



"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"

UNIVERSIDAD DE SONORA

DIVISIÓN DE INGENIERÍA

POSGRADO EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA

ESTUDIO DE CARACTERIZACIÓN, MOVILIDAD Y BIODISPONIBILIDAD DE METALES EN SEDIMENTOS DEL RÍO SONORA Y SU AFLUENTE EL RÍO BACANUCHI, SONORA

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

DOCTOR EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA

PRESENTA:

M.C. GLENDY JEZABEL LEÓN GARCÍA

DIRECTOR: DR. AGUSTÍN GÓMEZ ÁLVAREZ

CODIRECTORA: DRA. DIANA MARÍA MEZA FIGUEROA

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



**"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"**



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

UNIVERSIDAD DE SONORA

APROBACION DEL JURADO

de la tesis presentada por:

GLENDY JEZABEL LEÓN GARCÍA

Esta tesis ha sido revisada por cada uno de los miembros del Jurado y por mayoría de votos la han encontrado satisfactoria.

14/02/2019
Fecha


Dr. Agustín Gómez Álvarez
Presidente


14/02/2019
Fecha


Dra. Diana María Meza Figueroa
Secretario

14/02/2019
Fecha


Dr. Jesús Leobardo Valenzuela García
Vocal

14/02/2019
Fecha


Dr. Marín Antonio Encinas Romero
Vocal

14/02/2019
Fecha


Dra. Elena Centeno García
Sinodal Externo



"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"

UNIVERSIDAD DE SONORA

División de Ingeniería

Posgrado en Ciencias de la Ingeniería: Ingeniería Química

AUTORIZACION DEL EXAMEN DE GRADO

14 de Agosto de 2019.

Por la presente se hace constar que la estudiante: **Glendy Jezabel León Garcia**, ha cumplido satisfactoriamente con los requisitos académicos correspondientes para la realización del Examen de grado del programa de Doctorado en Ciencias de la Ingeniería.


DR. ABRAHAM ROGELIO MARTIN GARCÍA

COORDINADOR

POSGRADO EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA



"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"

POSGRADO EN
CIENCIAS DE
LA INGENIERÍA:
INGENIERÍA QUÍMICA

RESUMEN

Los sedimentos son el resultado de la deposición de partículas que traen consigo material de rocas, minerales, metales pesados, materia orgánica, entre otras sustancias. Se ha demostrado que algunos metales en concentraciones trazas, son esenciales para el desarrollo de los organismos; sin embargo, dependiendo del tipo de metal, de su concentración, de su especiación química, estos pueden causar potenciales efectos adversos en los seres vivos. Este estudio tiene como objetivo investigar la caracterización, movilidad y biodisponibilidad de los metales pesados en sedimentos de los ríos Sonora y Bacanuchi, en el estado de Sonora, México, en período de lluvias y de sequía correspondientes a octubre de 2014 y junio de 2016.

De cada período se determinaron las características físicas y químicas de los sedimentos, como son pH, sulfatos, metales totales y biodisponibles, análisis textural y granulométrico, además de realizarse la determinación de los valores de factor de enriquecimiento (FE), índice de geoacumulación (I_{geo}), nivel de efecto bajo y severo (LEL y SEL) en la biota para estimar el grado de contaminación de los sedimentos con respecto a los valores de línea base y al impacto en la biota. Adicionalmente, se realizó un análisis de correlación para estimar la posible relación de los parámetros físicos y químicos estudiados. Los estudios de SEM y DRX, así como los diagramas Eh-pH se llevaron a cabo únicamente para los sedimentos del período de lluvias.

Con respecto a los resultados obtenidos para el período de lluvias, se observó que las estaciones de muestreo presentaron una textura principalmente arenosa, y sólo el Represo Tinajas 1, mostró una textura arenosa-gravosa. Además, en este mismo período, los sedimentos mostraron altas concentraciones de los siguientes metales totales (mg/kg): en el río Bacanuchi fluctuaron en los siguientes rangos: Cd (<BDL), Cu (94 - 716), Cr (39 - 90), Fe (22,100 - 52,400), Mn (297 - 612), Ni (17 - 48), Pb (69 - 210) y Zn (113 - 470). En el río Sonora, las concentraciones totales (mg/kg) fueron: Cd (<BDL), Cu (8 - 58), Cr (8 - 49), Fe (7,300 - 29,100), Mn (80 - 938), Ni (6 - 35), Pb (14 - 79) y Zn (41-147). Con respecto a los metales biodisponibles (FI, FII, FIII), para el período de lluvias, en general tuvieron concentraciones menores que los metales en la fracción residual.

El análisis de SEM en los sedimentos del período de lluvias, presentaron cristales de sulfuros de hierro (pirita), aluminosilicatos, así como la presencia de sales eflorescentes con valores de hierro y titanio con trazas de bromo. Los resultados de DRX indican que la mineralogía de los sedimentos es dominada por cuarzo, feldespatos de tipo microcline y ortoclasa, con contenido menor de moscovita y titanomagnetita.

El análisis de correlación de Spearman para el período de lluvias mostró una fuerte correlación positiva de los metales con las fracciones más gruesas, que son arenas y gravas, y a su vez, existe una fuerte correlación entre los propios metales. El factor de enriquecimiento (FE) evidenció un origen antropogénico de Cu, Cr, Ni, Pb y Zn en la mayoría de las estaciones de muestreo de los ríos Sonora y Bacanuchi. El índice de geoacumulación (I_{geo}) demostró que el Cu y Pb representan una contaminación de moderada a fuerte en ciertas estaciones de muestreo. Los límites de LEL se rebasaron en casi todas las estaciones de muestreo para Cu, Cr, Fe, Mn, Ni, Pb y Zn, mientras que los valores de SEL sólo se rebasaron para Cu y Fe para estaciones cercanas a la fuente de contaminación (Represo Tinajas 1).

Con respecto al período de sequía, la textura de los sedimentos tanto del río Sonora como del río Bacanuchi fue predominantemente arenas en la todas de las estaciones de muestreo, seguido de gravas. El análisis granulométrico mostró que los metales también predominaron en la fracción de arenas, seguida de la fracción de gravas. Las concentraciones de metales totales para el período de sequía en el río Bacanuchi son las siguientes (mg/kg): Cr (13 - 24), Cu (22 - 103), Fe (25025 - 28175), Mn (269 - 404), Ni (27 - 38), Pb (23 - 59) y Zn (50 - 111). En el río Sonora son los siguientes (mg/kg): Cr (5 - 27), Cu (2 - 16), Fe (9156 - 34343), Mn (114 - 573), Ni (21 - 34), Pb (12 - 59) y Zn (27 - 67). Las concentraciones de metales en la fracción móvil (FI, FII, FIII) fueron también menores que en la fracción residual, al igual que para el período de lluvias.

El análisis de correlación de Spearman mostró resultados para el período de sequía fueron muy similares que para el período de lluvias. Metales como Cu, Fe, Ni, Pb y Zn, presentaron una correlación positiva con la fracción grava indicando que las mayores concentraciones de estos se encuentran en dicha fracción. Los resultados de FE para el período de sequía muestran que Cu, Ni, Pb y Zn sobrepasaron el valor de 1.0 en distintas estaciones de los ríos Sonora y Bacanuchi. Por otro lado, los valores de I_{geo} estuvieron por encima de cero, sólo para Ni y Pb indicando que se encuentran en el rango de no contaminadas a

moderadamente contaminadas. Ni, Cu, Cr, Fe y Mn rebasan el criterio LEL en algunas de las estaciones de los ríos Bacanuchi y Sonora. Los valores de SEL no se rebasaron para ninguno de los metales en las estaciones de muestreo de ambos ríos, para el período de sequía.

A manera de comparación entre ambos períodos de muestreo, los metales totales, específicamente Cu, Cr, Pb, Mn y Zn, presentaron valores mayores de concentración durante el período de lluvias, con respecto al período de sequía. Los resultados de los metales biodisponibles fueron muy similares para ambos períodos de muestreo (lluvia y sequía). Por otra parte, en el período de lluvia, los metales Cu y Pb presentaron valores muy altos de FE; mientras que en el período de sequía, Cu y Pb obtuvieron valores de FE mucho más bajos. De manera general, el I_{geo} mostró valores mayores en los resultados del período de lluvias con respecto al período de sequía.

El presente estudio ha generado información sobre las concentraciones de metales, su movilidad, las fracciones geoquímicas a las que pertenecen y, predice su posible efecto sobre la biota, y cobra especial importancia en el ámbito regional debido al derrame de residuos ácidos ocurrido en agosto de 2014, en Cananea, Sonora, México, cuyos efectos de este incidente aún no se han evaluado plenamente.

ABSTRACT

Sediments are formed by the deposition of rocks particles, minerals, heavy metals, organic matter, etc., over the upper soil layer. It has been demonstrated that some metals, in trace concentrations, play essential metabolic roles for different organisms; however, depending on the type of metal, their concentration, or chemical speciation, they can cause potential adverse effects to living organisms. The aim of this research is to determine the characterization, mobility and bioavailability of heavy metals in sediments from Sonora and Bacanuchi rivers, in Sonora, Mexico, in rainy and dry seasons during October 2014 and June 2016, respectively.

For both seasons, physical and chemical characterizations were carried out including total and bioavailable metal concentrations, texture analysis and geochemical fractions. Enrichment factor (EF), geoaccumulation index (I_{geo}) and Low and Severe Effect Level (LEL and SEL, respectively) were determined to assess the magnitude of heavy metal impact with respect to baseline metal concentrations and impact to biota. Moreover, a Pearson's analysis was carried out to evaluate the correlation among physicochemical parameters. SEM, XRD and Eh-pH diagrams were made only for rainy season.

For rainy season, sediments presented a sandy texture in most sample stations; only Represo Tinajas 1 showed a sandy-gravel texture. For this season, sediment samples showed the following total concentrations for Bacanuchi river (mg/kg): Cd (<BDL), Cu (94 - 716), Cr (39 - 90), Fe (22,100 - 52,400), Mn (297 - 612), Ni (17 - 48), Pb (69 - 210) y Zn (113 - 470), meanwhile for Sonora river concentrations were (mg/kg): Cd (<BDL), Cu (8 - 58), Cr (8 - 49), Fe (7,300 - 29,100), Mn (80 - 938), Ni (6 - 35), Pb (14 - 79) y Zn (41-147). Concentrations of bioavailable metals (FI, FII, and FIII) for rainy season were in general lower than concentrations in the residual fraction.

SEM analysis for sediments in the rainy season presented iron sulfur crystals (pyrite), aluminosilicates, as well as efflorescent salts with iron, titanium, and bromide values. RXD results indicated that the sediment mineralogy is dominated by quartz, feldspar such as microcline and orthoclase, with a minor content of muscovite and titanomagnetite.

Spearman's correlation analysis for rainy season showed a strong, positive, correlation of metals with the coarsest fractions (*i.e.*, sand and gravel), and it was demonstrated a strong correlation among the different analyzed metals. Enrichment Factor results for rainy season confirmed anthropogenic influence at most sampling sites for Cu, Cr, Ni, Pb and Zn, while I_{geo} revealed there is a moderate to strong pollution for Cu and Pb at certain sampling sites in both rivers, Sonora and Bacanuchi. Geoaccumulation index (I_{geo}) showed that Cu and Pb represent a moderate to strong contamination in some sample stations. Total concentrations for Cu, Cr, Fe, Mn, Ni, Pb, and Zn at most sampling stations were above LEL values, whereas Cu and Fe only were above SEL values at sampling sites close to the pollution source.

In dry season, sediment texture was dominated by sands in both, Sonora and Bacanuchi rivers. Total metal concentrations for dry season in Bacanuchi river were as follows (mg/kg): Cr (13 - 24), Cu (22 - 103), Fe (25025 - 28175), Mn (269 - 404), Ni (27 - 38), Pb (23 - 59) and Zn (50 - 111). For Sonora river total metal concentrations were (mg/kg): Cr (5 - 27), Cu (2 - 16), Fe (9156 - 34343), Mn (114 - 573), Ni (21 - 34), Pb (12 - 59) and Zn (27 - 67). Similar to the rainy season, metal concentrations in mobile fraction (FI, FII, FIII) for dry season were lower than concentrations for residual fraction.

Spearman's correlation results for dry season were very similar to those of rainy season. Cu, Fe, Ni, Pb and Zn presented a positive correlation with the gravel fraction indicating that the highest concentrations were in such fraction. EF results for dry season showed that Cu, Ni, Pb and Zn were higher than 1.0, indicating a possible anthropogenic contamination in sampling stations for both, Bacanuchi and Sonora rivers. On the other hand, only Ni and Pb presented I_{geo} values above zero, corresponding to a non-contaminated to moderately contaminated value. Ni, Cu, Cr, Fe and Mn were above LEL value for some sampling stations in Bacanuchi and Sonora rivers. Total metal concentrations were below SEL values for all metals in all sampling stations for dry season.

As a comparison between both sampling periods, the concentration of total metals, specifically Cu, Cr, Pb, Mn and Zn, showed higher concentration values during the rainy season compared to the dry season. The results of bioavailable metals were very similar for both sampling seasons (rainy and dry seasons). Alternatively, during the rainy season, Cu and Pb showed very high EF values; while in the dry season, Cu and Pb got much lower EF

values. In general, the I_{geo} showed higher values in the results of the rainy season compared to the dry season.

The present study has generated data on the heavy metal concentrations, their mobility, the geochemical fractions to which they belong and, predicts their possible effect on biota, and becomes especially important at regional level due to the spill of acid residues occurred in August 2014 in Cananea, Sonora, Mexico, whose impacts have not yet been completely evaluated.

DEDICATORIA

Dedico este trabajo a mis hijos Gibrán y Ramsés, quienes son el motor de mi desarrollo tanto personal como profesional, son mi ilusión y el motivo de superarme cada día.

TABLA DE CONTENIDO

RESUMEN	IV
ABSTRACT.....	VII
DEDICATORIA	X
LISTA DE FIGURAS.....	XVI
LISTA DE TABLAS	XVIII
AGRADECIMIENTOS.....	XX
CAPÍTULO 1	1
INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS.....	1
1.1 Justificación.....	1
1.2 Objetivo General	5
1.3 Objetivos Específicos	5
1.4 Hipótesis de Trabajo	6
CAPÍTULO 2	7
ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS	7
2.1 Fuentes de Metales Pesados en el Medio Ambiente	7
2.1.1 Fuentes naturales	7

2.1.2	Fuentes antropogénicas.....	7
2.2	Contaminación de Sedimentos por Metales Pesados	8
2.2.1	Contaminación de sedimentos en otros ríos a nivel mundial	9
2.2.2	Estudios de contaminación de ríos a nivel nacional	10
2.2.3	Estudios de contaminación de ríos a nivel regional	11
2.3	Fijación de Metales Pesados en Sedimentos	12
2.4	Movilidad y Biodisponibilidad	14
2.4.1	Transporte de metales pesados en sistemas acuáticos	14
2.4.2	Partición química y biodisponibilidad de metales en sedimentos	15
2.4.3	Importancia de la textura en los sedimentos	16
2.5	Normalización de Concentraciones de Metales en Sedimentos	17
2.5.1	Normatividad ambiental	18
2.5.2	Parámetros internacionales para la normalización de sedimentos	19
2.6	Toxicidad y Bioacumulación de los Metales Pesados.....	20
CAPÍTULO 3		23
MATERIALES Y MÉTODOS.....		23
3.1	Área de Estudio	23
3.1.1	Localización geográfica del área de estudio	23
3.1.2	Climatología	25
3.1.3	Geología	25
3.1.4	Vegetación	27
3.1.5	Estudios ambientales realizados en el área de estudio	27
3.2	Muestreo	28

3.2.1	Distribución de las estaciones de muestreo	28
3.2.2	Preparación y manejo del material de muestreo	29
3.2.3	Muestreo de campo.....	29
3.2.4	Preservación y transporte de las muestras.....	30
3.3	Análisis de Laboratorio	30
3.3.1	Potencial de Hidrógeno (pH).....	30
3.3.2	Conductividad eléctrica	31
3.3.3	Azufre (como sulfatos).....	31
3.3.4	Metales totales	31
3.3.5	Estudio de partición química (extracción secuencial).....	31
3.3.6	Análisis granulométrico	32
3.3.7	Estudio mineralógico de los sedimentos por difracción de rayos X (DRX).....	32
3.3.8	Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	32
3.3.9	Control de calidad	32
	Limpieza de los Equipos de Muestreo	32
	Procedimiento de Calibración y Frecuencia	33
	Obtención de muestras de control de calidad interna	33
	Indicadores de calidad de los datos.....	34
	Precisión	34
	Exactitud	35
	Límite de detección (L.D.) del instrumento	35
3.4	Parámetros Utilizados en el Análisis de los Resultados.....	36
3.4.1	Análisis de correlación	36
3.4.2	Diagramas Eh-pH (diagramas de Pourbaix).....	37
3.4.3	Estudio de normalización (factor de enriquecimiento, FE).....	37
3.4.4	Índice de geoacumulación (I_{geo})	38
3.4.5	Nivel de efecto bajo y severo (LEL y SEL)	39

CAPÍTULO 4	40
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	40
4.1 Resultados del Período de Lluvias	40
4.1.1 Caracterización física del sedimento	40
Análisis textural	40
Análisis granulométrico	41
Estudio mineralógico de los sedimentos por difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de barrido (SEM).....	43
4.1.2 Caracterización química de los sedimentos.....	45
Potencial de Hidrógeno (pH)	45
Azufre (como sulfatos).....	48
Metales totales	48
Estudio de partición química (extracción secuencial)	49
Extracción secuencial de la estación testigo, Bacoachi	55
Análisis de correlación	57
Diagramas Eh-pH (diagramas de Pourbaix)	59
Estudio de normalización (factor de enriquecimiento, FE)	66
Índice de geoacumulación (I_{geo}).....	67
Nivel de efecto bajo y severo (LEL y SEL).....	69
4.2 Resultados del Período de Sequía	71
4.2.1 Caracterización física del sedimento	71
Análisis textural	71
Análisis granulométrico	72
4.2.2 Caracterización química de los sedimentos.....	76
Potencial de Hidrógeno (pH)	76
Azufre (como sulfatos).....	77
Metales totales	77
Estudio de partición química (extracción secuencial)	78
Análisis de correlación	84
Estudio de normalización (factor de enriquecimiento, FE)	84
Índice de geoacumulación (I_{geo}).....	88

Nivel de efecto bajo y severo (LEL y SEL)	89
4.3 Comparación de Resultados entre los Períodos de Lluvia y Sequía	90
4.4 Comparación con Estudios Realizados en otros Ríos de Alrededor del Mundo.	93
CAPÍTULO 5	96
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	96
5.1 Conclusiones	96
5.1.1 Período de lluvias	96
5.1.2 Período de sequía	98
5.2 Recomendaciones	101
CAPÍTULO 6	102
BIBLIOGRAFÍA	102
ANEXOS	119
Anexo A: Control de calidad del muestreo del período de lluvias.	120
Anexo B: Control de calidad del muestreo del período de sequía.	124

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Área de estudio y ubicación de las estaciones de muestreo en los ríos Sonora y Bacanuchi.....	24
Figura 2. Análisis granulométrico de las estaciones: Represo Tinajas 1, Arroyo Tinajas, Bordo de Contención y Poblado Bacanuchi, correspondiente al período de lluvias.....	42
Figura 3. Resultados de los análisis de SEM para las estaciones de muestreo: Represo Tinajas 1 (A), Arroyo Tinajas (B), Bacanuchi antes Confluencia (C) y Bacoachi (estación testigo) (D).....	44
Figura 4. Resultados de los análisis de difracción de rayos X (DRX) para las estaciones de muestreo: Represo Tinajas 1 (A), Arroyo Tinajas (B), y Bacanuchi antes Confluencia (C).....	46
Figura 5. Distribución de Cu, Cd, Cr, Fe, Mn, Ni, Pb y Zn en sedimentos de los ríos Sonora y Bacanuchi mediante el método de extracción secuencial, correspondiente al período de lluvias.....	50
Figura 6. Extracción secuencial para la estación testigo, Bacoachi.....	56
Figura 7. Diagramas de Pourbaix para el cobre en las estaciones Represo Tinajas 1 (a), Arroyo Tinajas (b), Bacanuchi antes Confluencia (c) y Presa El Molinito (d) durante el período de lluvias.....	61
Figura 8. Diagramas de Pourbaix para el hierro en las estaciones Represo Tinajas (a), Arroyo Tinajas (b), Bacanuchi antes Confluencia (c) y Presa El Molinito (d) durante el período de lluvias.....	62
Figura 9. Diagramas de Pourbaix para el manganeso en las estaciones Represo Tinajas (a), Arroyo Tinajas (b), Bacanuchi antes Confluencia (c) y Presa El Molinito (d) durante el período de lluvias.....	63
Figura 10. Diagramas de Pourbaix para el plomo en las estaciones Represo Tinajas (a), Arroyo Tinajas (b), Bacanuchi antes Confluencia (c) y Presa El Molinito (d) durante el período de lluvias.....	64
Figura 11. Diagramas de Pourbaix para el zinc en las estaciones Represo Tinajas (a), Arroyo Tinajas (b), Bacanuchi antes Confluencia (c) y Presa El Molinito (d) durante el período de lluvias.....	65

Figura 12. Análisis textural del sedimento de los ríos Bacanuchi y Sonora, correspondiente al muestreo realizado en el período de sequía.	71
Figura 13. Distribución porcentual (%) de los metales pesados por estación de muestreo en las diferentes fracciones granulométricas, durante el periodo de sequía.	73
Figura 14. Resultados de la extracción secuencial para las estaciones de muestreo de los ríos Sonora y Bacanuchi, para los metales Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb y Zn, correspondiente al período de sequía.	80
Figura 15. Resultados del factor de enriquecimiento de las estaciones de muestreo de los ríos Sonora y Bacanuchi, en período de sequía.	87
Figura 16. Resultados del índice de geoacumulación de las estaciones de muestreo de los ríos Sonora y Bacanuchi, en período de sequía.	89

LISTA DE TABLAS

Tabla 1.	Estaciones de muestreo contempladas en el presente estudio.....	29
Tabla 2.	Límites de detección (DL) (mg/kg) para cada metal por fracción geoquímica.....	36
Tabla 3.	Interpretación de los resultados de los valores del Índice de Geoacumulación.....	38
Tabla 4.	Valores de referencia LEL y SEL para sedimentos (en mg/kg)*.....	39
Tabla 5.	Resultados del análisis textural del primer muestreo (período de lluvias).	41
Tabla 6.	Parámetros fisicoquímicos de los sedimentos superficiales en los ríos Sonora y Bacanuchi, durante el período de lluvias.	47
Tabla 7.	Concentraciones de metales pesados (mg/kg) en las diferentes fracciones de la extracción secuencial en la estación testigo, Bacoachi.	56
Tabla 8.	Matriz de correlación de Spearman entre los parámetros físicos y químicos, tamaño de partícula y metales totales de los sedimentos de los ríos Sonora y Bacanuchi, durante el período de lluvias.	58
Tabla 9.	Valores de potencial redox (Eh), pH y concentración de metales pesados (mg/kg) utilizados para realizar los diagramas Eh-pH.....	59
Tabla 10.	Factor de enriquecimiento de las estaciones de muestreo analizadas de los ríos Sonora y Bacanuchi, durante el período de lluvias.....	67
Tabla 11.	Índice de geoacumulación de las estaciones de muestreo analizadas en los ríos Sonora y Bacanuchi, durante el período de lluvias.....	68
Tabla 12.	Valores resaltados de metales totales (mg/kg) que sobrepasan los límites de efecto bajo (LEL) para la biota, durante el período de lluvias.....	69
Tabla 13.	Valores resaltados de metales totales (mg/kg) que sobrepasan los límites de efecto severo (SEL) para la biota, durante el período de lluvias.	70
Tabla 14.	Resumen las concentraciones de las fracciones granulométricas (mg/kg), para las estaciones de muestreo durante el período de sequía.	75
Tabla 15.	Parámetros fisicoquímicos de los sedimentos de los ríos Bacanuchi y Sonora, durante el período de sequía.....	76

Tabla 16. Análisis de correlación de Spearman entre los factores físicos y químicos, tamaño de partícula y metales totales en el sedimento de los ríos Bacanuchi y Sonora, correspondiente al período de sequía.	86
Tabla 17. Valores de metales totales que rebasan el nivel de efecto bajo (LEL) en la biota (resaltados en negritas) para las estaciones de muestreo del río Sonora y Bacanuchi durante el período de sequía.	91
Tabla 18. Comparación del contenido de metales (mg/kg) encontrados en los sedimentos de los ríos Sonora y Bacanuchi, respecto a otros estudios de diferentes regiones del mundo.....	94

AGRADECIMIENTOS

A Dios, por haberme bendecido durante toda mi vida con las oportunidades que se me han brindado. Me siento muy afortunada de haber podido lograr este posgrado.

A mi esposo e hijos, por siempre apoyarme en todos mis proyectos personales y profesionales. Por su paciencia en las noches en que me desvelaba estudiando o trabajando, y a mi esposo por siempre amortiguar mis ausencias en casa. No tengo palabras para agradecerles. Soy muy afortunada de tenerlos.

A mi familia, padres y hermanos, por siempre darme el soporte que he necesitado en las diferentes etapas de mi vida, que nunca me han soltado de la mano y que siempre he podido confiar en su apoyo y amor incondicional.

A la Universidad de Sonora, por brindarme la oportunidad de llevar a cabo esta investigación en sus instalaciones. Es un orgullo graduarme de la escuela de educación superior más importante del noroeste del país.

Al Dr. Agustín Gómez, mi director de tesis, por haber creído en mí desde el principio y haberme llevado de la mano en todo el proceso de realización del doctorado. Muchas gracias por apoyarme hasta el día de hoy.

A la Dra. Diana Meza, por haber sido parte fundamental en mi formación doctoral como codirectora y cuya guía en temas de geología fue esencial para mi desarrollo científico.

Al Dr. Jesús Leobardo Valenzuela, por haberme guiado con sus conocimientos en materia de química de minerales y su importante contribución a mi tema de tesis.

Al Dr. Martín Encinas, cuyas aportaciones en el conocimiento en instrumentación fue fundamental para entender los mecanismos que se abordan en el presente estudio.

A la Dra. Elena Centeno, por todas sus aportaciones hacia mi investigación en materia de biogeoquímica, las cuales fueron fundamentales para la conclusión de esta investigación.

A la coordinación del posgrado de ingeniería química, en especial al Dr. Abraham Martín, por siempre apoyarme como maestro y en todos los procesos académicos.

A mis demás maestros del posgrado en ciencias de la ingeniería: ingeniería química, que siempre recordaré con mucho cariño y respeto, y que gracias a ustedes he logrado culminar otra etapa en mi desarrollo profesional.

A mis compañeras de posgrado, Lupita Martínez, Kareen Encinas y demás compañeras por siempre apoyarme en las clases, con los trabajos y en el laboratorio, y por echarme la mano durante mi incapacidad después de haber tenido a Ramsés, jamás olvidaré su apoyo y amistad.

A todos ustedes y los que se me han escapado por el momento, muchas gracias por formar parte de una etapa más de mi desarrollo.

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

1.1 Justificación

Los sedimentos son el resultado de la deposición de partículas que traen consigo material de rocas y minerales, metales pesados, materia orgánica, entre otros. La deposición de sedimentos ocurre mediante el arrastre de partículas, tanto orgánicas como inorgánicas de un punto a otro (Aleksander-Kwaterczak y Helios-Rybicka, 2009). Por medio de la deposición se pueden transportar materiales que alteran la composición mineral natural de la zona y aportan diferentes elementos o compuestos al mismo, en muchos casos, ocasionando una contaminación.

Los sedimentos concentran los metales que se encuentran en los cuerpos de agua, debido a que los captan al ser precipitados en estos sistemas, y los transportan a lo largo de las cuencas hidrológicas, movilizándolos fácilmente (Uncumusaoğlu *et al.*, 2016). La contaminación de los sedimentos acuáticos debido a metales pesados ha ido aumentando principalmente a las actividades antropogénicas. Dentro de las principales actividades tenemos a la agricultura, actividades domésticas, la industria, donde la explotación y beneficio minero tienen una gran aportación (Kılıç y Fatih, 2017). Los metales también pueden provenir de manera natural por medio de la lixiviación e intemperismo de rocas, así como de erupciones volcánicas (Dong *et al.*, 2015).

La contaminación de sedimentos puede ocurrir de manera natural, mediante escurrimientos y deposición de los mismos en otras zonas, o puede ser también antropogénica, es decir, que proviene del resultado de actividades realizadas por el ser humano (Mortatti, 2013). Dentro de las actividades antropogénicas que generan contaminación a los sedimentos, las actividades que tienen mayor impacto son las actividades agrícolas, industriales, manufactureras y mineras. Las actividades relacionadas con la industria extractiva son las

principales fuentes de contaminación antropogénica por metales pesados. La extracción y el procesamiento de minerales, así como sus residuos y escurrimientos de lixiviados mineros al ambiente, se han considerado la principal fuente de contaminación a los sistemas acuáticos (Aguilar-Hinojosa *et al.*, 2016).

Alrededor del mundo, la minería es de las actividades económicas más importantes, cuya importancia reside en la mayoría de los artículos, equipos, maquinaria, etc., que son utilizados día a día por los seres humanos. En México, la industria minera es uno de los sectores productivos cuya aportación es tanto económica, como histórica y cultural y seguirá siendo uno de los pilares en el desarrollo y crecimiento del país. En el año 2015, la minería y la industria metalurgista generaron 14,579 millones de dólares en divisas (CAMIMEX, 2016). En México, la industria minera constituye una actividad de tradición, practicada desde el período prehispánica y reconocida en la historia por el desarrollo económico que ha aportado al país. En cuanto a la producción de plata, México ocupa el primer lugar y se ubica dentro de los 10 mayores productores de los siguientes minerales: wollastonita, celestita, fluorita, sal, diatomita, grafito, barita, yeso, y metales como: Ag, Bi, Cd, Mo, Pb, Zn, Au y Cu (Covarrubias y Cabriales, 2017).

En el estado de Sonora, México se encuentran algunas de las empresas mineras más importantes como son: la mina de cobre más grande del país es propiedad de Buenavista del Cobre, y es de gran importancia a nivel mundial; mina La Caridad, en la cual se obtiene Cu, Mo, Au y Ag; y la mina Piedras Verdes, que utiliza minado a cielo abierto para la obtención de óxidos de cobre y chalcocita (www.gob.mx, 2018). Sin embargo, la minería tiene un efecto considerable sobre el medioambiente ya que genera grandes cantidades de desechos que pueden convertirse en fuentes de metales pesados (Romero *et al.*, 2007; Gómez-Álvarez *et al.*, 2011). La mayoría de los contaminantes generados por la actividad minera, como los metales pesados, son dañinos para la flora y la fauna, tanto terrestre como acuática. Los desechos y lixiviados mineros causan el deterioro de ecosistemas (Smouni *et al.*, 2010).

De la misma manera que tiene un enorme impacto económico, a la actividad minera también se le atribuye un fuerte impacto en el medio ambiente, cuando ocurren accidentes, malos manejos del proceso o desperfectos en alguna de las etapas del ciclo minero. Las disoluciones utilizadas en minería normalmente contienen una alta concentración de

minerales, metales, y valores de pH muy extremos, ya sean ácidos o alcalinos (Meza-Figueroa *et al.*, 2009).

Existen accidentes documentados, particularmente en la región de Sonora, donde se han vertido derrames de soluciones ácidas que contienen altos niveles de metales pesados y han causado un efecto adverso en el medioambiente (Gómez-Álvarez, 2014). El accidente más reciente ocurrió en agosto de 2014, en donde se presentó un derrame de 40,000 m³ de desechos ácidos con altos niveles de cobre, aluminio, cadmio, cromo, hierro, manganeso y plomo, así como bajos valores de pH, proveniente del represo minero Tinajas 1 ubicado en la región de Cananea, Sonora, el cual afectó a los ríos Bacanuchi, y Sonora. Este derrame se considera el desastre ecológico más importante en la historia moderna de México y, actualmente es escasa la información sobre el destino de los contaminantes metálicos en el sistema del río Bacanuchi y río Sonora (León-García *et al.*, 2018).

Por otra parte, el estado de Sonora presenta clima árido o semiárido. Los ambientes áridos se caracterizan por temperaturas extremas y precipitaciones escasas que afectan los patrones de ciclos de los metales (Taylor y Hudson-Edwards, 2008), lo cual produce un efecto de evapotranspiración en la cuenca de los ríos y cuerpos de agua. La movilidad de metales pesados y su biodisponibilidad es función de la especie química a la cual se encuentren asociados, y se pueden encontrar como especies intercambiables, óxidos, sulfatos, unidos a materia orgánica, o en silicatos. Además de la especie química a la que están asociados, los metales también pueden sufrir una mayor movilidad dependiendo de los fenómenos climatológicos o de las estaciones climáticas (Gevorgyan *et al.*, 2016).

En la literatura existen reportes de investigaciones sobre la distribución, movilidad y destino de los metales en ríos localizados en regiones con climas templados (Pagnanelli *et al.*, 2004; Taylor y Hudson-Edwards, 2008); sin embargo, existe muy poca información sobre el efecto de las actividades mineras sobre el medioambiente en climas áridos y semiáridos (Wray, 1998; Gómez-Álvarez, 2008). En el caso particular de México, los estudios realizados sobre el impacto de la minería en regiones áridas y semiáridas son escasos. Es difícil determinar el grado de impacto que recibe el medio ambiente, ya que se necesita conocer información de la mineralización natural de la zona, que normalmente se determinan con estudios de línea base, para tener un valor de referencia con el cual comparar las concentraciones de los metales después de ocurrida una contingencia

ambiental (Meza-Figueroa *et al.*, 2009; Gómez-Álvarez *et al.*, 2011; Aguilar-Hinojosa *et al.*, 2016).

Cada vez hay más estudios que prueban los daños ecológicos ocasionados por metales pesados hacia los ecosistemas y la salud humana. La biomagnificación de los metales pesados a lo largo de la cadena trófica ha sido ampliamente estudiada. Se ha demostrado que la exposición de los seres vivos a metales pesados se incrementa considerablemente de manera que se asciende en el nivel trófico. Zeng *et al.* (2013), estudiaron el fenómeno de biomagnificación de metales pesados en el Estuario Pearl River al sur de China y encontraron una biomagnificación potencial del cobre en la comunidad de moluscos de la zona béntica del estuario, y concluyeron que la transferencia de metales dentro de la cadena alimenticia podría tener patrones diferentes para comunidades específicas del estuario. La realización de pruebas referentes al contenido de metales totales puede ser útil para la caracterización de sedimentos; sin embargo, no proporciona suficiente información sobre la biodisponibilidad o toxicidad del metal en una muestra de sedimento, ya que esto dependería más bien de la especie química en la que se encuentra el metal (Rauret *et al.*, 2000; López-Julián y Mandado-Collado, 2002).

Los metales pesados pueden ser encontrados en distintas especies químicas en los sedimentos, y dependiendo de la especie en la que se encuentre, se podrá determinar la biodisponibilidad, movilidad y toxicidad del mismo. La extracción secuencial es una técnica que se utiliza ampliamente para la determinación de la especiación química y las posibles asociaciones entre los metales y los componentes de los sedimentos. El método de extracción secuencial presentado por Community Bureau of Reference (BCR) se fundamenta en la clasificación de los metales en cuatro fracciones. La primera fracción es la fracción intercambiable, la segunda fracción son óxidos de hierro y manganeso, la tercera fracción representa los metales unidos al material orgánico, y la cuarta fracción son los metales unidos a silicatos (Rauret *et al.*, 2000). De manera general, si el metal corresponde a las primeras fracciones geoquímicas, este será más biodisponible, es decir, estará más disponible para participar en reacciones metabólicas de los seres vivos y, por lo tanto, será potencialmente más tóxico o bioacumulable, dependiendo del tipo de metal y su concentración. También existen parámetros geoquímicos para estimar si existe o no contaminación antropogénica y el grado de la misma, como lo son el factor de enriquecimiento (FE) y el índice de geoacumulación (I_{geo}). El FE es un parámetro que

determina si la concentración del metal es de origen natural o antropogénico, mientras que el I_{geo} proporciona información del nivel de contaminación de los sedimentos con respecto a un valor de fondo de referencia, tomado normalmente de estudios de línea base (Hasan *et al.*, 2013).

1.2 Objetivo General

Realizar un estudio de caracterización, movilidad y biodisponibilidad de metales potencialmente tóxicos, en el sedimento superficial del Río Sonora y su afluente el Río Bacanuchi durante los períodos de lluvia y de sequía en octubre de 2014 y junio de 2016, respectivamente.

1.3 Objetivos Específicos

- a) Caracterización fisicoquímica de los sedimentos a través de los siguientes parámetros: pH, sulfatos solubles, metales totales (Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn) y biodisponibles, Difracción de Rayos X (DRX) y Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).
- b) Estimar el nivel de asociación de los metales y su movilidad mediante extracción secuencial en las diferentes fracciones geoquímicas del sedimento de los ríos Sonora y Bacanuchi.
- c) Realizar un análisis textural para identificar las fracciones granulométricas de los sedimentos que están aportando metales a la columna de agua y su grado de asociación al tamaño de partícula.
- d) Realizar estudios de normalización como Factor de Enriquecimiento (FE), Índice de Geoacumulación (I_{Geo}) y valores LEL-SEL, para cada metal y así estimar el aporte antropogénico y el nivel de contaminación de los sedimentos de los ríos en estudio.
- e) Estudiar el comportamiento de los metales totales y biodisponibles en los muestreos realizados en los períodos de lluvia y de sequía.

1.4 Hipótesis de Trabajo

Las concentraciones de los parámetros (metales totales y biodisponibles) evaluados en los sedimentos superficiales de los ríos Sonora y Bacanuchi durante el período de lluvias, son menores con respecto a los obtenidos en el período de sequía.

Las concentraciones de los parámetros (metales totales y biodisponibles) evaluados en los sedimentos superficiales de los ríos Sonora y Bacanuchi, son similares a los reportados en sedimentos de otros ríos a nivel nacional e internacional, por lo que no representan un peligro para los seres vivos y el medioambiente.

CAPÍTULO 2

ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS

2.1 Fuentes de Metales Pesados en el Medio Ambiente

2.1.1 Fuentes naturales

La principal fuente de metales para los diversos sistemas ambientales es la corteza terrestre. Los metales pueden entrar al medio ambiente de manera natural o a causa de las actividades antropogénicas. Los procesos naturales incluyen el intemperismo químico-geológico y la descomposición del material orgánico (Greenfield *et al.*, 2012). Otra fuente importante de entrada de metales al medio ambiente es la erosión de las rocas (Sparks *et al.*, 2017). Además de la erosión, la distribución de metales en el medio ambiente también se puede atribuir a fenómenos de litificación y lixiviación natural de la roca madre (Zhang *et al.*, 2014; Yalcin *et al.*, 2016).

2.1.2 Fuentes antropogénicas

Con el paso del tiempo se ha hecho evidente la importancia de los efectos adversos causados a la salud humana y el medioambiente que genera la contaminación inducida por altos niveles de sustancias químicas, específicamente metales pesados, debido a su persistencia y biomagnificación (Jonathan *et al.*, 2016).

Los metales presentes en sedimentos provienen de distintas fuentes antropogénicas, tales como urbanización, actividades agrícolas, industriales o mineras. De estas actividades, la minería se considera la más dañina en todo el mundo, debido a que las operaciones mineras como molienda, concentración del mineral y disposición de jales mineros producen la evidente contaminación del medio ambiente (Krishna *et al.*, 2013).

Los metales ingresan al medioambiente marítimo mayormente mediante descargas directas de efluentes industriales, siendo la industria minera una de las más importantes (Xiu-li *et al.*, 2017). Lo anterior puede ser ocasionado por la liberación de drenaje ácido de minas activas y abandonadas con altos niveles de metales como cobre, hierro, manganeso y zinc (Humphries *et al.*, 2017). Después de que entran al medio ambiente acuático, los metales pesados se movilizan en el agua, la biota, los suelos y los sedimentos. Por esta razón, es imperativo el estudio de los metales en sistemas acuáticos ya que las especies físicas y químicas de los metales son el resultado de parámetros medioambientales como: pH, salinidad, fuerza iónica, potencial redox, materia orgánica particulada, metabolismo biológico y actividades inherentes al metal (Khalilova y Mammadov, 2016; Jamshidi-Zanjani *et al.*, 2014). Los cambios en estas variables dan como resultado la eliminación de los metales de la columna de agua, transfiriéndolos a los sedimentos.

2.2 Contaminación de Sedimentos por Metales Pesados

El desarrollo de actividades industriales como explotaciones mineras, industrias metalúrgicas y químicas; así como de actividades agrícolas, desde el siglo anterior han contribuido con importantes cantidades de metales liberadas al ambiente, y que posteriormente se convierten en contaminantes. Aún en concentraciones bajas, estos metales pueden representar un problema de salud pública debido a su carácter bioacumulativo. Las actividades antropogénicas han logrado alterar las capacidades autodepurativas del sedimento, dándole así, la función de almacenamiento de contaminantes (Chatain, 2004), ya que el suelo actúa como un controlador natural del transporte de contaminantes a la hidrósfera y la biota.

La contaminación de sedimentos por metales pesados se ha estudiado a nivel mundial en diferentes cuerpos de agua, como ríos, mares y océanos. Una vez que los metales pesados se liberan al ambiente, independientemente si su fuente es de origen natural o antropogénico, estos tienden a unirse a la materia particulada y eventualmente, se depositan en los sedimentos acuáticos; sin embargo, estos metales unidos a las partículas pueden desorberse fácilmente con ligeros cambios en las condiciones ambientales (Dong *et al.*, 2015).

2.2.1 Contaminación de sedimentos en otros ríos a nivel mundial

Distintos estudios realizados a nivel mundial han demostrado que existen altas concentraciones de metales pesados asociadas a la actividad minera presentes en suelos y sedimentos adyacentes a los ríos. Un estudio realizado por Krishna *et al.* (2013) en suelos y sedimentos aledaños a actividades de extracción en minas de cromita, en la India, revela que los suelos y sedimentos analizados presentaron altas concentraciones de metales pesados como cromo, níquel y cobalto que excedían los límites máximos permisibles de la normatividad aplicable en dicho país.

En otro estudio realizado por Xu *et al.* (2014), se investigó el nivel de contaminación por metales en una zona de plantíos de caña de azúcar en China, y se identificaron las fuentes de contaminación responsables demostrando que dicha contaminación se atribuía a actividades mineras cuyas presas de jales se encontraban aguas arriba de la zona afectada.

Dong *et al.* (2015), evaluaron el nivel de contaminación de aguas y sedimentos del Río Tiaozi y su afluente el Río Liao, en la región norte de China, durante las cuatro diferentes estaciones del año, por metales como Pb, Cu, Ni, Mn, Cd y Zn. Los resultados indican que el agua no estaba contaminada con metales pesados; sin embargo, los sedimento sí presentaron contaminación ligera de los metales Cu, Ni, Cd y Zn.

En la región oeste de Kosovo, en la península balcánica, Maloku *et al.* (2015), estudiaron la contaminación en aguas, suelos y sedimentos del Río Ereniku por metales pesados como Cd, Hg, Pb, Cr, Cu y Zn. Las concentraciones encontradas de metales en sedimentos estaban en su mayoría por encima de las concentraciones del rango de efecto bajo (Effect Range Low, ERL) en ecosistemas biológicos, pero bajas comparadas con las concentraciones que afectan negativamente a >50% de los organismos en el rango de efecto medio (Effect Range Medium, ERM). El Cr se encontró por encima de los valores de ERM; sin embargo, probaron que sus concentraciones son de origen mineralógico natural.

Ghazban *et al.* (2015), determinaron las concentraciones y distribución de metales en sedimentos del Río Ghalechay, Irán, y evaluaron su grado de contaminación, con respecto a los valores de fondo. Ellos encontraron que las concentraciones de Cd, Cu, Pb y Zn excedieron los valores promedio de la corteza terrestre y calcularon su factor de enriquecimiento, resultando el Pb, Cu y Cd ligeramente enriquecidos en las muestras de

sedimentos. El índice de geoacumulación les demostró que no existe contaminación por Co y Zn en los sedimentos; mientras que, para el Cu, los resultados sugirieron que los sedimentos están no contaminados a moderadamente contaminados; y finalmente para Pb y Cd, los sedimentos resultaron fuertemente contaminados.

2.2.2 Estudios de contaminación de ríos a nivel nacional

En todo el país, se han venido realizando investigaciones referentes al tema de la contaminación del agua, así como suelos y sedimentos acuáticos por metales pesados, debido a la importancia económica que representan los distintos cuerpos de agua. Como prueba de ello, a continuación, se enlistan algunos ejemplos de estas investigaciones.

Wakida *et al.* (2008), estudiaron la contaminación por Cd, Pb, Ni y Cr en sedimentos del Río Tecate, en Baja California, México. Los resultados que obtuvieron muestran que la mayoría de los sitios presentaron contaminación por Cd, siendo los dos sitios más altos clasificados como contaminados a fuertemente contaminados, con base en la escala del índice de geoacumulación. Dos de las estaciones de muestreo presentaron contaminación para todos los metales analizados (Cd, Pb, Ni y Cr), evidenciando afectación de origen antropogénico.

Celis-Hernández *et al.* (2013), evaluaron el enriquecimiento de metales en sedimentos del suroeste del Golfo de México. Sus resultados presumen un enriquecimiento de metales como As, Cu, Zn, Co, Cr y V en la zona de La Antigua; As, Cu y Cr en Jamapa; y As, Zn y Pb en el área Continental. Además, evaluaron los efectos de los metales sobre organismos acuáticos con base en lineamientos de calidad de sedimentos y determinaron que los niveles de Ni, As, Cu y Cr podrían potencialmente producir efectos adversos en los organismos de las zonas costeras.

Vázquez-Sauceda *et al.* (2015), estudiaron la distribución espacial de Cd, Cu, Fe, Pb y Ni en sedimentos del Río Tigre y el Lago San Andrés, en Tamaulipas, México. Ellos encontraron que los niveles de metales eran mayores en el centro del estuario, cerca de la boca del Río Tigre, y disminuían conforme se alejaban de este punto. Asimismo, llegaron a la conclusión de que existía un punto común de fuente de metales pesados en el centro del estuario y que se atribuía a actividades antropogénicas.

2.2.3 Estudios de contaminación de ríos a nivel regional

En la región del noreste de Sonora, uno de los principales cuerpos de agua es el río que lleva precisamente el nombre del estado. El río Sonora y sus afluentes, han sido estudiados a lo largo de los años por diferentes investigadores con el propósito de evaluar el impacto ambiental de los metales, debido a la fuerte actividad minera que se ha desarrollado en la región. A continuación, se mencionan algunos de los estudios realizados y sus principales hallazgos.

Aguilar-Hinojosa *et al.* (2016) estimaron la contaminación de sedimentos de las corrientes El Jaralito y La Mexicana por metales pesados impactados por las actividades mineras regionales, en el estado de Sonora. Ellos encontraron un enriquecimiento antropogénico en ambos arroyos. El índice de geoacumulación demostró que El Jaralito presenta contaminación moderada a fuerte para los metales Ni, Pb y Cu, mientras que para el Arroyo La Mexicana, se encontró una contaminación fuerte para Cd, Cu y Pb, y moderada para Ni, Pb y Zn.

Gómez-Álvarez *et al.* (2011), estudiaron los niveles por metales del Río San Pedro, en la región semi-árida de Sonora. Ellos obtuvieron valores de Igeo que sugieren contaminación ligera a moderada en la mayoría de las estaciones de muestreo. Uno de los sitios de muestreo, que está relacionado con la afectación de actividades ganaderas, presentó fuerte contaminación por Cd, Cu, Pb y Zn. El factor de enriquecimiento demostró el origen antropogénico del Pb, Cd y Cu, y concluyeron que existe un impacto de los sedimentos relacionado a actividades antropogénicas, específicamente la minería de la región.

Además, De la O-Villanueva *et al.* (2013) evaluaron el impacto de jales y terreros mineros no confinados de la Mina Pilares, cuya producción concluyó en el año de 1945, y los cuales ahora se han convertido en un pasivo ambiental. Los niveles obtenidos de metales en agua y suelos fueron clasificados como severamente a muy severamente afectados. Además, realizaron análisis de metales en polvos y determinaron que los niveles de Cu en polvos y suelos residenciales superan el valor geoquímico de fondo.

El estado de Sonora, México, posee la mayor actividad de la industria minero-metalúrgica del país; ya que en él se localizan las minas de cobre de mayor importancia tanto nacional como internacionalmente. No siempre se ha implementado y empleado la tecnología

adecuada para el manejo de los desechos mineros ácidos y residuos sólidos de la molienda (“jales”), por lo que, en muchas ocasiones, los desechos generados durante el procesamiento del mineral son descargados hacia los ríos de esta región, como por ejemplo los ríos San Pedro, Sonora y Bacanuchi, que en repetidas ocasiones han captado derrames ácidos provenientes de estas actividades (Gómez-Álvarez *et al.*, 2001).

También en Sonora, se encuentra el Distrito Minero de Cananea, el cual es considerado uno de los depósitos de cobre más grandes a nivel mundial, y ha producido más de 1.4×10^9 kg de Cu y cantidades menores de Au, Ag, Pb y Zn. Los yacimientos principales contienen pirita, calcopirita, bornita y menores cantidades de galena. El sitio de la mina actual abarca aproximadamente de 12 a 16 km² en superficie (SGM, 2012).

Los desechos mineros asociados a esta actividad cubren alrededor de 1000 hectáreas y se han venido generando a lo largo del ciclo de explotación del mineral de cobre en el distrito minero antes mencionado. Los desechos ácidos y jales originados a través del procesamiento del mineral (molienda, trituración, fundición y refinación) han originado la contaminación de los cuerpos de agua que forman los ríos San Pedro, Sonora y Bacanuchi, al recibir desechos ácidos ferrocupríferos con altos niveles de metales y con bajos valores de pH (Gómez-Álvarez *et al.*, 2007).

Si bien se han llevado a cabo estudios previos en la región, tanto en aguas, como en suelos o polvos, no existen datos concretos que indiquen el destino y movilidad de metales en sedimentos en la cuenca del Río Sonora y su afluente, el Río Bacanuchi. Por lo tanto, el presente estudio se enfocará a la contaminación de los sedimentos acuáticos de ambos ríos por metales pesados totales y biodisponibles.

2.3 Fijación de Metales Pesados en Sedimentos

Los sedimentos tienen propiedades físicas y químicas que les confieren la capacidad de acumular distintos componentes que pueden provenir de muchas fuentes, y que pueden tener una amplia diversidad tanto química como física. Estos componentes pueden ser materia orgánica, arcillas, elementos traza o metales pesados. El contenido total de metales en sedimentos es útil para aplicaciones geoquímicas; sin embargo, es necesario conocer

la especiación química para determinar factores como la biodisponibilidad de estos metales (Zimmerman y Weindorf, 2010).

Con el estudio de la especiación química, se puede predecir el comportamiento de los metales en suelos y sedimentos. La especiación química se entiende como la caracterización de las especies químicas, así como sus formas y fases en las cuales una sustancia o elemento está presente en un sistema (Reis y Gonçalves, 2015).

La cuantificación de metales en sus diferentes especies químicas se realiza típicamente mediante la aplicación de agentes extractantes de diferente fuerza, que liberan a los metales de su matriz o fracción correspondiente. En términos de biodisponibilidad, algunas especies químicas de un metal son más biodisponibles que otras (Zimmerman y Weindorf, 2010).

Existen diferentes métodos de extracción secuencial de metales, y entre los más aceptados por la comunidad científica internacional, se encuentran el método de Tessier *et al.* (1979) y el método BCR propuesto por Rauret *et al.* (2000). El método de extracción secuencial de Rauret *et al.* (2000) propone una extracción en tres pasos, fundamentado en que los metales pesados se pueden dividir en cuatro categorías de acuerdo con sus mecanismos de acumulación en los sedimentos:

- i. Metales intercambiables;
- ii. Metales ligados a óxidos de Fe y Mn;
- iii. Metales ligados a la materia orgánica y sulfuros; y

Para evaluar el riesgo de contaminación asociada a metales pesados, es indispensable conocer cómo se encuentran distribuidos en los sedimentos, debido a que la forma química de un metal en el suelo y/o sedimento determina su comportamiento en el medio ambiente (Hedhli, 2010).

Los elementos metálicos se pueden presentar en la fase sólida de los sedimentos en diferentes formas, tales como: adsorbidos, formando complejos u ocluidos en los sólidos.

Los elementos que están adsorbidos de manera superficial en los sedimentos son relativamente intercambiables con la fase soluble del sedimento. Asimismo, los metales que se encuentran formando complejos con componentes de la fase sólida, como minerales de arcilla, óxidos de hierro y manganeso, o materia orgánica, también se consideran intercambiables (Tack, 2010). Los principales constituyentes de los suelos y sedimentos que poseen una alta tendencia a retener los metales pesados son las arcillas, los carbonatos y los óxidos de hierro, aluminio y manganeso (Chatain, 2004).

La fracción de metales que es menos móvil, también conocida como fracción residual, es la constituida por las estructuras mineralógicas de suelos y sedimentos. Normalmente, estos metales se encuentran asociados a silicatos y no se consideran disponibles para participar en reacciones químicas o biológicas, en condiciones ambientales normales. Estos metales podrían liberarse mediante la meteorización de los minerales, un proceso que ocurre de manera natural, pero muy lentamente. Cuando los metales se encuentran ocluidos dentro de los sólidos del sedimento, no estarán disponibles para su intercambio con la fase soluble del suelo, a menos que se sometan a una extracción con un agente extractante de fuerza tal que lograra su liberación (Tack, 2010).

2.4 Movilidad y Biodisponibilidad

2.4.1 Transporte de metales pesados en sistemas acuáticos

Los metales se pueden transferir a través de los sistemas ambientales por medio de los ciclos biogeoquímicos, lo que implica que se sometan a procesos químicos y biológicos (Khalilova y Mammadov, 2016); sin embargo, esta no es la única manera en que los metales también se transportan a otros medios. En esta sección, se detallarán algunos de los procesos de transporte de metales más comunes en los ambientes acuáticos.

Los metales pesados que se encuentran en sedimentos poseen cierto riesgo a ser liberados dentro del ambiente acuático y así, interactuar con los organismos vivos a través de una de las siguientes rutas (Reible, 2007):

- Liberación de contaminantes debido a la erosión y resuspensión de los sedimentos del lecho acuático;

- Depredación y recolección de plantas y animales que viven expuestos directamente en la interface sedimento-agua, o por la ingestión accidental de sedimentos del lecho contaminado;
- Liberación o solubilización de contaminantes de un lecho de sedimentos relativamente estables.

Las corrientes de agua pueden erosionar y movilizar sedimentos y materiales que serán liberados y transportados, para después volver a sedimentarse en otro lugar. El transporte de contaminantes en la corteza terrestre se debe en gran medida al movimiento de las corrientes de agua, ya sea superficiales o subterráneas, transportando no solamente los componentes de las formaciones rocosas de los acuíferos, sino que también acarrear la contaminación superficial que se ha infiltrado hacia los mantos acuíferos. Parte del agua pluvial se filtra a través del suelo hacia las aguas superficiales y mantos acuíferos, y en su paso, va incorporando sustancias solubles y coloidales a su composición (Demirel, 2007).

2.4.2 Partición química y biodisponibilidad de metales en sedimentos

La biodisponibilidad y el riesgo ecológico asociado con la interacción de los metales con los seres vivos, dependen más de la especiación química que de la concentración total (Jain, 2004). En sedimentos, los metales pesados existen en diferentes fracciones, y cada una de ellas presenta características particulares de movilidad, biodisponibilidad y toxicidad potencial (Zhag *et al.*, 2015). Para analizar las fracciones geoquímicas de los sedimentos, se debe aplicar un método de extracción secuencial, anteriormente se sugirió el método BCR ya que es ampliamente utilizada en el mundo. El método BCR es un método de extracción secuencial de tres pasos que produce una fracción intercambiable soluble en agua/ácido, una fracción reducida y una fracción oxidable. Este método, fue propuesto inicialmente por European Community Bureau of Reference (BCR) y ha sido probado y mejorado por diferentes autores (Rauret *et al.*, 2000).

Las fracciones geoquímicas que se asocian comúnmente al impacto de actividades antropogénicas son la fracción intercambiable y fracción ligada a óxidos de Fe y Mn, y esto se debe a que presentan enlaces relativamente débiles con la fracción a la que pertenecen. También se puede deber a su alta capacidad para solubilizarse con pequeños cambios en

los parámetros del sedimento, tales como pH o el potencial redox (Rodea-Palomares *et al.*, 2009).

Si un metal está unido fuertemente a su especie química, tendrá mayor estabilidad, y por lo tanto, su biodisponibilidad y movilidad disminuirán. Esto implica que para solubilizarlo tendrán que existir condiciones ambientales muy drásticas, tanto de pH, como de potencial redox, difíciles de encontrar en la naturaleza (González-Flores *et al.*, 2009). De manera general, la movilidad de los metales depende de factores como las propiedades de la superficie de la partícula a la que están unidos, la fuerza de unión, las condiciones de pH, Eh, salinidad y concentración de agentes acomplejantes, tanto orgánicos como inorgánicos (Hlavay y Polyák, 2003).

En cuanto a la biodisponibilidad de los metales, además de depender de las características físicoquímicas de la sustancia, también dependen de las características del medio que los rodea, la cantidad total de químicos en el medio, la posibilidad de recepción o contacto entre la sustancia y el organismo, y el estado fisiológico del organismo.

Todo esto indica que la biodisponibilidad es un parámetro complejo, que no se puede determinar con un sólo análisis; sin embargo, la metodología de extracción secuencial pretende predecir con una precisión aceptable, la posible movilidad y biodisponibilidad de un metal (Lee *et al.*, 2012).

2.4.3 Importancia de la textura en los sedimentos

El análisis textural consiste en la agrupación de los tamaños de partículas que existen en los sedimentos, de acuerdo con diferentes rangos de tamaños que los clasifican como gravas, arenas, limos y arcillas. Una de las clasificaciones por tamaño de partícula más utilizada en los análisis texturales es la siguiente (Aguilar-Hinojosa *et al.*, 2016):

- Gravas: >2 mm;
- Arenas: 2-0.063 mm;
- Limos: 0.063-0.004 mm; y
- Arcillas: <0.004 mm

El efecto del tamaño de partícula ha sido ampliamente investigado en la literatura científica, ya que se le atribuye a la fluctuación temporal y espacial de las concentraciones de metales pesados en el sedimento. Los niveles de metales biodisponibles en los sedimentos dependen fuertemente del tamaño de partícula con el cual se asocia un metal (He *et al.*, 2016). Diferentes estudios han demostrado la relación del tamaño de partícula con la concentración, distribución y movilidad de los metales pesados en los sedimentos (Li *et al.*, 2014; He *et al.*, 2016).

Las fracciones finas (arcillas y limos) varían considerablemente con cambios en las condiciones del medio ambiente, como la concentración de materia orgánica, pH, Eh y el tipo de mineral (Mortatti *et al.*, 2012). Algunos autores reportan que en las fracciones medianamente gruesas (limos y arenas), generalmente se encuentran concentraciones menores de metales (Rosas-Rodríguez, 2001; Hansen *et al.*, 2005; Baptista-Neto *et al.*, 2006); sin embargo, ha habido estudios en los que se ha encontrado que las concentraciones de metales se incrementan al aumentar el tamaño de partícula (Aguilar-Hinojosa *et al.*, 2016).

Baptista-Neto *et al.* (2006), observaron que el mayor nivel de metales pesados estaba contenido en la fracción fina de los sedimentos de la Bahía Guanabara en Río de Janeiro, Brasil. Por el contrario, Aguilar-Hinojosa *et al.* (2016), encontraron que la fracción gruesa es primordial en la acumulación de metales pesados en sedimentos de las corrientes El Jaralito y La Mexicana, en Sonora, México.

Si bien, el tamaño de partícula juega un rol fundamental en la concentración y movilidad de metales en sedimentos, existen también otros factores que deben ser considerados al momento de predecir el comportamiento de un metal en sedimentos y, por lo tanto, el análisis textural necesita complementarse con otras pruebas para determinar de manera certera el comportamiento de los metales en sedimentos.

2.5 Normalización de Concentraciones de Metales en Sedimentos

Al intentar determinar si una muestra de sedimento está contaminada por metales pesados, se han utilizado diferentes valores de referencia, tales como, las concentraciones promedio

de metales en la corteza terrestre o las concentraciones de fondo de un área específica, en los estudios de línea base; sin embargo, la comparación directa entre el valor de fondo y el valor total del metal en una muestra de sedimento podría resultar muy empírico y subjetivo (Sohrabi *et al.*, 2010).

Es por eso que se han creado diferentes parámetros para la normalización de metales en sedimentos que, en la mayoría de los casos, involucran cálculos que relacionan el valor de la concentración del metal en muestras de fondo contra el valor de la concentración total del mismo (Natesan *et al.*, 2014). Los parámetros de normalización de metales en sedimentos más aceptados por la comunidad científica a nivel internacional se discutirán más adelante.

2.5.1 Normatividad ambiental

Actualmente, en México no se cuenta con normatividad o lineamientos ambientales que regulen los niveles de metales pesados en sedimentos; si bien existen normas oficiales como la NOM-138-SEMARNAT/SSA1-2012, que establece los límites máximos permisibles de hidrocarburos en suelos, esta no es aplicable para sedimentos y no regula la concentración de metales pesados (SEMARNAT, 2012). De igual manera, la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 establece criterios para determinar las concentraciones de remediación de suelos contaminados por los metales As, Ba, Cd, Cr⁺⁶, Hg, Ni, Ag, Pb, Se, Tl y V, y aunque puede ser un precedente, esta tampoco aplica a sedimentos (SEMARNAT, 2004).

A nivel internacional, existen lineamientos para regular los niveles de contaminantes y metales en sedimentos; por ejemplo, en Canadá existen los Lineamientos Canadienses de Calidad de Sedimentos para la Protección de la Vida Acuática, y consideran, además de metales pesados, las concentraciones de pesticidas orgánicos (Canadian Council of Ministers of the Environment, 2001).

Estados Unidos de América también cuenta con criterios estatales y federales para clasificar los niveles de contaminantes en sedimentos. Estados como California, Florida y Washington, poseen lineamientos estatales autónomos que regulan tales concentraciones; asimismo, a nivel federal, la Agencia de Protección Ambiental (U.S.EPA) es la que se

encarga de establecer los límites máximos permisibles de metales y contaminantes para los sedimentos (The Resources Agency, 1995).

Además, investigadores como Long *et al.* (1995) desarrollaron lineamientos para establecer la calidad de los sedimentos que incluyen nueve metales traza, bifenilos policlorados totales (PCBs), dos pesticidas y 13 hidrocarburos aromáticos polinucleares (PAHs). Estos valores están publicados en el estudio denominado "Incidencia de los efectos biológicos adversos dentro de los rangos de concentraciones químicas en sedimentos marinos y de estuarios". Estos lineamientos fueron desarrollados utilizando una versión actualizada y refinada de una base de datos sobre los efectos químicos/biológicos de diferentes contaminantes compilada por Long y Morgan (1990).

2.5.2 Parámetros internacionales para la normalización de sedimentos

Debido a la falta de lineamientos ambientales para regular las concentraciones de metales y contaminantes en sedimentos, en algunos países como México se han desarrollado parámetros que se utilizan para normalizar las concentraciones de metales en sedimentos. Entre los parámetros más utilizados en estudios de movilidad y biodisponibilidad de metales pesados en sedimentos se encuentran el factor de enriquecimiento, índice de geoacumulación, el índice de riesgo ecológico, el nivel de efecto bajo y severo, la tasa de enriquecimiento de contaminantes, entre otros (Khalilova y Mammadov, 2016).

El factor de enriquecimiento determina si la concentración de un metal es de origen antropogénico o natural, y relaciona el valor de fondo del metal con el valor total del mismo metal en la muestra. Por otro lado, el índice de geoacumulación clasifica el grado de contaminación que presenta un metal en una muestra y esta clasificación va desde no contaminado hasta fuertemente contaminado. Este índice también relaciona la concentración del valor de fondo del metal contra el valor total del metal en la muestra (Karim *et al.*, 2015).

De manera similar, el índice de riesgo ecológico fue desarrollado por Lars Håkanson, en 1980, con el fin de profundizar en la determinación del riesgo ecológico de una sustancia. Este índice también toma como referencia el valor de fondo del metal y lo compara contra con el valor total del metal en la muestra.

La tasa de enriquecimiento de contaminantes revela las fuentes de contaminación, y a grandes rasgos, establece que las capas de metales más contaminadas se tienden a acumular durante los períodos más intensos de actividad industrial, mientras que antes de las actividades antropogénicas, las concentraciones de metales pesados son similares a los valores de fondos geoquímicos (Sohrabi *et al.*, 2010)

Los niveles de efecto bajo y severo (LEL y SEL, respectivamente, por sus siglas en inglés), establecen las concentraciones máximas de metales que van a producir un efecto bajo y severo en los seres vivos, correspondientemente (Nagarajan *et al.*, 2014). En secciones posteriores, en el capítulo de materiales y métodos, se describen más a detalle el factor de enriquecimiento, el índice de geoacumulación y los niveles LEL y SEL.

2.6 Toxicidad y Bioacumulación de los Metales Pesados

A nivel mundial, específicamente en países en vías de desarrollo, se ha reconocido la gran problemática que representa la contaminación por metales pesados. Los metales pesados no solo afectan la producción de cultivos agrícolas, sino que también afecta la calidad de los cuerpos de agua y amenazan la vida y salud de animales, plantas y seres humanos (Cheng, 2003). Es bien sabido que la presencia de sustancias contaminantes en alimentos provoca efectos adversos en la salud de los organismos consumidores, debido a que muchas veces estas sustancias no pueden ser metabolizadas y tienen a acumularse en los organismos, a este fenómeno se le conoce como bioacumulación (Jan *et al.*, 2015).

Los metales pesados pueden evadir los mecanismos de control del paso de sustancias a través de la célula, tales como la homeostasis, el transporte celular y la unión a componentes celulares específicos, y así, causar efectos adversos en los organismos e incluso letales. Una de las razones por las que los metales pesados pueden ocasionar tales efectos adversos es debido al desplazamiento de metales esenciales de sus sitios respectivos (Jan *et al.*, 2015). El deterioro oxidativo de las macromoléculas se debe principalmente a la unión de metales pesados con las cadenas de ADN y proteínas nucleares (Flora *et al.*, 2008).

Metales como Ag, Hg, Cu, Cd y Pb, son particularmente tóxicos debido a que inhiben la función enzimática que regula la formación de mercáptidos con grupos sulfhidrilos que exhiben la actividad catalítica (Wu *et al.*, 2016). Entre los síntomas que se pueden presentar en personas afectadas por envenenamiento de metales pesados, se encuentra la discapacidad intelectual en niños, demencia en adultos, desórdenes del sistema nervioso central, enfermedades renales, enfermedades hepáticas, insomnio, inestabilidad emocional, depresión y perturbaciones visuales (Jan *et al.*, 2011). Dependiendo de su concentración, cualquier sustancia podría causar efectos adversos sobre diversos organismos vivos. De los metales que se han estudiado e identificado como potencialmente tóxicos, se encuentran el Hg, Pb, Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, As y Zn (Jiraungkoorskul y Jiraungkoorskul, 2016). Sin embargo, en concentraciones traza, algunos de los metales juegan un papel esencial para la vida de diferentes organismos. Estos son llamados metales esenciales e incluyen Fe, Cu, Se y Zn (Jan *et al.*, 2015).

El efecto tóxico de metales pesados depende de varios factores, entre ellos se encuentran la naturaleza del elemento metálico y su disponibilidad en el medioambiente. De acuerdo con estos factores, la toxicidad de los metales se puede clasificar de la siguiente manera (Monge *et al.*, 2010):

- No críticos: Fe, Mn y Al.
- Tóxicos muy insolubles: Ti, Hf, Nb, Ta, Re, Ga, Os, Rh, Ir, Ru y Ba.
- Muy tóxicos y relativamente disponibles: Be, Co, Ni, Zn, Sn, Cr, As, Se, Te, Pd, Ag, Cd, Pt, Au, Hg, Tl, Pb, Sb y Bi.

Algunos factores que afectan el nivel de toxicidad de los metales son: la presencia de otros metales con los cuales formen sinergismo o antagonismo; propiedades fisicoquímicas del agua como: oxígeno disuelto, temperatura, potencial redox (Eh), luz, salinidad, materia orgánica (Wu *et al.*, 2016); y factores biológicos propios del organismo afectado como: sexo, especie, edad, tamaño, actividad biológica, hábitat y estadio de vida.

Otro factor que también interviene en la toxicidad de los metales es el estado de oxidación en el que se encuentran presentes. Debido a las cambiantes condiciones ambientales, los metales polivalentes pueden adoptar uno u otro estado de oxidación y cada uno de estos puede presentar diferente grado de toxicidad potencial, aunque se trate del mismo elemento

(Martínez-Morales, 2010). Un ejemplo evidente de lo anterior es el caso del cromo. Dependiendo de las condiciones del medio, el cromo se puede encontrar de manera disuelta como cromo trivalente o hexavalente y; sin embargo, la toxicidad de ambas especies es muy distinta (Morales *et al.*, 2007). Castro *et al.* (2014) estudiaron la toxicidad aguda (96 h) de distintas especies de cromo en organismos de *Piaractus mesopotamicus* y los resultados mostraron que el cromo hexavalente causó daños reversibles e irreversibles capaces de afectar potencialmente la funcionalidad de los órganos; mientras que el cromo trivalente sólo causó daños de severidad menor.

Los metales pesados en cambio, no se eliminan de los sistemas acuáticos mediante la actividad biológica como lo hacen los contaminantes orgánicos, ya que no son biodegradables (Khalilova y Mammadov, 2016). Es por eso que tienden a bioacumularse y biomagnificarse en los organismos a lo largo de la cadena trófica. La toxicidad de los metales pesados, así como aumenta con ciertos factores, también hay otros que hacen que esta disminuya. Por ejemplo, si el metal se adsorbe en la superficie de partículas sólidas o si se acompleja con sustancias orgánicas, se reduce la cantidad del metal libre o disponible y, por lo tanto, disminuye su efecto tóxico (Ogunfowokan *et al.*, 2013).

CAPÍTULO 3

MATERIALES Y MÉTODOS

3.1 Área de Estudio

3.1.1 Localización geográfica del área de estudio

El área de estudio abarca el Distrito Minero de Cananea, localizado al norte del estado de Sonora, que se encuentra al noroeste de México. Este se considera uno de los depósitos de cobre más importantes a nivel mundial y ha producido 1.4×10^9 kg de Cu, y menores cantidades de Au, Ag, Pb y Zn a lo largo de su vida útil de operación. Los depósitos principales son pirita, calcopirita y bornita, así como, menores cantidades de galena. El área actual de la mina cobre de 12 a 16 km² (Figura 1).

Los sitios de tepetateras y terreros cubren un área de 1,000 hectáreas, y han sido originados también a lo largo de la vida de la mina. Uno de los repesos que se utilizan dentro de las instalaciones mineras para almacenar una solución ácida rica en minerales como Cu y Fe, se encuentra al límite sur de las concesiones mineras y se le conoce como Repeso Tinajas, este comprende la primera estación de muestreo del presente estudio y colinda con el Arroyo Las Tinajas, la segunda estación de muestreo.

El Arroyo Las Tinajas corre desde el sur de las instalaciones mineras, durante unos 17 km, hasta encontrarse con el Río Bacanuchi. Después, el río continúa al sur hasta la confluencia del Río Bacanuchi con el Río Sonora (64 km), a partir de ahí, el río Sonora corre 190 km hasta desembocar en la presa El Molinito, cerca de la ciudad de Hermosillo, Sonora.

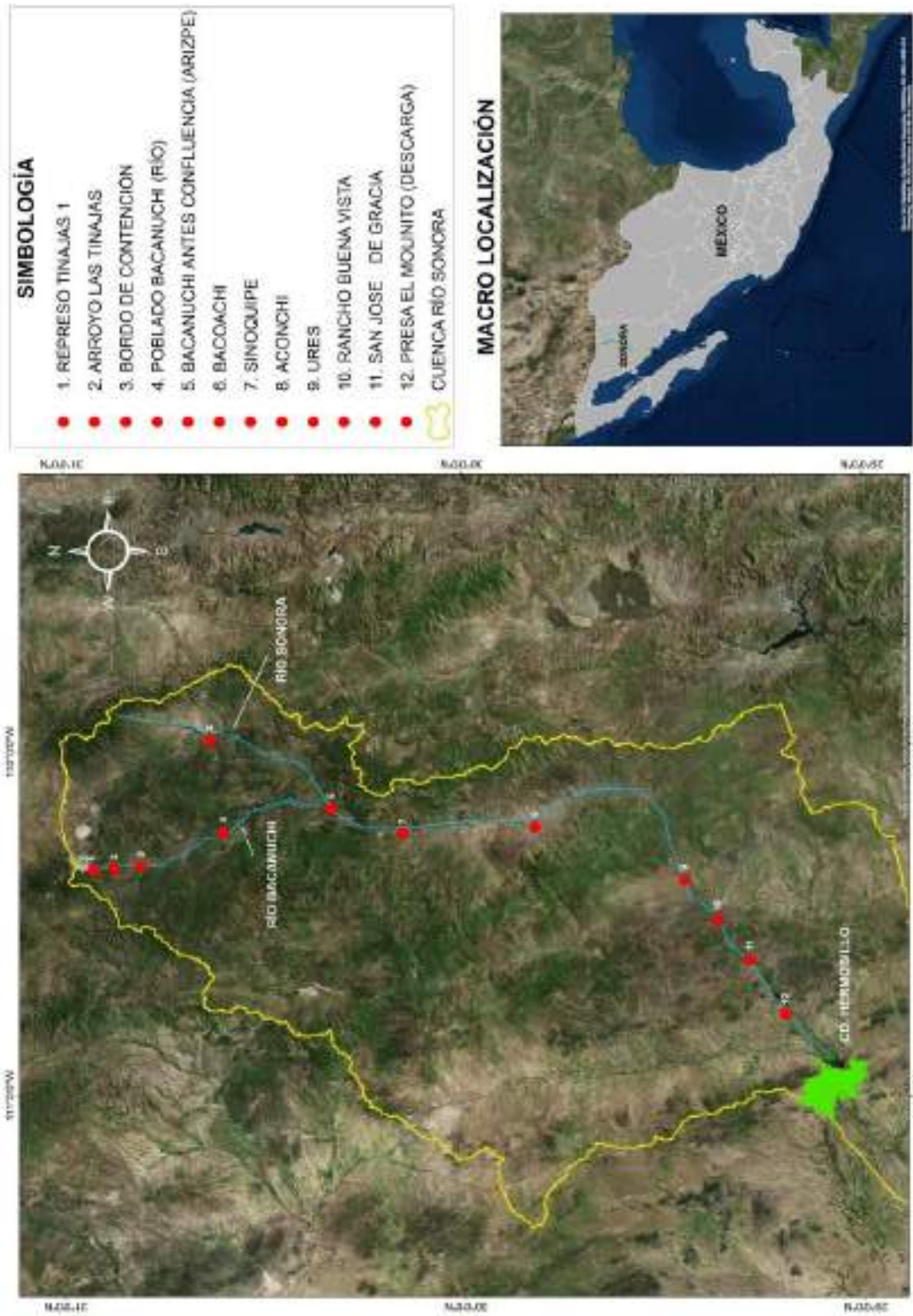


Figura 1. Área de estudio y ubicación de las estaciones de muestreo en los ríos Sonora y Bacanuchi.

3.1.2 Climatología

El clima en la región es semiárido, y la vegetación es escasa. La temperatura anual máxima, mínima y promedio de la zona son 25°C, 10°C y 18°C, respectivamente. Se han realizado estudios que demuestran que existe un problema ambiental relacionado con la presencia de metales en el río Bacanuchi y en el río Sonora. Estas dos corrientes abastecen las localidades aledañas y también a Hermosillo, que es la capital del estado.

El clima predominante de la zona es semiseco templado BS1Kw(x,) cubriendo un 91.28% de la superficie del municipio de Cananea, Sonora. El 7.92% hacia la porción noreste se considera seco templado BS0Kw(x,) y el restante 0.80% es templado subhúmedo C (W0)(x,) con lluvias veraniegas menos húmedas.

La temperatura máxima para Cananea se presenta durante los meses de julio y junio (35.9°C y 37.7°C, respectivamente), siendo estos dos meses los de mayor temperatura en esta región. El mes de enero presenta los registros más bajos de temperaturas, seguido del mes de diciembre. El valor mínimo registrado de temperatura en el municipio de Cananea es de -4.2°C.

Respecta a las precipitaciones pluviales, la cuenca presenta clima templado con régimen predominantemente de lluvias en la época de verano. La distribución de las lluvias es bimodal, ya que cuenta con dos picos, uno el mes de julio y el otro en agosto. El valor máximo para la precipitación mensual promedio para estos dos meses fluctuó en un rango de 120.2 a 131.2 mm; mientras que para el mes de diciembre fue de 48.27 mm.

3.1.3 Geología

El estado de Sonora tiene un importante potencial geológico-económico, específicamente los depósitos de pórfidos cupríferos de los distritos mineros de Cananea y Nacozari, que los convierten líderes en la producción de Cu y Mo, junto con más de 20 prospectos y otros proyectos. Además, existen algunos depósitos importantes de Zn y Cu (skarn), que también se encuentran en la parte norte del estado, así como en el centro y sur. Asimismo, se reconocen depósitos de Au, Ag y metales base, tanto mesotermiales como epitermiales, de los cuales el oro orogénico ha sido de los más significativos (Ochoa-Landín *et al.*, 2011).

Específicamente en el municipio de Cananea, actualmente la única mina activa cuyo yacimiento es un pórfido cuprífero de gran volumen y baja ley, donde las concentraciones más importantes de mineral sulfurado se han encontrado en chimeneas brechadas, reemplazamiento en rocas calcáreas, diseminado en pórfidos cuarzo-monzoníticos, rocas volcánicas tipo andesita y en zonas de contacto entre pórfidos y la roca volcánica. La serie de intrusiones cuarzo-monzoníticas, presenta variaciones texturales y la secuencia de intrusión siguiente: pórfido feldespático, pórfido cuarzo-feldespático, pórfido de cuarzo y pórfido cuarzo-feldespático de grano grueso, con fenocristales de cuarzo hasta de 7 cm (SGM, 2012). En Cananea, la zona de oxidación puede alcanzar hasta 300 m de profundidad y contiene: hematita, goethita, jarosita, trazas de calcopirita y pirita; la zona de enriquecimiento supergénico (300 m) contiene: calcosita, covelita y pirita, lo que concuerda con la erosión del depósito, ya que los conglomerados consolidados recientes contienen clastos mineralizados y en la zona de sulfuros primarios (650 m) se encuentra pirita, calcopirita, bornita y molibdenita (SGM, 2012).

En el área de estudio, perteneciente a la región de Cananea, Sonora, predomina una combinación de suelos correspondientes a unidades de luvisol órtico, regosol éutrico, litosol, feozem háplico y planosol éutrico. Agrupaciones de suelos como el regosol y litosol se ubican en lomas y partes altas; mientras que asociaciones compuestas por planosol, luvisol y feozem se localizan en planicies y partes bajas, preferentemente (INEGI, 2018). Las unidades de suelo litosol y regosol son poco profundos con textura media a gruesa, poseen una fase de gravosa a lítica. De acuerdo con su estructura, se definen como suelos con un débil a moderado desarrollo edafológico. El planosol y fluvisol tienen textura media y gruesa a profundidades superiores a 1 m. Edafológicamente, son suelos que tienen una fase física petrocálcica un desarrollo con débil a moderado (INEGI, 2018).

En la región de Cananea, la cubierta de suelo está afectada tanto por efectos hídricos como eólicos. La pérdida de suelo por erosión es más significativa por el efecto hídrico que el eólico. En áreas de suelo normal, la erosión hídrica alcanza valores tan altos como 132.48 ton/ha·año. Eólicamente se tiene un deterioro de 1867.18 ton/ha·año para suelos en general como máximo. La sumatoria de estas erosiones (151.15 ton/ha·año), no se considera severa por estar por abajo de las 200 ton/ha·año, con base en lo establecido por el INE-SEMARNAT (INEGI, 2018). Fisiográficamente, la región de Cananea se localiza en la Provincia Sierra Madre Occidental, y en la subprovincia sierras y valles del norte. Dentro

de ésta se ubica en la topografía denominada Sierra Alta, con una muy baja incidencia hacia el sur de la topografía de Valle Intermontano. Las formas del relieve se caracterizan por lomeríos y sierras bajas, dentro del contexto de zona elevada (Arriba de 1500 m.s.n.m) (INEGI, 2018).

3.1.4 Vegetación

En el área adyacente a las estaciones de muestreo se presentan principalmente tres tipos de vegetación. Hacia el sur y el suroeste es posible observar encino en asociación con mezquital; hacia el norte se presenta el pastizal natural, aunque también es posible observarlo en asociación con encino y mezquital. Los bosques de encino colindan hacia el sur con vegetación de características xerófilas (pastizal y matorrales) que se presenta en forma de arbustos o pequeños árboles muy ramificados desde su base. El pastizal natural está compuesto principalmente de gramíneas ocupando un sitio de transición entre los bosques de encino y matorrales xerófilos, desarrollándose principalmente en las partes planas y laderas poco inclinadas (INEGI, 2018).

3.1.5 Estudios ambientales realizados en el área de estudio

Desde la década de los 80s, se han documentado estudios de investigación en las de la región de Cananea, Sonora. Estos estudios han tenido diferentes propósitos, pero en general buscan evaluar el estado ambiental del agua, suelos y sedimentos de las corrientes de agua de la región. Algunos de esos estudios se enlistan a continuación:

- Estudio de la contaminación por metales pesados en el Río Sonora y su afluente el río Bacanuchi (Yocupicio-Anaya y Gómez-Álvarez, 1987).
- Evaluación de la calidad física y química del agua y sedimento del río San Pedro, Sonora, México, durante el período 1997-1999 (Gómez-Álvarez, 2001).
- Evaluación del riesgo ambiental por nitratos y nitritos, así como algunos metales, en la subcuenca central del río Sonora, México (Burgos-Flores, 2001).
- Metales pesados en el agua superficial del río San Pedro durante los años 1997 y 1999 (Gómez-Álvarez, 2004).

- Estudio de caracterización y biodisponibilidad de metales pesados (agua y sedimento) del Río San Pedro, localizado en una región semi-árida del noroeste de México (Gómez-Álvarez, 2008).

3.2 Muestreo

3.2.1 Distribución de las estaciones de muestreo

Se llevaron a cabo dos campañas de muestreo de sedimentos en los ríos Sonora y Bacanuchi en las temporadas de sequía y lluvias. El primer muestreo se realizó en octubre de 2014 y el segundo se llevó a cabo en junio de 2016. Se recolectaron tres muestras de sedimento de forma transversal (en las márgenes del río a una distancia del centro del cauce de 50 m), para formar una muestra compósito de tal estación de muestreo. Se tienen un total de 12 estaciones de muestreo. Cuatro en el río Bacanuchi, una en la confluencia de ambos ríos, y seis en el río Sonora. Además, se incluyó una estación testigo (blanco) denominada “Bacoachi”, la cual se ubica en la cuenca alta del Río Sonora y que no ha sido impactado por la actividad minera regional. La ubicación de las estaciones de muestreo se resume en la Tabla 1 y se ilustra en la Figura 1.

Tabla 1. Estaciones de muestreo contempladas en el presente estudio.

Estación de muestreo	Río en que se ubica	Coordenadas UTM (WGS-84, Zona 12N)	
		x	y
Represo Tinajas 1	Río Bacanuchi	562841	3421621
Arroyo Tinajas	Río Bacanuchi	563752	3408424
Bordo de Contención	Río Bacanuchi	563977	3415999
Río Bacanuchi	Río Bacanuchi	598604	3389715
Bacanuchi antes Confluencia	Confluencia del Río Bacanuchi y Río Sonora	572743	3385914
Bacoachi (Testigo)	Río Bacoachi	581416	3357724
Sinoquipe	Río Sonora	572810	3336657
Aconchi	Río Sonora	573717	3299561
Ures	Río Sonora	557747	3255838
San José de Gracia	Río Sonora	537738	3240276
Rancho Buena Vista	Río Sonora	532895	3235732
Presa El Molinito	Río Sonora	526142	3232300

3.2.2 Preparación y manejo del material de muestreo

La cristalería y los recipientes de plástico fueron puestos en remojo en ácido (HCl al 25% v/v) durante tres días, y después fueron enjuagados con agua desionizada. Posteriormente, fueron conservados en bolsas de plástico hasta su utilización. La preparación del material de muestreo y laboratorio se realizó con base en la Norma Mexicana NMX-AA-115-SCFI-2001.

3.2.3 Muestreo de campo

El procedimiento utilizado para el muestreo es el recomendado en los lineamientos de la EPA: *Regulatory Monitoring and Testing Water and Wastewater Sampling* (EPA, 2007) y la Norma Mexicana NMX-AA-014-1980 (cuerpos receptores: muestreo). Se tienen un total de

12 estaciones de muestreo, y de cada estación se tomaron tres muestras simples para formar un compósito, de 0-10 cm de la superficie. Las muestras se recolectaron en recipientes de plástico de un litro de capacidad, con tapadera, y se recolectaron con cucharas de plástico y nucleadores de PVC. Todos los instrumentos de recolección de la muestra fueron previamente lavados en baño ácido (HCl al 25 %).

Con el fin de obtener muestras representativas de cada estación de muestreo, se obtuvo una muestra compósito por estación, tomando el 25% de cada una de las tres muestras originales, se homogeneizaron y redujeron en volumen por el método de coneo y cuarteo, hasta una masa aproximada de 200 g. Posteriormente se tomó una cantidad suficiente y se pulverizó a un tamaño menor de 100 mallas en un mortero de porcelana.

3.2.4 Preservación y transporte de las muestras

Después de la colecta de las muestras de sedimento, los recipientes con muestra se rotularon con la información de la cadena de custodia y se guardaron en bolsas de plástico dentro de una hielera. Inmediatamente después, las muestras se transportaron al laboratorio y almacenadas en temperatura controlada y perfectamente selladas hasta su análisis.

Para la obtención de muestras representativas de los sedimentos, se aplicó el muestreo por coneo y cuarteo de Mudroch y Azcue (1995); seguido de la homogeneización las muestras y su posterior almacenamiento en recipientes de plástico (lavados en ácido). Además, su preservación y transporte se realizó con base en los lineamientos de la EPA: *Regulatory Monitoring and Testing Water and Wastewater Sampling* (EPA, 2007), y la Norma Mexicana NMX-AA-014-1980 (cuerpos receptores. - muestreo).

3.3 Análisis de Laboratorio

3.3.1 Potencial de Hidrógeno (pH)

La determinación del pH de los sedimentos se llevó a cabo utilizando un pH-metro Thermo Scientific Orion 3-star benchtop, con base en la metodología descrita por Mudroch y Azcue (1995).

3.3.2 Conductividad eléctrica

En el sedimento, la conductividad puede ser usada como una medida de la concentración total de iones solubles. La conductividad eléctrica fue determinada mediante un dispositivo Thermo Scientific Orion 3-star benchtop.

3.3.3 Azufre (como sulfatos)

La muestra de sedimento se digirió con ácido clorhídrico (HCl) y el ión sulfato (SO_4^{2-}) disuelto se precipita con cloruro de bario (BaCl_2) acidificado débilmente con ácido clorhídrico, mientras es calentado (AOAC, 1999; Método 980.02).

3.3.4 Metales totales

Los sedimentos fueron totalmente digeridos con una mezcla ácida (HNO_3 -HF- HClO_4) en recipientes de teflón. Los residuos ácidos fueron disueltos con HNO_3 y ácido bórico (2%) y diluido con agua desionizada, a un volumen de 100 ml. La determinación de metales totales (Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb y Zn) se llevó a cabo mediante espectroscopia de absorción atómica por flama, con un equipo de absorción atómica PERKIN-ELMER, modelo AAnalyst 400 (Van Loon y Barefoot, 1989). Se preparó una curva de calibración por metal, conteniendo la misma matriz que las muestras. Las muestras de sedimento fueron analizadas por duplicado, y se incluyó un blanco de reactivo que se analizó por triplicado. Para verificar la precisión y exactitud del método de extracción, se utilizó el estándar certificado *Inorganic in Marine Sediment* (NIST 2702).

3.3.5 Estudio de partición química (extracción secuencial).

Se utilizó la extracción secuencial para la determinación de la partición química de metales pesados en sedimentos mediante el método BCR desarrollado por Rauret *et al.* (2000), el cual es una modificación de tres etapas de los métodos comunes de extracción secuencial. El método BCR consiste en tres etapas de extracción, fundamentándose en la diferencia del poder extractante aplicado de cada una de ellas, siendo el primer extractante el más débil (ácido acético 0.11 M), seguido de una solución de clorhidrato de hidroxilamina 0.5 M, y en la última etapa, se extrae primero con peróxido de hidrógeno 8.8 M, y después con

acetato de amonio 1 M. La cuantificación de metales se determina después mediante absorción atómica para cada una de las fracciones geoquímicas.

3.3.6 Análisis granulométrico

Las fracciones granulométricas se realizaron basándose en la metodología propuesta por Folk (1980). Las fracciones se separaron en cuatro grupos, de acuerdo con su tamaño de partícula: arcillas (<0.004 mm), limos (0.063-0.004 mm), arenas (2-0.063 mm) y gravas (>2 mm).

3.3.7 Estudio mineralógico de los sedimentos por difracción de rayos X (DRX)

Los análisis de DRX se realizaron utilizando un Difractómetro Bruker modelo D8 Advance con tubo emisor de rayos X de Cu $\lambda(K\alpha_1) = 1.5406 \text{ \AA}$. Las condiciones de lectura fueron 35 Am de tensión y 40Kv de potencia. El rango de análisis de 4-55° con respecto al ángulo 2θ , con avance por paso de 0.02° al tiempo por paso de dos segundos. La fase de identificación se llevó a cabo usando el software de Bruker Diffrac-plus.EVA 1476 (Bruker AXS GmbH, Germany, apoyados en archivos de difracción de la base de datos del centro internacional de datos de difracción (ICDD).

3.3.8 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Los análisis de SEM se realizaron utilizando un microscopio electrónico de barrido Phenom ProX, con magnificación de 80 a 150,000x y resolución de <10nm. Las muestras se analizaron de manera puntal a 15 kv con un detector EDS. Mediante el software Phenom Pro-Suite data collection.

3.3.9 Control de calidad

Limpieza de los Equipos de Muestreo

Las muestras se analizaron por duplicado, mientras que los blancos de reactivo se analizaron por triplicado. Se utilizó un estándar certificado de referencia NIST 2702 (sedimento marino inorgánico) de concentración conocida, el cual fue sometido a los mismos tratamientos que las muestras, con el fin de validar la precisión y exactitud en el

procedimiento de digestión de las muestras y para la verificación del método de extracción secuencial, así como el rendimiento del equipo de absorción atómica. La recuperación de los metales del material certificado de referencia se encontró dentro del rango de 90.52% - 105.52% (Anexo A, Tabla A3), lo cual es aceptable, ya que se encuentra en el rango del 85 – 115 % estipulado en los lineamientos de control de calidad aplicables (EPA, 2007).

Todos los reactivos fueron grado analítico o de calidad Merck. Se utilizó agua desionizada en todos los experimentos. La cristalería fue lavada con baño ácido (HCl al 10% v/v) durante al menos una hora, y se enjuagaron posteriormente con agua desionizada para eliminar los remanentes de ácido. Posteriormente, fueron conservados en bolsas de plástico hasta su utilización.

Procedimiento de Calibración y Frecuencia

El equipo analítico (espectrofotómetro de absorción atómica) se calibró siguiendo las recomendaciones del fabricante. Se elaboró una curva de calibración, utilizando reactivos de alta pureza analítica, con cinco concentraciones conocidas de estándares para cada metal analizado. Los estándares y los blancos de reactivo fueron sometidos a los mismos tratamientos que las muestras de sedimentos, con el fin de reducir las interferencias de matriz y la contaminación durante el análisis.

La estimación de la correlación lineal se calculó mediante el coeficiente de correlación (r), el cual predice el grado de asociación entre dos variables (Miller y Miller, 2002). En todos los casos, los coeficientes de correlación fueron mayores a ≥ 0.9990 (Anexo A, Anexo B).

Obtención de muestras de control de calidad interna

Con el fin de realizar el control de calidad del procedimiento completo de muestreo, manejo de muestras y su análisis, es necesario recolectar los blancos de campo, blancos de viaje, y muestras por duplicado. Estas se utilizan con el fin de corroborar la calidad de los procedimientos de manejo, descontaminación y recolección, así como para descartar cualquier posible contaminación de las muestras de sedimento (EPA, 2007).

Los blancos de campo consisten en contenedores llenos de agua desionizada que se llenan en la estación de muestreo, y se utilizan para estimar una posible contaminación en el

laboratorio, durante la colecta o en el transporte de las muestras. Los blancos de viaje son contenedores de agua desionizada preparados en el laboratorio. Estos se almacenan en la misma hielera donde se guardan las muestras y sirven para detectar si ocurrió alguna contaminación durante el proceso del transporte de las muestras. Las muestras por duplicado se usan para verificar la precisión de la colecta de muestras en campo o del análisis de laboratorio (EPA, 2007).

Indicadores de calidad de los datos

Para conocer la calidad de los resultados obtenidos se calculó la precisión, la exactitud y el límite de detección del instrumento, y así corroborar que los datos obtenidos estuvieran lo más cercanos posible al valor real y que los procedimientos seguidos de análisis son adecuados. A continuación, se define cada uno de estos parámetros.

Precisión

Se entiende por precisión a la reproducibilidad de los análisis. Para evaluar la precisión de un método analítico, es necesario analizar por separado submuestras de la muestra a estudiar (Hewitt y Allott, 1999). La precisión se calcula mediante la diferencia porcentual relativa (DPR), ya que se contempla únicamente una muestra de sedimento por duplicado, de acuerdo con la Ec. (1) (EPA, 2000).

$$Precisión = \frac{(a - b)}{(a + b)/2} \times 100 \quad \text{Ec. (1)}$$

Donde:

a = es el valor máximo del análisis de duplicados y;

b = es el valor mínimo del análisis de duplicados.

La precisión de los duplicados de las muestras se fijó en un valor menor o igual al 50%, para los parámetros analizados (EPA, 2000).

Exactitud

La exactitud consiste en medir qué tan parecidos son los valores obtenidos de un valor establecido. La exactitud se determina analizando muestras fortificadas con estándares de concentración conocida de alta pureza analítica, que fueron sometidos a los mismos tratamientos que el resto de las muestras. Los resultados se expresan como porcentaje de recuperación, de acuerdo con la Ec. (2) (EPA, 2000).

$$\% R = \frac{b}{a} \times 100 \quad \text{Ec. (2)}$$

Donde:

a = es la concentración teórica de la muestra y;

b = es la concentración medida en la muestra.

En el Anexo A, se muestran los valores obtenidos de recuperación a partir del estándar certificado de concentración conocida, Inorganics in Marine Sediment (NIST 2702). Los resultados indicaron una recuperación dentro del rango aceptable del 85 - 115%, establecido en la Norma Mexicana NMX-AA-115-SCFI-2001.

Límite de detección (L.D.) del instrumento

El límite de detección (LD) se define como la concentración mínima de sustancia que puede ser detectada con confiabilidad mediante un determinado método analítico (Boqué, 2004). El límite de detección de un analito es la señal que produce un instrumento y que es significativamente diferente de la señal de una muestra en “blanco” o “señal de fondo”, o bien, es la cantidad de concentración de analito que proporciona una señal igual a la del blanco (Y_B), más tres veces la desviación estándar del blanco (S_B) de acuerdo con la Ec. (3) (Miller y Miller, 2002):

$$y_{LD} = y_B + 3 S_B \quad \text{Ec. (3)}$$

Donde:

Y_{LD} = es la concentración, o señal del analito;

Y_B = es la concentración, o señal del blanco y;

S_B = es la desviación estándar del blanco.

Los límites de detección del instrumento utilizado para la determinación de metales (espectrofotometría de absorción atómica Perkin-Elmer AAnalyst 400) se resumen en la **Tabla 2**.

Tabla 2. Límites de detección (DL) (mg/kg) para cada metal por fracción geoquímica.

Fracción geoquímica	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
Intercambiable	0.01	0.03	0.01	0.01	0.02	0.002	0.01	0.03
Óxidos de Fe/Mn	0.02	0.02	0.03	0.01	0.003	0.004	0.001	0.04
Materia orgánica/ sulfuros	0.04	0.01	0.02	0.01	0.03	0.01	0.002	0.08
Residual	0.03	0.01	0.01	0.001	0.003	0.01	0.002	0.04

3.4 Parámetros Utilizados en el Análisis de los Resultados

3.4.1 Análisis de correlación

El análisis de correlación utilizado en el presente estudio es un procedimiento ampliamente utilizado debido a la sencillez de sus cálculos. El coeficiente de correlación de Spearman representa la correlación (la asociación o interdependencia) entre dos variables aleatorias. Este método arroja una medida de correlación conocida como el coeficiente de correlación por jerarquías de Spearman. Este método relaciona los dos conjuntos de jerarquías que pueden asignarse a los valores de las muestras que representan a la variable independiente y la variable continua, de una distribución bivariada (Wayne, 2012). La interpretación del coeficiente de Spearman es similar a la del coeficiente de correlación de Pearson, ya que oscila entre -1 y +1, lo que indica que existen asociaciones negativas o positivas, respectivamente; mientras que la aproximación a cero implica la ausencia de correlación entre dichas variables. Se utilizó el coeficiente de correlación de Spearman para analizar la relación entre el tamaño de partícula y el contenido de metales totales, debido a que la mayoría de los parámetros no presentan una distribución normal.

3.4.2 Diagramas Eh-pH (diagramas de Pourbaix)

Los diagramas Eh-pH se elaboraron utilizando el Software Outokumpu HSC Chemistry para Windows 4.0. Para que el programa calculara los diagramas de Pourbaix fue necesario alimentar datos como el coeficiente de actividad, que se asumió unitario, debido a que las muestras de sedimento son sólidas (Roberge, 2012). Además, se alimentaron las concentraciones de los distintos metales y del azufre, y se graficó cada uno de ellos en un sistema azufre-agua.

3.4.3 Estudio de normalización (factor de enriquecimiento, FE)

El FE se utiliza para establecer la concentración máxima de un metal en sedimentos que puede ser considerada como no contaminada, y que se puede tomar como referencia del valor de fondo (Teršič *et al.*, 2009; Khalil *et al.*, 2013). El FE también se utiliza para evaluar el impacto antropogénico en un sedimento, es decir, proporciona información de si un sedimento está enriquecido o no de manera natural o antropogénica y se evalúa con respecto a los metales totales. El método de FE normaliza las concentraciones obtenidas de metales pesados con respecto a un metal de referencia, siendo los más comunes Al y Fe. Algunos autores proponen que la normalización con Fe es más adecuada debido a su concentración natural relativamente alta en la corteza terrestre y a que se su distribución normalmente no se asocia con la aparición de otros metales (Teršič *et al.*, 2009). Por tal motivo, en el presente estudio se utilizó al Fe como elemento normalizante. El FE se puede calcular mediante la Ec. (4).

$$FE = \frac{M_x \cdot Fe_b}{M_b \cdot Fe_x} \quad \text{Ec. (4)}$$

Donde:

M_x = es la concentración del metal en la muestra a analizar;

Fe_x = es la concentración del Fe en la muestra a analizar;

M_b = es la concentración del metal en la muestra de valor de fondo y;

Fe_b = es la concentración del Fe en la muestra de valor de fondo.

Los valores de fondo se tomaron de la base de datos del Servicio Geológico Mexicano (SGM, 2015).

3.4.4 Índice de geoacumulación (I_{geo})

El I_{geo} se utiliza para calcular los niveles de contaminación por metales pesados en los sedimentos (Li *et al.*, 2016). Este método tiene la ventaja de poder interpretar numéricamente el grado de contaminación de los sedimentos mediante la Ec. (5).

$$I_{geo} = \log_2 \left[\frac{C_n}{1.5B_n} \right] \quad \text{Ec. (5)}$$

Donde:

C_n es la concentración del elemento en las muestras y;

B_n es la concentración de ese elemento en una muestra de línea base.

La siguiente escala se propuso por Müller (1969) para la interpretación de los resultados de I_{geo} (**Tabla 3**):

Tabla 3. Interpretación de los resultados de los valores del Índice de Geoacumulación.

Valor de I_{geo}	Clase de I_{geo}	Interpretación de la calidad del sedimento
>5	6	Extremadamente contaminado
4-5	5	Fuertemente a extremadamente contaminado
3-4	4	Fuertemente contaminado
2-3	3	Moderadamente a fuertemente contaminado
1-2	2	Moderadamente contaminado
0-1	1	No contaminado a moderadamente contaminado
0	0	No contaminado

3.4.5 Nivel de efecto bajo y severo (LEL y SEL)

En México, sólo existen normas ambientales para suelos que regulan las concentraciones máximas de sustancias contaminantes, pero estas no aplican a sedimentos, por lo que se requieren de estándares internacionales que ayuden a interpretación del impacto de las concentraciones de metales totales hacia los seres vivos (biota). En la presente investigación se utilizaron los criterios de calidad para metales en sedimentos contaminados de efecto bajo (LEL, Nivel de Efecto Bajo) y de efecto severo (SEL, Nivel de Efecto Severo), los cuales se consideran muy tóxicos para la biota (Long y Morgan, 1990). Si el metal excede el valor LEL, este puede impactar moderadamente la salud de la vida acuática; mientras que, si se excede el valor SEL, este puede impactarla severamente (Bibi *et al.*, 2007). En la Tabla 4, se enlistan los valores reportados de LEL y SEL para diferentes metales. Estas concentraciones de referencia han sido ampliamente utilizadas para establecer un grado de afectación a la biota, ya sea bajo o severo.

Tabla 4. Valores de referencia LEL y SEL para sedimentos (en mg/kg)*.

Metal	Nivel de Efecto Bajo (LEL)	Nivel de Efecto Severo (SEL)
Cd	0.6	9.5
Cr	26	110
Cu	16	110
Fe	20,000	40,000
Mn	460	1100
Ni	16	75
Pb	31	250
Zn	120	820

*Long and Morgan (1990); Persaud *et al.* (1993).

CAPÍTULO 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Resultados del Período de Lluvias

4.1.1 Caracterización física del sedimento

Análisis textural

De acuerdo con los resultados obtenidos en las pruebas del análisis textural, se observó que las estaciones de muestreo en el río Bacanuchi presentaron una textura principalmente arenosa, y sólo el Represo Tinajas 1, mostró una textura arenosa-gravosa (Tabla 5). En la estación Represo Tinajas 1, la fracción de arenas arrojó concentraciones de los distintos metales que fluctúan en el rango de 36.5 a 57.1 %, mientras que la fracción de gravas se mantuvo en un rango similar de 32.8 a 54.5%. La suma de las fracciones de limos y arcillas dio como resultado concentraciones en el rango de 7.4 a 10.9 %. En el Arroyo Tinajas, la fracción dominante fue la arena con concentraciones de todos los metales en el rango de 83.4 a 95.5 %, seguida de la grava con concentraciones no detectables y, por último, el conjunto de limo y arcilla, que sumados tuvieron concentraciones en el rango de 3.0 a 5.4 %.

En la estación del Bordo de Contención, la arena fue la fracción más abundante con valores que fluctuaron en el rango de 83.8 a 91.5 %, seguida de la grava con valores que fluctuaron en el rango de 8.5 a 15.7 % y, por último, la suma de limo y arcilla tuvo valores desde no detectables hasta 0.3 % (Tabla 5).

Tabla 5. Resultados del análisis textural del primer muestreo (período de lluvias).

Estación de muestreo	% Grava	% Arena	% Limo	% Arcilla
Represo Tinajas 1	40.7	51.0	5.0	3.4
Arroyo Tinajas	12.3	84.6	1.5	1.6
Bordo de Contención	17.8	81.9	0.2	0.1
Bacoachi (Estación Blanco)	34.9	63.1	ND	ND
Poblado Bacanuchi (Río)	21.6	67.3	4.9	6.2
Bacanuchi antes Confluencia	49.8	48.2	ND	1.9
Sinoquipe	24.5	75.4	ND	0.1
Aconchi	18.0	77.5	0.7	2.2
Ures	23.3	75.9	0.2	0.6
Rancho Buena Vista	50.6	34.4	1.6	11.3
San José de Gracia	7.1	89.8	ND	ND
Presa El Molinito (Descarga)	15.6	84.6	0.9	2.3

*ND = No detectable.

Análisis granulométrico

En la estación del Poblado Bacanuchi, la fracción mayoritaria de metales se encontró en las arenas y fluctuó en el rango de 66.9 a 71.7 %. La fracción de grava representó concentraciones de 20.5 a 24.4 %; y la suma de limo y arcilla dio concentraciones que fluctuaron de 3.9 a 11.9 %. Los resultados muestran que la mayoría de los metales se encontraron en las fracciones gruesas, siendo predominantemente arenas y en el caso de Represo Tinajas 1, arenas y gravas (**Figura 2**). En diferentes estudios se ha encontrado que las fracciones más gruesas representan una disminución de la movilidad de los metales en sedimentos (Aguilar-Hinojosa *et al.*, 2016).

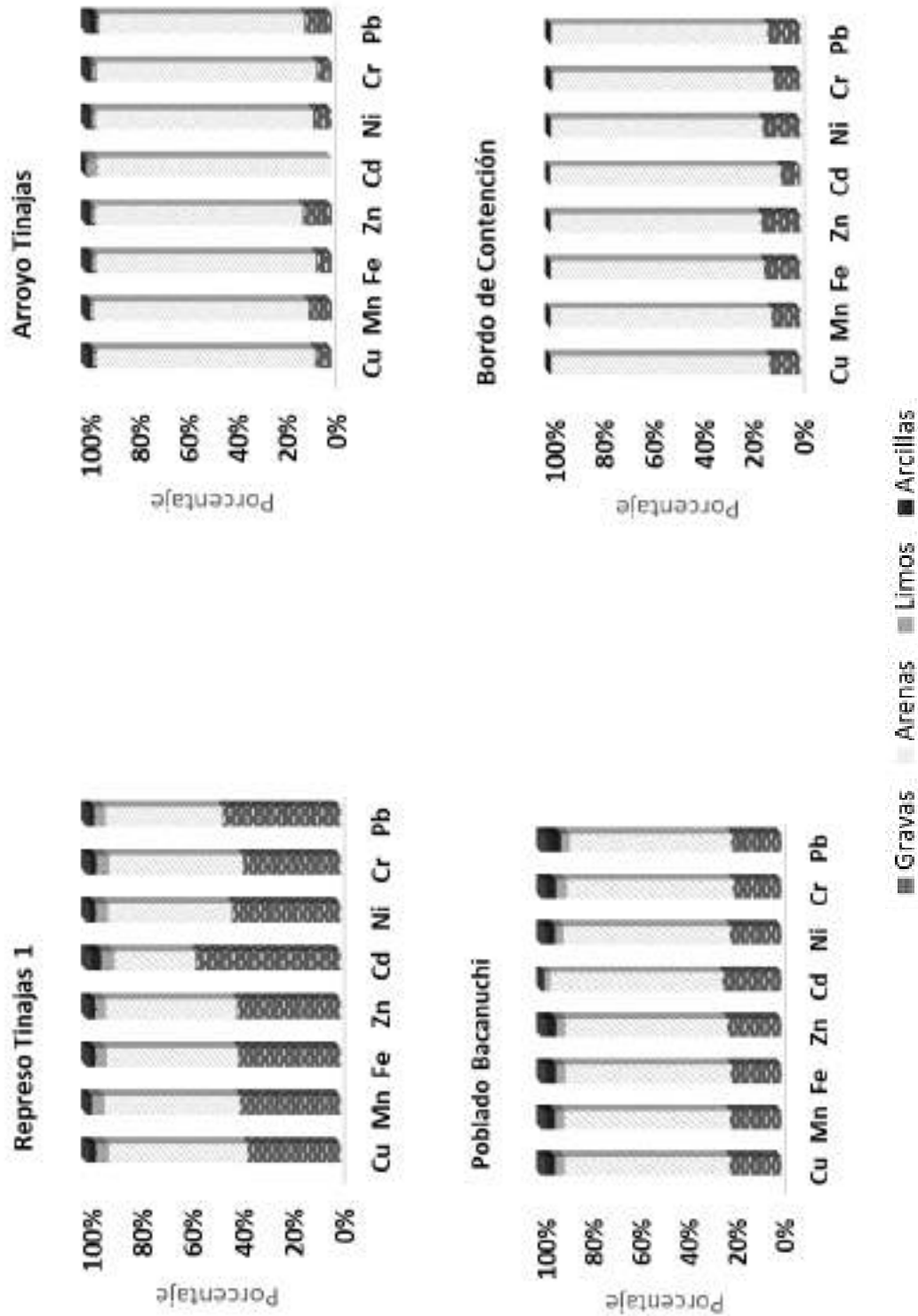


Figura 2. Análisis granulométrico de las estaciones: Represo Tinajas 1, Arroyo Tinajas, Bordo de Contención y Poblado Bacanuchi, correspondiente al periodo de lluvias.

La distribución de los metales en las diferentes fracciones granulométricas indica que, en las estaciones del Arroyo Tinajas, el Bordo de Contención y el poblado Bacanuchi, las arenas juegan un papel primordial en el almacenamiento de metales. Para estas estaciones, el contenido de metales en la fracción de arenas se encontró en los siguientes rangos: Cd (72 - 95%), Cr (69 - 88%), Cu (68 - 89%), Fe (68 - 89%), Mn (68 - 88%), Ni (69 - 88%), Pb (67 - 86%) y Zn (67 - 84%) (**Figura 2**).

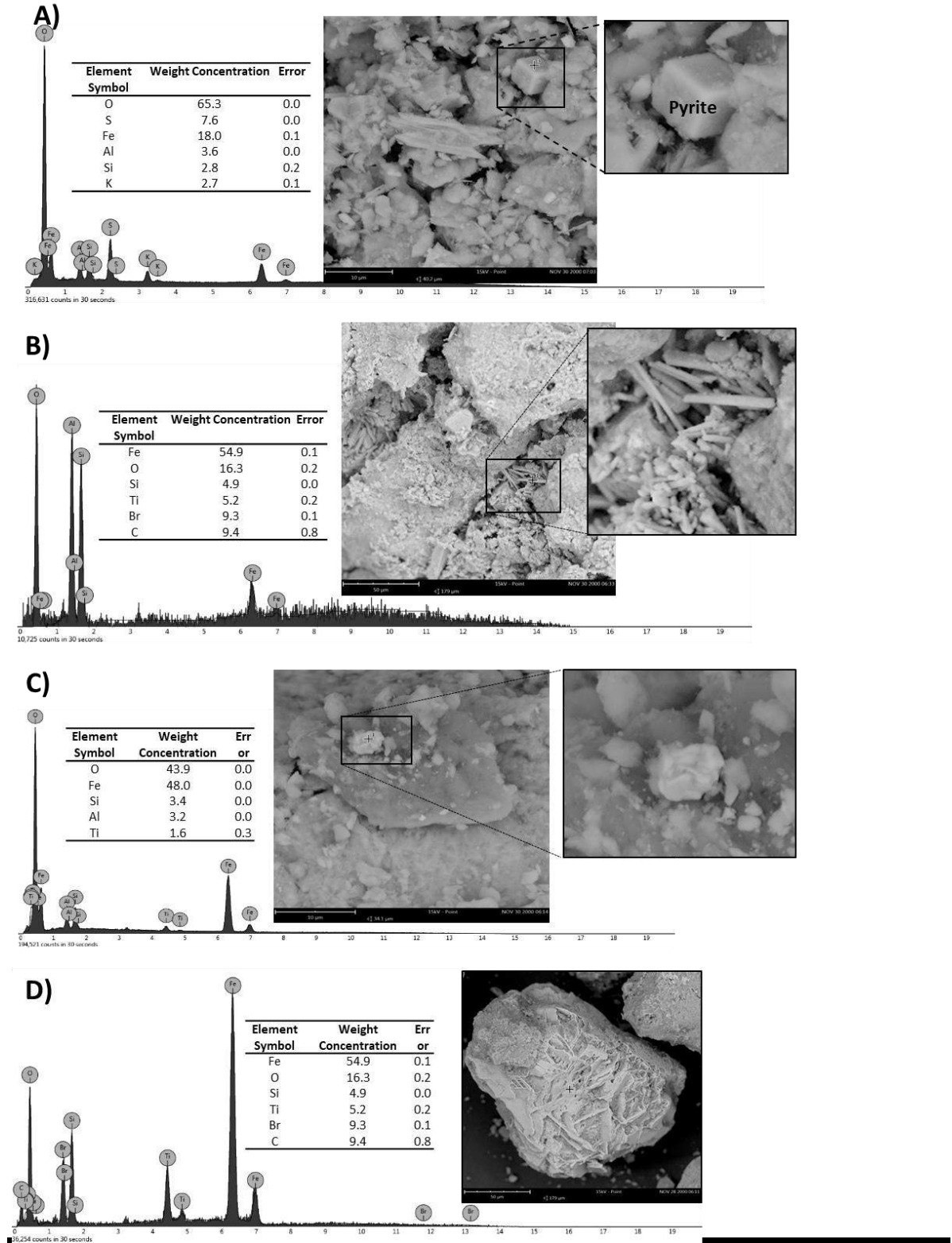
En la estación del Represo Tinajas 1 se encontraron concentraciones importantes de metales tanto en la fracción de arenas como en la de gravas, con los siguientes rangos: Cd (32 y 57%), Cr (52 y 39%), Cu (54 y 37%), Fe (51 y 41%), Mn (53 y 40%), Ni (48 y 43%), Pb (46% en ambas fracciones) y Zn (51 y 41%). Se puede observar que las fracciones de arenas y gravas son mucho mayores a las fracciones más finas, como lo son limos y arcillas para las muestras analizadas del río Bacanuchi. Se han realizado estudios que reportan resultados similares (Aguilar-Hinojosa *et al.*, 2016).

Los resultados muestran que las concentraciones de los metales no sólo dependen del tamaño de partícula, sino que intervienen otros parámetros como la composición química y mineralógica del sedimento. Estos resultados son contrarios a los obtenidos por otros estudios en la literatura, pues muestran que el contenido de metales en sedimentos está mayormente asociado al tamaño menor de partícula (Baptista-Neto *et al.*, 2006).

Estudio mineralógico de los sedimentos por difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de barrido (SEM)

En la Figura 3 se presentan los resultados del análisis de microscopía electrónica de barrido. En la zona del Represo Tinajas 1 (**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.3A**) se detectaron cristales de sulfuros de hierro (pirita), así como aluminosilicatos. Este material es representativo de los sulfuros que forman parte de la mineralización en el área (Represo Tinajas 1). La **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.3B** corresponde con el área de influencia del derrame (arroyo Tinajas) y se caracteriza por la presencia de sales eflorescentes desarrolladas en las superficies de contacto de los granos de los sedimentos y sus intersticios formando cúmulos o aglomerados. Dichas eflorescencias tienen valores de hierro y titanio con trazas de bromo. Las sales eflorescentes se pueden relacionar directamente con la oxidación de pirita y

normalmente contribuyen a la carga de solutos en aguas superficiales durante escurrimientos pluviales.



Glendy Jezabel León García

POSGRADO EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA: INGENIERÍA QUÍMICA, 2019

Figura 3. Resultados de los análisis de SEM para las estaciones de muestreo: Represo Tinajas 1 (A), Arroyo Tinajas (B), Bacanuchi antes Confluencia (C) y Bacoachi (estación testigo) (D).

Las sales eflorescentes que incluyen Fe son melanterita, copiapita, cornelita, alunógeno, entre otras; sin embargo, en el presente estudio no se identificó ninguno de estos tipos en particular (Dold, 2010). La implicación es que posiblemente no ocurre una carga de eflorescencias importantes a partir de esta confluencia. La Figura 3D muestra sedimentos correspondientes a la estación testigo (Bacoachi) con un recubrimiento de óxidos de hierro asociados a la mineralización del área, sin la presencia de eflorescencias en el sedimento. En el área de estudio, predominan unidades como luvisol órtico, regosol éútrico, litosol, feozem háplico y planosol éútrico, siendo los primeros frecuentemente relacionados con la presencia de arcilla de color rojizo debido a la presencia de óxidos de hierro. Esto puede relacionarse con la presencia de Fe en las pruebas de SEM y algunos minerales detectados en DRX.

La Figura 4A (DRX) muestra que la mineralogía de los sedimentos es dominada por cuarzo, feldespatos de tipo microclina y ortoclasa, con contenido menor de moscovita y titanomagnetita. La Figura 4B (DRX) muestra la presencia de diásporo ($\text{AlO}(\text{OH})$) el cual es un isomorfo de la goethita; en la Figura 4C (DRX) muestra una nula presencia de los cristales de eflorescencias indicando la posible disolución antes de la confluencia. Esta muestra corresponde con la estación Bacanuchi antes de la confluencia con el río Sonora.

4.1.2 Caracterización química de los sedimentos

Potencial de Hidrógeno (pH)

En la **Tabla 6** se presentan los resultados de los análisis fisicoquímicos de los sedimentos en los ríos Sonora y Bacanuchi. Con respecto al pH, las estaciones más cercanas a la fuente de contaminación (Represo Tinajas 1, pH 3.1) como Arroyo Tinajas y el Bordo de Contención fueron las que presentaron los valores más bajos de pH (4.1 a 4.4), respectivamente. Estas estaciones de muestreo recibieron en forma directa el derrame de aguas ácidas ferrocupríferas provenientes del Represo Tinajas 1, en agosto de 2014. El resto de las estaciones de muestreo presentaron un rango de pH que osciló entre 7.5 y 8.6, lo cual es aceptable para sedimentos. Un valor de pH ácido en un sedimento puede indicar

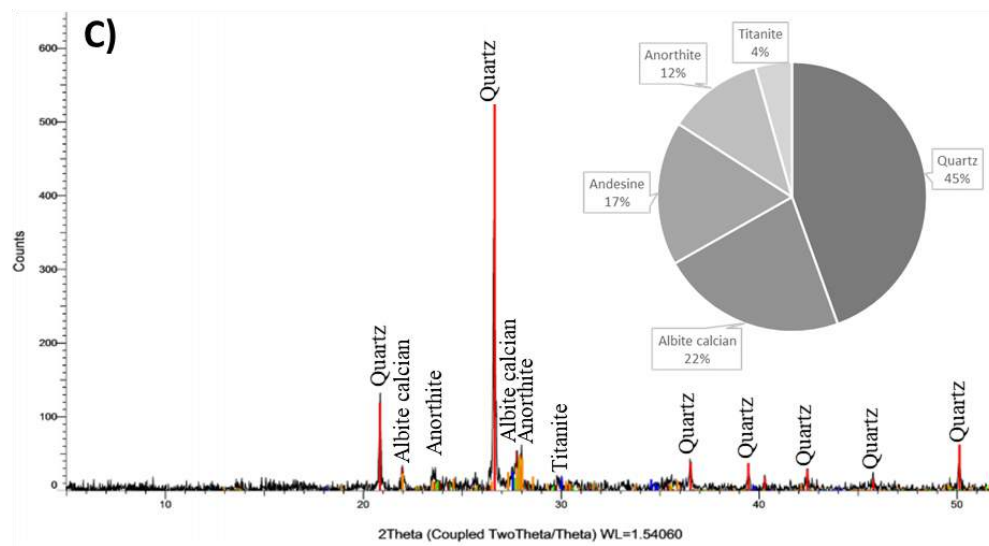
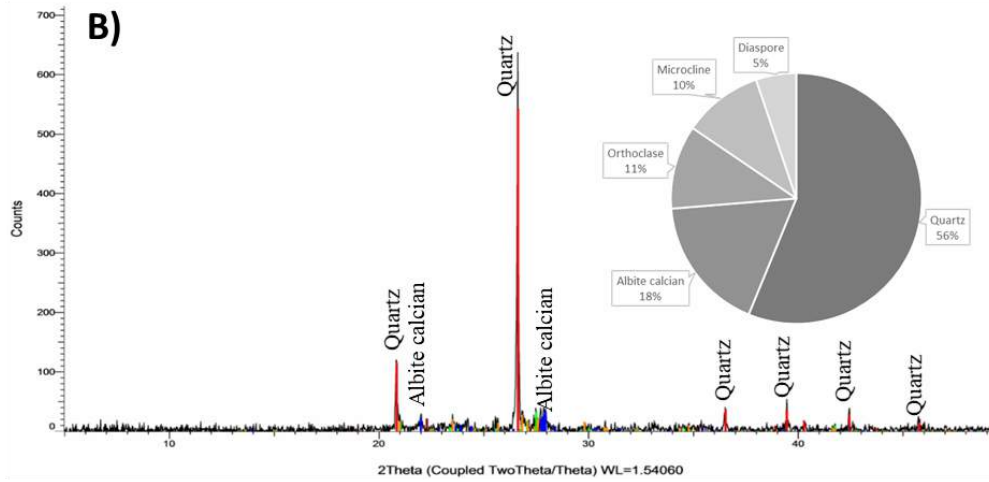
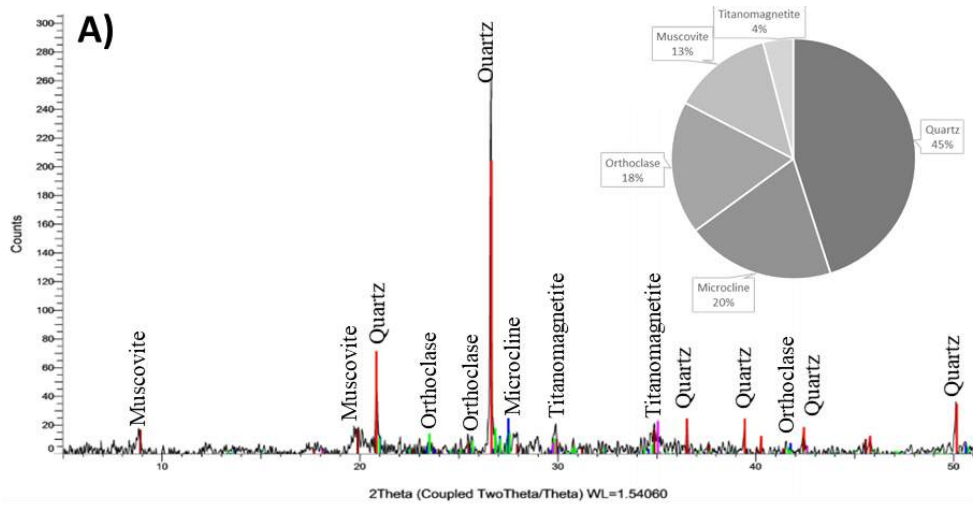


Figura 4. Resultados de los análisis de difracción de rayos X (DRX) para las estaciones de muestreo: Represo Tinajas 1 (A), Arroyo Tinajas (B), y Bacanuchi antes Confluencia (C).

Tabla 6. Parámetros fisicoquímicos de los sedimentos superficiales en los ríos Sonora y Bacanuchi, durante el período de lluvias.

Estaciones de muestreo	Concentraciones (mg/kg)										
	pH	SO ₄ ⁻² (%)	Cu	Cr	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn		
Represo Tinajas 1	3.1	1.7	716.4	38.5	52400	396.5	48.48	196.3	470		
Arroyo Tinajas	4.1	0.36	155.4	89.6	38200	611.6	25	113.6	207.2		
Bordo de contención	4.4	0.09	147.4	56.3	22100	560.4	31.47	130.2	220.1		
Bacoachi*	7.7	0.07	37.0	41.2	13900	246.9	28.41	68.6	64.7		
Poblado Bacanuchi	7.7	0.34	93.8	52.0	26600	357	16.89	68.7	117.7		
Bacanuchi antes Confluencia	7.5	0.02	130.7	53.5	23500	297.2	20.21	69.3	112.9		
Sinoquipe	8.2	0.07	23.8	47.6	22000	291.3	22.79	47.6	77.3		
Aconchi	7.6	0.07	18.2	49.3	21000	268.4	35.31	69.0	72.6		
Ures	8.4	0.08	16.9	31.3	11700	122.8	5.8	59.0	55.8		
Rancho Buena Vista	7.5	0.08	57.5	35.1	29100	732	25.79	79.4	146.8		
San José de Gracia	8.6	0.08	7.6	23.5	7300	80.3	15.67	36.4	41.3		
Presa El Molinito (Descarga)	8.5	0.13	12	8.3	15100	938	17.41	13.5	79.4		

Cd = N.D.; *Estación testigo.

que, bajo ciertas condiciones, algunos metales que se encuentran en el sitio podrían redisolverse al ocurrir escurrimientos pluviales y así, ser movilizados a otras áreas. Las condiciones ácidas favorecen la movilización de metales en sedimentos, al aumentar su solubilidad conforme el pH disminuye (Wenzel, 2005).

Azufre (como sulfatos)

Los resultados de las concentraciones de sulfatos en todas las estaciones de muestreo se presentan en la Tabla 6. La concentración de sulfatos en ambos ríos fluctuó en el rango de 0.02 a 1.7%. La concentración más alta de sulfatos se presentó en la estación de muestreo Represo Tinajas1 (1.7%), que es la fuente de contaminación. Los resultados de sulfatos en los sedimentos de los ríos Bacanuchi y Sonora (incluyendo el Represo Tinajas 1) son bajos en comparación con lo reportado en otros estudios. Gómez-Álvarez *et al.* (2011), reportan concentraciones altas de sulfatos (4.5% - 5.6%) en sedimentos del río San Pedro contaminados por la actividad minera de la región.

Metales totales

Las concentraciones de metales totales (mg/kg) en el río Bacanuchi fluctuaron en los siguientes rangos: Cd (<BDL), Cu (94 - 716), Cr (39 - 90), Fe (22,100 - 52,400), Mn (297 - 612), Ni (17 - 48), Pb (69 - 210) y Zn (113 - 470). En el río Sonora, las concentraciones totales (mg/kg) fueron: Cd (<BDL), Cu (8 - 58), Cr (8 - 49), Fe (7,300 - 29,100), Mn (80 - 938), Ni (6 - 35), Pb (14 - 79) y Zn (41-147) (Tabla 6). Los niveles de metales totales en el río Bacanuchi (excepto Mn) fueron mayores a los detectados en el río Sonora. La estación Represo Tinajas 1, presentó los valores más altos de Cu, Cr, Fe, Ni, Pb y Zn (Tabla 6). El Mn presentó su máxima concentración (938 mg/kg) en la Presa El Molinito (descarga), lo cual se debe a que se encuentra localizada en un área mineralizada. Las áreas mineralizadas (depósitos minerales) influyen en la composición de los sistemas acuáticos, a través de la liberación de grandes cantidades de iones metálicos (Mulholland *et al.*, 2012). Estudios realizados en la región donde se localiza este embalse reportan concentraciones de Mn similares (Gómez-Álvarez *et al.*, 2011b).

El comportamiento de las concentraciones de metales totales en las estaciones del río Bacanuchi es el siguiente: Fe>Cu>Mn>Zn>Pb>Cr>Ni>Cd, mientras que el río Sonora

presentó el siguiente comportamiento: Fe>Mn>Zn>Cu>Pb>Cr>Ni>Cd. Otros trabajos de investigación realizados cerca del área de estudio (Río San Pedro) indican que los metales pesados estudiados exhiben el siguiente comportamiento: Fe>Cu>Mn>Zn>Pb>Cd (Gómez-Álvarez, 2008). Lo anterior revela una fuerte relación entre los resultados de metales totales en el río San Pedro, y los obtenidos en el presente estudio para el río Bacanuchi durante el período de lluvias. El Río San Pedro también ha sido seriamente afectado por la actividad minera de la región de Cananea, Sonora (Gómez-Álvarez, 2008).

Estudio de partición química (extracción secuencial)

La especiación química de los metales analizados se muestra individualmente en la Figura 5, la cual representa los porcentajes de las diferentes fracciones con respecto al porcentaje total de cada metal. A continuación, se describen los resultados en cada una de las fracciones.

Fracción I. Fracción intercambiable.

Esta fracción es generalmente considerada como una porción representativa de la parte biodisponible de metales y, cuando están lo suficientemente elevados, pueden causar toxicidad en los organismos acuáticos (Davutluoglu *et al.*, 2011; Vrhovnik *et al.*, 2013), debido a que con ligeros cambios en las condiciones ambientales, se pueden solubilizar, adsorber o desorber (Wenzel, 2005). Por lo tanto, la Fracción I tiene gran importancia en el estudio de la biodisponibilidad y movilidad de los metales.

En el río Bacanuchi, las concentraciones mínimas y máximas (mg/kg) para el período de lluvias fueron: Cu (7 - 149), Fe (27 - 141), Mn (11 - 201), Ni (1 - 2.7) y Zn (3 - 23). En el río Sonora fueron: Cu (<BDL - 2.8), Fe (2 - 17), Mn (20 - 602), Ni (<BDL - 3) y Zn (2 - 11). La estación Represo Tinajas 1 presentó los valores máximos de metales intercambiables (mg/kg): Cu (149), Fe (141) y Zn (23), representando porcentajes de 23.6%, 0.3% y 11.6%, con respecto al total. La Presa El Molinito (descarga), localizada en el río Sonora presentó los valores máximos de Mn (602 mg/kg) y Ni (3 mg/kg) registrando porcentajes de 65.2% y 24.5% con respecto al contenido total.

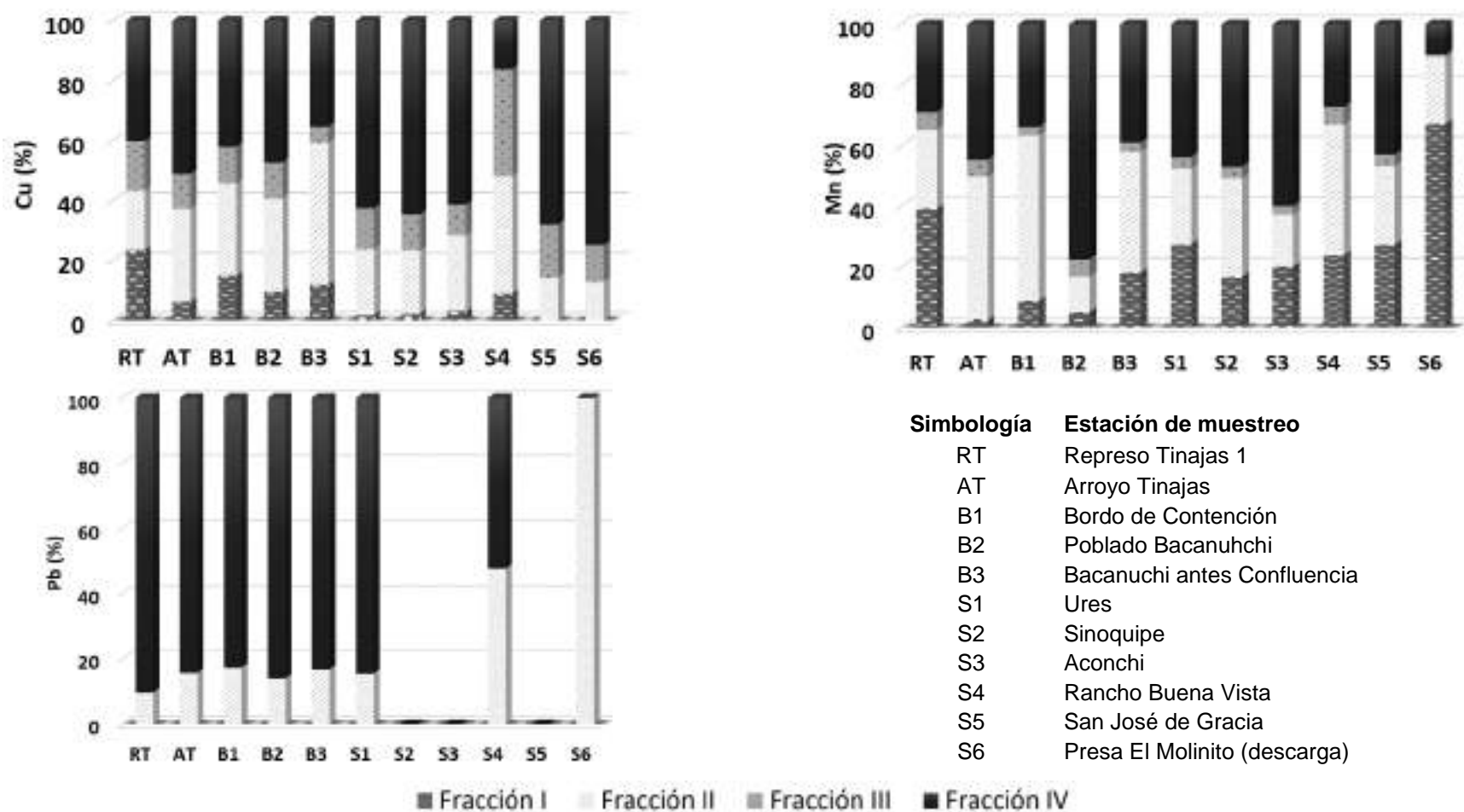


Figura 5. Distribución de Cu, Cd, Cr, Fe, Mn, Ni, Pb y Zn en sedimentos de los ríos Sonora y Bacanuchi mediante el método de extracción secuencial, correspondiente al período de lluvias.

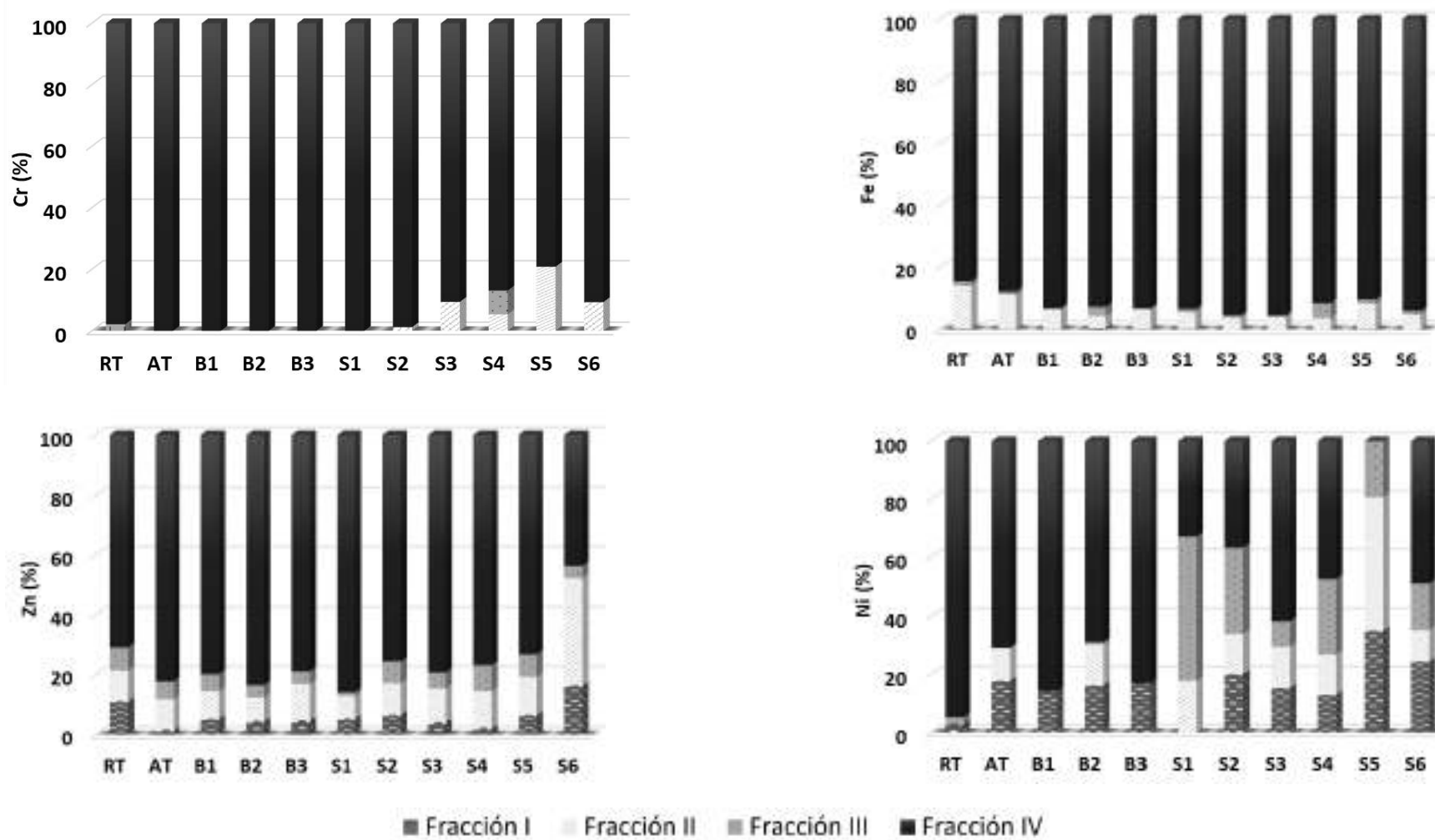


Figura 5. (Continuación). Distribución de Cu, Cd, Cr, Fe, Mn, Ni, Pb y Zn en sedimentos de los ríos Sonora y Bacanuchi mediante el método de extracción secuencial, correspondiente al período de lluvias.

Las concentraciones más altas de metales en la fracción intercambiable (excepto Mn y Ni) se detectaron en los sedimentos del río Bacanuchi. Este comportamiento es muy similar al reportado en otros estudios (Gómez-Álvarez, 2008; Ogunfowokan *et al.*, 2013; Vrhovnik *et al.*, 2013). El comportamiento de la movilidad y biodisponibilidad en el río Bacanuchi fue el siguiente: Mn>Cu>Fe>Zn>Ni; y en el río Sonora: Mn>Fe>Cu>Zn>Ni, por lo que estos metales acumulados en esta fracción son más susceptibles a ser movilizados por los cambios en las condiciones ambientales.

Las reacciones de adsorción-desorción o la disminución del pH causa cambios en la composición iónica y podría, por consiguiente, causar la remobilización de los metales de esta fracción y retornar a las aguas superficiales y presentar un peligro potencial para el medio ambiente (Vrhovnik *et al.*, 2013). Los metales Cd, Cr y Pb presentaron valores no detectables (<BDL) en ambos ríos, por lo que indica que presentan bajo potencial para ser removilizados y ser biodisponibles en el medio ambiente.

Fracción II. Fracción asociada a óxidos de Fe y Mn.

En esta fracción, los metales se encuentran fuertemente unidos a estos óxidos de Fe y Mn, pero son termodinámicamente inestables en condiciones anóxicas (Jain *et al.*, 2008) y, por lo tanto, se podrían redissolver en la columna de agua y de esta manera movilizarse (Singh, 2005). Por esta razón, los metales que pertenecen a esta fracción se consideran potencialmente sujetos a movilizarse.

Las concentraciones mínimas y máximas (mg/kg) en el río Bacanuchi fueron: Cd y Cr (<BDL), Cu (29 - 124), Fe (1083 - 6733), Mn (24 - 305), Ni (<BDL - 1.90), Pb (6 - 21) y Zn (7 - 21) (**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**). En el río Sonora fueron: Cu (1 - 12), Cr (<BDL - 1), Fe (518 - 856), Mn (25 - 302), Ni (<BDL - 3.5), Pb (<BDL - 20) y Zn (3.8 - 24). La estación Represo Tinajas 1, presentó los valores más altos de Cu (124 mg/kg) y Fe (6733 mg/kg), mientras que en el Bordo de Contención los valores máximos fueron Mn (305 mg/kg) y Pb (21 mg/kg) representando porcentajes de 19.72, 13.87, 26.03 y 17.21%, respectivamente.

En el río Sonora, el Mn presentó los valores más altos en las estaciones Rancho Buenavista (302 mg/kg) y Presa el Molinito (descarga) (221 mg/kg), registrando porcentajes de 41.96% y 23.89%, con respecto al contenido total. Se presentaron mayores concentraciones para

algunos metales en esta fracción que en la FI, y esto se puede deber al impacto que ha tenido la minería en esta zona a lo largo del tiempo, ya que normalmente se vierten soluciones ácidas ferrocupríferas. Las concentraciones más altas de metales (Cu, Fe, Mn, Pb) se detectaron en los sedimentos del río Bacanuchi, mientras que en el río Sonora fueron el Cr, Ni y Zn. El comportamiento de la movilidad y biodisponibilidad en el río Bacanuchi fue el siguiente: Fe>Mn>Cu>Zn>Pb>Ni; y en el río Sonora: Fe>Mn>Pb>Zn>Cu>Ni. La fracción II presentó los valores más altos con respecto a la FI; por lo que se puede inferir que los metales pertenecientes a esta fracción tendrán una alta movilidad y biodisponibilidad, que al igual que la FI va a depender de los cambios de las condiciones de pH y/o redox del sedimento (Jain *et al.*, 2008; Ghazban *et al.*, 2015). Un estudio llevado a cabo en sedimentos de los arroyos El Jaralito y La Mexicana, en el estado de Sonora, México, revela que el comportamiento de los metales en la fracción II siguió el orden: Mn > Fe > Cu > Pb > Zn > Cr y Fe > Cu > Mn > Pb > Zn > Cr, respectivamente (Aguilar-Hinojosa *et al.*, 2016). Como se puede apreciar, los resultados obtenidos son similares a los del presente estudio, exhibiendo una tendencia clara de predominancia de metales como Fe, Mn y Cu.

Fracción III. Fracción asociada a materia orgánica y sulfuros.

Las concentraciones mínimas y máximas (mg/kg) de los metales en el río Bacanuchi son: Cu (3 - 104), Cr (<BDL - 0.70), Fe (114 - 817), Mn (11 - 29), Ni (<BDL - 0.70) y Zn (3 - 16). En el río Sonora fueron: Cu (1 - 11), Cr (<BDL - 1), Cr (<BDL - Fe (81 - 1169), Mn (5 - 45), Ni (1 - 7), Pb (<BDL) y Zn (2 - 9) (**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**). En ambos ríos no se detectó Cd y Pb (<BDL). El Represo Tinajas 1 presentó los valores más altos de Cu (104 mg/kg), Fe (817 mg/kg) y Zn (16 mg/kg), representando valores porcentuales de 16.5, 3.0 y 7.9, con respecto al total. En el río Sonora, la estación Rancho Buenavista presentó los valores más altos de Fe (1169 mg/kg), Mn (45 mg/kg), Ni (7 mg/kg) y Cr (1 mg/kg), representando valores porcentuales de 4.9, 6.3, 25.7 y 7.7, respectivamente.

El comportamiento de la movilidad y biodisponibilidad en el río Bacanuchi fue el siguiente: Fe>Cu>Mn>Zn>Ni>Cr; mientras que en el río Sonora fue: Fe>Mn>Cu>Zn>Ni>Cr. Se ha reportado que la fracción orgánica/sulfuros es considerada el componente más importante en la adsorción de metales en sedimentos. Algunos estudios han reportado altas concentraciones de metales asociados a la materia orgánica (Wong *et al.*, 2007; Jain *et al.*, 2008; Idriss y Ahmad, 2013). Algunos metales como el Cu pueden formar complejos con la

materia orgánica, por lo que durante su descomposición puede ocasionar su liberación al medio ambiente (Gómez-Álvarez, 2008).

Estudios en sedimentos de los arroyos El Jaralito y La Mexicana, en el estado de Sonora, México, reportan que el comportamiento de los metales tuvo la siguiente tendencia: Fe > Mn > Cu > Zn > Pb > Ni > Cr, presentando una alta movilidad de metales en ambos arroyos (Aguilar-Hinojosa *et al.*, 2016). Estos resultados también coinciden con la tendencia encontrada para la fracción III en los sedimentos del presente estudio.

Metales en la fracción no residual (FI, FII, FIII).

Los metales que se encuentran en las fracciones geoquímicas I, II y III, son más biodisponibles que los que se encuentran en la fracción residual. En el río Bacanuchi, los porcentajes de los metales pesados en la fracción No residual fluctuaron en los siguientes rangos (%): Cu (48 - 65), Cr (<BDL- 2), Fe (7 - 16), Mn (22 - 71), Ni (5 - 31), Pb (9–17) y Zn (16 - 29). En el río Sonora fueron: Cu (25-84), Cr (<BDL - 21), Fe (5 - 10), Mn (40 - 90), Ni (38 - 100), Pb (<BDL-100) y Zn (14 – 56). Cd presentó valores no detectables (<BDL).

Resultados similares fueron obtenidos en otros estudios (Ogunfowokan *et al.*, 2013; Jara-Marini *et al.*, 2015). La posible movilidad de los metales en la fracción No residual en los ríos Bacanuchi y Sonora es la siguiente: Mn>Cu>Ni>Zn>Fe>Cr y Ni>Pb>Mn>Cu>Zn>Cr>Fe, respectivamente. En ambos ríos, se puede apreciar un elevado porcentaje de metales en la fracción No residual, por lo que es posible su movilidad y una alta biodisponibilidad. Por lo tanto, estos metales pueden representar un impacto en la calidad de agua y un efecto dañino para la biota. La movilidad potencial encontrada por Aguilar-Hinojosa *et al.* (2016) para los metales en la fracción no residual fue la siguiente: Fe > Cu > Mn > Pb > Zn > Ni > Cr. De manera general se pueden apreciar ciertas diferencias entre los resultados obtenidos para la fracción no residual, ya que el Fe es el metal más móvil en su estudio, mientras que este mismo metal es de los menos móviles en el presente estudio.

Fracción residual.

La fracción residual contiene metales que no están disponibles para reaccionar con su entorno, ya que están asociados a silicatos, y su unión sólo puede ser liberada con ácidos como el ácido fluorhídrico (HF) (Ramos-Gómez *et al.*, 2012). Por esta razón, se considera

que los metales asociados a esta fracción no estarán biodisponibles para interactuar con los seres vivos o el medio ambiente. En el presente estudio, las concentraciones más altas de la mayor parte de los metales estudiados en ambos ríos fueron detectados en esta fracción. El río Bacanuchi presentó los siguientes porcentajes (%): Cu (35 - 51), Cr (98 - 100), Fe (84 - 93), Mn (29 - 77), Ni (71 - 95), Pb (83 - 91) y Zn (71 - 84). En el río Sonora, los porcentajes fueron: Cu (16 - 75), Cr (79 - 99), Fe (90 - 95), Mn (10 - 60), Ni (<BDL - 90), Pb (<BDL - 52) y Zn (44 - 86). En ambos ríos no se detectó Cd (<BDL) (**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**). Otros estudios han reportado resultados similares a los obtenidos en la presente investigación (Gómez Álvarez *et al.*, 2011; Zhang *et al.*, 2015; Aguilar-Hinojosa *et al.*, 2016). Los metales en esta fracción se pueden utilizar como datos de referencia para realizar la evaluación del nivel de contaminación del sistema fluvial. La estabilidad de esta fracción es controlada por la mineralogía y el grado de meteorización fisicoquímica del sedimento (Ghazban *et al.*, 2015). Aguilar-Hinojosa *et al.* (2016) encontraron que las concentraciones en la fracción residual son en general menores al resto de las fracciones, hecho que también se encontró en el presente estudio en la mayoría de los metales.

Extracción secuencial de la estación testigo, Bacoachi

Bacoachi fue seleccionada como la estación testigo, la cual se encuentra en el río Sonora, pero fuera del afluente impactado por el derrame de la solución ácida con alto contenido de metales pesados, sucedido el pasado agosto de 2014 (**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**). Los resultados de la extracción secuencial para la estación testigo (Bacoachi) se comportaron de manera similar a la distribución de metales en sedimentos de los ríos Sonora y Bacanuchi, ya que metales como Cu, Mn, Ni y Zn tienen una distribución importante en las fracciones móviles (FI, FII, FIII) y por su parte, metales como Fe y Cr abundan en la Fracción Residual (Figura 6).

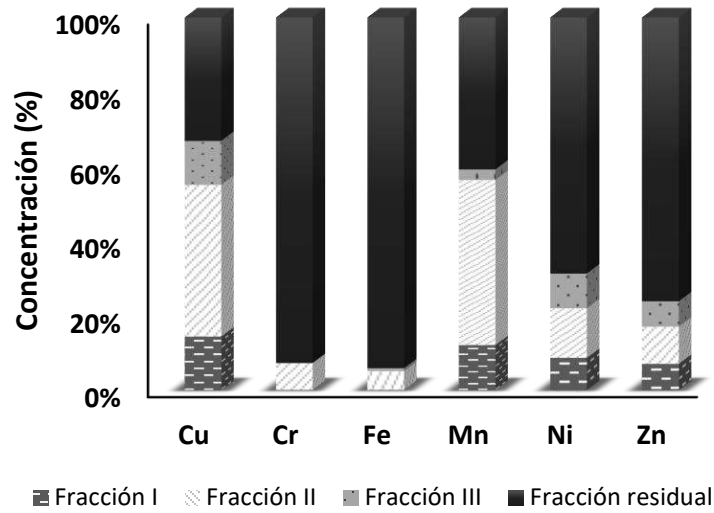


Figura 6. Extracción secuencial para la estación testigo, Bacoachi.

Las concentraciones correspondientes a la Figura 6 se presentan en la Tabla 7, ya que es importante tener una idea de los niveles máximos por metal que se alcanzaron en dicha estación. Como se puede apreciar, las concentraciones totales de la extracción secuencial para cada metal son las siguientes (mg/kg): Cu (39.5), Cr (4.0), Fe (1.1%), Mn (316.1), Ni (14.7) y Zn (46.0), respectivamente. Cd y Pb presentaron valores no detectables.

Tabla 7. Concentraciones de metales pesados (mg/kg) en las diferentes fracciones de la extracción secuencial en la estación testigo, Bacoachi.

	Cu	Cr	Fe	Mn	Ni	Zn
Fracción I	5.7	ND	ND	38.5	1.3	3.3
Fracción II	16.1	0.3	0.1	140.3	2.0	4.6
Fracción III	4.6	ND	ND	8.9	1.4	3.2
Fracción residual	13.0	3.8	1.1	128.4	10.1	35.0
Total	39.5	4.0	1.1	316.1	14.7	46.0

ND = No detectable.

Comparando estos resultados con el resto de las estaciones de muestreo en el presente estudio, las cuales fueron afectadas por el derrame de la solución ácida ferrocuprífera, se puede comprobar que sus niveles máximos son menores que el resto de las estaciones de muestreo estudiadas y, por lo tanto, este es un indicio de que existe una afectación potencial desde el punto de vista ambiental, pero esto se irá analizando en secciones posteriores.

Análisis de correlación

Se utilizó el coeficiente de correlación de Spearman para analizar la relación entre el tamaño de partícula y el contenido de metales totales, debido a que la mayoría de los parámetros no presentan una distribución normal. La matriz de correlación de Spearman se presenta en la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia..** Los resultados indican que existe una correlación positiva con Cu, Fe, Pb y Zn y la fracción grava ($r = 0.29$ a 0.36); mientras que la fracción arena presentó correlaciones negativas con Cu, Fe, Ni, Pb y Zn ($r = -0.28$ a -0.43) (**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**). La fracción de limos presentó una correlación positiva con Cu, Fe, Mn, Ni, Pb y Zn ($r = 0.30$ a 0.70), mientras que la fracción arcilla con Fe, Mn y Zn ($r = 0.51$ a 0.64). De manera similar, Çevik *et al.* (2009) reporta una fuerte correlación de metales pesados y tamaño de partícula, siendo el limo y la arcilla las fracciones más afines a los metales debido a su gran área superficial específica en la cual se adsorben los metales.

En general, la mayoría de los metales presentaron una correlación positiva entre ellos ($r = 0.46$ a 0.91), lo cual puede indicar una fuerte asociación mineralógica proveniente de la misma fuente de origen, en este caso, de la actividad minera de la región. Esto concuerda con lo reportado en la literatura (Çevik *et al.*, 2009; Gómez-Álvarez *et al.*, 2014; Wu *et al.*, 2015). Por otra parte, Cu, Fe, Mn, Pb y Zn presentaron una correlación positiva con sulfatos ($r = 0.33$ a 0.59), lo que indica que es posible que se encuentren asociados en forma de sulfatos. Con respecto al pH, todos los metales (incluyendo los sulfatos) presentaron una correlación negativa ($r = -0.32$ a -0.97).

Tabla 8. Matriz de correlación de Spearman entre los parámetros físicos y químicos, tamaño de partícula y metales totales de los sedimentos de los ríos Sonora y Bacanuchi, durante el periodo de lluvias.

	pH	SO ₄ ⁻²	Cu	Cr	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn	Grava	Arena	Limo	Arcilla
pH	1.00												
SO ₄ ⁻²	-0.32	1.00											
Cu	-0.94*	0.40	1.00										
Cr	-0.69*	-0.01	0.70*	1.00									
Fe	-0.86*	0.48**	0.87*	0.52**	1.00								
Mn	-0.47**	0.53**	0.46	0.17	0.66*	1.00							
Ni	-0.70*	0.06	0.56**	0.36	0.48**	0.29	1.00						
Pb	-0.97*	0.33	0.90*	0.61*	0.80*	0.40	0.69*	1.00					
Zn	-0.85*	0.59*	0.87*	0.50**	0.91*	0.78*	0.54**	0.82*	1.00				
Grava	-0.32	-0.35	0.33	-0.01	0.36	0.05	0.29	0.32	0.30	1.00			
Arena	0.36	0.29	-0.39	-0.05	-0.43	-0.10	-0.28	-0.36	-0.33	-0.98*	1.00		
Limo	-0.49**	0.79*	0.47	0.05	0.70*	0.65*	0.30	0.50**	0.69*	0.05	-0.16	1.00	
Arcilla	-0.34	0.37	0.27	-0.05	0.64*	0.61*	0.13	0.30	0.51**	0.37	-0.46	0.81*	1.00

*Significativo a nivel 0.05; **significativo a nivel 0.1.

Diagramas Eh-pH (diagramas de Pourbaix)

Los diagramas Eh-pH fueron realizados para los metales que se consideraron más relevantes ambientalmente, de acuerdo con sus concentraciones totales, y los resultados del factor de enriquecimiento y del índice de geoacumulación. Los metales seleccionados fueron Cu, Fe, Mn, Pb y Zn. Los valores de potencial redox, pH y concentraciones de metales utilizadas para la elaboración de los diagramas Eh-pH de Pourbaix, se resumen en la Tabla 9.

Tabla 9. Valores de potencial redox (Eh), pH y concentración de metales pesados (mg/kg) utilizados para realizar los diagramas Eh-pH.

Estación de muestreo	Eh (Volts)	pH	Cu	Fe	Mn	Pb	Zn
Represo Tinajas 1	0.59	3.10	716.4	52400	396.5	196.3	470.0
Arroyo Tinajas	0.52	4.14	155.4	38200	611.6	113.6	207.2
Bacanuchi antes confluencia	0.39	7.46	130.7	23500	297.2	69.3	112.9
El Molinito	0.35	8.49	12.0	15100	937.7	13.5	79.4

Nota: Los valores de pH y concentraciones de metales fueron tomados de la Tabla 6.

Cada uno de estos cinco metales se analizó y se graficó por separado en un sistema metal-azufre-agua (sistema Me-S-H₂O). Asimismo, únicamente se tomaron cuatro estaciones de muestreo que se consideraron independientes entre sí, para identificar las especies químicas que intervienen en cada estación. Estas cuatro estaciones son: Represo Tinajas 1, Arroyo Tinajas, Bacanuchi antes Confluencia y la Presa El Molinito (descarga).

En todos los sistemas analizados (Me-S-H₂O) predomina un ambiente oxidante, esto implica que los metales analizados se encuentran asociados principalmente a sulfatos (SO₄²⁻) y a óxidos. Esto se debe a que los sedimentos, por naturaleza se encuentran expuestos a la superficie y con ello, sus componentes están sujetos a reacciones de oxidación.

En lo que respecta al Cu, en la estación Represo Tinajas 1 puede estar presente ya sea como CuS y CuSO₄; sin embargo, debido a las condiciones redox de dicha estación se

presume que se favorecerá la presencia de la especie oxidada, CuSO_4 (**Figura 7**). En la estación Arroyo Tinajas, las especies de Cu dominante es Cu^{+2} , que podría formar complejos con el ion sulfato (SO_4^{-2}) para formar CuSO_4 . Las estaciones Bacanuchi antes Confluencia y Presa El Molinito (descarga) presentan similar dominancia por la especie de óxido de cobre (II), CuO , así como por el ion sulfato (SO_4^{-2}). Gómez-Álvarez (2008) encontró que las especies de Cu dominantes en el agua superficial del río San Pedro eran Cu^{+1} y Cu^{+2} , pero por las condiciones redox presentes en la estación de muestreo en estudio, se creía que la especie presente sería Cu^{+2} .

El Fe, por su parte, se encuentra en la misma zona de Eh-pH para las cuatro estaciones de muestreo analizadas, indicando mucha estabilidad de sus especies, incluso tomando en cuenta las altas fluctuaciones de los valores de pH registradas entre una estación y otra (Tabla 9). La especie predominante de Fe en las cuatro estaciones de muestreo es Fe_2O_3 y la especie de azufre dominante nuevamente es el ion sulfato (SO_4^{-2}) (**Figura 8**).

Con relación al Mn, las estaciones de muestreo Represo Tinajas 1 y Arroyo Tinajas, tuvieron resultados similares en cuanto a la predominancia de especies de Mn y S (**Figura 9**). Las especies predominantes de Mn son: Mn^{+2} , MnS_2 y MnO_4^- ; mientras que la especie dominante de S es MnS_2 y S, indicando que, para estas estaciones, las especies pueden tender un poco hacia la zona reducida, para ambos casos. Las estaciones de Bacanuchi antes Confluencia y Presa El Molinito (descarga) tienen a su vez resultados similares entre sí. Para estas estaciones, la especie predominante de Mn es Mn_3O_4 , tendiendo a Mn_2O_3 . Para el caso del azufre, en estas dos estaciones de muestreo este se va a encontrar en su forma oxidada, es decir, como ion sulfato (SO_4^{-2}) (**Figura 9**).

Por último, los metales Pb y Zn tienen un caso muy parecido al de Fe, ya que para las cuatro estaciones de muestreo presentan similar especiación, es decir, la especie que forman es muy estable, aunque difieran mucho los valores de pH de estas estaciones de muestreo, como se estableció anteriormente. La especie predominante para ambos metales son sulfatos, es decir, PbSO_4 para el caso de Pb (**Figura 10**) y ZnSO_4 para Zn (**Figura 11**) para todas las estaciones estudiadas.

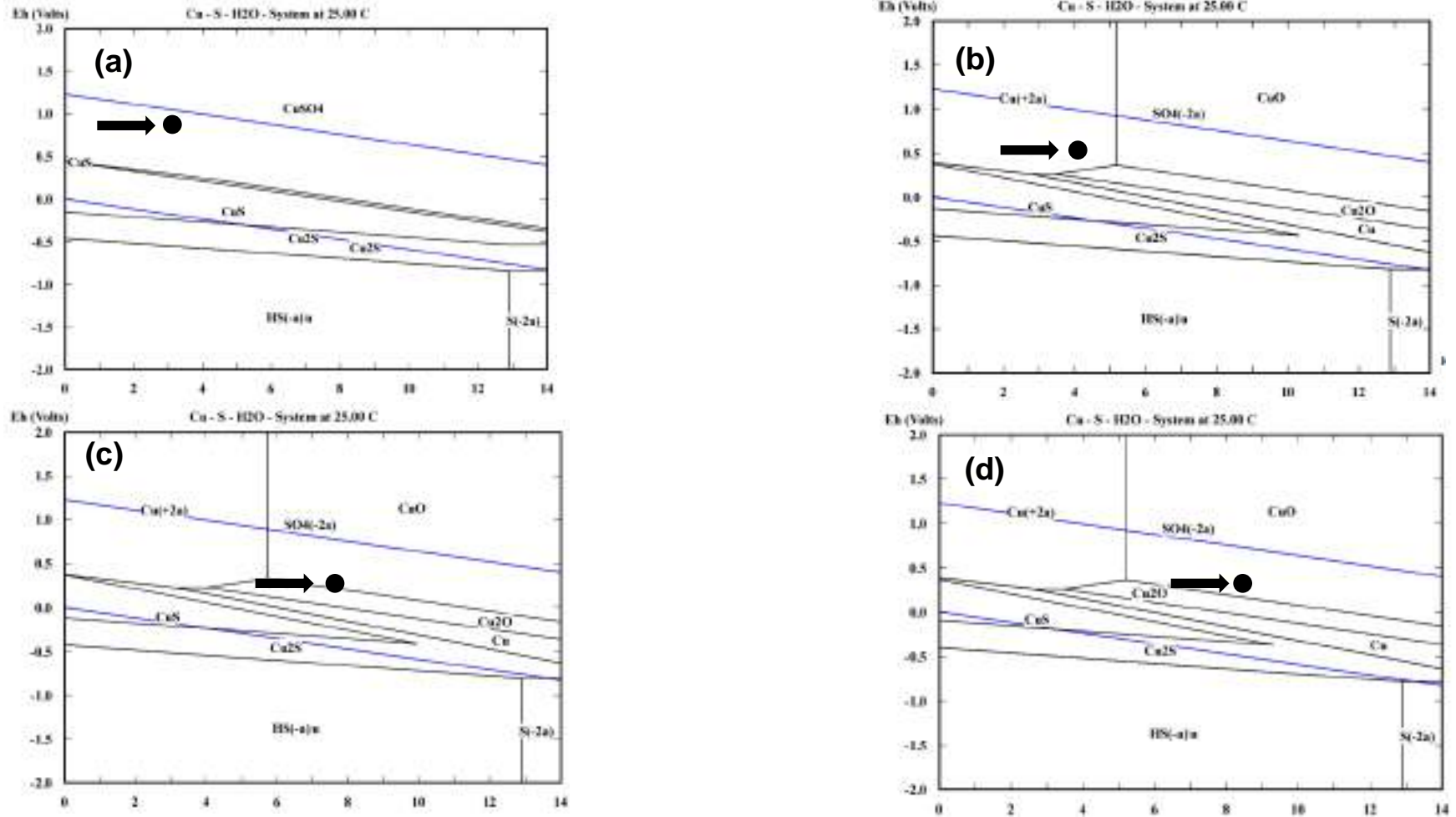


Figura 7. Diagramas de Pourbaix para el cobre en las estaciones Represo Tinajas 1 (a), Arroyo Tinajas (b), Bacanuchi antes Confluencia (c) y Presa El Molinito (d) durante el período de lluvias.

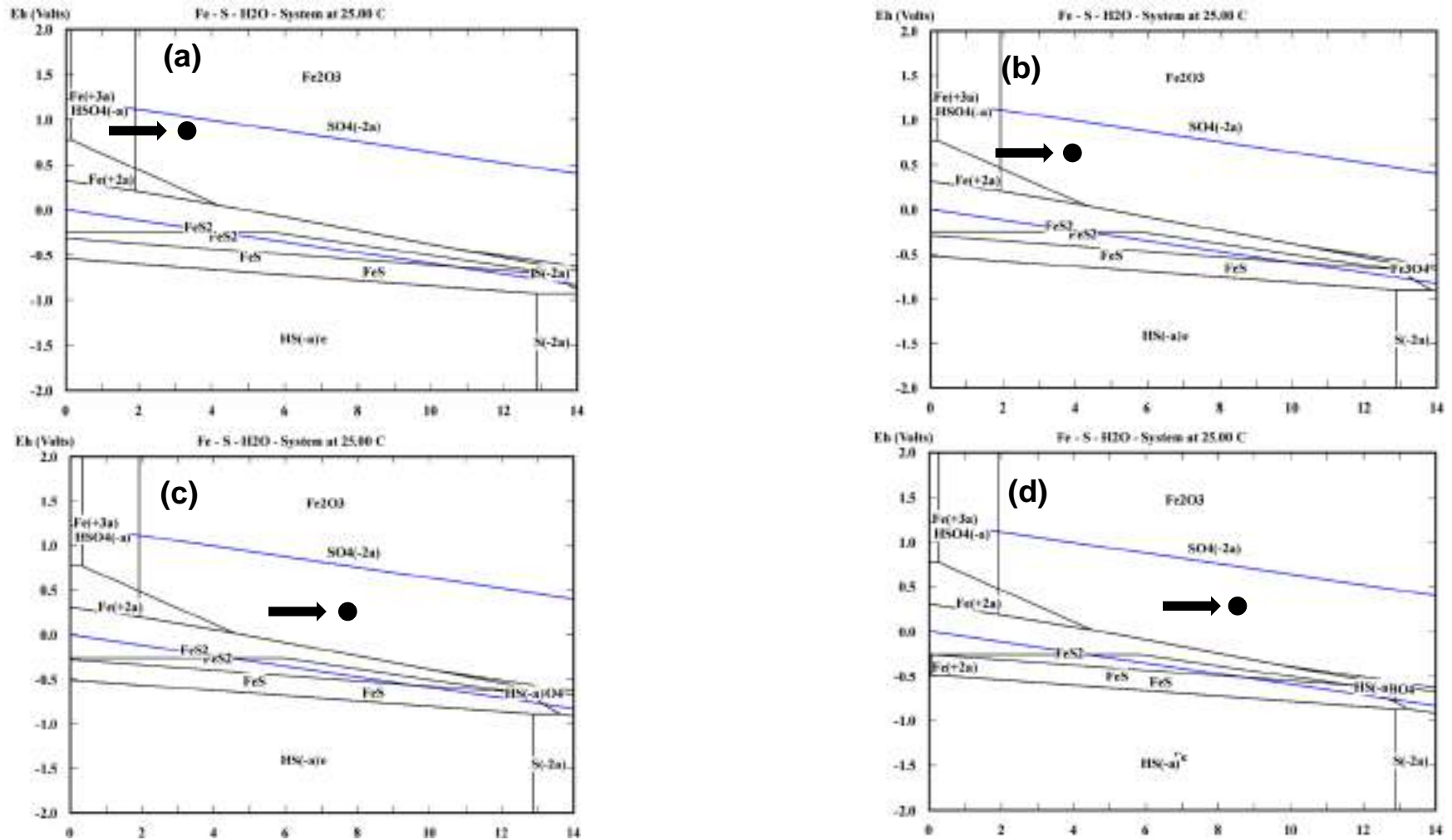


Figura 8. Diagramas de Pourbaix para el hierro en las estaciones Represo Tinajas (a), Arroyo Tinajas (b), Bacanuchi antes Confluencia (c) y Presa El Molinito (d) durante el período de lluvias.

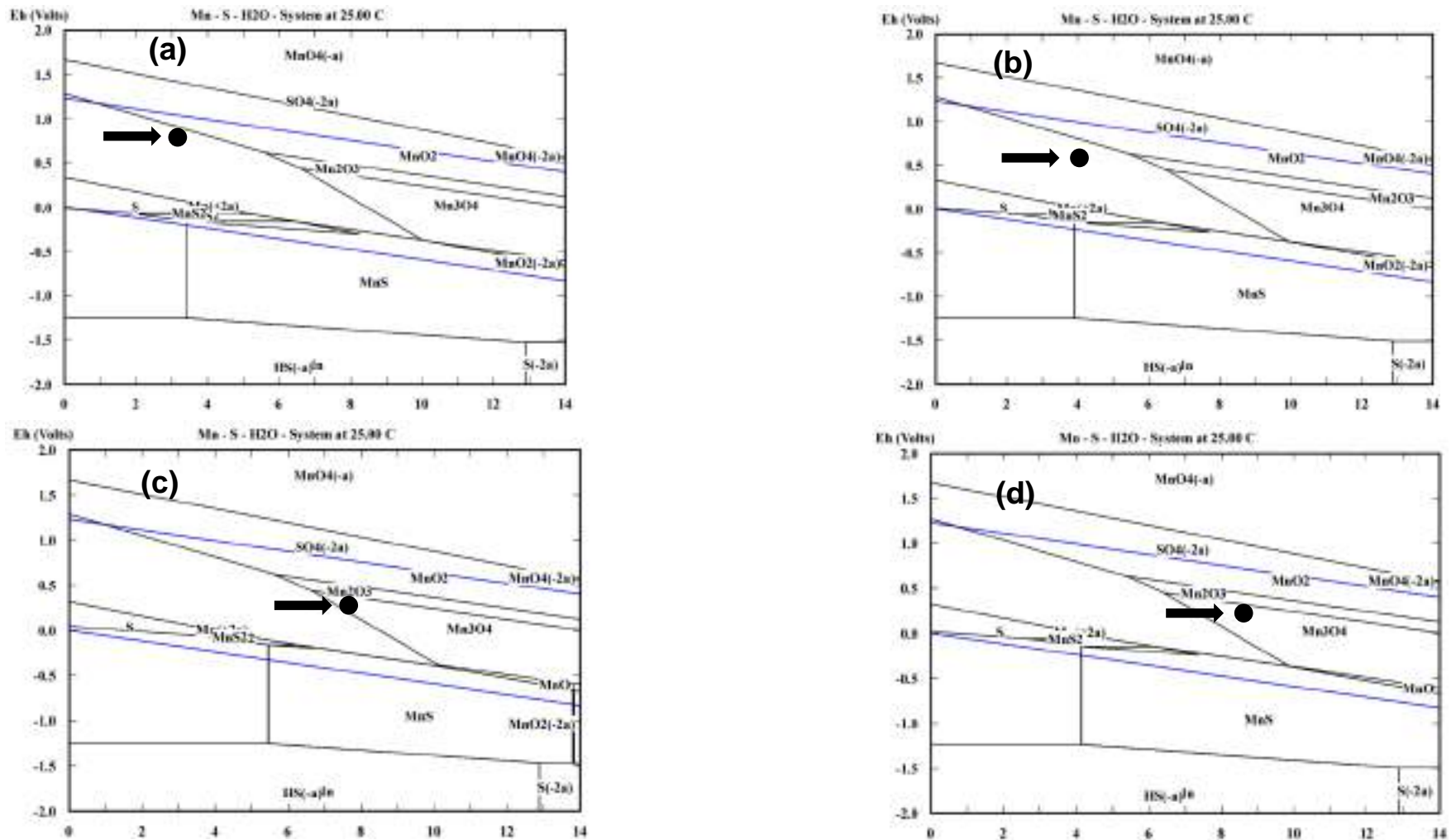


Figura 9. Diagramas de Pourbaix para el manganeso en las estaciones Represo Tinajas (a), Arroyo Tinajas (b), Bacanuchi antes Confluencia (c) y Presa El Molinito (d) durante el período de lluvias.

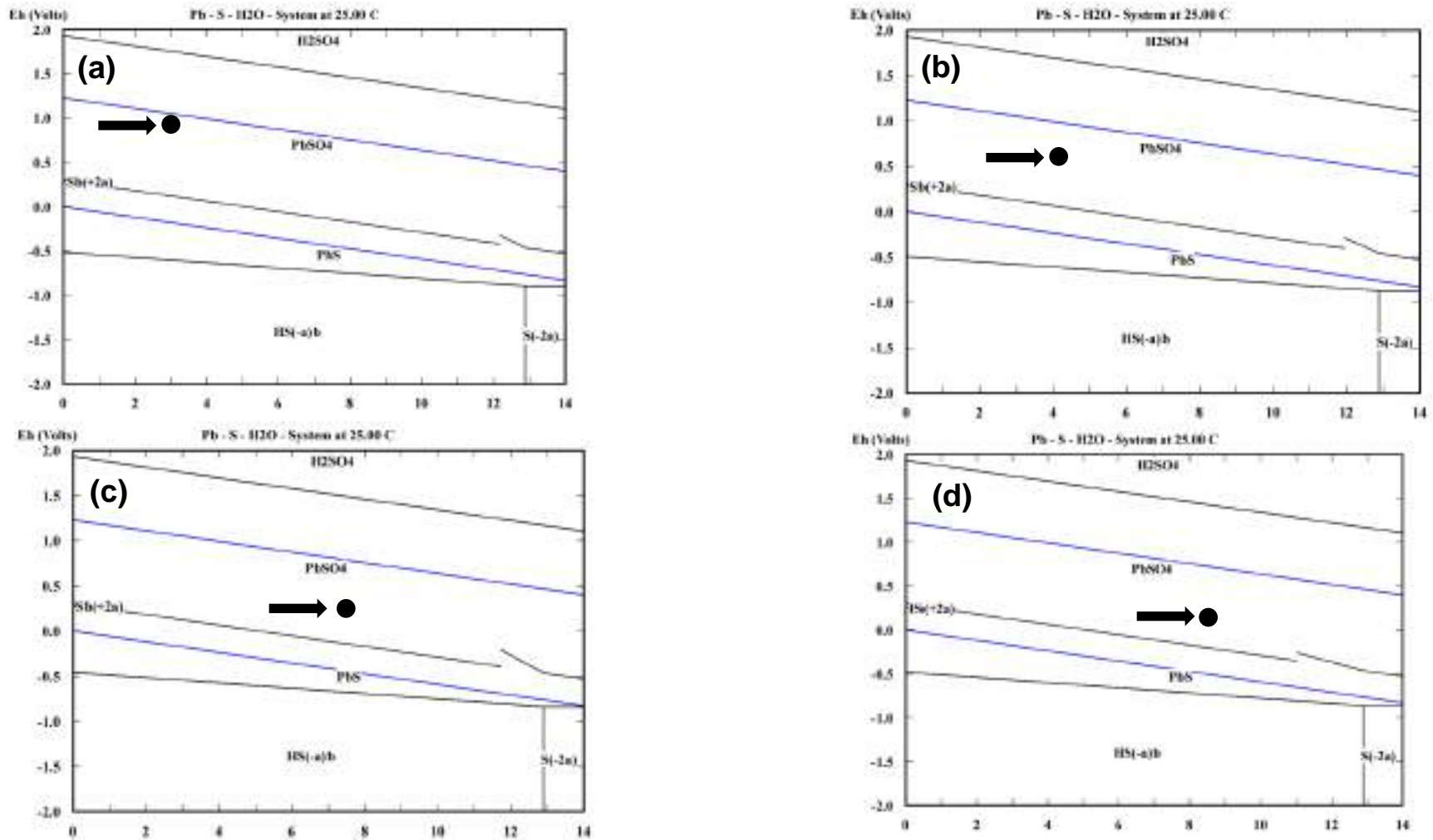


Figura 10. Diagramas de Pourbaix para el plomo en las estaciones Represo Tinajas (a), Arroyo Tinajas (b), Bacanuchi antes Confluencia (c) y Presa El Molinito (d) durante el período de lluvias.

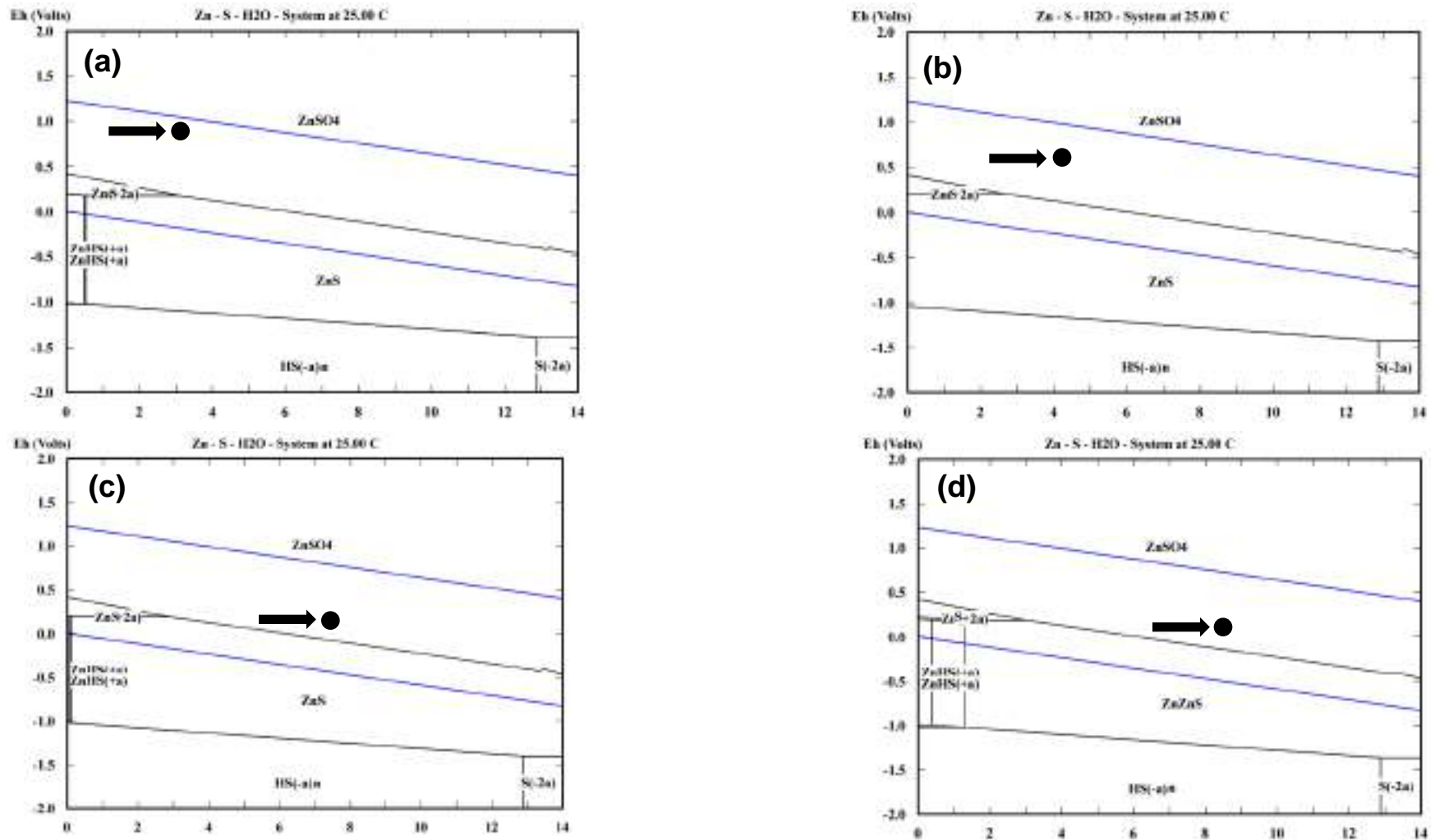


Figura 11. Diagramas de Pourbaix para el zinc en las estaciones Represo Tinajas (a), Arroyo Tinajas (b), Bacanuchi antes Confluencia (c) y Presa El Molinito (d) durante el período de lluvias.

Debido a que la técnica de DRX no es sensible a concentraciones menores que el 3% en peso del metal, la mayoría de los metales estudiados en los diagramas de Pourbaix no se manifestaron en los resultados tanto de DRX como de SEM, a excepción del Fe, que es el único metal que sí sobrepasa el umbral de concentración del 3%.

En el estudio de DRX, en la zona del Represo Tinajas 1, se detectaron cristales de sulfuros de hierro (pirita), el cual es un material que es representativo de los sulfuros que forman parte de la mineralización en el área; sin embargo, el diagrama de Pourbaix correspondiente, la especiación predominante de Fe son los óxidos, específicamente Fe_2O_3 . Esto puede indicar que el material, al ser analizado pudo haber sufrido cierta oxidación o que los sulfuros podrían también estar presentes, pero en menor medida como lo indica la mineralización del área.

Estudio de normalización (factor de enriquecimiento, FE)

En el presente estudio, se realizó el cálculo del Factor de Enriquecimiento (FE) a partir de muestras de fondo de sedimentos que no están afectadas por el caudal de los ríos en estudio, ni por actividades antropogénicas (SGM, 2015). Los resultados de FE de cada metal en ambos ríos fluctuaron en los siguientes rangos: Cu (0.7 - 4.6), Cr (0.4 - 3.8), Mn (0.4 - 3.6), Ni (0.7 - 5.5), Pb (0.4 - 8.9) y Zn (0.7 - 2.8) (Tabla 10). Como se puede observar, los resultados indican que sí existe enriquecimiento atribuible a factores antropogénicos para los metales Cu, Cr, Ni, Pb y Zn en la mayoría de las estaciones de muestreo. Cd por su parte, presentó valores no detectables.

Por otra parte, el Mn sólo presentó enriquecimiento antropogénico en tres estaciones: Bordo de Contención, Rancho Buena Vista y Presa El Molinito (Descarga). Como se puede observar en los resultados, la mayoría de las estaciones de muestreo para los metales Cu, Cr, Ni, Pb y Zn, estuvieron por encima de un valor de FE de 1.0, lo que indica cierto grado de impacto de origen antropogénico. Estos resultados pueden ayudar de primera instancia a identificar si existe una posible contaminación; sin embargo, se requiere calcular el índice de geoacumulación para poder evaluar el nivel de contaminación. Resultados similares se han reportado en la literatura científica, como el estudio realizado por Hasan *et al.* (2013) en donde reporta valores de Fe que representaron un enriquecimiento moderado a severo para los metales analizados en sedimentos del puerto de Sitakund Upazilla.

Tabla 10. Factor de enriquecimiento de las estaciones de muestreo analizadas de los ríos Sonora y Bacanuchi, durante el período de lluvias.

Estación de muestreo	Cu	Cr	Mn	Ni	Pb	Zn
Represo Tinajas 1	3.5	0.5	0.4	1.5	1.6	1.9
Arroyo Tinajas	1.0	1.5	0.6	1.0	1.2	1.1
Bordo de Contención	2.6	1.5	1.1	2.7	3.1	2.7
Poblado Bacanuchi	3.5	0.6	0.7	0.7	5.0	1.7
Bacanuchi antes Confluencia	8.9	1.2	0.8	1.9	8.9	1.9
Sinoquipe	1.6	3.8	0.4	3.1	0.4	0.7
Aconchi	0.7	1.5	0.7	4.5	1.7	0.9
Ures	3.4	1.9	1.1	1.3	6.7	2.3
San José de Gracia	2.4	2.3	0.6	5.5	5.8	2.8
Rancho Buena Vista	4.6	0.9	1.5	2.3	3.2	2.5
Presa El Molinito (Descarga)	1.8	0.4	3.6	3.0	1.0	2.6

Índice de geoacumulación (I_{geo})

Los valores obtenidos para el I_{geo} se muestran en la Tabla 11. En el río Bacanuchi, la estación Bacanuchi antes Confluencia presentó un I_{geo} de 2.1 para Cu lo que indica una contaminación fuerte. Para el río Sonora, sólo la estación Rancho Buena Vista presentó un valor de contaminación moderada (1.4) para Cu. Las estaciones Poblado de Bacanuchi y Bacanuchi antes Confluencia presentaron valores de I_{geo} de 1.4 y 2.1 para Pb, presentando una contaminación moderada y fuerte, respectivamente. Los resultados muestran que sí existe contaminación por metales pesados en distintos puntos del río Bacanuchi y del río Sonora y, por lo tanto, se debe tener especial cuidado con el manejo de recursos hídricos, agrícolas y actividades de ganadería en esas zonas, específicamente en las estaciones Bacanuchi antes Confluencia, Poblado Bacanuchi, y Rancho Buena Vista.

Tabla 11. Índice de geoacumulación de las estaciones de muestreo analizadas en los ríos Sonora y Bacanuchi, durante el período de lluvias.

Estación de Muestreo	Cu	Cr	Mn	Ni	Pb	Zn
Represo Tinajas 1	1.8	-1.1	-1.2	0.5	0.7	0.9
Arroyo Tinajas	-0.4	0.1	-1.2	-0.4	-0.1	-0.3
Bordo de contención	-0.1	-1.0	-1.4	-0.1	0.1	-0.1
Poblado Bacanuchi	0.9	-1.6	-1.5	-1.5	1.4	-0.1
Bacanuchi antes Confluencia	2.1	-0.6	-1.3	-0.1	2.1	-0.1
Sinoquipe	-0.4	1.0	-2.4	0.7	-2.1	-1.5
Aconchi	-1.8	-0.6	-1.8	1.0	-0.4	-1.3
Ures	-0.4	-1.2	-2.0	-1.8	0.6	-0.9
San José de Gracia	-1.5	-1.6	-3.4	-0.3	-0.2	-1.3
Rancho Buena Vista	1.4	-1.0	-0.2	0.4	0.9	0.5
Presa El Molinito (Descarga)	-0.9	-3.1	0.1	-0.2	-1.7	-0.4

Se puede apreciar que el Cu proveniente de actividades antropogénicas se pudo movilizar hacia el río Bacanuchi durante el período de lluvias, al momento en el que se realizó el primer muestreo (período de lluvia). En otros estudios realizados en el estado de Sonora, Aguilar-Hinojosa *et al.* (2016) encontraron que los sedimentos de los arroyos El Jaralito y La Mexicana no están contaminados por Cr, Fe, Mn y Zn, sino que la fuente es litogénica, mientras que los metales Ni, Pb y Cu representan una contaminación de moderada a fuerte, coincidiendo estos resultados con el presente estudio. Resultados similares se han reportado alrededor del mundo, por ejemplo, Longjiang *et al.* (2011) estudiaron la contaminación del río Wuding al norte de China, cuyos resultados de I_{geo} revelaron contaminación de los sedimentos por los metales Cd, Cr y Ni.

Nivel de efecto bajo y severo (LEL y SEL)

En la Tabla 12 se presentan los resultados de los niveles de metales que causan una afectación baja (LEL) en la biota. Se puede apreciar que la mayoría de las estaciones de muestreo en ambos ríos excedieron el criterio de calidad LEL (Tabla 4) para Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb y Zn, por lo que es posible una afectación moderada a la biota.

Tabla 12. Valores resaltados de metales totales (mg/kg) que sobrepasan los límites de efecto bajo (LEL) para la biota, durante el período de lluvias.

Estación de muestreo	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
Represo Tinajas 1	38.5	716.39	52400	396.47	48.48	196.3	470
Arroyo Tinajas	89.64	155.38	38200	611.55	25	113.55	207.17
Bordo de Contención	56.33	147.44	22100	560.39	31.47	130.15	220.1
Bacoachi	41.15	37.04	13900	246.91	28.41	68.59	64.67
Poblado Bacanuchi	51.98	93.76	26600	357	16.89	68.65	117.69
Bacanuchi antes Confluencia	53.49	130.74	23500	297.15	20.21	69.33	112.92
Sinoquipe	47.56	23.78	22000	291.32	22.79	47.56	77.29
Aconchi	49.31	18.15	21000	268.44	35.31	69.03	72.58
Ures	31.29	16.89	11700	122.84	5.8	59.03	55.84
Rancho Buena Vista	35.11	57.53	29100	732	25.79	79.35	146.8
San José de Gracia	23.51	7.64	7300	80.33	15.67	36.44	41.34
Presa El Molinito (Descarga)	8.3	12	15100	937.66	17.41	13.5	79.35

El criterio SEL únicamente se excedió para Cu en el río Bacanuchi (Arroyo Tinajas 1, Bordo de Contención y Bacanuchi antes Confluencia, y el Fe en la estación de Poblado Bacanuchi (Tabla 13). Lo anterior sugiere que podría existir una severa afectación causado por Cu y Fe en la biota. Aguilar-Hinojosa *et al.* (2016) han reportado resultados similares en sedimentos del río San Pedro contaminado por la actividad minera.

Tabla 13. Valores resaltados de metales totales (mg/kg) que sobrepasan los límites de efecto severo (SEL) para la biota, durante el período de lluvias.

Estación de Muestreo	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
Represo Tinajas 1	38.5	716.39	52400	396.47	48.48	196.3	470
Arroyo Tinajas	89.64	155.38	38200	611.55	25	113.55	207.17
Bordo de Contención	56.33	147.44	22100	560.39	31.47	130.15	220.1
Bacoachi	41.15	37.04	13900	246.91	28.41	68.59	64.67
Poblado Bacanuchi	51.98	93.76	26600	357	16.89	68.65	117.69
Bacanuchi antes Confluencia	53.49	130.74	23500	297.15	20.21	69.33	112.92
Sinoquipe	47.56	23.78	22000	291.32	22.79	47.56	77.29
Aconchi	49.31	18.15	21000	268.44	35.31	69.03	72.58
Ures	31.29	16.89	11700	122.84	5.8	59.03	55.84
Rancho Buena Vista	35.11	57.53	29100	732	25.79	79.35	146.8
San José de Gracia	23.51	7.64	7300	80.33	15.67	36.44	41.34
Presa El Molinito (Descarga)	8.3	12	15100	937.66	17.41	13.5	79.35

Lo anterior sugiere que podría existir un efecto potencialmente adverso causado por la concentración de Cu y Fe en la biota para las estaciones antes mencionadas. Resultados similares obtuvieron Aguilar-Hinojosa *et al.* (2016) en sedimentos impactados por la actividad minera en el estado de Sonora, México.

Es importante resaltar que se detectó una contaminación por Cu para la estación Bacanuchi antes Confluencia en el apartado anterior, y complementando con estos resultados, esta contaminación podría tener efectos severos en los seres vivos. Por lo tanto, se debe tener sumo cuidado con los recursos, tanto hídricos como alimenticios que interactúen con los sedimentos de esta zona.

4.2 Resultados del Período de Sequía

4.2.1 Caracterización física del sedimento

Análisis textural

Durante el período de sequía, la textura de los sedimentos tanto del río Sonora como del río Bacanuchi fue predominantemente arenas en la todas de las estaciones de muestreo, seguido de gravas, es decir, ambos ríos están compuestos por sedimentos cuya textura se puede clasificar como gruesa (**Figura 12**).

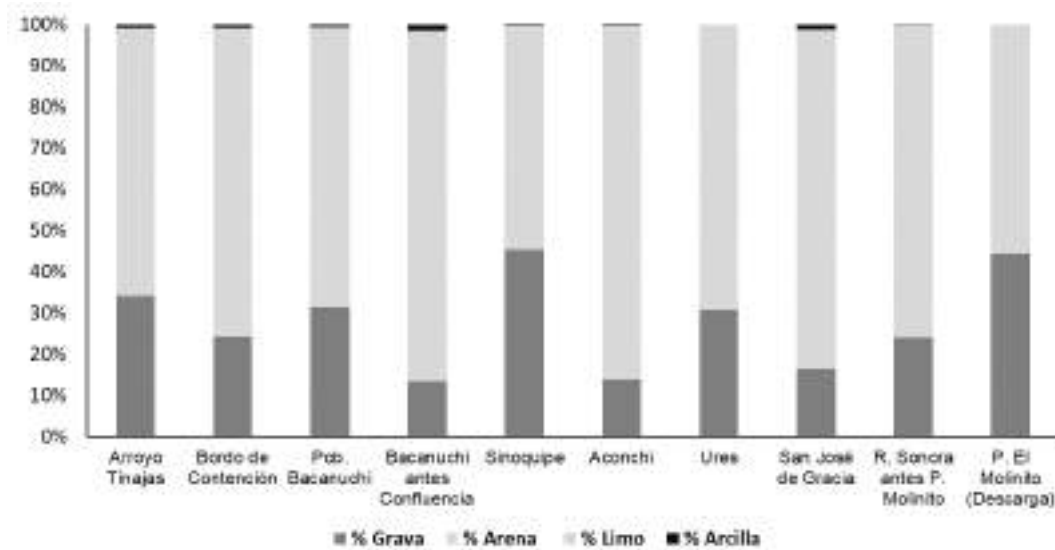


Figura 12. Análisis textural del sedimento de los ríos Bacanuchi y Sonora, correspondiente al muestreo realizado en el período de sequía.

Con respecto a los resultados obtenidos en el período de lluvias, la textura predominante también fue de arenas, seguida de gravas, por lo que la textura de los sedimentos no se vio afectada por las precipitaciones que se presentaron durante el período de estudio.

Análisis granulométrico

De acuerdo con los resultados obtenidos para el período de sequía, los metales también predominaron en la fracción de arenas, seguida de la fracción de gravas, de manera general para todas las estaciones de muestreo (Figura 13). Los resultados de las concentraciones de los metales (mg/kg) se presentan en la Tabla 14. La suma de las concentraciones en cada una de las fracciones granulométricas para los metales analizados se encuentra en los siguientes rangos (mg/kg): Cu (3.6 - 110.0), Mn (83.5 - 535.2), Fe (8903.6 - 25,336.3), Zn (35.5 - 106.9), Ni (13.1 - 34.4) Cr (1.7 - 31.1) y Pb (15.8 - 75.6). En el río Bacanuchi, las estaciones Arroyo Tinajas y Bordo de Contención presentaron los valores máximos para los metales Cu, Fe, Zn Cr y Pb. En el caso del Mn, la mayor concentración se presentó en la Presa El Molinito (descarga); mientras que el Ni tuvo su mayor valor en la estación R. Sonora antes P. Molinito. Ambas estaciones de muestreo corresponden al río Sonora. Todos estos valores se componen de la suma de las fracciones granulométricas obtenidas para cada estación, y la fracción en donde se obtuvo el mayor porcentaje de cada metal fue predominantemente en la fracción de gravas, seguida de las arenas (Figura 13).

De manera similar, de acuerdo con investigaciones realizadas en las proximidades del área de estudio, específicamente en el río San Pedro (Gómez-Álvarez et al., 2008)., los sedimentos presentaron una textura clasificada como grava arenosa, ya que son arenas muy gruesas, con contenidos de más del 48% de arena, más del 24% de grava y menos del 2% entre limos y arcillas. En este mismo estudio, otras estaciones de muestreo, presentaron textura clasificada como arena limosa y arena lodosa, ya que son arenas finas a muy finas (Gómez-Álvarez et al., 2008). En este sentido se puede observar que en el presente estudio también se tuvieron texturas predominantemente gruesas, que pueden ser grava arenosa o arenas gruesas.

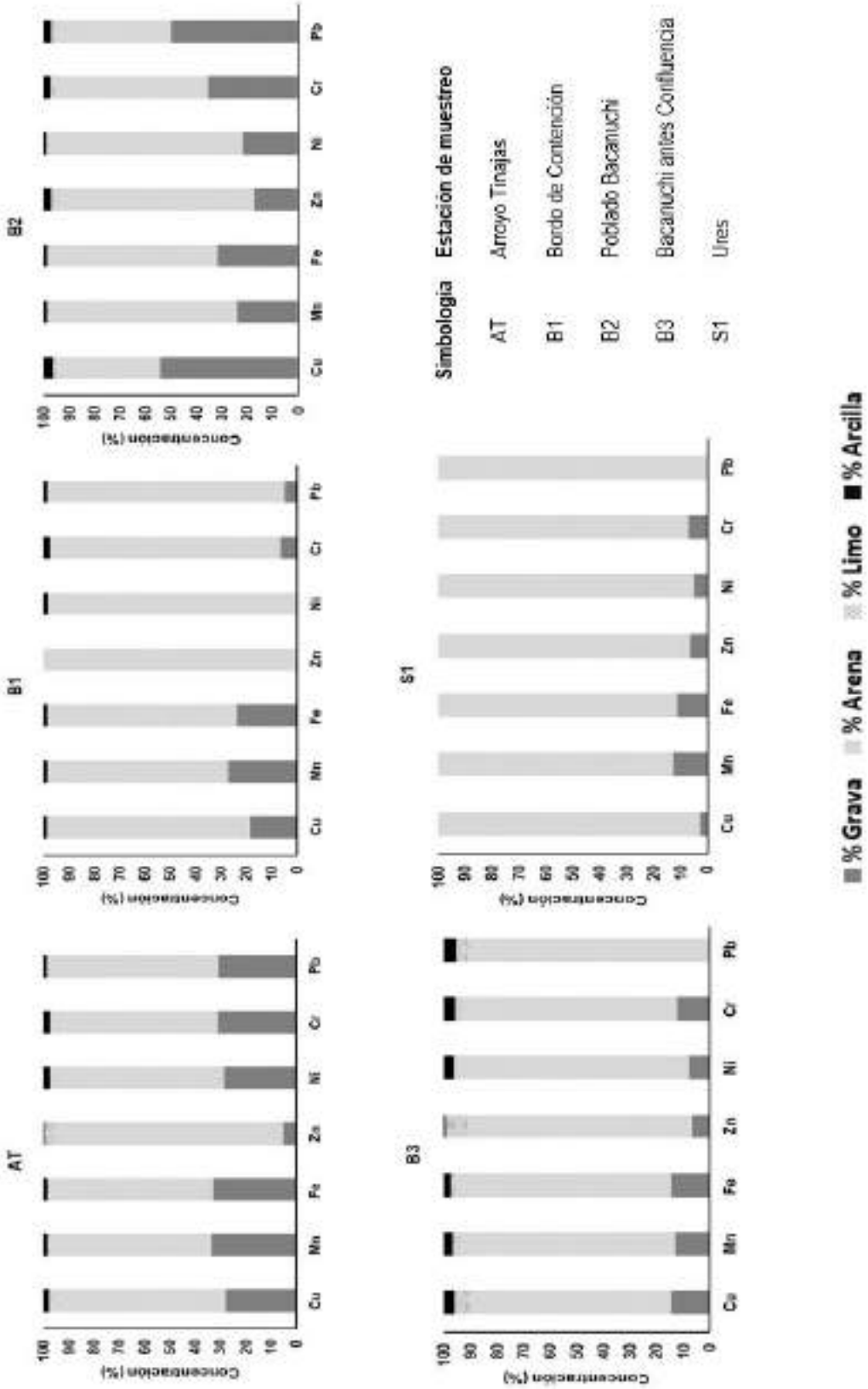


Figura 13. Distribución porcentual (%) de los metales pesados por estación de muestreo en las diferentes fracciones granulométricas, durante el periodo de sequía.

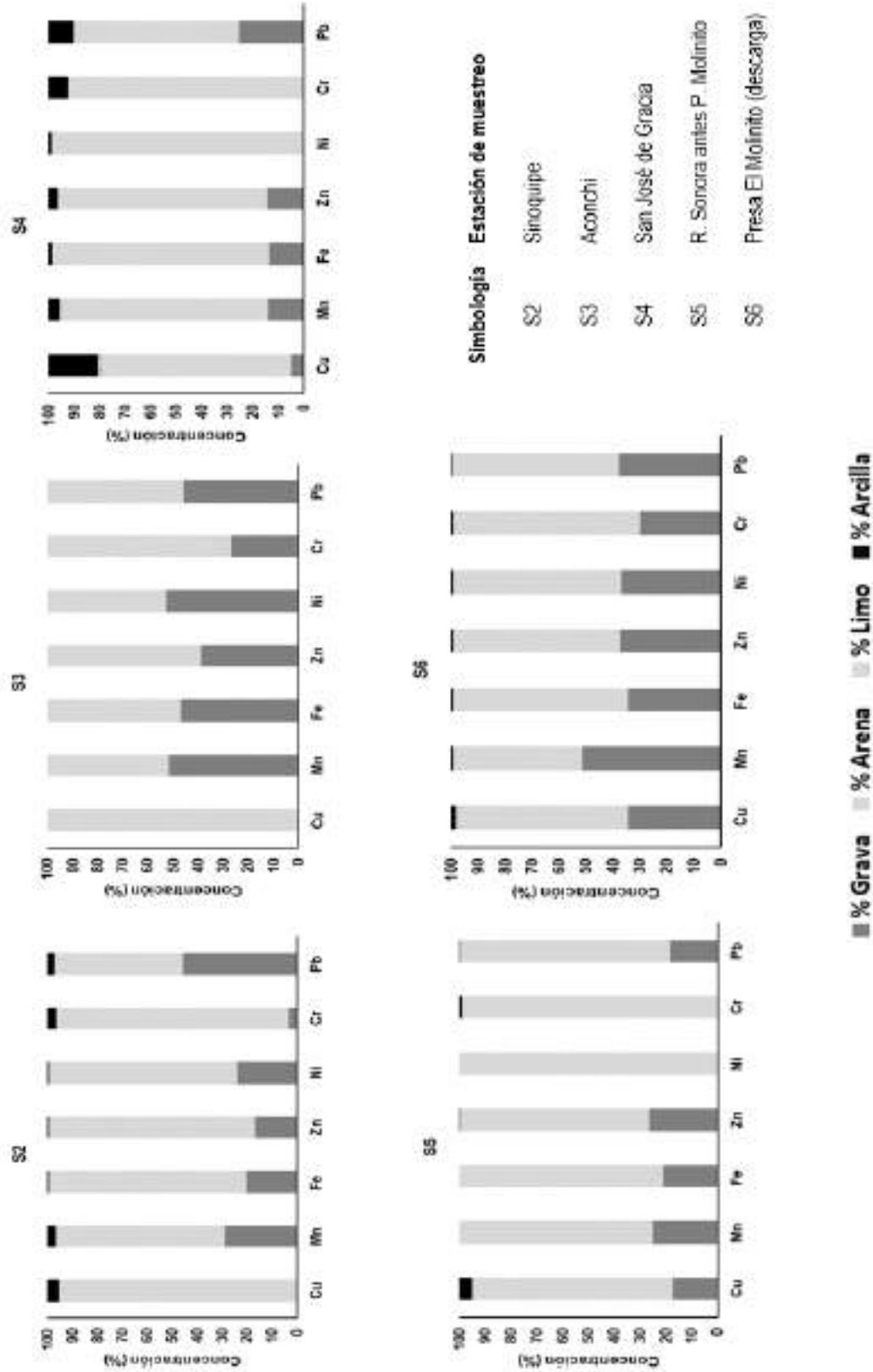


Figura 13 (Continuación). Distribución porcentual (%) de los metales pesados por estación de muestreo en las diferentes fracciones granulométricas, durante el periodo de sequía.

Tabla 14. Resumen las concentraciones de las fracciones granulométricas (mg/kg), para las estaciones de muestreo durante el período de sequía.

Estación	Fracción granulométrica	Cu	Mn	Fe	Zn	Ni	Cr	Pb
Arroyo Tinajas	Gravas	23.8	129.8	8314.6	5.7	4.2	9.0	23.3
	Arenas	59.1	245.9	16446.2	97.0	10.0	19.0	51.2
	Limos	0.7	2.8	200.6	3.8	0.2	0.3	0.3
	Arcillas	1.8	5.5	374.9	0.4	0.4	0.7	0.8
	Total	85.4	384.0	25336.3	106.9	14.7	29.0	75.6
Bordo de contención	Gravas	20.8	94.2	5859.2	<LD	<LD	1.9	3.1
	Arenas	88.9	249.9	18464.6	100.6	20.6	28.5	59.8
	Limos	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
	Arcillas	1.3	4.7	354.1	<LD	0.3	0.7	0.9
	Total	111.0	348.8	24677.9	100.6	21.0	31.1	63.9
Poblado Bacanuchi	Gravas	12.8	69.1	7796.8	16.4	6.7	7.2	15.7
	Arenas	9.6	213.7	16361.6	74.3	23.8	12.4	14.7
	Limos	0.3	1.9	167.9	1.4	0.2	0.3	0.4
	Arcillas	0.9	3.1	280.9	2.4	0.3	0.5	0.8
	Total	23.5	287.8	24607.3	94.5	30.9	20.4	31.7
Bacanuchi antes Confluencia	Gravas	4.3	29.5	3556.7	2.7	1.6	3.5	<LD
	Arenas	22.3	181.9	20045.8	32.1	18.2	23.0	25.9
	Limos	1.7	6.9	548.9	3.6	0.4	0.9	1.4
	Arcillas	1.1	7.3	650.4	0.2	0.7	1.1	1.3
	Total	29.4	225.5	24801.7	38.5	20.9	28.6	28.6
Aconchi	Gravas	0.6	17.9	1933.0	2.8	0.8	0.9	<LD
	Arenas	20.6	121.7	15014.7	38.9	15.2	11.9	15.8
	Limos	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
	Arcillas	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
	Total	21.2	139.6	16947.7	41.6	16.0	12.8	15.8
Sinoquipe	Gravas	6.1	145.4	11728.1	22.6	10.9	8.0	10.2
	Arenas	11.1	136.2	21987.8	37.6	18.2	18.6	16.8
	Limos	0.2	0.3	24.3	0.1	<LD	<LD	<LD
	Arcillas	0.3	1.6	111.5	0.3	0.2	0.2	0.1
	Total	17.6	283.5	33851.7	60.7	29.3	26.8	27.1
Ures	Gravas	1.5	21.0	1878.0	11.0	<LD	<LD	3.3
	Arenas	6.6	62.5	7079.9	30.6	17.5	1.6	14.6
	Limos	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
	Arcillas	0.4	0.1	6.5	0.1	<LD	<LD	0.1
	Total	8.5	83.5	8964.4	41.8	17.5	1.7	18.0
San José de Gracia	Gravas	0.6	15.1	1256.8	5.7	<LD	<LD	7.1
	Arenas	9.3	86.1	7815.1	32.8	12.9	6.0	18.1
	Limos	0.2	0.5	18.3	0.2	<LD	<LD	0.2
	Arcillas	2.4	4.2	137.6	1.4	0.1	0.5	2.7
	Total	12.5	105.8	9227.8	40.1	13.1	6.5	28.1
R. Sonora antes P. Molinito	Gravas	<LD	39.7	2402.9	10.1	8.2	0.2	11.2
	Arenas	3.5	92.9	9532.6	49.5	26.0	5.3	12.7
	Limos	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
	Arcillas	0.2	4.3	67.4	0.3	0.2	0.2	0.7
	Total	3.6	136.8	12003.0	59.9	34.4	5.7	24.5
Presa El Molinito (descarga)	Gravas	<LD	276.4	4146.1	13.7	13.7	0.5	20.1
	Arenas	4.1	258.8	4757.5	21.8	12.4	1.4	23.9
	Limos	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
	Arcillas	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
	Total	4.1	535.2	8903.6	35.5	26.0	1.9	44.0

<LD = Menor que el límite de detección.

4.2.2 Caracterización química de los sedimentos

Potencial de Hidrógeno (pH)

En el muestreo realizado durante el período de sequía, no se realizó la colecta de sedimento en la estación Represo Tinajas 1, debido a que se encontraba cerrado el acceso a esta estación de muestreo, por lo que se decidió iniciar el muestreo a partir de la estación Arroyo Tinajas. Los valores de pH detectados en los ríos Sonora y Bacanuchi se encontraron en el rango de 7.5 a 8.5 (Tabla 15), el cual se puede considerar que se encuentra dentro del rango normal de pH de las aguas naturales (6 a 9).

Tabla 15. Parámetros fisicoquímicos de los sedimentos de los ríos Bacanuchi y Sonora, durante el período de sequía.

Estación de Muestreo	pH	Concentración (mg/kg)							
		SO ₄ ⁻²	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
Río Bacanuchi									
Arroyo Tinajas	8.1	1800	13	73	25462	404	27	59	111
Bacanuchi (Poblado)	8.5	400	16	28	28175	389	34	24	88
Bordo de contención	8.2	5100	24	103	26161	359	33	59	90
Bacanuchi antes Confluencia	7.6	1300	19	22	25024	269	38	24	50
Río Sonora									
Sinoquipe	7.8	1100	27	16	34343	338	34	24	55
Aconchi	7.7	600	9	13	18132	181	24	24	56
Ures	8.5	1900	5	9	10510	114	21	12	36
San José de Gracia	8.3	2800	5	10	1088	167	27	23	32
R. Sonora antes P. Molinito	7.5	200	11	5	13462	259	25	23	67
Presa El Molinito (Descarga)	7.8	300	5	2	9156	573	22	59	27

El Cd se detectó por abajo del límite de detección para todas las estaciones de muestreo.

Los resultados obtenidos son muy similares a los valores reportados por Uncumusaoğlu *et al.* (2016) en sedimentos de la corriente de agua Yağlıdere, la cual desemboca al Mar Negro (pH 6.2 a 8.5). Sin embargo, son muy diferentes a los reportados durante el accidente ocurrido en agosto de 2014, en donde se presentó un derrame de 40,000 m³ de desechos ácidos con altos niveles de metales pesados, así como bajos valores de pH (3.1), proveniente del Represo Tinajas 1 (Tabla 6). La estación arroyo Tinajas presentó afectación al recibir soluciones ácidas de Fe/Cu de dicho represo minero (pH 4.1) (León-García *et al.*, 2018), muy diferente al que presentó en el período de sequía (pH 8.1).

Azufre (como sulfatos)

La concentración de sulfatos para ambos ríos fluctuó en un rango de 200 a 5100 mg/kg (Tabla 14). El valor máximo corresponde a la estación Bordo de Contención (5100 mg/kg), la cual se encuentra localizada cerca de la fuente de contaminación (Represo Tinajas 1) y actuó como un dique de contención del derrame de las soluciones ácidas que se presentaron en agosto de 2014. Los sulfatos pueden provenir de las zonas con actividades mineras y se asocia con la oxidación de minerales sulfurosos, lo cual origina altas concentraciones de sulfatos, así como metales pesados y una disminución en los valores de pH (Gómez-Álvarez *et al.*, 2004). En el caso del represo minero Tinajas 1, que derramó las soluciones ácidas presentó una concentración de sulfatos de 1.7% (León-García *et al.*, 2018).

Metales totales

4.2.3 Las concentraciones de metales totales (mg/kg) en el río Bacanuchi se encontraron en los siguientes rangos: Cr (13 - 24), Cu (22 - 103), Fe (25025 – 28175), Mn (269 - 404), Ni (27 - 38), Pb (23 - 59) y Zn (50 - 111). El orden de concentración fue el siguiente: Fe > Mn > Zn > Cu > Pb > Ni > Cr > Cd. En el río Sonora son los siguientes (mg/kg): Cr (5 - 27), Cu (2 - 16), Fe (9156 – 34343), Mn (114 - 573), Ni (21 - 34), Pb (12 - 59) y Zn (27 - 67). El orden de concentración fue: Fe > Mn > Zn > Pb > Ni > Cr > Cu > Cd. En ambos ríos, los valores de cadmio fueron no detectables (BDL). El río Bacanuchi presentó los resultados mayores para los metales Cu, Mn, Ni y Zn; mientras que en el río Sonora fueron Cr y Fe. El Pb presentó un valor similar en ambos ríos (Tabla 14 Caracterización química de los sedimentos)

Potencial de Hidrógeno (pH)

En el muestreo realizado durante el período de sequía, no se realizó la colecta de sedimento en la estación Represo Tinajas 1, debido a que se encontraba cerrado el acceso a esta estación de muestreo, por lo que se decidió iniciar el muestreo a partir de la estación Arroyo Tinajas. Los valores de pH detectados en los ríos Sonora y Bacanuchi se encontraron en el rango de 7.5 a 8.5 (Tabla 15), el cual se puede considerar que se encuentra dentro del rango normal de pH de las aguas naturales (6 a 9).

Tabla 15). La mayor parte de las concentraciones de metales del presente estudio son mucho menores a los reportados después de la contingencia del derrame de 40,000 m³ de desechos ácidos provenientes del represo minero Tinajas 1 ubicado en la región de Cananea, Sonora. Con respecto a otros ríos a nivel mundial, por ejemplo, el río Tiaozi en China, los sedimentos analizados contenían valores altos de metales como Cu, Ni, Cd y Zn (Dong *et al.*, 2015), lo cual es similar a lo reportado en el presente estudio, excepto el Cd (BDL) (Tabla 14).

Por otra parte, en la literatura se reportan estudios realizados en sedimentos en diferentes períodos del año que muestran que en período de sequía se han encontrado concentraciones de metales pesados ligeramente mayores con respecto a los reportados

en período de lluvias, lo cual se puede deber a que los sedimentos sufren una evapotranspiración que concentra los valores de metales (Gómez-Álvarez *et al.*, 2014).

Sin embargo, en el presente estudio se encontró que las concentraciones de metales fueron ligeramente mayores en período de lluvias con respecto a sequía, y esto se puede atribuir a que el muestreo en período de lluvias se realizó justo después de un importante vertimiento de una solución ácida ferrocuprífera en la zona, proveniente de la actividad minera, y cuyo impacto se atenuó debido a las precipitaciones subsecuentes que se presentaron en el área de estudio, las cuales fueron debido a los huracanes Norbert y Odile, ocurridos del 2 al 10 de septiembre y del 9 al 19 de septiembre de 2014, respectivamente.

El huracán Norbert es el más grande de la temporada de huracanes del año 2014 en el Pacífico (Blake, 2014). El huracán Odile alcanzó vientos de 220 km/h y llegó a categoría 4 en su pico de intensidad; sin embargo, en el momento en el que alcanzó el noroeste de México, se había debilitado a depresión tropical (National Hurricane Center, 2014).

Estudio de partición química (extracción secuencial)

A continuación, se presentan los resultados de la extracción secuencial correspondientes a cada una de las fracciones geoquímicas, durante el período de sequía.

Fracción I. Fracción intercambiable y soluble en ácido.

Los metales que se encuentran en esta fracción son los que están más biodisponibles y móviles, por el hecho de que su adsorción se relaciona con cambios en las condiciones iónicas del medio, lo que puede afectar a los procesos de adsorción-desorción de los mismos (Khalil *et al.*, 2013). En el río Bacanuchi, las concentraciones mínimas y máximas (mg/kg) fueron: Cd y Cr (BDL), Cu (0.1 - 12.3), Fe (4.2 - 12.6), Mn (32.0 - 96.0), Ni (BDL - 1.6), Pb (BDL - 6.0) y Zn (0.1 - 6.3). Los valores más altos por estación de muestreo se encontraron para los siguientes metales: Pb en Poblado Bacanuchi (100%), y Bacanuchi antes Confluencia (100%), Ni en el Poblado Bacanuchi (61%) y Mn en la estación Bacanuchi antes Confluencia (55%) (Figura 14). La tendencia de movilidad de metales en el río Bacanuchi, de acuerdo con el porcentaje del metal presente en esta fracción es la siguiente: Mn > Fe > Cu > Zn > Pb > Ni. En el río Sonora, las concentraciones mínimas y máximas

(mg/kg) son: Cd y Cr (BDL), Cu (0.1 - 0.9), Fe (4.3 - 12.6), Mn (33.4 - 449.6), Ni (BDL - 2.1), Pb (BDL - 5.9) y Zn (0.3 - 2.1). Los valores más altos corresponden al Pb y Ni en la estación San José de Gracia (100%), Mn y Zn en la estación Presa El Molinito (Descarga) (73% y 23%, respectivamente). La movilidad de los metales fue el siguiente: Mn > Fe > Pb > Zn > Cu.

Fracción II. Metales asociados a óxidos de Fe/Mn.

En esta fracción, los metales se absorben o se coprecipitan en los óxidos de Fe y Mn, y son inestables bajo condiciones de reducción, y así pueden redisolverse en la columna de agua, por lo que se consideran altamente móviles y son una fuente potencial de metales en los sedimentos de los sistemas acuáticos (Ma *et al.*, 2011). Las concentraciones mínimas y máximas (mg/kg) en el río Bacanuchi son las siguientes: Cd y Pb (BDL), Cr (BDL - 0.1), Cu (5.2 - 44.4), Fe (546 - 1004), Mn (59.7 - 249.2), Ni (BDL - 3.5) y Zn (5.1 - 15.7). Los metales cuyas concentraciones fueron más altas en esta fracción, y sus porcentajes correspondientes, son los siguientes: Ni (Bordo de Contención: 69.2%), Mn (Poblado Bacanuchi: 57.2%) y Cu (Bordo de Contención: 41.1%) (Figura 14).

Cabe mencionar que dos de los valores más altos se encuentran en la estación Bordo de Contención y uno en la estación Poblado Bacanuchi. Por otro lado, para el río Sonora, las concentraciones mínimas y máximas (mg/kg) fueron: Cd y Pb (BDL), Cr (BDL - 0.3), Cu (1.7

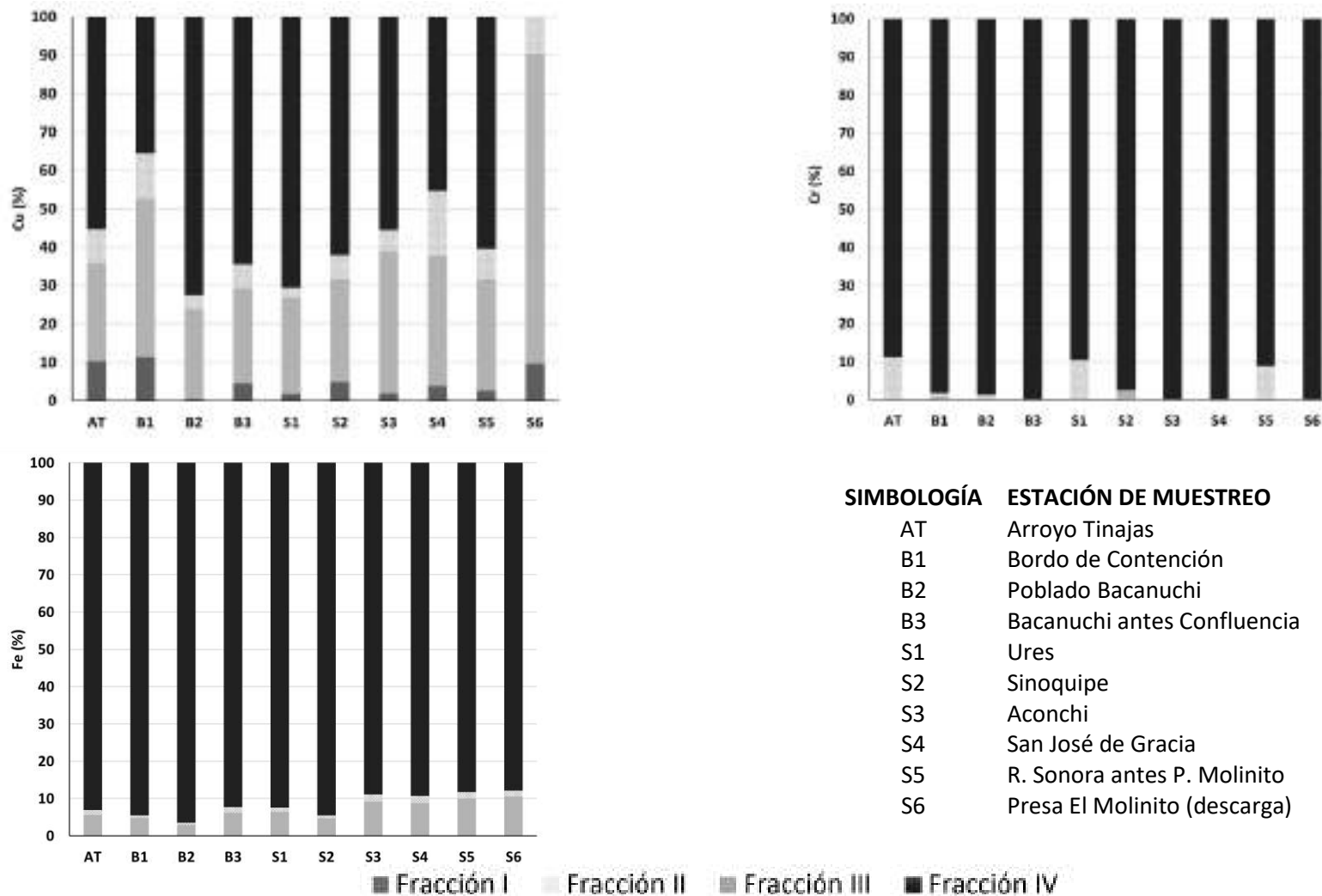


Figura 14. Resultados de la extracción secuencial para las estaciones de muestreo de los ríos Sonora y Bacanuchi, para los metales Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb y Zn, correspondiente al período de sequía.

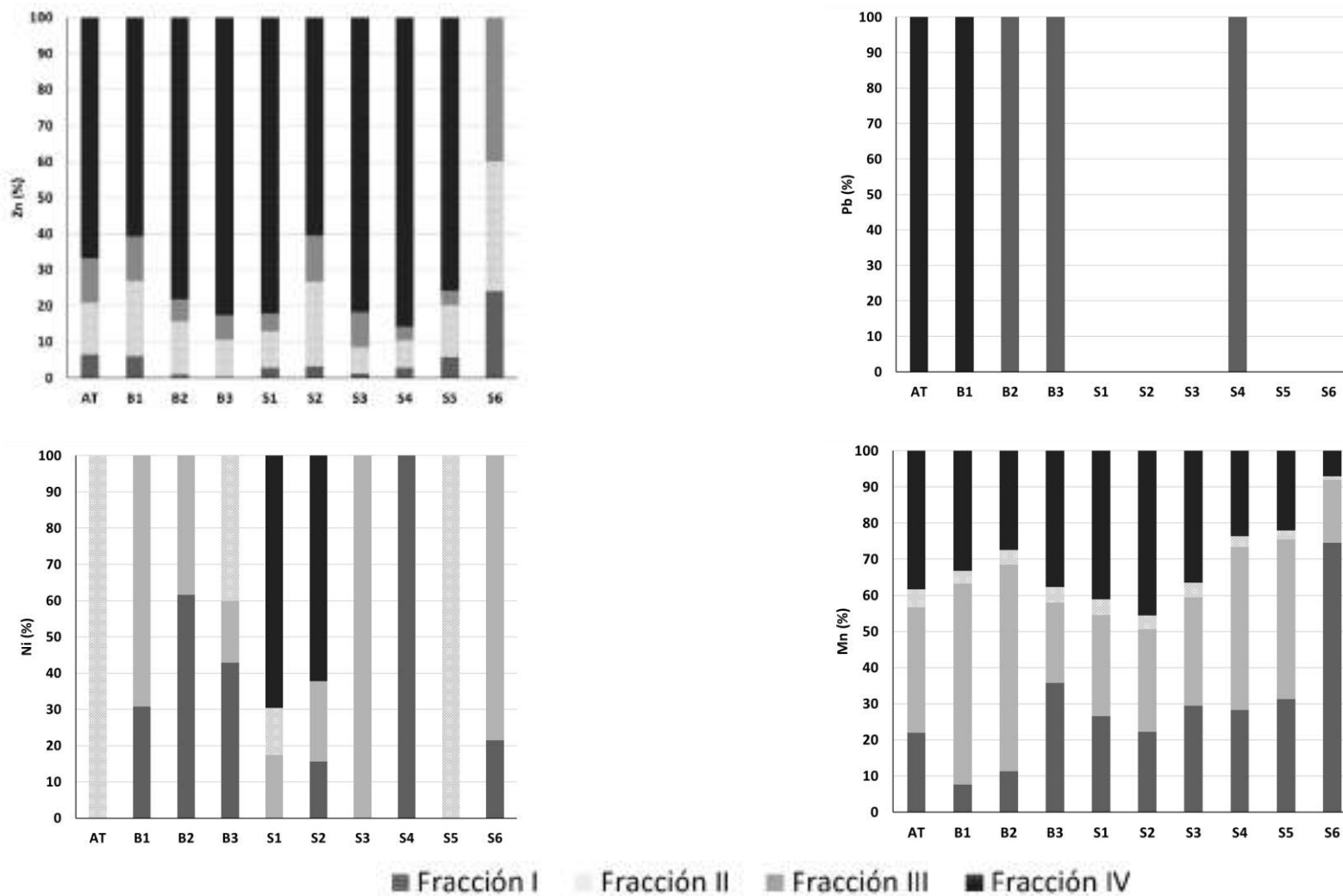


Figura 14 (Continuación). Resultados de la extracción secuencial para las estaciones de muestreo de los ríos Sonora y Bacanuchi, para los metales Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb y Zn, correspondiente al período de sequía.

- 4.9), Fe (510 - 953), Mn (34.0 - 115.9), Ni (BDL - 2.3) y Zn (0.9 - 7.1). La estación Ures presentó la mayor concentración de Ni, con un valor de 2.3 mg/kg. Para el Cu, el porcentaje más alto fue 81% y corresponde a 4.9 mg/kg en la estación Presa El Molinito (Descarga). El Mn estuvo presente en un 45.1% (correspondiente a 115.9 mg/kg) en la estación San José de Gracia (Figura 14). El comportamiento de la movilidad para los ríos Bacanuchi y Sonora son los siguientes: Ni > Mn > Cu > Zn > Fe y Ni > Cu > Mn > Zn > Fe.

Fracción III. Fracción unida a materia orgánica y sulfuros.

La materia orgánica actúa como quelante y atrapa las formas solubles de los metales y ésta los libera bajo condiciones de oxidación, por lo que el metal es liberado de la materia orgánica (Ma *et al.*, 2011). Las concentraciones de metales mínimas y máximas (mg/kg) para el río Bacanuchi son: Cd y Pb (BDL), Cr (BDL - 2.0), Cu (1.0 - 12.7), Fe (127 - 245), Mn (11.5 - 21.5), Ni (BDL - 6.7) y Zn (3.2 - 11.9) (Figura 14). El metal con mayor presencia en este río fue el Ni en la estación Arroyo Tinajas, con una concentración de 6.7 mg/kg correspondiente al 100% de este metal. El resto de los metales presentaron concentraciones bajas o incluso no detectables en algunas estaciones. En el río Sonora, las concentraciones de metales mínimas y máximas (mg/kg) fueron: Cd y Pb (BDL), Cr (BDL - 1.3), Cu (0.2 - 1.2), Fe (97 - 155), Mn (4.7 - 11.4), Ni (BDL - 5.5) y Zn (1.0 - 3.9). Los metales con mayor concentración en esta Fracción fueron el Ni y Zn (100% y 40%), en las estaciones R. Sonora antes P. Molinito y Presa El Molinito (descarga), respectivamente. La movilidad para los ríos Bacanuchi y Sonora presentó el siguiente comportamiento: Ni > Zn > Cr = Cu y Ni > Zn > Cu > Cr.

Metales en la fracción no residual.

Esta fracción se compone de la suma de las fracciones I, II y III e indica la proporción del metal que es más susceptible a estar biodisponible y a su movilidad, con respecto a la fracción residual. En el río Bacanuchi, las concentraciones mínimas y máximas de metales (mg/kg) para esta fracción son: Cd (BDL), Cr (BDL - 2.0), Cu (7.4 - 69.4), Fe (678 - 1,263), Mn (167.2 - 316.0), Ni (2.6 - 6.7), Pb (BDL - 6.0) y Zn (8.6 - 32.0). La movilidad de los metales en esta fracción fue: Ni > Pb > Mn > Cu > Zn > Cr > Fe. Los metales en mayor proporción fueron Ni, Pb, Mn y Cu. Las concentraciones de Ni en todas las estaciones de muestreo del río Bacanuchi sumaron 6.7 mg/kg correspondiente al 100% de la presencia de este metal. Pb presentó el mismo comportamiento (6.0 mg/kg correspondiente al 100% del Pb) en las estaciones Poblado Bacanuchi y Bacanuchi antes Confluencia. Mn presentó

valores porcentuales altos (53 - 92%) en las cuatro estaciones del río Bacanuchi; así como Cu cuyo valor más alto (64%) se presentó en la estación Bordo de Contención.

Con respecto al río Sonora, las concentraciones de metales mínimas y máximas (mg/kg) fueron: Cd (BDL), Cr (BDL - 1.3), Cu (2.1 - 6.9), Fe (631 - 1,121), Mn (54.4 - 93.0), Ni (0.7 - 5.5), Pb (BDL - 5.9) y Zn (2.5 - 12.0). La movilidad de los metales en esta fracción fue: Ni > Cu > Zn > Pb > Mn > Fe > Cr > Cd. Los valores más altos fueron para Cu, Ni, Pb, Mn y Zn. El Cu tuvo su porcentaje máximo (100%) en la estación Presa El Molinito (Descarga); mientras que el Ni presentó valores de 0.7 - 5.5 mg/kg (100%) en las estaciones: Ures, San José de Gracia, R. Sonora antes P. Molinito y Presa El Molinito (Descarga). Cu y Zn presentaron su porcentaje máximo (100%) en la estación Presa El Molinito (Descarga) con 6.9 mg/kg; y para Pb sólo se observó un valor de 100% en la estación San José de Gracia (correspondiente a 5.9 mg/kg); el resto de las estaciones presentaron BDL. Los valores de Mn se encontraron en un rango medio-alto en todas las estaciones del río Sonora. Los valores altos de metales detectados en la fracción no residual en ambos ríos indican que puede ser un problema potencial para la salud ambiental y de los seres vivos, ya que los metales en esta fracción presentan una mayor movilidad y por lo tanto son más biodisponibles.

Fracción residual.

Esta fracción comprende los metales que no intervienen en funciones biológicas y, por lo tanto, están menos disponibles que las demás fracciones. Los metales de esta fracción son muy estables a cambios en el medio ambiente y no son solubles en agua, lo que dificulta su movilidad (Ma *et al.*, 2011). Las concentraciones mínimas y máximas (mg/kg) en el río Bacanuchi son: Cd y Ni (BDL), Cr (7.7 - 15.9), Cu (13.5 - 39.6), Fe (15,206 - 18,356), Mn (101.3 - 165.7), Pb (BDL - 22.1) y Zn (40.8 - 64.4) (Figura 14). Los metales con mayor concentración en esta fracción fueron Pb (100%), Fe (97%), Cr (99%), Zn (78%) y Cu (100%). El Pb presentó un valor de 22.1 mg/kg en las estaciones arroyo Tinajas y Bordo de Contención; Fe, Cr y Zn presentaron los valores más altos en el río Bacanuchi, mientras que el Cu presentó los porcentajes máximos con respecto a las otras fracciones, para las estaciones arroyo Tinajas, Poblado Bacanuchi y Bacanuchi antes Confluencia localizadas en el río Bacanuchi.

En el río Sonora, las concentraciones mínimas y máximas (mg/kg) fueron: Cd y Pb (BDL), Cr (2.2 - 13.6), Cu (BDL - 11.3), Fe (5,369 - 19,267), Mn (41.4 - 134.4), Ni (BDL - 2.7) y Zn (BDL - 28.3). Los metales con valores más altos en esta fracción son Cr, Fe, Zn, Ni y Cu. Los metales Cr (90-97%) y Fe (90-99%) mostraron valores muy altos en todas las estaciones de muestreo en ambos ríos, indicando que estos dos metales no son susceptibles a participar en reacciones metabólicas y su movilidad será poca o nula. El Zn presentó porcentajes mayores con respecto a las fracciones en casi todas las estaciones, excepto en Presa El Molinito (Descarga), en donde predominó la Fracción II. El Ni presentó su valor máximo en esta fracción en las estaciones Sinoquipe y Aconchi. Respecto al Cu, la mayoría de las estaciones mostraron los porcentajes más altos en esta fracción, con respecto al resto de las fracciones, excepto en la estación Presa El Molinito (Descarga).

Análisis de correlación

En la Tabla 16 se presenta el análisis de correlación de Spearman realizado para los parámetros fisicoquímicos en los sedimentos. El pH presentó una correlación negativa ($r = -0.47$ a -0.97) con todos los metales, indicando que conforme el pH aumenta la concentración de metales disminuye. Los sulfatos mostraron buena correlación con la fracción de limo ($r = 0.79$). La grava mostró una correlación inversa con la arena ($r = -0.98$), indicando que cuando la cantidad de grava aumenta, la arena disminuye y viceversa. Por el contrario, el limo y la arcilla tienen una alta correlación entre sí ($r = 0.81$), lo que significa que ambas aumentan en el sistema o ambas disminuyen.

De manera similar, estudios realizados por León-García *et al.* (2018) reportaron que el pH tiene una correlación negativa con todos los metales y los sulfatos; mientras que los metales Cu, Fe, Ni, Pb y Zn, presentaron una correlación positiva con la fracción grava indicando que las mayores concentraciones de estos se encuentran en dicha fracción.

Estudio de normalización (factor de enriquecimiento, FE)

En la Figura 15 se muestran los resultados del factor de enriquecimiento (FE) para ambos ríos, con respecto al período de sequía. Los valores de FE para el Cr y Mn se encontraron por abajo del valor 1.0 en todas las estaciones del río Bacanuchi, indicando que no hay un enriquecimiento de origen antropogénico, mientras que en el río Sonora, la estación

Aconchi sobrepasó este valor para Cr, y la Presa El Molinito (Descarga) lo sobrepasó para Mn, indicando que estos metales podrían tener cierto origen antropogénico.

Para Cu, el FE sobrepasó el valor de 1.0 en el río Bacanuchi para las estaciones Bordo de Contención y Bacanuchi antes Confluencia, mientras que en el río Sonora se sobrepasó este valor en las estaciones Ures y San José de Gracia. El Ni es el metal que, en todas las estaciones de muestreo de ambos ríos, presentó valores de FE por encima de 1.0. El Pb también presentó valores de FE mayores a 1.0 en casi todas las estaciones de muestreo

Tabla 16. Análisis de correlación de Spearman entre los factores físicos y químicos, tamaño de partícula y metales totales en el sedimento de los ríos Bacanuchi y Sonora, correspondiente al período de sequía.

	pH	SO ₄ ²⁻	Cu	Cr	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn	Grava	Arena	Limo	Arcilla
pH	1.00												
SO ₄ ²⁻	- 0.32	1.00											
Cu	- 0.94*	0.40	1.00										
Cr	- 0.69*	- 0.01	0.70*	1.00									
Fe	- 0.86*	0.48**	0.87*	0.52**	1.00								
Mn	- 0.47**	0.53**	0.46	0.17	0.66*	1.00							
Ni	- 0.70*	0.06	0.56**	0.36	0.48**	0.29	1.00						
Pb	- 0.97*	0.33	0.90*	0.61*	0.80*	0.40	0.69*	1.00					
Zn	- 0.85*	0.59*	0.87*	0.50**	0.91*	0.78*	0.54**	0.82*	1.00				
Grava	- 0.32	- 0.35	0.33	- 0.01	0.36	0.05	0.29	0.32	0.30	1.00			
Arena	0.36	0.29	- 0.39	- 0.05	- 0.43	- 0.10	- 0.28	- 0.36	- 0.33	- 0.98*	1.00		
Limo	- 0.49**	0.79*	0.47	0.05	0.70*	0.65*	0.30	0.50**	0.69*	0.05	- 0.16	1.00	
Arcilla	- 0.34	0.37	0.27	- 0.05	0.64*	0.61*	0.13	0.30	0.51**	0.37	- 0.46	0.81*	1.00

*Significativo a nivel 0.05; **significativo a nivel 0.1.

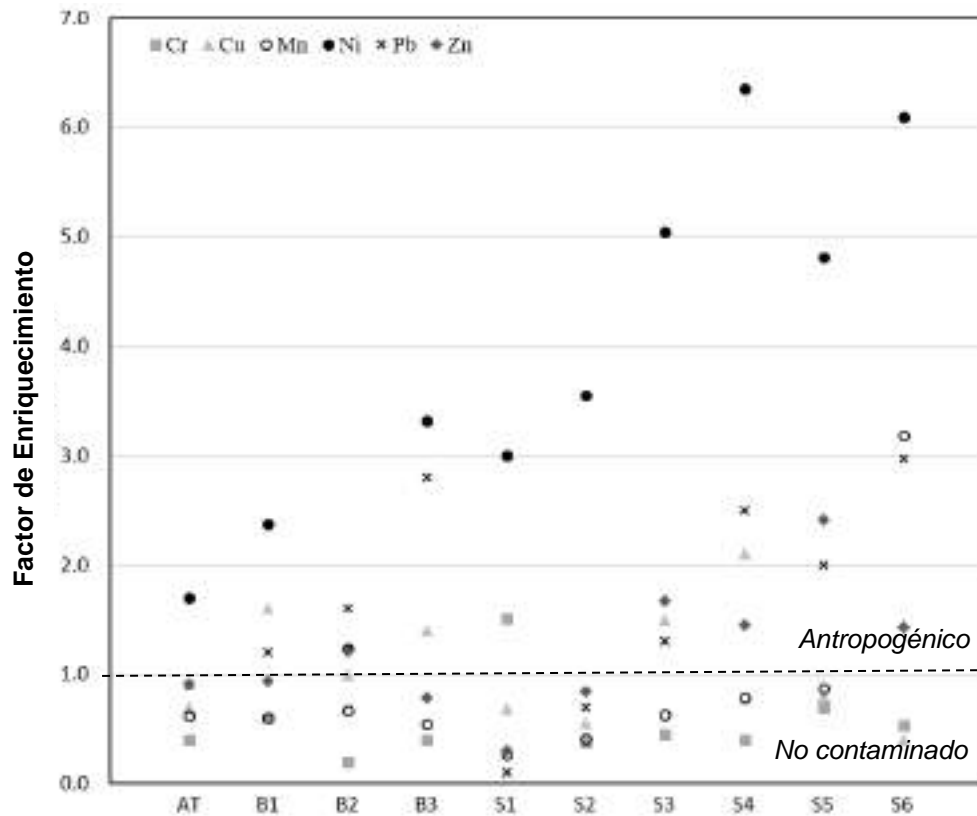


Figura 15. Resultados del factor de enriquecimiento de las estaciones de muestreo de los ríos Sonora y Bacanuchi, en período de sequía.

para ambos ríos, a excepción de una estación en el río Bacanuchi que es el arroyo Tinajas, y dos estaciones del río Sonora: Sinoquipe y Aconchi. El Zn sobrepasó el valor de FE de 1.0 en las estaciones del río Sonora: Ures, San José de Gracia, R. Sonora antes P. Molinito y Presa El Molinito (Descarga).

En el resto de las estaciones de ambos ríos, el FE se mantuvo por abajo de 1.0, así como en todas las estaciones del río Bacanuchi. En el estudio realizado en período de lluvias en esta misma área, se detectó que los metales Cu, Cr, Mn, Ni, Pb y Zn se encontraron por encima del valor de FE de 1.0 en la mayoría de las estaciones de muestreo para ambos ríos (León-García *et al.*, 2018). Considerando los resultados de FE para el presente estudio, de manera general se puede observar que el río Bacanuchi presentó valores de FE menores para los metales analizados.

Metales como el Cu y Pb en Bordo de Contención y Bacanuchi antes Confluencia, sobrepasaron el valor de FE de 1.0 indicando enriquecimiento de origen antropogénico atribuible a la diversidad de actividades económicas que se desarrollan en la zona de estudio. Además de un enriquecimiento de origen antropogénico para el Ni en todas las estaciones de muestreo de ambos ríos. En el río Sonora, los metales Ni, Pb y Zn sobrepasaron el valor de FE de 1.0 indicando cierto grado de enriquecimiento antropogénico. Asimismo, el Cu sobrepasó el valor de FE de 1.0 en dos estaciones: Ures y San José de Gracia, y el Pb lo sobrepasó en la estación de Presa El Molinito (Descarga), indicando que existe un impacto antropogénico en estas zonas para los metales mencionados, los cuales podrían representar una amenaza a la salud pública y ambiental.

Índice de geoacumulación (I_{geo})

Con respecto al I_{geo} , en la mayoría de las estaciones de muestreo para ambos ríos, los valores para los diferentes metales se encontraron por abajo de cero, indicando que existe de nula a moderada contaminación del sedimento (Figura 16). Ni obtuvo valores de I_{geo} entre cero y uno en una estación del río Bacanuchi (Bacanuchi antes Confluencia) y en la mayor parte de las estaciones del río Sonora, indicando que se encuentran en el rango de no contaminadas a moderadamente contaminadas. La estación Sinoquipe presentó un I_{geo} , entre 1 y 2 ($I_{geo} = 1.3$), que es considerado moderadamente contaminado por Ni.

El Pb mostró un valor de I_{geo} entre cero y uno únicamente para una estación del río Bacanuchi (Bacanuchi antes Confluencia), y en el río Sonora los valores de I_{geo} para el Pb no sobrepasaron el cero, indicando que no hay contaminación por Pb. El Cr presentó un valor de I_{geo} entre cero y uno solamente para una estación del río Sonora (Sinoquipe), y el resto de las estaciones (incluyendo todas las del río Bacanuchi), no sobrepasaron el valor de I_{geo} de cero para Cr.

Comparando estos resultados con ríos en zonas aledañas al área de estudio, en una investigación realizada por Aguilar-Hinojosa *et al.* (2016), las corrientes Jaralito y La Mexicana presentaron un enriquecimiento para los metales Cu, Fe, Mn, Ni, Pb y Zn, lo que concuerda con los resultados aquí obtenidos, siendo los metales más enriquecidos el Ni, Pb y Cu. Para el estudio realizado en período de lluvias, los metales Cu y Pb únicamente presentaron valores de I_{geo} de 2.1 y de 1.4 - 2.1, respectivamente (León-García *et al.*, 2018).

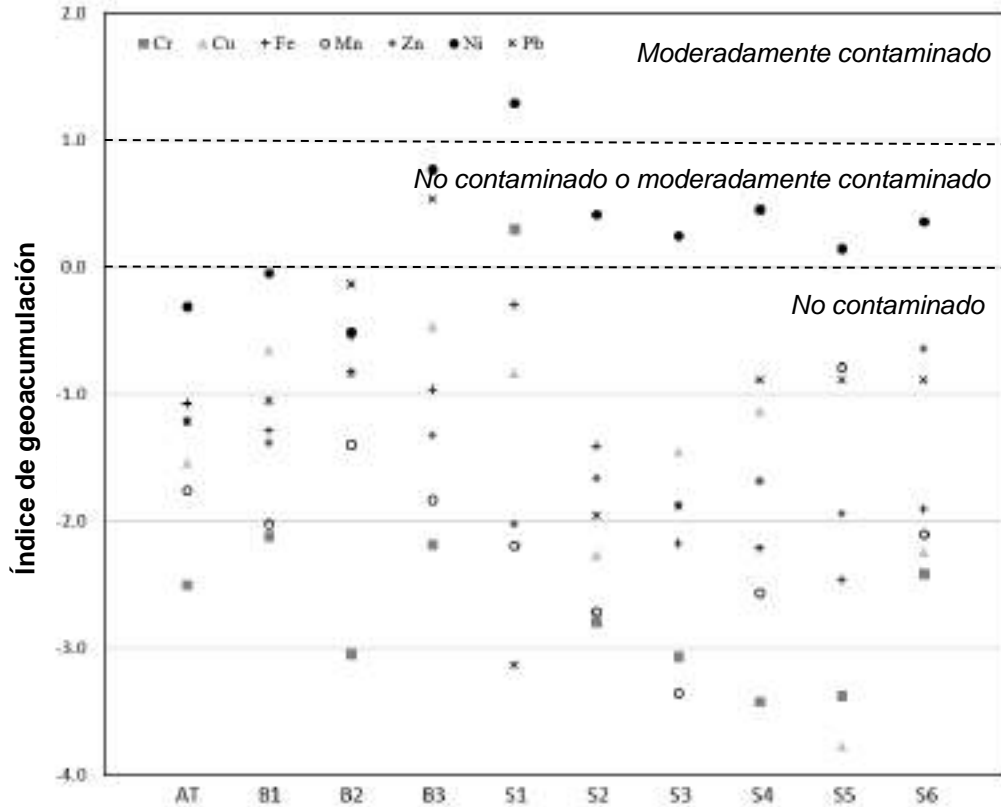


Figura 16. Resultados del índice de geoacumulación de las estaciones de muestreo de los ríos Sonora y Bacanuchi, en período de sequía.

El hecho de que en período de lluvias Cu y Pb hayan resultado con un valor de I_{geo} más alto y que en el período de sequías no sobrepasaron el valor de 1.0, indica que pudo haber una dilución a causa de las precipitaciones pluviales en la zona antes mencionadas, debido a los huracanes Norbert y Odile ocurridos durante el mes de septiembre de 2014. El Ni en cambio, en período de lluvias los valores de I_{geo} no sobrepasaron el valor de 1.0, y para período de sequías sí obtuvo un valor de 1.3 para la estación Sinoquipe, lo cual puede ser un indicio de alguna fuente antropogénica externa en el área de Sinoquipe.

Nivel de efecto bajo y severo (LEL y SEL)

De acuerdo con los valores de nivel de efecto bajo (LEL) y nivel de efecto severo (SEL) en la biota reportados por Long y Morgan (1990) y Persaud *et al.* (1993), los valores de metales totales que rebasan el criterio LEL se resaltan en negritas (**Tabla 17**). El metal que rebasa el criterio LEL para todas las estaciones de muestreo es el Ni, mientras que Cu y Fe lo

rebasan en las estaciones del río Bacanuchi y Sinoquipe del río Sonora. Cr sólo rebasa el nivel LEL en Sinoquipe, mientras que Mn lo rebasa en la estación de la Presa El Molinito (Descarga). Los valores de SEL no se rebasaron para ninguno de los metales en las estaciones de muestreo de ambos ríos, de las muestras correspondientes al período de sequía.

4.3 Comparación de Resultados entre los Períodos de Lluvia y Sequía

De acuerdo con los resultados de pH, en el primer muestreo (período de lluvia) se presentaron valores muy bajos (3.1 - 4.4) en las estaciones más cercanas a la fuente del derrame de la solución ácida (Represo Tinajas 1), así como en el Arroyo Tinajas y Bordo de Contención; mientras que el resto de las estaciones de muestreo se encontraron en un rango de 7.5 - 8.6. Durante el período de sequía, los rangos de pH se encontraron en un rango más neutral, oscilando entre 7.5 - 8.5 para todas las estaciones de muestreo. Estos valores se encuentran en un rango más neutral con respecto a los resultados del período de lluvias, que llegaron a ser tan bajos como 3.1.

En cuanto a la textura de los sedimentos y al análisis granulométrico, en ambos períodos de muestreo se encontraron resultados muy similares, ya que la textura abundante fue la grava, seguida por la arena. De manera similar, en el análisis granulométrico, también la mayoría de las concentraciones de los metales abundaron en la fracción de gravas, después arenas, y la fracción fina, limos y arcillas, tuvieron muy poco o incluso nulos valores porcentuales (Tabla 5 y Figura 11). Respecto a la concentración de metales totales en ambos períodos de muestreo, los metales Cu, Cr, Pb, Mn y Zn, presentaron valores mayores de concentración durante el período de lluvias, con respecto al período de sequía (Tablas 6 y 15). Los valores de FE para el período de lluvias son en general mayores con respecto a los metales analizados en el período de sequía (Tabla 10 y Figura 15).

Tabla 17. Valores de metales totales que rebasan el nivel de efecto bajo (LEL) en la biota (resaltados en negritas) para las estaciones de muestreo del río Sonora y Bacanuchi durante el período de sequía.

Estación de muestreo	Concentración (mg/kg)								
	pH	SO ₄ ⁻²	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
Arroyo Tinajas	8.12	1800	14.73	72.6	25462	404.0	27.3	57.7	110.7
Bordo de Contención	8.15	5100	25.5	103.0	26161	357.0	32.7	58.7	89.8
Poblado Bacanuchi	8.48	400	18.6	28.0	28175	380.6	33.9	23.6	87.9
Bacanuchi (antes confl.)	7.55	1300	21.1	22.1	25024	263.2	37.5	23.5	49.5
Sinoquipe	7.75	1100	29.2	16.3	34343	337.8	34.4	23.4	54.8
Aconchi	7.71	600	10.7	12.9	18132	141.2	24.3	23.4	56.1
Ures	8.46	1900	6.6	6.8	10510	113.7	20.5	11.7	36.1
San José de Gracia	8.26	2800	6.6	9.9	10882	146.8	26.8	23.3	32.3
R. Sonora antes P. Molinito	7.49	200	13.1	4.6	13462	203.0	25.0	23.3	66.7
Presa El Molinito (Descarga)	7.79	300	6.7	1.6	9156	503.4	21.6	23.3	27.0

En el primer muestreo (período de lluvia), los metales Cu y Pb presentaron valores muy altos de FE, alcanzando un valor cercano a 9.0 en la estación Bacanuchi antes Confluencia; en el segundo muestreo (período de sequía), Cu y Pb obtuvieron valores de FE de alrededor de 1.0 y 2.0, respectivamente. En el caso del Ni, en ambos períodos (lluvia y sequía) se obtuvieron valores de FE altos con un máximo de alrededor de 5.0 en el período de lluvia en la estación San José de Gracia y un máximo de alrededor de 6.0 en el segundo muestreo (período de sequía) en la misma estación de muestreo, lo cual indica que existe un impacto antropogénico en esa zona.

De manera general, el I_{geo} mostró valores mayores en los resultados del período de lluvias con respecto al período de sequía. Cu y Pb tuvieron valores de I_{geo} por encima de 2.0 para el período de lluvias en la estación de Bacanuchi antes Confluencia, indicando una clasificación de moderado a fuertemente contaminado; mientras que para el período de sequía estos valores fueron menores en esta misma estación, obteniendo el Cu un valor menor que cero y el Pb un valor entre cero y uno, clasificándolo como no contaminado a moderadamente contaminado. En el período de sequía, el Ni tiene valores por encima de cero para la mayoría de las estaciones de muestreo, curiosamente las más alejadas a la fuente del derrame (de la estación Bacanuchi antes Confluencia hasta la descarga de la Presa El Molinito). Los otros dos metales que excedieron el valor de cero fueron el Pb y Cr en las estaciones de Bacanuchi antes Confluencia y Sinoquipe, respectivamente (Tabla 11 y Figura 16).

Los resultados de la extracción secuencial fueron muy similares para ambos períodos de muestreo (lluvia y sequía). Metales como Cu, Mn y Ni se encuentran distribuidos a través de las cuatro fracciones geoquímicas, mientras que los metales Cr, Fe y Pb se encuentran predominantemente en la fracción residual. El Zn en el período de lluvias se encontró predominantemente en la fracción residual; mientras que en el período de sequía sus concentraciones se encontraron más distribuidas también en las fracciones más móviles (I, II, III). La fracción residual fue muy similar para ambos ríos, ya que fue mayormente la predominante para casi todos los metales (Figuras 3 y 14).

Durante el período de lluvias, los límites de LEL se rebasaron en casi todas las estaciones de muestreo para Cu, Cr, Fe, Mn, Ni, Pb y Zn, mientras que los valores de SEL sólo se rebasaron para Cu y Fe para estaciones cercanas a la fuente de contaminación. En cambio,

durante el período de sequía, sólo Ni, Cu, Cr, Fe y Mn rebasan el criterio LEL. Los valores de SEL no se rebasaron para ninguno de los metales en las estaciones de muestreo de ambos ríos, de las muestras correspondientes al período de sequía (Tablas 12, 13 y 17).

4.4 Comparación con Estudios Realizados en otros Ríos de Alrededor del Mundo.

Con respecto a la comparación con otros ríos en otras regiones del mundo, las concentraciones totales de Cu, Fe, Mn, Pb y Zn fueron mucho más altas en el río Bacanuchi (excepto río Paracatu), mientras que Cr y Ni fueron más bajos (Tabla 18). El río Sonora también presentó concentraciones altas de Cu, Mn, Pb y Zn con respecto a sedimentos de los ríos Tiaozi, Kuitum y Wei, pero más bajos que los reportados en los ríos Bacanuchi y Paracatu (excepto Mn).

Aguilar-Hinojosa *et al.* (2016) reportaron resultados similares de la concentración de metales totales en sedimentos de las corrientes Jaralito y La Mexicana, obteniendo el siguiente orden para cada uno de ellos Fe>Cu>Mn>Pb>Zn>Ni>Cr y Fe>Cu>Mn>Zn>Ni>Pb>Cr>Cd, respectivamente. Como se puede observar, es muy similar el orden de concentración de los metales totales obtenidos en el presente estudio, siendo encabezado en todos los casos por el Fe, seguido por Cu o Mn, y el resto de los metales.

Tabla 18. Comparación del contenido de metales (mg/kg) encontrados en los sedimentos de los ríos Sonora y Bacanuchi, respecto a otros estudios de diferentes regiones del mundo.

Ubicación	Cd	Cu	Cr	Fe (%)	Mn	Ni	Pb	Zn	Referencia
Arroyos El Jaralito y La Mexicana, México	3.2 - 3.5	3.1 - 4.1	238-1090	4.1 - 6.1	678 - 1143	18 - 35	51 - 124	116 - 356	Aguilar-Hinojosa <i>et al.</i> (2016).
Río Tietê	0.9 - 10.1	5.6 - 356.1	43.9-92.0	-	-	15.1 - 128.5	24.3 - 94.6	42.8- 439.5	Mortatti <i>et al.</i> (2013).
Río Asunle	57.3 ± 21.2	302.5 ±137.2	-	-	2411.8 ± 968.5	930.6 ± 539.8	34.1 ± 23.0	313.1 ± 88.7	Ogunfowokan <i>et al.</i> (2013).
Río Tiaozi	0.19	42.48	-	-	377.1	29.4	21.5	83.6	Dong <i>et al.</i> (2015).
Río Kuitun	-	44.2 - 56.3	42.4 - 129.8	-	497.9 - 629.3	20.2 - 25.5	22.3 - 34.7	1.27 - 1.43	He <i>et al.</i> (2016).
Río Ghalechay	9.5 - 95.5	66.5 - 210.8	-	15.9 - 50.7	-	-	130.6 - 287.5	55.8 -122.3	Ghazban <i>et al.</i> (2015).
Río Hindon	0.3 - 6.3	21.7 - 280.3	17.5 -33.7	0.41 - 1.7	49.6 - 517.0	13.9 - 57.7	27.6 - 313.6	22.5 - 288.3	Chabukdhara & Nema (2012).
Río Paracatu	-	11 - 126	43-106	2.0 - 13.7	200 - 1900	-	10 - 159	22 - 2085	Mulholland <i>et al.</i> (2012).
San Pedro River, Sonora, México.	BDL - 0.21	-	BDL - 13	0.16 - 345	0.12 - 52	-	BDL - 0.48	0.03 - 17.8	Gómez - Álvarez <i>et al.</i> (2014).

Ubicación	Cd	Cu	Cr	Fe (%)	Mn	Ni	Pb	Zn	Referencia
Juru River, Penang, Malaysia		0.56*				0.18 - 0.79			Idriss and Ahmad (2013)
Changjiang River, Nanjing, China	0.28–0.48	74.4–120.0	38.8– 120.4			26.0–55.5	15.8–46.7	80.9–121.1	Ma <i>et al.</i> (2011).
Voghji River basin, Armenia		1.95 - 11.8	-	2052 - 20018	172 - 450	3.22 - 18.8	3.52 - 40.5	26.9 - 99.6	Gabrielyan <i>et al.</i> (2018).
Wuding River, China	0.2–0.38	50.15– 71.91	17.51– 20.1		408.1–442.9	20.11–43.59	15.08–16.14	68.32– 89.57	Longjiang <i>et al.</i> (2011).
Seyhan River, Turkey	10.2 ± 0.07	255.9 ± 15	274 ± 6.0			88.3 ± 2.1	133 ± 6.5	396 ± 17.3	Davutluoglu <i>et al.</i> (2011).
Yellow River, China		77.91 ± 39.28	22.95 ± 7.67		596 ± 151	28.50 ± 8.01		50.19 ± 19.26	Guan <i>et al.</i> (2016).
Presente estudio. Período de lluvias.	BDL	94 - 716	39-90	2.2 -5.2	357 - 612	17 - 48	69 - 210	113 - 470	
	BDL	8 - 58	8-49	0.7 - 2.9	80 - 938	6 - 35	14 - 79	41 - 147	
Presente estudio. Período de sequía.	BDL	12.74 - 23.5	22.1- 102.9	25024- 28175	269.2- 404.0	27.3 - 37.5	23.5 - 58.7	49.5 -110.7	
	BDL	4.56 - 27.2	1.6 - 16.3	9156 -34343	113.7 - 572.7	20.5 - 34.4	11.7 - 58.5	27.0 - 66.7	

*BDL = Debajo del límite de detección.

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

En el presente estudio se evaluó la caracterización de los sedimentos de los ríos Sonora y Bacanuchi, se analizaron sus propiedades físicas y químicas, así como la movilidad y biodisponibilidad, afectados por la actividad minera de la región. A continuación, se presentan las conclusiones obtenidas en los dos períodos de estudio (lluvia y sequía).

5.1 Conclusiones

5.1.1 Período de lluvias

- El río Bacanuchi presentó los niveles más altos de metales pesados, cuyas concentraciones presentaron el siguiente orden: Fe>Cu>Mn>Zn>Pb>Cr>Ni>Cd. El río Sonora presentó el siguiente orden: Fe>Mn> Zn>Pb>Cu>Cr>Ni>Cd. El Cd presentó valores no detectables. La principal diferencia en el orden de movilidad de los metales para ambos ríos es la posición del Cu, para el río Bacanuchi es el segundo más abundante, mientras que para el río Sonora es el quinto metal más abundante.
- Los metales Cu, Fe, Pb y Zn presentaron su máxima concentración en la estación Represo Tinajas 1 (fuente de contaminación), ubicada en el río Bacanuchi. El Mn, por su parte, presentó mayor concentración en la estación Presa El Molinito (Descarga), ubicada en el río Sonora.
- La tendencia de las concentraciones de metales totales en el primer muestreo (período de lluvias) es muy similar para ambos ríos, con la diferencia de que el Cu

presentó mayores concentraciones en el río Bacanuchi, estando por encima de las concentraciones de Pb, Ni y Cr. Esto puede deberse a que la zona del río Bacanuchi está naturalmente mineralizada con Cu, y además de los derrames ácidos que han ocurrido a causa de actividades antropogénicas relacionadas con la extracción de este metal, como fue el accidente ocurrido en agosto de 2014 en esta región.

- El estudio de partición química (extracción secuencial) mostró que el período de lluvias, los metales Cr, Cu, Fe, Pb y Zn, el orden predominante fue el siguiente: Residual>Óxidos de Fe/Mn>Intercambiable>Materia Orgánica/Sulfuros. Un porcentaje significativo de metales se asoció con la fracción No residual, que representa contribuciones antropogénicas debido a la actividad minera de la región. La movilidad potencial de metales en la fracción No Residual fue en el siguiente orden: Mn>Cu>Ni>Pb>Zn>Fe>Cr.
- El Mn y Cu son los metales más abundantes, con altas concentraciones totales y también son de los más móviles, por lo tanto, es muy posible que los seres vivos y el medio ambiente tengan mayor exposición a los efectos de estos dos metales.
- Los metales Cu, Cr, Ni, Pb y Zn presentaron valores de FE >1, indicando un posible enriquecimiento de origen antropogénico. Mn presentó valores de FE >1 en tres estaciones: Bordo de contención, Rancho Buena Vista y Presa El Molinito (Descarga).
- Con respecto al I_{geo} , la mayoría de los valores se encuentran dentro de la clasificación de no contaminado a moderadamente contaminado. Cu, Cr y Pb presentaron una clasificación de I_{geo} de moderadamente contaminado en las estaciones de Rancho Buena Vista, Sinoquipe y Poblado Bacanuchi. De igual manera, el Cu y Pb tuvieron una clasificación de moderado a fuertemente contaminado en la estación Bacanuchi antes Confluencia.
- Se observó una correlación positiva de los metales Cu, Fe, Mn, Pb y Zn con las fracciones más finas (limos y arcillas). Asimismo, los metales mostraron una correlación positiva entre ellos, indicando una posible asociación de origen

mineralógico. Fe, Mn y Zn están fuertemente asociados a sulfatos. La mayoría de los metales mostraron una relación inversa con el pH, indicando que a menor pH sus concentraciones aumentan, lo que concuerda con los principios de solubilidad de los metales.

- Con respecto a los criterios LEL y SEL, los metales Cu, Cr, Fe, Mn, Ni, Pb y Zn sobrepasaron los límites máximos de efecto bajo para la biota (LEL), en la mayoría de las estaciones de muestreo en ambos ríos. El Cu superó los valores máximos para un efecto severo para la biota (SEL) en las estaciones: Arroyo Tinajas, Bordo de Contención y Bacanuchi antes Confluencia. Estos resultados concuerdan con los valores de I_{geo} , puesto que el Cu, en la estación de Bacanuchi antes Confluencia, presentó una clasificación de moderado a fuertemente contaminado.

5.1.2 Período de sequía

- Durante este período, los niveles de metales pesados fueron muy similares para ambos ríos, cuyas concentraciones presentaron predominantemente en el siguiente orden: Fe>Mn>Zn>Cu>Pb>Ni>Cr> Cd. La única diferencia en el orden fue el Cu y Pb, ya que en el río Bacanuchi Cu fue mayor, y en el río Sonora Pb fue mayor.
- La movilidad de los metales en la fracción biodisponible durante el período de sequía, para el río Bacanuchi fue: Ni > Pb> Mn> Cu> Zn> Cr> Fe; mientras que para el río Sonora fue: Ni > Cu> Zn> Pb> Mn> Fe> Cr> Cd.
- Los resultados del período de sequía indican, de manera general, que existe un enriquecimiento de origen antropogénico para algunos metales pesados, como es el caso principalmente del Ni, además Pb y Cr, cuyas exposiciones podrían comprometer la salud de las poblaciones aledañas y del medio ambiente.
- La fracción residual presentó las concentraciones más altas para la mayoría de los metales; sin embargo, también se asoció una proporción importante de metales en la fracción no residual, indicando que una cantidad importante de los metales puede

estar biodisponibles para interactuar en las reacciones metabólicas de los seres vivos.

- Los valores de FE indicaron que ciertos metales podrían provenir de fuentes de enriquecimiento, presumiblemente por actividades antropogénicas, como son: Ni, Cu, Pb y Zn. Las estaciones con valores más altos de estos metales fueron Ures y San José de Gracia, indicando que en estos asentamientos están más intensificados los efectos adversos de la actividad antropogénica.
- Los resultados del I_{geo} indican que el Ni en la mayoría de las estaciones de muestreo presentó la clasificación de no contaminado a moderadamente contaminado. Pb y Cr presentaron un valor de $0 > I_{geo} > 1.0$ en las estaciones Bacanuchi Antes Confluencia y Aconchi, lo cual indica que puede haber peligro potencial de contaminación por estos metales. El Cu presentó valores de enriquecimiento antropogénico en las estaciones de Bordo de Contención y Bacanuchi Antes Confluencia para el río Bacanuchi, y Ures y San José de Gracia para el río Sonora; sin embargo, el I_{geo} para estas estaciones no mostró evidencia de contaminación para este metal ($0 > I_{geo} > 1.0$).
- El metal que rebasa el criterio LEL para todas las estaciones de muestreo durante el período de sequía fue el Ni, mientras que Cu, Cr, Fe y Mn lo rebasan sólo en algunas estaciones tanto del río Bacanuchi como del río Sonora. Los valores de SEL no se rebasaron para ninguno de los metales en las estaciones de muestreo de ambos ríos, de las muestras correspondientes al período de sequía.
- Comparando ambos períodos (lluvia y sequía), la concentración de metales totales en ambos períodos, específicamente Cu, Cr, Pb, Mn y Zn, presentaron valores mayores de concentración durante el período de lluvias. Los resultados de los metales biodisponibles fueron muy similares para ambos períodos. Por otra parte, en el período de lluvia, los metales Cu y Pb presentaron valores muy altos de FE; mientras que en el período de sequía, Cu y Pb obtuvieron valores de FE mucho más bajos. De manera general, el I_{geo} mostró valores mayores en los resultados del período de lluvias con respecto al período de sequía.

- Con base en la hipótesis de trabajo planteada en el presente estudio, se acepta que los niveles de metales totales y biodisponibles en los sedimentos superficiales de los ríos Sonora y Bacanuchi durante el período de lluvias, son significativamente menores con respecto a los obtenidos en el período de sequía.
- De igual forma, la hipótesis que establece que las concentraciones de metales totales y biodisponibles son similares las reportadas en estudios realizados en sedimentos de ríos a nivel nacional e internacional queda sin efecto, puesto que, para metales como Cu, las concentraciones son más elevadas representando un peligro para el medio ambiente y los seres vivos.
- En sumatoria, con los resultados obtenidos se puede concluir que el Cu es de los metales estudiados con mayor concentración total, y a su vez, se encuentra en bastante proporción en la fracción móvil (no residual). Sus concentraciones alcanzan la clasificación de enriquecimiento antropogénico, según su nivel de FE, y de contaminación moderada a severa en algunas estaciones de muestreo.
- El presente estudio ha generado información sobre las concentraciones de metales, su movilidad, las fracciones geoquímicas a las que pertenecen y, predice su posible efecto sobre la biota, y cobra especial importancia en el ámbito regional debido al derrame de residuos ácidos ocurrido en agosto de 2014, en Cananea, Sonora, México, cuyos efectos de este incidente aún no se han evaluado plenamente.

5.2 Recomendaciones

1. Para tener un panorama más claro sobre los efectos del Cu y otros metales que resultaron de importancia en este estudio, se recomienda realizar mayores estudios de impacto en los seres vivos y ensayos de biotoxicidad.
2. Aplicar un modelo matemático de transporte de contaminantes para los resultados generados en la presente investigación, con la finalidad de poder predecir el comportamiento (concentración y movilidad) en la columna de agua y sedimento.
3. Realizar estudios de bioacumulación de metales en la biota (acuática y terrestre) para evaluar los efectos ecológicos y fisiológicos, como resultado del ingreso de elevados niveles de metales pesados en las estaciones de muestreo más contaminadas de los ríos Bacanuchi y Sonora.
4. Realizar estudios en las poblaciones afectadas por la contingencia (derrame) localizadas en el curso de los ríos Sonora y Bacanuchi, con el fin de detectar posibles problemas de salud derivados de la acumulación de metales pesados.
5. Investigar los mecanismos que intervienen en la transferencia de metales pesados y nutrientes a través de la Interface Sedimento-Agua; como lo son la precipitación y disolución, actividad microbiana y la asociación con la materia orgánica, entre otros.
6. Que se implemente un programa de manejo y control de residuos tóxicos por parte de la empresa minera, supervisada por las instancias federales y municipales, para reducir al mínimo los efluentes ácidos, así como la infiltración de estos que posteriormente impactan a los ríos Bacanuchi y Sonora.

CAPÍTULO 6

BIBLIOGRAFÍA

- Ackay, H., Oguz, A., Karapire, C. (2003). Study of heavy metal pollution and speciation in Buyak Menderes and Gediz river sediments. *Water Research* 37 (2003) 813–822.
- Alvarenga, P., Palma, P., Goncalves, A.P., Fernandes, R.M., Varennes, A., Vallini, G., Duarte, E., & Cunha- Queda, A.C. (2008). Evaluation of tests to assess the quality of mine-contaminated soils *Environmental Geochemistry and Health* 30, 95-99.
- Aguilar-Hinojosa, Y., Meza-Figueroa, D., Villalba-Atondo, A. I., Encinas-Romero, M. A., Valenzuela-García, J. L., & Gómez-Álvarez, A. (2016). Mobility and Bioavailability of Metals in Stream Sediments Impacted by Mining Activities: the Jaralito and the Mexicana in Sonora, Mexico. *Water, Air, and Soil Pollution*.
- Aleksander-Kwaterczak, U. y Helios-Rybicka, E. (2009). Contaminated sediments as a potential source of Zn, Pb, and Cd for a river system in the historical metalliferous ore mining and smelting industry area of South Poland. *Journal of Soils and Sediments*.
- AOAC (Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists International). 1999. 16th. Edition, 5th. revision, Volume 1. Método 980.02. Published by AOAC. International, USA.
- Baptista-Neto, J. A., Gingele, F. X., Leipe, T., & Brehme, I. (2006). Spatial distribution of heavy metals in surficial sediments from Guanabara Bay: Rio de Janeiro, Brazil. *Environmental Geology*, 49(7), 1051–1063.
- Blake, E. S. (2014). «Hurricane Norbert Public Advisory Number 10». National Hurricane Center. Miami, Florida: National Oceanic and Atmospheric Administration. Consultado el 25 de octubre de 2014.

- Bibi, M.H., Faruque, A. and Hiroaki, I. 2007. Assessment of metal concentrations in lake sediments of southwest Japan based on sediment quality guidelines. *Environmental Geology* 52 (4): 1-15.
- Burgos-Flores, D. (2001). Evaluación del riesgo ambiental por nitratos y nitritos así como algunos metales en la subcuenca central del Rio Sonora, México. Tesis de Maestría en Ciencias de la Ingeniería. Universidad de Sonora. Hermosillo, Sonora, México.
- Cámara Minera de México (CAMIMEX). (2016). Situación de la minería en México 2015.
- Canadian Council of Ministers of the Environment. (2001, última actualización). Canadian Environmental Quality Guidelines.
- Castro, M. P., De Moraes, F. R., Fujimoto, R. Y., Da Cruz, C., De Andrade Belo, M. A., & De Moraes, J. R. E. (2014). Acute toxicity by water containing hexavalent or trivalent chromium in native Brazilian fish, *Piaractus mesopotamicus*: Anatomopathological alterations and mortality. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 92(2), 213–219.
- Celis-Hernández, O., Rosales-Hoz, L., & Carranza-Edwards, A. (2013). Heavy metal enrichment in surface sediments from the SW Gulf of Mexico. *Environmental Monitoring and Assessment*, 185(11), 8891–8907.
- Çevik, F., Göksu, M. Z. L., Derici, O. B., & Findik, Ö. (2009). An assessment of metal pollution in surface sediments of Seyhan dam by using enrichment factor, geoaccumulation index and statistical analyses. *Environmental Monitoring and Assessment*, 152(1–4), 309–317.
- Chabukdhara M, A K Nema (2012) Assessment of heavy metal contamination in Hindon River sediments: a chemometric and geochemical approach. *Chemosphere*. 87,945–953.
- Chatain, V. (2004). Caractérisation de la mobilisation potentielle de l'arsenic et d'autres constituants inorganiques présents dans les sols issus d'un site minier aurifère. Lyon, Francia: Institut National des Sciences Appliquées de Lyon.

- Cheng, S. (2003). Heavy metal pollution in China: origin, pattern and control. *Environmental Science and Pollution Research International*, 10(3), 192–198.
- Covarrubias, S.A. y Peña Cabriales, J.J. (2017). Contaminación ambiental por metales pesados en México: Problemática y estrategias de fitorremediación. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 33 (Especial Biotecnología e ingeniería ambiental) 7-21, 2017. DOI: 10.20937/RICA.2017.33. esp01.01
- Davutluoglu, O.I., Seckin, G., Ersu, C.B., Yilmaz, T., and Sari, B. (2011). Heavy metal content and distribution in surface sediments of the Seyhan River, Turkey. *Journal of Environmental Management* 92 (2011) 2250-2259.
- Deely, J. M., & Fergusson, J. E. (1994). Heavy metal and organic matter concentration and distributions in dated sediments of a small estuary adjacent to a small urban area. *The Science of the Total Environment*, 153, 97 –111.
- Demirel, Z. (2007). Monitoring of heavy metal pollution of groundwater in a phreatic aquifer in Mersin-Turkey. *Environmental Monitoring and Assessment*, 132(1–3), 15–23.
- Dickinson, W. W., Dunbar, G. B., & McLeod, H. (1996). Heavy metal history from cores in Wellington Harbour, New Zealand. *Environmental Geology*, 27, 59 –69.
- Dold B (2010) Basic concepts in environmental geochemistry of sulfide mine-waste management. In: Sunil Kumar (Ed.) *Waste Management*, ISBN 978-953-7619-84-8. INTECH open access publications, 173-198.
- Dong, D., Liu, X., Guo, Z., Hua, X., Su, Y., & Liang, D. (2015). Seasonal and Spatial Variations of Heavy Metal Pollution in Water and Sediments of China's Tiaozi River. *Polish Journal of Environmental Studies*, 24(6), 2371–2379.
- EPA (Environmental Protection Agency), 2000. Quality Assurance Project Plan for Surface Impoundment Study Field Sampling and Analysis Program. (EPA Contract No. 68-W6-0068). U.S.A.
- EPA (Environmental Protection Agency), 2007. EPA Guidelines: Regulatory monitoring and testing Water and wastewater sampling (ISBN 978-1-921125-47-8), U.S.A.

- Flora, S.J.S.; Mittal, M.; Mehta, A. (2008). Heavy metal induced oxidative stress and its reversal by chelation therapy. *Ind. J. Med. Res.* 128, 501–523.
- Folk, R. L. (1980). *Petrology of sedimentary rocks*. Austin: Hemphill Publishing Company.
- Gabrielyan, A.V., Shahnazaryan, G.A. and Minasyan, S.H. (2018). Distribution and Identification of Sources of Heavy Metals in the Voghji River Basin Impacted by Mining Activities (Armenia). *Journal of Chemistry* Volume 2018, Article ID 7172426, 9 pg. <https://doi.org/10.1155/2018/7172426>
- Ghazban, F., Parizanganeh, A., Zamani, A., & Taghilou, B. (2015). Assessment of Heavy Metal Pollution in Water and Sediments from the Ghalechay River, Baychebagh Copper Mine Area, Iran. *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*, 24(October), 172–190.
- Gevorgyan, Gor A., Mamyán, Armine S., Hambaryan, Lusine R., Khudaveryan, Surik Kh., and Vaseashta, Ashok. (2016). Environmental Risk Assessment of Heavy Metal Pollution in Armenian River Ecosystems: Case Study of Lake Sevan and Debed River Catchment Basins. *Polish Journal of Environmental Studies*. 25. 10.15244/pjoes/63734.
- Gómez-Álvarez, A. (2001). Evaluación de la calidad física y química del agua y sedimento del Río San Pedro, Sonora, México, durante el período 1997-2000. Tesis de Maestría. Departamento de Ingeniería Química y Metalurgia, Universidad de Sonora. 243 p.
- Gómez-Alvarez, A., Villalba-Atondo, A. I., Acosta-Ruíz, G., Castañeda-Olivares, M., Kamp, D. (2004). Metales pesados en el agua superficial del río San Pedro durante los años 1997 Y 1999. *Rev. Int. Contam. Ambient.* 20 (1) 1-8, 2004.
- Gómez-Alvarez, A. (2008). Estudio de Caracterización y Biodisponibilidad de Metales Pesados (Agua y Sedimento) del río San Pedro, localizado en una Región Semi-Árida del Noroeste de México. Ph.D. Thesis, Universidad Autónoma de Baja California, México.
- Gómez-Alvarez, A., Meza-Figueroa, D., Villalba-Atondo, A. I., Valenzuela-García, J. L., Ramírez-Hernández, J., & Almendariz-Tapia, J. (2009). Estimation of potential

pollution from mine tailings in the San Pedro River (1993-2005), Mexico-US border. *Environmental Geology*, 57(7), 1469–1479.

Gómez-álvarez, A., Valenzuela-García, J. L., Meza-Figueroa, D., de la O-Villanueva, M., Ramírez-Hernández, J., Almendariz-Tapia, J., & Pérez-Segura, E. (2011). Impact of mining activities on sediments in a semi-arid environment: San Pedro River, Sonora, Mexico. *Applied Geochemistry*, 26(12).

Gómez-Álvarez, A., Meza-Figueroa, D., Valenzuela, J. L., Villalba-Atondo, A., and Ramírez-Hernández, J. (2014). Behavior of Metals Under Different Seasonal Conditions: Effects on the Quality of a Mexico–USA Border River. *Water Air Soil Pollut* (2014) 225:2138.

González Flores, E., Tornero Campante, M. A., Ángeles Cruz, Y., y Bonilla Y Fernández, N. (2009). Concentración total y especiación de metales pesados en biosólidos de origen urbano. *Rev. Int. Contam. Ambient.*, 25(1), 15-22.

Greenfield, R., van Vuren, J., & Wepener, V. (2012). Heavy metal concentrations in the water of the Nyl River system, South Africa. *African Journal of Aquatic Science*, 37(2), 219–224.

Guan, Q., Cai, A., Wang, F., Wang, L., Wu, T., Pan, B., Song, N., Li, F., and Lu, M. (2016). Heavy metals in the riverbed surface sediment of the Yellow River, China. *Environ Sci Pollut Res* (2016) 23:24768–24780. DOI 10.1007/s11356-016-7712-z

Håkanson, L. (1980). An ecological risk index for aquatic pollution control, a sedimentological approach. *Water Research*, 14(8), 975–1001.

Hansen, H.K., Yianatos, J.B., y Ottosen, L.M. (2005). Speciation and leachability of copper in mine tailings from porphyry copper mining—influence of particle size. *Chemosphere* 60, 1497–1503

Hasan, A. B., Kabir, S., Selim Reza, A. H. M., Nazim Zaman, M., Ahsan, A., & Rashid, M. (2013). Enrichment factor and geo-accumulation index of trace metals in sediments of the ship breaking area of Sitakund Upazilla (Bhatiary-Kumira), Chittagong, Bangladesh. *Journal of Geochemical Exploration*.

- He, D., Shi, X., & Wu, D. (2016). Particle-size distribution characteristics and pollution of heavy metals in the surface sediments of Kuitun River in Xinjiang, China. *Environmental Earth Sciences*, 75(2), 1–10.
- Hedhli, M. (2010). *Phytorestauration des sédiments de la rivière Saint-Charles et du Port de Montréal contaminés aux métaux lourds et aux hydrocarbures aromatiques polycycliques*. Montréal: Université du Québec à Montréal.
- Hewitt, N. C., y Allott, R. (1999). *Environmental Monitoring Strategies*. En R. M. Harrison (Ed.), *Understanding Our Environment: An Introduction to Environmental Chemistry and Pollution* (Tercera ed., págs. 267-329). Royal Society of Chemistry.
- Hlavay, J., y Polyák, K. (2003). *Sample Preparation - Fractionation (Sediments, Soils, Aerosols, and Fly Ashes)*. En R. Cornelis, J. Caruso, H. Crews, y K. Heumann (Edits.), *Handbook of elemental speciation: techniques and methodology* (págs. 119-146). West Sussex, Inglaterra: John Wiley & Sons.
- Hornung, H., Karm, M. D., & Cohen, Y. (1989). Trace metal distribution on sediments and benthic fauna of Haifa Bay, Israel. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 29, 43–56.
- Humphries, M. S., McCarthy, T. S., & Pillay, L. (2017). Attenuation of pollution arising from acid mine drainage by a natural wetland on the Witwatersrand. *South African Journal of Science*, 113(1–2), 63–72.
- Idriss, A.A. y Ahmad, A. K. (2013). Heavy Metals Nickel and Chromium in Sediments in the Juru River, Penang, Malaysia. *Journal of Environmental Protection*, 2013, 4, 1245-1250 November 2013. <http://dx.doi.org/10.4236/jep.2013.411144>
- Instituto Nacional de Estadística y Geografía (INEGI). <https://www.inegi.org.mx/>. Consultado en agosto del 2018.
- Jain, C.K. (2004). Metal fractionation study on bed sediments of River Yamuna, India. *Water Res.*, 38, 569–578.

- Jain, C.K., Gupta, H. & Chakrapani, G.J. (2008). Enrichment and fractionation of heavy metals in bed sediments of River Narmada, India. *Environment Monitoring Assessment*, 141, 35-47.
- Jamshidi-Zanjani, A., Saeedi, M., & Li, L. Y. (2014). A risk assessment index for bioavailability of metals in sediments: Anzali International Wetland case study. *Environmental Earth Sciences*, 73(5), 2115–2126.
- Jan, A.T.; Ali, A.; Haq, Q.M.R. (2011). Glutathione as an antioxidant in inorganic mercury induced nephrotoxicity. *J. Postgrad. Med.*, 57, 72–77.
- Jan, A. T., Azam, M., Siddiqui, K., Ali, A., Choi, I., & Haq, Q. M. R. (2015). Heavy metals and human health: Mechanistic insight into toxicity and counter defense system of antioxidants. *International Journal of Molecular Sciences*, 16(12), 29592–29630.
- Jara-Marini, M. E., García-Camarena, R., Gómez-Álvarez, A., & García-Rico, L. (2015). Fractionation and risk assessment of Fe and Mn in surface sediments from coastal sites of Sonora, Mexico (Gulf of California). *Environmental Monitoring and Assessment*, 187(7).
- Jiraungkoorskul, K., & Jiraungkoorskul, W. (2016). Moringa oleifera: A new challenge reducing heavy metal toxicity: A review. *Indian Journal of Agricultural Research*, 50(3), 199–205.
- Jonathan, B. Maina, H. y Maitera, O. (2016). Heavy metal pollution assessment in the sediments of lake chad, Nigerian sector. *Bayero Journal of Applied Sciences (Bajopas)*, 9(1), 213–216.
- Karim, Z., Qureshi, B. A., & Mumtaz, M. (2015). Geochemical baseline determination and pollution assessment of heavy metals in urban soils of Karachi, Pakistan. *Ecological Indicators*, 48, 358–364.
- Khalil, A., Hanich, L., Bannari, A., Zouhri, L., Pourret, O., Hakkou, R. (2013). Assessment of soil contamination around an abandoned mine in a semi-arid environment using geochemistry and geostatistics: Pre-work of geochemical process modeling with numerical models. *Journal of Geochemical Exploration* 125 (2013), 117–129.

- Khalilova, H., & Mammadov, V. (2016). Assessing the anthropogenic impact on heavy metal pollution of soils and sediments in Urban areas of Azerbaijan's oil industrial region. *Polish Journal of Environmental Studies*, 25(1), 159–166.
- Kılıç, E. y Fatih C.M. (2017). Determination of Spatiotemporal Variations in Heavy Metal Concentration through Orontes River. *Turkish Journal of Agriculture - Food Science and Technology*. 5. 1086. 10.24925/turjaf.v5i9.1086-1093.1298.
- Krishna, A.K., Mohan, K.R., Murthy, N.N., Periasamy, V, Bipinkumar G, Manohar, K., y Rao, S.S. (2013). Assessment of heavy metal contamination in soils around chromite mining areas, Nuggihalli, Karnataka, India. *Environ Earth Sci* (2013) 70:699–708. DOI 10.1007/s12665-012-2153-6.
- Lee, P. K., Kang, M. J., Jo, H. Y., & Choi, S. H. (2012). Sequential extraction and leaching characteristics of heavy metals in abandoned tungsten mine tailings sediments. *Environmental Earth Sciences*, 66(7), 1909–1923.
- Li, F., Zhang, J., Yang, J., Liu, C., Zeng, G. (2016). Site-specific risk assessment and integrated management decision-making: A case study of a typical heavy metal contaminated site, Middle China, *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal*, DOI: 10.1080/10807039.2016.1151348. 1-43.
- Li, Q., Ji, H., Qin, F., Tang, L., Guo, X., & Feng, J. (2014). Sources and the distribution of heavy metals in the particle size of soil polluted by gold mining upstream of Miyun Reservoir, Beijing: implications for assessing the potential risks. *Environmental Monitoring and Assessment*, 186(10), 6605–6626.
- Leon-García, G. J., Meza-Figueroa, D., Valenzuela, J. L., Encinas-Romero, M. A., Villalba-Atondo, A., Encinas-Soto, K. K, and Gómez-Alvarez, A. (2018). Study of Heavy Metal Pollution in Arid and Semi-Arid Regions Due to Mining Activity: Sonora and Bacanuchi Rivers. 10.19080/IJESNR.2018.10.555804.
- Long, E.R., MacDonald, D.D., Smith, S.L., y Calder, F.D. (1995). Incidence of Adverse Biological Effects Within Ranges of Chemical Concentrations in Marine and Estuarine Sediments. *Environmental Management* 19(1), 81-97.

- Longjiang, M., Qiang, F., Duowen, M., Ke, H., & Jinghong, Y. (2011). Contamination assessment of heavy metal in surface sediments of the Wuding River, northern China. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 290(2), 409–414.
- López Julián, P. L., & Mandado Collado, J. M. (2002). Extracciones químicas secuenciales de metales pesados. Aplicación en ciencias geológicas; *Estudios Geol*, 58, 133–144.
- Lottermoser, B. G. (2010). *Mine Wastes (third edition): Characterization, treatment and environmental impacts*. Mine Wastes (Third Edition): Characterization, Treatment and Environmental Impacts.
- Ma, H., Hua, L., Ji, J. (2011). Speciation and phytoavailability of heavy metals in sediments in Nanjing section of Changjiang River. *Environ Earth Sci* (2011) 64:185–192. DOI 10.1007/s12665-010-0837-3
- Maloku, F., Ahmeti, A., Kopali, A., Doko, A., & Malltezi, J. (2015). Water and sediment heavy metal pollution in Ereniku River of Kosovo. *Albanian Journal of Agricultural Sciences* 14(2), 137–148.
- Martínez-Morales, F.D. (2010). Estudio de la biodisponibilidad de metales pesados (Cd, Cr, Cu, Pb, Fe, Mn, Zn) en el sedimento superficial de la presa Abelardo L. Rodríguez, Sonora, México. Hermosillo: Universidad de Sonora.
- Meza-Figueroa, D., Maier, R. M., de la O-Villanueva, M., Gómez-Alvarez, A., Moreno-Zazueta, A., Rivera, J., Palafox-Reyes, J. (2009). The impact of unconfined mine tailings in residential areas from a mining town in a semi-arid environment: Nacoziari, Sonora, Mexico. *Chemosphere*, 77(1), 140–147.
- Meza-Montenegro, M. M., Gandolfi, J., Santana-Alcántar, M. A., Klimecki, W. T., Aguilar-Apodaca, M. G., Del río-Salas, R., De la O-Villanueva, M., Gómez-Alvarez, A., Mendivil-Quijada, H., Valencia, M., & Meza-Figueroa, D. (2012). Metals in residential soils and cumulative risk assessment in Yaqui and Mayo agricultural valleys, northern Mexico. *Science of the Total Environment*, 433, 472–481.
- Miller, N.J. y Miller, J.C. (2002). *Estadística y quimiometría para química analítica*. Ed. Pearson Educación, S.A., 4ta ed., Pp. 296.

- Monge, O., Valenzuela, L., y Acedo, E. (2010). Biosorción de cobre con bacterias aerobias inmovilizadas en zeolita (Primera edición ed.). LaVergne: LAP Lambert Academic Publishing.
- Morales, D. K., Ocampo, W., & Zambrano, M. M. (2007). Efficient removal of hexavalent chromium by a tolerant *Streptomyces* sp. affected by the toxic effect of metal exposure. *Journal of Applied Microbiology*, 103(6), 2704–2712.
- Mortatti, J., Meneghel, G., Moraes, D., & Probst, J.-L. (2012). Heavy metal distribution in recent sediments along the Tietê River basin (São Paulo, Brazil). *Geochemical Journal*, 46(19).
- Mortatti, J., de Oliveira, H., de Moraes, G. M., Vendramini, D., & Fernandes, A. M. (2013). Distribution of heavy metals in the geochemical phases of sediments from the Tietê River, Brazil. *Chemical Speciation and Bioavailability*.
- Mudroch, A. y Azcue, J.M. (1995). *Manual of aquatic sediment sampling*. Lewis Publishers. USA.
- Mulholland D S, B G Resende, A D Ferreira. (2012) Geological and anthropogenic influences on sediment metal composition in the upper Paracatu River Basin, Brazil. *Environ. Sci. Earth*.
- Müller, G. (1969). Index of geoaccumulation in the sediments of the Rhine River. *Geojournal*, 2, 108-118.
- Nagarajan, R., Jonathan, M. P., Roy, P. D., Prasanna, M. V., & Elayaraja, A. (2014). Enrichment pattern of leachable trace metals in roadside soils of Miri City, Eastern Malaysia. *Environmental Earth Sciences*, 72(6), 1765–1773.
- Natesan, U., Madan Kumar, M., & Deepthi, K. (2014). Mangrove sediments a sink for heavy metals? An assessment of Muthupet mangroves of Tamil Nadu, southeast coast of India. *Environmental Earth Sciences*, 72(4), 1255–1270.
- National Hurricane Center (16 de septiembre de 2014). «Tropical Storm Odile Advisory number 24» (en inglés). Consultado el 18 de septiembre de 2014.

- Niencheski, L. F., Windom, H. L., & Smith, R. (1994). Distribution of particulate trace metal in Patos Lagoon Estuary (Brazil). *Marine Pollution Bulletin*, 28, 96 –102.
- De la O-Villanueva, M., Meza-Figueroa, D., Maier, R. M., Moreno, D., Gómez-Alvarez, A., Del Río-Salas, R., ... Montijo, A. (2013). Procesos erosivos en jales de la presa i de Nacozari de García, sonora y su efecto en la dispersión de contaminantes. *Boletín de La Sociedad Geológica Mexicana*, 65(1), 27–38.
- Norma Mexicana (NMX. AA-115-SCFI-2001). Análisis de agua-criterios para el control de la calidad de resultados analíticos. Secretaría de Economía, México, D.F. 31 p.
- Norma Mexicana (NMX-AA-014-1980). Cuerpos Receptores.- Muestreo. Secretaría de Comercio y Fomento Industrial. México, D.F. 8 págs.
- Nowrouzi, M. & Alireza Pourkhabbaz, A. (2014) Application of geoaccumulation index and enrichment factor for assessing metal contamination in the sediments of Hara Biosphere Reserve, Iran, *Chemical Speciation & Bioavailability*, 26:2, 99-105.
- Ochoa-Landín, L., Pérez-Segura, E., Del Río-Salas, R., Valencia-Moreno, M. (2011) Depósitos minerales de Sonora, México, en Calmus, Thierry, ed., *Panorama de la geología de Sonora, México: Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Geología, Boletín 118, cap. 9, p. 299–331.*
- Ogunfowokan, A.O., Oyekunle, J.A.O., Olutona, G.O., Atoyebi, A.O., Lawal, A. (2013). Speciation Study of Heavy Metals in Water and Sediments from Asunle River of the Obafemi Awolowo University, Ile-Ife, Nigeria. *International Journal of Environmental Protection*, Vol. 3 Iss. 3, PP. 6-16.
- Pagnanelli, F., Moscardini, E., Guiliano, V., & Toro, L. (2004). Sequential extraction of heavymetals in river sediments of an abandoned pyrite mining area: pollution detection and affinity series. *Environmental Pollution*, 132, 189–201.
- Penreath, R.J. (1994). The discharge of waters from active and abandoned mines. In: Hester, R.E. & Harrison, R.M. (eds.), *Mining and its environmental impact. Issues in Environmental Science and Technology No. 1*. Royal Society of Chemistry, Herts, UK. Pp. 121-132.

- Persaud, D., Jaagumagi, R. and A. Hayton. (1993). Guidelines for the Protection and Management of Aquatic sediment Quality in Ontario. Toronto, Canadá.
- Ramos-Gómez, M., Avelar, J., Medel-Reyes, A., Yamamoto, L. Godinez, L., Ramírez, M., Guerra, R., & Rodríguez, F. (2012). Movilidad de metales en jales procedentes del Distrito Minero de Guanajuato, México. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental* 28 (1), 49-52.
- Rauret, G., Lo, J., Sahuquillo, A., Barahona, E., Lachica, M., Ure, A. M., ... Muntau, H. (2000). Application of a modified BCR sequential extraction (three-step) procedure for the determination of extractable trace metal contents in a sewage sludge amended soil reference material (CRM 483), complemented by a three-year stability study of acetic , (Crm 483).
- Ravichandran, M., Baskaran, M., Santschi, P. H., & Bianchi, T. (1995). History of trace metal pollution in Sabine-Neches Estuary, Beaumont, Texas. *Environmental Science and Technology*, 29, 1495–1503.
- Reible, D. D. (2007). Contaminant Processes in Sediments. En M. H. García (Ed.), *Sedimentation Engineering: Processes, Measurements, Modeling, and Practice* (págs. 959-981). Reston: American Society of Civil Engineers.
- Reis, L. S., & Gonçalves, É. C. B. de A. (2015). Chemical speciation: an instrument for evaluation of mineral bioavailability. *Ciência Rural*, 45(6), 1126–1132.
- Roberge, P.R. (2012). *Handbook of Corrosion Engineering*. McGraw-Hill Education; Edición: 2da ed., 1078 pp.
- Rosas-Rodríguez, H. (2001). Estudio de la contaminación por metales pesados en la cuenca del Llobregat. Tesis de Doctorado. Universidad Universidad Politécnica de Cataluña, España.
- The Resources Agency. (1995). *Quality Assurance Technical Document 7: Compilation of Sediment & Soil Standards, Criteria & Guidelines*. Department of Water Resources. Febrero de 1995.

- Rodea-Palomares, I., González-García, C., Leganés, F., & Fernández-Piñas, F. (2009). Effect of pH, EDTA, and anions on heavy metal toxicity toward a bioluminescent cyanobacterial bioreporter. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 57(3), 477–487.
- Romero F.M., Armienta M.A. & González-Hernández G. (2007). Solid phase control on the mobility of potentially toxic elements in an abandoned lead/zinc mine tailings impoundment, Taxco, Mexico. *Appli. Geochemistry* 22, 109-127.
- Salomons, W., & Förstner, U. (1984). *Metals in the hydrocycle*. Springer, Berlin Heidelberg Tokyo.
- SGM (Servicio Geológico Mexicano), 2012. Inventarios mineros 2011: Inventario físico de los recursos minerales de la carta Cananea H12-B53 municipios: Arizpe, Bacoachi, Cananea y Fronteras, estado de Sonora. Junio, 2012.
- SGM (Servicio Geológico Mexicano), 2013. Resultados de Análisis Geoquímicos de la carta Cananea H12-B52. Aguascalientes: SGM.
- SEMARNAT (Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales), 2004. NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004, Que establece criterios para determinar las concentraciones de remediación de suelos contaminados con As, Ba, Cd, Cr+6, Hg, Ni, Ag, Pb, Se, Tl y V.
- SEMARNAT (Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales), 2012. NOM-138-SEMARNAT/SSA1-2012, Límites máximos permisibles de hidrocarburos en suelos y lineamientos para el muestreo en la caracterización y especificaciones para la remediación.
- Singh, K. P., Mohan, D., Singh, V. K., & Malik, A. (2005). Studies on distribution and fractionation of heavy metals in Gomti river sediments - A tributary of the Ganges, India. *Journal of Hydrology*, 312(1–4), 14–27.
- Smouni, A., Ater, M., Laplaze, L., EIMzibri, M., Berhada, F., Filali-Maltouf, A., & Dumas, P. (2010). Évaluation de la contamination par les éléments-traces métalliques dans une zone minière du Maroc oriental. *Cahiers Agricultures*, 19, 1–7.

- Sohrabi, T., Ismail, A., & Nabavi, M. B. (2010). Distribution and normalization of some metals in surface sediments from south Caspian Sea. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 85(5), 502–508.
- Sparks, C., Odendaal, J., y Snyman, R. (2017). Metal concentrations in intertidal water and surface sediment along the west coast of the Cape Peninsula, Cape Town, South Africa, 43(1), 17–25.
- Tack, F. M. (2010). Trace Elements: General Soil Chemistry, Principles and Processes. En P. S. Hooda (Ed.), *Trace Elements in Soils* (págs. 9-37). West Sussex: John Wiley & Sons.
- Taylor, M. P., y Hudson-Edwards, K. A. (2008). The dispersal and storage of sediment-associated metals in an arid river system: the leichhardt River, Mount Isa, Queensland, Australia. *Environmental Pollution*, 152, 193–204.
- Teršič, T., Gosar, M., Šajn, R. (2009). Impact of mining activities on soils and sediments at the historical mining area in Podljubelj, NW Slovenia. *Journal of Geochemical Exploration* 100 (2009) 1–10.
- Tessier, A., Campbell, P. G. C., y Blsson, M. (1979). Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals, *Analytical Chemistry*, vol. 51, no. 7, pp. 844–851.
- Uncumusaoğlu, A. A., Mutlu, C., and Kayış, I. (2016). Determining the Sediment Quality of Yağlıdere Stream (Giresun) Yağlıdere Çayı (Giresun) Sediment Kalitesinin Belirlenmesi. *Turkish Journal of Agriculture - Food Science and Technology*. 4. 1221-1227. 10.24925/turjaf.v4i12.1221-1227.1050.
- Van Loon, J.C. y Barefoot (1985). Selected Methods of trace metal analysis: Biological and Environmental Samples. *Chemical Analysis, Volume 80*. A wiley-Interscience Publication. John Wiley & Sons. New York. 357 págs.
- Vázquez-Sauceda, M. de la L., Pérez-Castañeda, R., Sánchez-Martínez, J. G., & Rábago-Castro, J. L. uis. (2015). Spatial Analysis of Metal Profiles in Sediments in a Tropical

- Estuary: A Geostatistical Approach. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 69(4), 482–493.
- Vrhovnik P, N R Šmuc, T Dolenc, T Serafimovski, M Dolenc (2013) Impact of Pb-Zn mining activity on surficial sediments of Lake Kalimanci (FYR Macedonia). *Turkish J. Earth Sci.* 22(6):996–1009.
- Wakida, F. T., Lara-Ruiz, D., Temores-Peña, J., Rodriguez-Ventura, J. G., Diaz, C., & Garcia-Flores, E. (2008). Heavy metals in sediments of the Tecate River, Mexico. *Environmental Geology*, 54(3), 637–642.
- Wang, J., Liu, G., Lu, L., Zhang, J., and Liu, H. (2015). Geochemical normalization and assessment of heavy metals (Cu, Pb, Zn, and Ni).
- Wenzel, W. W. (2005). Environmental factors affecting metal mobility. In E. by, S. and Swiss Federal Institute for Forest, & B. Landscape Research WSL 2005 (Eds.), *Metal fluxes and stresses in terrestrial ecosystems* (p. 107). Workshop October 15th - 20th 2005\nCentro Stefano Franscini Monte Verità - Ascona, Switzerland.
- Wray, D. S. (1998). The impact of unconfined mine tailings and anthropogenic pollution on a semi-arid environment-an initial study of the Rodalquilar mining district, south east Spain. *Environmental Geochemistry and Health*, 20, 29–38.
- Wayne, D. (2012). *Bioestadística: Base para el análisis de las ciencias de la salud*. Ed. Limusa Wiley, 4ta ed. México, pp. 982.
- Wong C S C, S C Wu, N S Duzgoren-Aydin, A Aydin, M H Wong (2007) Trace metal contamination of sediments in an e-waste processing village in China. *Environ. Pollut.* 145:434-442.
- Wu, S., Peng, S., Zhang, X., Wu, D., Luo, W., Zhang, T., ... Wu, L. (2015). Levels and health risk assessments of heavy metals in urban soils in Dongguan, China. *Journal of Geochemical Exploration*, 148, 71–78.
- Wu, X., Cobbina, S. J., Mao, G., Xu, H., Zhang, Z., & Yang, L. (2016). A review of toxicity and mechanisms of individual and mixtures of heavy metals in the

environment. *Environmental Science And Pollution Research International*, 23(9), 8244-8259.

www.gob.mx, 2018

Xiu-li, F., Ting-ting, S., Yu, C., Yong-ming, W., & Qin-jun, W. (2017). Inversion Analysis of Heavy Metal Pollution in Soil in Mining Disturbed Areas Based on Remote Sensing Data : A Case Study of Lanping Zn-Pb Mining Area, 14(3), 85–93.

Xu, G.P., Wang X.F., Chen L.J. (2014). Application of Principal Component Analysis for the Estimation of Source of Heavy Metal Contamination in Sugarcane Soil. *Applied Mechanics and Materials* Vols. 651-653 (2014) pp 1402-1409. doi:10.4028/www.scientific.net/AMM.651-653.1402

Yalcin, F., Kilic, S., Nyamsari, D. G., Gurhan Yalcin, M., & Kilic, M. (2016). Principal component analysis of integrated metal concentrations of Bogacayi riverbank sediments in Turkey. *Polish Journal of Environmental Studies*, 25(2), 471–485.

Yocupicio-Anaya, M.T. de J. y Gómez-Álvarez, A. (1987). Estudio de la contaminación por metales pesados en el Río Sonora y su afluente el Río Bacanúchi. Tesis de licenciatura, Departamento de Ciencias Químico Biológicas, Universidad de Sonora, México. 136 p.

Zeng, Y. Y., Huang, X. P., Gu, B. H., Zhang, D. W., Zhang, X., & Ye, F. (2013). Analyzing Biomagnification of Heavy Metals in Food Web from the Pearl River Estuary, South China by Stable Carbon and Nitrogen Isotopes. *Fresenius Environmental Bulletin*, 22(6), 1652–1658.

Zhang, Y., Huo, S., Zan, F., Xi, B., Zhang, J., & Wu, F. (2014). Historical records of multiple heavy metals from dated sediment cores in Lake Chenghai, China. *Environmental Earth Sciences*, 74(5), 3897–3906.

Zhang, L., Liao, Q., Shao, S., Zhang, N., Shen, Q., & Liu, C. (2015). Heavy metal pollution, fractionation, and potential ecological risks in sediments from Lake Chaohu (Eastern China) and the surrounding rivers. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 12(11), 14115–14131.

Zimmerman, A. J., & Weindorf, D. C. (2010). Heavy Metal and Trace Metal Analysis in Soil by Sequential Extraction: A Review of Procedures. *International Journal of Analytical Chemistry*, 2010, 1–7.

ANEXOS

Anexo A: Control de calidad del muestreo del período de lluvias.

Tabla A1. Valores de concentración (mg/L) de los parámetros analizados en el Blanco de Viaje y Blanco de Campo en el muestreo realizado en octubre de 2014.

Lugar	Al	Cd	Cu	Cr	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
Blanco de Campo	ND	ND	ND	ND	ND	0.02	ND	ND	0.01
Blanco de Viaje	ND	ND	ND	ND	ND	0.01	ND	ND	0.01
Límite de Detección (LD) (mg/L)*	0.05	0.01	0.02	0.01	0.04	0.02	0.10	0.07	0.01

*ND = Valor Menor al Límite de Detección (LD) del Equipo de Absorción Atómica.

Tabla A2. Valores de Desviación Porcentual Relativa (% DPR) de metales en el sedimento superficial de los duplicados (a, b) de las estaciones de muestreo, correspondiente al muestreo realizado en octubre de 2014. (La concentración de los metales es en $\mu\text{g/g}$, excepto el hierro).

Estación	Cd	Cu	Cr	Fe (%)	Mn	Ni	Pb	Zn
Arroyo Las Tinajas, a	ND	161,32	89,62	3,784	573,59	17,92	133,44	192,71
Arroyo Las Tinajas, b	ND	155,38	89,64	3,824	611,55	25	192,71	207,17
%DPR	*	3,75	0,02	1,05	6,41	32,99	36,35	7,23
Represo Tinajas, a	ND	704,76	97,55	5,156	394,19	41,01	211	388,21
Represo Tinajas, b	ND	716,39	107,95	5,239	396,47	48,48	196,3	398,43
%DPR	*	1,64	10,12	1,60	0,58	16,69	7,22	2,60
Bordo de Contención, a	ND	146,87	52,3	2,285	553,86	29	120,1	211,18
Bordo de Contención, b	ND	147,44	56,33	2,214	560,39	31,47	130,15	220,1
%DPR	*	0,39	7,42	3,16	1,17	8,17	8,03	4,14
Poblado Bacanuchi (Sed. Rojo, a).	ND	107,61	77,72	4,224	207,25	23,14	69,75	109,61
Poblado Bacanuchi (Sed. Rojo, b)	ND	108	88,71	4,079	300,87	58,79	79,07	130,95
%DPR	*	0,36	13,21	3,49	36,85	87,03	12,53	17,74
Bacanuchi Confluencia con Arizpe, Sedimento Rojo, a	ND	161,98	66,93	3,165	298,33	16,26	66,93	97,53
Bacanuchi Confluencia con Arizpe Sedimento Rojo, b	ND	150,52	63,19	2,927	342,78	29,11	56,68	90
%DPR	*	7,33	5,75	7,81	13,87	56,65	16,58	8,03
Ures, a	ND	23,31	30,89	1,087	128,21	7	37,17	51,96
Ures, b	ND	16,89	31,29	1,17	122,84	6	59,03	55,84
%DPR	*	31,94	1,29	7,35	4,28	15,38	45,45	7,20

ND = No detectable

(*) = Los valores de DPR obtenidos en las muestras duplicadas fueron idénticos.

Tabla A3. Indicadores de calidad de los datos. Recuperación de Metales ($\mu\text{g/g}$), excepto Al y Fe (%) analizados en el estándar certificado de *Inorganics in Marine Sediment* (NIST 2702), a través de la técnica de espectroscopia de absorción atómica utilizada en el análisis de los sedimentos, correspondiente al muestreo realizado en octubre de 2014.

Estándar	Al (%)	Cd	Cu	Cr	Fe (%)	Mn	Ni	Pb	Zn
Estándar 1	8.62	ND	118.62	376.59	6.21	1622.87	57.91	161.05	419.85
Estándar 2	8.33	ND	115.68	360.19	7.36	1640.6	76.98	166.02	450.97
Estándar 3	8.32	ND	117.51	366.1	7.33	1505.62	75,61	119.07	491.21
Estándar 4	8.57	ND	110.04	306.37	7.57	1778.61	86.89	131.81	494.62
Estándar 5	8.86	ND	97.0	339.77	7.49	1656.37	76.45	122.75	477.52
Promedio	8.54	ND	111.17	349.80	7.19	1640.81	74.76	140.14	466.83
NIST*	8.41 ± 0.22	0.817 ± 0.011	117.7 ± 5.6	352 ± 22	7.91 ± 0.24	1757 ± 58	75.4 ± 1.5	132.8 ± 1.1	485.3 ± 4.2
Recuperación (%)	101.54	ND	94.96	99.0	90.92	93.0	99.16	105.52	96.19

ND = No detectable

(*) Estándar certificado: *Inorganics in Marine Sediment* (NIST 2702).

Anexo B: Control de calidad del muestreo del período de sequía.

Tabla B1. Valores de concentración (mg/L) de los parámetros analizados en el Blanco de Viaje y Blanco de Campo en el muestreo realizado en junio de 2016.

Lugar	Al	Cd	Cu	Cr	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
Blanco de Campo	ND	ND	ND	ND	ND	0.02	ND	ND	0.01
Blanco de Viaje	ND	ND	ND	ND	ND	0.01	ND	ND	0.01
Límite de Detección (LD) (mg/L)*	0.05	0.01	0.02	0.01	0.04	0.02	0.10	0.07	0.01

*ND = Valor Menor al Límite de Detección (LD) del Equipo de Absorción Atómica.

Tabla B2. Valores de Desviación Porcentual Relativa (% DPR) de metales en el sedimento superficial de los duplicados (a, b) de las estaciones de muestreo, correspondiente al muestreo realizado en junio de 2016. (La concentración de los metales es en $\mu\text{g/g}$, excepto el hierro).

Estación	Cd	Cu	Cr	Fe (%)	Mn	Ni	Pb	Zn
Arroyo Tinajas, a	ND	72.64	14.73	2.5462	403.98	27.26	93.65	110.65
Arroyo Tinajas, b	ND	72.13	18.87	2.5737	387.19	26.34	69.37	112.22
%DPR	*	12.33	0.35	0.54	2.12	1.73	14.90	0.71
Poblado Bacanuchi, a	ND	28.04	18.63	2.8175	380.61	33.85	58.92	87.94
Poblado Bacanuchi, b	ND	29.25	19.90	2.6661	348.19	35.61	58.82	88.54
%DPR	*	3.29	2.10	2.76	4.45	2.53	0.34	0.34
Ures, a	ND	2.79	6.58	1.0510	113.68	20.54	46.93	36.10
Ures, b	ND	7.94	8.34	0.9155	85.37	23.23	46.71	28.39
%DPR	*	11.77	47.97	3.07	14.22	6.14	0.23	11.95

ND = No detectable

(*) = Los valores de DPR obtenidos en las muestras duplicadas fueron idénticos.

Tabla B3. Indicadores de calidad de los datos. Recuperación de metales ($\mu\text{g/g}$), excepto Al y Fe (%) analizados en el estándar certificado de *Inorganics in Marine Sediment* (NIST 2702), a través de la técnica de espectroscopia de absorción atómica utilizada en el análisis de los sedimentos, correspondiente al muestreo realizado en junio de 2016.

Estándar	Cd	Cu	Cr	Fe (%)	Mn	Ni	Pb	Zn
Estándar 1	ND	98.52	323.37	6.9006	1763.06	74.46	140.78	473.87
Estándar 2	ND	106.06	327.27	6.8440	2121.21	75.76	140.73	482.66
Estándar 3	ND	118.62	376.59	6.60	1629.87	57.91	161.05	419.85
Estándar 4	ND	117.80	369.10	7.33	1505.62	75,71	123.07	501.21
Promedio	ND	110.25	349.08	6.92	1754.94	69.38	141.41	469.40
NIST*	0.817 ± 0.011	117.7 ± 5.6	352 ± 22	7.91 ± 0.24	1757 ± 58	75.4 ± 1.5	132.8 ± 1.1	485.3 ± 4.2
Recuperación (%)	ND	93.67	99.17	87.47	99.88	92.01	106.48	96.72