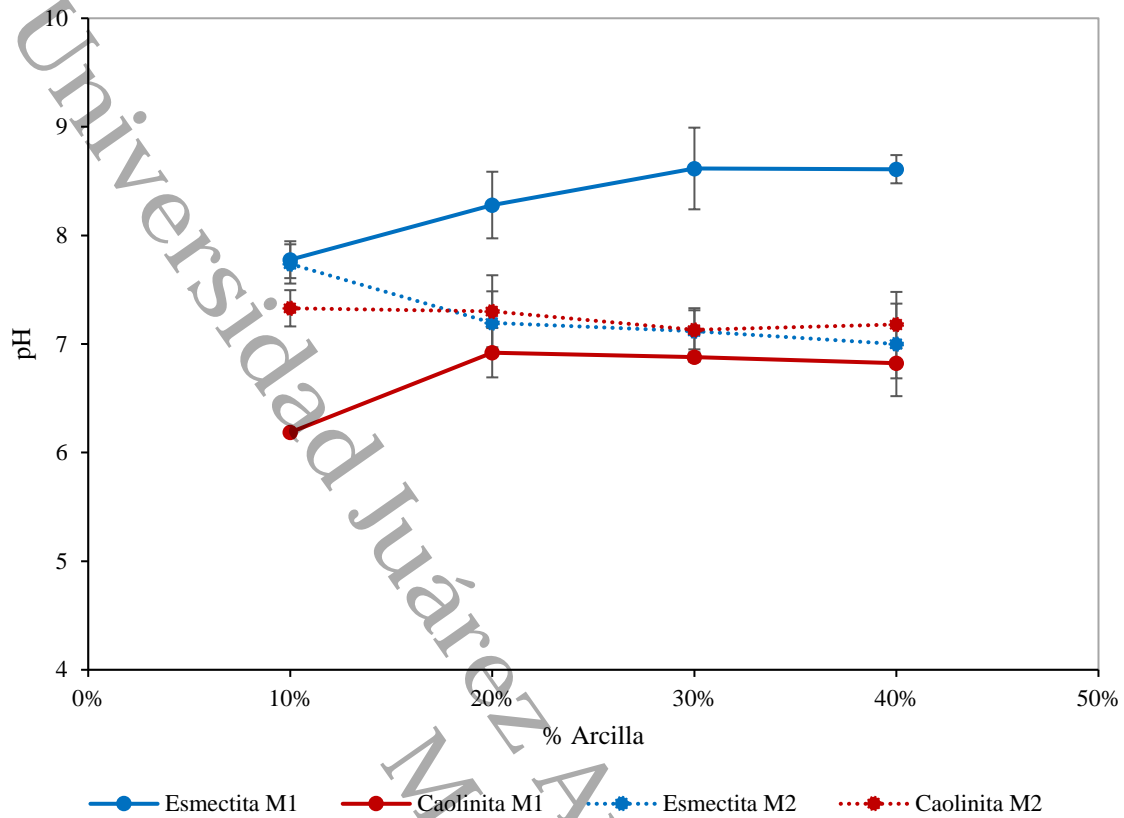


Figura 4. Comportamiento del pH en mezclas de suelos con arcilla esmectita y caolinita en el M1 y M2.

En la etapa M2, después de seis meses iniciado el experimento, se observa que el valor de pH se mantuvo como neutro en las mezclas de suelos artificiales (esmectita y caolinita) a los porcentajes de 10, 20, 30 y 40%. Este rango de pH (6 a 8.5) que presentan las mezclas de suelos, es favorable para la asimilación de los macronutrientes nitrógeno, fósforo, potasio, azufre, calcio y magnesio, los cuales son indispensables para el desarrollo de algunas plantas tales como: el trigo, cebada, maíz, tabaco, remolacha, cañamo, tomate, cebolla y habas (Salgado-García *et al.*, 2013; McGrath *et al.*, 2014), de acuerdo al diagrama propuesto por Truog (1946).

4. CONCLUSIONES

Se crearon ocho combinaciones de suelos artificiales con diferentes porcentajes de arcilla esmectita y caolinita, y después de seis meses de exposición a los factores formadores de suelos tiempo y clima, se observó lo siguiente:

Las mezclas de suelos artificiales (esmectita y caolinita) presentaron una tendencia a la compactación (ligero incremento de la DA), sin embargo, se mantuvieron valores $< 1\text{g/cm}^3$ los cuales son favorable para el desarrollo vegetal.

La respiración microbiana (producción de CO_2) presentó una reducción en todas las mezclas de suelos artificiales ($< 1\text{ mg C-CO}_2\text{ Kg}^{-1}\text{h}^{-1}$), evidenciando los procesos de transformación de la MO.

El contenido de MO observó una mayor reducción en las mezclas de suelos con textura más arenosa en comparación con los suelos con textura arcillosa, debido a que las estructuras arcillosas forman complejo arcillo-húmicos donde queda secuestrada la MO y evita ser transformada fácilmente por los microorganismos.

El pH de las mezclas de suelos con esmectita y caolinita variaron hacia la neutralidad después de seis meses, siendo favorable para la asimilación de nutrientes esenciales para las plantas. Las caolinitas se mantuvieron en el intervalo de pH neutro ligeramente alcalino, en el mismo periodo.

Finalmente es importante mencionar que los sustratos construidos con las dos arcillas, después de 6 meses, presentaron características edáficas físicas y químicas favorables para el desarrollo de las plantas. Así mismo, estos sustratos pueden ser utilizados en la investigación de remediación de suelos contaminados con petróleos.

5. REFERENCIAS

- Bagarello, V., Baiamonte, G., & Caia, C. (2019). Variability of near-surface saturated hydraulic conductivity for the clay soils of a small Sicilian basin. *Geoderma*, 340, 133-145.
- Bockheim, J. G., & Gennadiyev, A. N. (2009). The value of controlled experiments in studying soil-forming processes: A review. *Geoderma*, 152(3-4), 208-217.
- Bockheim, J. G., A. N. Gennadiyev, A. E. Hartemink, and E. C. Brevik. (2014). Soil-Forming Factors and Soil Taxonomy. *Geoderma* 226–227(1): 231–37. <http://dx.doi.org/10.1016/j.geoderma.2014.02.016>.
- Bossuyt, H., Six, J., Hendrix, P. (2004). Rapid incorporation of carbon from fresh residue into newly formed stable microaggregates within earthworm casts. *European Journal of Soil Science* 55, 393-399.
- Bossuyt, H., Six, J., Hendrix, P. (2005). Protection of soil carbon by microaggregates within earthworm casts. *Soil Biology & Biochemistry* 37, 251-258.

- Bridgham, S. D., & Ye, R. (2013). Organic matter mineralization and decomposition. *Methods in biogeochemistry of wetlands*, 10, 385-406. doi:10.2136/sssabookser10.c20
- Brigatti, M. F., E. Galán, and B. K.G. Theng. (2013). Developments in Clay Science *Structure and Mineralogy of Clay Minerals*.
- Chaudhari, P. R., Ahire, D. V., Ahire, V. D., Chkravarty, M., & Maity, S. (2013). Soil bulk density as related to soil texture, organic matter content and available total nutrients of Coimbatore soil. *International Journal of Scientific and Research Publications*, 3(2), 1-8..
- Diario Oficial de la Federación (DOF) (2002). Norma Oficial Mexicana NOM-021-RECNAT-2000, que establece las especificaciones de fertilidad, salinidad y clasificación de suelos. Estudio, muestreo y análisis. Recuperado de <http://www.ordenjuridico.gob.mx/Documentos/Federal/wo69255.pdf>
- Ellis, Richard J. (2004). Artificial Soil Microcosms: A Tool for Studying Microbial Autecology under Controlled Conditions. *Journal of Microbiological Methods* 56(2): 287–90.
- Environmental Protection Agency (EPA). (2012). Ecological Effects Test Guidelines, OCSPP 850.3100. Earthworm Subchronic Toxicity Test. Officer of Chemical Safety and Pollution Prevention (7101) EPA 712-C016.
- Gan, H. Y., Schöning, I, Schall, P, Ammer, C, & Schrumpf, M. (2020). Soil Organic Matter Mineralization as Driven by Nutrient Stoichiometry in Soils Under Differently Managed Forest Stands. *Front. For. Glob. Change* 3:99. doi: 10.3389/ffgc.2020.00099
- Grand, Stephanie, Aurélie Rubin, Eric, P., Verrecchia, and Pascal, Vittoz. (2016). Variation in Soil Respiration across Soil and Vegetation Types in an Alpine Valley. *PLoS ONE* 11(9): 1–16.
- Guenet, B., Leloup, J., Hartmann, C., Barot, S., & Abbadie, L. (2011). A new protocol for an artificial soil to analyse soil microbiological processes. *Applied soil ecology*, 48(2), 243-246. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsoil.2011.04.002>.
- Guzmán Osorio, F. J. (2011). Escalamiento Industrial de la Técnica de Estabilización Químico-Biológica para la Remediación de Suelo Contaminado con Hidrocarburos. Tesis de Maestría en Ciencias Ambientales. División Académica de Ciencias Biológicas, Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, Tabasco.
- Keller, T. & Håkansson, I. 2010. Estimation of reference bulk density from soil particle size distribution and soil organic matter content. *Geoderma* 154: 398-406

- Krull, E. S., Baldock, J. A., Skjemstad, J. O. (2003). Importance of mechanisms and processes of the stabilisation of soil organic matter for modelling carbon turnover. *Functional Plant Biology* 30, 207-222.
- Lal, R. (2004). Soil carbon sequestration impacts on global climate change and food security. *Science* 304, 1623–1627.
- Lacasta, C., Benítez, M., Maire, N., y Meco, R. (2006). Efecto de la textura de suelo sobre diferentes parámetros bioquímicos. VII Congreso SEAE: Agricultura y Alimentación Ecológica: Trabajo 110.
- Pansu, Marc, and Jacques Gautheyrou. (2006). Handbook of Soil Analysis *Analysis of Extractable and Total Elements*.
- Pinot, R. H. (2000). Manual de Edafología. Ed. Computec. Chile.
- Porta, J., López-Acevedo, M., Poch, R. M. (2013). Edafología Uso y protección de suelos. 3ra edición. Mundi-Prensa. Madrid, España. 608 p.
- McCauley, A., Jones, C., & Jacobsen, J. (2017). Soil pH and organic matter. Nutrient management module, 8(2), 1-12.
- McGrath, J. M., J. Spargo, and C. J. Penn. (2014). Soil Fertility and Plant Nutrition. *Encyclopedia of Agriculture and Food Systems*. 166–84.
- Medina-Méndez, J., Volke-Haller, V. H., González-Ríos, J., Galvis-Spínola, A., Santiago-Cruz, M. J., & Cortés-Flores, J. L. (2006). Cambios en las propiedades físicas del suelo a través del tiempo en los sistemas de maíz bajo temporal y mango bajo riego en Luvisoles del Estado de Campeche. *Universidad y Ciencia*, 22(2), 175-189.
- Monsalve, O.I., J.S. Gutiérrez, and W.A. Cardona. (2017). Factores que intervienen en el proceso de mineralización de nitrógeno cuando son aplicadas enmiendas orgánicas al suelo. Una revisión. *Revista Colombiana de Ciencias. Hortícolas* 11(1), 200-209. Doi: 10.17584/rcch.2017v11i1.5663
- Mouhamad, R., Atiyah, A., Mohammad, R., and Iqbal, M. (2015). Decomposition of Organic Matter under Different Soil Textures. *Current Science Perspectives* 1(1): 22–25.
- Raich, J. W., & Tufekciogul, A. (2000). Vegetation and soil respiration: correlations and controls. *Biogeochemistry*, 48(1), 71-90.

- Ryan, Michael G., and Beverly E. Law. (2005). Interpreting, Measuring, and Modeling Soil Respiration. *Biogeochemistry* 73(1): 3–27.
- Saberi, Nima, Mohammad Aghababaei, Mojtaba Ostovar, and Hamid Mehrnahad. (2018). Simultaneous Removal of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon and Heavy Metals from an Artificial Clayey Soil by Enhanced Electrokinetic Method. *Journal of Environmental Management* 217: 897–905. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.03.125>.
- Salamanca, A., y Sadeghian, S. (2006). La densidad aparente y su relación con otras propiedades en suelos de la zona cafetera colombiana.
- Salgado-García, S., Palma-López, D.J., Castelán-Estrada, M., Lagunes-Espinoza, L.C. y Ortíz Laurel. H. (2013). Manual para muestreo de suelos, plantas y aguas e interpretación de análisis para la producción sostenible de alimentos. Colegio de Postgraduados-Campus Tabasco. H. Cárdenas, Tabasco, México. 101 p.
- Six, J., & Paustian, K. (2014). Aggregate-associated soil organic matter as an ecosystem property and a measurement tool. *Soil Biology and Biochemistry*, 68, A4-A9.
- Suuster, E., Ritz, C., Roostalu, H., Reintam E., Kõlli R. y Astover, A. (2011). *Soil bulk density pedotransfer functions of the humus horizon in arable soils. Geoderma* 163:74–82.
- Vašák, F., Černý, J., Buráňová, Š., Kulhánek, M., & Balík, J. (2015). Soil pH changes in long-term field experiments with different fertilizing systems. *Soil and Water Research*, 10(1), 19-23.
- Vásquez, J. R., Macías, F., & Menjivar, J. C. (2013). Respiración del suelo según su uso y su relación con algunas formas de carbono en el departamento del Magdalena, Colombia. *Bioagro*, 25(3), 175-180.
- Vera, Gabriel Sánchez, José J. Obrador Olan, David J. Palma-López, and Sergio Salgado García. (2003). Densidad Aparente En Un Vertisol Con Diferentes Agrosistemas. *Interciencia* 28(6): 347-351+311.
- von Lützw, M., Kögel-Knabner, I., Ekschmitt, K., Matzner, E., Guggenberger, G., Marschner, B., Flessa, H. (2006). Stabilization of organic matter in temperate soils: mechanisms and their relevance under different soil conditions - a review. *Europea Journal of Soil Science*, 57, 426-445.
- Wei, H., Guenet, B., Vicca, S., Nunan, N., Asard, H., AbdElgawad, H., ... & Janssens, I. A. (2014). High clay content accelerates the decomposition of fresh organic matter in artificial soils. *Soil*

Biology and Biochemistry, 77, 100-108. <http://dx.doi.org/10.1016/j.soilbio.2014.06.006>

Yáñez Díaz, M. I., Cantú Silva, I., González Rodríguez, H., Marmolejo Monsiváis, J. G., Jurado, E., & Gómez Meza, M. V. (2017). Respiración del suelo en cuatro sistemas de uso de la tierra. *Revista mexicana de ciencias forestales*, 8(42), 123-149.

Zavala-Cruz J., D.J. Palma-López, C.R. Fernández C., A. López C. y E. Shirma T. (2011). Degradación y conservación de suelos en la cuenca del Río Grijalva, Tabasco. Colegio de Postgraduados, Secretaría de Recursos Naturales y Protección Ambiental y PEMEX. Villahermosa, Tabasco. 90 p.

Zavala-Cruz J., Jiménez R. R., Palma-López D. J., Bautista Z. F., Gavi R. F. (2016). Paisajes geomorfológicos: base para el levantamiento de suelos en Tabasco, México. *Ecosistemas y Recursos Agropecuarios*, 3(8): 161-171.

Zhou, W., Han, G., Liu, M., Zeng, J., Liang, B., Liu, J., & Qu, R. (2020). Determining the Distribution and Interaction of Soil Organic Carbon, Nitrogen, pH and Texture in Soil Profiles: A Case Study in the Lancangjiang River Basin, Southwest China. *Forests*, 11(5), 532.

**CAPÍTULO IV. FERTILITY IMPACTS IN
CRUDE OIL-CONTAMINATED SOIL BASED
ON TYPE AND QUANTITY OF CLAY**

**EFFECTOS EN LA FERTILIDAD EN SUELOS
CONTAMINADOS POR PETRÓLEO EN
FUNCIÓN DEL TIPO Y LA CANTIDAD DE
ARCILLA**

CAPÍTULO IV. FERTILITY IMPACTS IN CRUDE OIL-CONTAMINATED SOIL BASED ON TYPE AND QUANTITY OF CLAY

Authors

Álvarez-Coronel, G., Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, División Académica de Ciencias Biológicas. Carretera Villahermosa-Cárdenas Km 0.5, Villahermosa, Tabasco, México. C.P. 86150, Tel y Fax 055-993-3-54-43-08. ing.alvarezcoronel@gmail.com

Domínguez-Rodríguez, V.I., Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, División Académica de Ciencias Biológicas. Carretera Villahermosa-Cárdenas Km 0.5, Villahermosa, Tabasco, México. C.P. 86150, Tel y Fax 055-993-3-54-43-08. tazvro@hotmail.com

Adams, R.H., Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, División Académica de Ciencias Biológicas. Carretera Villahermosa-Cárdenas Km 0.5, Villahermosa, Tabasco, México. C.P. 86150, Tel. y Fax 055-993-3-54-43-08. drrandocan@hotmail.com

Palma-López, D. J., Colegio de Postgraduados, Campus Tabasco, Periférico Carlos A. Molina s/n. AP 24, C.P: 86500, Cárdenas, Tabasco, México. Tel. 01-937-372-22-75. dapalma@colpos.mx

Zavala-Cruz, J., Colegio de Postgraduados, Campus Tabasco, Periférico Carlos A. Molina s/n. AP 24, C.P: 86500, Cárdenas, Tabasco, México. Tel. 01-937-372- 22-75. zavala_cruz@colpos.mx

Gaspar-Génico, José., A. Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, División Académica de Ciencias Biológicas. Carretera Villahermosa-Cárdenas Km 0.5, Villahermosa, Tabasco, México. C.P. 86150, Tel. y Fax 055-993-3-54-43-08. genico220@gmail.com

Corresponding Author

Domínguez-Rodríguez, V.I., Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, División Académica de Ciencias Biológicas. Carretera Villahermosa-Cárdenas Km 0.5, Villahermosa, Tabasco, México. C.P. 86150, Tel & Fax (+52) 993-3-54-43-08. tazvro@hotmail.com

ABSTRACT

Artificial-soil mixtures were prepared with 10-40% of either kaolinite or bentonite clay, plus *Sphagnum* moss, and clean sand. Mixtures were placed in plastic containers in the field, and let mature for six months (in a tropical climate). They were then contaminated with 3% of either light, medium or heavy crude oil, and let weather for another six months. Afterwards, compaction was

measured in the field, and core samples were taken for laboratory determinations. No correlation was found between soil density and compaction, and it appeared that some of the density determinations were unreliable due to interferences from the petroleum. Compaction was low (<0.5MPa) for smectite-based soil, but much higher (up to 1.24 MPa) in kaolinite-based soil, especially with higher clay levels contaminated with heavy crude. Water repellency for kaolinite-based soil was low to null (especially for 30 and 40% clay), but repellency for smectite-based soil was three orders of magnitude higher, in the severe to extreme range. However, it is uncertain if these laboratory determinations on smectite-based soils could be applied to the field. Regional, smectite-rich soils tend to be moist and low-lying in the landscape, unlikely to manifest water repellency, even during the dry season. Field capacity in smectite-based soil showed low impacts (reductions of 0-1% of moisture content with higher amounts of clay), but kaolinite-based soil showed considerable reduction, especially at 30% clay (being 15% less). The importance of these results for contamination of regional soils is discussed as well as recommendations for future research.

Key words: smectite, kaolinite, soil, oil contamination, fertility.

1. INTRODUCTION

Petroleum exploration, production, transport and transformation are among the economic activities that produce the most environmental impacts. The Mexican Ministry of Environment and Natural Resources (SEMARNAT 2012), reported 514 sites contaminated due to environmental emergencies for the 2008-2011 period, of which almost one-fifth were attributed to the oil industry. The nationalized petroleum company, Petróleos Mexicanos (PEMEX), reported that during the 2010-2018 period alone, there were 2,397 leaks and spills (PEMEX 2018), while in just one year, 2019, there were 1,092 spills, which represented about 50% compared to all of the previous eight years combined (PEMEX 2019). Crude oil spills in agricultural soils resulted in ecological and economic damages, affecting site vegetation, and reducing the capacity of the soil to produce crops and pasture (Méndez-Natera, 2007).

Alterations in the physical and chemical properties are one of the impacts caused by crude oil contamination in soil (Adams *et al.*, 2008a), which have been studied by various authors: Martínez and López (2001), Zavala (2005), Labud (2007), Kayaode *et al.* (2009), Marinescu *et al.* (2011), Abosede (2013), Oyem (2013), Wang (2013), Udonne and Onwuma (2014), Moses and Uwah (2015), and Ahmad *et al.* (2016).

Their conclusions were that bulk density, porosity (and possibly compaction), field capacity and sometimes salinity, are among the most common impacts to petroleum-contaminated soils. Furthermore, several authors have found that the soil-water-plant interaction, especially soil water repellency and field capacity, can be even more important, especially in sandy soils contaminated with heavy crude oil or very weathered oil (Roy *et al.* 2003; Adams *et al.* 2008b; Adams *et al.* 2016).

That the type and magnitude of changes to soil fertility parameters do not depend only on the concentration of crude oil spilled in the soil, but also the type of petroleum and especially, the quantity of clay in the soil was shown by Morales (2014). None-the-less, to date there has been no study to our knowledge that demonstrates systematically how the type and amount of clay in soil influence soil fertility parameters in petroleum-contaminated soils. In this context, Álvarez-Coronel *et al.* (2020) mentioned that there is a great deal of circumstantial evidence to support the idea that natural soils with elevated contents of high shrink-swell clays (smectites) suffer less impacts to soil fertility when contaminated with crude oil than do soils that have low contents of smectites or have other kinds of clays (such as kaolinites). They stressed the importance of two kinds of impacts: 1) reduced field capacity/formation of water repellency and 2) compaction. Furthermore, they emphasized the necessity to carry out a systematic study under controlled, experimental conditions to elucidate how the type and quantity of clay influences the soil-petroleum interaction and these kinds of potential impacts to soil fertility. This was the objective of the present study; the elaboration of artificial soil mixtures in which the amount and type of clay were modified methodically, contaminating with different types of crude oil, and subsequently evaluating impacts to soil fertility parameters.

This was specifically oriented towards those kinds of impacts most prevalent in weathered oil-contaminated soils, namely, water repellency/field capacity reduction and compaction. (Additionally, determinations were made as to toxicity and pasture production, but due to space limitations, these data will be presented in a separate article.) It was expected that the information generated in this study would provide a useful tool for decision makers at petroleum-contaminated sites, and help to prepare recovery strategies that truly restore soil fertility (not just reduce hydrocarbon concentrations). This study was carried out at the Remediation Laboratory at the Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, (Villahermosa, Tabasco, Mexico), and at a nearby field site in Jalupa (Tabasco, Mexico), from 2018 to 2020.

2.METHODOLOGY

Experimental design

This study was carried out using a factorial 2 x 4 x 3, completely random design, with three factors (clay type, clay percent and crude oil type) for each treatment (Fig. 1).

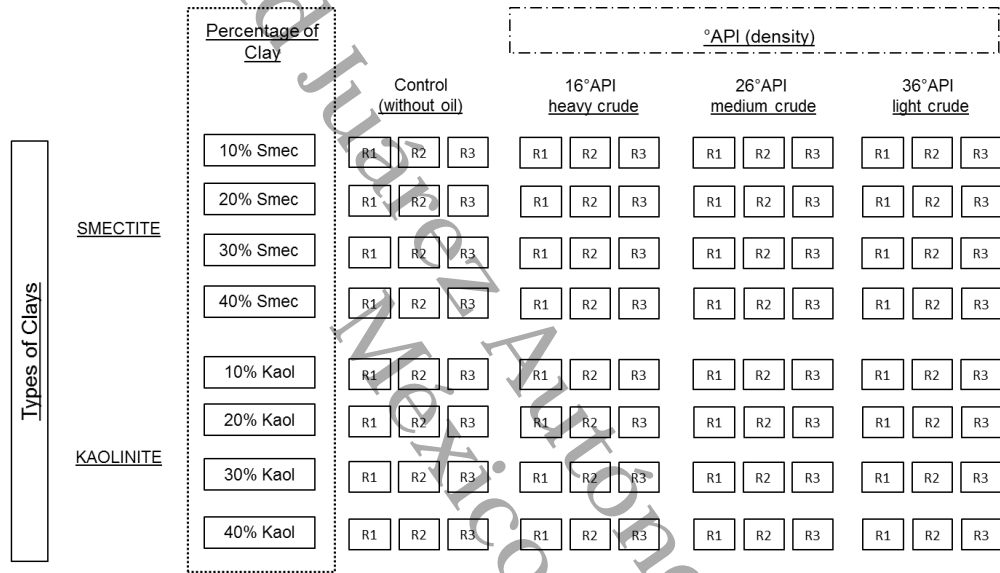


Figure 1. Field experimental design. °API refers to crude oil density in the American Petroleum Institute (API) degree scale.

Artificial soil mixtures were prepared using a modified OCSF 850.3100 method (EPA 2012): by applying either smectite clay (bentonite) or kaolinite, in proportions of 10, 20, 30 and 40% (w/w). These were contaminated with three types of crude oil according to their °API (approx. 18°, 26° and 36°) at a concentration of 30,000 mg/kg. Each treatment was carried out in triplicate. In addition, controls were made for each kind of mixture, but without added crude oil. In total, 96 experimental units were prepared, including controls.

Preparation of experimental units.

The experimental units were made from 19 L plastic buckets with perforations in the bottom, to permit soil processes such as water infiltration, gas interchange and capillary action. Due to the nature of the research, the organic material (OM) was maintained constant, and the amount of clay and sand was varied to make artificial soils in a systematic manner as shown below:

Smectite clay mixes

- 10% OM, **10% smectite clay**, 80% sand (3 replicates)
- 10% OM, **20% smectite clay**, 70% sand (3 replicates)
- 10% OM, **30% smectite clay**, 60% sand (3 replicates)
- 10% OM, **40% smectite clay**, 50% sand (3 replicates)

Kaolinite clay mixes

- 10% OM, **10% kaolinite clay**, 80% sand (3 replicates)
- 10% OM, **20% kaolinite clay**, 70% sand (3 replicates)
- 10% OM, **30% kaolinite clay**, 60% sand (3 replicates)
- 10% OM, **40% kaolinite clay**, 50% sand (3 replicates)

The materials used consisted of: 1) commercial peat (*Sphagnum* moss, Premier band), that was dried, ground and screened (>2mm); 2) kaolinite clay, a donation from “Minerales Javano S.C. del R.L. de C.V.”, a company dedicated to the production of crushed clay products, located in the municipality of Huayacocotla, Veracruz, that was screened (< 0.04 mm); 3) for smectite clay, commercial bentonite, screened to < 0.04 mm; and finally, 4) clean river sand, obtained from a materials bank on the Samaria River, in Ranchería Cumuapa 1ª Sección (18° 0'52.46" N; 93°7'12.15" E), that was dried and screened (< 0.2mm).

These were mixed in a small cement mixer, CIPSA brand, with a Kohler magnum 8 HP motor, and a maximum velocity of 2400 revolution per minute (RPM), and a bucket speed of 28-32 RPM. The materials (OM, clay, sand) were mixed for 20 min. at approx. 14-15 RPM until thoroughly homogenized, to obtain the artificial soil. Subsequently, 10 kg of mix was placed in each 19 L experimental unit. Finally, these were placed in open air conditions in the field in a 10 m x 20 m, introducing each experimental unit in a pre-excavated hole, 25 cm deep. This was done with the intention of creating as near natural conditions as possible. To prevent contamination of underlying soil, 10 cm of red clay was placed in the bottom of each hole prior to installing the experimental units.

Once the experimental units were prepared and installed, they were exposed to open air conditions for six months in humid tropical conditions, so that soil forming agents could initiate the transformation of the mixtures into a soil-like material (artificial soil), with partial organic matter mineralization and humification, as well as initiation of soil aggregate formation.

API gravity determination of crude oils.

API degrees were determined using the hydrometer method (ASTM-D 1298-85) with the following thermos-hydrometers from ICL calibration laboratories, Inc.: ASTM 54HL 29/41 °API (light), ASTM 53HL 19/31 °API (medium), and ASTM 52HH 9/21 °API (heavy).

Contamination of Experimental Units

After waiting six months for partial soil formation, the experimental units were contaminated with the crude oils, at a concentration of approx. 30,000 mg/Kg. This was done on a dry weight basis. The experimental units (19 L buckets with soil mixture) were recovered from the field, and individually, the oil to be added was weighed and manually mixed into the artificial soil in a large plastic tub until a homogenous consistency was observed. The contaminated mixture of each experimental unit was returned to its 19L, perforated bucket, and re-set into its hole in the field. The contaminated experimental units were left to weather in the field for an additional six months to simulate natural transformation processes of the oil, organic material and minerals on the soil surfaces.

Characterization of Contaminated Experimental Units

The following properties related to soil fertility were determined according to the Mexican norm NOM-021-RECNAT-2000: bulk density, solid density and porosity (DOF 2002). Water availability parameters (field capacity, water repellency severity and persistence) were determined using the MED (Molarity of Ethanol Drop) and WDPT (Water Drop Penetration Time) methods as per King (1981) as modified by Adams *et al.* 2008b. Additionally, compaction (a physical parameter) was measured by resistance to penetration according to norm ASAE S313.3 – Soil Cone Penetrometer, American Society of Agricultural and Biological Engineers (ASABE 2006).

Statistical evaluation of results

Pearson coefficients were used to correlate independent variables (type and amount of clay, °API) with response variables (repellency, field capacity, porosity, compaction). Likewise, non-parametric ANOVA (Kruskal-Wallis) evaluations were made to determine significant differences between treatments. For these analysis, Excel and Statgraphics were used.

3. RESULTS AND DISCUSSION

The results obtained for bulk density, solid density, and porosity, in both kaolinite and smectite artificial soil mixtures did not show relevant trends. However, the results can be found in the Supplementary Information section accompanying the article.

Compaction in kaolinite and smectite soil mixtures

Compaction results for kaolinite and smectite mixtures are shown in Fig. 2. With low quantities of clay (10%), the mixtures with smectite showed a little more compaction than the mixtures with kaolinite. In general, at higher levels of clay (20 - 40 %), there was considerably more compaction in the mixtures with kaolinite. This was especially notable with 30 and 40% clay, and tended to be more pronounced with medium crude oil and heavy crude oil. In these artificial soils, the compaction in the surface (7.6 cm = 3') was greater, while at depth (15.2 cm = 6') it was reduced.

All values measured after this initial weathering period (six months) were still low enough as to not affect some aspects of soil fertility, such as root penetration, water infiltration, gas exchange, etc. The highest level found was for 40% kaolinite contaminated with heavy crude oil in the surface (7.6 cm), registering 180 PSI = 1.24 MPa. This value is still low enough as to not affect plant development (> approx. 200 PSI = 1.38 MPa), according to USDA guidelines (Duiker 2002).

None-the-less, with a longer weathering period, including a few rainy season/dry season cycles, it is probable that this situation would become more acute. If the crude oil spilled was heavy but still fluid (approx. 12 – 16 °API), it could infiltrate the soil and cover soil surfaces. Upon weathering, the diagenesis products, would have partially oxidized functional groups, giving them greater agglomeration properties (Adams *et al.* 2008a). If this occurred in a kaolinite-rich soil, like the Acrisols, Ferralsols, Luvisols, Alisols, etc., found in the Pleistocene/Pliocene terraces in the southern Tabasco/northern Chiapas region, this could result in serious soil compaction, especially if there was an external compression factor present, such as overgrazing with bovine cattle. Thus, this contamination scenario could be problematic in the numerous oil fields with this geofom in the region, such as the Jujo, Girdaldas, Catedral, and Bacal oil fields, and many others (CNH 2014; Aulis García 2015; Palma-López *et al.* 2017). In this regard, it would be advisable in future research to extend both the weathering period for soil formation, as well as the weathering period post-contamination).

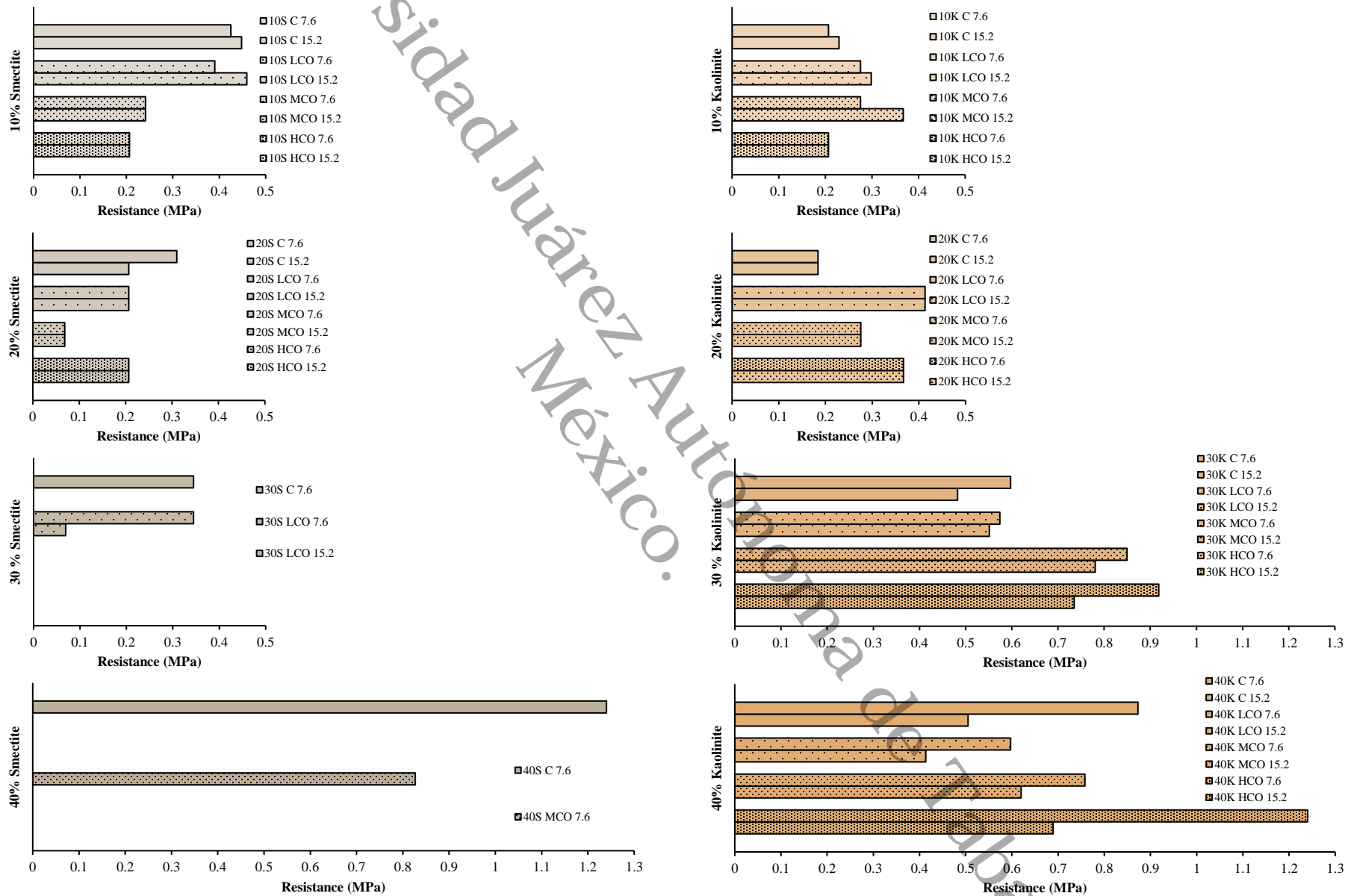


Figure 2. Comparison of resistance to compaction in kaolinite and smectite mixtures. C = Control, LCO = Light crude oil, MCO = Medium crude oil, HCO = Heavy crude oil. The numbers 7.6 and 15.2 refer to the depth that measurement was taken in cm (= 3" and 6"). Resistance values have been converted from PSI to MPa.

Water repellency severity (MED10)

Kaolinite-soil mixtures.

As shown in Fig. 3, there was a strong tendency to reduce water repellency severity with increasing amounts of clay, and to increase severity with heavier oil; light crude oil did not show any severity. In medium- and heavy crude oil-contaminated mixtures, with only 10% clay, there was severe repellency (3.33, 3.64 *M*), typical of sandy soils with low surface area. In comparison, with 40% clay, there was no water repellency in medium crude oil-contaminated soil and in heavy crude oil-contaminated soil the severity was low (only 0.79 *M*). Severity was consistently higher with heavy crude oil when compared to medium crude oil-contaminated soil. ANOVA tests showed significant differences ($P < 0.5$) between the controls and all other treatments.

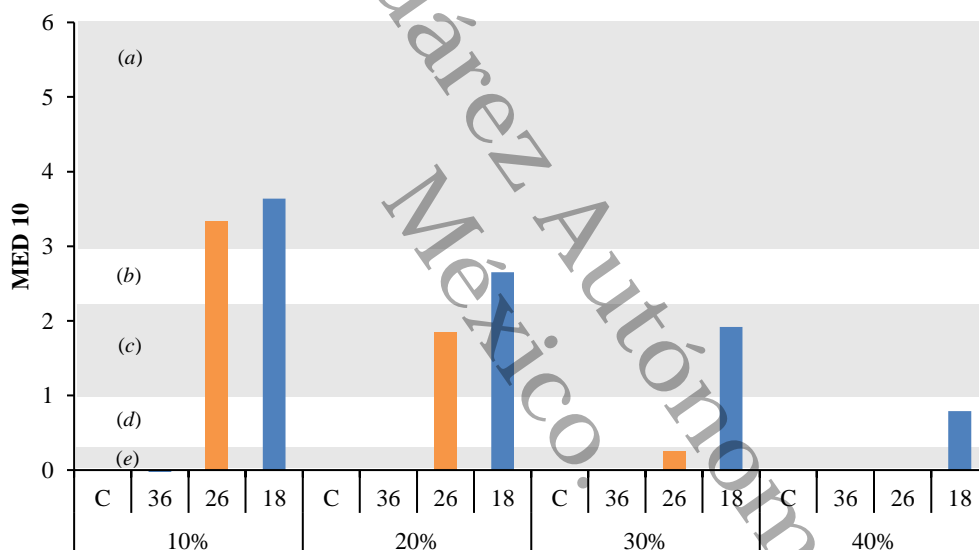


Figure 3. Water repellency severity (MED) in kaolinite mixtures. C = control (w/o oil added). The numbers under the columns refer to the °API. Percents at the bottom of each section refer to clay content. Letters in parentheses: (a) very severe, (b) severe, (c) moderate, (d) low, (e) not repellent.

From the bar graph of percent clay vs MED in samples with kaolinite (Fig. 3), a tendency was observed for linearity. This aspect of the data was explored in a separate diffusion graph for the results from medium and heavy crude (Fig. 4). The initial regressions were excellent ($R^2 = 0.99$) and indicated the possibility of a common origin. The regression for the data from heavy crude was slightly modified by using the same intersection as that for the regression for medium crude (from 4.57 *M* to 4.89 *M*), which resulted in a negligible change to the variation coefficient (no change up to six decimals). It was decided to make this slight modification in the regression for heavy crude since this data set was a little more robust, and benefited from four data points, vs three for the

medium crude. This modification resulted in two regression equations which only varied with respect to the first coefficient (A): $MED = A * (\% \text{ clay}) + 4.89$.

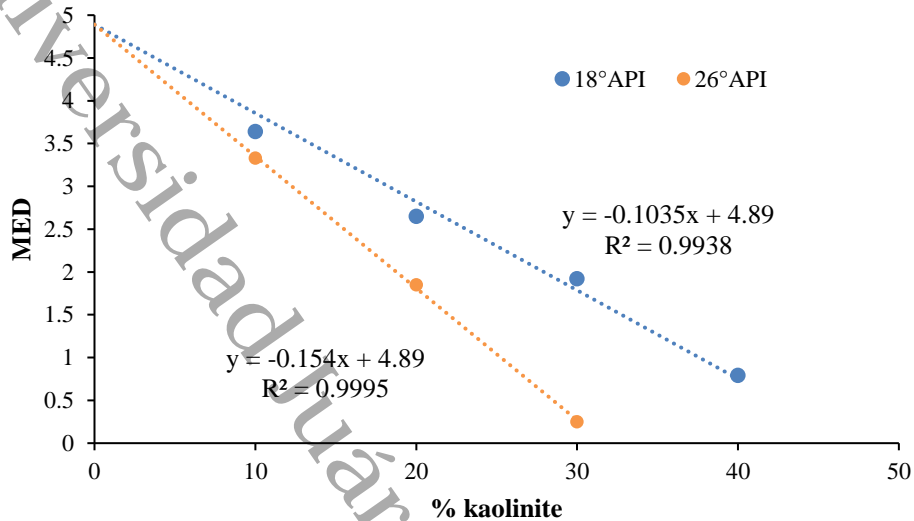


Figure 4. Regression analysis of percent clay vs MED for kaolinite mixtures contaminated with medium and heavy crude oil.

Using this function, the relationship between the value of coefficient A as a function of °API of the oil was made (Coef A = $(-0.0068) * (°API) - 0.0212$, see Supplementary Information). This was incorporated into a two-step process, in which first, the coefficient A was determined according to the °API of the oil, and then the coefficient A value was used to calculate the MED value as function of the percent clay. The correlation between the calculated MED values vs. observed values was excellent ($R^2=0.9953$), with a multiplier value very close to 1 (1.0035), and without a residual (Fig.5).

It is worth mentioning that one of the outcomes of this exercise was the finding that, at least in terms of water repellency severity (how much surfactant is needed to overcome the repellency), the initial values for both medium and heavy crude were basically equivalent. However, with medium crude, the addition of kaolinite clay was more effective in reducing the severity, on the order of more than 50%. Thus, heavy oil was much more damaging to soil fertility, and harder to overcome. Light crude did not affect water repellency severity for soil mixtures with kaolinite.

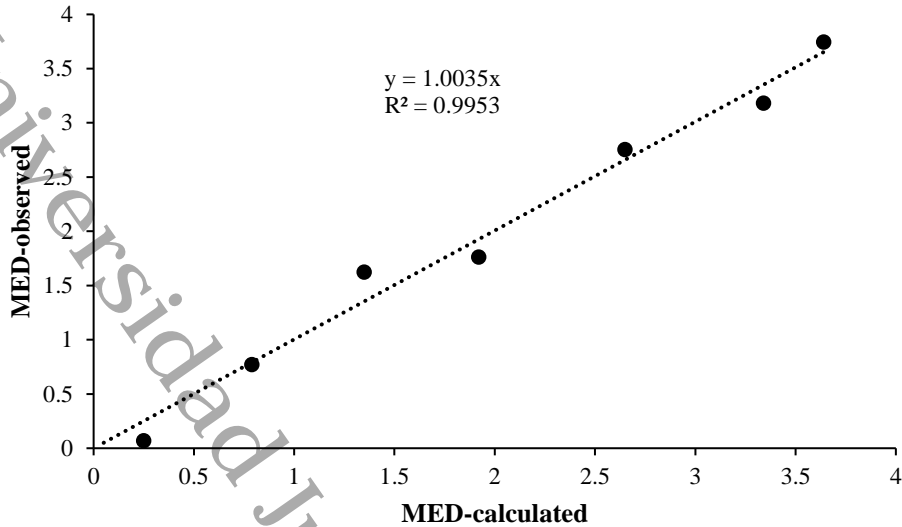


Figure 5. Correlation of MED-calculated vs MED-observed.

The other clear tendency is how increasing clay content mitigates water repellency. In the mixtures with only 10% clay, similar to sandy soils, the low surface area is quickly saturated by the oil and very severe persistence was observed, similar as that found by Adams *et al.* (2008b) for a local sandy soil (Arenosol), whereas with 40 % clay the severity was low or null, similar as that found by Adams *et al.* (2008b) and Marín-García *et al.* (2015) for a local clayey soils (Vertisol and Gleysol).

It is also important to point out that this type of clay (kaolinite) has especially useful properties for mitigating water repellency. When moistened, it disperses well and covers many surfaces of larger, more water-repellent minerals (mostly sand). Having a relatively low surface charge, it tends not to cling to itself as much as smectites, and upon drying, tends not to clump to itself as much. This effectively covers more water-repellent surface area (of sands) with low-repellency clay (kaolinite), thus mitigating water repellency. For this reason, it is preferred as a mitigating agent in naturally water-repellent soils (Ward and Oades 1993; Mckissock *et al.* 2000).

Water repellency persistence (WDPT)

Kaolinite soil mixtures.

Data for water repellency persistence are shown in Fig. 6 on a logarithmic scale ($\log(s)$), due the great disparity in persistence times, that varied several orders of magnitude. As seen with the severity data, strong tendencies were observed related to the kind of oil and amount of clay in the mixtures.

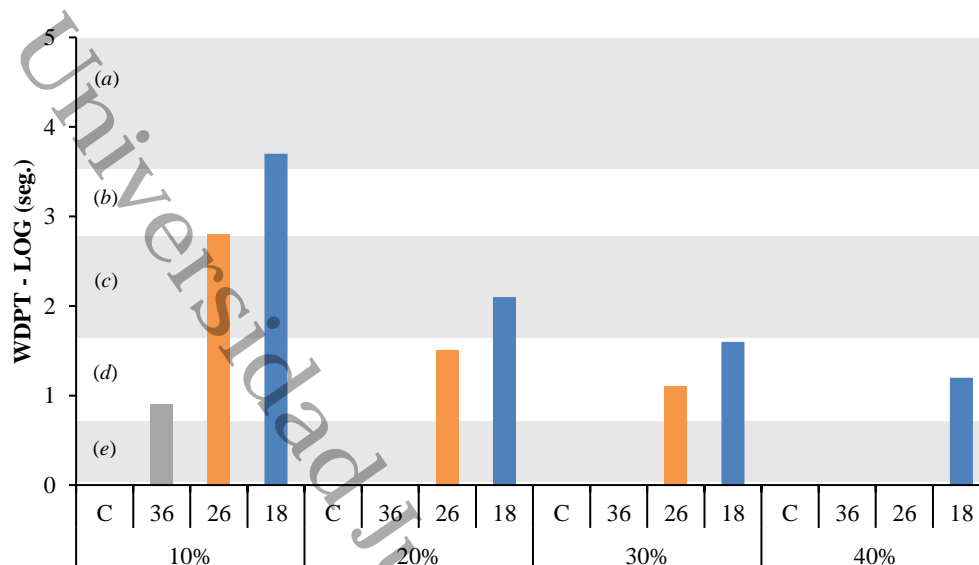


Figure 6. Persistence of repellency (WDPT) in mixtures with kaolinite. C = control (w/o oil added). The numbers under the columns refer to the °API. Percents at the bottom of each section refer to clay content. Letters in parentheses: (a) extreme, (b) severe, (c) strong, (d) slight, (e) not repellent.

Persistence was consistently greater with heavier oil and less with greater clay content, ranging from a high of $10^{3.7}$ seconds (extremely persistent) for the mixture contaminated with heavy crude oil and only containing 10% clay, to not persistent in mixtures with 40% clay and contaminated with light or medium crude oil. ANOVA analysis showed statistical differences ($P < 0.5$) between controls and contaminated soils with 10, 20 and 30% kaolinite. Regression analysis of the log (WDPT) values for 18°API and 26°API oils, indicated similar, potential functions with a convergence point at ~0.075 % clay and a theoretical log (WDPT) value of 180.44 (Fig. 7).

This value was included in the data package for model calibration for all three sets of data (18°API, 26°API and 36°API), allowing for an additional data point for the light crude oil. Using the additional data point, potential regressions were run and the values for both coefficients in the regression equations were registered. Using a method similar to that of Marin-García *et al.* (2015) the coefficients were graphed with respect to the °API to obtain empirical (polynomic, second order) functions that could be used to determine the value of each coefficient according to the °API of the crude oil (see Supplemental Information). Subsequently, the values of all data parameters (°API, % clay) were entered into the formula in a two-step process: first to calculate the coefficients A and B of the potential functions for % clay vs. log (WDPT), and then, using these coefficients and the amount of clay in the treatments, the values for log (WDPT) were calculated (see Supplemental Information).

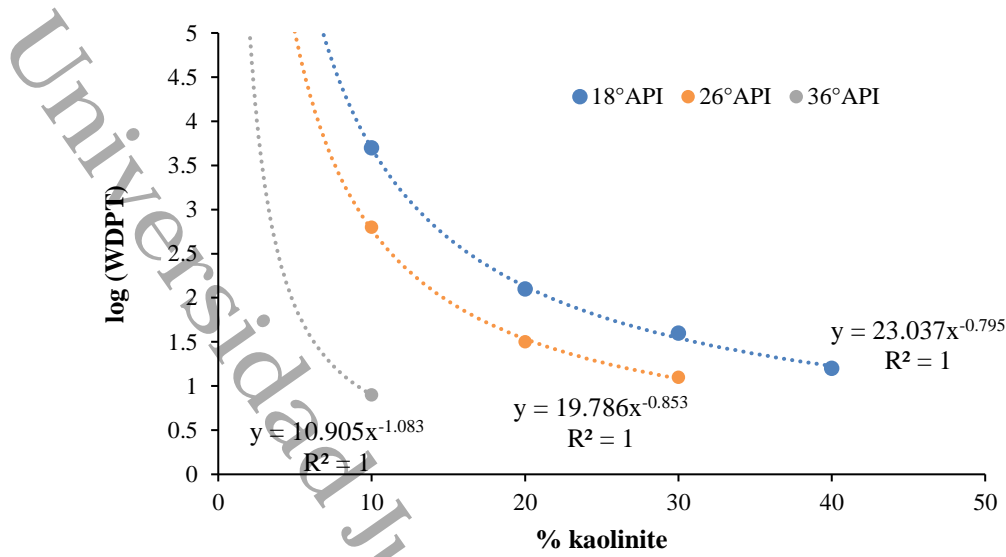


Figure 7. Regression analysis of log (WDPT) values vs % kaolinite.

The calculated values were compared to the observed values, giving a lineal correlation of $R^2 = 0.9997$, with a multiplier of very nearly 1, (1.0024), and without a residual (Fig. 8). It is necessary to mention that values of $\log (WDPT) < 1$, were not included in the calculations, as these are very difficult to measure with precision ($WDPT < 10$ seconds), and were not recorded with the original data.

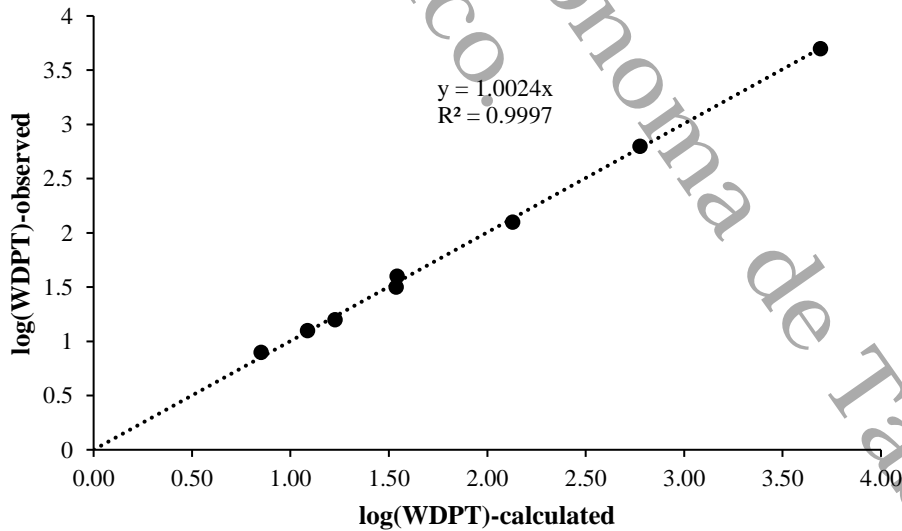


Figure 8. Correlation of log (WDPT)-calculated vs log (WDPT)-observed.

Another finding from this modeling, and the coefficients from the percent clay vs log (WDPT) functions, was that the heavy crude gave the overall highest value for repellency persistence and was more difficult to reduce with the addition of clay, while the light crude gave the overall lowest value, being much easier to alleviate with the addition of clay. The multipliers of the potential functions (regression equations) for the different crude oils were 23.037, 19.786 and 10.905 for the heavy, medium and light crude oils, respectively (= log (WDPT) at 1% clay, being much higher for the heavy crude). Likewise, the exponent coefficients were -0.795, -0.853 and -1.083 for these same oils (being more negative - greater reduction in water repellency - for the light crude oil).

Unfortunately, for the smectite artificial soil mixtures the water repellency was irregular and much greater, and it was not able to be analyzed by these modeling methods.

Water repellency severity (MED)

Smectite soil mixtures.

The results for severity in smectite soil mixtures is presented in Fig. 9. One of the most notable differences from the data for kaolinite soil mixtures is the magnitude of the response. In the kaolinite mixtures the highest values were in the 3.3 – 3.6 *M* range, whereas in the smectite soil mixtures the maximum values were in the 4.8 – 5.4 *M* range. This is congruent with observations by other researchers (Ward and Oades 1993; Mckissock *et al.* 2000, 2002,), on the greater effectiveness of kaolinite clay over smectite clays in the mitigation of soil water repellency. As mentioned previously, although both kaolinite and smectites disperse well when wet (thereby covering water-repellent sandy particles in the soil), upon drying, the surface charge of smectites causes them to clump together more, exposing some of the water-repellent, sandy surfaces.

As with the kaolinite mixtures, there was a tendency to reduce the severity with greater clay content, but only up to 30% clay. Helwlke and Gozdowshi (2020) also found high water repellency, especially with sandy soil. However, in the present study, upon increasing the smectite content to 40%, instead of decreasing water repellency, it increased. This is also congruent with the previously established conceptual model of smectite behavior in water repellent soils. The possible explanation is that from 10 to 30% clay, the addition of more fine-grained particles to the soil mixtures increased total surface area available to interact with water, also covering some sandy water-repellent surfaces, and thus reducing the water repellency. But after adding 40% clay, this effect was partially reversed as the clay particles had a greater tendency to clump together instead of remaining dispersed and covering the water-repellent sandy soil particles.

As with the kaolinite soil mixtures, there was a consistent tendency for more water repellency with ever heavier crude oil, with a small exception for 30% clay. At this clay content the severity measured was slightly higher for medium crude oil (3.45 *M*) than for heavy crude (3.36 *M*), but this was not statistically different.

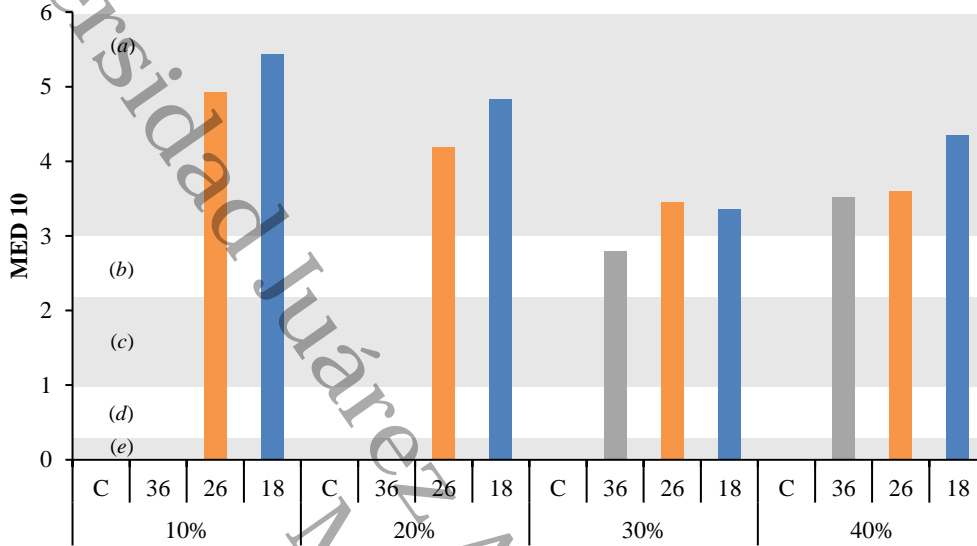


Figure 9. Water repellency severity (MED) in smectite mixtures. C = control (w/o oil added). The numbers under the columns refer to the °API. Percents at the bottom of each section refer to clay content. Letters in parentheses: (a) very severe, (b) severe, (c) moderate, (d) low, (e) not repellent.

It is also notable that with the smectite artificial soil mixtures, in contrast to the results from kaolinite artificial soil mixtures, severity was found for light crude oil-contaminated soils. This was first noticed in the mixture with 30% kaolinite and increased with 40% kaolinite. Thus, it is probable that some clay clumping was already present at 30% clay, but it may have been minimal at 20% clay or less.

None-the-less, even though severe and very severe water repellency was observed in contaminated soils with high (30, 40%) clay content in the laboratory, this may not be representative of actual field conditions in the tropical monsoon climate of the study area. As shown by Marín-García *et al.* (2015), working with a local smectite-rich Vertisol, comparing the critical moisture content (water content at which water repellency just begins to become slight) *vs in situ* moisture content during the driest part of the year, the field conditions never became dry enough to actually produce water repellency. This condition was also observed by Guzmán-Osorio *et al.* (2014) in a field-scale test to remediate bentonite-rich, hydrocarbon-contaminated wastes (drilling cuttings/fluids with sandy backfill).

Water repellency persistence (WDPT)

Smectite soil mixtures.

The same general trends found for severity were also present for persistence in smectite artificial soil mixtures (Fig. 10). The only appreciable differences were with the relative magnitude of persistence between different crude oil types in the 30 and 40% clay mixtures. However, it must be stated that the method used for WDPT determination is based on an extrapolation of the data (Adams et al. 2008b), and therefore tend to be less precise than the MED determination, which is based on an interpolation of the data. Additionally, these differences (between the kinds of crude oil used) were not statistically significant ($P < 0.05$), neither for 30% clay, nor for 40% clay. Therefore, it is probable that the same general processes of clay-clay and clay-sand interaction occurred as already mentioned for the severity data.

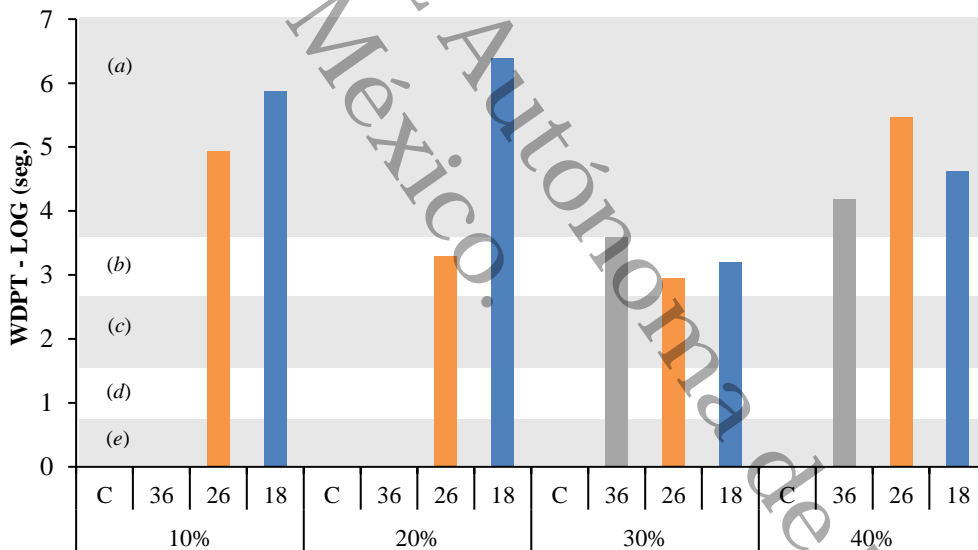


Figure 10. Water repellency severity (WDPT) in smectite mixtures. C = control (w/o oil added). The numbers under the columns refer to the °API. Percents at the bottom of each section refer to clay content. Letters in parentheses: (a) extreme, (b) severe, (c) strong, (d) slight, (e) not repellent.

This could have been related to the intrinsic properties of this kind of clay (2:1). Lichner *et al.* (2006) evaluated the mitigation of water repellency in sandy soils with elevated WDPT values by applying kaolinite and montmorillonite. They observed that the kaolinite clay was more effective in reducing water repellency persistence (WDPT) than montmorillonite. These authors mention that 2:1 clays, such as montmorillonite (or bentonite, as in the present study), with high superficial

charge, tend to flocculate together in sandy soils. Their conclusion was that the effectiveness of water repellency mitigation using kaolinite was the result of the high adhesion forces between water and clay mineral surfaces, and the capacity of kaolinite to disperse well and cover sandy, water-repellent particles in the soil. Whereas in the case of montmorillonite, its lesser affinity for water can cause displacement of the water molecules from mineral surfaces due to the presence of amphiphilic organic molecules in the soil (naturally derived, or as in this case from petroleum hydrocarbons), which increases water repellency. It is probable that this effect may have started in the present study at 30% smectite and increased upon adding 40% smectite.

Likewise, McKissock *et al.* (2000 and 2002) evaluated the influence of kaolinite and smectite on the reduction of WDPT values in highly water-repellent sandy soils. They found that the most effective clay was kaolinite. This effectiveness was related to the layer charge of these kinds of clay. The clay with the lower layer charge (kaolinite) was much more effective in reducing water repellency persistence (WDPT).

Similarly, Ward and Oades (1993) demonstrated that even after drying, a mixture of kaolinite and water-repellent sand, the kaolin crystals remained dispersed, covering the sand grains, and thus, the water-repellent surfaces in the soil mixture. However, a mixture with montmorillonite and water-repellent sand, once dry, the clay tended to form self-adhering aggregates, thus leaving exposed part of the hydrophobic sandy surfaces. This was observed even though initially the clay-sand mixture was wetted and the clays appeared dispersed.

All of these studies suggest that even though, when wet, both kinds of clay disperse well, but upon drying the clays with the higher layer charge (smectites) self-associate more, leaving water-repellent sandy surfaces in the soil exposed. But the clay with lower layer charge (kaolinite) remains well dispersed upon drying, covering more water-repellent sandy surfaces in the soil, and in effect, resulting in greater mitigation of water repellency in soil.

None-the-less, as mentioned with respect to water repellency severity, these results, obtained in the laboratory, may not be representative of actual field conditions in the tropical monsoon climate of the study area. It is probable that due to the high precipitation, and low-lying areas where smectite-rich clays are encountered in the field regionally, (flood plains and marshy areas), that even during the driest time of the year, the *in situ* moisture content remains above the critical moisture content, and water repellency is not manifested. Possible exceptions could be some heavily crude oil-contaminated alluvial soils with lower clay contents in slightly higher areas

(possibly some river-levee Fluvisols), that might experience some water repellency in the driest part of the year (local dry season – especially April-May).

Field capacity (FC)

In smectite-soil mixtures, there was a tendency in uncontaminated soil to increase field capacity (FC) with greater amounts of clay, up to 30% clay, after which there was no statistical difference (30% clay vs 40% clay, $P < 0.05$) (Fig. 11). This is reasonable considering that more fine-grained, high-surface area material was added to the mixtures. Likewise, from 10 to 30 % smectite, the impacts to field capacity from hydrocarbon contamination were continually less, from an absolute reduction of about 2-4% with 10% smectite, to 2% with 20% smectite, to 0-1% with 30 and 40% smectite. It appears that the higher clay content was truly effective in mitigating FC impacts in crude oil contaminated soil (although sandy soil was affected).

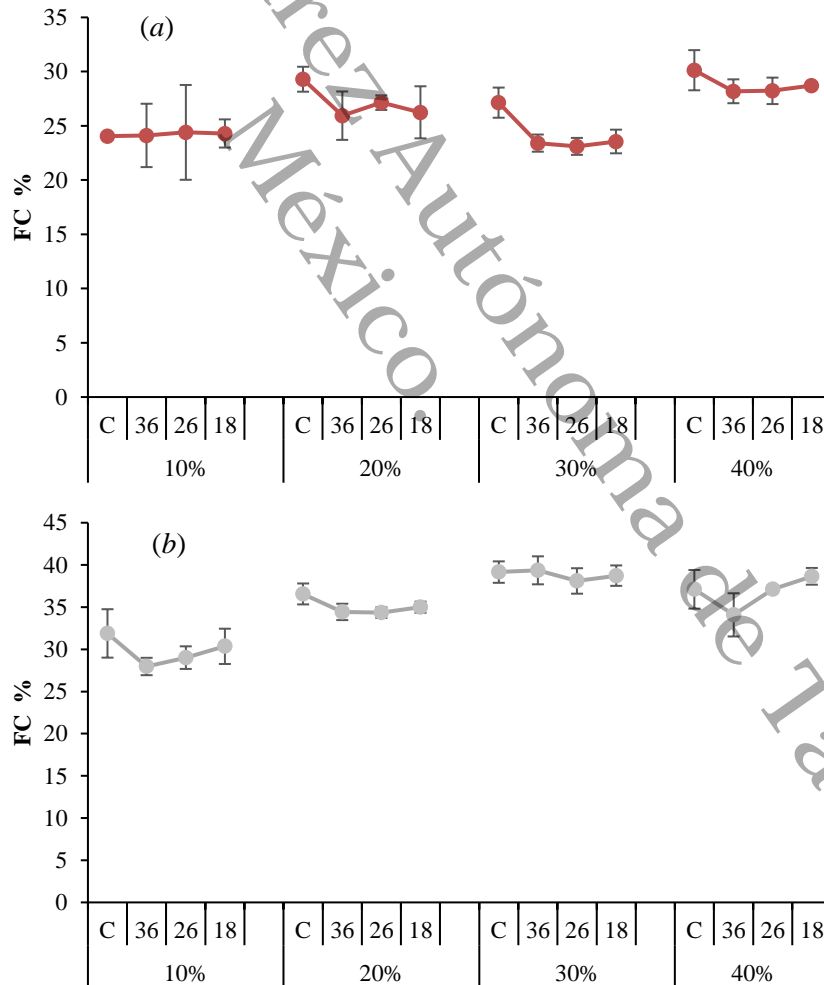


Figure 11. Field capacity in artificial soils. a) With kaolinite, b) With smectite. C= Control (w/o oil added). Numbers on the x-axis refer to the °API. Percents at the bottom of each section refer to clay content.

This is congruent with observations by other authors (Minasny *et al.* 1999; Iqbal *et al.* 2005; Rab *et al.* 2009) that indicate much higher field capacity in clay rich soils (due to much greater surface area) than in sandy soils (Minasny *et al.* 1999; Adams *et al.* 2008b; Rab *et al.* 2011). There was also a tendency for impacts to FC to be more pronounced with light crude, somewhat less with medium crude, and even less with heavy crude, being especially notable in mixtures with 10, 20 and 40% clay. This goes against the observations of other researchers, who found generally, greater impacts to the water-soil interaction with heavier crude and weathered oils (Martínez and López 2001; Adams *et al.* 2008a; Marin-García *et al.* 2015).

One possible explanation could be a result of the fluidity of the crude oils. Although heavier oils have greater amounts of polar functional groups and tend to cause more compaction (see section 3.1 of this report, also Martínez and López 2001; Torres *et al.* 2007; Adams *et al.* 2008a; Oluremi *et al.* 2015; Rajabi and Sharifipour 2018) and more water-repellency (see section 3.2, 3.3, 3.4. y 3.5 of this report, and also Roy *et al.* 1998; Adams *et al.* 2008a; Wei and Li 2018), they are also more viscous and permeate soils less. It is possible that the greater fluidity of medium crude and especially mixtures, especially mesopores and micropores, although further study is necessary to confirm this. In this regard, it would be advisable in future research to extend both the weathering period for soil formation, as well as the weathering period post-contamination.

In any case, the data suggest that it is very improbable that smectite-rich soils will suffer from reduced FC upon contamination with crude oil, at least up to the experimental concentration used (3%). None-the-less, the data did indicate the possibility of sandy soils in the region (Arenosols) having reduced FC by crude oil contamination, especially light crude oil. Likewise, some of the sandier Fluvisols, in higher river levees may be impacted during the driest part of the year.

For kaolinite artificial soil mixtures, the situation was somewhat different (Fig. 11). Like smectite artificial soils, with kaolinite there was a tendency to increase FC with greater amounts of clay in uncontaminated soil (but this was not outright). There was also a general tendency to have much less FC than in the smectite artificial soil mixtures. The absolute impacts to FC in the presence of crude oil were 0% with 10% kaolinite, 3% with 20% kaolinite, 3-4% with 30 kaolinite, and 2% with 40% kaolinite.

The uncontaminated soil samples with 30% kaolinite had a slightly lower FC than with 20% clay. Although these differences were not statistically significant, this tendency was consistently repeated when comparing the oil-contaminated samples for 20 vs. 30% clay, making this difference more probable, but simply not robust enough to confirm it statistically with the number of

experimental units used in the study. Even so, the cause of this reduction in FC for uncontaminated soil with 30 % kaolinite (vs. 20 % kaolinite) is uncertain.

In contrast to the data from smectite artificial soils, the data from kaolinite artificial soils showed basically no affects to FC at 10% clay, but much greater impacts at higher amounts of clay, especially at 20 and 30% clay. With 30% kaolinite, the reduction in FC from crude oil contamination was about 15% (relative), and this could be important in hilly areas during the dry season. At 40% clay this difference was still notable, but less, and not statistically significant with the number of replicates used in the study. As with smectite-based artificial soil, there was a tendency (however in this case much less), for the impact to FC to be greater with medium and lighter crude oils. Thus, fluidity issues may also have been important.

One additional explanation for the patterns found in the FC data for these kaolinite-based artificial soils may have to do with compaction, which was found to be much more prominent in kaolinite artificial soils than with smectite artificial soils (section 4). To study this in greater detail, a comparison between the field capacity and compaction is shown in Fig. 12. For this purpose, compaction data from the 15.2 cm depth (6') was used since it was likely mostly free of surface effects and more comparable to the field capacity data, that were obtained from complete soil cores.

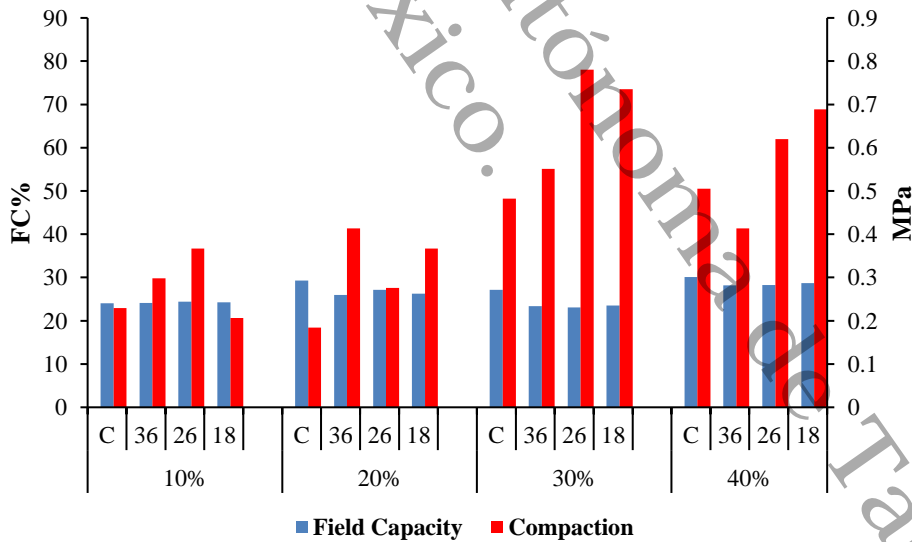


Figure 12. Relationship between compaction vs. field capacity in kaolinite soil mixtures. Compaction data are from 15.2 cm depth. C = control (w/o oil added). The numbers under the columns refer to the °API. Percents at the bottom of each section refer to clay content.

As seen in this figure, for kaolinite artificial soil mixtures, there was more compaction with 30% kaolinite vs. 40 % kaolinite. It is possible that with 30% of kaolinite, the compatibility of this non-shrink swell clay causes this effect. Upon augmenting the clay (40%), enough may have been added to mitigate this effect somewhat, in that clay, even kaolinite, is less dense than sand (less compaction, and therefore, less loss of field capacity).

Also, from this figure, it was very apparent that at 30 and 40% kaolinite, there was an inverse relationship between compaction and FC, (more compaction allows for less mineral surface-water interaction). Also, there was a clear tendency for greater compaction with heavier crude oil, and less FC, although it was somewhat less pronounced at 40% kaolinite.

At 20% kaolinite, there was more compaction with light and heavy crude oil than with medium crude oil, so in addition to sticky polar groups increasing compaction, the fluidity of the light crude oil also appears to have played a role, covering more surface area (maybe even entering into mesopores and micropores), and thus increasing compaction more, reducing field capacity more. At this amount of kaolinite, the relationship between compaction and FC was nearly perfect, showing a potential function regression with a variation coefficient of $R^2 = 0.9815$.

With 30% kaolinite, the potential function had an $R^2 = 0.5946$, with one outlier (light crude). When this outlier was removed, the correlation was perfect ($R^2 = 1$). Likewise, with 40% kaolinite, the potential function had an outlier (also light crude), but a low variation coefficient ($R^2 = 0.0013$). When the outlier was removed, the variation coefficient was somewhat improved ($R^2 = 0.6833$), but still was not high, probably indicating a multifactorial cause of loss in field capacity at this clay concentration. In both cases, (with 30 and 40% kaolinite) the lighter crude presented both less compaction but also less FC than the rest of the data set. It is possible that at these higher clay levels, the light crude oil had less effect on compaction (to be expected, as it has less polar compounds) but still had a high impact on FC due to the fluidity of this oil and the intrusion into smaller pores (mesopores and/or micropores).

In contrast to the higher concentrations of kaolinite, basically no tendency was observed for a relationship between compaction and FC at only 10% clay, as there were almost no changes in FC. It is probable that at this low concentration of clay, most FC was due to the organic material added. It would appear that if sandy soils with a small, but mostly kaolinite clay fraction was found in the region, it would not be much affected in terms of FC due to crude oil contamination at the level used in this study (3%). However, it seems likely that regional soils rich in kaolinite (from hilly

areas – Pleistocene/Pliocene terraces), such as Acrisols, Alisols, Ferralsols etc., would be badly affected from a decrease in FC, especially during the dry season.

The role that water repellency plays on field capacity was also explored, in a series of correlations between these factors for both smectite- and kaolinite-based artificial soils. Light crude oil was not included in these comparisons as it showed null or low water repellency, especially in kaolinite artificial soil mixtures. Likewise, the 40% clay results were not included for most of these analyses, due to potential clumping effects, especially for smectites, and irregular data.

For kaolinite-based artificial soil contaminated with heavy crude oil, the linear correlations for both persistence vs. FC and severity vs. FC were poor ($R^2 = 0.2625$ and 0.4265 , respectively). However, it was observed that in both of these functions, there was an outlier at 30% kaolinite, possibly due to compaction, as discussed previously. When this outlier was removed from the data set, the correlations were very good, being $R^2 = 0.9489$ and 0.9887 for persistence vs. FC and severity vs. FC, respectively. In both of these functions, greater water repellency was related to less FC. For the kaolinite artificial soil mixtures contaminated with medium crude oil no correlation was found. The variation coefficients for these functions were $R^2 = 0.0005$ and 0.1158 , respectively. It appears that with the heavy oil and the higher repellency, this was a factor in FC, whereas in mixtures contaminated with medium and light crude oil, the repellency was much less, and other factors were more important to FC.

For smectite-based artificial soils, no relationship was found for the heavy crude oil-contaminated soil with respect to the persistence vs. FC ($R^2 = 0.5504$). This is likely due to the very high and irregular values of the persistence measurement in the smectite-based mixtures. However, with the same heavy crude oil-contaminated, smectite-based soil mixtures, the severity vs. FC correlation was good ($R^2 = 0.9125$) showing lower FC with greater water repellency. Likewise, for the medium crude oil-contaminated soil mixtures, both persistence and severity were correlated to FC, presenting variation coefficients of $R^2 = 0.9320$ and 0.9902 , respectively. Thus, in smectite-based soils, there is a strong possibility that water repellency and FC are inversely related, at least when contaminated with medium and heavy crude oils at the concentrations used in this study (3%).

Overall interpretation of data in the context of regional soil contamination with crude oil.

As seen in this study, crude oil-contaminated artificial soils based on kaolinite and smectite clays behaved very differently with respect to several factors including clay content, crude oil type, and the fertility parameter measured. As seen from the compaction data, smectite-based artificial soils were little impacted, by any type of crude oil, at least at the petroleum concentration studied. This

concentration was even a little on the high side for many recently contaminated sites regionally, even if not for some of the very contaminated legacy sites (Adams 1999; Rivera-Cruz *et al.* 2002; Rivera-Cruz and Trujillo-Narcia 2004; Adams *et al.* 2008b; Guzmán-Osorio and Adams 2014; Dominguez-Rodríguez *et al.* 2020). However, there was a clear tendency for kaolinite-based artificial soils to suffer from compaction, especially at the surface, with higher clay contents and with heavy crude oil. During the weathering period of this study (six months), even the highest levels of compaction were not yet at levels that would imply negative impacts to crops or pastures (according to Duiker 2002). None-the-less, it is probable that with more chemical and biological weathering of the oil, and especially after more wetting and drying cycles (from the rainy and dry seasons in the tropical monsoon climate of the study area), the compaction could become problematical. This would be especially so if there was an external compacting force, for example putting to many head of bovine cattle in a pasture (which is not uncommon in this region). Many of the oil fields are in this region that are located on kaolinite-rich soils are in hilly Pleistocene/Pliocene terraces and could be subjected to this kind of impact. Common examples regionally are Acrisols and Alisols, as well as some Ferralsols and Plintosols (Palma-López *et al.* 2017). In these kinds of sites, it could be important to direct remediation efforts more at reducing compaction (that could be achieved economically with soil conditioners and vegetation), than at reducing the hydrocarbon levels to very low levels, which would most likely require high remediation costs, or very long remediation programs.

With respect to water repellency, the situation was somewhat reversed. Kaolinite-based artificial soils had relatively lower water repellency (both in terms of severity and persistence) than smectite-based artificial soils. For the mixtures with 40% kaolinite, no water repellency was observed for light or medium crude oils, and for heavy crude it was only slight, at least at the concentration used in the study. Thus, it is very unlikely that these soils from Pleistocene/Pliocene terraces (which clay contents around 30% and some exceed 50% (Palma-López *et al.* 2007; Zavala-Cruz *et al.* 2016), would suffer from water repellency.

With the smectite-based artificial soils, significant water repellency was found, with severity being rated as severe to very severe and persistence as severe to extreme, even at the lowest levels measured, for 30 and 40% smectite. In soils with less smectite (10 -20%), water repellency was even higher, all mixtures contaminated with medium and heavy crude showing severity in the severe to very severe range and persistence in the severe to extreme range. The regional soils that commonly have smectites are mostly alluviums from active or inactive fluvial-deltaic plains and some palustrine flood plains, typically Fluvisols, Vertisols and Gleysols (Zavala-Cruz *et al.* 2016).

Among these, the Vertisols and Gleysols are typically low-lying enough that even in the driest part of the year, (in the tropical monsoon climate of the study area), there is enough moisture to avoid the onset of water repellency (Guzmán-Osorio and Adams 2014; Marín-García *et al.* 2015).

However, there may be some Fluvisols, especially from alluviums near large rivers (with high, natural levees), that have lower quantities of smectite clays, are much higher in the landscape, that could suffer from water repellency during the height of the dry season. The confirmation of such sites is yet to be shown, but many of the oil fields near the Samaria river could be affected (Adams *et al.* 2002; Domínguez-Rodríguez *et al.* 2020). It is also very likely that soils with very low amounts of smectite clay would also suffer from water repellency, such as the Arenosols in the sandy coastal fringe (Palma-López *et al.* 2017), as was demonstrated by Adams *et al.* (2008b) and Domínguez-Rodríguez and Adams (2011). For these kinds of soils, remediation strategies directed at overcoming water repellency (with organic conditioners and possibly alkaline desorption, Adams *et al.* 2016), would be recommended, more than focusing on reducing the overall hydrocarbon concentration.

Conversely, smectite-rich artificial soils showed minimum impacts to field capacity from crude oil contamination, while kaolinite-rich soils, especially at 30% kaolinite showed significant impacts, possibly associated with soil compaction. Whether this phenomenon is also observed in the field, in oil fields from Pleistocene/Pliocene terraces, still needs to be confirmed, but it likely that if soils from these areas are shown to suffer from compaction, that they will also suffer from reduced field capacity. This may be especially so due to their hilly location, and much lower moisture content during the height of the dry season. Again, for these kinds of soils, efforts to improve field capacity (such as additions of organic amendments and the planting of grasses with diffuse root systems), may be more effective in overcoming the impacts from petroleum contamination in the soil than efforts aimed mainly at reducing the oil concentration in the soil (Guzmán Osorio and Adams 2014).

These observations related to regional soils are summarized in Table 1.

Table 1. Summary of impacts from crude oil-contamination to regional soils based on clay type and abundance.

Parameter	Principal clay type		Observations
	kaolinite (red clay soils)	smectite (grey/brown soils)	
Compaction	Potential problems with high clay content and heavy (or very weathered) crude oil.	No apparent problems.	Potentially problematic for soils from Pleistocene/Pliocene terraces with oil spills over one year old and overgrazing with bovine cattle.
Water repellency	Very low-level impacts.	High levels were observed in the laboratory but may not be representative of field conditions for most soils	Low-lying aspect of most alluvial or marshy soils will likely prevent the onset of water-repellent conditions, even during the dry season. However, some sandier, higher soils from large natural river levees could present water repellency during the driest part of the dry season. Soils with very low amounts of clay, from the sandy coastal fringe (Arenosol and Regosols on some terraces and river meander bars) could also present water repellency, especially with heavy (or very weathered) crude oil.
Reduced Field capacity	Important reduction in soils with 30% kaolinite.	Very low-level impacts.	Some soils from Pleistocene/Pliocene terraces as well as from the sandy coastal fringe could be affected.

General observations:

Soils with smectites (Vertisols, Gleysols, most Fluvisols) may generally suffer low or null impacts, with the possible exception of some sandier, higher Fluvisols, during the driest part of the dry season, that may present some water repellency.

Soils with kaolinite (Acrisols, Alisols, Ferralsols etc.) may suffer from problems of compaction and reduced field capacity, especially when contaminated with heavy (or weathered) crude oil, and exposed to overgrazing with bovine cattle.

Soils with very little clay (Arenosols) are likely to suffer from water repellency problems, especially when contaminated with medium and heavy crude oils.

Regional soils most like to suffer fertility problems from crude oil contamination:

Soils from Pleistocene/Pliocene terraces (Acrisols, Alisols, Ferralsols, etc.), sandy coastal soils (Arenosols), and some sandy or silty sandy Fluvisols, in alluvial islands, meander bars and inactive riverbeds, and Fluvisols in areas of natural levees along riverbeds, where sands are deposited.

Regional soils least likely to suffer fertility problems from crude oil contamination:

Vertisols, Gleysols, and most Fluvisols.

4. CONCLUSIONS

This is the first study to our knowledge that was carried out in a systematic manner to elucidate the relationship between the type and quantity of soil clay and the most common types of fertility effects suffered due to contamination with crude oil. Although small increases in bulk density were found in contaminated soil, these were not correlated with compaction, and may have been influenced by technical interferences caused by using standard analytical fertility soil methods for crude oil-contaminated soil. This showed the necessity to develop alternative methods for contaminated soils for future research. These data indicate that, at least with current methods, the laboratory determinations for bulk density-solid density-porosity are not very relevant to actual field conditions. In the field, no exceedingly high levels of soil compaction were observed during the study period (six months), but there was a strong tendency for compaction in soil with higher kaolinite amounts contaminated with heavy crude oil, levels that could become problematical with more oil weathering and overgrazing by bovine cattle.

On the other hand, impacts due to water repellency were found with both clay types, being much greater with smectite-based artificial soils. In kaolinite-based artificial soils contaminated with crude oil it was possible to develop descriptive models of severity and persistence with very good correlations ($R^2 > 0.99$), that defined water repellency based on the amount of kaolinite and °API of the contaminating oil. In practical terms, water repellency was only problematical for soils with low levels of kaolinite (10, 20%) and contaminated with medium or heavy crude oil (or potentially, weathered crude oil).

Descriptive modelling of water repellency was not possible for smectite-based artificial soils, due to much higher levels of water repellency and irregular values. It is probable that the apparent risks from water repellency for smectite-based artificial soils, as determined in the laboratory, would not be representative of field conditions, especially for soils from low-lying areas with a shallow water table (or floodable). However, some of the less clayey, smectite-containing soils from higher areas, may suffer water repellency, especially during the dry season.

With respect to field capacity, important impacts were found in smectite-based artificial soils but these were greatly reduced with increasing clay content, being slight for mixtures with 30 and 40% clay. However, field capacity in kaolinite-based artificial soils was much less overall, and much more impacted in crude oil-contaminated soils, especially for 30% kaolinite. This could potentially aggravate water repellency problems.

In future studies, development of methods for determination of bulk density, solid density and porosity in contaminated soils is recommended. Likewise, the confirmation of compaction in kaolinite-rich regional soils contaminated by more weathered oil, and under marginalized conditions (such as overgrazing by bovine cattle). In this context it is recommended to study under what conditions and to what extent compaction occurs, and if, in the field, these kinds of contaminated soils also suffer from reduced field capacity. Similarly, it is recommended that research be carried out on regional soils to determine if there actually are some sandy or silty sandy Fluvisols, in alluvial islands, meander bars and inactive riverbeds, and Fluvisols in areas of natural levees along riverbeds, where sands are deposited, that may suffer from water repellency when contaminated by heavy crude oil or weathered oil.

5. REFERENCES

- Abosede E E. 2013. Effect of Crude Oil Pollution on some Soil Physical Properties. *Journal of Agriculture and Veterinary Science*. **6**: 14-17.
- Adams R H, Cerecedo-López R A, Alejandro-Álvarez L A, Domínguez-Rodríguez V I, Nieber J L. 2016. Treatment of water-repellent petroleum-contaminated soil from Bemidji, Minnesota, by alkaline desorption. *International Journal of Environmental Science and Technology*. **13**: 2249-2260.
- Adams R H, Guzmán-Osorio F J, Zavala J C. 2008b. Water repellency in oil contaminated sandy and clayey soils. *Int J Environ Sci Technol*. **5**: 445-454.
- Adams R H, Zavala J C, Morales G F. 2008a. Concentración residual de hidrocarburos en suelos del trópico II: afectación a la fertilidad y su recuperación. *Interciencia*. **33**: 483-489.
- Ahmad A A, Jadoon S, Malik A, Sirwan R. 2016. Effects of Crude Oil Spillage on the Physico-chemical Properties of Soil, Tarjan, Kurdistan Region, Iraq. *Journal of Environment and Earth Science* **6**: 27-32.
- Álvarez-Coronel G, Domínguez-Rodríguez V I, Adams R H, López D J, Zavala-Cruz J. 2020. The Role of Soil Clays in Mitigating or Exacerbating Impacts to Fertility in Crude Oil-contaminated Sites. *Pertanika Journal of Tropical Agricultural Science*, **43**: 119-139.
- American Society of Agricultural and Biological Engineers (ASABE) (2006). ASAE S313.3 Soil cone penetrometer. Saint Joseph, 2006b. 902-904.

- Aulis García R E. 2015. Evaluación Geológica y Petrolera del Campo Cinco Presidentes en la Cuenca Salina del Istmo. Thesis in Geological Engineering. Universidad Nacional Autónoma de México. Mexico City.
- Comisión Nacional de Hidrocarburos (CNH). 2014. Cuencas del Sureste, Aguas Someras, Síntesis Geológico Petrolera. Mexico City. Available online at: <https://www.rondasmexico.gob.mx/media/1418/atlas.pdf> (verified on January 22, 2020).
- Diario Oficial de la Federación (DOF) (2002) Norma Oficial Mexicana NOM-021-RECNAT-2000, que establece las especificaciones de fertilidad, salinidad y clasificación de suelos. Estudio, muestreo y análisis. Recuperado de <http://www.ordenjuridico.gob.mx/Documentos/Federal/wo69255.pdf> (verified on December 20, 2020).
- Domínguez-Rodríguez V I and Adams R H. 2011. Restoration of hydrocarbon contaminated water-repellent soil: novel alkaline desorption-organic amendment treatment process. In: 18th annual international petroleum and biofuels environmental conference. Nov 8–10, Houston, Texas.
- Domínguez-Rodríguez V I, Adams R H, Vargas-Almeida M, Zavala-Cruz J, Romero-Frasca E. 2020. Fertility Deterioration in a Remediated Petroleum-Contaminated Soil. *International journal of environmental research and public health*. **17**: 382.
- Duiker W.S. 2002. Diagnosing Soil Compaction Using a Penetrometer (Soil Compaction Tester). Agronomy Facts 63. The Pennsylvania State University. Available online at: https://extension.psu.edu/downloadable/download/sample/sample_id/586/ (verified on November 18, 2020).
- Environmental Protection Agency (EPA). 2012. Ecological Effects Test Guidelines, OCSPP 850.3100. Earthworm Subchronic Toxicity Test. Officer of Chemical Safety and Pollution Prevention (7101) EPA 712-C016.
- Guzmán-Osorio F J, Adams R H. 2014. Mitigation of water repellency in the treatment of contaminated muds using the chemical–biological stabilization process. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* **12**: 2071-2078.
- Hewelke E, Gozdowski D. 2020. Hydrophysical properties of sandy clay contaminated by petroleum hydrocarbon. *Environmental Science and Pollution Research*. **27**: 9697-9706

- Iqbal J, Read J J, Thomasson A J, Jenkins J N. 2005. Relationships between soil–landscape and dryland cotton lint yield. *Soil Science Society of America Journal*. **69**: 872–882. doi: 10.2136/sssaj2004.0178
- Kayode J, Oyedeji A A, Olowoyo O. (2009). Evaluation of the Effects of Pollution with Spent Lubricating Oil on the Physical and Chemical Properties of Soil. *The Pacific Journal of Science and Technology*. **9**: 387-397.
- King P M, 1981. Comparison of methods for measuring severity of water repellence of sandy soils and assessment of some factors that affect its measurement. *Aus. J. Soil Res.*, **19**: 275-285.
- Labud V, Garcia C, Hernández T. 2007. Effect of hydrocarbon pollution on the microbial properties of a sandy and a clay soil. *Chemosphere* **66**: 1863–1871. doi:10.1016/j.chemosphere.2006.08.021
- Lichner L, Dlapa P, Doerr S H, Mataix-Solera J. 2006. Evaluation of different clay minerals as additives for soil water repellency alleviation. *Applied Clay Scienc.* **31**: 238-248.
- Marinescu M M, Toti M, Tanase V, Ploeanu G, Calcio I, Marinescu M. 2011. The effects of crude oil pollution on physical and chemical characteristics of soil. *Research Journal of Agricultural Science*. **43**: 125-129.
- Marín-García D C, Adams R H, Hernández-Barajas R. 2015. Effect of crude petroleum on water repellency in a clayey alluvial soil. *International Journal of Environmental Science and Technology*. **13**: 55-64.
- Martínez V E and López S F. 2001. Efecto de hidrocarburos en las propiedades físicas y químicas de suelo arcilloso. *Terra latinoamericana*. **19**: 9-17.
- McKissock I, Walker E L, Gilkes R J, Carter D J. 2000. The influence of clay type on reduction of water repellency by applied clays: a review of some West Australian work. *Journal of Hydrology*. **231**: 323-332.
- McKissock I, Gilkes R J, Walker E L. 2002. The reduction of water repellency by added clay is influenced by clay and soil properties. *Applied Clay Science*. **20**: 225-241.
- Méndez-Natera J, Salazar-Garantón R, Velásquez A. 2007. Efecto del Derrame Petrolero Simulado y la Aplicación de un Remediador sobre la Germinación de Semillas y Desarrollo de Plántulas en Algodón (*Gossypium hirsutum L.*) y Quinchoncho (*Cajanus Cajan (L.) Millsp.*). *Revista Tecnológica-ESPOL* **20**: 209-214.

- Minasny B, McBratney A B, Bristow K L. 1999. Comparison of different approaches to the development of pedotransfer functions for waterretention curves. *Geoderma* **93**: 225–253.
- Morales B C M. 2014. Evaluación de la contaminación con hidrocarburos del petróleo sobre suelos aluviales del trópico mexicano. Ph. D. Dissertation, Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
- Moses E A and Uwah E.I. 2015. The effect of crude oil pollution on some soil parameters in Ikot Oboreyin, Ikot Abasi, Akwa Ibom State, Nigeria. *Merit Research Journal of Environmental Science and Toxicology*. **3**: 017-024.
- Oluremi J R, Adewuyi A P, Sanni A A. 2015. Compaction characteristics of oil contaminated residual soil. *Journal of Engineering and Technology*. **6**: 75-87.
- Oyem I L. 2013. Effects of Crude Oil Spillage on Soil Physico-Chemical Properties in Ugborodo Community. *International Journal of Modern Engineering Research*. **3**: 3336-3342.
- Palma-López D J, Cisneros D J, Moreno C E, Rincón-Ramírez J A. 2007. Suelos de Tabasco: su uso y manejo sustentable. Colegio de Postgraduados-ISPROTAB-FUPROTAB. Villahermosa, Tabasco, México.
- Palma-López D J, Jiménez-Ramírez R, Zavala-Cruz J, Bautista-Zúñiga F, Gavi-Reyes F, Palma-Cancino D Y. 2017. Actualización de la clasificación de suelos de Tabasco, México. *Agro Productividad*. **10**: 29-35.
- Petróleos Mexicanos (PEMEX). 2018. Informe de Sustentabilidad 2018. Available online at: https://www.pemex.com/etica_y_transparencia/transparencia/informes/Paginas/informes.aspx (verified on December 21, 2020).
- Petróleos Mexicanos (PEMEX). 2019. Informe Anual 2019. Available online at: https://www.pemex.com/acerca/informes_publicaciones/Documents/InformeAnual/Informe%20Anual%202019.pdf (verified on December 21, 2020).
- Rab M A, Chandra S, Fisher P D, Robinson N J, Kitching M, Aumann C D, Imhof M. 2011. Modelling and prediction of soil water contents at field capacity and permanent wilting point of dryland cropping soils. *Soil Research*. **49**: 389-407.
- Rab M A, Fisher P D, Armstrong R D, Abuzar M, Robinson N J, Chandra S. 2009. Advances in precision agriculture in south-eastern Australia. IV. Spatial variability in plant-available

- water capacity of soil and its relationship with yield in site-specific management zones. *Crop and Pasture Science*. **60**: 885-900.
- Rajabi H, Sharifipour M. 2018. Geotechnical properties of hydrocarbon-contaminated soils: a comprehensive review. *Bull Eng Geol Environ*. **78**: 3685–3717. <https://doi.org/10.1007/s10064-018-1343-1>
- Rivera-Cruz MC, Ferrera-Cerrato R, Volke-Haller V, Fernández-Linares L, Rodríguez-Vázquez R (2002) Poblaciones microbianas en perfiles de suelos afectados por hidrocarburos del petróleo en el estado de Tabasco, México. *Agrociencias* **36**, 149-160.
- Rivera-García MC and Trujillo-Narcia A (2004) Estudio de toxicidad vegetal en suelos con petróleos nuevo e intemperizado. *Interciencia* **29**, 369-376.
- Roy J L, McGill W B, Lowen H A, Johnson R L. 2003. Relationship between water repellency and native and petroleum-derived organic carbon in soils. *J. Environ. Qual.* **32**: 583-590.
- Roy J L, McGill W B, 1998. Characterization of disaggregated nonwetable surface soils found at old crude oil spill sites. *Can. J. Soil Sci.*, **78**: 331-334.
- Secretaria de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT). 2012. Informe de la situación del medio ambiente en México. Compendio de estadísticas ambientales. Indicadores clave y de desempeño ambiental. Edición 2012. Available online at: https://apps1.semarnat.gob.mx:8443/dgeia/informe_12/07_residuos/cap7_6.html (verified on December 20, 2020).
- Torres L G, Climent M, Saquelares J, Bandala E R, Urquiza G, Iturbe R. 2007. Characterization and treatability of a contaminated soil from an oil exploration zone. *Int. J. Env. Sci. Tech.* **4**: 311-322.
- Udonne J D and Onwuma H O. 2013. A study of the effects of waste lubricating oil on the physical/chemical properties of soil and the possible remedies. *Journal of Petroleum and Gas Engineering*. **5**: 9-14. doi:10.5897/JPGE2013.0163
- Wang Y, Feng J, Lin Q, Lyu X, Wang X, Wang G. 2013. Effects of Crude Oil Contamination on Soil Physical and Chemical Properties in Momoge Wetland of China. *Chinese Geographical Science*. **23**: 708–715. doi: 10.1007/s11769-013-0641-6
- Ward P R, Oades J M. 1993. Effect of clay mineralogy and exchangeable cations on water-repellency in clay amended sandy soils. *Aust. J. Soil Res.* **31**: 351–364.

Wei Y, Li G. 2018. Effect of Oil Pollution on Water Characteristics of Loessial Soil. In IOP Conference Series: Earth and Environmental Science 170, No. 3, p. 032154). IOP Publishing.

Zavala-Cruz J, Gavi-Reyes F, Adams-Schroeder R H, Ferrera-Cerrato R, Palma-López D J, Vaquera-Huerta H, Domínguez-Ezquivel J M. 2005. Derrames de petróleo en suelos y adaptación de pastos tropicales en el Activo Cinco Presidentes, Tabasco, México. *Terra Latinoamericana*. **23**: 293-302.

Zavala-Cruz J, Jiménez Ramírez R, Palma-López D J, Bautista Zúñiga F, Gavi Reyes F. 2016. Paisajes geomorfológicos: base para el levantamiento de suelos en Tabasco, México. *Ecosistemas y recursos agropecuarios*. **3**: 161-171.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

SUPPLEMENTARY INFORMATION**Fertility Impacts in Crude Oil-Contaminated Soil Based on Type and Quantity of Clay****International Journal of Environmental Science and Technology****Authors**

Álvarez-Coronel, G.^a, Domínguez-Rodríguez, V.I.^{a*}, Adams, R.H.^a, Palma-López, D.J.^b, Zavala-Cruz, J.^b, Gaspar-Génico, José., A.^a

^aUniversidad Juárez Autónoma de Tabasco, División Académica de Ciencias Biológicas. Carretera Villahermosa-Cárdenas Km 0.5, Villahermosa, Tabasco, México. C.P. 86150

^bColegio de Postgraduados, Campus Tabasco, Periférico Carlos A. Molina s/n. AP 24, Cárdenas, Tabasco, México. C.P: 86500

***Corresponding Author:** Domínguez-Rodríguez, V.I., tazvro@hotmail.com

Table of Contents:

1. Type of petroleum used.....	103
2. Bulk density in kaolinite and smectite soil mixtures	103
3. Solid density in kaolinite and smectite soil mixtures.....	105
4. Porosity in kaolinite and smectite soil mixtures	107
5. Model of kaolinite clay -MED.	108
6. Model of kaolinite clay WDPT	111
7. References	115

1. Type of petroleum used

The crude petroleum used in this study were the following:

Table S 1. Petroleum used in the experiment.

Origen	Well No.	Type	API Gravity
Terrestrial	Samaria No. 851	Light	17.7 (~18)
Terrestrial	Samaria No. 7105	Medium	26.0 (=26)
Marine	Xux No.13	Heavy	35.7 (~36)

2. Bulk density in kaolinite and smectite soil mixtures

The results for bulk density (BD) are show in Fig. S1. For uncontaminated artificial soils with smectite clay, the range of values were from 0.96 – 1.05 gcm⁻³. These values were a little lower than that found in natural soils in the region. For example, Palma-López *et al.* (2007), found bulk densities in surface horizons of clayey soils rich in smectites (Gleysols, Vertisols) in the range of 1.28 – 1.46 gcm⁻³, however in a Fluvisol with only 9% clay they observed a BD of 1.06 gcm⁻³, very close to the values reported here. The lower values found in the present study are almost certainly associated with the high OM content added as *Sphagnum* moss (10%), which in its pure state has a bulk density of only 0.02 gcm⁻³ (Boelter 1968). In uncontaminated soil mixtures with smectite, there was a tendency to increase de BD slightly from 10 – 30% clay and then drop very slightly. Although many authors have mentioned that natural sandy soils tend to have higher bulk densities because they have larger, but much fewer pore spaces than clayey soils (Brown and Wherrett 2020), it is possible that the added clay allowed for insertion of the finer particles between the larger sand grains, effectively reducing even further the pore space and hence increasing bulk density, at least up to 30% clay. Further additions likely had the expected response of increasing porosity (between the fine particles) and reducing bulk density slightly.

For uncontaminated artificial soils with kaolinite, the bulk densities were 0.86 – 1.01 gcm⁻³. Regional soils with kaolinite, Palma-López *et al.* (2007) found bulk densities in surface horizons of Acrisols and Luvisols in the range of 1.26-1.45 gcm⁻³. The values in the artificial soils were considerably less even considering the added *Sphagnum* moss. In contrast to the artificial soils with smectite, the increase in the kaolinite content reduced the bulk density from 10% to 30% clay, and then remained the same (Fig. S1), in uncontaminated soil.

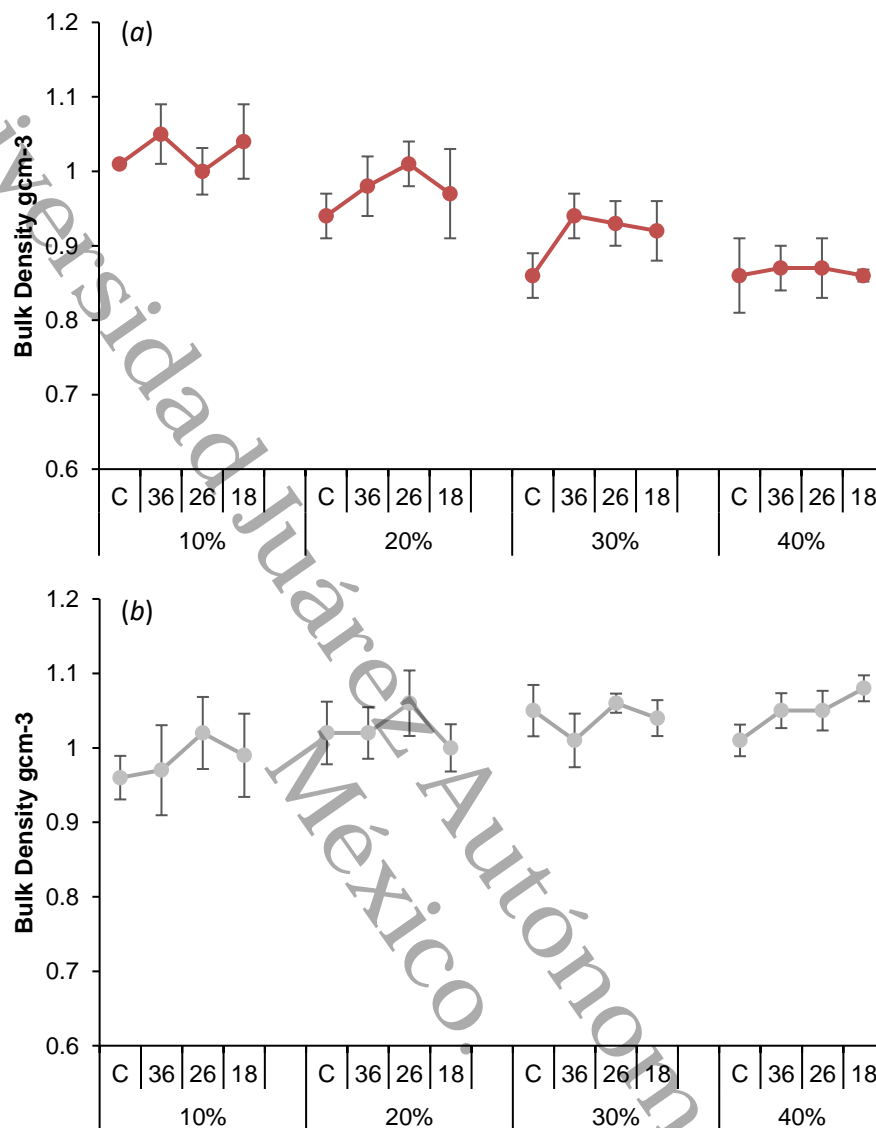


Figure S1. Bulk density in artificial soils. (a) with kaolinite, (b) with smectite. C = control (w/o oil added). Numbers on the x-axis refer to the °API. Percents at the bottom of each section refer to clay content.

It is possible that the stickiness of the added kaolinite reduced the ability of the clay to compact well in the test cylinder, sticking to the glass sides of the cylinder and giving unrepresentative volumes (too high) and thus, low bulk densities calculations. In future studies it may be advisable to oven dry the soil (instead of air-drying) especially considering the high relative humidity in the tropical monsoon climate of the study area. This may help reduce the stickiness of the soil.

Among both the kaolinite and smectite mixtures, a slight increase in density was observed in contaminated samples with respect to the controls, with the exception of the treatment with 40%

kaolinite. Bulk density can be an indicator of soil compaction (Suuster *et al.* 2011). The slight increase in bulk density with respect to the controls could be attributed to the compaction that soils experience upon contact with petroleum hydrocarbons, due to the reorganization of particles and reduction of pore space (Nawaz and Bourrié 2012). Likewise, Pernitsky *et al.* (2016) mentioned that hydrocarbons can reduce soil porosity, and that they can penetrate even small pore spaces and saturate them. It is worth mentioning that in the presence of residual crude oil (weathered products), these can have partially oxidized transformation products that have sticky ends, thus increasing their viscosity and adherence to soil (Adams *et al.* 2008). In the presence of an external force (such as farm machinery or cattle), these can act as agglomerating agents, thus causing soil compaction. In the present study, this effect was most notable in treatments with 30% kaolinite (showing an increase of approximately 8%), and with 40% smectite (showing an increase of approximately 4%). Whatever the cause may have been, at least in soils with kaolinite, this effect seems to disappear at 40% clay.

3. Solid density in kaolinite and smectite soil mixtures

Solid density is shown in Fig. S2. In the mixtures with kaolinite, there was considerable variability, but there was a slight tendency to reduce solid density in the presence of crude oil in the mixtures with 30 and 40% clay. However, due to the variability of the data, this tendency could not be confirmed. In general, among the kaolinite mixtures, there was so much variability that no clear tendency could be observed, neither with respect to the amount of clay, nor the presence of oil, nor the type of oil. The values found were a little high for kaolinite-based mineral soils, but still within a common range (Blake 2016).

In the treatments with smectite, less variability was observed, except for the samples with only 10% clay. In samples with 20 - 40% clay a clear tendency was observed to reduce the solid density in the presence of crude oil, and this effect tended to be greater with heavier oil and higher clay content. This tendency to be more pronounced with heavier oil is congruent with that found by Marín-García *et al.* (2015), who found that in a Vertisol (smectite-rich, clayey soil) contaminated with concentrations of 30,000 mg·kg of oil, the impacts were greater with ever heavier crude oil (lower °API).

The observed reduction in solid density could be attributed to the oil itself, but also to the analytical method used. This method is based on the displacement of air present in the soil pores by water (volume), and the mass (weight) measurement. However, in petroleum-contaminated soils, the oil adheres to the soil particles, generating water repellency, and interfering with the water-displacement measurement, thus preventing complete penetration of water in the soil pores and

overestimating the solid volume (and therefore underestimating solid density) Adams *et al.* (2013). Additionally, as mentioned by Martínez and López (2001), hydrocarbons adsorb onto soil particles and interfere with the soil density determination since the hydrocarbons are less dense (generally $<1 \text{ g cm}^{-3}$), than soil minerals ($> 2 \text{ g cm}^{-3}$). As more hydrocarbon is added to the soil, the overall density is therefore reduced (with respect to the true value of the soil itself).

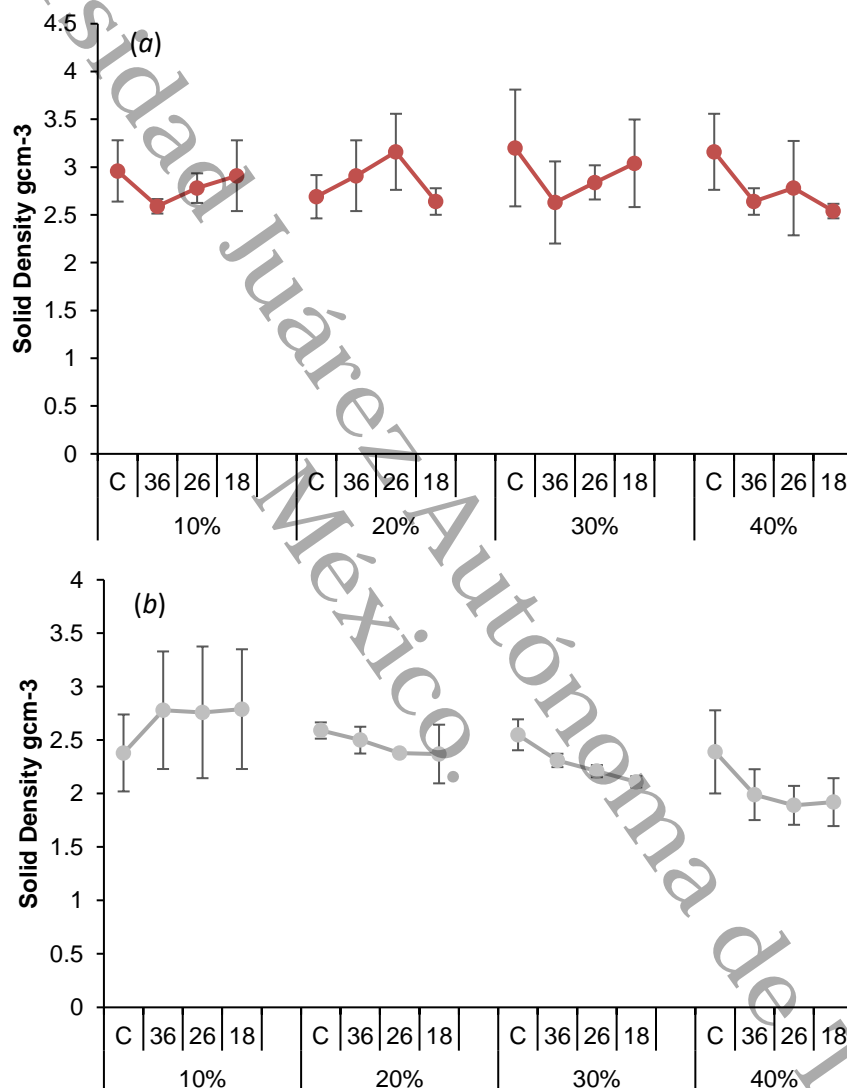


Figure S2. Solid density in artificial soils. (a) with kaolinite, (b) with smectite. C = control (w/o oil added). Numbers on the x-axis refer to the °API. Percents at the bottom of each section figure refer to clay content.

In the present study, water repellency was found for both kaolinite- and smectite-based mixtures, but this was much greater with smectite mixtures (see Results section of the main article). The maximum water repellency persistence value observed for kaolinite mixtures was $10^{3.7}$ s, while for smectite mixtures it was $10^{6.7}$ s, three orders of magnitude greater. These findings throw doubt

on the solid density determinations for smectites, while at the same time indicating the need to develop alternative methods for petroleum-contaminated soils, especially water-repellent soils. This should become an active area of investigation in future studies, possibly incorporating surfactant solutions to measure water-displacement for the solid volume determination.

4. Porosity in kaolinite and smectite soil mixtures

The results for porosity are shown in Fig. S3.

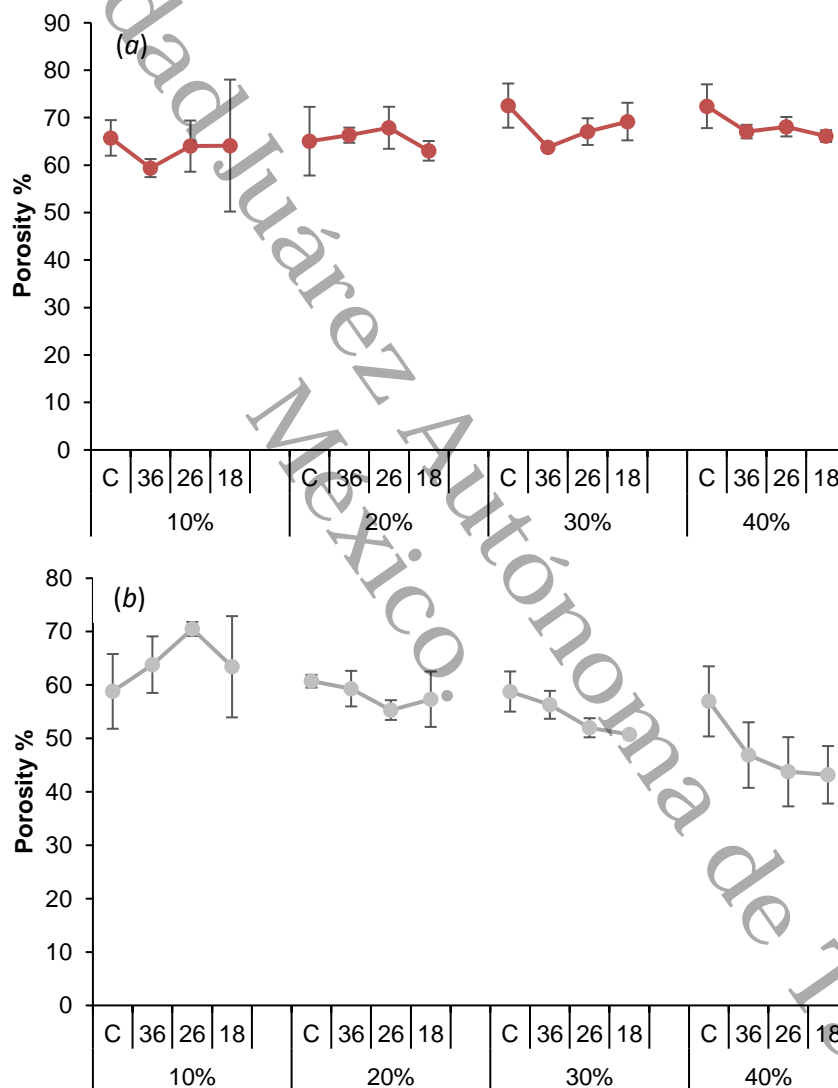


Figure S3. Porosity in artificial soils. (a) with kaolinite, (b) with smectite. C = control (w/o oil added). Numbers on the x-axis refer to the °API. Percents at the bottom of each section refer to clay content.

In smectite mixtures, as more clay was added, there was less porosity. As there was more compaction, there was less porosity, as mentioned by Pernitsky *et al.* (2016), due to the

hydrocarbons penetrating pore spaces until saturation. Additionally, it could have been due to compaction caused by polar functional groups causing sticky properties in the oil and increasing particle agglomeration (Adams *et al.* 2008), as shown in Fig. S3.

However, the same tendencies found for compaction (see Results section of the main article) were not evident with respect to porosity. In the field, much less compaction was found in mixtures with smectites than with kaolinites, and among the samples with smectites, the compaction was even less with ever increasing amounts of clay. Considering these data (on compaction in the field), together with the data for solid density, it is probable that the porosity results were skewed for mixtures with smectites due to errors in the solid density determination (due to the previously mentioned water repellency problem).

5. Model of kaolinite clay -MED.

Initially, lineal regressions were made for MED values obtained con kaolinite-based mixtures contaminated with heavy (18°API) and medium (26°API) crude oil vs. the percentage of clay added (Fig. S4), giving excellent variation coefficients ($R^2 = 0.99$). Inspection of the functions suggested that they could have a common origin, with a slight modification in the regression parameters.

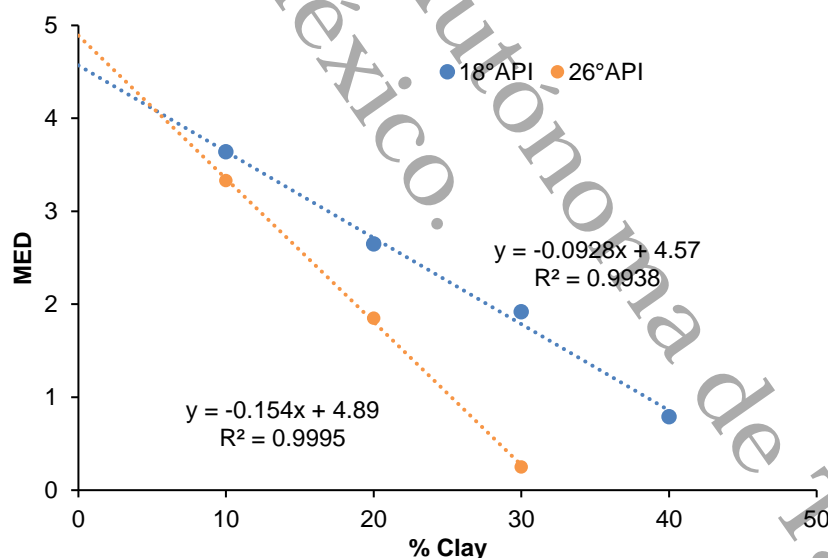


Figure S4. Regression analysis of percent clay vs. MED for kaolinite mixtures contaminated with medium and heavy crude oil.

These were changed slightly for the data with heavy crude oil to coincide with the intersection of the data set for medium crude oil-contaminated mixtures (standardizing this value at 4.89 *M* instead of 4.57 *M*). This had basically no adverse impact in the variation coefficient for the

heavy crude oil-contaminated mixtures data set, both being without variation up to six decimals (see Figs. S4 and S5).

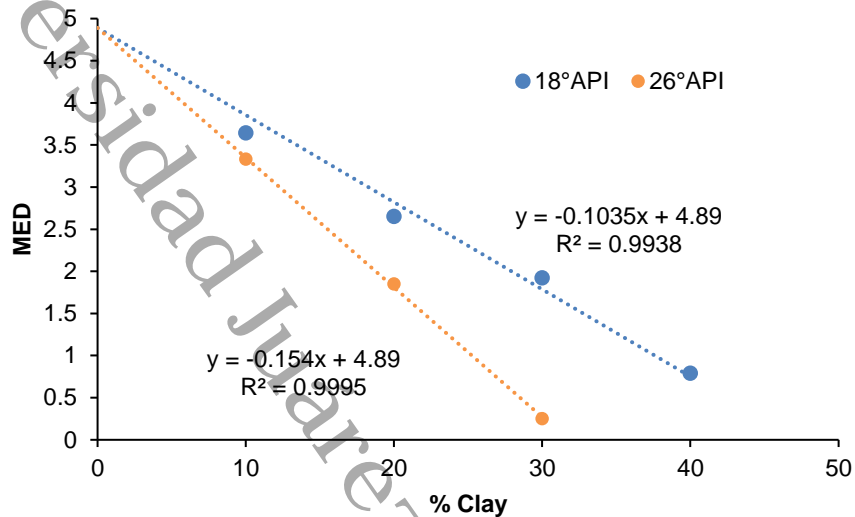


Figure S5. Regression analysis of percent clay vs. MED for kaolinite mixtures contaminated with medium and heavy crude oil.

This modification resulted in two equations that only varied with respect to the first coefficient (A): $y = \text{Coef } Ax + 4.89 \rightarrow \text{MED} = \text{Coef } A * (\% \text{ clay}) + 4.89$.

Using this function, a relationship was established empirically between the value of coefficient A as a function of the °API of the contaminating oil (17.7° API vs -0.0984; 26°API vs -0.1545) obtaining the following equation (see Fig. S6):

$$y = -0.0068x - 0.0212 \rightarrow \text{Coef } A = (-0.0068) (\text{°API}) - 0.0212.$$

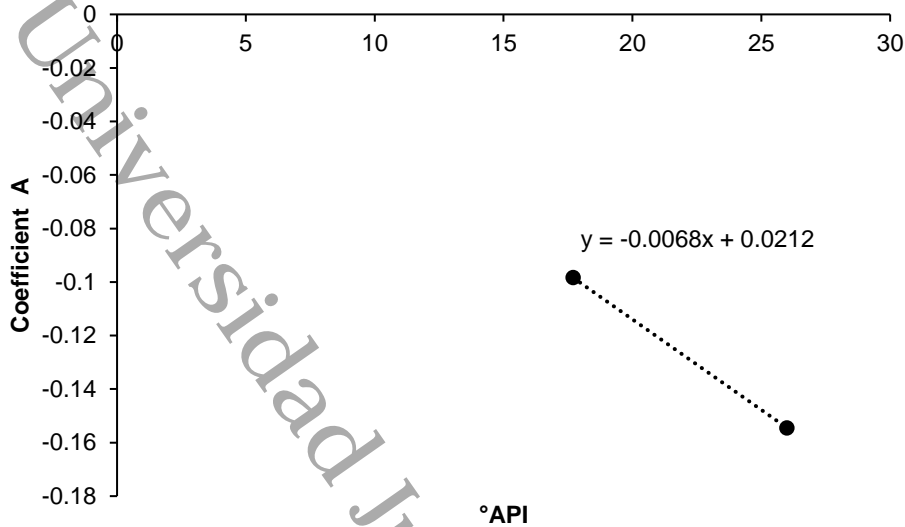


Figure S6. Relationship between the value of coefficient A as a function of the °API.

This relationship was then incorporated in a two-step process: first coefficient A was determined as a function of the °API of the contaminating oil, and then using this coefficient A value, the corresponding MED value was calculated as a function of the clay (kaolininte) content.

1.- Calculation of Coefficient (Coef A).

$$y = -0.0068x - 0.0212 \rightarrow \text{Coef A} = ((-0.0068) * (^\circ\text{API})) - 0.0212$$

When °API = 17.7, then

$$\text{Coef A} = ((-0.0068) * (17.7)) - 0.0212 = \mathbf{-0.09916}$$

When °API = 26, then

$$\text{Coef A} = ((-0.0068) * (26)) - 0.0212 = \mathbf{-0.1556}$$

2.- Calculation of MED value.

When °API = 17.7 and Coef A = -0.09916, and utilizing the function $y = \text{Coef Ax} + 4.89$, for **heavy crude** oil, where $y = \text{MED}$ and $x = \% \text{ clay}$, then

When the % clay = 10, 20, 30, 40

$$\text{MED} = ((-0.09916) * (10)) + 4.89 = \mathbf{3.7451}$$

$$\text{MED} = ((-0.09916) * (20)) + 4.89 = \mathbf{2.7535}$$

$$\text{MED} = ((-0.09916) * (30)) + 4.89 = \mathbf{1.7619}$$

$$\text{MED} = ((-0.09916) * (40)) + 4.89 = \mathbf{-0.7703}$$

When $^{\circ}\text{API} = 26$ and Coef A = -0.1556, and utilizing the function $y = \text{Coef Ax} + 4.89$, for **medium crude oil**, where $y = \text{MED}$ and $x = \% \text{ clay}$, then

When the $\% \text{ clay} = 10, 20, 30$

$$\text{MED} = ((-0.1556) * (10)) + 4.89 = \mathbf{3.1807}$$

$$\text{MED} = ((-0.1556) * (20)) + 4.89 = \mathbf{1.6247}$$

$$\text{MED} = ((-0.1556) * (30)) + 4.89 = \mathbf{-0.0687}$$

The correlation between the **value of MED calculated** vs. the **observed MED value** was excellent ($R^2=0.9953$) (Fig. S7).

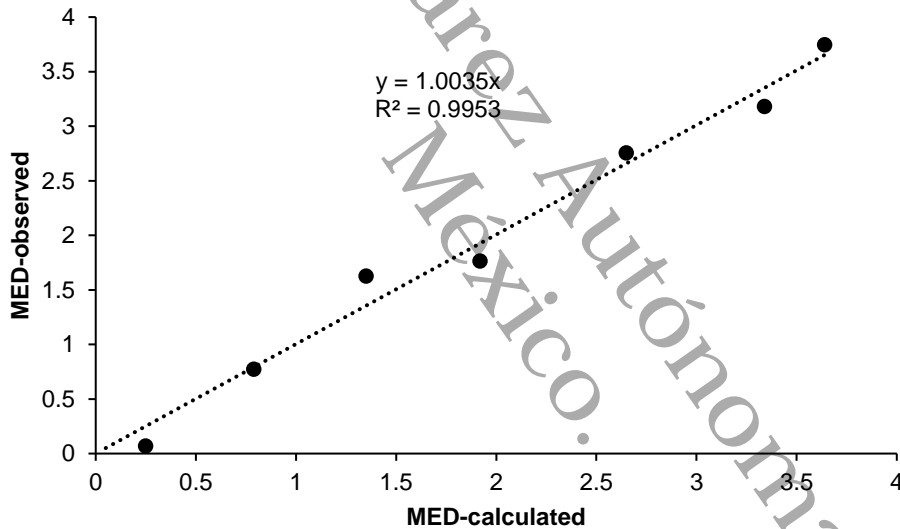


Figure S7. The correlation between the value of MED calculated vs the observed MED value.

6. Model of kaolinite clay WDPT

When the data for log (WDPT) was plotted against the $\% \text{ clay}$ (kaolinite) values for medium- and heavy crude oil-contaminated soil mixtures (Fig. S8), potential functions with excellent variation coefficients ($R^2 \geq 0.9999$) were obtained, with a convergence point at $\sim 0.075\% \text{ clay}$, at which there was a theoretical log (WDPT) value of 180.44. This convergence point value was added to the data set for model calibration to be able to include the additional data point for light crude oil (36°API). Using this additional (convergence) point in the generalized data set, potential regression functions were carried out, registering the values for both regression coefficients (A and B).

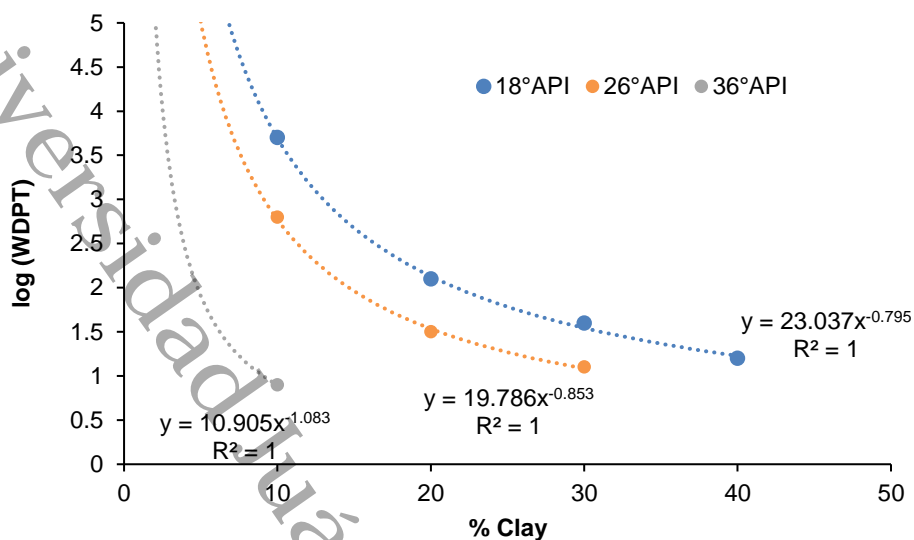


Figure S 8. Regression analysis of log (WDPT) values vs % kaolinite.

The coefficients for each petroleum type were: $A = 23.037$, $B = -0.795$ for heavy crude; $A = 19.786$, $B = -0.853$ for medium crude; and $A = 10.905$, $B = -1.083$ for light crude. The empirical relationships between the values of the coefficients vs. °API were graphed, obtaining the following equations: $y = -0.029104x^2 + 0.880178x + 16.575983$ for coefficient A, and $y = -0.000929x^2 + 0.033613x - 1.098875$ for coefficient B (see Figs. S8, S9 and S10).

With these empirical equations, coefficients A and B, were calculated according to petroleum, type (17.7°API, 26°API y 35.7°API). These calculations are shown below.

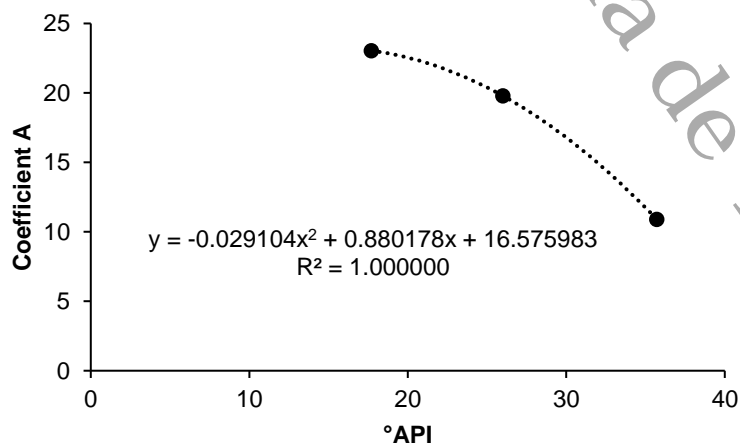


Figure S9. Relationship between the value of coefficient A as a function of the °API.

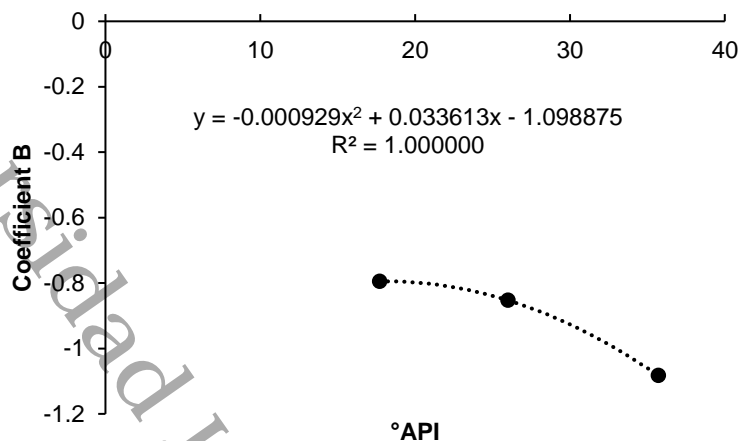


Figure S10. Relationship between the value of coefficient B as a function of the °API.

1.- Calculation for Coefficient A (Coef A).

$$y = -0.029104x^2 + 0.880178x + 16.575983 \rightarrow \text{Coef A} = -0.029104(^\circ\text{API})^2 + 0.880178(^\circ\text{API}) + 16.575983$$

When °API = 17.7, 26, 35.7

$$\text{Coef A} = -0.029104(17.7)^2 + 0.880178(17.7) + 16.575983 = \mathbf{23.03714}$$

$$\text{Coef A} = -0.029104(26)^2 + 0.880178(26) + 16.575983 = \mathbf{19.78630}$$

$$\text{Coef A} = -0.029104(35.7)^2 + 0.880178(35.7) + 16.575983 = \mathbf{10.90558}$$

2.- Calculation for Coefficient B (Coef B).

$$y = -0.000929x^2 + 0.033613x - 1.098875 \rightarrow \text{Coef B} = -0.000929(^\circ\text{API})^2 + 0.033613(^\circ\text{API}) - 1.098875$$

When °API = 18, 26, 36

$$\text{Coef B} = -0.000929(17.7)^2 + 0.033613(17.7) - 1.098875 = \mathbf{-0.79497}$$

$$\text{Coef B} = -0.000929(26)^2 + 0.033613(26) - 1.098875 = \mathbf{-0.85294}$$

$$\text{Coef B} = -0.000929(35.7)^2 + 0.033613(35.7) - 1.098875 = \mathbf{-1.08289}$$

2.- Calculation for log (WDPT) value.

Here, the log (WDPT) calculation is shown for **heavy crude oil**.

$$y = \text{Coef Ax}^{\text{Coef B}} \rightarrow \log(\text{WDPT}) = 23.03714(\% \text{ clay})^{-0.79497}$$

When % clay = 10, 20, 30, 40

$$\log(\text{WDPT}) = 23.03714(10)^{-0.79497} = \mathbf{3.69}$$

$$\log(\text{WDPT}) = 23.03714(20)^{-0.79497} = \mathbf{2.13}$$

$$\log(\text{WDPT}) = 23.03714(30)^{-0.79497} = \mathbf{1.54}$$

$$\log(\text{WDPT}) = 23.03714(40)^{-0.79497} = \mathbf{1.23}$$

And for **medium crude oil**:

$$y = \text{Coef Ax}^{\text{Coef B}} \rightarrow \log(\text{WDPT}) = 19.78630(\% \text{ clay})^{-0.85294}$$

When % clay = 10, 20, 30

$$\log(\text{WDPT}) = 19.78630(10)^{-0.85294} = \mathbf{2.78}$$

$$\log(\text{WDPT}) = 19.78630(20)^{-0.85294} = \mathbf{1.54}$$

$$\log(\text{WDPT}) = 19.78630(30)^{-0.85294} = \mathbf{1.09}$$

And for **light crude oil**:

$$y = \text{Coef Ax}^{\text{Coef B}} \rightarrow \log(\text{WDPT}) = 10.90558(\% \text{ clay})^{-1.08289}$$

When % clay = 10

$$\log(\text{WDPT}) = 10.90558(\% \text{ clay})^{-1.08289} = \mathbf{0.85}$$

The log (WDPT) data calculated by this process was compared with the log (WDPT) values observed, giving an excellent linear correlation ($R^2 = 0.9997$), with a multiplier of 1.0024, and without a residual (Fig. S11).

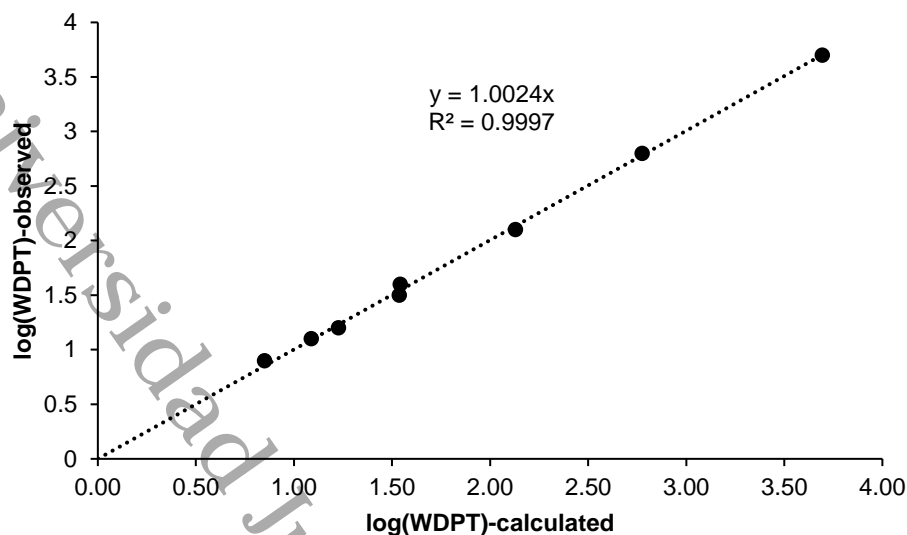


Figure S11. Correlation of log (WDPT)-calculated vs log (WDPT)-observed.

7. References

- Adams RH, Guzmán-Osorio FJ, Domínguez-Rodríguez VI (2013) Field-scale evaluation of the chemical–biological stabilization process for the remediation of hydrocarbon-contaminated soil. *International Journal of Environmental Science and Technology* **11**, 1343-1352.
- Adams RH, Zavala JC, Morales GF (2008) Concentración residual de hidrocarburos en suelos del trópico II: afectación a la fertilidad y su recuperación. *Interciencia* **33**, 483–489.
- Blake GR (2016) Particle Density. In: Encyclopedia of Soil Science (W Chesworth, ed.). Encyclopedia of Earth Science Series. Springer, Dordrecht. Available online at: https://doi.org/10.1007/978-1-4020-3995-9_406 (verified on October 25, 2020).
- Boelter DH (1968) Important Physical Properties of Peat Materials. Proceedings of the Third International Peat Conference. Quebec, Canada. 18-23. Available online at: https://www.nrs.fs.fed.us/pubs/jrnl/1968/nc_1968_boelter_001.pdf (verified on November 17, 2020).
- Brown K and Wherrett A (2020) Fact Sheets – Bulk Density – Measurement. Dept. of Agriculture and Food, The State of Western Australia/The University of Western Australia. Available

- online at: [https://s3.amazonaws.com/soilquality-production/fact_sheets/26/original/Phys_-_Bulk_Density_Measurement_web .pdf](https://s3.amazonaws.com/soilquality-production/fact_sheets/26/original/Phys_-_Bulk_Density_Measurement_web.pdf) (verified on October 25, 2020).
- Martínez V E and López S F. 2001. Efecto de hidrocarburos en las propiedades físicas y químicas de suelo arcilloso. *Terra latinoamericana*. **19**: 9-17.
- Nawaz MF and Bourrié G (2012) Soil compaction impact and modelling. A review. *Agronomy for Sustainable Development* **32**, 1-19.
- Palma-López DJ, Cisneros DJ, Moreno CE, Rincón-Ramírez JA (2007) Suelos de Tabasco: su uso y manejo sustentable. Colegio de Postgraduados-ISPROTAB-FUPROTAB. Villahermosa, Tabasco, México.
- Pernitsky T, Hu W, Si BC, Barbour L (2016) Effects of petroleum hydrocarbon concentration and bulk density on the hydraulic properties of lean oil sand overburden. *Canadian Journal of Soil Science* **96**, 435-446.
- Suuster E, Ritz C, Roostalu H, Reintam E, Kölli R, Astover A (2011) Soil bulk density pedotransfer functions of the humus horizon in arable soils. *Geoderma* **163**, 74–82.

**CAPÍTULO V. EFECTO DE LA RELACIÓN
CANTIDAD-TIPO DE ARCILLA EN LA
TOXICIDAD Y EL RENDIMIENTO VEGETAL
DE SUELOS CONTAMINADOS CON
PETRÓLEO**

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

CAPÍTULO V. EFECTO DE LA RELACIÓN CANTIDAD-TIPO DE ARCILLA EN LA TOXICIDAD Y EL RENDIMIENTO VEGETAL DE SUELOS CONTAMINADOS CON PETRÓLEO

RESUMEN

El objetivo de este trabajo fue analizar como la relación cantidad-tipo de arcilla afecta en la toxicidad subcrónica (prueba con lombrices) y en el rendimiento vegetal (de *Brachiaria humidicola* (Rendle) Sch.) de suelos contaminados con hidrocarburos. Se construyeron mezclas de suelos artificiales controlando la materia orgánica (MO), arcilla y arena. Se utilizaron dos arcillas: esmectita y caolinita, a cuatro concentraciones 10%, 20%, 30% y 40%. Se contaminaron con tres tipos de petróleos (18°, 26° y 36° grados API) a 30,000 mg/kg. Fueron 96 unidades experimentales (cada arcilla y porcentaje por triplicado, más su testigo). No se observó una toxicidad subcrónica importante a lombrices en mezclas con cantidades altas (40%) de caolinita (< 6.5% de pérdida de peso, 0% de mortandad) y fue prácticamente insignificante en todas las mezclas con esmectitas. Sin embargo, la pérdida de peso en lombrices en mezclas con cantidades bajas (10%) de caolinitas era 22% mayor que en el testigo para mezclas con petróleo crudo pesado, aunque la variabilidad no permitió establecer una significancia estadística. Con respecto al rendimiento vegetal, se observaron impactos importantes para mezclas con cantidades altas de caolinitas y de esmectitas (40%). En las caolinitas, esto parece ser causado por compactación, así como una toxicidad residual debido a hidrocarburos atrapados en la arcilla; mientras que, en las esmectitas parece ser causado por repelencia al agua y toxicidad residual. Las mezclas con solo 10% de caolinita también sufrieron reducciones importantes en el rendimiento vegetal (33% para petróleo crudo ligero, 42 % para petróleo crudo pesado), y esto parecía también ser causado por toxicidad y repelencia, aunque con petróleo crudo mediano era leve (< 3%). Por lo tanto, el tipo de suelo principalmente el contenido y tipo de arcilla juega un papel importante en el impacto a la toxicidad y el rendimiento vegetal de suelos contaminados con petróleos crudos.

1. INTRODUCCIÓN

Las actividades agropecuarias son de gran importancia al ser generadoras de fuentes de ingresos y proveer alimentos. En México una gran extensión de tierra es utilizada para las actividades de agricultura y ganadería, ocupando el 57.3% del territorio nacional la ganadería extensiva con una superficie de 112 millones 743 mil hectáreas, como una de las actividades económicas principales (INIFAP, 2011). En el Estado de Tabasco, la ganadería bovina es la más importante, existiendo una población ganadera de 1,657,167 cabezas, destacando Balancán, Huimanguillo, Tenosique y Macuspana como los principales municipios productores de ganado (Palma-López y Triano, 2007). Uno de los principales problemas a los que se han enfrentado la agricultura y la ganadería en el sureste mexicano son los derrames de hidrocarburo ocasionados por las actividades de la industria petrolera, que alteran las propiedades físicas y químicas del suelo y reducen el rendimiento vegetal de pastos y otros cultivos. Este efecto fue observado por Montero (2016) sobre el rendimiento

vegetal del pasto humidícola (*Brachiaria humidicola* (Rendle) Sch.) en suelos: Arenosol, Fluvisol y Vertisol, contaminados con hidrocarburos a concentraciones de 10,000 ppm mostraron reducciones.

En los últimos años se han elaborado investigaciones relacionadas con el efecto del petróleo crudo en la fertilidad del suelo a través de la medición del rendimiento vegetal de algunos pastos. Se ha descubierto que concentraciones altas de hidrocarburos dañan el crecimiento y desarrollo de las plantas, debido a que cubre las superficies de las raíces e interfiere en el intercambio de nutrientes (reducción en tasa de respiración y fotosíntesis) (Méndez-Natera *et al.*, 2007; Vázquez-Luna *et al.* 2010). Hernández-Valencia *et al.* (2017) observaron que la germinación de los pastos (*Megathyrus maximus* y *Urochloa brizantha*) se ve afectada principalmente tanto por el tipo de petróleo crudo (alto °API) como por la concentración, cuanto más alto son los grados °API y la concentración aumenta, la afectación en la germinación es más severa, debido al mayor contenido de compuestos aromáticos y saturados. Por otro lado, Barua *et al.* (2011) mencionan que la inhibición de la germinación de especies herbáceas (*Axonopus compressus*, *Cynodon dactylon*, *Cyperus brevifolius* y *Eclipta prostrate*) puede estar afectada por dos razones: la disminución de los espacios porosos del suelo que dificulta el intercambio de gases y, por la propiedad hidrofóbica del petróleo crudo que cubre con una película de aceite la semilla, actuando como una barrera física y reduciendo el consumo de agua y oxígeno, afectando adversamente el intercambio gaseoso. Esto coincide con Osuji y Nwoye (2007) que mencionan que el revestimiento parcial de las superficies del suelo por los hidrocarburos hidrofóbicos podría reducir la capacidad de retención de agua del suelo debido a una reducción significativa en la propiedad de unión de la arcilla.

Sin embargo, Ferrera-Cerrato (1995) menciona que existen varias especies vegetales con capacidad para crecer en suelos contaminados con hidrocarburos; y que, además, contribuyen activamente en la degradación de éstos a través de la rizosfera. Del mismo modo, Zavala *et al.* (2005) mencionan que los pastos tienen potencial en la fitorremediación por su adaptación a suelos contaminados con petróleo ya que los HTP redujeron en un 48% después de cultivar tres tipos de pastos por 3.5 meses: humidícola (*Brachiaria humidicola* (Rendle) Sch.), en Antrosoles y Acrisoles; alemán (*Echinochloa polystachya* (H.B.K.) Hitchcock), en Gleysoles; y egipto (*Brachiaria mutica* (Forsk.) Stapf), en Gleysoles. La medición del rendimiento vegetal en sitios contaminados con hidrocarburos nos permite conocer el grado de afectación a la fertilidad del suelo.

Otro de los parámetros que se debe considerar para conocer el grado de afectación y el impacto de un contaminante a organismos vivos es la toxicidad. Brooker (2008), la define como la cantidad o el grado de una sustancia necesaria para ser venenosa. La evaluación de la toxicidad se realiza mediante bioensayos que proporciona información significativa en la caracterización y

evaluación del riesgo al ambiente (Prada-Ríos y Zambrano-Ortiz, 2006). Los bioensayos con plantas están siendo considerados de manera creciente para el diagnóstico ecotoxicológico, ya que constituyen una excelente herramienta en la evaluación del riesgo ambiental (Pentreath *et al.* 2015). Así mismo, los bioensayos con lombrices son reconocidos ampliamente como pruebas para evaluar la toxicidad de suelos contaminados (Dorn *et al.*, 1998; Wilson *et al.*, 2002).

Los hidrocarburos que presentan mayor toxicidad son los de fracción ligera (menor peso molecular) (Chaineau *et al.*, 1997) y los menos tóxicos son los de fracción pesada, sin embargo, aún hidrocarburos muy meteorizados (baja toxicidad) pueden provocar daños en las propiedades físicas y químicas del suelo (Adams *et al.*, 2008a). Se han llevado a cabo algunos trabajos relacionados con la toxicidad del petróleo crudo al suelo. De la Cruz (2014) evaluó un suelo Acrisol y encontró que el petróleo crudo afecta la fertilidad y toxicidad del suelo en función del tipo y concentración con diferencias significativas ($P < 0.001$). De esta manera, en el suelo contaminado con petróleos crudos ligero, mediano y pesado, la toxicidad subcrónica (efecto adverso por la exposición repetida de una sustancia durante un tiempo determinado) provoca disminución de la biomasa de la población de lombrices y mortalidad. De igual forma encontró que en el bioensayo con lombrices en los tratamientos con crudo extrapesado, la mortalidad no puede atribuirse a la toxicidad, sino a las afectaciones en la fertilidad (compactación y repelencia). Estos resultados concuerdan con Montero (2106) que menciona que los efectos del crudo en el rendimiento de los cultivos están más asociados al carácter hidrofóbico y aglomerante de los diferentes petróleos, que a la toxicidad de los mismos. En general, suelos con hidrocarburos livianos presentan mayor toxicidad en comparación con crudos pesados y extrapesados o meteorizados (Salanitro *et al.*, 1997; Dorn y Salanitro, 2000). Sin embargo, las propiedades y el tipo de suelo afectan significativamente la toxicidad. (De Silva y van Gestel, 2009; Infante y García, 2012)

En la actualidad no existe información que explique el efecto de la relación tipo-concentración de arcilla en el rendimiento vegetal y la toxicidad de suelos contaminados con petróleo crudo. Debido a eso, se construyeron mezclas de suelo artificial para controlar la concentración de elementos que lo integran (MO, Arcilla, Arena), con el objetivo de analizar como la relación cantidad-tipo de arcilla afecta en el rendimiento vegetal medido con un bioensayo con pasto humicícola (*B. humicicola* (Rendle) Sch.) y en la toxicidad medida por una prueba de lombrices. La información generada será una herramienta útil para el personal encargado de toma de decisiones en proyectos de remediación de suelos, establecer criterios y proponer técnicas para la recuperación de la fertilidad de los mismos.

2. MATERIALES Y METODOS

2.1 Diseño experimental

Para llevar a cabo esta investigación, se construyeron varias mezclas de suelo artificial de acuerdo al método OCSP 850.3100 de la Agencia de Protección Ambiental (EPA, 2012). Para esto se empleó un diseño factorial completamente aleatorizado con tres factores (tipo de arcilla, porcentaje de arcilla, °API del petróleo crudo) para cada tratamiento. Se utilizaron dos tipos de arcillas, una del tipo esmectita, y una más del tipo caolinita, los porcentajes de arcillas utilizados fueron de 10%, 20%, 30%, 40% para cada tipo de arcilla. Estas se contaminaron con tres tipos de petróleo crudo de acuerdo a sus grados API (aprox. 18°, 26° y 36°) a una concentración de 30,000 mg/kg. Cada tratamiento se realizó por triplicado. En adición a estas, se prepararon testigos sin petróleo para cada tipo y porcentaje de arcilla, siendo un total de 96 unidades experimentales (UE) incluyendo los testigos.

2.2 Preparación de las UE

Las UE se prepararon en recipientes de plástico de 19 L con perforaciones el fondo, con la finalidad de permitir procesos de infiltración, intercambio de gases y de capilaridad. Por la naturaleza de la investigación, se mantuvo constante el porcentaje de materia orgánica (MO) y se modificó el contenido de arcilla y arena para representar la construcción de suelos arcillosos, por lo que se estableció de manera sistemática las cantidades de arcillas tal como se muestra a continuación:

- a) 10% MO, **10% esmectita**, 80% arena (3 Replicas)
- b) 10% MO, **20% esmectita**, 70% arena (3 Replicas)
- c) 10% MO, **30% esmectita**, 60% arena (3 Replicas)
- d) 10% MO, **40% esmectita**, 50% arena (3 Replicas)
- e) 10% MO, **10% caolinita**, 80% arena (3 Replicas)
- f) 10% MO, **20% caolinita**, 70% arena (3 Replicas)
- g) 10% MO, **30% caolinita**, 60% arena (3 Replicas)
- h) 10% MO, **40% caolinita**, 50% arena (3 Replicas)

Los materiales utilizados fueron: como fuente de MO, turba *Sphagnum* (musgo) de la marca Premier, ésta fue secada, triturada y tamizada por una malla < 2 mm de apertura; la arcilla Caolinita se obtuvo por donación de la empresa Minerales Javano S.C. del R.L. de C.V. dedicada a la molienda de Caolín en el municipio de Huayacocotla, Veracruz, fue tamizada por una malla < 0.04 mm de apertura; como fuente de arcilla Esmectita se utilizó bentonita tamizada con una malla <

0.04 mm; y finalmente se utilizó arena de río, que se obtuvo de un banco localizado a la orilla del Río Samaria, en la Ranchería Cumuapa 1ª Sección (18° 0'52.46" latitud norte; 93°7'12.15"), esta fue secada y tamizada por una malla < 0.2 mm.

Con ayuda de una revolvedora marca CIPSA motor Kohler magnum de 8 HP con una velocidad máxima de operación de 2400 revoluciones por minuto (RPM) y una velocidad de la olla de 28-32 RPM, se mezclaron los materiales (MO, arcilla, arena) por un periodo de 20 minutos a una velocidad aproximada de 14-15 RPM hasta homogenizar completamente y obtener la mezcla de suelo artificial. Posteriormente, en los recipientes de plásticos de 19 L se depositó un total de 10 kg de mezcla de suelo artificial, integrando así las UE. Por último, éstas se establecieron en campo (en un área de 10 m ancho x 20 m largo) introduciendo cada unidad en un hoyo de 25 cm de profundidad, con la intención de representar las condiciones naturales del suelo. Así mismo, se agregó una capa de tierra roja apisonada como base en cada hoyo, con la finalidad de evitar cualquier infiltración al subsuelo.

Una vez preparadas las UE se dejó a cielo abierto durante un periodo de seis meses, promoviendo un tiempo de exposición a los agentes formadores de suelo con el objetivo de producir un material semejante al suelo, donde puede haber procesos de mineralización y humificación parcial de la MO y procesos iniciales de formación de agregados.

2.3.- Contaminación del suelo artificial

Después del tiempo de exposición a los agentes formadores de suelo (seis meses) se contaminó las UE con los hidrocarburos a 18°, 26° y 36° API aproximadamente a una concentración de 30,000 mg/kg. La contaminación se realizó con base en el peso seco del suelo artificial. Para esto, se procedió de la siguiente manera: de los hoyos se recuperaron las UE de cada tipo de arcilla (Esmectita y Caolinita) con sus tres réplicas de cada porcentaje (10%, 20%, 30% y 40%). Después, cada una de las UE (una a la vez hasta completar las 96) se depositó en un recipiente de plástico grande para ser homogenizada, después de eso, se pesó el contaminante (hidrocarburo al 18°, 26° y 36° API) en vasos de precipitados y enseguida se aplicó directamente en la mezcla de suelo artificial hasta conseguir una homogenización completa. Posteriormente, se colectó nuevamente la mezcla de suelo artificial en cada recipiente y se regresó a los hoyos en campo. Por último, una vez aplicado el contaminante se dejó intemperizar por un periodo de seis meses, con el objetivo de permitir los procesos naturales que transforman la MO en el suelo y sus relaciones sobre las superficies del suelo.

2.4 Determinación la toxicidad subcrónica

Después de seis meses de intemperización del suelo artificial, se realizó la toxicidad subcrónica de acuerdo al método de la EPA, 2012 OCSPP 850.3100 (Earthworm Subchronic Toxicity Test) utilizando lombriz *Eisenia foetida* (roja californiana) con peso entre 300 y 600 mg. Las variables de respuesta que se midieron fue el porcentaje de morbilidad (mantenimiento de peso) y la mortalidad.

2.4.1 Organismo de prueba.

Se utilizaron lombrices adultas de dos meses de edad (cliteladas) con un peso entre 300 y 600 mg. Previo a la prueba los individuos seleccionados fueron aclimatados por siete días a una temperatura de 25 ± 2 °C y alimentadas con estiércol de caballo.

2.4.2 Preparación de la prueba.

Antes de la prueba, se vaciaron los intestinos de las lombrices aclimatadas, para ello se colocaron sobre un papel filtro humedecido por un periodo de tres a ocho horas antes de la prueba; posteriormente, fueron lavadas, secadas y pesadas en grupos de 10. Después de esto, en recipientes de vidrio se colocaron 100 g de suelo artificial contaminado con una humedad al 24 – 26%, y se introdujeron 10 lombrices por recipiente. Por último, se cubrieron con una la tela para permitir el intercambio gaseoso.

2.4.3 Condiciones de la prueba.

La prueba tuvo una duración de 28 días, los recipientes se mantuvieron en un lugar cerrado a 25 ± 2 °C y con una intensidad luminosa de 420 lux, aproximadamente. Los contenedores fueron revisados a los 7, 14, 21 y 28 días para evaluar a las lombrices y asegurar las condiciones de humedad. Las variables de respuesta que se midieron fue el porcentaje de morbilidad (mantenimiento de peso) y la mortalidad.

2.5 Establecimiento de la prueba para el rendimiento vegetal.

Después de haber contaminado e intemperizado el suelo artificial, se realizó la colecta y siembra del pasto humidícola (*B. humidicola* (Rendle) Sch.) tanto en el suelo limpio como en el suelo contaminado. La colecta se llevó a cabo en un área de pasto establecido, ubicado en las instalaciones de la División Académica de Ciencias Agropecuarias de la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. El pasto fue colectado procurando conservar la raíz y fueron resguardados en neveras con agua para evitar que sufrieran estrés durante el traslado al área experimental. La siembra se realizó por estolones y se regaron durante los primeros 15 días y se dejó desarrollar durante dos meses aplicando riego temporal (Montero, 2016).

2.6 Medición del rendimiento vegetal.

Después de la siembra del pasto, se dio inicio con los cortes mensuales iniciando en el mes de octubre de 2019, tanto en las muestras de suelo limpio y contaminado por un periodo de un año. Se pesaron las muestras de pasto fresco y se anotó el valor obtenido. En seguida, se colocaron en una estufa con atmósfera estable para el secado a 60 °C durante 48 h. Transcurrido ese tiempo se pesó la muestra seca, obteniendo así, la producción del pasto humidícola. La cuantificación del rendimiento del pasto, consideró el tiempo y el área en que se desarrolló.

2.7 Determinación de la producción de pasto humidícola (*B. humidicola* (Rendle) Sch.).

La biomasa aérea se define como la cantidad de forraje por unidad de área de suelo a nivel del mismo (Millapán, 2006). La medición de la biomasa se realizó mensualmente durante un año, iniciando en el mes octubre de 2019 a septiembre de 2020. Para esto, se utilizó el método directo destructivo, a través del corte, secado y pesado del material vegetal (Fernández, 2004; Adams *et al.*, 2015). Se realizaron cortes de aproximadamente 200 a 250 g de materia verde, procurando una altura de ocho a 10 cm del nivel de suelo. Se pesó con apoyo de una balanza analítica y luego se procedió con el secado en estufa a 60 -65 °C por 48 h. Una vez seca la muestra, se pesó y se obtuvo la producción de MS por la diferencia de peso (Reyes-Purata *et al.*, 2009; Roncallo *et al.*, 2012; Madera *et al.*, 2013; Mónaco *et al.*, 2015).

2.8 Evaluación estadística de los resultados.

Para la interpretación de los datos, se realizó un análisis del tipo ANDEVA no paramétrico (Kruskall-Wallis) para determinar diferencias significativas entre las concentraciones de arcillas y entre los tipos de arcillas. Para esto se utilizó la hoja de cálculo de Excel y el Software Statgraphics Centurion XVI.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Toxicidad subcrónica con lombrices

3.1.1 Mezcla de suelo con arcilla caolinita.

En la figura 1 se muestra el comportamiento de la pérdida de peso de las lombrices en la prueba de toxicidad subcrónica en mezcla de suelos artificiales con cuatro porcentajes de arcilla caolinita, cada una contaminada con tres tipos de petróleo crudo de acuerdo a su grado API (36, 26 y 18), más un testigo. Se observa un comportamiento similar en los cuatro porcentajes de arcilla (10, 20, 30 y 40%).

Cabe mencionar que la prueba tuvo una duración de 28 días, realizando observaciones cada siete días (7, 14, 21 y 28). Tanto las mezcla testigo (T) como las contaminadas (con hidrocarburo de

36, 26 y 18 grados API) mostraron pérdida de peso conforme pasan los días, obteniendo al final porcentajes de pérdidas similares. Se realizó un ANDEVA no paramétrico (Kruskal-Wallis) con los datos obtenidos en la última medición (a los 28 días). Se encontraron tendencias de tener mayor pérdida de peso en las unidades contaminadas y esta tendencia fue más pronunciada con los petróleos crudos con menor °API (más pasados), siendo estadísticamente significativo para todos los petróleos en unidades experimentales con 30% caolinita, para las unidades experimentales con petróleo crudo mediano y pesado con 10 y 20% caolinita, así como para las unidades experimentales con petróleo crudo pesado con 40% caolinita.

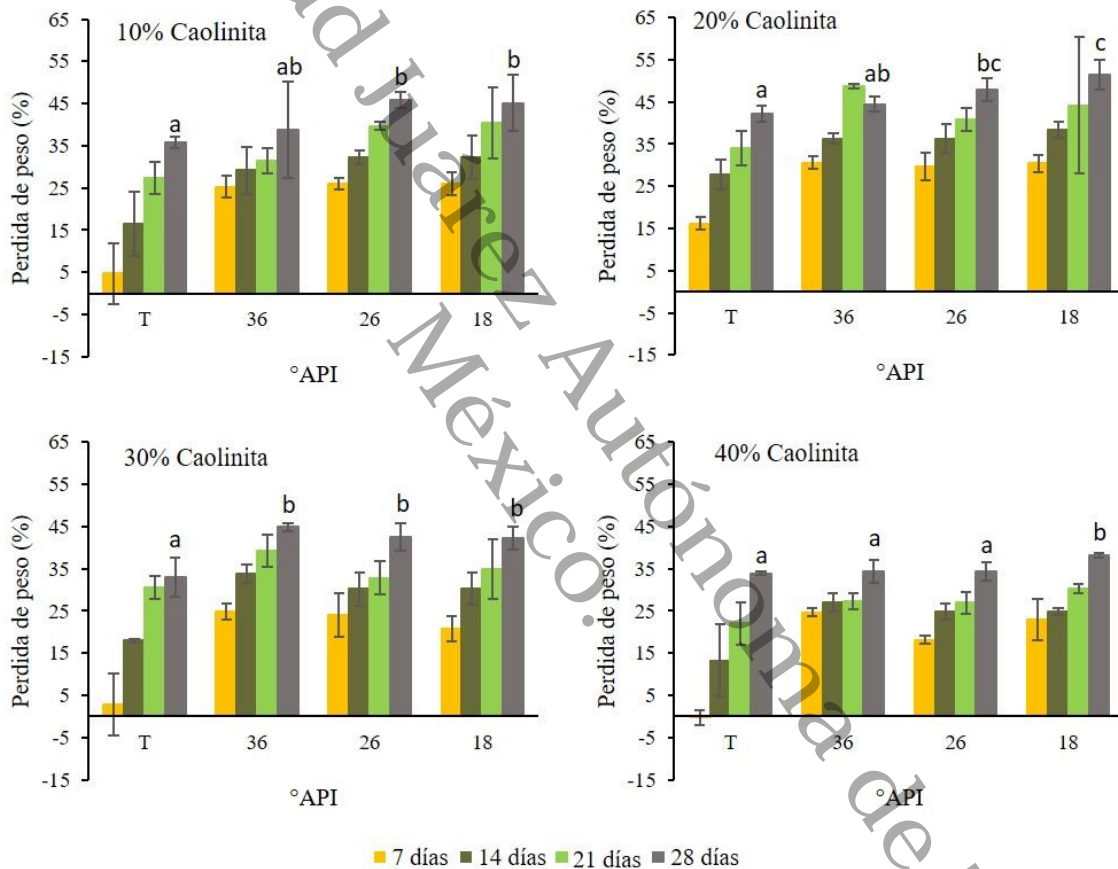


Figura 1. Gráficas del comportamiento en la pérdida de peso de las lombrices *E. foetida* en mezclas con arcilla caolinita.

La pérdida de peso que se presenta en las mezclas testigos, puede estar relacionado al consumo de la fuente de energía (MO) para las lombrices, lo que se traduce en una disminución de su masa, este comportamiento también se presentó en las muestras contaminadas. De acuerdo con Mancebo Rodríguez *et al.* (2011) la pérdida de peso en ensayos con lombrices es natural, debido a la ausencia de alimentación durante la prueba. El comportamiento en la pérdida de peso de las lombrices en las muestras contaminadas, puede ser atribuido a la capacidad que tiene estos

organismos de utilizar su energía para sobrevivir al estrés causado por los contaminantes en el suelo, sacrificando energía que puede ser usada para el crecimiento y la reproducción, disminuyendo así, la competitividad entre los organismos (Gibbs *et al.* 1996, citado por Escalante, 2000). Otra explicación podría ser la energía gastada en la evasión de las partículas del suelo más contaminado, y/o la dificultad de encontrar MO para consumir que no presentara contaminación dentro de la muestra de suelo artificial (Domínguez *et al.*, 2009).

Algo positivo de la prueba fue que no se presentó mortalidad de lombrices en ningún porcentaje de arcilla. Sin embargo, es importante mencionar que no hubo reproducción de los especímenes. Para realizar una mejor comparación y poder observar si existe alguna tendencia, se normalizaron los datos obtenidos el último día de la prueba (28 días) respecto a los testigos, es decir los resultados obtenidos en los testigos se convirtieron a 0%, y a partir de este valor se calcularon el impacto en porcentaje por cada tipo de petróleo en cada mezcla (10, 20, 30 y 40%), los resultados se representan en la figura 2.

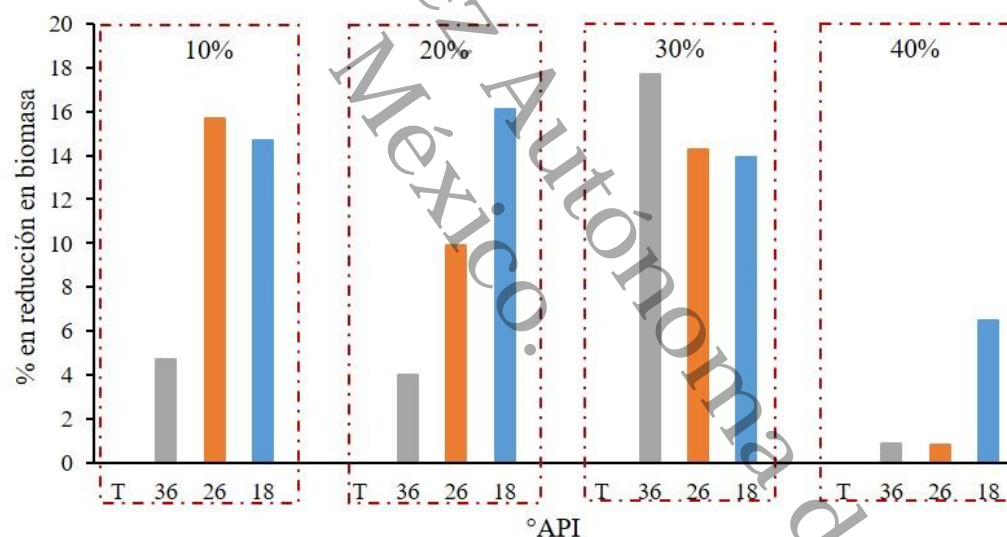


Figura 2. Porcentaje en la reducción de peso de las lombrices *E. foetida* respecto al testigo, después de 28 días de prueba en mezclas con caolinita.

Se puede observar el comportamiento de cada mezcla con arcilla caolinita, y se muestra una leve tendencia, a que, mientras más pesado es el petróleo crudo mayor era el porcentaje de reducción en peso. A pesar de que los petróleos medianos y, especialmente, los petróleos pesados, no son muy tóxicos (Adams *et al.*, 2008a; Infante y García 2012), en la evaluación de los parámetros físicos y químicos de estudio en mezclas artificiales con caolinita (ver Capítulo IV), se mostró una compactación importante, sobre todo con mayor porcentaje de caolinita, y con petróleo

crudo pesado. Sin embargo, evaluando los datos presentados en la Fig.2, se nota que para las unidades experimentales con 40% caolinita, se redujo considerablemente el impacto en la pérdida de peso. Esto hace pensar que, en el presente estudio, el efecto en la reducción en peso no se debió tanto a compactación, sino al gasto de energía de las lombrices buscando MO no contaminada para su alimentación. Incluso, se presentó una tendencia entre 10-30% de caolinita, mientras la cantidad de arcilla es mayor, el tipo de petróleo crudo más impactante es el ligero en vez del pesado. Una posible explicación sería que, realmente, las lombrices son adversas al sabor de los hidrocarburos de petróleo, sobre todo los más tóxicos que se encuentran en mayor proporción en el petróleo crudo ligero. Aparentemente, cuando la cantidad de arcilla caolinita fue baja en las mezclas (10%), hubo poca retención de estos compuestos, fácilmente volatilizados y así disminuyendo la toxicidad. Mientras que, en los petróleos crudos mediano y pesado, presentaban menos de estos tipos de compuestos volatilizables, quedaba más en la mezcla petróleo-suelo, y causaba más toxicidad o, por lo menos, más gasto de energía para la aversión. Según esta línea de razonamiento, mientras se incrementaba la cantidad de arcilla de 10 a 30% de caolinita, más de los hidrocarburos ligeros quedaban atrapados en la mezcla petróleo-suelo, y se presentaba mayor toxicidad, incluso más que la mezcla con petróleo crudo ligero. Es posible que cuando se incrementaba la cantidad de arcilla caolinita a 40% los procesos de atrapamiento más adentro de los agregados empezaban a reducir la biodisponibilidad, y así la toxicidad. Otros autores también han observado menor biodisponibilidad y menor toxicidad en suelos arcillosos que en suelos arenosos (Labud *et al.*, 2007; Abdel-Moghny *et al.*, 2012; Haghollahi *et al.*, 2016).

Cabe mencionar que la mayoría de los suelos de las terrazas se encuentran en el intervalo de arcillas en que pueden ser impactados (Palma-López *et al.*, 2017).

3.1.2 Mezcla de suelo con arcilla esmectita.

En la figura 3 se puede apreciar el comportamiento de la pérdida de peso de las lombrices en la prueba de toxicidad subcrónica en mezcla de suelos artificiales con cuatro porcentajes de arcilla esmectita, cada una contaminada con tres tipos de petróleo crudo de acuerdo a su grado API (36, 26 y 18), más un testigo.

Lo que se observa en la figura 3 es que prácticamente no hubo una diferencia en la reducción en peso entre los testigos y las muestras contaminadas. A diferencia de las mezclas con caolinita, la arcilla esmectita tiene suficiente área superficial para la absorción de los contaminantes, reduciendo su disponibilidad y toxicidad; este resultado concuerda con Marín-García (2012) quien encontró casi nula toxicidad en un suelo rico en esmectitas (Vertisol) contaminado con petróleos crudos.

La excepción a esta tendencia fue la mezcla con 10% de esmectita, en donde las mezclas con petróleo crudo ligero y con petróleo crudo pesado presentaron reducciones ligeramente por arriba del testigo; mientras que con el petróleo crudo mediano no se observó una diferencia. Cabe mencionar que las pequeñas diferencias observadas no fueron estadísticamente significativas. Es posible que, con el número de réplicas usado en el estudio, no se puedan confirmar estadísticamente la significancia de esas mínimas diferencias. Si hubiera esa significancia estadística, se podría explicar cómo los extremos de las mezclas de hidrocarburos de petróleo: para el petróleo crudo ligero era más tóxico, y el petróleo crudo pesado causaba más repelencia el agua (ver Capítulo IV), mientras que el petróleo crudo mediano no presentaba en demasía ninguno de estos efectos.

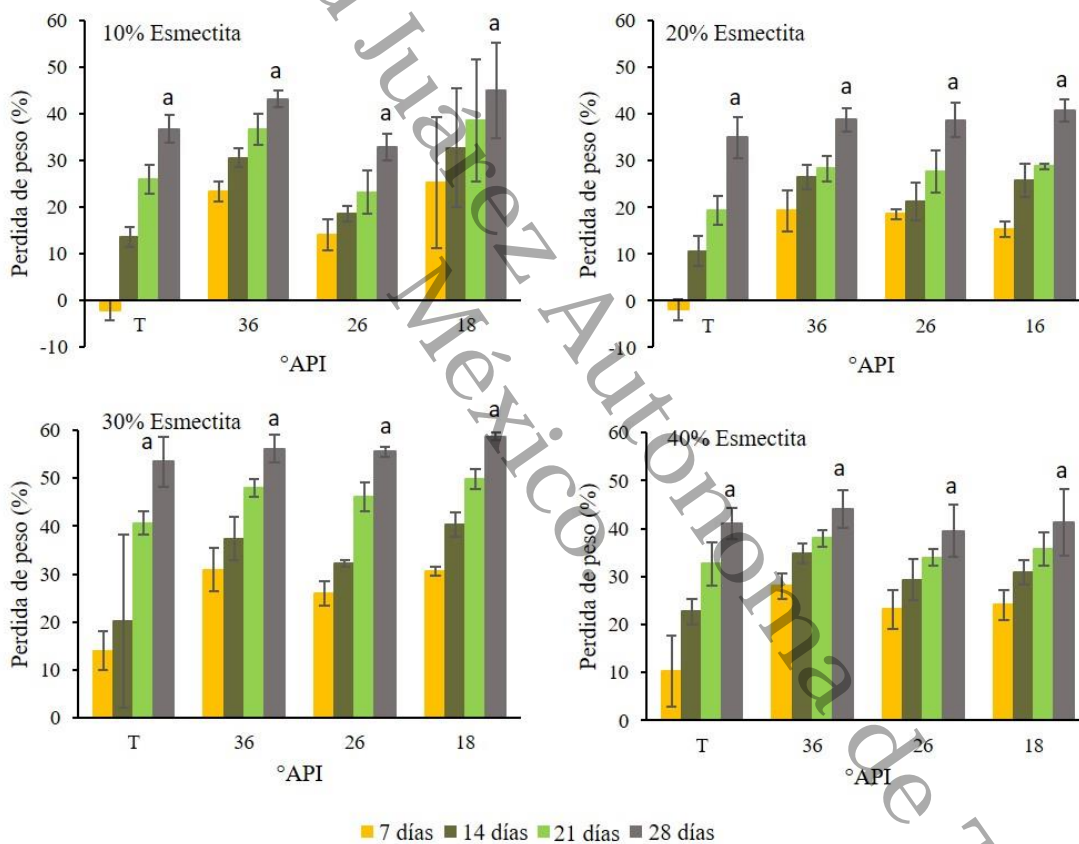


Figura 3. Gráficas del comportamiento en la pérdida de peso de las lombrices *E. foetida* en mezclas con arcilla esmectita.

Se realizó un ANDEVA no paramétrico (Kruskal-Wallis) con los datos obtenidos en la última medición (a los 28 días), y se encontraron diferencias estadísticamente significativas ($P < 0.05$) entre las mezclas con 30% de arcillas y las mezclas con 10%, 20% y 40%. La causa de esta mayor reducción en la biomasa con 30% de esmectita vs 10%, 20% y 30% es desconocido, pero no parece ser debido a contaminación por petróleo; el rango de valores era similar entre las mezclas

contaminadas y el testigo. Una posible explicación podría ser la falta de formación de agregados o estructura de las mezclas con 30% de esmectita, presentando más dificultad para que las lombrices se movieran a través de él, con respecto a las mezclas con 10 y 20% de arcilla. Siguiendo esta línea de razonamiento, es posible que aún con más arcilla (40%) se haya reducido este tipo de propiedad en las mezclas, llegando a un nivel de arcilla suficiente para iniciar una auto-aglomeración de este tipo de arcilla (con más carga de capa), y que esto bastó para mitigar parcialmente este efecto. Sin embargo, es necesario más investigación para esclarecer mejor este fenómeno.

3.2 Rendimiento vegetal

3.2.1 Mezcla con arcilla caolinita

En la figura 4 se puede apreciar el comportamiento del rendimiento vegetal (kilogramos de Materia Seca Acumulada – MSA – ha⁻¹) del pasto *B. humidicola* en mezclas de suelos artificial con cuatro porcentajes de arcilla caolinita, cada una contaminada con tres tipos de petróleo crudo de acuerdo a su grado API (36, 26 y 18) más un testigo.

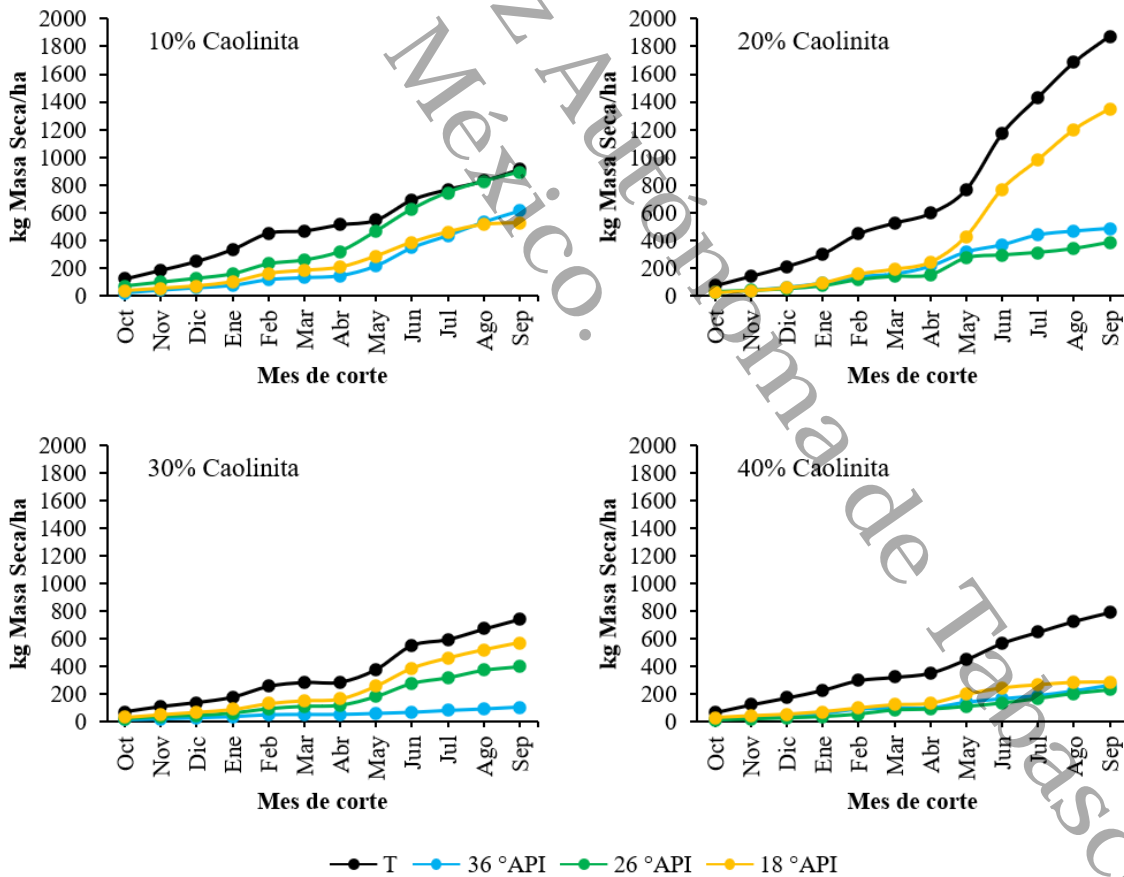


Figura 4. Gráficas del rendimiento vegetal (MSA en kg•ha⁻¹) en mezclas con arcilla caolinita.

Como era de esperarse, existe una mayor cantidad de MSA en las mezclas testigos (con el 20%, 30% y 40%) que en las contaminadas, excepto con el 10% de arcilla, donde las mezclas contaminadas con el petróleo crudo mediano al final generaron casi la misma cantidad de MSA ha⁻¹ del pasto.

De igual forma, se observa un incremento marcado en la producción de biomasa a partir del mes de mayo, cuando iniciaron la estación de lluvias de verano. La mayor generación de biomasa del testigo se obtiene en la mezcla con el 20% con un total de 1,874.51 kg MSA ha⁻¹, mientras que con el 10%, 30% y 40% de arcilla se obtiene 913.08, 741.97 y 788.99 kg MSA ha⁻¹, respectivamente, después de 12 meses de la siembra del pasto. De acuerdo con Orozco *et al.* (2012), este tipo de pasto (*B. humidicola*) se adapta muy bien en suelos ácidos de baja fertilidad (como los suelos de lomeríos con abundancia en arcillas caolinitas), teniendo un mejor desempeño que cualquier otra especie de gramínea.

La diferencia en la productividad observada entre los testigos de las mezclas con los porcentajes de 30% (741.7 kg MSA ha⁻¹) y el 40% (788.99 kg MSA ha⁻¹) respecto de la mayor obtenida con el 20% (1874.51 kg MSA) puede ser atribuido a los valores de compactación que se presentaron en estas mezclas testigo, que van de 80 a 180 PSI (libras por pulgada cuadrada por sus siglas en inglés) para las primeras 3 pulgadas de profundidad y de 60 a 100 PSI a la profundidad de 6 pulgadas (ver Capítulo IV). Esta condición impide que las raíces de las plantas puedan penetrar con facilidad y obtener los nutrientes necesarios para su desarrollo. Para el testigo con 10% de caolinita, la productividad también fue relativamente baja (913.08 kg MSA ha⁻¹). Es probable que, en estas mezclas más arenosas, no había suficiente capacidad de campo (ver Capítulo IV) para mantener suficiente humedad para un buen desarrollo vegetal.

Se realizó un ANDEVA no paramétrico (Kruskal-Wallis) con los datos obtenidos en el último corte (septiembre), y no se encontraron diferencias estadísticamente significativas ($P > 0.05$) entre los cuatro porcentajes de arcillas (10, 20, 30 y 40%). No obstante, se observa una tendencia de incremento en la pérdida del rendimiento vegetal mientras aumenta el contenido de arcilla en las mezclas, pero esta no se puede demostrar estadísticamente debido al número de réplicas utilizadas (3 muestras).

Por otra parte, se puede observar que la presencia de petróleo crudo ligero, mediano y pesado en las mezclas generan un efecto negativo en el rendimiento vegetal. Para conocer el comportamiento de ese efecto se normalizaron los datos acumulados hasta el último corte realizado el mes de septiembre respecto a los testigos, es decir los resultados obtenidos en los testigos se

convirtieron a 0%, y a partir de este valor se calcularon el impacto en porcentaje por cada tipo de petróleo en cada mezcla (10, 20, 30 y 40%), los datos se presentan en la figura 5.

Después del monitoreo del crecimiento del pasto durante todo un año, tomando como referencia la producción en los testigos de las mezclas de arcilla caolinita se pueden observar ciertas tendencias. En las mezclas con 10% de caolinita, las contaminadas con petróleo crudo mediano, fueron las menos impactadas. Una explicación para esto sería que, mientras que el petróleo crudo pesado causaba repelencia (Capítulo IV), y el petróleo crudo ligero causaba toxicidad, el petróleo crudo mediano no causaba ninguno de estos efectos en demasía. Aunque durante los primeros siete meses se observó una diferencia significativa respecto al testigo (Figura 5), a partir del octavo mes se había recuperado casi a la par con el testigo. Con las demás mezclas (20%, 30%, 40% caolinita), se observó la tendencia de haber menos impacto con el petróleo crudo pesado, seguidas por las mezclas con petróleo crudo mediano, mientras que el petróleo crudo ligero, presentó un impacto muy parecido a las mezclas con petróleo mediano. Esta tendencia es especialmente marcada en las mezclas con 30% de caolinita, en donde la relación entre la reducción en el rendimiento vegetal era correlacionada significativamente ($R^2 = 0.9913$) con los °API del petróleo contaminante. Esta observación sugiere como mecanismo del impacto negativo, el atrapamiento parcial de las moléculas tóxicas (que son más abundantes) en los petróleos crudos mediano y pesado, en las arcillas caolinitas.

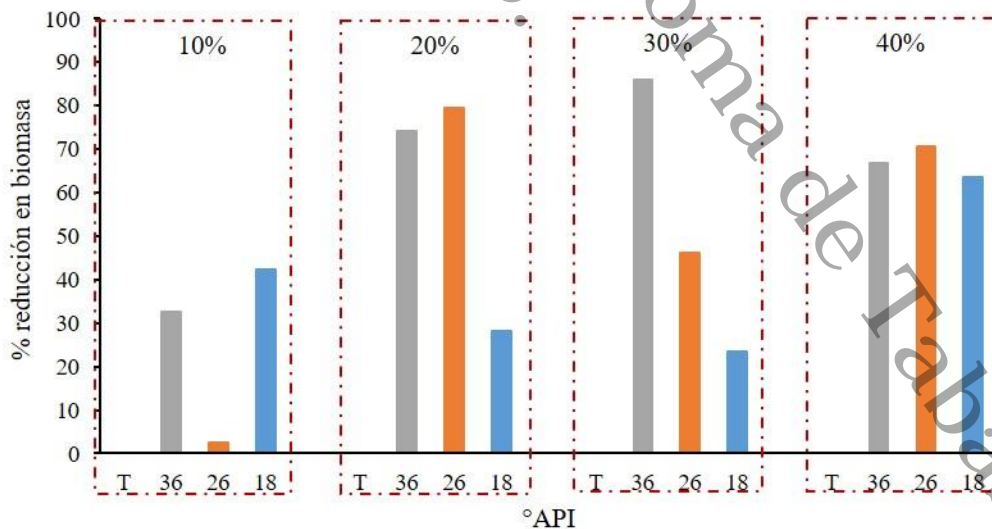


Figura 5. Porcentaje en la reducción de la materia seca respecto al testigo, hasta el corte del mes de septiembre en mezclas con caolinita.

Es importante mencionar que este impacto fue más notable para el petróleo crudo ligero mientras se incrementaba la cantidad de caolinita de 10 a 30%, teniendo una correlación logarítmica significativa ($R^2 = 0.9740$), mientras que al incrementar la cantidad de caolinita a 40% el impacto se redujo un poco más de la quinta parte. Posiblemente, a esta elevada proporción de arcilla caolinita se logró mitigar algo la toxicidad por mayor atrapamiento del petróleo crudo ligero más adentro de las partículas de arcilla, reduciendo la biodisponibilidad y la toxicidad. Sin embargo, para las mezclas con petróleo crudo mediano y petróleo crudo pesado, aumentó el impacto negativo al incrementar la cantidad de caolinita de 30% a 40%. Para las mezclas contaminadas con petróleo crudo mediano, este incremento en el impacto fue aproximadamente 50%, mientras que, para las mezclas contaminadas con petróleo crudo pesado fue más de tres veces superior (171%). Esto apunta a un mecanismo de compactación, que se observó ser más fuerte en mezclas con 40% de caolinita y contaminadas con petróleo crudo pesado (Capítulo IV).

En las mezclas contaminadas con petróleo crudo pesado, con 20%, 30% y 40% de arcilla, la biomasa acumulada en kg MSA ha⁻¹ se redujo el 28.08%, 23.42% y 63.51%, respectivamente, respecto a los testigos. Por otra parte, se encontró que el petróleo crudo ligero causó el mayor efecto negativo en el desarrollo del pasto respecto a los testigos al menos en la mezcla con el 30% de arcilla, reduciendo el 85.88% de la biomasa acumulada en kg MSA ha⁻¹, respectivamente. El impacto a la biomasa puede ser, debido a que el petróleo crudo ligero contiene compuestos muy tóxicos (compuestos de cadenas muy cortas) para las plantas lo cual inhiben su desarrollo (Arias-Trinidad *et al.*, 2017). Por otra parte, la consistencia de este contaminante es muy líquida (petróleo ligero), lo que le permite migrar a más profundidad en el suelo, y cubrir una mayor cantidad de las partículas de arcilla con estos compuestos tóxicos, provocando así una disminución en el porcentaje de biomasa acumulada. Así mismo, se observó que el petróleo crudo mediano también causó un efecto negativo en el rendimiento vegetal en las mezclas con 20% y 40% de arcilla, reduciendo el 79.55% y el 70.67% de la biomasa acumulada en kg MSA ha⁻¹, respectivamente.

3.2.2 Mezcla con arcilla esmectita

En la figura 6 se aprecia el comportamiento del rendimiento vegetal (kg MSA ha⁻¹) en mezcla de suelos artificiales con cuatro porcentajes de arcilla esmectita, cada una contaminada con tres tipos de petróleo crudo de acuerdo a su grado API (36, 26 y 16), más un testigo. Al igual que en las mezclas con caolinitas, con esmectitas se observó una tendencia de incrementar notablemente el rendimiento a partir de mayo, al inicio de la estación de lluvias de verano, aunque esto fue menor en las mezclas más impactadas. Respecto a los testigos, se presentó tendencia clara de reducir el rendimiento con mayor cantidad de arcilla entre 10 – 30% de esmectita ($R^2 = 0.9687$), posiblemente

debido a la pastosidad del material y la dificultad de extender las raíces en el suelo. Sin embargo, este efecto se redujo parcialmente al incrementar la cantidad de arcilla a 40%. Es posible que esto se debió a las propiedades de auto-aglomeración de este tipo de arcilla, abriendo espacios en el suelo para la penetración de raíces.

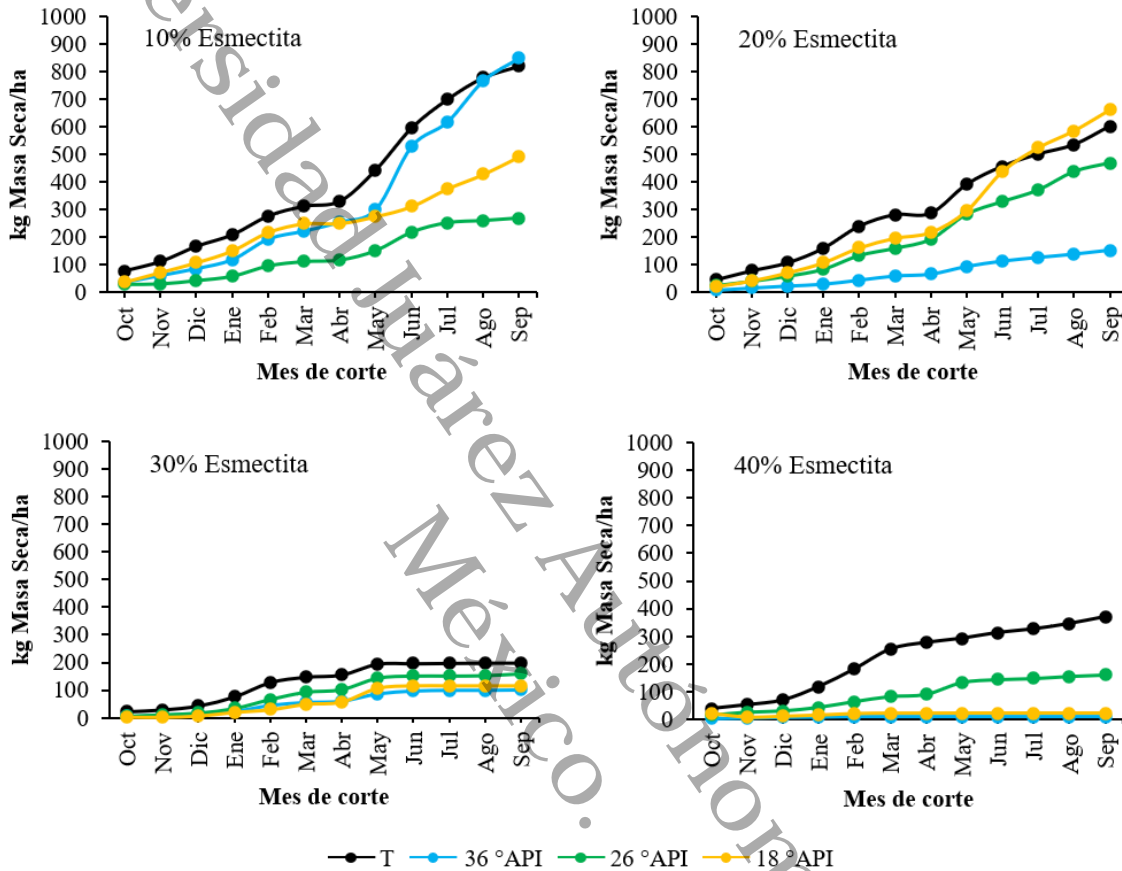


Figura 6. Gráficas del rendimiento vegetal de *B. humidicola* (MSA en kg ha⁻¹) en mezclas con arcilla esmeclita.

Para poder entender mejor las relaciones del comportamiento en las mezclas contaminadas, se graficaron los resultados finales de manera normalizada con respecto a los testigos (Figura 7), es decir los resultados obtenidos en los testigos se convirtieron a 0%, y a partir de este valor se calcularon el impacto en porcentaje por cada tipo de petróleo en cada mezcla (10, 20, 30 y 40%). Se observó una tendencia entre las mezclas con 30 y 40% de esmeclita, donde se presenta mayor impacto en el porcentaje de reducción de la biomasa con 40% vs 30%. Este tipo de comportamiento también fue observado para la repelencia en las mezclas con este tipo de arcilla (ver Capítulo IV), por lo tanto, es probable que la repelencia jugó un papel importante como causa de este incremento en el impacto de los petróleos crudos en las mezclas con 40% vs 30% de esmeclita (Akinwumi *et al.*, 2014; Walter y Omasirichi, 2015). También, los resultados de la reducción en la biomasa

mostraron incrementos para mezclas con 40% de esmectita (vs las mezclas con 30% de esmectita) para los tres tipos de petróleo crudo, como se observa en la Figura 7.

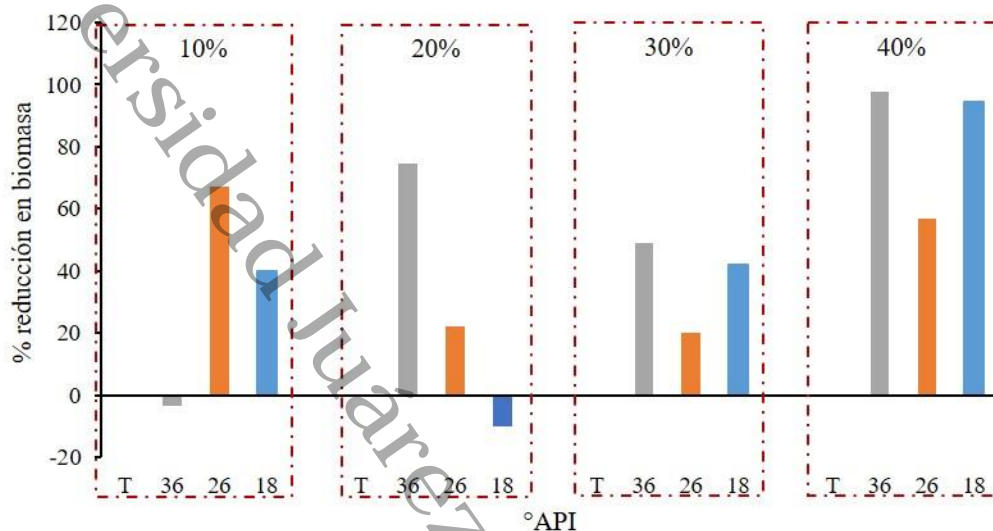


Figura 7. Porcentaje en la reducción de la biomasa de *B. humicola* respecto al testigo, hasta el corte del mes de abril en mezclas con esmectita.

Los resultados de repelencia (Capítulo IV) mostraron una tendencia en las mezclas con 30 y 40% de esmectita de presentar mayor impacto con petróleo crudo pesado y mediano (vs el petróleo crudo ligero), sin embargo, con respecto a la reducción en el rendimiento vegetal, se encontraron impactos importantes con el petróleo crudo ligero (en el mismo rango que los impactos para mezclas contaminadas con petróleo crudo pesado). Esto sugiere, que el impacto causado por el petróleo crudo ligero se debió no sólo a la repelencia, sino también a la toxicidad, debido a que el petróleo crudo ligero contiene una mayor proporción de los hidrocarburos más tóxicos que los otros petróleos (Biswas *et al.*, 2015). Esta tendencia se presentó de manera muy clara con las mezclas con 20% de esmectita, en donde el petróleo crudo ligero era mucho más impactante que el petróleo crudo mediano, mientras que, el petróleo crudo pesado fue hasta estimulante (mayor rendimiento en las muestras contaminadas que los testigos). Para esta cantidad de esmectita, la correlación entre °API vs la reducción en el rendimiento vegetal casi perfecta ($R^2 = 0.9975$).

Por otra parte, se observó una tendencia similar tanto en la mezcla con 10% de esmectita contaminadas con el petróleo crudo ligero, como con el 20% de esmectita contaminada con el petróleo crudo pesado, ambos fueron estimulantes. Es posible que en el 20% de arcilla contaminada con el petróleo crudo pesado, este se haya descompuesto a compuestos similares a hormonas de

plantas. Otros autores también han observado estimulación con contaminación por aceites pesados, por ejemplo, Adams *et al.* (2015) reportaron un incremento en la biomasa hasta en un 73% respecto al testigo a las concentraciones más bajas, lo que indica que el crecimiento del pasto fue estimulado a concentraciones residuales de hidrocarburo. En el caso de 10% de esmectita, es probable que, con poco contenido de arcilla, la volatilización del petróleo crudo ligero era un factor importante (reduciendo así la toxicidad), y el restante no volatilizado fue fácilmente biodegradado a compuestos similares a hormonas vegetales, también causando un poco de estimulación (Adams *et al.*, 2015).

De la misma forma que lo ocurrido en la prueba de toxicidad, las mezclas contaminadas con el petróleo ligero (36°API) presentaron el mayor porcentaje de reducción en biomasa acumulada respecto al testigo (excepto la mezcla con el 10% de arcilla), especialmente las mezclas con el 20%, 30% y 40% de arcilla, reduciendo el 74.78%, 48.98% y 96.26%, respectivamente. Esto puede ser atribuido al tipo de arcilla (2:1) y al tipo de contaminante, que contiene compuestos tóxicos (hidrocarburos de cadena corta). Estas arcillas, tienen área superficial tanto interna como externa, por lo que cuentan con una gran cantidad de área donde pueden quedar absorbidos los contaminantes (Srinivasan, 2011; D'Ascanio *et al.*, 2019). Cuando el contaminante llega al suelo se puede alojar en la superficie de las arcillas tanto en las capas externas como internas, por lo que el proceso de volatilización de los compuestos presentes se puede originar solo en la parte superficial externa de las partículas de arcillas (macroporos), mientras que en los espacios internos (microporos) pueden permanecer compuestos que generan toxicidad y por ende una reducción en la biomasa acumulada (Fine y Yaron, 1993; Gennadiev *et al.*, 2015). Aquí se observa una tendencia, a mayor porcentaje de arcilla mayor es el porcentaje de reducción de la biomasa. El aumento de las partículas de arcilla incrementa la capacidad de absorción de contaminantes (mayor superficie específica de contacto), que se refleja en una mayor reducción de la biomasa. Sin embargo, no podemos comprobar estadísticamente por el número de replicas utilizadas.

Suponiendo que el impacto en la reducción del rendimiento vegetal tiene que ver con la repelencia del suelo, sobre todo en las mezclas con 30 y 40% de esmectitas, aun así, es cuestionable que los suelos regionales ricos en esmectitas sufran este tipo de impacto. La mayoría de estos tipos de suelos (sobre todo los Vertisoles y Gleysoles) se encuentran en áreas bajas en el paisaje, con nivel freático alto, en donde, la humedad *in situ* normalmente no llega por debajo del nivel crítico, y no se manifiesta repelencia en campo (Marín-García *et al.*, 2015; Guzmán-Osorio y Adams, 2014). Sin embargo, estas unidades experimentales fueron puestas en un suelo tentativamente clasificado como un Fluvisol, más alto y menos húmedo (y en donde sí parece haber manifestado repelencia en

campo). Es posible que algunos Fluvisoles estén expuestos a impactos por repelencia (y probablemente toxicidad con petróleo crudo ligero).

Para el caso de las mezclas contaminadas con el petróleo pesado, estas también mostraron una fuerte reducción de la biomasa acumulada, un poco menos de lo obtenido con el petróleo ligero, siendo las mezclas con 30% y 40% de arcilla con las que se obtuvo una reducción del 41.99% y el 94.38% respectivamente. Este comportamiento, se puede atribuir tanto al tipo de arcilla como al tipo de contaminante. A pesar de que este contaminante (hidrocarburo pesado) no es muy tóxico, la reducción en la biomasa acumulada puede ser atribuida a las propiedades físicas del suelo ocasionado por el mismo contaminante (problemas para la movilidad por compactación, reducción de la porosidad) (Adams *et al.*, 2008a; Pernitsky *et al.*, 2016). Sin embargo, en las mezclas más arenosas (con el 10% y 20 % de arcilla) se obtiene menor reducción cuando son contaminadas con el petróleo crudo pesado.

Para las mezclas contaminadas con el petróleo crudo mediano no hay una tendencia clara, siendo los porcentajes de 10 y 40% con los que se obtuvo la mayor reducción de la biomasa acumulada con el 67.11% y 56.79%, respectivamente.

Para conocer si existe una diferencia entre los cuatro porcentajes de arcilla, se realizó un ANDEVA no paramétrico (Kruskal-Wallis) con los datos obtenidos en el último corte, en el mes de septiembre, y se encontró una diferencia estadísticamente significativa ($P < 0.05$) entre las mezclas con 10% y 20% y las mezclas con 30% y 40%.

Otro de los problemas generados por los hidrocarburos es el impacto en la capacidad del suelo para absorber agua, disminuyendo esa capacidad debido a la repelencia generada por los compuestos no polares que cubren las partículas del suelo con una delgada capa e interfiriendo en la relación agua-suelo-planta (Adams *et al.*, 2008a; Adams, 2008b; Marín-García *et al.*, 2015), esto tiene como consecuencia un desarrollo pobre en las plantas. La disminución en la biomasa acumulada también se le puede atribuir al tipo de arcilla (2:1), ya que se observa una tendencia, a mayor porcentaje de arcilla, mayor es el porcentaje de reducción de la biomasa. El incremento en el contenido de arcilla (mayor superficie específica de contacto), supone también una mayor capacidad de adsorción y absorción de contaminantes por las superficies externas e internas de las arcillas, abonando los problemas de repelencia en el suelo, impactando en el aumento en la reducción de la biomasa acumulada respecto al testigo (Ver Capítulo IV).

Finalmente, al igual que lo observado con la toxicidad, en las mezclas con esmectita contaminadas con petróleo crudo mediano se observa que existe un menor impacto en la reducción

de la biomasa acumulada, por debajo de las mezclas contaminadas con petróleo crudo ligero y pesado. Como hemos mencionado, es posible que el petróleo crudo mediano no sea muy tóxico (como el petróleo ligero), ni muy dañino en términos de las propiedades físico-químicas del suelo (como sucede con el petróleo pesado), sin embargo, presenta muchos compuestos de hidrocarburos biodegradables. Posiblemente, durante este periodo, estos compuestos se biodegradan, mejorando las condiciones de la mezcla para el desarrollo de las plantas (Binet *et al.*, 2000; Brito *et al.*, 2003).

3.3 Interpretación general de datos en el contexto regional de suelos contaminados con petróleo crudo.

En este trabajo se ha evaluado cómo la cantidad y tipo de arcilla influye en la toxicidad a lombrices y el rendimiento vegetal. No se observó una toxicidad subcrónica importante a lombrices en mezclas con cantidades altas (40%) de caolinita (< 6.5% de pérdida de peso, 0% de mortandad) y era prácticamente insignificante en todas las mezclas con esmectita. Sin embargo, la pérdida de peso en lombrices en mezclas con cantidades bajas (10%) de caolinitas era 22% más que en el testigo para mezclas con petróleo crudo pesado, aunque la variabilidad no permitió establecer una significancia estadística. Es posible que en algunos suelos arenosos con cantidades muy bajas de arcillas (como los Arenosoles), sí se puedan presentar impactos a lombrices en suelo contaminado con petróleo crudo pesado. Sin embargo, no es probable que esto se deba tanto a la toxicidad en sí (por que este tipo de petróleo no es especialmente tóxico), sino probablemente a problemas físicos en el suelo, en especial la repelencia al agua.

Con respecto al impacto al rendimiento vegetal, se observaron impactos importantes para mezclas con cantidades altas de caolinitas (40%). Esto parecía ser causado por compactación, así como una toxicidad residual debido a hidrocarburos atrapados en la arcilla. Las implicaciones para los suelos de las Terrazas del Pleistoceno/Plioceno en la región indican que pueden ser gravemente impactados por contaminación con petróleo crudo. En el presente experimento, se observaron impactos grandes (aproximadamente 50 -70% reducción en el rendimiento vegetal respecto al testigo), para los tres tipos de petróleo crudo. Las mezclas con solo 10% de caolinita también sufrieron reducciones importantes en el rendimiento vegetal (33% para petróleo crudo ligero, 42 % para petróleo crudo pesado), y esto parecía también ser causado por toxicidad y repelencia, aunque con petróleo crudo mediano era leve (< 3%). Posiblemente, algunos tipos de Arenosoles podrían sufrir este tipo al tener cantidades bajas de caolinitas, pero no parece probable. Los Arenosoles en la región probablemente tiene cantidades bajas de esmectitas, debido a que se encuentra adyacentes a suelos ricos en este tipo de arcilla (Gleysoles).

Considerando las mezclas ricas (40%) en esmectitas, se encontraron impactos importantes en el rendimiento vegetal con reducciones entre 57 – 98%, y esto parecía ser causado por repelencia y toxicidad residual debido a hidrocarburos atrapados en la arcilla. Es posible que ciertos suelos con cantidades importantes de esmectitas y zonas altas en el paisaje (como algunos Fluvisoles) podrían sufrir estos tipos de impactos. Sin embargo, es cuestionable si otros suelos regionales ricos en esmectitas (Vertisoles, Gleysoles) también sufrirían impactos por repelencia debido a su ubicación en zonas bajas y cóncavas de las planicies aluviales. No obstante, es probable que tanto los Vertisoles como los Gleysoles sí podrían sufrir afectaciones por toxicidad, sobre todo si fueran contaminados con petróleo crudo ligero, mayormente en la época de seca en abril y mayo, ya que sufren agrietamientos.

En mezclas con cantidades bajas (10%) de esmectitas, se observó una reducción importante en el rendimiento vegetal, entre 39 – 67% para los petróleos crudos pesados y medianos, aparente causado principalmente por toxicidad residual debido a hidrocarburos atrapados en la arcilla (o, posiblemente, en la materia orgánica). Esto podría representar un riesgo importante para suelos arenosos, sobre todos los Arenosoles. Sin embargo, en las mezclas contaminadas con petróleo crudo ligero hasta hubo una leve estimulación (3.5%) respecto al testigo, pero esto solo se manifestó después de 12 meses, y es casi seguro que fue causado por productos de la descomposición del petróleo. Estudiando las curvas de rendimiento vegetal, es probable que con más tiempo (aproximadamente tres a seis meses más), en las mezclas con petróleo crudo mediano también se lograría solo una leve o nula afectación. Sin embargo, no se observó esta tendencia en las mezclas contaminadas con petróleo crudo pesado, y es posible que en suelos regionales con bajas cantidades de esmectitas (como los Arenosoles), al ser contaminados con este tipo de petróleo, sufran reducciones importantes y a largo plazo en el rendimiento vegetal. Según estudios previos (Capítulo IV; Adams *et al.*, 2008b), el problema puede ser causado por la repelencia al agua.

Estas observaciones, relacionadas a los suelos regionales, son resumidas en la Tabla 1. En la categoría de toxicidad, se debe mencionar que no se observó mortandad en ninguna de las muestras, pero algunas afectaciones mayores (en mezclas bajas en arcillas) podrían deberse a afectaciones por las propiedades físicas del suelo (como repelencia al agua) y no por una toxicidad directa al organismo de prueba. De igual manera, en ciertos tipos de mezclas no se encontraron evidencias de toxicidad a las lombrices, pero sí parece ser un factor para el desarrollo de pasto. En estos casos, es posible que esto se debe al periodo mucho más extendido de la prueba con pasto (12 meses) vs solo 28 días con las lombrices. También cabe mencionar que, en el caso de los Fluvisoles, pueden tener cantidades importantes de arcillas que no son esmectitas (Montero, 2016), así como

también limo, y estos componentes podrían modificar la interpretación de estos experimentos, especialmente considerando la posibilidad de compactación del suelo.

Tabla 1. Resumen de impactos a toxicidad y rendimiento vegetal basado en tipo y abundancia de arcillas para suelos regionales.

Parámetro	Tipo Principal de Arcilla		Suelos muy pobres en arcillas (suelos arenosos)
	Caolinita (suelos arcillosos rojos)	Esmectitas (suelos arcillosos grises/marrones)	
Tipo de suelo	Acrisoles, Alisoles, Ferralsoles, etc.	Vertisoles, Gleysoles, Fluvisoles	Arenosoles
	Baja	Baja	Mediana
Toxicidad a mesofauna (lombriz)			Pero no es perdurable (biodegradación) Repelencia al agua con petróleo crudo pesado
	Alta	Baja para Vertisoles y Gleysoles	
Reducción en rendimiento vegetal	Toxicidad con petróleo crudo ligero y mediano Compactación con petróleo crudo pesado	Potencialmente Alta para Fluvisoles toxicidad con petróleo crudo ligero y mediano Repelencia con petróleo crudo pesado Posible compactación	Alta repelencia al agua

4. CONCLUSION

El tipo de suelo principalmente el contenido y tipo de arcilla juega un papel importante en el impacto a la toxicidad y el rendimiento vegetal de suelos contaminados con petróleos crudos. Aunque no se presentó mortandad en las lombrices, el efecto en la toxicidad a organismos de prueba fue mayor cuando el contaminante era un hidrocarburo ligero (mientras mayor es su °API), tanto en suelos con presencia de arcillas caolinita y esmectita, siendo más afectados los suelos con arcillas caolinitas. Así mismo, se observó una tendencia, a mayor porcentaje de arcilla menor era el

porcentaje de reducción en peso (toxicidad) en los organismos de prueba, pero este fenómeno no fue suficientemente robusto para demostrarlo estadísticamente, debido al número de réplicas utilizadas (tres muestras).

En cuanto al impacto en el rendimiento vegetal se encontró una ligera tendencia, a mayor peso del hidrocarburo, el efecto en la producción del kg MSA ha⁻¹ es menor, sin embargo, no se pudo demostrar estadísticamente por el número de réplicas utilizado. Así mismo, el contenido y el tipo de arcilla fue importante en presencia de un contaminante en los suelos, siendo más afectados los suelos con arcilla caolinita. Si bien, las mezclas con caolinitas mostraron mayor producción de kg MSA ha⁻¹ en todas las mezclas testigos, en comparación con suelos con presencia de arcillas esmectitas, estos suelos (con arcilla caolinita) fueron más impactados con la presencia de petróleo crudo.

5. REFERENCIA

- Abdel-Moghny T., Mohamed R.S., El-Sayed E., Mohammed Aly S., and Snousy M.G. (2012). Effect of soil texture on remediation of hydrocarbons-contaminated soil at El-Minia district, Upper Egypt. ISRN Chemical Engineering, 2012. doi:10.5402/2012/406598
- Adams, R.H., Álvarez-Ovando, A.L., y Castañón, N.G. (2015). Efecto de la concentración de hidrocarburos sobre la producción del pasto (*Brachiaria humidicola*) en Texistepec, Veracruz. *Revista Internacional de Botánica Experimental*. 84: 222-232.
- Adams, R. H., Guzmán-Osorio, F. J., and Zavala, J. C. (2008b). Water repellency in oil contaminated sandy and clayey soils. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 5: 445-454.
- Adams, R. H, Zavala, J. C., y Morales, G. F. (2008a). Concentración residual de hidrocarburos en suelos del trópico II: afectación a la fertilidad y su recuperación. *Interciencia*. 33: 483-489.
- Akinwumi, I. I., Diwa, D., & Obianigwe, N. (2014). Effects of crude oil contamination on the index properties, strength and permeability of lateritic clay. *International Journal of Applied Sciences and Engineering Research*, 3(4), 816-824.
- Arias-Trinidad, A., Rivera-Cruz, M. D. C., y Trujillo Narcía, A. (2017). Fitotoxicidad de un suelo contaminado con petróleo fresco sobre *Phaseolus vulgaris* L.(leguminosae). *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 33(3):411-419.
- Barua, D., Buragohain, J. and Kanta, S.S. (2011). Impact of Assam petroleum crude oil on the germination of four crude oil resistant species. *Asian Journal of Plant Science and Research*, 1 (3):68-76.
- Binet, P., Portal, J. M., & Leyval, C. (2000). Dissipation of 3-6-ring polycyclic aromatic hydrocarbons in the rhizosphere of ryegrass. *Soil Biology and Biochemistry*, 32(14), 2011-2017.

- Biswas, B., Sarkar, B., Rusmin, R., & Naidu, R. (2015). Bioremediation of PAHs and VOCs: advances in clay mineral–microbial interaction. *Environment International*, 85, 168-181.
- Brito, O. O., Ize, I., y Gavilán, A. (2003). La restauración de suelos contaminados con hidrocarburos en México. *Gaceta ecológica*, (69), 83-92.
- Brooker, C. (2008). *Medical Dictionary*. 16th edition. Churchill Livingstone. Edinburgh, Scotland
- Chaineau, C. H., Morel, J. L. and Oudot, J. (1997). Phytotoxicity and plant uptake of fuel oil hydrocarbons. *Journal Environment Quality*, 26:1478-1483.
- D'Ascanio, V., Greco, D., Menicagli, E., Santovito, E., Catucci, L., Logrieco, A. F., & Avantaggiato, G. (2019). The role of geological origin of smectites and of their physico-chemical properties on aflatoxin adsorption. *Applied Clay Science*, 181, 105209.
- De la Cruz Morales, L.A. (2014). Evaluación integral y sistemática de la contaminación de un suelo acrisol con petróleo crudo. Tesis para obtener el título de Licenciatura en Ingeniería Ambiental. Universidad Juárez Autónoma de Tabasco Villahermosa, Tabasco.
- De Silva, P. M. C., and van Gestel, C. A. (2009). Development of an alternative artificial soil for earthworm toxicity testing in tropical countries. *Applied Soil Ecology*: 43(2-3), 170-174.
- Domínguez, J., Aira, M. and Gómez-Brandón, M. (2009). El papel de las lombrices de tierra en la descomposición de la materia orgánica y el ciclo de nutrientes. *Ecosistemas*, 18(2).
- Dorn, P. B., Vipond, T. E., Salanitro, J. P. and Wisniewski, H. L. (1998). Assessment of the acute toxicity of crude oils in soil using earthworms, microtox and plants. *Chemosphere*, 37(5):845-860.
- Dorn P.B., and Salanitro J.P. (2000). Temporal ecological assessment of oil contaminated soils before and after bioremediation. *Chemosphere*. 40: 419–426.
- Escalante E.E. (2000). Estudio de ecotoxicidad en un suelo contaminado con hidrocarburos. Tesis de maestría. Universidad Autónoma Metropolitana- Iztapalapa. Mexico.
- Environmental Protection Agency (EPA). (2012). Ecological Effects Test Guidelines, OCSPP 850.3100. Earthworm Subchronic Toxicity Test. Officer of Chemical Safety and Pollution Prevention (7101) EPA 712-C016.
- Fernández, H. H. (2004). Estimación de la Disponibilidad de pasto. INTA. Estación Experimental Balcarce, Área de Producción Animal Balcarce, Bs. As. Argentina. p. 23.
- Ferrera-Cerrato, R. (1995). Efecto de rizosfera. In: Agromicrobiología: Elemento útil en la agricultura sustentable. Ferrera-Cerrato R. y J. Pérez-Moreno (eds.). Colegio de Postgraduados. Montecillo, México. pp: 36-55.

- Fine, P. and Yaron, B. (1993). Outdoor experiments on enhanced volatilization by venting of kerosene component from soil. *Journal of Contaminant Hydrology*. 12(4), 355–374.
- Gennadiev, A. N., Pikovskii, Y. I., Tsi bart, A. S., and Smirnova, M. A. (2015). Hydrocarbons in soils: origin, composition, and behavior. *Eurasian Soil Science*, 48(10):1076-1089.
- Guzmán-Osorio, F. J. and Adams, R. H. (2014). Mitigation of water repellency in the treatment of contaminated muds using the chemical–biological stabilization process. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 12: 2071-2078.
- Haghollahi A., Fazaelpoor M. H., and Schaffie M. (2016). The effect of soil type on the bioremediation of petroleum contaminated soils. *Journal of environmental management*. 180, 197-201.
- Hernández-Valencia I., Lárez L.M. y García J.V. (2017). Evaluación de la toxicidad de un suelo contaminado con diferentes tipos de crudos sobre la germinación de dos pastos tropicales. *Biogra*. 29(2):73-82.
- Infante C., y García M.F.A. (2012). Evaluación de la toxicidad en desechos y suelos petrolizados empleando semillas de *Lactuca sativa L.* *Interciencia*. 37(10):782-788.
- Instituto Nacional de Investigaciones Forestales, Agrícolas y Pecuarias (INIFAP) (2011). Ajuste de carga animal en tierras de pastoreo. Manual de capacitación. Unidad Técnica Especializada Pecuaria. Folleto N. 4. ISBN: 978-607-425-554-6. Recuperado de: http://apptestrvic.itvara.net/documentos/PROGAN/P_manual_ajuste_carga.pdf
- Labud V., Garcia C., and Hernandez T. (2007). Effect of hydrocarbon pollution on the microbial properties of a sandy and a clay soil. *Chemosphere*. 66(10), 1863-1871.
- Madera N.B., Ortiz B., Bacab H.M., y Magaña H. (2013). Influencia de la edad de corte del pasto morado (*Pennisetum purpureum*) en la producción y digestibilidad *in vitro* de la materia seca. *Avances en Investigación Agropecuaria*. 17(2):41-42.
- Mancebo Rodríguez, A., Estrada Ortiz, J., González Triana, C., González Torres, Y., González Navarro, B., and Bada Barro, A. M. (2011). Evaluación ecotoxicológica de dos derivados del Nim en lombriz de tierra y abejas. *Revista de Toxicología*, 147-151.
- Marín García, D. C. (2012). Efecto del impacto a la fertilidad del suelo vertisol por los hidrocarburos del petróleo. Tesis para obtener el título de Maestro en Ciencias Ambientales. Universidad Juárez Autónoma de Tabasco Villahermosa, Tabasco.
- Marín-García, D. C, Adams, R. H., and Hernández-Barajas R. (2015). Effect of crude petroleum on water repellency in a clayey alluvial soil. *International Journal of Environmental Science and Technology*. 13: 55-64.

- Méndez-Natera J., Salazar-Garantón R., y Velásquez A. (2007) Efecto del Derrame Petrolero Simulado y la Aplicación de un Remediador sobre la Germinación de Semillas y Desarrollo de Plántulas en Algodón (*Gossypium hirsutum* Lq.) y Quinchoncho (*Cajanus Cajan* (L.) Millsp.). *Revista Tecnológica*, 20(1): 209-214.
- Millapán, L. (2006). Estimación de biomasa aérea en pasturas templadas de sistemas lecheros pastoriles. Trabajo final presentado para acceder al título de Especialista en Producción lechera en sistemas Argentinos. Universidad de Buenos Aires, área Producción Animal. Recuperado de: <http://ri.agro.uba.ar/files/download/tesis/especializacion/2014millapanluisorlando.pdf>
- Mónaco N., Rosa M.J., Santa V., Autrán V., y Heguiabehere A. (2015). Utilización de estimadores para determinación de biomasa a campo. *European Scientific Journal* 11(33):1857 – 7881
- Montero V.J.P. (2016) Rendimiento vegetal y actividad microbiana en suelos por petróleo en el trópico mexicano. Tesis para obtener el título de Licenciatura en Ingeniería Ambiental. Universidad Juárez Autónoma de Tabasco Villahermosa, Tabasco.
- Orozco A.J., Angulo L M., Pérez A.P., and Ciodaro J.H. (2012). Physiological and bromatological aspects of *Brachiaria humidicola*. *CES Medicina Veterinaria & Zootecnica*, 7(1):88-99.
- Osuji L.C. and Nwoye I. (2007). An appraisal of the impact of petroleum hydrocarbons on soil fertility: the Owaza experience. *African Journal of Agricultural Research*, 2 (7): 318-324,
- Palma-López D.J. y Triano A.S. (Comps.) (2007). Plan de uso sustentable de los suelos de Tabasco, Vol. II. 2nda Reimpresión. Ed. COLEGIO DE POSTGRADUADOS-ISPROTAB. Villahermosa Tabasco, México. 180 p.
- Palma-López D.J., Jiménez-Ramírez R., Zavala-Cruz J., Bautista-Zúñiga F., Gavi-Reyes F. y Palma-Cancino D.Y. (2017). Actualización de la clasificación de suelos de Tabasco, México. *Agro Productividad*. 10: 29-35.
- Pentreath V., González E., Barquín M., Ríos S.M., y Perales S. (2015). Bioensayo de toxicidad aguda con plantas nativas para evaluar un derrame de petróleo. *Revista de salud ambiental*. 15(1): 13-20.
- Pernitsky T., Hu W., Si B.C., and Barbour L. (2016). Effects of petroleum hydrocarbon concentration and bulk density on the hydraulic properties of lean oil sand overburden. *Canadian Journal of Soil Science*. 96(4):435-446.
- Prada-Ríos J.E., y Zambrano-Ortiz M.M. (2006). Toxicidad aguda y bioacumulación de dos hidrocarburos aromáticos policíclicos (naftaleno y fluoranteno) en un molusco bivalvo. *Boletín Científico Centro de Control de Contaminación del Pacífico*. 13:53-64.

- Reyes-Purata A., Bolaños-Aguilar E.D., Hernández-Sánchez., Aranda-Ibañez E.M., y Izquierdo-Reyes F. (2009). Producción de materia seca y concentración de proteína en 21 genotipos del pasto humidícola *brachiaria humidicola* (Rendle) schweick. *Universidad y Ciencias*. 25(3):213-224.
- Roncallo F.B., Sierra A.A.M., y Castro R.E. (2012). Rendimiento de forraje de gramíneas de corte y efecto sobre calidad composicional y producción de leche en el Caribe seco. *Revista Corpoica - Ciencia y Tecnología Agropecuaria* 13(1), 71-78.
- Salinitro J., Dorn D., Huesemann M., Moore K., Rhodes I., Vipond T., Western M., and Wisniewski H. (1997). Crude oil hydrocarbon bioremediation and soil ecotoxicity assessment. *Environmental Science and Technology*, 31(6):1769-1776.
- Srinivasan R. (2011). Advances in application of natural clay and its composites in removal of biological, organic, and inorganic contaminants from drinking water. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2011.
- Vázquez-Luna D., Castelán-Estrada M., Rivera-Cruz M.C., Ortiz-Ceballos A.I., y Izquierdo R.F. (2010). *Crotalaria incana* L. y *Leucaena leucocephala* Lam. (Leguminosae): Especies indicadoras de toxicidad por hidrocarburos del petróleo en suelo. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 26: 183-191.
- Walter O A., y Omasirichi, A. (2015). Effect of waste engine oil contamination on geotechnical properties of clay soil. *European International Journal of Science and Technology*, 4(8), 28-38.
- Wilson J.J., Hathcer J. and Goudey J.S. (2002). Ecotoxicological endpoints for contaminated site remediation. *Annali dell' Istituto Superiore di Sanità*. 38(2): 143-147.
- Zavala-Cruz J., Gavi-Reyes F., Adams-Schroeder R.H., Ferrera-Cerrato R., Palma-López, D.J., Vaquera-Huerta H., and Domínguez-Ezquivel, J.M. (2005) Derrames de petróleo en suelos y adaptación de pastos tropicales en el Activo Cinco Presidentes, Tabasco, México. *Terra Latinoamericana*. 23 (3), 293-302.

CAPÍTULO VI. CONCLUSIONES GENERALES

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

CAPÍTULO VI. CONCLUSIONES GENERALES

Como resultado de esta investigación se confirmó que el tipo de suelo, principalmente el contenido y tipo de arcilla juega un papel importante en el impacto de la fertilidad por la presencia de petróleo crudo.

Se observó que los suelos artificiales contruidos a partir de los dos tipos de arcilla (caolinitas y esmectitas), pueden ser utilizados como sustratos para la investigación de suelos impactados con petróleos crudos, siempre y cuando se expongan (los suelos artificiales) a los factores formadores de suelo durante un periodo de 6 meses antes de ser utilizados, ya que en este tiempo se presentaron las características edáficas físicas y químicas favorables para el desarrollo de las plantas.

Por otra parte, se observó que el tipo y el contenido de arcilla del suelo generan condiciones diferentes en presencia de petróleos crudos. Para el caso de suelos contaminados que contienen arcillas caolinitas, presentaran problemas potenciales de compactación mientras presente un mayor contenido de arcilla, y esta será mayor al ser contaminados con hidrocarburos pesados o muy intemperizados. Mientras que los suelos contaminados que contienen arcillas esmectitas no presentan problemas de compactación, sin importar el contenido de arcilla.

Así mismo, se observó que en suelos contaminados que contiene un alto contenido de arcilla esmectita mostraron repelencia en el laboratorio. Los suelos contaminados que contienen bajo nivel de arcilla esmectita (arenosos), pueden presentar problemas de repelencia, especialmente cuando son contaminados con petróleo crudo mediano y pesado. Los suelos contaminados que contienen arcillas caolinitas mostraron una importante reducción en la capacidad de campo, mientras que los suelos con arcilla esmectita mostraron bajo impacto.

Finalmente, en los suelos contaminados que contienen arcillas tanto esmectita como caolinita no mostraron problemas de toxicidad (nula mortandad) para las lombrices, estas sólo observaron perdida de pesos. Sin embargo, suelos contaminados que contienen arcillas caolinitas, mostraron una alta reducción en el rendimiento vegetal del pasto humidicola (*B. humidicola*), mientras que en los suelos con arcilla esmectita, la reducción en el rendimiento vegetal fue baja.