



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIAS DEL MAR Y LIMNOLOGÍA
UNIDAD ACADÉMICA MAZATLÁN
(GEOLOGÍA MARINA)**

**GEOQUÍMICA Y DINÁMICA DEL ARSÉNICO EN LA PORCIÓN COSTERA DE
LA CUENCA DEL ACUÍFERO DEL RÍO MOCORITO ASOCIADA A LA
LAGUNA COSTERA SANTA MARÍA LA REFORMA, SINALOA, MÉXICO**

**TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
DOCTOR EN CIENCIAS**

**PRESENTA
M en C. JOSÉ ROBERTO RIVERA HERNÁNDEZ**

**TUTOR
Dr. CARLOS RENÉ GREEN RUIZ
INSTITUTO DE CIENCIAS DEL MAR Y LIMNOLOGÍA, UNIDAD ACADÉMICA
MAZATLÁN, UNAM**

**COMITÉ TUTOR:
Dra. MARÍA AURORA ARMIENTA HERNÁNDEZ
INSTITUTO DE GEOFÍSICA, UNAM
Dr. MARIO REBOLLEDO VIEYRA
POSGRADO EN CIENCIAS DEL MAR Y LIMNOLOGÍA
Dr. JORGE RICARDO RUELAS INZUNZA
POSGRADO EN CIENCIAS DEL MAR Y LIMNOLOGÍA
Dra. NADIA VALENTINA MARTÍNEZ VILLEGAS
POSGRADO EN CIENCIAS DEL MAR Y LIMNOLOGÍA**

CIUDAD DE MÉXICO, AGOSTO, 2016



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



Posgrado en Ciencias del Mar y Limnología
Unidad Académica Mazatlán
Universidad Nacional Autónoma de México



**GEOQUÍMICA Y DINÁMICA DEL ARSÉNICO EN LA PORCIÓN
COSTERA DE LA CUENCA DEL ACUÍFERO DEL RÍO MOCORITO
ASOCIADA A LA LAGUNA COSTERA SANTA MARÍA LA REFORMA,
SINALOA, MÉXICO**

T E S I S

Que para obtener el grado académico de:

**Doctor en Ciencias
(Geología Marina)**

Presenta:

Ma en C. JOSÉ ROBERTO RIVERA HERNÁNDEZ.

Director de tesis: Dr. Carlos René Green Ruiz

Comité Tutorial: Dra. María Aurora Armienta Hernández

Dr. Mario Rebolledo Vieyra

Dr. Jorge Ricardo Ruelas Inzunza

Dra. Nadia Valentina Martínez Villegas

Ciudad de México, Agosto, 2016

Este trabajo se realizó en el laboratorio de Geomicrobiología y Sedimentología de la Unidad Académica Mazatlán del Instituto de Ciencias del Mar y Limnología de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM). El estudio se financió con fondos del proyecto PAPIIT (IN107813): “Descargas submarinas de aguas subterráneas: interacción hidroquímica entre el acuífero del Río Mocorito y la laguna de Santa María La Reforma, Sinaloa”, a cargo del Dr. Carlos René Green Ruiz, con apoyo parcial del Programa de Mejoramiento del Profesorado de la Secretaría de Educación Pública mediante la Red Temática de Colaboración Académica: Contaminación acuática: Niveles y efectos, con el proyecto: Monitoreo ambiental en la zona costera del noroeste de México y su ecotoxicología en organismos acuáticos, cuyo responsable es el Dr. Jorge Ricardo Ruelas Inzunza; y apoyo del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología mediante el proyecto de “Renovación de Equipo Científico para el Fortalecimiento de la Investigación Regional en Geoquímica Marina y Ambiental” a cargo del Dr. Federico Páez Osuna.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a las siguientes direcciones:

jrivera@ola.icmyl.unam.mx y/o cgreen@ola.icmyl.unam.mx

Si el permiso se otorga deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo de la siguiente manera:

Rivera-Hernández J.R. 2016. Geoquímica y dinámica del arsénico en la porción costera de la cuenca del acuífero del Río Mocorito asociada a la Laguna Costera Santa María La Reforma, Sinaloa, México. Tesis de Doctorado. Posgrado en Ciencias del Mar y Limnología, ICMYL-UNAM, p.p. 162.

Siempre hay que trabajar para ser el mejor, pero nunca creerse el mejor.

Juan Manuel Fangio



El presente trabajo de investigación titulado “Geoquímica y dinámica del arsénico en la porción costera de la cuenca del acuífero del río Mocorito asociada a la laguna costera Santa María La Reforma, Sinaloa, México” realizado por el alumno José Roberto Rivera Hernández del Posgrado en Ciencias del Mar y Limnología, se llevó a cabo bajo la dirección del Dr. Carlos René Green Ruiz en el Laboratorio de Geomicrobiología y Sedimentología de la Unidad Académica Mazatlán del Instituto de Ciencias del Mar y Limnología de la Universidad Nacional Autónoma de México. Parte del trabajo de laboratorio se realizó en la Universidad de California en Santa Cruz (UCSC por sus siglas en inglés), ubicada en Santa Cruz, California, bajo la tutela del Dr. Russel Flegal y de la Técnico Sharon Hibdon[†].

El estudio se financió con fondos del Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica de la Dirección General de Asuntos del Personal Académico de la UNAM a través del proyecto PAPIIT IN107813 “Descargas submarinas de aguas subterráneas: interacción hidroquímica entre el acuífero del Río Mocorito y la laguna de Santa María La Reforma, Sinaloa”, a cargo del Dr. Carlos René Green Ruiz.

Asimismo, se recibió apoyo parcial del Programa de Mejoramiento del Profesorado de la Secretaría de Educación Pública mediante la Red Temática de Colaboración Académica: Contaminación acuática: Niveles y efectos, con el proyecto: Monitoreo ambiental en la zona costera del noroeste de México y su ecotoxicología en organismos acuáticos, cuyo responsable es el Dr. Jorge Ricardo Ruelas Inzunza, investigador adscrito al Instituto Tecnológico de Mazatlán. Igualmente se agradece el apoyo del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología mediante el proyecto de “Renovación de Equipo Científico para el Fortalecimiento de la Investigación Regional en Geoquímica Marina y Ambiental” a cargo del Dr. Federico Páez Osuna.

El M en C. José Rivera, cursó sus estudios de doctorado gracias al financiamiento de beca de manutención doctoral; y realizó su estancia académica en la UCSC por el apoyo de beca mixta suministradas por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT).

JURADO

Presidente

Dra. María Aurora Armienta Hernández.

Instituto de Geofísica, UNAM, DF.

Vocal

Dr. Mario Rebolledo Vieyra.

Centro de Investigación Científica de Yucatán (CICY), Mérida, Yucatán.

Secretario

Dr. Carlos René Green Ruiz

Instituto de Ciencias del Mar y Limnología, UA. Mazatlán.

Suplente

Dr. Jorge R. Ruelas Inzunza

Instituto Tecnológico de Mazatlán (ITMAZ), Sinaloa.

Suplente

Dra. Nadia Valentina Martínez Villegas

Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica (IPICYT), San Luis Potosí.

Sustentante

José Roberto Rivera Hernández

Tutor

Carlos René Green Ruiz

AGRADECIMIENTOS

Primero que nada, quiero agradecerle a Dios por permitirme culminar una etapa más en mi vida y desarrollo profesional, así como por la familia maravillosa y amigos que ha puesto en mi camino. Quiero agradecer al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el otorgamiento de la beca de manutención para la culminación de mis estudios de posgrado, así como por el financiamiento (beca mixta) para la realización de una estancia académica en la Universidad de California, Santa Cruz, California.

Agradezco a la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) por medio del Instituto de Ciencias del Mar y Limnología (ICMyL) y al Posgrado en Ciencias del Mar y Limnología (PCML) por permitirme formar parte de su interminable fila de estudiantes de posgrado. Específicamente, agradezco a la Unidad Académica Mazatlán por la realización de mis estudios e investigación en sus instalaciones. Agradezco también al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) de la Dirección General de Asuntos del Personal Académico de la UNAM por el financiamiento económico para la realización de mi trabajo de investigación, así como para mi participación y realización de una estancia académica en la Comisión Nacional de Energía Atómica de Buenos Aires, Argentina, a través del proyecto PAPIIT IN107813 “Descargas submarinas de aguas subterráneas: interacción hidroquímica entre el acuífero del Río Mocorito y la laguna de Santa María La Reforma, Sinaloa”. Por otra parte, se agradece también al Programa de Mejoramiento del Profesorado de la Secretaría de Educación Pública mediante la Red Temática de Colaboración Académica: Contaminación acuática: Niveles y efectos, con el proyecto: Monitoreo ambiental en la zona costera del noroeste de México y su ecotoxicología en organismos acuáticos a cargo del Dr. Jorge Ricardo Ruelas Inzunza y nuevamente al CONACYT mediante el proyecto “Renovación de Equipo Científico para el Fortalecimiento de la Investigación Regional en Geoquímica Marina y Ambiental” a cargo del Dr. Federico Páez Osuna.

Mi más grande, sincero y profundo agradecimiento es para el Dr. Carlos R. Green Ruiz, por ser una gran persona, por la gran calidez humana y excelente buen ambiente de trabajo que día a día transmite a todos los que han y tenemos la fortuna de compartir un espacio con él; así como por

su valiosa amistad. Laboralmente, le agradezco por toda su orientación y compartirme sus conocimientos, así como por la confianza para darme acceso a su laboratorio y equipos necesarios durante todos mis estudios de posgrado. Agradezco también a todos y cada uno de los miembros de mi jurado la Dra. María Aurora Armienta Hernández, el Dr. Mario Rebolledo Vieyra, el Dr. Carlos Green Ruiz, el Dr. Jorge R. Ruelas Inzunza y la Dra. Nadia Valentina Martínez Villegas, quienes formaron parte fundamental en la estructuración y desarrollo de este trabajo, gracias por todos sus tan acertados comentarios y sugerencias que ayudaron a la mejora y enriquecimiento de este mismo.

Al Dr. Russel Flegal de la Universidad de California, Santa Cruz (UCSC) por abrirme las puertas de su laboratorio y permitirme realizar parte de este trabajo en sus instalaciones, un agradecimiento especial es para la técnico Sharon Hibdon[†], quien se nos adelantó un poquito, gracias por su paciencia, confianza y todas las enseñanzas compartidas. Gracias también a Dr. Kingsley O. Odigie por todo su apoyo en el trabajo de laboratorio y por siempre hacerme sentir como en casa durante mi estancia. Extiendo mis agradecimientos al Dr. Peter W. Swarzenski del Servicio Geológico de los Estados Unidos, en Santa Cruz, por las enseñanzas y consejos durante mi corta pero fructífera estancia en su laboratorio.

A la Dra. Silvia Farías y al Dr. Agustín Londonio de la Comisión Nacional de Energía Atómica en Buenos Aires, Argentina por compartirme lo más posible de su gran conocimiento en el análisis y determinación de arsénico y sus especies durante mi fugas estancia en sus instalaciones.

Al Quim. Humberto Bojórquez Leyva por toda su paciencia y tiempo en la aclaración de dudas, así como su apoyo en el análisis de muestras para la determinación de metales. De igual forma, agradezco al Ing. Alberto Castro del Río por todo su apoyo y asesorías en el manejo del software Surfer y análisis de tamaño de grano.

A la Comisión Nacional del Agua (CONAGUA) Delegación Guamúchil, en especial al Sr. Francisco Montes, Alias “Don Pancho”, por el tiempo y apoyo brindado durante todas y cada una de las campañas de muestreo realizadas. A los IBQ’s Lawren Pelling, Hernán Quiroga, Nuria

Alonso, Andrés Gonzales, así como al IBT's. Alejandra Trejo y Ricardo Martínez, por su valioso apoyo en la obtención de muestras durante el trabajo de campo.

A la Lic. Margarita Cordero por brindarme su amistad y por siempre tener palabras de aliento y motivación para continuar; pero más importante por todo su apoyo en el aspecto administrativo y resolución de casi cualquier inconveniente en relación al posgrado.

A la Sra. Clara Ramírez Jáuregui por su apoyo en la búsqueda de información bibliográfica, libros y/o artículos especializados.

Un agradecimiento especial a mis hermanitas de laboratorio, M en C. Lawren Pelling y IBT. Alejandra Trejo (pequeño y antiguo "Green Team") con quienes compartí buenos y malos momentos, gracias por todo el apoyo en el trabajo de campo, laboratorio y apoyo personal y moral. Gracias por permitirme entrar incluso en sus vidas y compartir momentos especiales e importantes para ustedes. Además, agradezco al nuevo e incrementado "Green Team" (Omar, Dany, Any, Raquelina, Nuria y Luis), quienes hacen los momentos de trabajo duro más llevaderos. Agradezco también a todos y cada una de las personas que estuvieron involucrados en mayor o menor medida en alguna pequeña pero vital parte de mi trabajo de investigación (Hernán, Marlene, Jazmín, Ricardo, Omar, Mario, Amaranta, Alexis), y los que me hagan falta mencionar, les pido mil disculpas pero saben que les estaré eternamente agradecido. A todos los compañeros y amigos de dentro (Víctor Muro, Víctor Núñez, Magda Bergés, Gladys Valencia, Jordi, entre muchos otros más) y fuera (Gladys Victorino, Manuel Luna, Miguel Quintero, Jorge Magaña) del instituto, mil gracias por todo su apoyo, amistad y motivación para terminar en buenos términos esta etapa de mis estudios.

DEDICATORIA

A GLADYS

Mi amiga, compañera de vida y amor incondicional. Gracias por estar siempre a mi lado, y compartir conmigo mis tristezas y alegrías, buenos y malos momentos. Eres el pilar más duro de roer, el que me da fuerza y motivación para seguir adelante.

A MIS PADRES

Gracias por darme la dicha de estar en este mundo, sembrar en mi los mejores consejos y valores; pero también gracias por aquellos regaños que me hicieron sentir triste, pero me hicieron crecer y maduras. Gracias por darme todo su apoyo en cada paso que he dado a lo largo de mi vida.

A MIS HERMANOS

Jorge y Claudia, por ser mis ejemplos, por todos los años de buenos y malos momentos que llevamos juntos. Gracias por darme la mano para seguir adelante. Pero sobre todo gracias por darme 3, casi 4 regalos maravillosos (Estrella, Victoria, Luis Roberto y aun es una incógnita).

LOS AMO A TODOS!!!

ÍNDICE GENERAL

SECCIÓN	Página
Indice de Figuras	<u>i</u>
Indice de Tablas	<u>v</u>
Indice de Anexos.....	vii
RESUMEN.....	viii
ABSTRACT.....	xi
1. INTRODUCCIÓN.....	<u>1</u>
2. ANTECEDENTES.....	10
2.1. Niveles de As presentes en suelos agrícolas.....	10
2.2. Niveles de As presentes en aguas subterráneas.....	12
2.3. Niveles de As presentes en aguas estuarinas y/o marinas.....	15
2.3. Niveles de As presentes en sedimentos estuarinos.....	17
3. ÁREA DE ESTUDIO.....	<u>21</u>
3.1. Acuífero del río Mocerito (ARM).....	21
3.2. Laguna Costera Santa María La Reforma.....	<u>23</u>
4. HIPÓTESIS.....	<u>25</u>
5. OBJETIVOS.....	<u>26</u>
5.1. Objetivos General.....	26
5.2. Objetivos Específicos.....	26
6. METODOLOGÍA.....	<u>28</u>
6.1. Muestreo.....	28
6.2. Análisis Químicos.....	29
6.3. Control de Calidad.....	32
6.4. Precisión.....	33

6.5. Exactitud.....	33
7. RESULTADOS Y DISCUSIONES.....	<u>35</u>
7.1 Resultados del Muestro Preliminar.	<u>35</u>
7.2 Porción Costera del Acuífero del Río Mocorito.....	<u>36</u>
7.2.1. Suelos Agrícolas Suprayacentes.....	36
7.2.2. Agua Subterránea del Acuífero del Río Mocorito.....	42
7.2.2.1. Caracterización Hidroquímica y Geoquímica del Agua Subterránea.....	42
7.2.2.2. Calidad del Agua Subterránea para Consumo humano y Uso Agrícola...	52
7.2.2.3. Cuantificación de Fe, Mn, Al y As en Agua Subterránea Proveniente del Acuífero Costero del Río Mocorito.....	58
7.3. Sistema Lagunar Santa María La Reforma (SAMARE).....	71
7.3.1. Aguas Lagunares Superficiales.....	71
7.3.1.1. Caracterización Hidroquímica y Fisicoquímica del Agua del Sistema Lagunar SAMARE.....	71
7.3.1.2. Distribución de Fe, Mn, Al y As en Muestras de Agua del Sistema Lagunar Santa María La Reforma (SAMARE).....	72
7.3.2. Caracterización y análisis geoquímico de Fe, Mn y As en muestras de sedimento de la laguna costera SAMARE	84
8. ORIGEN, MOVILIDAD Y COMPORTAMIENTO GEOQUÍMICO DEL As EN LA PORCIÓN COSTERA DEL ARM.....	96
9. CONCLUSIONES.....	104
10. LITERATURA CITADA.....	107
11. ANEXOS.....	132

Índice de Figuras

	Página
Figura 1.- Diagrama Eh-pH para especies de arsénico en un sistema acuoso (Smedley y Kinniburgh 2002)	3
Figura 2. Representación ilustrativa de la ubicación en el subsuelo de un acuífero libre y confinado (Collazo-Caraballo y Montaña-Xavier 2012).....	7
Figura 3.- Ubicación geográfica del acuífero del río Mocorito (ARM) (A) y el sistema lagunar Santa María La Reforma (SAMARE) (B).....	24
Figura 4.- Localización geográfica de los sitios de muestreo para el ARM y el sistema lagunar SAMARE, Sinaloa, México.....	29
Figura 5. Distribución geoquímica de Fe, Mn y As en suelos agrícolas suprayacentes de la porción costera del ARM.....	39
Figura 6. Porcentaje de recuperación de As presente en cada fase del proceso de extracción secuencial en los suelos suprayacentes al ARM.....	44
Figura 7. Patrón de distribución del contenido de As biodisponible en los suelos suprayacentes al ARM.....	44
Figura 8.- Distribución de valores de temperatura registrados en pozos del ARM durante época de secas (a) y lluvias de 2013 (b), secas (c), lluvias (d) y post-lluvias de 2014 (e).....	47
Figura 9.- Distribución de los registros de salinidad medida en pozos del ARM durante época de secas (a) y lluvias de 2013 (b), secas (c), lluvias (d) y post-lluvias de 2014 (e).....	50
Figura 10.- Distribución del registros de conductividad medidos en pozos del ARM durante época de secas (a) y lluvias de 2013 (b), secas (c), lluvias (d) y post-lluvias de 2014 (e).....	53
Figura 11. Diagrama Piper-Hill-Langelier para muestras de agua subterránea del acuífero costero del río Mocorito tomadas en diferentes épocas climáticas (♦ secas y □ lluvias). [A= Tipo Calcio,	

B= Tipo no dominante, C= Tipo Magnesio, D= Tipo Sodio, E= Tipo Bicarbonato, F= Tipo Sulfato and G= Tipo Cloruro].....	54
Figure 12. Mecanismos geoquímicos que controlan la composición química del agua subterránea del ARM.....	55
Figura 13. Diagrama de Salinidad de los Estados Unidos para la clasificación de las muestras de agua subterránea del ARM (US Salinity Lab Staff 1954).....	59
Figure 14. Diagrama de Wilcox para la clasificación de muestras de agua del ARM (Wilcox 1948).....	60
Figura 15.- Distribución de la concentración de Fe (disuelto) en muestras de agua del ARM en diferentes épocas climáticas. a) Secas, b) lluvias y c) post-lluvias de 2014.....	62
Figura 16.- Distribución de la concentración de Fe (total) en muestras de agua del ARM en diferentes épocas climáticas. a) Secas, b) lluvias y c) post-lluvias de 2014.....	63
Figura 17.- Distribución de la concentración de Mn (Disuelto) en muestras de agua del ARM en diferentes épocas climáticas. a) Secas, b) lluvias y c) post-lluvias de 2014.....	65
Figura 18.- Distribución de la concentración de Mn (Total) en muestras de agua del ARM en diferentes épocas climáticas. a) Secas, b) lluvias y c) post-lluvias de 2014.....	66
Figura 19.- Distribución de la concentración de As (Disuelto) en muestras de agua del ARM en diferentes épocas climáticas. a) secas y b) lluvias de 2013, c) secas, d) lluvias y e) post-lluvias de 2014.....	68
Figura 20.- Distribución de la concentración de As (total) en muestras de agua del ARM en diferentes épocas climáticas a) secas y b) lluvias de 2013, c) secas, d) lluvias y e) post-lluvias de 2014.....	69
Figura 21.- Diagrama Eh-pH para el As presente en las muestras de agua subterránea proveniente del ARM, Sinaloa.....	70

Figura 22.- Distribución de valores de temperatura registrados en el Sistema Lagunar SAMARE durante época de secas (a) y lluvias de 2013 (b); secas (c); lluvias (d) y post-lluvias de 2014 (e).....	73
Figura 23.- Distribución de valores de salinidad registrados en el Sistema Lagunar SAMARE durante época de secas (a) y lluvias de 2013 (b); secas (c); lluvias (d) y post-lluvias de 2014 (e).....	74
Figura 24.- Distribución de la concentración de Fe (disuelto) dentro del sistema lagunar SAMARE, Sinaloa, en época de secas (a) y lluvias (b) del año 2013.....	76
Figura 25.- Distribución de la concentración de Fe (total) dentro del sistema lagunar SAMARE, Sinaloa, en época de secas (a) y lluvias (b) del año 2013.....	76
Figura 26.- Distribución de la concentración de Mn (disuelto) dentro del sistema lagunar SAMARE, Sinaloa, en época de secas (a) y lluvias (b) del año 2013.....	77
Figura 27.- Distribución de la concentración de Mn (total) dentro del sistema lagunar SAMARE, Sinaloa, en época de secas (a) y lluvias (b) del año 2013.....	78
Figura 28.- Distribución de la concentración de Al (disuelto) dentro del sistema lagunar SAMARE, Sinaloa, en época de secas (a) y lluvias (b) del año 2013.....	79
Figura 29.- Distribución de la concentración de Al (total) dentro del sistema lagunar SAMARE, Sinaloa, en época de secas (a) y lluvias (b) del año 2013.....	79
Figura 30.- Distribución de la concentración de As (disuelto) dentro del sistema lagunar SAMARE, Sinaloa durante época de secas (a) y lluvias de 2013 (b), secas (c), lluvias (d) y post-lluvias de 2014 (e).....	80
Figura 31.- Distribución de la concentración de As (total) dentro del sistema lagunar SAMARE, Sinaloa durante época de secas (a) y lluvias de 2013 (b), secas (c), lluvias (d) y post-lluvias de 2014 (e).....	81

Figure 32. Diagrama Eh-pH para el As presente en las muestras de agua lagunar proveniente del sistema SAMARE, Sinaloa.....	83
Figura 33.- Distribución del tamaño de grano en sedimentos superficiales provenientes de la laguna costera SAMARE, Sinaloa, México. a= arenas; b= limos; y c= arcillas (%)......	86
Figura 34. Distribución de COT (a) y CO_3^{-2} (b) en sedimentos superficiales provenientes de la laguna costera Santa María La Reforma, Sinaloa, México.....	87
Figura 35. Distribución de As, Fe y Mn en sedimentos superficiales provenientes del sistema lagunar SAMARE, Sinaloa, México.....	89
Figura 36. Comparación del contenido de As en sedimentos superficiales del sistema lagunar SAMARE y los valores guía (TEL y PEL) establecidos por MacDonald et al. (1996).....	92
Figura 37. Porcentaje de recuperación de As presente en los sedimentos superficiales de la laguna costera SAMARE en cada una de las fases del proceso de extracción secuencial.....	94
Figura 38. Patrón de distribución del contenido biodisponible de As en sedimentos provenientes de sistema lagunar SAMARE, Sinaloa, México.....	95
Figura 39. Esquema representativo de niveles de concentración promedio para As en el sistema costero ARM. Secas (S_{13}) y lluvias de 2013 (L_{13}), secas (S_{14}), lluvias (L_{14}) y Post-lluvias de 2014 (PL_{14}).....	99

Índice de Tablas

	Página
Tabla 1. Proceso de extracción (CIEMAT) para el fraccionamiento geoquímico de As en muestras sólidas (Larios et al. 2012).....	32
Tabla 2. Concentraciones de As en muestras de agua del ARM y de la laguna costera SAMARE (muestreo prospectivo: marzo de 2012).....	36
Tabla 3.- Parámetros físicos y químicos de suelos agrícolas suprayacentes en la porción costera del ARM, Sinaloa, México. pH (adimensional), As y Mn ($\mu\text{g g}^{-1}$); el resto en porcentaje (%)......	37
Tabla 4. Coeficientes de correlación entre el As y los diferentes parámetros evaluados en las muestras de suelo de la cuenca costera del ARM.....	40
Tabla 5. Coeficientes de correlación entre los valores de As versus Fe y Mn obtenidos para cada una de las fases del proceso de extracción secuencial en suelos agrícolas de la porción costera del acuífero del río Mocorito, Sinaloa, México.....	42
Tabla 6.- Clasificación del agua subterránea del ARM basado en el contenido de TDS (Heath 1983).....	49
Tabla 7. Clasificación del agua subterránea del ARM basada en dureza total (Sawyer y McCarty 1967).....	51
Tabla 8. Parámetros fisicoquímicos del agua subterránea del acuífero costero del río Mocorito: Dureza (TH) (mg/L), Iones mayoritarios (m_{eq}/L), Relación de adsorción de sodio (RAS) y Sodio soluble (%Na).....	52
Tabla 9. Clasificación del tipo de agua subterránea para consumo humano.....	56
Tabla 10. Valores del WQI y clasificación de tipo de agua de las muestras provenientes del ARM.....	57

Tabla 11. Clasificación del agua subterránea del ARM con base en el índice PHASECH	59
Tabla 12. Concentraciones promedio de Fe, Mn, Al y As en muestras de agua subterránea provenientes del ARM en diferentes épocas climáticas.....	71
Tabla 13. Factores de correlación de Pearson entre los niveles de As (disuelto y total) y los parámetros auxiliares medidos para cada campaña de muestreo en el ARM.....	71
Tabla 14. Factores de correlación de Pearson entre los niveles de As (disuelto y total) y los parámetros auxiliares medidos para cada campaña de muestreo en el sistema lagunar SAMARE.....	84
Tabla 15.- Propiedades físicas y químicas de los sedimentos superficiales del sistema lagunar Santa María La Reforma, México. Mn y As en $\mu\text{g g}^{-1}$. El resto son porcentajes (%)......	88
Tabla 16.- Coeficientes de correlación de As y las diferentes variables en sedimentos superficiales provenientes de Santa María La Reforma, Sinaloa, México.....	90
Tabla 17.- Comparación de la concentración de As en sedimentos superficiales en diferentes sitios alrededor del mundo.....	93
Tabla 18. Coeficientes de correlación entre el contenido de As vs Fe y Mn obtenido en cada fase del proceso de extracción secuencial empleado para sedimentos superficiales de Santa María La Reforma, Sinaloa, México.....	95

Índice de anexos

	Página
Anexo 1. Carta geoquímica para arsénico (As) en muestras de arroyo aledaños a la porción costera del ARM (SGM, 2016).....	132
Anexo 2. Valores de pH para las cinco campañas de muestreo realizadas en diferente épocas climáticas.....	133
Anexo 3. Difractograma del análisis mineralógico por difracción de rayos X de los suelos agrícolas suprayacentes al ARM.....	134
Anexo 4. Difractograma del análisis mineralógico por difracción de rayos X de los sedimentos estuarinos superficiales del sistema lagunar SAMARE.....	135
Anexo 5. Artículo de doctorado “Strong acid mixture and sequential geochemical arsenic extractions in surface sediments from the Santa Maria La Reforma Coastal Lagoon, Mexico: A bioavailability assessment”.....	136

RESUMEN

Con el propósito de entender el comportamiento geoquímico y la movilidad del As en cuatro diferentes compartimentos ambientales (suelos agrícolas, agua subterránea, agua superficial estuarina y sedimentos superficiales estuarinos) asociados a la cuenca del acuífero del río Mocorito (ARM) y el sistema lagunar Santa María La Reforma (SAMARE). Muestras de agua, tanto subterránea como superficial lagunares, fueron colectadas por 2 años (2013 y 2014) en cinco campañas realizadas en diferentes épocas climáticas (secas, lluvias, secas, lluvias y post-lluvias); así como muestras de suelos agrícolas y sedimentos lagunares en una ocasión en el año 2013. La caracterización geoquímica de cada uno de los cuatro compartimentos evaluados fue llevada a cabo mediante la determinación de tamaño de grano, carbono orgánico total (COT) y carbonatos (CO_3^{2-}), igualmente, se cuantificaron las concentraciones totales de Fe, Mn y As en suelos agrícolas y sedimentos estuarinos. Se realizó también el fraccionamiento geoquímico, por medio del método CIEMAT (Larios et al. 2012), para evaluar la biodisponibilidad de As en ambos compartimentos sólidos. Para los compartimentos acuosos (agua subterránea y superficial estuarina), se colectaron datos in situ de parámetros físico-químicos (pH, temperatura, oxígeno disuelto, conductividad, entre otros), y se analizaron las concentraciones de Fe, Al, Mn y As. Específicamente para el agua subterránea del ARM, además de la determinación de Fe, Al, Mn y As, también se determinó la concentración de iones mayoritarios (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , CO_3^{2-} , HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-}).

En términos generales, los resultados demostraron que los niveles de concentración de As encontrados para la porción costera del ARM asociado a la laguna costera SAMARE, corresponden a niveles de origen natural. En primer lugar, para los suelos agrícolas suprayacentes al ARM, se observó un tamaño de grano predominantemente limoso ($40.3 \pm 20.9\%$) y arcilloso ($18.9 \pm 8.0\%$), con un COT y carbonatos, que oscilaron desde 0.16 a 3.18% con un promedio de $0.86 \pm 0.9\%$ y de 13.1 a 27.8% con un promedio de $21.3 \pm 4.9\%$, respectivamente. Las concentraciones de As oscilaron entre 5.83 y 22.06 $\mu\text{g g}^{-1}$ con un promedio de 14.02 $\mu\text{g g}^{-1}$; las cuales no superan los valores guía tanto nacionales (22 $\mu\text{g As g}^{-1}$) como internacionales (50 $\mu\text{g As g}^{-1}$) establecidos para el contenido de As en suelos de uso agrícola. De hecho, el factor de enriquecimiento (FE) estimado con el valor base de Fe, confirmó que los suelos agrícolas suprayacentes al ARM no presentan enriquecimiento con As. Por otra parte, el

fraccionamiento geoquímico de los suelos agrícolas, demostró que las fracciones con mayor contenido de As fueron la F3 (asociado con oxihidróxidos de Al), F5 (incorporado a oxihidróxidos de Fe amorfos), F6 (asociado con hidróxidos de Fe pobremente cristalizados) y F7 (co-precipitado con material refractario), con 36.16, 28.53, 14.20 y 14.67%, respectivamente. En términos de biodisponibilidad, aproximadamente 17% de $22.06 \mu\text{g g}^{-1}$ ($3.8 \mu\text{g g}^{-1}$) puede ser liberado con mayor facilidad para ser captado por los organismos y plantas.

Por su parte, diferencias estadísticamente significativas (ANOVA $p < 0.05$) no fueron encontradas al comparar las concentraciones de As disuelto en cada una de las campañas de muestreo; mientras que para la concentración de As total se observaron diferencias significativas para las campañas 1) secas de 2013 y lluvias de 2014, 2) secas de 2013 y post-lluvias de 2014. En general, las concentraciones de As fueron bajas, para el caso de la fracción disuelta los niveles variaron desde 0.5 hasta $27.12 \mu\text{g L}^{-1}$ en secas de 2013, de 0.66 a $12.67 \mu\text{g L}^{-1}$ en lluvias de 2013, de 1.62 a $10.83 \mu\text{g L}^{-1}$ en secas de 2014, de 2.56 a $30.67 \mu\text{g L}^{-1}$ para lluvias de 2014 y de 2.39 a $34.94 \mu\text{g L}^{-1}$ en post-lluvias de 2014; mientras que para la fracción total, estos niveles fueron desde 0.28 hasta $14.30 \mu\text{g L}^{-1}$ para secas de 2013, de 2.61 a $11.96 \mu\text{g L}^{-1}$ para lluvias de 2013, de 1.94 a $16.52 \mu\text{g L}^{-1}$ para secas de 2014, de 2.89 a $30.76 \mu\text{g L}^{-1}$ en lluvias de 2014 y de 2.77 a $39.13 \mu\text{g L}^{-1}$ en post-lluvias de 2014. Es importante mencionar que en ocasiones el agua subterránea del ARM ha tenido que ser empleada para uso humano (consumo y doméstico); por ello, es interesante indicar que algunos sitios de muestreo presentaron concentraciones superiores a las normas oficiales para agua de consumo establecidos por la OMS, US EPA ($10 \mu\text{g L}^{-1}$) y la NOM-127-SSA1-1994 ($25 \mu\text{g L}^{-1}$). Mientras que para el agua superficial del sistema SAMARE, las concentraciones de As fueron relativamente bajas tanto para la fracción disuelta como la total; en promedio, las concentraciones oscilaron entre 0.72 y $1.86 \mu\text{g L}^{-1}$ para la fracción As_d y de 0.8 a $1.85 \mu\text{g L}^{-1}$ para la fracción As_t . Se observaron diferencias significativas entre época de secas de 2013 y secas de 2014, secas de 2013 y lluvias de 2014, secas de 2013 y post-lluvias de 2014, lluvias de 2013 y lluvias de 2014, secas y lluvias de 2014, lluvias y post-lluvias de 2014, para la fracción tanto de As_d como As_t ; lo cual puede estar relacionado con las diferencias en términos de precipitación presentada para cada una de las épocas de muestreo.

Finalmente, los sedimentos estuarinos revelaron una distribución de tamaño de grano

mayormente arenoso, con un COT que varió de 0.1 a 2.44% y un promedio de 0.54% y un contenido de CO_3^{2-} de 5.69 a 85.25%, con un promedio de 27.01%. En lo que respecta al contenido de As total, las concentraciones oscilaron desde 3.6 hasta $25 \mu\text{g g}^{-1}$ con un promedio de $13.4 \mu\text{g g}^{-1}$; basado en lo anterior, el 63.4% de las muestras superaron el valor TEL (Threshold Effect Level), es decir, que son sedimentos que podrían tener un efecto adverso sobre todos los organismos. De acuerdo al fraccionamiento geoquímico, los porcentajes más altos de recuperación de As fueron alcanzados en la fase de As asociado a oxihidróxidos de hierro amorfos (F5), donde se observaron valores desde 89.23 hasta 98.48%, con un promedio de 95.76%; lo cual significa que para el caso de los sedimentos estuarinos, la biodisponibilidad de As (presente en la fase 1 y 2) es mínima, con valores que oscilaron desde 0.29% hasta un máximo de 3.22%, con un promedio de 0.82%, y por ende no representan un riesgo para los organismos vivos de la zona. En términos de transporte y movilidad, las concentraciones de As presentes en la cuenca de ARM asociado a la laguna costera SAMARE, son tan bajas y naturales que no permiten visualizar la existencia de una posible conexión entre todos los compartimentos evaluados en el presente trabajo de investigación; sin embargo, con base en las correlaciones calculadas entre las concentraciones de As y los óxidos metálicos (Fe, principalmente) y de acuerdo a lo registrado en la literatura, se puede inferir que los procesos de adsorción y co-precipitación son los principales mecanismos por los cuales estos dos elementos pueden estarse movilizandoy transportando a través de una misma ruta y fuente en común.

ABSTRACT

In order to understand the geochemical behavior and mobility of As in four different environmental compartments (agricultural soils, groundwater, estuarine surface water and superficial estuarine sediments) associated with the basin of the Mocerito River Aquifer (ARM, in Spanish) and the lagoon system Santa Maria la Reforma (SAMARE). Samples of groundwater and surface lagoon water, were collected for 2 years (2013 and 2014) in five sampling campaigns performed at different weather seasons (drought and rain in 2013, drought, rain and post-rain in 2014); agricultural soils and lagoon sediments samples were also collected on one occasion, in the year 2013. Geochemical characterization of each of the four evaluated compartments was carried out through the determination of grain size, total organic carbon (TOC) and carbonates (CO_3^{2-}), as well as total Fe, Mn and As levels in agricultural soils and estuarine sediments; geochemical fractionation for both compartments was also performed to evaluate the bioavailability of As. For both aqueous compartments (groundwater and estuarine surface water), physical and chemical (pH, temperature, dissolved oxygen, conductivity, among others) data was collected in situ, as well as the content of Fe, Al, Mn and As. Specifically for groundwater of the ARM, in addition to the determination of Fe, Al, Mn, and As contents, the concentration of major ions (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , CO_3^{2-} , HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-}) was also determined.

Overall, results showed that the arsenic concentration levels found, for the coastal portion of the MRA associated with the SAMARE coastal lagoon, correspond to natural levels. Firstly, from agricultural soils overlying the ARM, it was observed a predominantly silty ($40.3 \pm 20.9\%$) and clay ($18.9 \pm 8.0\%$) grain size, with a TOC and carbonates which ranged from 0.16 to 3.18 %, with an average of $0.86 \pm 0.9\%$ and 13.1 to 27.8 %, averaging $21.3 \pm 4.9\%$, respectively. The arsenic concentration ranged from 5.83 to 22.06 $\mu\text{g g}^{-1}$, with an average of 14.02 $\mu\text{g g}^{-1}$; which do not exceed both national (22 $\mu\text{g g}^{-1}$ As) and international (50 $\mu\text{g As g}^{-1}$) guide values established for the As content in soils of agricultural use. In fact, the enrichment factor (EF) estimated with the Fe background level, confirmed that agricultural soils overlying the ARM do not present As enrichment. On the other hand, geochemical fractionation of agricultural soils showed that the fractions with higher content of As were the F3 (associated with oxyhydroxides),

F5 (amorphous Fe oxyhydroxide), F6 (associated with poorly crystallized Fe hydroxides) and F7 (co-precipitated with refractory material), 36.16, 28.53, 14.20 and 14.67 %, respectively. In terms of bioavailability, approximately 17 of 22.06 $\mu\text{g g}^{-1}$ ($3.8 \mu\text{g g}^{-1}$) can be released more easily to be taken up by organisms and plants.

Meanwhile, statistically significant differences (ANOVA $p < 0.05$) were not found when comparing the concentrations of As dissolved in each sampling campaigns; On the other hand, statistically significant differences were observed in the total arsenic concentration for 1) dry in 2013 and rain in 2014 and 2) dry in 2013 and post-rain in 2014 campaigns. In general, the concentrations of As were low; in the case of the dissolved fraction, the levels varied from 0.5 - 27.12 $\mu\text{g L}^{-1}$ dry in 2013, 0.66 - 12.67 $\mu\text{g L}^{-1}$ rain in 2013, 1.62 - 10.83 $\mu\text{g L}^{-1}$ dry in 2014, 2.56 - 30.67 $\mu\text{g L}^{-1}$ for rain in 2014 and 2.39 - 34.94 $\mu\text{g L}^{-1}$ post-rain in 2014; While for the mass fraction, these levels ranged from 0.28 - 14.30 $\mu\text{g L}^{-1}$ for dry in 2013, 2.61 - 11.96 $\mu\text{g L}^{-1}$ for rain in 2013, 1.94 - 16.52 $\mu\text{g L}^{-1}$ for dry in 2014, 2.89 - 30.76 $\mu\text{g L}^{-1}$ rain in 2014 and 2.77 - 39.13 $\mu\text{g L}^{-1}$ post-rain in 2014. It is important to mention that sometimes the groundwater of the ARM has been used for human purpose (consumption and domestic); therefore, it is interesting that some sampling sites showed concentrations higher than official standards for drinking water set by the WHO, US EPA (10 $\mu\text{g L}^{-1}$) and the NOM-127-SSA1-1994 (25 $\mu\text{g L}^{-1}$). As for the surface water system SAMARE, As concentrations were relatively low, both for the dissolved fraction and total, average concentrations ranged from 0.72 to 1.86 $\mu\text{g L}^{-1}$ for the As_d fraction and 0.8 to 1.85 $\mu\text{g L}^{-1}$ for the As_t fraction. Significant differences were observed between the time of dry in 2013 and dry in 2014, dry in 2013 and rain in 2014, dry in 2013 and post-rain in 2014, rain in 2013 and rain in 2014, dry and rain in 2014, rain and post-rain in 2014, for the both fraction As_d as As_t; which may be related to differences in terms of precipitation presented for each sampling times.

Finally, the estuarine sediments revealed a distribution of mostly sandy grain size, with a COT which varied from 0.1 to 2.44% and an average of 0.54% and a content of CO₃²⁻ 5.69 to 85.25%, with an average of 27.01%. In regards to As total content, concentrations ranged from 3.6 to 25 $\mu\text{g g}^{-1}$, with an average of 13.4 $\mu\text{g g}^{-1}$; based on the above, only 63.4% of the samples exceed TEL (Threshold Effect Level), which are sediments that could have an adverse effect on

all organisms. According to geochemical fractionation, higher As recovery rates were achieved in the phase of As associated with amorphous iron oxyhydroxides (F5), where values were observed from 89.23 to 98.48%, with an average of 95.76%; which means that for the case of estuarine sediments, the bioavailability of As (present in phase 1 and 2) is minimal, with values ranging from 0.29% and 3.22%, with an average of 0.825%, and hence do not represent a risk to living organisms in the area. In terms of transport and mobility, As concentrations present in the part of the basin of ARM associated with the coastal lagoon SAMARE, are so low and natural they do not allow the viewing of the existence of a possible connection between all compartments evaluated in this research work; however, based on the good correlations calculated between the concentrations of As and metallic oxides (mainly Fe) and according to that recorded in the literature, it can be inferred that the processes of adsorption and co-precipitation are the main mechanisms by which these two elements may be mobilizing and transporting through a same path and source in common.

1. INTRODUCCIÓN

Los metales son un grupo de elementos químicos que tienen diferentes propiedades (físicas y químicas), tales como: brillo, maleabilidad, ductilidad, dureza, alta conductividad térmica y eléctrica, principalmente. De acuerdo con Gumpu et al. (2015), los elementos cuyo peso atómico varía de 63.5 a 200.6 g mol⁻¹ y con una densidad > 5 g cm⁻³ han sido definidos con el nombre de “metales pesados”, los cuales además se caracterizan por ser no biodegradables y representan un alto riesgo de salud ambiental por su capacidad de acumularse en biota, agua y suelos. Con base en su grado de toxicidad, los metales pesados de mayor interés son el Pb, Cr, Cd, y Hg. Por otro lado, el As que también presenta un alto grado de toxicidad y carcinogenicidad (Mandal y Suzuki 2002), es un metaloide.

Según Baccini y Roberts (1996), los elementos químicos se clasifican en dos tipos: en primer lugar, elementos esenciales, que corresponden al conjunto de elementos importantes para el desarrollo y crecimiento de los organismos; es decir, poseen una función biológica definida. Sin embargo, altos niveles de estos elementos en el medio, pueden llegar a ser tóxicos para algunos organismos. Por otra parte, están los elementos no esenciales tales como el arsénico (As), mercurio (Hg), cadmio (Cd) y plomo (Pb), los cuales no presentan ninguna función conocida para los organismos, incluso, la exposición a bajas concentraciones de este grupo de elementos pueden causar efectos negativos en todos los organismos vivos, incluido el ser humano.

Con fines más prácticos, González-Mendoza et al. (2008) renombraron a todos aquellos elementos (esenciales y no esenciales) que presentan un cierto grado de toxicidad hacia los organismos vivos como “Elementos Potencialmente Tóxicos (EPT)”. En general, este grupo de elementos no pueden ser asimilados por el cuerpo humano y suelen acumularse en varios órganos internos desde donde pueden ocasionar reacciones adversas y serios daños al organismo. A pesar de que los EPT's son elementos naturales en la corteza terrestre y la atmósfera, su acumulación en diferentes reservorios (acuáticos y terrestres), ha sido también producto de una amplia gama de actividades antropogénicas, tales como: la minería, metalurgia, quema de combustibles fósiles, desechos y emisiones industriales; así como la aplicación de pesticidas y fertilizantes que contienen dichos elementos (Gall et al. 2015). De acuerdo con la agencia de sustancias tóxicas y

registro de enfermedades (ATSDR, por sus siglas en inglés), los cinco elementos que encabezan la lista de elementos tóxicos prioritarios son el As, Pb, Hg, Cd y Cr (ATSDR 2013).

Específicamente, el As es un EPT que se encuentra naturalmente presente en el ambiente, posee un punto de fusión de 613 °C y una densidad de 5.73 g cm⁻³. Una vez en el ambiente, este elemento llega a ser altamente reactivo; se puede encontrar principalmente formando oxianiones de As³⁺ (arsenito) o As⁵⁺ (arseniato) (Singh 2006; Litter et al. 2010). Bajo condiciones oxidantes, el As predomina como As⁵⁺ en especies como H₃AsO₄⁰ en medio ácido (pH <2); mientras que, en el rango de pH 2-7 el As⁵⁺ prevalece como H₂AsO₄⁻. A valores de pH básico, el producto hidrolizado dominante es HAsO₄²⁻ y a pH extremadamente básicos (pH > 11.5) la especie dominante es la AsO₄³⁻, con constantes de disociación (pK) igual a: pK₁= 2.3, pK₂=6.8 y pK₃=11.6, respectivamente (figura 1). Por su parte, el As³⁺ es predominante bajo condiciones reducidas encontrando su especie neutra H₃AsO₃⁰ a valores de pH <9, mientras que, a pH superiores a 9, los productos disociados son H₂AsO₃⁻, HAsO₃²⁻ y AsO₃³⁻ con constantes de disociación de pK₁=9.2 y pK₂=12.7 (Ko et al. 2004; Bundschuh et al. 2011). Así mismo, diferentes especies de As orgánico pueden también hacerse presentes en el medio ambiente; producto de la metabolización de As inorgánico. Este tipo de especies son más comúnmente encontradas en ambientes y organismos acuáticos (ostiones, mejillones, entre otros); el grado de toxicidad de las especies orgánicas de As es mucho menor que las especies inorgánicas. Entre las especies más comunes de As orgánico están: el monometilarsonato (MMA), dimetilarseniato (DMA), óxido de trimetilarsinica (TMAO), tetrametilarsonio (TMA⁺), arsenoazúcares (AsAz), arsenocolina (AC) y la arsenobetaína (AB) (Litter et al. 2008).

El As es un elemento geogénico, derivado principalmente del intemperismo de más de 200 minerales ricos en As; así como de la actividad volcánica e hidrotermal. Sin embargo, tal como ya se mencionó, existen diferentes actividades antropogénicas que pueden liberar cantidades significativa de este metaloide al medio ambiente, dentro de estas actividades algunas de las más importantes son: la minería, metalurgia, agricultura, ganadería y la quema de combustibles fósiles (Smedley y Kinniburgh 2002; Mandal y Suzuki 2002; Litter et al. 2008). La contaminación de agua por As es un problema que ha alcanzado escalas mundiales, incluyendo países como Bangladesh, Taiwán, Nepal, Nueva Zelanda, España, Japón, Argentina, México, Chile, por

mencionar algunos. Tan solo en América latina, cerca de 14 millones de personas en 14 de los 20 países latinoamericanos están expuestas a altas concentraciones de As en aguas subterráneas y superficiales (Bundschuh et al. 2011). En México, existen sitios con altas concentraciones de As debido principalmente a las características del suelo (geogénico). Algunos de estos lugares están localizados en los estados de Durango, Coahuila, Baja California Sur, Michoacán, Sonora, Guanajuato, Puebla, Morelos, Chihuahua, Hidalgo y Zacatecas (Armienta et al. 2008). La ingesta y consumo de agua y alimentos contaminados con altas concentraciones de As es la principal vía de acceso de este metaloide al organismo de los seres vivos (incluido el hombre). Una vez dentro, este metaloide puede ocasionar la aparición de enfermedades como la decoloración de la piel, hiperqueratosis palmoplantar, enfermedad del pie negro, daños en el sistema nervioso central, gangrena, problemas intestinales, pérdida de cabello, diabetes; así como, la causa de cáncer en distintos órganos vitales (pulmones, hígado, riñón y vejiga) e incluso la muerte (Galvão y Corey 1987; Bocanegra et al. 2002; Martinson y Reddy 2009).

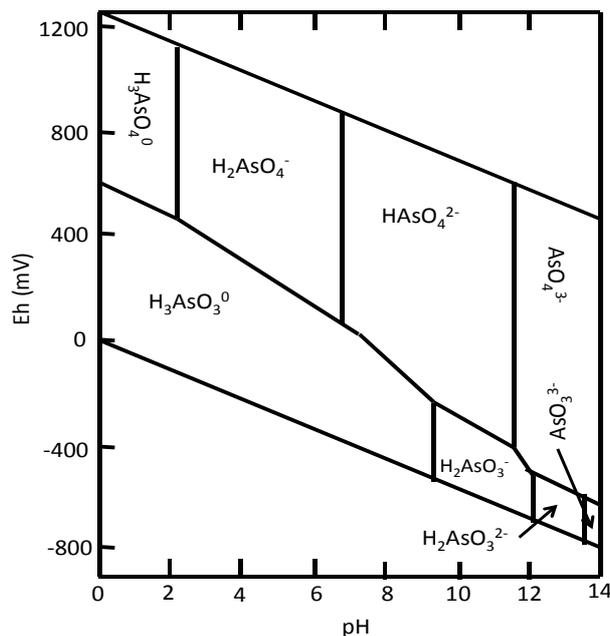


Figura 1.- Diagrama Eh-pH para especies de As en un sistema acuoso (Smedley y Kinniburgh 2002).

En términos generales, la disponibilidad y movilidad de As en el medio ambiente, depende de diversos parámetros tales como el pH, la concentración de oxígeno; así como la presencia de

altos contenidos de materia orgánica, carbonatos, óxidos, oxihidróxidos e hidróxidos de metales (Mamindy-Pajany et al. 2009, Vaca-Escobar 2015). Para el caso de la movilidad, la disponibilidad y/o biodisponibilidad de EPT's, ha sido también ampliamente estudiada mediante diferentes procesos de extracción secuencial y/o fraccionamiento geoquímico (BCR, Tessier, CIEMAT, entre otros). Por otra parte, diferentes estudios han demostrado la alta afinidad que los oxianiones de As poseen por los oxihidróxidos e hidróxidos de hierro (Manning et al. 1998; Dixit y Hering 2003; Giménez et al. 2007; Habuda-Stanic et al. 2008; Muller et al. 2010; Giménez et al. 2010; Liu et al. 2010; Rivera-Hernández y Green-Ruiz 2014); todos los autores mencionaron la preferencia del As^{5+} por ser adsorbido bajo valores de pH de 4 a 7; mientras que el As^{3+} es mayormente retenido en condiciones de pH alcalino (pH= 7 – 10). Al respecto, Bone et al. (2006) y Jung et al. (2009), en sus trabajos sobre el ciclo geoquímico del As y el transporte de As en un acuífero costero de la bahía Waquoit, Massachussets, EUA, reportaron correlaciones positivas significativas entre el contenido de As y Fe en el acuífero; además, concluyeron que el As es un elemento fuertemente ligado al ciclo de óxido-reducción (redox) del Fe. Así mismo, los autores observaron una disminución en la concentración de As disuelto dentro de la bahía respecto a la encontrada en el acuífero; indicando que esto es debido a la presencia de una cortina de hierro, la cual juega un papel importante en la retención y adsorción de As, funcionando como una barrera natural, pues previene la liberación de este metaloide hacia la zona costera de la bahía Waquoit.

Tradicionalmente, el transporte, movilidad y fuente de As, EPT's, nutrientes, carbono y agua dulce hacia los océanos y mares han sido principalmente los ríos y arroyos (escurrimientos superficiales); sin embargo, en la últimas décadas a nivel mundial se ha observado que los flujos subterráneos (DSAS, Descargas Submarinas de Aguas Subterráneas) también juegan un papel importante en el aporte e incremento de la concentración de dichos compuestos (Taniguchi et al. 2002; UNESCO 2004; Moore 2010). En nuestro país, este es un tema que no ha sido muy explotado aún. Al respecto, Hernández-Terrones et al. (2011) estimaron el aporte de nutrientes a través de las DSAS mediante la utilización de la concentración de silicatos y la salinidad como trazadores de agua subterránea y marina, respectivamente. Estos autores, concluyeron que los flujos de nitrógeno y fósforo estimados ($2.4 \text{ ton km}^{-1} \text{ año}^{-1}$ y de $75 \text{ a } 217 \text{ kg km}^{-1} \text{ año}^{-1}$, respectivamente) son similares a los observados en otros casos de estudio, en acuíferos con características kársticas semejantes.

La evaluación de la contaminación del agua por cualquier sustancia tóxica y/o perjudicial es muy importante; dado que el agua es un líquido vital para el desarrollo de la vida de todos los organismos vivos incluido el ser humano; así como para su empleo en una gran variedad de industrias y actividades económicas como la agricultura. El planeta está cubierto por aproximadamente un 70% de agua, donde 97% corresponde al agua oceánica (salada) y solo 3% agua dulce. De esto último, la mayor parte se encuentra confinada en casquetes glaciares en los polos, restando solo una pequeña porción de agua dulce disponible para los seres vivos en ríos, lagos, lagunas y en acuíferos (agua subterránea) (Collazo-Caraballo y Montaña-Xavier 2012). Se entiende por acuífero a la formación geológica la cual almacena diferentes cantidades de agua dulce, en ocasiones suficiente para abastecer las necesidades económicas y diversas actividades del ser humano (Fitts 2002).

Existen diferentes tipos de acuíferos (libre, confinado y semi-confinado) (figura 2), cada uno de los cuales, a su vez están divididos en dos diferentes zonas; las cuales poseen diferentes características. La zona insaturada o zona vadosa, cercana a la superficie, donde las raíces de las plantas aún continúan teniendo actividad; los espacios porosos presentes en esta región, además de la presencia de agua, aún continúan teniendo la presencia de aire (presión atmosférica > presión del agua) (Höhener y Ponsin 2014). Más profundo, en la matriz de un acuífero, está la zona saturada o zona freática que corresponde a la región donde todos los espacios porosos se encuentran totalmente saturados por agua (presión atmosférica < presión hidrostática), y es lo que se conoce como agua subterránea (Collazo-Caraballo y Montaña-Xavier 2012).

Los acuíferos se diferencian uno con respecto al otro dependiendo de tres principales aspectos, el primero aspecto tiene que ver con las características estructurales de las formaciones litológicas de la región, es decir el tipo de formación geológica sobre la que esté asentado el acuífero; así como de la porosidad y permeabilidad del material geológico. De aquí, se pueden describir tres diferentes tipos: (a) aquellos con material bien consolidado (principalmente rocas), denominados acuíferos fracturados, en los cuales la circulación del agua se da a través de las fracturas presentes en las rocas; (b) los acuíferos granulares o con material no consolidado, en los cuales la captación de agua es menor, y la circulación de la misma tiene lugar a través de los espacios creados entre los granos del material; los principales materiales que constituyen este tipo de

acuíferos son las arenas y areniscas, entre otras; y (c) los acuíferos kársticos compuestos principalmente por rocas carbonatadas (dolomias, calizas), las cuales mantienen un alto y constante efecto de dilución ocasionado por la circulación del agua a través de ellas. Por lo anterior, en este tipo de acuíferos se crean grandes huecos y cavernas las cuales tienen la capacidad de transportar el agua subterránea en mayores proporciones y velocidades que los acuíferos granulares y fracturados (Pulido-Bosch 2001; Ojo et al. 2012; Collazo-Caraballo y Montaña-Xavier 2012). Al respecto, es importante aclarar dos términos: 1) porosidad, que se refiere a la cantidad de espacios vacíos presentes en la superficie de un material geológico (sea suelo, rocas, minerales, etc.), la cual normalmente está dada en porcentaje, de un cierto volumen, de espacios vacíos; y 2) permeabilidad, la cual está relacionada a la anterior, con la excepción de que en este caso los poros deben estar interconectados por medio de canales de un lado a otro del material, con lo cual permiten el paso o circulación de fluidos a través de ellos (Fitts 2002).

El segundo aspecto es el grado de presión a la que estas formaciones están sometidas. En primer lugar tenemos a los acuíferos libres, que son cuerpos de agua que presentan un nivel piezométrico (nivel del agua) en contacto con la atmósfera; por lo tanto, se dice que este tipo de acuíferos se encuentran bajo presión atmosférica. Es importante decir que la circulación del agua en este tipo de acuíferos puede tener lugar en cualquier dirección (Pulido-Bosch 2001, Pulido-Bosch 2007). Después están los acuíferos confinados, en los cuales la circulación del agua subterránea tiene lugar solo una dirección (horizontal), debido a la presencia de formaciones geológicas impermeables en la parte superior e inferior del sistema; este tipo de acuíferos se encuentran a tal profundidad en el subsuelo que no tiene contacto con la atmósfera y por ende la presión ejercida en ellos es principalmente de carácter hidrostático (Fitts 2002). Finalmente, llegamos a los acuíferos semi-confinados, los cuales presentan prácticamente las mismas condiciones que los anteriores; con la única diferencia de que la circulación en este tipo de acuíferos puede darse de manera vertical, debido a que en estos tanto la parte superior como el fondo de esta formación no es totalmente impermeable, ver figura 2 (Saether y Caritat 1997; Pulido-Bosch 2007).

El tercer aspecto está relacionado con la composición química de las formaciones litológicas con las cuales el agua entra en contacto desde las zonas de recarga de los acuíferos hasta su descarga. Al respecto, diferentes proporciones de componentes mayoritarios (Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} ,

Na^+ , K^+) y minoritarios (F^- , Br^- , I^- , Sr^{2+} , Fe^{3+} , PO_4^{3-} , etc.) pueden ser disueltos a partir de rocas y minerales presentes en la matriz del acuífero; estos constituyentes pueden incrementar el pH y la concentración de sólidos disueltos totales (TDS, por sus siglas en inglés) del agua subterránea, hasta el punto en que la salinidad de estas aguas es incluso mayor a la salinidad del agua marina; estos procesos son muy lentos y pueden tardar mucho tiempo en alcanzar el equilibrio (Fagundo-Castillo y Gonzales-Hernández 2005). La composición química del agua subterránea, determina la clasificación y/o tipo de agua que se presenta en un acuífero determinado; la clasificación hidroquímica ha sido representada gráficamente mediante la aplicación de diagramas de PIPER, los cuales se basan en graficar los constituyentes aniónicos y catiónicos mayoritarios (en porcentajes relativos) presentes en el agua subterránea (en dos diferentes triángulos). Ejemplo de tipos de agua existen muchos; un agua rica en Cl^- y Na^+ será un agua “clorurada sódica”; en cambio un agua rica en HCO_3^- y Ca^{2+} es considerada un agua “bicarbonatada cálcica” (Barrera-de Calderón 2010).



Figura 2. Representación ilustrativa de la ubicación en el subsuelo de un acuífero libre y confinado (Collazo-Caraballo y Montaña-Xavier 2012).

Por otro lado, existen otro tipo de constituyentes químicos que complementan la composición del agua y que sin embargo pueden alterar la calidad del agua subterránea impidiendo que esta pueda volver a usarse. Estos últimos constituyentes, derivados principalmente de actividades realizadas por el hombre (actividades antropogénicas) sobre o aledaño a planicies de recarga de un

acuífero determinado (agricultura, ganadería, minería, plantas industriales, refinerías de petróleo, etc.), pueden ser los metales pesados y metaloides, agroquímicos, desechos mineros, desechos industriales, incluso desechos domésticos, entre otros (EPA 1991; Harter 2003; Appelo y Postma 2005). Dentro de las grandes extensiones territoriales que un acuífero puede llegar a cubrir están: la zona de recarga, la cual está mayormente ligada a regiones con un alto índice de infiltración, y la zona de descarga, que se localiza en zonas bajas de menor energía, ubicadas principalmente hacia las zonas costeras, donde el agua subterránea sufre una serie de cambios debido a la fuerte interacción que tiene con el agua marina, la cual presenta diferente composición química que el agua dulce. Adyacente a la zona costera, existe otro tipo de acuíferos; los cuales dada su similitud en procesos, condiciones y mezcla de agua dulce y salada a los estuarios superficiales, han sido denominados “estuarios subterráneos” (Moore 1999).

Existe una amplia variedad para definir a la zona costera; sin embargo, Ray (1991) menciona que la zona costera es una región dominada por el intercambio de fluidos tanto de los ríos alledaños como de las corrientes marinas, que esculpen la estructura del ecosistema desde su geomorfología hasta su biodiversidad. Así mismo, se ha definido como la región de interacción y aporte componentes tanto terrígenos como marinos [sedimentos, agua (dulce y salada), contaminantes (metales, nutrientes, hidrocarburos, etc.)], desde el continente hacia el océano y viceversa (Viaroli et al. 2007). Dentro de la zona costera, se localizan las lagunas costeras; las cuales son zonas de baja profundidad separadas del océano por barreras arenosas, pero conectadas al mismo por medio de bocas por donde la circulación de agua oceánica puede tomar lugar, siendo más intensas en las bocas y disminuyendo su velocidad conforme se adentran en la laguna debido a la fricción creada por el fondo de la misma (Herrera-Silveria 2006). El origen de las lagunas costeras, está ligado a procesos y eventos geológicos ocurridos hace miles de años; disminución y elevación (transgresión y regresión) del nivel del mar, así como, erosión y meteorización del material geológico en la línea de costa, dando pie a la formación de barreras arenosas e inundación oceánica de estas regiones (Martin y Landim-Domínguez 1994; Zarate-Castillo 2013). Las lagunas costeras son de suma importancia ecológica debido a que son regiones que sirven de hábitat de crianza, alimentación, refugio, protección y reproducción de una gran variedad de especies de organismos, debido a su riqueza en nutrientes y minerales. Además de todo lo anterior, las lagunas costeras funcionan como grandes filtros naturales, debido a los múltiples

procesos (físicos, químicos y biológicos) que en ellas se llevan a cabo para el atrapamiento de contaminantes en zonas de manglar, sedimentos e incluso dilución de contaminantes en la misma (Aubriot et al. 2005). Es importante señalar que el tiempo de residencia se refiere al tiempo que una molécula de agua tarda en salir del sistema una vez que ha entrado al mismo, el cual puede variar de región a región, dependiendo de la dinámica y velocidad de circulación del agua, desde unos días a incluso años.

Como ya se mencionó, todos los EPT's, incluido el As, son elementos altamente móviles en cada uno de los reservorios ambientales. La distribución, movilidad y toxicidad del As ha sido ampliamente estudiada; sin embargo, para el estado de Sinaloa escasa literatura sobre la presencia de As en diferentes compartimentos ambientales de la región han sido registradas a lo largo de la historia (Bergés-Tiznado et al. 2013, Zavala-Norzagaray et al. 2014, Paez-Osuna et al. 2015, Rivera-Hernández y Green-Ruiz 2016). En este sentido, el objetivo del presente trabajo de investigación fue entender el comportamiento geoquímico y movilidad del As en la porción de la cuenca del acuífero del río Mocorito asociado a la laguna costera Santa María La Reforma, Sinaloa, México. Adicionalmente, aportar información sobre el contenido de As tanto en aguas subterráneas como lagunares; así como matrices de suelos agrícolas y sedimentos lagunares del valle de Culiacán.

2. ANTECEDENTES

Tal como ya se mencionó, el As es un EPT considerado por la ATSDR como el líder de los elementos tóxicos y carcinogénicos. Existe una amplia lista de trabajos enfocados en la evaluación y determinación de los niveles de As en diferentes compartimentos (suelos, aguas, sedimentos y organismos). A continuación, se muestra una recopilación, tanto a nivel internacional como nacional, de estos trabajos.

2.1. Niveles de As presentes en suelos agrícolas

Los suelos son una parte fundamental para todos los seres vivos ya que sobre ellos tiene lugar la vida, desarrollo de nuevas tecnologías, industrias, civilizaciones y sociedades; así como la producción de grandes cantidades de alimentos y materia prima para nuevos productos industrializados. Por esta razón, a nivel mundial, es importante la realización de estudios que determinen y evalúen la concentración de contaminantes, como lo es el As, así como su biodisponibilidad para las plantas de cultivo.

En este sentido, Davenport y Peryea (1991), bajo condiciones experimentales, estudiaron la influencia de dos mezclas de fertilizantes fosfatados (Fosfato Mono Amonio (MAP) y Fosfato Mono Calcio (MCP)) en la lixiviación de plomo (Pb) y As de suelos contaminados con arseniato de plomo. Los autores observaron que la lixiviación de Pb no se vio afectada por ninguna de los tratamientos empleados; en contraste, la cantidad de As lixiviada de suelos contaminados una vez tratados con ambas mezclas se vio incrementada; por lo cual, los autores concluyen que el uso de fertilizantes fosfatados sobre suelos contaminados con arseniato de plomo puede en cierto tiempo ser un factor determinante en la biodisponibilidad de As, así como en el incremento de la contaminación de aguas subterráneas por este metaloide.

México figura como uno de los países con casos de hidroarsenismo crónico regional endémico (HACRE), dado que en él existen sitios con elevadas concentraciones naturales de As. Rosas et al. (1997) en su trabajo sobre concentraciones de As en agua, suelos, leche y forraje en la comarca Lagunera, reportaron para el caso de los suelos agrícolas de la región, la presencia de

concentraciones de As que variaron de 11 a 30 $\mu\text{g g}^{-1}$; las cuales no son consideradas de riesgo para la salud.

Por su parte, Campo (2002), en su trabajo sobre As en agua subterránea afectada por fertilizantes fosfatados en Sao Pablo, Brasil, mencionó que las principales fuentes de As en la zona de estudio son los fertilizantes fosfatados, los cuales contienen diferentes concentraciones de As. Él también indicó que la movilidad del As presente en la región de estudio, incrementó desde la zona superficial (30 cm) hasta el nivel piezométrico (120 cm) del acuífero; en donde se encontraron concentraciones de As que oscilaron desde 0.13 hasta 0.17 mg L^{-1} . En conclusión, el autor observó que este incremento en la movilidad de As es influenciado directamente por la alta concentración de fósforo (P) lábil (518 mg kg^{-1}), así como al alto contenido de arenas en el sistema.

En contraste, Ongley et al. (2007) determinaron concentraciones desde 4 hasta 14700 mg As kg^{-1} en muestras de suelo del municipio de Zimapán en el estado de Hidalgo; atribuyendo esto principalmente a la fuerte influencia de la actividad minera y procesamiento de minerales. Los autores, observaron las más altas concentraciones de este metaloide en los bordes cercanos a los jales y/o desechos mineros, disminuyendo su concentración conforme los sitios de muestreo están más lejos de estos desechos y conforme se incrementa la profundidad en el perfil del suelo.

En México, el comportamiento del As en presencia de fosfato (P) como fertilizantes también ha sido evaluado. Al respecto, Hernández-Ordáz et al. (2013) en su trabajo sobre el comportamiento de As en suelos de la región Lagunera de Coahuila; encontraron concentraciones totales de As (0.64 – 1.23 mg kg^{-1}) en suelos superficiales (30 cm) que no superan los valores guías establecidos por las normas oficiales nacionales (22 mg As kg^{-1}) e internacionales (20 mg As kg^{-1}), y por lo tanto no representan un riesgo para la salud. Sin embargo, estos autores observaron que al adicionar P como fertilizante en los campos de cultivo, la concentración de As se vio incrementada (662%); indicando que esto es debido al intercambio y/o competencia por los sitios activos de los suelos entre los átomos de As y P.

En Sri Lanka, Jayasumana et al. (2015) evaluaron diferentes fertilizantes fosfatados como fuentes potenciales de As en una región con altos índices de enfermedades crónicas del riñón; observando que de las 226 muestras de fertilizantes colectadas y disponibles para los granjeros de la región, casi todas resultaron estar contaminadas con As. La más alta concentración (37.86 mg As kg⁻¹) fue encontrada en el triple súper fosfato (TSP); seguido de rocas fosfatadas obtenidas de una mina a cielo abierto de la región de la provincia norte central del Sri Lanka con una máxima concentración de 21.81 mg As kg⁻¹, los compuestos orgánicos fueron los que presentaron menor contaminación por As con concentraciones que oscilaron desde no detectables hasta 1.34 mg As kg⁻¹. Con estos resultados, los autores sugirieron a los fertilizantes fosfatados, así como los compuestos orgánicos empleados como abonos en campos de cultivo, como las principales fuentes de As en esta región de Sri Lanka y hacen un llamado a los granjeros a minimizar el empleo de este tipo de sustancias en sus campos de cultivos con la finalidad de evitar contaminación de suelos y aguas subterráneas con este elemento tóxico y con ello prevenir más daños a la salud pública.

2.2. Niveles de As presentes en aguas Subterráneas.

El estudio de la contaminación de As en agua subterránea, ha tomado gran interés en los últimos años; esto debido al conocimiento de la toxicidad que este elemento representa para todos los organismos vivos, incluido el ser humano. Siendo el agua de consumo una de las principales vías de ingesta de este metaloide. Un gran número de países han sido registrados por poseer agua subterránea con altos contenidos de As (Smedley y Kinniburgh 2002; Litter et al. 2008). Das et al. (1996) en su trabajo sobre la evaluación de los niveles de As en agua subterránea de seis distritos del este de Bengal, India; encontraron que más de 800,000 personas toman agua contaminada con As en 312 villas de la región, de las cuales al menos 175,000 han presentado síntomas de HACRE y/o lesiones en la piel. La concentración máxima de As reportada por los autores fue de 2.6 mg L⁻¹; explicando que esta elevada concentración de As puede ser de origen geológico, producto de la descomposición de arsenopirita (FeAsS) a sulfato ferroso (FeSO₄), sulfato férrico [Fe₂(SO₄)₃] y ácido sulfúrico (H₂SO₄) y de esta manera el As presente en la arsenopirita puede ser liberado al ambiente.

México no está exento de poseer aguas subterráneas contaminadas con As, de hecho Armienta et al. (1997) detectaron en el valle de Zimapán, Hidalgo sitios con hasta $1.097 \text{ mg As L}^{-1}$, producto en primer lugar de la descomposición y/u oxidación de minerales con altos contenidos de As (arsenopirita); sin embargo, los autores también identificaron otras dos fuentes de este metaloide que podrían estar contaminando los pozos poco profundos de la región, las cuales son los (1) lixiviados de residuos mineros que con el paso del tiempo fueron acumulándose y (2) la percolación de los gases de los altos hornos, los cuales poseen cierto contenido de As y que se depositaron en los suelos.

Por su parte, Wyatt et al. (1998) en su trabajo sobre la contaminación por metales pesados en el suministro de agua del noroeste de México, observaron que casi el 50% de las muestras analizadas excedieron el límite máximo para Pb establecido por la EPA (0.015 mg L^{-1}); mientras que para el As solo 8.92% superaron el límite que en aquel entonces permanecía en 0.050 mg L^{-1} . Las concentraciones de As en varios sitios del noroeste del país oscilaron desde 0.002 hasta 0.305 mg L^{-1} ; específicamente, en Hermosillo, se encontraron valores de 0.117, 0.305 y 0.137 mg L^{-1} ; en Caborca, el valor máximo determinado fue de 0.126 mg L^{-1} y en Magdalena de 0.117 mg L^{-1} ; los cuales superaron por varios órdenes de magnitud el valor guía, siendo estos sitios de interés para continuar con el monitoreo de este metaloide altamente tóxico.

Resultados similares fueron registrados por Carrillo-Chávez et al. (2000) en tres sitios (San Antonio-El Triunfo, Carrizal y los Planes) de la parte sur de Baja California. En este trabajo, los autores encontraron una concentración de As que osciló desde 0.002 hasta 0.410 mg L^{-1} ; observando que las más altas concentraciones de este metaloide se localizaron cercanas al área de mineralización (San Antonio), disminuyendo conforme los sitios de muestreo se alejaron de esta área (La Paz, Los Planes y Saltos). Así mismo, indicaron una variación estacional en el contenido de As a lo largo de todos los sitios muestreados; observando al inicio de la época de lluvias un fuerte proceso de lixiviación que incrementó la concentración de As cerca de la fuente de este metaloides (pila de desecho minero con As), mientras que en la parte máxima de la época de lluvias un proceso de dilución se vio reflejado con la disminución de la concentración de As dentro del acuífero conforme se alejó de la fuente.

Por su parte, Kouras et al. (2007) evaluaron la distribución de As y la calidad, en términos de consumo humano, del agua subterránea del área de Chalkidiki, Grecia; observando que cerca del 65% de las muestras analizadas para As presentaron una concentración mucho mayor a lo establecido (0.010 mg L^{-1}) por la Organización Mundial de la Salud (WHO, por sus siglas en inglés), alcanzado concentraciones de hasta 1.8 mg As L^{-1} . En conclusión, Kouras y colaboradores mencionaron que el agua subterránea que presentó elevadas concentraciones de As es de origen geotermal con temperaturas que oscilaron de $33 - 42 \text{ }^\circ\text{C}$; así mismo, indicaron que la concentración de As en estos sitios presentaron buenas correlaciones con potasio, boro, bicarbonato, sodio, manganeso y hierro, lo cual puede reflejar un mismo origen para todos los elementos.

En Croacia, un área de pozos que abastecen de agua a cerca de 120,000 habitantes fue muestreada durante una década. Al finalizar el estudio, Romić et al. (2011) no observaron diferencias significativas en la concentración de As a lo largo de todos los años de muestreo; sin embargo, observaron que las más altas concentraciones de As se presentaron en los pozos más profundos ($> 50 \text{ m}$, $205 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$), mientras que en los pozos someros ($< 50 \text{ m}$) presentaron concentraciones de hasta $27 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$. Para finalizar, los autores hacen referencia a dos estudios previos realizados en la misma región de Croacia, donde se identificó a la exposición crónica por As en agua de consumo como la principal causa de daños a la salud de cerca del 3% de la población.

Por otra parte, Keshavarzi et al. (2012), al observar síntomas de intoxicación por As en habitantes de villas de Muteh en Isfahan, Iran, se propusieron evaluar la concentración de este metaloide en diferentes partes de su ciclo biogeoquímico (rocas, agua subterránea, suelo, plantas, cabello de ganado y madera y cabello de humano). Para el caso específico del agua subterránea, los autores revelaron una amplio rango de variación en la concentración de As ($7 - 1.061 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$); la mayoría de las cuales sobre pasan lo establecido por la WHO, poniendo en riesgo, por el consumo de agua contaminada, a toda la población aledaña a estos sitios con altos niveles de As. En conclusión, se menciona que la presencia de altas concentraciones de As es debido a la descomposición de minerales como oropimente (As_2S_3), realgar (As_2S_2) y arsenopirita (FeAsS) en las plantas de procesamiento de oro.

En África, los estudios existentes sobre As no superan los 100 artículos, en algunos de los cuales se ha mostrado que las concentraciones de este elemento en aguas subterráneas del continente tienen un amplio rango de oscilación (desde 0.02 hasta 1760 $\mu\text{g L}^{-1}$); observando que estas altas concentraciones son principalmente relacionadas con la presencia de óxidos de Fe, minerales sulfurados tales como pirita, arsenopirita y calcopirita, así como rocas volcánicas y actividad de aguas geotermales (Ghislain-Ahoulé et al. 2015).

2.3. Niveles de As presentes en aguas estuarinas y/o marinas

En el agua marina, normalmente los niveles de As varían entre 0.001 y 0.005 mg L^{-1} (Ferguson y Gavis 1972; Fowler et al. 2015). La distribución espacial de diferentes metales pesados y As fue estudiada por Chang-You y Xiu-Lin (2007) y Wei et al. (2008) en el mar de Bohai, China; donde se observaron concentraciones de As disuelto (1.5 y 1.26 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente) muy por debajo de los estándares chinos de calidad del agua de mar (20 $\mu\text{g L}^{-1}$). La distribución vertical de este metaloide no mostró diferencias significativas entre la capa de fondo y la superficial en la región de estudio. Respecto a sus resultados, Chang-You y Xin-Lin concluyeron que la entrada de contaminantes al mar Bohai puede deberse a los arrastres terrígenos; así como a la dinámica del mismo mar y a los procesos bioquímicos, los cuales permiten la liberación de As desde los sedimentos del fondo hacia la columna de agua.

Ren et al. (2010), en su trabajo sobre el comportamiento de As inorgánico en el mar Amarillo y en el mar del este de China; observaron que las concentraciones de As, en estos sitios, son comparables con otros trabajos realizados en otras zonas costeras alrededor del mundo. Anualmente, los valores de As disuelto variaron en el 2002 desde 0.61 a 1.58 ($\mu\text{g L}^{-1}$); mientras que para el 2003, los valores fueron de 0.67 hasta 1.82 ($\mu\text{g L}^{-1}$); estadísticamente, se observó que los valores del 2003 fueron significativamente menores que los del año 2002. Los autores atribuyen este hecho a una fuerte entrada de agua del río Kuroshio y una disminución del agua dulce del río Changjiang en la sección de la isla Ryukyu. Sin embargo, las concentraciones más altas de As disuelto en ambos sitios de muestreo (mar amarillo y mar del este Chino), para ambos años de estudio, se presentaron cercanas al estuario Changjiang y en las aguas del fondo cercanas a la costa; atribuido nuevamente a la entrada de agua de los río Kuroshio y Changjiang.

En México, Birkle et al. (2010), en su trabajo sobre los mecanismos de enriquecimiento de As en reservorios de fluidos geotermales y petroleros, observaron en primer lugar para los fluidos geotermales, concentraciones de As que oscilaron desde 1 hasta 100 mg L⁻¹; mientras que para los reservorios petroleros la concentración de As no superó los 2 mg L⁻¹. Los autores concluyen que la temperatura del agua de cada uno de los reservorios es un factor importante que limita la liberación y por ende acumulación de As en los diferentes medios. Por un lado, fluidos geotermales con temperaturas > 280 °C propician una mayor interacción y lixiviación de rocas volcánicas con altos contenidos de este metaloide. Mientras que en los reservorios petroleros que presentaron una temperatura no superior a los 170 °C, este proceso de interacción se vio disminuido.

Por otra parte, Jonathan et al. (2011) evaluaron la concentración de metales en agua y sedimentos de varias playas turísticas de Acapulco; donde observaron que la alta acumulación de metales pesados está asociada principalmente con la alta actividad turística, la cual incluye modernas construcciones hoteleras y el uso de productos comerciales disponibles para los turistas; sin embargo, para el caso del As, una máxima concentración de casi 24 µg As L⁻¹ fue observada indicando que esto puede ser debido también a otros afluentes de la región que traen lixiviados y este tipo de metaloides disueltos para ser descargados hacia las playas de Acapulco. En conclusión, los autores hacen hincapié en la necesidad de organizar la distribución de las construcciones, así como la congestión turística para evitar el enriquecimiento de este tipo de elementos tóxicos en aguas de las playas turísticas de Acapulco.

Resultados similares fueron encontrados por Zhao et al. (2013) en su trabajo sobre la variación estacional de diferentes metales en agua de mar, sedimentos y almejas en China. El promedio de concentración de As reportado por estos autores fue de 1.02 µg L⁻¹, con una máxima concentración en verano (1.20 µg L⁻¹) y la más baja en primavera (0.77 µg L⁻¹); en este sentido, los autores mencionan que la máxima concentración en verano puede ser debido a un incremento en la tasa de acumulación de metales producto de la temperatura y baja salinidad del agua (probable efecto de dilución por precipitaciones en verano); así mismo, al incremento del flujo de agua y sustancias tóxicas desde plantas de tratamiento de aguas residuales e industriales.

Por su parte, Aly et al. (2013), en un ambiente estuarino, encontraron una contaminación de agua, sedimento y biota del puerto Poole en el Reino Unido. En el caso específico del agua, la concentración de As varió desde 29.6 hasta 212.8 $\mu\text{g L}^{-1}$, en el lago Wych y en el refugio de pescadores, respectivamente; los cuales exceden los estándares europeos de calidad (20 $\mu\text{g L}^{-1}$); los autores atribuyen las altas concentraciones de metales a la gran actividad industrial, portuaria, agrícola y urbana que existe dentro y aledaño al puerto de Poole. Para el caso del As, se menciona que las elevadas concentraciones pueden estar asociadas más que a la entrada de contaminantes por los escurrimientos superficiales, a la intensa actividad portuaria incluidos buques con pinturas arsenicales, así como los flujos de As en aguas de desecho de plataformas petroleras, derrames de petróleo y fugas de depósitos de aceite subterráneos.

Altas concentraciones de As (150 a 780 $\mu\text{g L}^{-1}$) incluso superiores a los criterios de calidad del agua para la salud humana en términos de consumo de peces de la Agencia de Protección ambiental de Estados Unidos (USEPA, por sus siglas en inglés; 0.0175 $\mu\text{g L}^{-1}$) fueron observadas por Villanueva-Estrada et al. (2013) en su trabajo sobre la evaluación de la concentración As en manantiales calientes de Bahía Concepción en la Península de Baja California. Los autores coinciden con otros trabajos de investigación en la misma región, y concluyen que la intensa actividad hidrotermal que ocurrió en el pasado; así como la abundancia de depósitos de Mn junto con la prevalencia de rocas volcánicas andesíticas son las principales fuentes de As en el ambiente de la región de bahía Concepción.

2.4. Niveles de As presentes en sedimentos estuarinos

En promedio, los niveles naturales de As en sedimentos superficiales no contaminados oscilan entre los 5 y 10 $\mu\text{g g}^{-1}$ (Litter et al. 2008). En México, estudios sobre el contenido de metales pesados y As también han sido llevados a cabo. Al respecto, Shumilin et al. (2001) sobre la concentración de As, antimonio, selenio y otros elementos traza en sedimentos de la laguna de la Paz, Baja California; observaron una concentración promedio de 11 $\mu\text{g As g}^{-1}$ con una mínima de 0.83 $\mu\text{g As g}^{-1}$ y una máxima de 44.4 $\mu\text{g As g}^{-1}$. En este sentido, los autores mencionaron que la alta concentración de As es principalmente debido a la presencia de rocas fosfatadas las cuales presentan altos contenidos principalmente de As y Cadmio.

Bellucci et al. 2002, en su trabajo sobre la distribución de metales pesados en sedimentos de la laguna de Venecia, observaron mayores concentraciones de As en la zona industrial ($132 \mu\text{g g}^{-1}$), que en la zona de la laguna ($25 \mu\text{g g}^{-1}$); indicando que esto es debido a la presencia de decenas de fábricas de metales y químicos que han operado por muchos años en la región. En conclusión, los autores mencionan que la gran variación en las concentraciones no es ocasionada por la diferencia en el tamaño de grano, composición mineralogía y/o contenido de carbono orgánico; si no a la presencia obvia de los grandes complejos industriales, donde incluso los sedimentos ya almacenados en el fondo pueden re-suspenderse y movilizar este y otros elementos debido a eventos como el dragado y el tráfico de embarcaciones.

Por su parte, Mirlean et al. (2003) indicó a la fosforita pura y a los fertilizantes originados en la industria de fertilizantes de la región como la principal fuente de As y otros elementos hacia los sedimentos y agua estuarina de la laguna de Patos en Brasil. En este trabajo, los autores reportaron concentraciones de As por arriba de los $50 \mu\text{g g}^{-1}$, del cual cerca del 80% puede ser disponible para todos los organismos vivos.

Bloundi et al. (2009) observaron en su trabajo sobre la contaminación de metales pesados en sedimentos lagunares de Nador, Marruecos, una distribución de As de sitios no contaminados a sitios muy contaminados. La mínima concentración de este metaloide observada por los autores fue $4 \mu\text{g g}^{-1}$; mientras que la máxima concentración alcanzó los $76 \mu\text{g As g}^{-1}$. Los autores atribuyen esta diferencia de concentraciones a la cercanía de los sitios más contaminados con la presencia de actividad industrial (principalmente minería); así como a la descarga no autorizada de desechos no tratados.

Wang et al. (2010) demostraron que la intensa actividad industrial y urbana ha sido la principal fuentes de contaminantes al medio acumulándose en los sedimentos de la región de Guangshou del río Pearl, en el sudeste de China. La concentración de As en sedimentos superficiales del área de estudio osciló desde 16.7 a $33.4 \mu\text{g g}^{-1}$, con un promedio que alcanzó los $24.6 \mu\text{g g}^{-1}$; los cuales fueron superiores al Nivel de Efecto Probable (PEL, por sus siglas en inglés; $17 \mu\text{g g}^{-1}$); es

decir, que el As presente en los sedimentos estudiados muy probablemente puede provocar un efecto nocivo en los organismos del medio.

Por otro lado, Leal-Acosta et al. (2010) en su trabajo sobre la evaluación de la contaminación de As y Hg en sedimentos de manantiales geotermales, laguna de mangle y Ensenada Santispac en Bahía Concepción, Baja California, observaron altos niveles de concentración de As ($111 \mu\text{g As g}^{-1}$), en zonas aledañas a los manantiales geotermales; la cual se vio disminuida abruptamente desde los manantiales hasta la pequeña laguna de mangle adyacente a la bahía Concepción, donde los niveles de As alcanzaron su nivel base (0.7 a $2.6 \mu\text{g As g}^{-1}$). En conclusión, los autores mencionan que este incremento en la concentración de As es producto de la intensa actividad geotermal que tiene lugar cerca de la bahía Concepción.

Por otra parte, Wang et al. (2012), en su trabajo sobre el contenido, fraccionamiento y evaluación de riesgo ecológico del As en los sedimentos superficiales de la laguna Nansi, China, observaron que el contenido de As fue altamente asociado a los óxidos de Fe, seguidos de la fracción residual. La concentración promedio de As fue de $13.45 \mu\text{g g}^{-1}$ con una máxima de $21.75 \mu\text{g g}^{-1}$ y una mínima de $8.27 \mu\text{g g}^{-1}$. Con base en lo anterior, los autores concluyeron que el contenido de As presente en los sedimentos del área de estudio podría llegar a tener un efecto nocivo en los organismos; dado que los niveles de As superaron el Nivel Umbral de efecto (TEL, por sus siglas en inglés), pero están por debajo del PEL.

Zan et al. (2014) evaluaron la contaminación y fraccionamiento geoquímico del As en trece lagos de China, siete en la planicie del este y seis en la Ecoregion Yungui. En términos generales, los autores indicaron que las concentraciones totales de As fueron mayores en la Ecoregion Yungui que en los lagos de la planicie del este; atribuido en primer lugar a la actividad antropogénicas de la región del este y en segundo a la naturaleza geogénica del As en la Ecoregión. En conclusión, se indicó que los sedimentos superficiales de todos los lagos presentan un grado de contaminación de bajo a moderado y de no a moderadamente contaminado.

En Sinaloa, Rendón-Martínez (2015) en su trabajo sobre el contenido de materia orgánica, N, P y As en sedimentos superficiales del estero de Urías, Mazatlán; encontró valores de As desde 9

hasta $41.2 \mu\text{g As g}^{-1}$, observando las concentraciones más altas (promedio de $39.9 \mu\text{g As g}^{-1}$) en los sitios localizados muy cercanos a las industrias presentes aledaños al estero (termoeléctrica, industria harinera, astilleros y muelles). Sin embargo, el autor también menciona una probable fuente natural originada y aportada por escurrimiento superficial que desemboca en el sistema Urías.

3. ÁREA DE ESTUDIO

El presente trabajo de investigación tuvo lugar en un sitio localizado en la parte norte-central del estado de Sinaloa, México, integrado por: (1) la porción costera del acuífero del río Mocorito (ARM), y (2) laguna costera Santa María La Reforma (SAMARE) (figura 3); dentro del área conocida como “valle de Culiacán”, la cual es considerada como una de las más importantes regiones agrícolas de México, motivo por el cual se ha ganado el nombre de “corazón agrícola de México”. Es importante destacar que en promedio la precipitación anual en el estado de Sinaloa para el 2013 y 2014, fueron muy similares, 846.7 y 876.1 mm, respectivamente. Sin embargo, durante los meses de campañas de muestreo, variaciones considerables en los niveles de precipitaciones fueron observadas: secas (0.2 mm) y lluvias (169.4 mm) de 2013; secas (2.4 mm), lluvias (241 mm) y post-lluvias (1.8 mm) del año 2014 (CONAGUA 2015).

3.1. Acuífero costero del río Mocorito (ARM). Es un acuífero libre compuesto de sedimentos fluviales y aluviales que descansan sobre un cuerpo de conglomerados de baja permeabilidad y que, a su vez suprayacen a materiales de origen volcánico, derivados de rocas ígneas ácidas que afloran en la Sierra Madre Occidental, donde existen yacimientos de Au, Ag, Cu, Pb y Fe (Anónimo 1978); así como Gersdorffita (NiAsS), Maucherita (Ni₁₁As₈) y Nicolita (NiAs) en la zona de recarga del ARM (Krieger y Hagner 1943). El ARM posee una extensión territorial de 1,180 km², entre los paralelos 24° 56'17.0" y 25° 47'26.2" Norte y los meridianos 107° 38' 06.8" y 108° 23' 34.5" Oeste; se encuentra ubicado dentro del área hidrogeológica y distrito de riego número 10 del río Mocorito e incluye la porción central-norte de la laguna costera SAMARE (SARH 1985; Diario Oficial de la Federación 2009) (figura 3). De acuerdo con el sistema de clasificación climática de Köppen, modificado por García (1964), la zona de estudio presenta el tipo de clima BW(h')W(e'), traducándose a un clima cálido, muy seco, con un registro temperatura media anual sobre 22° C y media del mes más frío de 18° C, presenta lluvias en verano. Durante las campañas de muestreo, la temperatura promedio de la zona de estudio varió de 23.5 a 29.7 para el año 2013 y de 20.6 a 29.3 en el año 2014. En términos hidrológicos y geológicos, el ARM presenta un nivel de recarga anual proveniente de la sierra madre occidental de aproximadamente 100 x 10⁶ m³ año⁻¹, alimentado en su mayoría por agua de la cuenca del río Mocorito; el cual nace sierra arriba 7 km al noroeste del poblado El Terrero, en el cerro San

Pedro (1950 m.s.n.m.) con una pendiente baja (1.77%) y dirección preferencial desde el noreste al suroeste, recorre 180 km a través de los municipios de Salvador Alvarado, Angostura, Guasave, Badiraguato y en su mayor parte Mocorito, hasta su desembocadura en la laguna SAMARE (INEGI 1995). El ARM presenta agua de tipo cálcico-sódico-bicarbonatada (Ca-Na-HCO_3^{-1}) (García 2007; Diario Oficial de la Federación 2009).

Sinaloa, y principalmente el valle de Culiacán, figuran como una de las primordiales regiones de producción agrícola para consumo, tanto nacional como internacional. En Sinaloa, se ha logrado la siembra de 1'245,638 ha de tierras agrícolas, de las cuales 49% son de riego, 50% de temporal y un 10% de riego y temporal; solo en el valle de Culiacán, se cuenta con 333 000 ha de tierras de cultivo agrícola, de las cuales, 217 000 están altamente mecanizadas y tecnificadas (Karam-Quíñonez 2002). Algunos de los cultivos más producidos en la región son los granos y hortalizas, tales como: maíz, frijol, trigo, tomate, chile y pepino (INIFAP 2000; Páez-Osuna et al. 2007; García-Gutiérrez y Rodríguez-Meza 2012); algunos de los cuales han sido identificados por ser cultivos con grandes requerimientos de agroquímicos (fertilizantes, herbicidas y plaguicidas), tanto para su desarrollo como su conservación y control de plagas y malezas (Diario Oficial de la Federación 1999). Información encaminada a esclarecer cuáles y qué cantidades de agroquímicos se emplean en las tierras agrícolas de Sinaloa, no es un trabajo sencillo; al respecto, Leyva-Morales et al. (2014) en su trabajo sobre el uso de plaguicidas en un valle agrícola tecnificado en el noroeste de México, reportaron una larga lista de plaguicidas y productos activos (118) empleados en las diferentes regiones de cultivo del estado de Sinaloa, de acuerdo a la bitácora de aplicación de cada campo y a la revisión de inventarios de envases vacíos. Así mismo, Meza-Ponce y Angulo-Santos (2008) y García-Gutiérrez y Rodríguez-Meza (2012), en sus trabajos sobre la producción de maíz blanco en la zona centro de Sinaloa y sobre la problemática y riesgo ambiental para el uso de plaguicidas en el estado de Sinaloa, respectivamente, mencionaron que los agroquímicos mayormente usados en el estado de Sinaloa, incluido el valle de Culiacán, son los fertilizantes (Fosfato monoamónico [MAP], fosfato diamónico [DAP], amoníaco anhidro, urea, sulfato de potasio y cloruro de potasio), herbicidas (paraquat y glifosato), plaguicidas (organofosforados: paratión metílico, metamidofos, malatión) y fungicidas (mancozeb y clorotalonil). Con base en lo anterior, se observó en las fichas técnicas de internet de cada uno de estos productos que todos son agroquímicos que no presentan contenido de As. Sin embargo, la

acumulación de EPT's, como el As en suelos agrícolas alrededor del mundo ha sido bien documentada debido al uso de agroquímicos fosfatados (fertilizantes, principalmente) (Campo 2002; Ongley et al. 2007; Hernández-Ordáz et al. 2013; Jayasumana et al. 2015). Actualmente, no existe literatura encaminada a la evaluación del contenido total de EPT's y As en los suelos agrícolas de la porción costera del ARM. En términos generales, los suelos son sistemas naturales abiertos y complejos, posicionados en la parte superficial de la corteza terrestre la cual está constituida tanto por elementos sólidos (residuos de plantas y animales, minerales), líquidos (agua) y aire. Los suelos son depósitos idóneos para la acumulación de agua y nutrientes para el desarrollo de una gran variedad de plantas. La formación de este tipo de sistemas depende de las condiciones climáticas y biológicas de cada una de las regiones en donde estos se desarrollen, existen diferentes clasificaciones para los suelos, las cuales dependen del tipo de componentes y propiedades que estén presentes en cada uno, tales como: textura, estructura, color, humedad, contenido de materia orgánica, por mencionar algunas (MAyDR 2002). Con base en la carta geoquímica del servicio geológico mexicano (anexo 1), en la que se determinó la concentración de As en sedimentos de arroyos en los alrededores y serranía del área donde se llevó a cabo la colecta de muestras de suelos para el presente trabajo de investigación, reportaron concentraciones de hasta $12.33 \mu\text{g g}^{-1}$ en la cercanía de la porción costera del ARM y $30.49 \mu\text{g g}^{-1}$ hacia la cercanía del poblado de Guamúchil y al norte de la presa Eustaquio Buelna.

3.2. Laguna Costera Santa María La Reforma (SAMARE). Está localizada a 60 km de la ciudad de Culiacán, en la parte occidental del litoral mexicano perteneciente al estado de Sinaloa (entre los paralelos $24^{\circ} 43' 00''$ y $25^{\circ} 15' 00''$ de latitud norte y los meridianos $107^{\circ} 55' 00''$ y $108^{\circ} 26' 00''$ de longitud oeste), en la costa este del Golfo de California (Contreras 1985). Según Lankford (1977), SAMARE se clasifica como una laguna de tipo III-A que corresponde al de plataforma interna de barrera, con depresiones inundadas en los márgenes internos del borde continental rodeando superficies terrígenas en los márgenes internos y protegidos del mar por barreras arenosas ocasionadas por las corrientes y el oleaje. La laguna se separa del Golfo de California mediante la isla Altamura y se comunica con éste a través de dos bocas principales: Yameto y Perihuate. De acuerdo con Serrano y Ramírez-Félix (2003), la máxima velocidad de la corriente se registró en la boca Perihuate (1.8 m s^{-1}), mientras que en la boca Yameto la velocidad no supera los 1.2 m s^{-1} ; por otra parte, en las bahías y ensenadas interiores de la laguna la

velocidad máxima no excede los 0.2 m s^{-1} , encontrando velocidades menor en el margen izquierda de la isla Talchichilte y cercanas a la Reforma.

SAMARE, posee una extensión superficial de 53,140 ha y se divide en cinco comunidades (Dautillos, Yametos, La Reforma, Costa Azul y Playa Colorada), en las cuales la pesca es la principal actividad económica (Arreola-Lizárraga et al. 2009). Debido a su alta biodiversidad, Playa Colorada, es considerada como un sitio RAMSAR debido a que es una zona de refugio, reproducción y crianza para una gran diversidad de flora y fauna (Conservación Internacional 2003). La contaminación de las aguas y sedimentos de Playa Colorada-SAMARE esta principalmente influenciada por la intensa actividad agrícola que se desarrolla aledaña a la zona (Lyle-Fritch 2003). Al respecto, poca literatura ha sido publicada acerca de los niveles de contaminantes tóxicos en agua y sedimentos del sistema lagunar SAMARE.



Figura 3.- Ubicación geográfica del acuífero del río Mocorito (ARM) (A) y el sistema lagunar Santa María La Reforma (SAMARE) (B).

4. HIPÓTESIS.

1. La acumulación de As en suelos agrícolas del valle agrícola de Culiacán, será comparable con los valores registrados en estudios previos realizados en diferentes suelos agrícolas alrededor del mundo, dado que Sinaloa es uno de los principales productores agrícolas y consumidores de agroquímicos en México.

2. Debido a los procesos que influyen en la conectividad entre los diferentes compartimentos ambientales:

a) La concentración de As en agua subterránea de la porción costera del acuífero del río Mocorito, será un reflejo de la concentración de As, factible de ser lixiviada, presente en los suelos suprayacentes a cada uno de los sitios de muestreo.

b) Las escorrentías superficiales y las descargas subterráneas, así como las descargas agrícolas, aportarán As hacia la zona costera adyacente, la cual se verá reflejada tanto en el agua marina superficial como en los sedimentos estuarinos de SAMARE.

3. La concentración de As en los compartimentos será mayor en época de lluvias que en secas, dado que en temporada de lluvias se incrementa el flujo de agua y de contaminantes.

5. OBJETIVOS

5.1. OBJETIVO GENERAL

Entender el comportamiento geoquímico y dinámico del arsénico en muestras de agua, suelos y sedimentos provenientes de la porción costera del acuífero del río Mocorito asociado a la laguna costera Santa María La Reforma.

5.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.

- Conocer las propiedades físicas (tamaño de grano) y químicas (contenido de COT y CO_3^{2-}); así como la mineralogía de suelos agrícolas de la región, asociados al acuífero costero del río Mocorito.
- Cuantificar el contenido de Fe, Mn y As por digestión en mezcla ácida y fraccionamiento geoquímico de suelos agrícolas asociados a la porción costera del acuífero del río Mocorito.
- Determinar la composición química en términos de iones mayoritarios y caracterización hidroquímica del agua subterránea de la porción costera del acuífero del río Mocorito.
- Determinar la concentración de As total en muestras de agua subterránea de la porción costera del acuífero del río Mocorito.
- Determinar la concentración de As total en muestras de agua provenientes de la laguna costera Santa María La Reforma.
- Conocer las propiedades físicas (tamaño de grano) y químicas (contenido de COT y CO_3^{2-}) de los sedimentos estuarinos; así como la mineralogía de los sedimentos estuarinos.

- Cuantificar el contenido de Fe, Mn y As por digestión de mezcla ácida y fraccionamiento geoquímico de sedimentos lagunares provenientes de la laguna costera Santa María La Reforma.
- Integrar la información obtenida a partir de los registros de parámetros auxiliares (salinidad, conductividad, pH, ORP, Temperatura, Al, Fe y Mn), en todas las muestras de aguas (subterránea y lagunar).
- Integrar la información obtenida de tamaño de grano, COT, CO_3^{2-} , mineralogía, Fe y Mn en muestras de suelos y sedimentos.

6. METODOLOGÍA.

6.1 Muestreo

La estrategia de muestreo seguida en el presente estudio, estuvo ligada a los ciclos agrícolas de la región; así como a las diferentes épocas climáticas de los años 2013 (lluvias y secas), 2014 (lluvias, secas y post-lluvias). En este sentido, cinco campañas de muestreo fueron realizadas en un periodo de 2 años. El número de muestras y sitios de muestreo para cada una de las cinco campañas está mostrado en el anexo 2. Mediante un equipo de sistema de posición geográfica (GPS), se intentó tomar en cada campaña muestras de los mismos sitios; sin embargo, en ocasiones las condiciones climáticas o de marea no permitieron que esto fuera posible, por ello en algunas campañas existen algunos huecos y/o falta de muestras para algunos sitios. En el caso específico de suelos agrícolas y sedimentos lagunares, 10 y 34 muestras, respectivamente, fueron colectadas una sola vez durante secas de 2013 (figura 4). Del mismo modo y a la par del muestreo de aguas subterráneas, muestras para análisis hidroquímico de iones mayoritarios fueron también recolectadas durante las campañas 1 y 2 (2013). Todos los sitios de muestreo de pozos en la porción costera del ARM, fueron seleccionados con ayuda de una red de pozos de la Junta Municipal de Agua Potable y Alcantarillado del Municipio de Mocorito (JMAPAM); así como personal de la Comisión Nacional de Agua (CONAGUA), Distrito de Riego N°10 Guamúchil, Sinaloa. En su mayoría, las muestras de agua subterránea del ARM fueron obtenidas mediante el uso de un muestreador Bailer, el resto fueron colectadas directamente con bomba. En lo que respecta a los suelos agrícolas, las muestras fueron colectadas de campos agrícolas aledaños a los pozos de agua, directamente con el uso de una pala de madera y colocada en bolsas herméticas Zip-lock.

Por otra parte, dentro de la laguna costera SAMARE, todas las muestras tanto de agua como sedimentos, fueron colectadas a bordo de una embarcación con motor fuera de borda. De las muestras de agua lagunar, dos porciones para cada sitio de muestreo fueron colectadas manualmente en frascos de polietileno de alta densidad (60 mL) [previamente lavados con HCl (6N) y HNO₃ (6N)], con el propósito de cuantificar el contenido de As en la fracción disuelta y particulada. Por otro lado, los sedimentos fueron colectados mediante el uso de una draga tipo Van Veen y con el uso de una pala de madera, cuidando que la muestra fuera tomada del material

que no estaba en contacto con el metal de la draga, los sedimentos también fueron colocados en bolsas herméticas (Zip-lock). Todas las muestras fueron transportadas en hieleras (una para aguas y otra para suelos y sedimentos) hasta el laboratorio y almacenadas a 4 °C durante el trabajo de campo, hasta su respectivo análisis. Parámetros auxiliares [pH, temperatura (°T), oxígeno disuelto (OD), sólidos totales disueltos (TDS, por sus siglas en inglés), salinidad, conductividad, Potencial Oxido Reducción (POR), turbidez], fueron registrados en cada sitio de muestreo durante cada campaña de muestreo, con la ayuda de una sonda multiparamétrica Horiba U-54.

La información relacionada a la hidrodinámica lagunar fue tomada de Serrano y Ramírez-Félix (2003). Durante todas las etapas de muestreo, almacenamiento y análisis del material recolectado (aguas, sedimento y suelo), se emplearon protocolos de limpieza previamente establecidos para análisis de diferentes tipos de contaminantes (Flegal et al. 1991; Ndung'u et al. 2003).

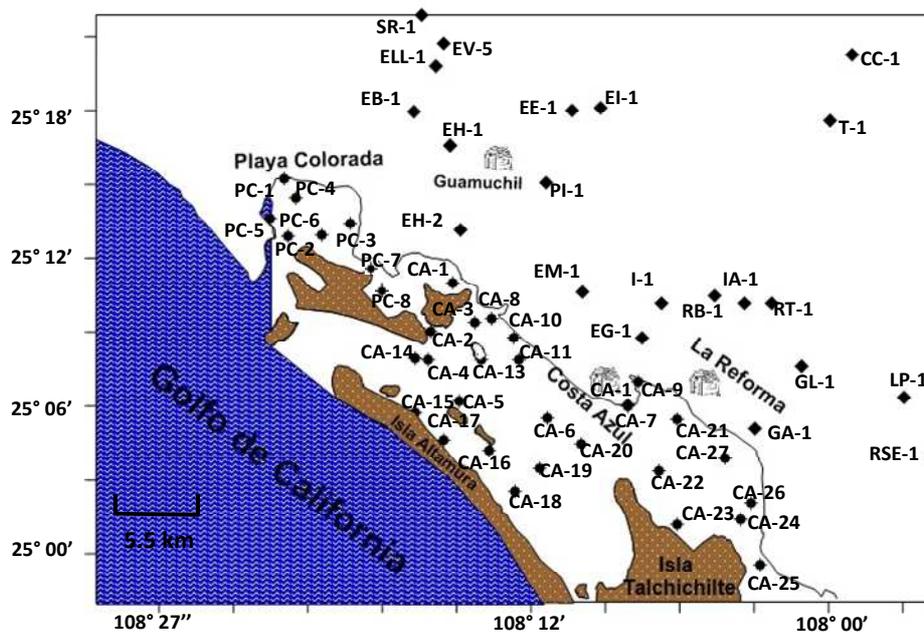


Figura 4.- Localización geográfica de los sitios de muestreo para el ARM y el sistema lagunar SAMARE, Sinaloa, México.

6.2 Análisis Químicos

Para aguas subterráneas, la determinación de la composición química (en términos de iones mayoritarios) fue realizada en el laboratorio de análisis de aguas, suelos y plantas de la

CONAGUA-Culiacán, con base en las técnicas descritas por la APHA (1992). Una vez conocida la composición química del agua subterránea de la porción costera del ARM, se prosiguió a determinar las fases hidroquímicas (tipos de agua); así como los procesos geoquímicos involucrados en la alteración de la composición química del agua subterránea, mediante la elaboración de los diagramas de Piper (1953) y Gibbs (1970), respectivamente. Tomando en consideración que el agua subterránea proveniente del ARM es, además de ser empleada para usos agrícolas, en ocasiones empleada para consumo humano, una evaluación de su calidad en términos de aptitud agrícola y de consumo humano fue realizada. Para ello, dos diferentes índices de calidad para propuestas de consumo de agua (WQI y PHASECH); al igual que los diagramas de Wilcox y US Salinity Staff para aptitud agrícola fueron calculados.

Aunque los resultados de los análisis de las diferentes matrices de muestras son presentadas, más adelante, de manera separada; el procesamiento y análisis fue el mismo para aguas (subterráneas y estuarinas) y el mismo para suelos y sedimentos. Por esta razón, a continuación se describen los procedimientos llevados a cabo para cada par de matrices. Como se mencionó en la sección anterior, dos muestras de agua fueron tomadas en cada sitio de muestreo, tanto en agua subterránea como estuarinas, con el propósito de determinar la concentración de As en la fase disuelta y particulada. Por ello, una vez en el laboratorio, las muestras correspondientes a la fase disuelta fueron filtradas a través de filtros marca Millipore (0.22 μm). Posteriormente, todas las muestras fueron acidificadas con HCl 6N para mantener todos los iones en suspensión y conservadas a 4°C hasta su respectivo análisis. Las muestras de agua (subterráneas y estuarinas) de la campaña 1 y 2 (año 2013), fueron llevadas a la Universidad de California en Santa Cruz (UCSC), para la determinación de la concentración de Al, Fe y Mn, con la ayuda de un espectrómetro de masas de plasma inductivamente acoplado (ICP-MS por sus siglas en inglés), tal como lo recomienda Ndung'u et al. (2003). Sin embargo, estos resultados no son ilustrados en el presente trabajo, debido a que, si bien fueron procesados y analizados durante el desarrollo del presente estudio, estos datos ya fueron presentados en el trabajo realizado por Pelling-Salazar (2014); por esta razón, aquí solo se hace referencia a ellos y se utilizaron para análisis de correlaciones. Por cuestiones de tiempo y presupuesto, las muestras de las campañas siguientes (3, 4 y 5), año 2014, no pudieron ser llevadas analizar a la UCSC; para lo cual se tomó la decisión de analizarlas en el Laboratorio de Geoquímica y Contaminación Costera en el Instituto de Ciencias

del Mar y Limnología, Mazatlán, con el uso de un espectrofotómetro de absorción atómica marca Varian 220. Sin embargo, solo las muestras de agua subterránea pudieron ser analizadas, esto debido a la tan baja concentración de Al, Fe y Mn presente en las muestras de agua estuarina; así como a la presencia de sales disueltas que introducen interferencia de matriz al momento del análisis. Por otra parte, la determinación y cuantificación de As en todas las muestras de agua, se realizó mediante el uso de un espectrofotómetro de fluorescencia atómica (EFA) marca PSA analytical modelo Millennium Excalibur en el Laboratorio de Geomicrobiología y Sedimentología del Instituto de Ciencias del Mar y Limnología, Mazatlán con una sensibilidad de 0.4 ng L^{-1} , siguiendo la metodología establecida por el manual de manejo del equipo (PSAnalytical 1997).

Para el caso de suelos agrícolas suprayacentes al ARM y sedimentos estuarinos del sistema SAMARE, el análisis constó de varios procesos: el primer paso a seguir fue su caracterización, la cual consistió en la determinación del tamaño de grano (Folk 1974), determinación de CO_3^{2-} (Rauret et al. 1987) y Carbono Orgánico Total (COT) (Loring y Rantala 1992). Para ello, una pequeña porción de muestra (suelo o sedimento) fue pesada y colocada en cápsulas de porcelana, secadas a 60°C por 48 horas en un horno marca Blue M (modelo; SW-17TA); una vez secas, las muestras fueron pesadas nuevamente y una pequeña porción de ellas fue molida con la ayuda de un mortero de porcelana, para la determinación de CO_3^{2-} (0.25 g) y carbono orgánico (0.25 g). El resto del material seco (10 g) (sin moler) fue utilizado para la determinación del tamaño de grano por el método de tamizado y pipeteo descrito por Folk (1974). Por otra parte, una porción de muestra (tanto de suelos como sedimentos) fue enviada al Departamento de Geoquímica en el Instituto de Geología de la UNAM donde se realizó la determinación de las principales fases mineralógicas de ambos compartimentos ambientales, mediante la aplicación de la técnica de difracción de rayos X (Besoain 1985). Tanto en suelos como en sedimentos, las concentraciones totales de Fe, Mn y As fueron también determinadas. Para ello, una sub-muestra molida y homogenizada fue digerida en bombas de teflón (Savillex) y tratada con una mezcla de ácidos (HNO_3 , HCl y HF), con ayuda de un sistema ModBlock (Loring y Rantala 1977). Así mismo, el contenido de todos los elementos antes mencionados (Fe, Mn y As) fue también determinado en las diferentes fases o fracciones que conforman los suelos y/o sedimentos. Un moderno y específico proceso de extracción secuencial para As, desarrollado en el Centro de Investigaciones

Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT) y descrito por Larios et al. (2012), fue empleado. Para el cual, 0.5 g de muestra (suelo y/o sedimentos) fue pesada y colocada en tubos de centrífuga de 50 mL, dicho método consta de 7 etapas en cada una de las cuales se agrega un diferente agente extractor de As; al final de cada etapa cada tubo es centrifugado, recuperado y almacenado el sobrenadante hasta su respectivo análisis (tabla 1). La concentración de Fe y Mn fue determinada por flama en un espectrofotómetro de absorción atómica marca Varian modelo SpectrAA 220, mientras que el As fue determinado por un sistema de generación de hidruros acoplado a un espectrofotómetro de fluorescencia atómica marca PSA analytical modelo Millenium Excalibur.

Tabla 1. Proceso de extracción (CIEMAT) para el fraccionamiento geoquímico de As en muestras sólidas (Larios et al. 2012).

Etapas	Fase	Extractante
1	As fácilmente soluble	30 mL H ₂ O, 24 h
2	As fuertemente adsorbido sobre superficies minerales	40 mL 0.5 mol L ⁻¹ Na ₂ HPO ₄ (pH8), 8h
3	As asociado con oxihidroxidos de Al	30 mL 0.5 mol L ⁻¹ NH ₄ F (pH 8.2), 15h
4	As enlazado a material orgánica	10 mL 0.1 mol L ⁻¹ Na ₄ P ₂ O ₇ , 16h
5	As incorporado a oxihidroxidos de Fe amorfos	20 mL 0.2 mol L ⁻¹ oxalato de amonio / ácido oxálico (pH3), oscuridad, 2h + 2h
6	As asociado con hidróxidos de Fe pobremente cristalizados	40 mL solución CBA ^{a,b} , pH8, 21 h.
FR	As co-precipitado con material refractario	Digestión ácida (mezcla 2.5 mL HCL + 7.5 mL HNO ₃ + 6 mL HF)

^a Este paso deberá ser realizado dos veces, solo para muestras con > 1000 mg As kg⁻¹

^b CBA = Citrato de Sodio (0.2 mol L⁻¹); Bicarbonato de Sodio (0.6 mol L⁻¹); Ácido Ascórbico (0.4 mol L⁻¹)

6.3 Control de Calidad

Todos los instrumentos y equipos, así como los reactivos y agentes químicos empleados para el desarrollo del presente trabajo de investigación fueron debidamente calibrados y de grado analítico. Así mismo, con el propósito de asegurar la eficiencia de los equipos empleados para la

determinación de los diferentes elementos estudiados, una evaluación de la precisión y exactitud de cada uno de los procesos fue también determinada.

6.4 Precisión

La precisión describe la variación de los resultados de un determinado análisis, la cual es expresada como el coeficiente de variación (CV) de un conjunto de datos. La precisión está dada por la ecuación 1. En las muestras de agua, una serie de blancos de laboratorio (n= 22) fueron procesados en conjunto con el análisis de Al, Fe y Mn en ICP-MS; de lo cual se obtuvieron los siguientes coeficiente de variación 4.73, 0.89, 3.35 %, para Al, Mn y Fe, respectivamente. Otro dato importante es el límite de detección, el cual fue calculado como 3 veces la desviación estándar del conjunto de lecturas de un blanco de laboratorio (n= 25); el cual fue estimado por ser 0.001, 0.001, 0.007 y 0.182 $\mu\text{g L}^{-1}$ para Al, Mn, Fe y As, respectivamente.

$$CV = (s/\bar{X}) * 100 \dots \dots \dots (1)$$

6.5 Exactitud

La exactitud, indica la cercanía de los valores obtenidos en una medición realizada (X_i) a los valores reales (μ), normalmente debe ser determinada con apoyo de un material de referencia certificado. En el presente trabajo, tres materiales de referencia fueron empleados NIST 1640a (para agua dulce), SLEW-3 (para agua estuarina) y PACS-2 (para sedimentos estuarinos). La exactitud puede ser expresada como porcentaje de recuperación descrito por la ecuación 2, donde X_i es el valor calculado; mientras que μ es la concentración del elemento en cuestión señalado por el material certificado.

$$\% \text{Recuperación} = [(X_i)/\mu] * 100 \dots \dots \dots (2)$$

Los porcentajes de recuperación obtenidos para el análisis de Al, Mn, Fe y As en aguas fueron 93.51, 99.25, 97.66 y 82.64 %, respectivamente. Mientras que para sedimentos los valores fueron de 119.2 % (Fe), 59.0 % (Mn) y 68.8 % (As). Por otra parte, pruebas estadísticas para la comparación de resultados encontrados en las diferentes épocas climáticas fueron realizados (ANOVA, t-student pareada y no pareada); así como también análisis de correlaciones de la

concentración de As vs todos los parámetros evaluados, mediante el uso del software Graphpad prism v5 para Windows.

7. RESULTADOS

En términos de entender la geoquímica y movilidad del As, dentro de la porción costera del ARM asociada a la laguna costera SAMARE, suelos agrícolas suprayacentes al ARM fueron considerados como un primer reservorio; derivado de la naturaleza geogénica del As, aunado a la posible presencia de productos agroquímicos con aportes de cantidades significativas de este elemento. Una vez en los suelos, el As, debido a diferentes procesos (adsorción/desorción y precipitación/disolución); así como a cambios en las condiciones ambientales (pH, redox, contenido de MO, entre otros), puede llegar a ser liberado y continuar su camino hacia los cuerpos de agua subterráneos. Por esta razón, el agua subterránea del ARM fue considerada como el segundo reservorio de As en el presente trabajo de investigación. Finalmente, está la laguna costera SAMARE, en la cual se involucra tanto el agua superficial estuarina (tercer reservorio) como los sedimentos superficiales estuarinos (reservorio final). Teniendo esto en cuenta, la presentación de los niveles de As en cada uno de los reservorios y/o compartimentos ambientales evaluados en el presente trabajo de investigación sigue este mismo orden de probable movilidad de este metaloide dentro de la cuenca costera del valle agrícola de Culiacán.

7.1 Resultados del muestreo preliminar

Un muestreo prospectivo del área de estudio fue llevado a cabo en marzo de 2012, con el propósito de conocer la existencia de niveles cuantificables de As en el agua tanto del ARM, como de la laguna costera SAMARE. En términos generales, los niveles de As encontrados para las muestras de agua estuarina de SAMARE fueron todos $<1 \mu\text{g L}^{-1}$; mientras que para el ARM los niveles variaron de 1.9 a $21.6 \mu\text{g L}^{-1}$ (tabla 2). Para el caso del agua proveniente del ARM, el sitio que presentó la mayor concentración de As ($21.64 \mu\text{g L}^{-1}$) fue el lugar conocido por los pobladores como “Los Pozos”; Ejido Horcones (EH-2), el cual es uno de los sitios más cercanos a la costa y que se encuentra rodeado de inmensos campos de cultivo. Al respecto, Bergés-Tiznado (2010) en su trabajo sobre el biomonitoreo de la disponibilidad de arsénico en sistemas lagunares del estado de Sinaloa a través de ostión de Mangle (*Crassostrea corteziensis*), reportó la presencia de As en ostiones de la laguna costera SAMARE atribuyendo este hecho al uso desmedido de agroquímicos empleados en los campos agrícolas suprayacentes a la laguna

SAMARE; algunos de los cuales pueden contener As, convirtiéndose en una fuente potencial de este metaloide en la región.

Tabla 2. Concentraciones de As en muestras de agua del ARM y de la laguna costera SAMARE (muestreo prospectivo: marzo de 2012).

ARM		SAMARE	
Muestra	Concentración ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Muestra	Concentración ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Control	-0.01	LR1	0.18
NAC	1.90	LR2	0.13
GL	5.76	LR3	0.25
CA	4.11	CU1	0.22
LPZ	21.64	CU2	0.24
RPI	2.04	CU3	0.52
VGF	2.10	CA1	0.37
LR	3.12	CA2	0.46
		CA3	0.60
		CA4	0.35
		OST1	0.22
		OST2	0.38
		OST3	0.42
		OST4	0.44

7.2 Porción Costera del Acuífero del Río Mocorito (ARM)

7.2.1 Suelos agrícolas suprayacentes

En términos de la caracterización de los suelos agrícolas de la porción costera del ARM, los valores pH determinados demostraron la presencia de suelos de ligeramente ácidos (6.2) a neutros (7.2). Por otro lado, la distribución del tamaño de grano demostró que los suelos agrícolas presentan una tendencia predominantemente limo-arenosos; excepto en los sitios EH-2 y EM-1, los cuales presentaron un tamaño de grano arenoso y areno-limoso (95.3 y 65.7 %), respectivamente. Lo anterior puede ser debido a la cercanía de ambos sitios con la zona costera y de playa de la región. En promedio, se observaron valores de 35.6 ± 27.8 % para la fracción

arenosa, 40.3 ± 20.9 % para los limos y 18.9 ± 8.0 % para las arcillas. Por su parte, el contenido de carbono orgánico total (COT) osciló de 0.16 a 3.18 % con un promedio de 0.86 ± 0.9 %; mientras que para el CO_3^{2-} , un promedio de 21.3 ± 4.9 % con variación desde 13.1 hasta 27.8 % fue observada (tabla 3). En términos mineralógicos, los suelos suprayacentes al ARM presentaron fracciones minerales que correspondieron a Anortita $[(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)\text{Ca}]$, Nontronita $[\text{Ca}_5(\text{Si}_7\text{Al}_8\text{Fe}_2)(\text{Fe}_{3.5}\text{Al}_4\text{Mg}_1)\text{O}_{20}(\text{OH})_4]$ y Cuarzo $[(\text{SiO}_2)]$, principalmente; los cuales son minerales ricos en Al, Fe, Si y O, con bajos niveles de Ca y Mg. Así mismo, en algunos sitios del área, se encontró menor presencia de Hematita $[(\text{Fe}_2\text{O}_3)]$, Forsterita $[(\text{SiO}_4)\text{Mg}_2]$, Tremolita $[(\text{Si}_8\text{O}_{22})\text{Ca}_2\text{Mg}_5(\text{OH})_2]$, Microclina $[(\text{AlSi}_3\text{O}_8)\text{K}]$, Paragonita $[(\text{NaAl}_2(\text{SiAl})\text{O}_{10}(\text{OH})_2)]$, Cordierita $[(\text{AlSi}_5\text{O}_{18})(\text{Mg,Fe})_2\text{Al}_3]$ e Illita $[(\text{K,H}_3\text{O})(\text{Al, Mg, Fe})_2[(\text{Al, Si})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2](\text{H}_2\text{O})]$; los cuales son prácticamente minerales filosilicatos (con presencias de Ca, Mg y K), excepto la hematita el cual es un óxido de Fe (anexo 3).

Tabla 3. Parámetros físicos y químicos de suelos agrícolas suprayacentes en la porción costera del ARM, Sinaloa, México. pH (adimensional), As y Mn ($\mu\text{g g}^{-1}$); el resto en porcentaje (%).

	EH-1	EH-2	EB-1	EI-1	ELL-1	SR-1	PI-1	EE-1	EM-1	Promedio	SD
Arena	26.3	95.3	37.1	11.0	29.1	10.9	19.1	25.5	65.7	35.6	27.8
Limo	41.1	1.3	36.0	64.1	38.6	63.1	57.8	43.5	16.9	40.3	20.9
Arcilla	25.1	1.3	23.7	18.5	23.0	16.3	16.0	29.0	17.1	18.9	8.0
pH	6.2	7.1	6.8	6.6	6.9	6.8	6.9	7.0	7.2	6.8	0.3
COT	0.33	0.16	0.71	0.14	0.83	0.96	0.61	0.83	3.18	0.86	0.9
CO_3^{2-}	13.1	22.5	27.8	27.8	20.5	22.5	25	14.3	25	21.3	4.9
Fe	5.28	4.42	5.84	5.81	5.95	5.57	5.49	5.39	3.63	5.3	0.8
Mn	533.0	299.0	567.0	644.0	555.0	618.0	618.0	560.0	299.0	521.3	131.1
As	14.66	5.83	6.68	22.06	21.9	8.04	17	17	13.04	14.0	6.1
FE ¹	1.82	0.87	0.75	2.49	2.42	0.95	2.03	2.07	2.36	-	-
	LE ³	NI ²	NI ²	LE ³	LE ³	NI ²	LE ³	LE ³	LE ³	-	-

¹Factor de enriquecimiento; ²No impactado o natural; ³Ligeramente enriquecido.

La concentración de Fe en las muestras de suelos agrícolas suprayacentes al ARM variaron de 3.63 a 5.95 % con un promedio de 5.26 %; por su parte, los niveles de Mn oscilaron entre 299 a

644 $\mu\text{g g}^{-1}$, observando un valor promedio de 521.3 $\mu\text{g g}^{-1}$. Los valores más altos tanto para Fe y Mn fueron localizados en la parte norte del poblado de Guamúchil; mientras que los más bajos se situaron hacia la costa (figura 5a y 5b). De acuerdo con la carta geoquímica para Fe (Servicio Geológico Mexicano 2015) en el poblado de “Pericos”, Sinaloa (poblado cercano al área de estudio), se reportó la presencia de 6.74 % en la región más cercana a SAMARE; sin embargo, también se reportan niveles de 21.19 % cercano a zonas mineras.

Para el caso del As, la concentración total osciló de 5.83 a 22.06 $\mu\text{g g}^{-1}$ con un promedio de 14.0 $\mu\text{g g}^{-1}$, observando los más altos contenidos en los sitios ELL-1 y EI-1 (figura 5c), los cuales son sitios con una intensa actividad agrícola. Es importante mencionar que los niveles de As encontrados en las muestras de suelo agrícola suprayacentes a la porción costera del ARM no superaron ninguno de los valor guía establecido tanto por normas nacionales [NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2007 (22 $\mu\text{g As g}^{-1}$)] como internacionales [UK (50 $\mu\text{g As g}^{-1}$)] para suelos de usos agrícolas; lo cual puede ser traducido en que los suelos agrícolas suprayacentes al ARM son suelos no contaminados y que no ponen en riesgo a la salud de ninguno de los organismos vivos que habitan o se cultivan sobre ellos.

El factor de enriquecimiento por As en los suelos suprayacentes del ARM fue calculado, tomando en consideración el valor base tanto para As (12.33 $\mu\text{g g}^{-1}$) como Fe (6.74%), reportados por el Servicio Geológico Mexicano (2015) en las cartas geoquímicas para cada uno de estos elementos en las cercanías del área de estudio; demostrando que tres de los sitios estudiados (EH-2, EB-1 y SR-1) se clasificaron como naturales y/o no impactados y el resto de los sitios como ligeramente enriquecidos (EH-1, EI-1, ELL-1, PI-1, EE-1 y EM-1) (tabla 3).

Coefficientes de correlación entre todos los parámetros medidos para los suelos agrícolas suprayacentes fueron calculados (tabla 4). Se observaron coeficientes de correlación positivos para la fracción limosa y arcillosa con la concentración de Fe ($r= 0.72$; $r= 0.47$), Mn ($r= 0.94$; $r= 0.55$), As ($r= 0.46$ para ambas), respectivamente. Así mismo, la concentración de Fe presentó una buena correlación con la concentración de Mn ($r= 0.91$) y As ($r= 0.36$) y finalmente un coeficiente de correlación de 0.43 fue observado entre la concentración de Mn y As

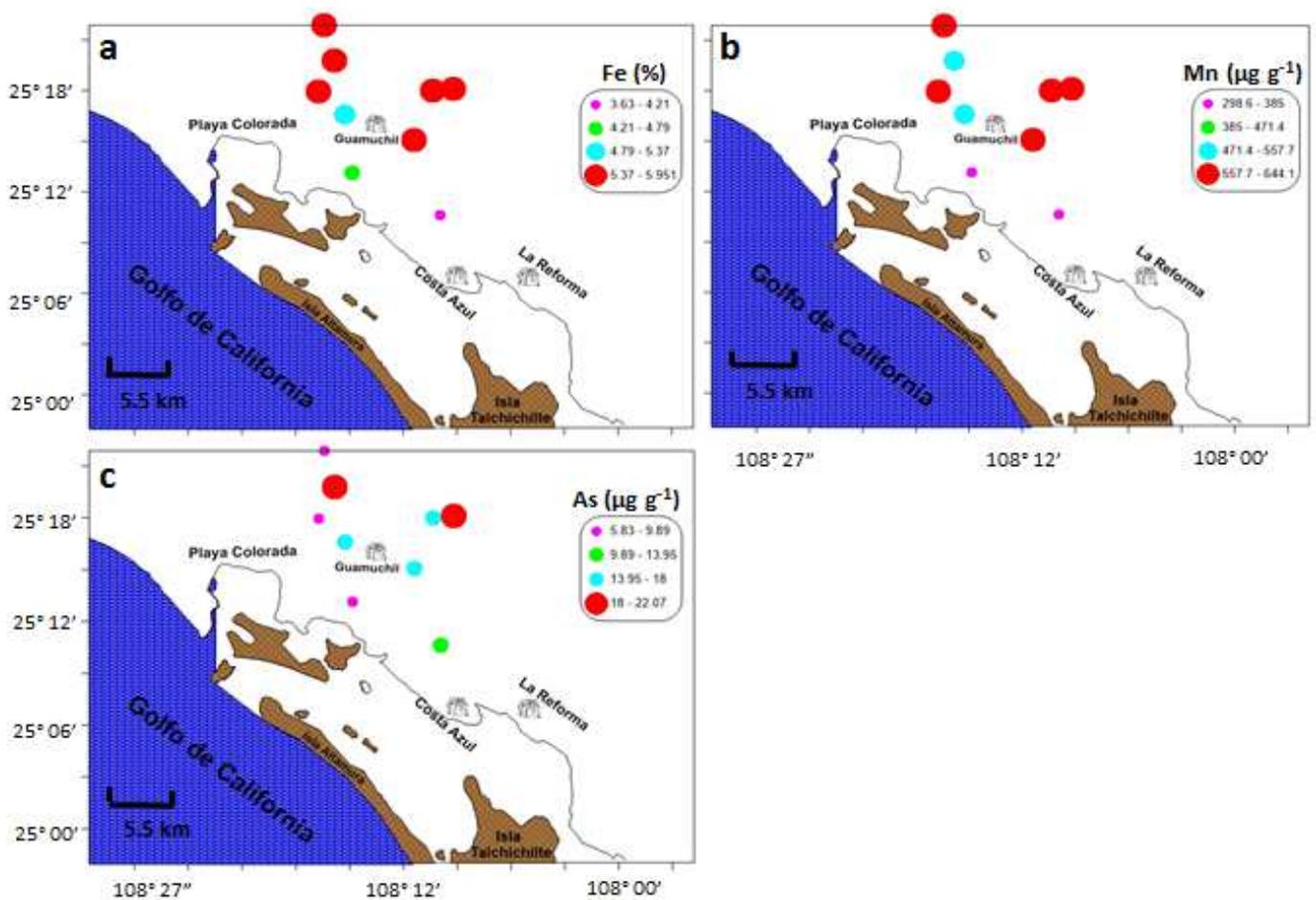


Figura 5. Distribución geoquímica de Fe, Mn y As en suelos agrícolas suprayacentes de la porción costera del ARM.

Diversos autores han reportado buenas correlaciones entre el As y los suelos con tamaño de grano fino (limos y arcillas), debido a la afinidad del As y otros elementos con las fracciones de tamaño pequeño (limosa y arcillosa) (Horowitz y Elrick 1987; Moore et al. 1989; Ergin et al. 1996; Fernández-Caliani et al. 1997; Tam y Wong 2000; Zhang et al. 2002; Reddy et al. 2004; Green-Ruiz et al. 2005). Alloway (2013) menciona que esto es debido principalmente a la gran área superficial específica que este tipo de materiales presentan; lo cual brinda una mayor cantidad de sitios activos en los cuales pueden retenerse y/o adsorberse diferentes átomos de As y otros elementos.

Con base en los resultados mineralógicos obtenido para las muestras de suelos agrícolas del ARM; en los cuales, se observó que prácticamente los minerales presentes en la zona de estudio

del presente trabajo de investigación, son minerales ricos en óxido de Fe y algunos aluminosilicatos, los cuales tienen una gran capacidad de retención de As. Al respecto, diferentes investigaciones han demostrado la gran afinidad que los óxidos de Fe presentan por As, bajo condiciones oxidantes, dando lugar a la formación de complejos superficiales Fe-As de esferas internas (Manning et al. 1998; Dixit y Hering 2003; Giménez et al. 2007; Habuda-Stanic et al. 2008; Muller et al. 2010; Giménez et al. 2010; Liu et al. 2010; Rivera-Hernández y Green-Ruiz 2014). Por otro parte, los enlaces entre el As y algunos minerales arcillosos (ricos en Al, Si, Mg, Ca) han sido, aunque en menor medida, también demostrados mediante diferentes experimentos de remoción; en los cuales se ha observado que uno de los principales mecanismos de retención de As en este tipo de minerales arcillosos es producto del intercambio iónico (Manning y Goldberg 1997; Bauer et al. 2008).

Tabla 4. Coeficientes de correlación entre el As y los diferentes parámetros evaluados en las muestras de suelo de la cuenca costera del ARM.

	Arena	Limos	Arcillas	COT	CO ₃ ²⁻	Fe	Mn	As
Arena	1							
Limos	-0.97	1						
Arcillas	-0.65	0.46	1					
TOC	0.26	-0.30	0.07	1				
CO ₃ ²⁻	0.07	0.11	-0.55	0.19	1			
Fe	-0.76	0.72	0.47	-0.67	-0.14	1		
Mn	-0.95	0.94	0.55	-0.50	-0.04	0.91	1	
As	-0.52	0.46	0.46	-0.07	0.06	0.36	0.43	1

Los números en negritas indican valores significativos ($p < 0.05$)

El As es un elemento geogénico e ingrediente de una gran variedad de productos indispensables en el desarrollo de la actividad agrícola. De acuerdo con el Consejo Nacional de Investigación de Canadá (CCME 1999), los niveles naturales de As en suelos no superan los 15 $\mu\text{g g}^{-1}$; aunque, valores de hasta 40 $\mu\text{g g}^{-1}$ han sido todavía considerados como naturales (Litter et al. 2008). Con base en lo anterior, se puede decir que los niveles de As encontrados en los suelos de la porción costera del ARM están dentro de los niveles considerados como naturales ($< 22.06 \mu\text{g g}^{-1}$);

permitiendo constatar que los niveles de As encontrados en la región de estudio pueden estar asociado a las formaciones geológicas y mineralógicas del lugar, tal como puede ser observado en la carta geoquímica para As impresa por el Servicio Geológico Mexicano (2015). Aunado a esto, Krieger y Hagner (1943) reportaron la presencia de minerales que presentan trazas de As [Gersdorffita (NiAsS), Maucherita ($\text{Ni}_{11}\text{As}_8$) y Nicolita (NiAs)] en la zona alta de la cordillera y de recarga del ARM; aportando a lo largo del tiempo, y como un producto liberado debido al intemperismo y erosión de los mismos, cierta cantidad de As hacia los mismos suelos y cuerpos de agua tanto superficiales como subterráneos de la región.

Entender la presencia y biodisponibilidad de los elementos en una matriz de suelo contaminada o no contaminada, es de gran importancia para la evaluación ambiental. En este sentido, un moderno proceso de extracción secuencial para el fraccionamiento específico de As fue empleado (Larios et al. 2012). Los porcentajes de recuperación de As para cada una de las fases de extracción, están mostrados en la figura 6. La fracción soluble (F1) reveló una máxima recuperación de 5.76 % con un promedio de 1.30 %, mostrando correlaciones significativas entre el As y el contenido de Fe ($r= 0.51$) y Mn ($r= 0.65$) en esta fracción (tabla 5). En la fracción ligada a superficies minerales (F2), se encontró una variación desde 5.30 hasta 17.34 % con un promedio de 11.30 %. Así mismo, un promedio de porcentaje de recuperación de As de 26.06 %, con un mínimo de 11.25 % y un máximo de 36.16 % fueron mostrados en la fase asociada a oxihidróxidos de Al (F3), en la fase ligada a materia orgánica (F4) los valores de recuperación oscilaron entre 1.12 y 6.52 % con un promedio de 3.93 %, observando correlaciones significativas con el Fe ($r= 0.54$) y Mn ($r= 0.76$). Por su parte, en las fases incorporadas a oxihidróxidos de Fe amorfos (F5) y la asociada a hidróxidos de Fe pobremente cristalizados (F6) presentaron un mínimo de 18.70 % y un máximo de 35.24 %, con un promedio de 28.53 % y una variación desde 6.97 hasta 19.01 % con un promedio de 14.20 %, respectivamente; buenas correlaciones fueron observadas para Fe en la F5 ($r= 0.69$) y F6 ($r= 0.40$). Finalmente, la fracción residual (F7) mostró una mínima recuperación de 6.45 %, con una máxima de 23.55 % y un promedio de 14.67 %. Correlaciones significativas no fueron observadas entre el As y ningún otro metal analizado en las fases 2, 3 y 7.

De acuerdo con Larios et al. (2012) la suma de la fracción soluble (F1) y adsorbida en superficies minerales (F2) corresponde a la porción biodisponible de As, dado que en su mayoría todo el As presente en ambas fases es más fácilmente liberado, producto de los cambios fisicoquímicos y condiciones ambientales a las que en ocasiones son sometidas. Los más altos porcentajes de As biodisponible se presentaron en la parte norte de la zona de estudio en los sitios EI-1 (17.34 %) y SR-1 (17.08 %). Mientras que el menor As biodisponible fue observado en la zona cercana a la costa de SAMARE, donde además se presentan los más altos contenidos de arenas (figura 7). En promedio, el porcentaje de As biodisponible fue de 12.60 % con un máximo de 17.34 % y un mínimo de 7.18 %. Es decir, aproximadamente 17% de $22.06 \mu\text{g g}^{-1}$ fue calculado por ser el porcentaje biodisponible para la biota; el cual corresponde aproximadamente a $3.8 \mu\text{g g}^{-1}$ de $22.06 \mu\text{g g}^{-1}$ que puede ser liberado con mayor facilidad para ser captado por los organismos.

Tabla 5. Coeficientes de correlación entre los valores de As versus Fe y Mn obtenidos para cada una de las fases del proceso de extracción secuencial en suelos agrícolas de la porción costera del ARM, Sinaloa, México.

	Fases	Fe*	Mn*
As	F1	0.51	0.65
	F2	-0.46	-0.30
	F3	-0.39	-0.67
	F4	0.54	0.76
	F5	0.69	0.16
	F6	0.40	-0.41
	F7	-0.08	-0.08

* Valores correspondientes para cada fase

Los números en negritas indican valores significativos ($p < 0.05$)

7.2.2. Agua Subterránea del Acuífero del Río Mocorito

7.2.2.1. Caracterización hidroquímica y geoquímica del agua subterránea del ARM.

Antes de iniciar esta sección, es importante mencionar que el principal uso que tiene el agua proveniente del ARM es para riego agrícola de grandes extensiones de tierra; sin embargo, en

ocasiones (principalmente eventualidades como huracanes) durante las cuales la población suele tener fallas en su servicio de agua potable, la gente recurre a este recurso para satisfacer todas sus necesidades tanto para uso doméstico como consumo (según comentarios de los pobladores, siempre hirviendo el agua para eliminar organismos que pudieran causar enfermedades).

En este sentido, la calidad del agua subterránea proveniente del ARM fue evaluada en términos de iones mayoritarios, caracterización hidroquímica y geoquímica; así como en el contenido de contaminantes tales como el As. Todos los análisis de iones mayoritarios (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , CO_3^{2-} , HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-}) fueron realizados en el laboratorio de análisis de agua, suelo y plantas de la CONAGUA-Culiacán, Sinaloa. Es importante destacar que en el presente trabajo solo se reportan los resultados de iones mayoritarios correspondientes a lluvias y secas de 2013, dado que los resultados de las últimas tres campañas (año 2014) no pudieron ser obtenidos. Parámetros ambientales (pH, temperatura y salinidad), fueron registrados en campo durante todas las campañas de muestreo para cada sitio.

Los valores de pH registrados para las diferentes épocas climáticas, oscilaron entre 6.7 y 8.8 (anexo 2); los cuales corresponden a valores típicos de agua subterránea y que además caen dentro del rango establecido por la Organización Mundial de la Salud (WHO, por sus siglas en inglés; 2006) ($\text{pH} = 6.5 - 8.5$). Diferencias significativas entre los valores de pH para cada una de las épocas climáticas muestreadas no fueron observadas. Es primordial aclarar que los huecos presentados en la tabla de valores de pH es debido a la falta de gasto u operación de los pozos (sin muestra) e incluso debido a inclemencias climáticas (camino intransitables), como fue el caso de lluvias de 2014; la cual fue la campaña con menor cantidad de muestras.

Por otro lado, en la figura 8, se observan los valores de la temperatura del agua subterránea del ARM. Los máximos valores de temperatura observados en el año 2013 fueron de 39.6 °C para secas y 34 °C para lluvias, con una mínima de 23.8 °C y 27 °C, respectivamente. Mientras que para el año 2014 las máximas temperaturas observadas fueron de 30.72 °C en secas, 30.01 °C en lluvias y 28.7 °C en post-lluvias.

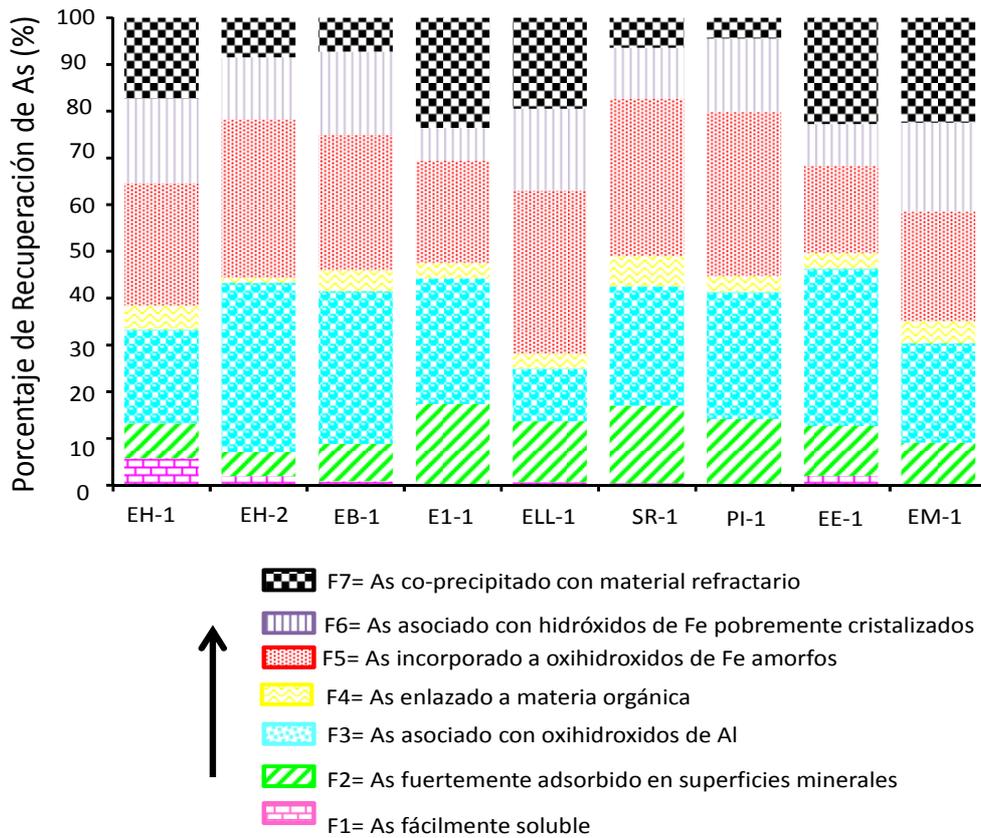


Figura 6. Porcentaje de recuperación de As presente en cada fase del proceso de extracción secuencial en los suelos suprayacentes al ARM.

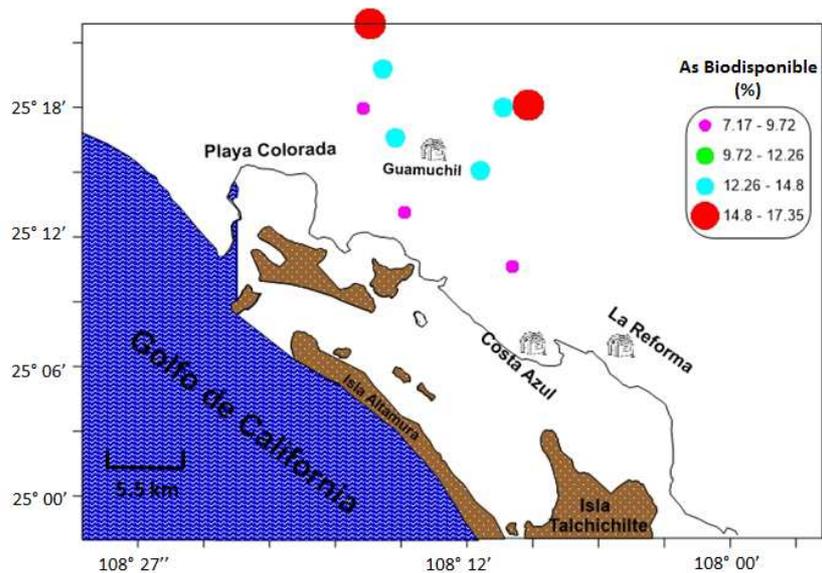


Figura 7. Patrón de distribución del contenido de As biodisponible en los suelos suprayacentes al ARM.

En promedio, no se observaron diferencias entre las temperaturas de todas las épocas climáticas. Pequeñas variaciones en los valores de temperatura, pueden ser atribuidas a la diferencia de radiación solar, derivado de la hora del día de muestreo y época del año; así como, a la profundidad del pozo (18 m profundidad máxima).

Por otra parte, el ARM, mantuvo una salinidad baja (0 – 2 ‰), correspondiente a agua dulce, durante todas las campañas de muestreo (figura 9); lo cual es un indicativo de la no intrusión salina. Excepto por la estación CA-1, la cual reveló el mayor grado de salinidad en todas las épocas climáticas (9.8 – 11.2 ‰); permitiendo observar una clara evidencia de un probable efecto de intrusión salina en el sitio, debido a que este es un pozo localizado a escasos 20 m de la línea de costa, donde la presión y bombeo mareal ejercido por SAMARE puede tener lugar. Así mismo, sitios como SR-1, EI-1 y T-1 también se destacaron por poseer agua relativamente más salobre que el resto de las estaciones (2.8 – 5.6 ‰); atribuyendo estas salinidades a los posibles lentes salinos presentes en la región donde estos pozos están ubicados. Al respecto, Peinado-Guevara et al. (2011) en su trabajo sobre la calidad y aptitud de uso agrícola y doméstico del agua del acuífero del río Sinaloa, observó una mala calidad en una parte del río (altos valores de salinidad), atribuyendo esto a los grandes depósitos de sales marinas (provenientes de agua marina que durante el pleistoceno elevo su nivel, inundando grandes planicies, la cual se evaporó dejando depósitos salinos) que se encuentran presentes en la zona del caudal del río. La cuenca del río Sinaloa es contigua a la del río Mocorito, pudiendo replicarse este comportamiento.

En relación a la conductividad eléctrica (CE), se observó para el año 2013 un valor máximo de 9410 $\mu\text{S cm}^{-1}$ con un mínimo de 54.2 $\mu\text{S cm}^{-1}$ y promedios de 2022.4 $\mu\text{S cm}^{-1}$ para secas y 2603.5 $\mu\text{S cm}^{-1}$ para lluvias. Para el año 2014, los valores promedios fueron muy similares al año anterior, observando 2729.8 $\mu\text{S cm}^{-1}$ para secas, 2307.9 $\mu\text{S cm}^{-1}$ para lluvias y 2428.1 $\mu\text{S cm}^{-1}$ para post-lluvias; diferencias significativas no fueron observadas entre los promedios de CE en cada una de las época. En la figura 10 se ilustran los valores CE registrados para cada uno de los sitios de muestreo; observando que los sitios con mayor salinidad fueron los que presentaron mayores valores de conductividad. De acuerdo con lo anterior, Sánchez-Pérez y Trémolières (2003), Choi et al. (2005) y Murkute (2013) mencionaron que la presencia de aguas subterráneas con alta y grandes variaciones de CE, es ocasionada principalmente por el intercambio iónico y a

los procesos de solubilización prevalecientes dentro de cualquier acuíferos (procesos geoquímicos a través de la interacción agua-roca); así como a todas las actividades antropogénicas desarrolladas sobre ellos.

Con base en el contenido de sólidos totales disueltos (TDS), todas las muestras de agua de las diferentes épocas climáticas fueron clasificadas de acuerdo a lo establecido por Heath (1983) y están mostradas en la tabla 6; donde se puede observar que en su mayoría las muestras de agua del ARM van de dulces ($0 - 1000 \text{ mg L}^{-1}$) a moderadamente salinas ($3000 - 10000 \text{ mg L}^{-1}$) pasando por ligeramente salinas ($1000 - 3000 \text{ mg L}^{-1}$); excepto por dos muestras del año 2013 (CA y EI), las cuales se clasificaron como del tipo altamente salinas ($10000 - 35000 \text{ mg L}^{-1}$).

Aunado a lo anterior, cerca del 95% del total de las muestras de agua de las diferentes épocas climáticas superaron el límite máximo permitido por la WHO (2006), para la presencia de TDS en aguas de consumo (500 mg L^{-1}), por lo cual este recurso no es considerado apto para el consumo humano. De acuerdo con Krishna-Kumar et al. (2014), aguas con un bajo contenido de TDS es debido a la gran interacción roca-agua producto de las infiltraciones de agua en la zona de recarga de los acuíferos ($373-895 \text{ mg L}^{-1}$); mientras que aguas con alto contenido de TDS ($959-4669 \text{ mg L}^{-1}$) son producto de la influencia de fuentes antropogénicas.

Dado que el contenido de iones mayoritarios solo fue estimado para el año 2013, los valores de dureza total (TH) fueron también calculados únicamente para estas dos épocas climáticas (secas y lluvias-2013). El cálculo de TH fue estimado mediante la siguiente ecuación: $TH = 2.497Ca^{2+} + 4.115 Mg^{2+}$, la cual toma en consideración el contenido en mg L^{-1} de los iones Ca^{2+} y Mg^{2+} . Los valores de TH variaron de $180.1-2000.9 \text{ mg L}^{-1}$ para época de secas y de $25-1750.4 \text{ mg L}^{-1}$ para época de lluvias. Todas las muestras colectadas en época de secas presentaron una clasificación de duras a muy duras, según los rangos establecidos por Sawyer y McCarty (1967); mientras que para época de lluvias 9% de las muestras son suaves, 9% son moderadamente duras, 18% duras y el 64% restante muy duras (tabla 7).

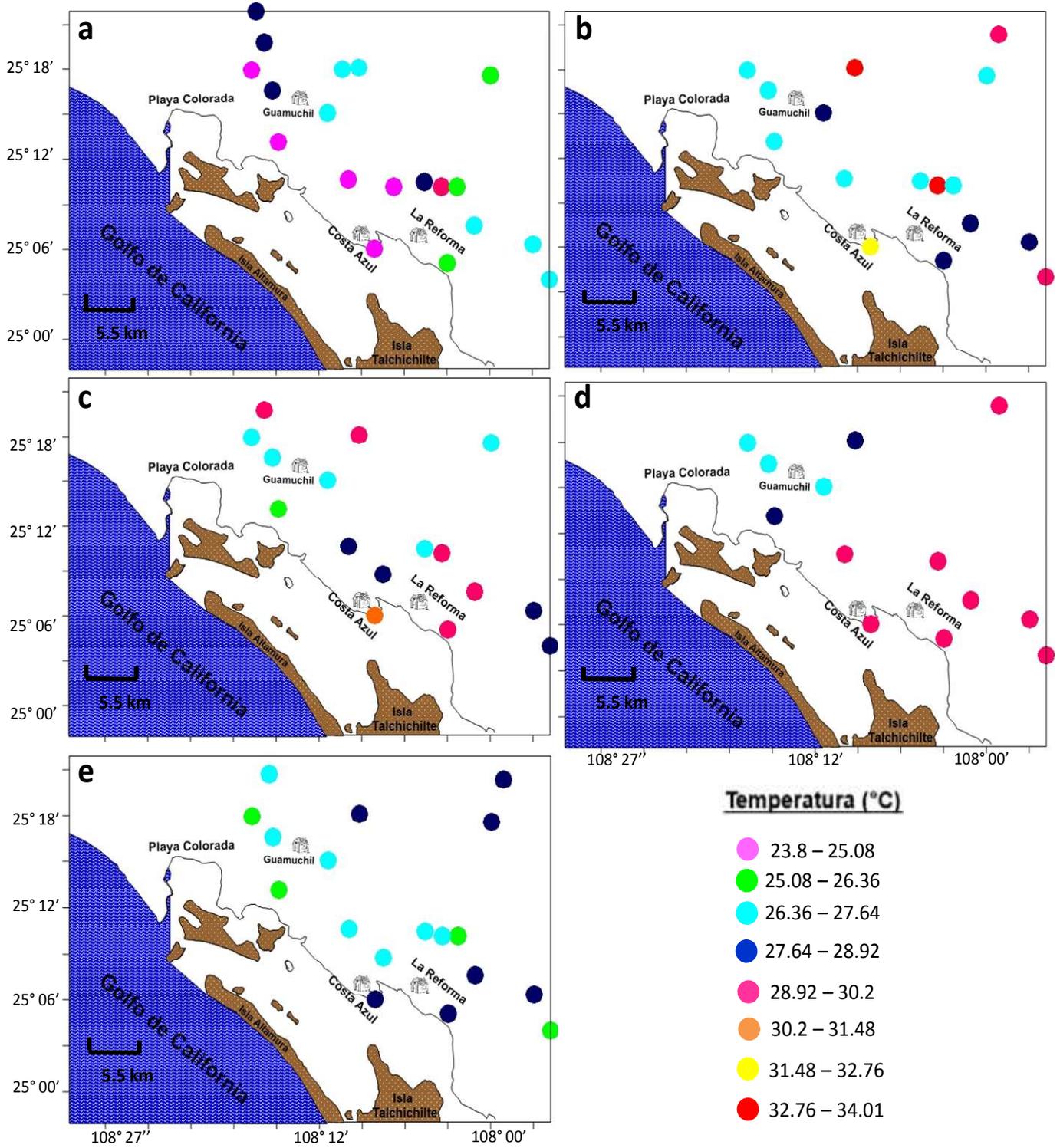


Figura 8.- Distribución de valores de temperatura registrados en pozos del ARM durante época de secas (a) y lluvias de 2013 (b), secas (c), lluvias (d) y post-lluvias de 2014 (e).

En la tabla 8, el contenido de iones mayoritarios puede ser observado. La concentración de Ca^{2+} osciló entre los 20.8 y 2.3 meq L^{-1} para secas y 7.3 – 0.3 meq L^{-1} para lluvias, el Mg^{2+} tuvo una máxima concentración de 19.2 meq L^{-1} con una mínima de 0.5 meq L^{-1} en secas y 31.9 y 0.2 meq L^{-1} en lluvias; mientras que el Na^+ se encontró en secas una máxima concentración de 14.7 con una mínima de 2.7 meq L^{-1} y en lluvias 34.4 y 0.1 meq L^{-1} . Por su parte, los aniones presentaron menores contenidos para cada una de las muestras, excepto el caso de los Cl^- , lo cuales tuvieron una máxima concentración de 34 meq L^{-1} con una mínima de 0.8 meq L^{-1} en secas; mientras que en lluvias se observó una máxima de 35 meq L^{-1} y una mínima de 0.1 meq L^{-1} . En promedio, el orden iónico observado fue $\text{Cl}^- > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{SO}_4^{2-} > \text{HCO}_3^- > \text{CO}_3^{2-}$ y $\text{Na}^+ > \text{Cl}^- > \text{Mg}^{2+} > \text{SO}_4^{2-} > \text{HCO}_3^- > \text{Ca}^{2+} > \text{CO}_3^{2-}$, para secas y lluvias, respectivamente.

Con base en lo anterior, el contenido de iones mayoritarios fue transformado a porcentaje y representado en un diagrama de Piper con el propósito de clasificar los diferentes tipos de agua. El diagrama triangular de Piper es un diagrama comúnmente usado en estudios de química del agua; en el cual, el porcentaje de cationes y aniones de cada muestra es graficado en los triángulos izquierdo y derecho, respectivamente, los cuales después son proyectados hacia el área del rombo, estos puntos representan las facies hidroquímicas específicas y tipo de agua de cada muestra (Piper 1953).

Tabla 6.- Clasificación del agua subterránea del ARM basado en el contenido de TDS (Heath 1983)

Estación	2013				2014				Post- lluvias	tipo
	Época	Secas	tipo	Lluvias	tipo	secas	tipo	lluvias		
GL	-	-	3399	▲	1480	■	1450	■	1460	■
SR	6072	▲	-	-	-	-	-	-	-	-
CA	-	-	15526.5	◆	7130	▲	6040	▲	4980	▲
GA	-	-	1523	■	665	●	689	●	686	●
EB	3712.5	▲	1206.2	■	738	●	692	●	762	●
ELL	1829.9	■	-	-	458	●	-	-	-	-
EH-2	4059	▲	3349.5	▲	1120	■	496	●	567	●
EH-1	1821.6	■	1788.6	■	1020	■	1040	■	845	●
EE	1867.8	■	89.43	●	-	-	-	-	-	-
PI	1688	■	1834.8	■	762	●	780	●	485	●
EI	8761.5	▲	10015.5	◆	3360	▲	2780	■	3180	▲
LP	1312	■	-	-	721	●	737	●	796	●
EM	2734	■	2600.4	■	1500	■	1390	■	1370	■
IA	2435.4	■	2830	■	998	●	1080	■	897	●
RSE	2962	■	-	-	1380	■	1330	■	1210	■
I	866.3	●	-	-	-	-	-	-	-	-
RB	1719.3	■	6831	▲	1050	■	-	-	2160	■
T	6253.5	▲	6204	▲	2830	■	-	-	2630	■
RT	5296.5	▲	5775	▲	-	-	-	-	1820	■
CC	-	-	1465.2	■	-	-	595	●	1020	■
EG	-	-	-	-	2440	■	-	-	1050	■
EV	-	-	-	-	-	-	-	-	1900	■

●Dulce= 0-1000, ■Ligeramente Salina=1000-3000, ▲Moderadamente Salina=3000-10000, ◆Altamente Salina= 10000-35000, ♣Salmuera= >35000 (mg L⁻¹)

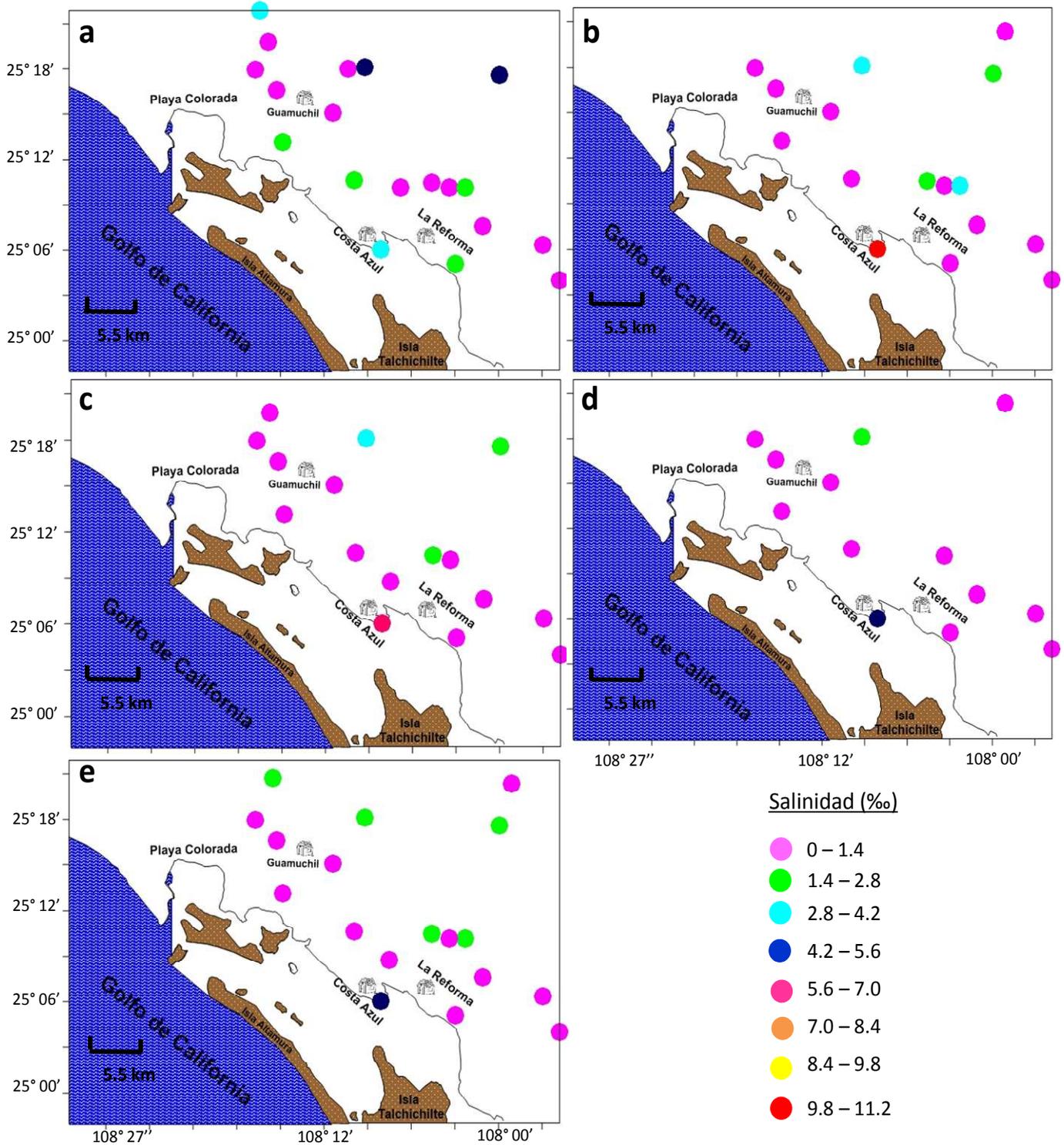


Figura 9.- Distribución de los registros de salinidad medida en pozos del ARM durante época de secas (a) y lluvias de 2013 (b), secas (c), lluvias (d) y post-lluvias de 2014 (e).

Tabla 7. Clasificación del agua subterránea del ARM basada en dureza total (Sawyer y McCarty 1967)

TH (mg/L)	Tipo de agua	Época		Época	
		Secas	Lluvias	Secas	Lluvias
<75	Suaves	-	1	-	9
75 – 150	Moderadamente duras	-	1	-	9
150 – 300	Duras	4	2	36	18
>300	Muy duras	7	7	64	64

En el diagrama de Piper (figura 11), se puede observar que la mayoría de las muestras de agua del ARM de la época de secas caen dentro de la zona del tipo no dominante (B); sin embargo, unas pocas pueden ser clasificadas como del tipo sodio – potasio – bicarbonato – cloruro. Mientras que para lluvias, las aguas pueden ser clasificadas como del tipo calcio – magnesio – sodio – bicarbonato – cloruro. Resultados similares, fueron reportados por el diario oficial de la federación (Diario Oficial de la Federación 2009) en su reporte de actualización de la disponibilidad media anual de agua subterránea del ARM; donde mencionan que el tipo de agua presente en el ARM, son de tipo cálcico-sódico-bicarbonatadas.

Por otra parte, con el propósito de conocer los procesos geoquímicos que controlan la composición química de las aguas subterráneas del ARM, un diagrama de Gibbs fue empleado. Gibbs (1970) estableció la relación entre la composición del agua y las características litológicas del acuífero, desarrollando un diagrama el cual es construido mediante el graficado del contenido de TDS contra la dominancia catiónica $[(Na + K)/(Na + K + Ca)]$ y aniónica $[(Cl/Cl + HCO_3)]$ de cada una de las muestras (figura 12a y 12b, respectivamente). De acuerdo a la figura 12, se encontró que la composición química de las muestras de agua subterránea del ARM es dominada por los procesos de evaporación y meteorización en ambas épocas climáticas. Resultados similares fueron observados en diferentes estudios (Drago y Quiros 1996; Peinado-Guevara et al. 2011; Murkute 2013; Krishna-Kumar et al. 2014); mencionando, por un lado, que la dominancia de procesos de evaporación está relacionada con aguas subterráneas de baja, media y alta salinidad, tal como las aguas estudiadas en el presente trabajo. Mientras que el dominio del proceso de meteorización es debido a la interacción de la química de las rocas y la química del agua percolada hacia el interior del subsuelo.

Tabla 8. Parámetros fisicoquímicos del agua subterránea del ARM: Dureza (TH) (mg/L), Iones mayoritarios (m_{eq}/L), Relación de adsorción de sodio (RAS) y Sodio soluble (%Na)

ID	TH	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	RAS	%Na
Secas										
EH-1	200.1	7.04	2.3	1.7	2.4	4.2	3.6	0.8	5	63.8
EH-2	700.3	10.6	6.7	7.3	13.8	5.6	4.8	0.4	4	43.1
EB-1	390.2	14.7	4	3.8	12.8	5.5	3.8	0.4	7.4	65.3
PI-1	290.1	4.4	3.1	2.7	3.8	1.6	4	0.8	2.6	43.3
EE-1	430.2	2.7	3.3	5.3	2.6	3.3	4.6	0.8	1.3	24
EI-1	2000.9	13.1	20.8	19.2	34	14.1	5	0	2.9	24.7
EM-1	250.2	11.6	4.2	0.8	4.4	3	7.2	2	7.3	69.8
IA-1	450.1	5.8	2.3	6.7	7.2	2.6	4.6	0.4	2.7	39
RB-1	180.1	6.8	3.1	0.5	3	3.8	2.8	0.8	5.1	65.5
RT-1	980.4	12.5	7.3	12.3	12.6	13.7	5	0.8	4	38.9
T-1	1520.7	7.5	15	15.4	20.6	13.5	3.4	0.4	1.9	19.8
Lluvias										
EH-1	170.1	7.4	2.1	1.3	3	2.4	3.8	2.6	5.7	68.6
EH-2	520.2	9.9	3.1	7.3	10	5.1	4.8	0.4	4.3	48.8
EB-1	150.1	4.3	1	2	2.8	1.9	2.2	0.4	3.5	59
PI-1	300.1	5.1	2.1	3.9	3.8	2.3	3	2	3	46
EE-1	25	0.0	0.3	0.2	0.1	0	0.2	0.2	0.1	7.8
EI-1	1750.4	25.7	3.1	31.9	35	22.7	1	2	6.1	42.3
EM-1	140.1	13	1.3	1.6	4	2	5.8	4	11	82.2
IA-1	450.1	8.2	2.3	6.7	8.8	2.2	4.2	2	3.8	47.5
RB-1	350.7	34.4	5.2	1.8	15	20.4	4	2	18.4	83.1
RT-1	1000.4	15	7.3	12.7	13.2	15.8	2.8	3.2	4.7	42.9
T-1	1400.3	9.6	3.1	24.9	21	14.2	1.6	0.8	2.6	25.5

7.2.2.2. Calidad del agua subterránea para consumo humano y uso agrícola

La química del agua subterránea ha sido utilizada como una herramienta para evaluar la calidad del agua en términos de consumo humano e irrigación (Subba-Rao 2006; Vasanthavigar et al. 2010; Krishna-Kumar et al. 2014). Para ello, dos índices de calidad de agua han sido empleados en este estudio.

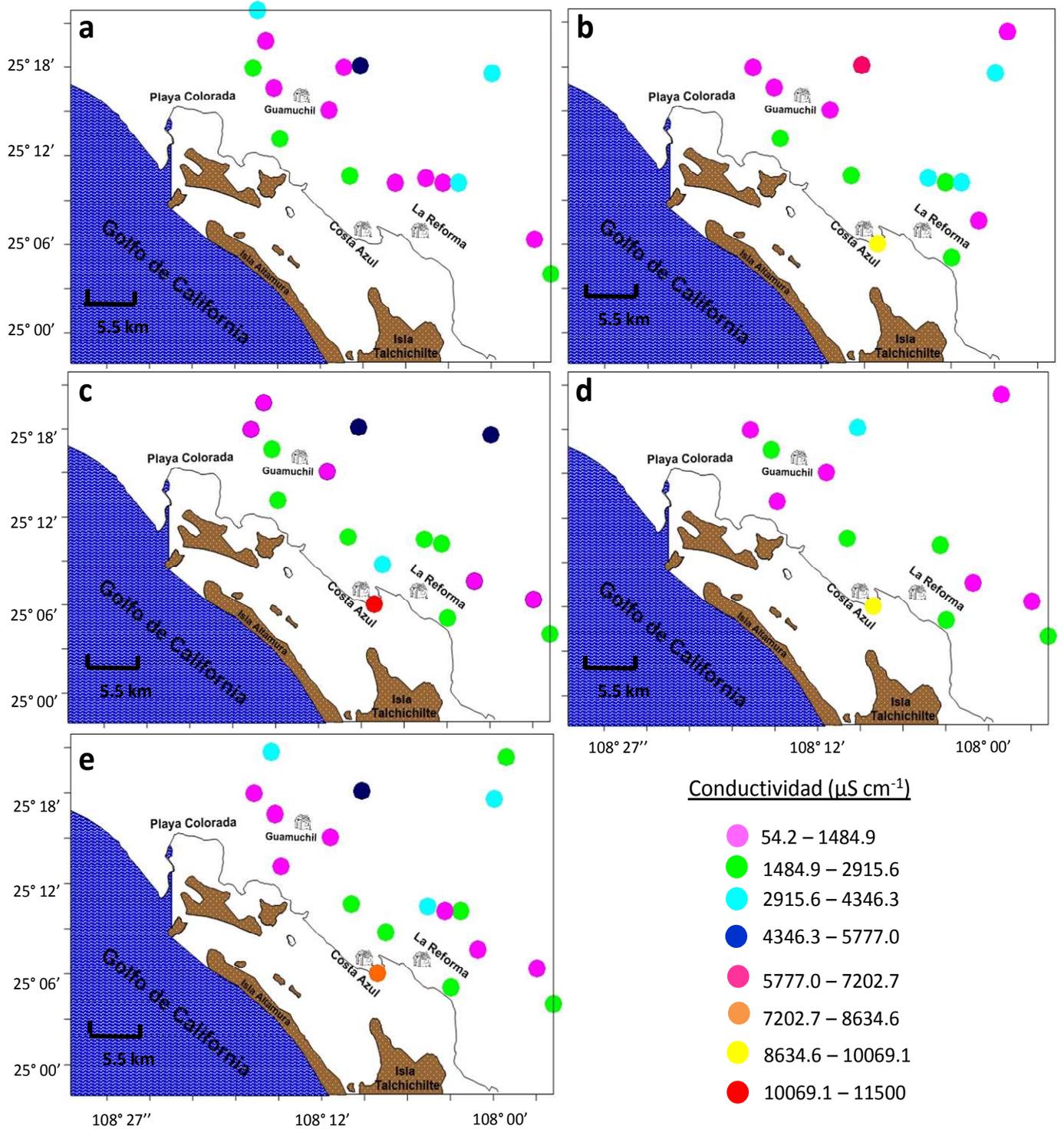


Figura 10.- Distribución del registros de conductividad medidos en pozos del ARM durante época de secas (a) y lluvias de 2013 (b), secas (c), lluvias (d) y post-lluvias de 2014 (e).

En primer lugar, el índice de calidad del agua (WQI por sus siglas en inglés; Vasanthavigar et al. 2010) y en segundo lugar el índice PHASECH desarrollado por Peinado-Guevara et al. (2011); los cuales son técnicas que permiten identificar la calidad del agua y disponibilidad para propuestas de consumo, tomando en consideración los estándares de algunos parámetros de calidad del agua establecidos por la OMS (2006).

Para calcular los índices de calidad (Vasanthavigar et al. 2010; Krishna-Kumar et al. 2014), para el caso del WQI, se asignan rangos de pesos (1–5) para nueve parámetros fisicoquímicos: TDS = 5, pH y EC = 4, SO_4^{2-} , HCO_3^- y Cl^- = 3, Ca^{2+} y Na^+ = 2, Mg^{2+} = 1. Los pesos relativos son calculados de la siguiente ecuación:

$$W_i = w_i / \sum w_i$$

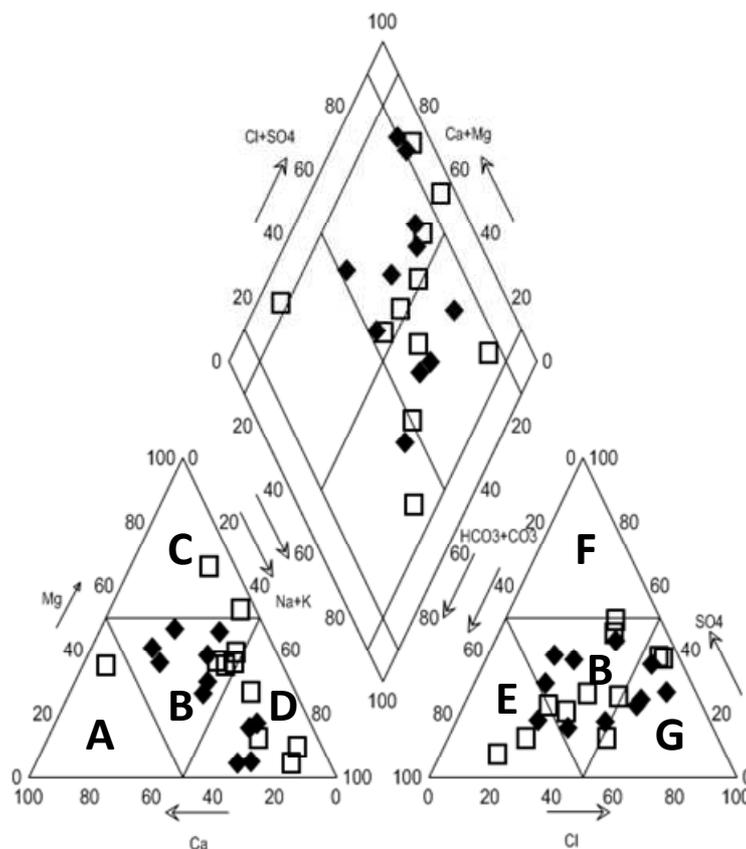


Figura 11. Diagrama Piper-Hill-Langelier para muestras de agua subterránea del ARM tomadas en diferentes épocas climáticas (♦ secas y □ lluvias). [A= Tipo Calcio, B= Tipo no dominante, C= Tipo Magnesio, D= Tipo Sodio, E= Tipo Bicarbonato, F= Tipo Sulfato and G= Tipo Cloruro].

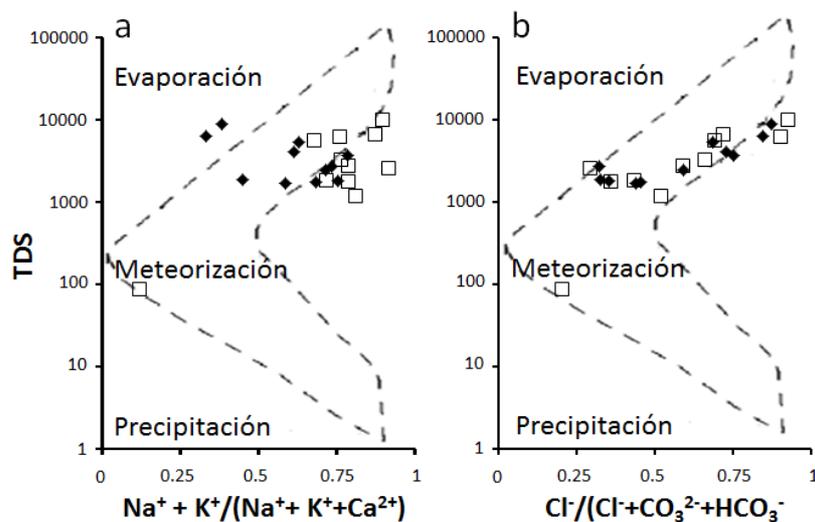


Figure 12. Mecanismos geoquímicos que controlan la composición química del agua subterránea del ARM.

Dónde:

W_i es el peso relativo

w_i es el peso de cada parámetro

El rango de calidad de cada parámetro es calculado dividiendo su concentración en cada muestra de agua por su valor límite máximo permisible (OMS 2006) y multiplicado por 100.

$$Q_i = (C_i/S_i) \times 100$$

Dónde:

Q_i es el rango de calidad

C_i es la concentración de cada parámetro en cada muestra (mg L^{-1})

S_i es el estándar respectivo para cada parámetro de acuerdo a la guía de la OMS (mg L^{-1})

En la última etapa del cálculo de WQI, el S_i es primero determinado para cada parámetro (multiplicando el valor de w_i por el valor de Q_i). La suma de los valores de S_i da el índice de

calidad del agua para cada muestra. La clasificación de la calidad del agua de acuerdo al valor WQI puede hacerse en base a la tabla 9.

Los cálculos del WQI como del PHASECH revelaron una mala calidad, al menos en términos de contenido de iones mayoritarios, de todas las muestras de agua subterránea del ARM evaluadas en ambas épocas climáticas. En términos generales, las muestras se clasificaron desde aguas pobres hasta aguas inadecuadas para propuestas de consumo; a excepción de dos muestras (EB-1 y EE-1) de época de lluvias las cuales presentaron una clasificación de agua buena y agua excelente, respectivamente (tabla 10 y 11). Onwuka et al. (2013) en su trabajo sobre la caracterización hidroquímica y evaluación de la calidad de un acuífero regolítico en la Metrópolis de Enugu, Nigeria, mencionan que la contaminación del agua subterránea del acuífero regolítico durante época de secas, es debido principalmente al lixiviado de iones, así como al disminución en la recarga del acuífero y por ende menor flujo del agua subterránea que en esta época tiene lugar. Mientras que en época de lluvias, el incremento en la recarga del acuífero, permiten la infiltración y percolación de escurrimientos; los cuales tienen la capacidad de arrastrar y/o transportar diferentes concentraciones de iones mayoritarios, nutrientes e incluso metales pesados y tóxicos, provenientes de desechos domésticos y agrícolas, los cuales pueden alterar la calidad del cuerpo de agua.

Tabla 9. Clasificación del tipo de agua subterránea para consumo humano.

Rango	Tipo de agua
<50	Agua excelente
50 – 100	Agua buena
100 – 200	Agua pobre
200 – 300	Agua muy pobre
>300	Agua inapropiada

Vasanthavigar et al. 2010.

En otro orden de ideas, la evaluación de la calidad de agua subterránea en términos de irrigación fue basada en la estimación de dos parámetros secundarios: relación de absorción de sodio (RAS) y el porcentaje de sodio (%Na); así como el conocimiento de la conductividad eléctrica. Los

valores obtenidos de RAS para las muestras del agua del ARM se muestran en la tabla 8, donde se observa un valor máximo de 7.4 y un mínimo de 1.3 con un promedio de 4 para época de secas; mientras que en lluvias se encontró un promedio de 5.7 con un máximo de 18.4 y un mínimo de 0.1.

Tabla 10. Valores del WQI y clasificación de tipo de agua de las muestras provenientes del ARM.

Muestra	Secas		Lluvias	
	WQI	Tipo de agua	WQI	Tipo de agua
EH-1	135	Agua pobre	129.6	Agua pobre
EH-2	283.5	Agua muy pobre	231.1	Agua muy pobre
EB-1	258.9	Agua muy pobre	90.5	Agua Buena
PI-1	123.8	Agua pobre	131	Agua pobre
EE-1	135.9	Agua pobre	18.2	Agua excelente
EI-1	618.2	Agua inapropiada	663	Agua inapropiada
EM-1	192.8	Agua pobre	173.2	Agua pobre
IA-1	168.4	Agua pobre	193.2	Agua pobre
RB-1	129.2	Agua pobre	472.2	Agua inapropiada
RT-1	371.6	Agua inapropiada	401.2	Agua inapropiada
T-1	447.6	Agua inapropiada	417.3	Agua inapropiada

De igual manera, un mayor promedio de %Na fue encontrado en época de lluvias (50.3%) que en secas (45.2%). Resultados similares fueron reportados por Vasanthavigar et al. (2010), quienes mencionaron que aguas subterráneas con un valor de RAS > 2 son aguas inapropiadas para uso de irrigación; y que además, la variación en el %Na entre ambas épocas puede ser debido al tiempo de residencia del agua en el acuífero y a la disolución de minerales de la composición litológica del mismo. De acuerdo con Khodapanah et al. (2009) y Onwuka et al. (2013) la disminución de toma de agua por las raíces de las plantas, puede ser debido a un incremento en la presión osmótica del suelo, lo cual es propiciado por un exceso de sólidos disueltos en el agua.

En función de los valores de EC, los valores obtenidos de RAS y % Na fueron graficados en las figuras 13 y 14, diagrama de salinidad de los Estados Unidos y el diagrama de Wilcox (ambos diagramas son empleados para clasificar aguas de irrigación) respectivamente. En términos generales, las muestras de agua subterránea del ARM (ambas épocas climáticas) presentan un riesgo de salinidad de alta a muy alta (C3 – C4) y un riesgo por sodio de bajo a medio (S1 – S2), excepto 2 muestras de lluvias que pueden ser clasificadas como con alto riesgo de salinidad y sodio (C3 – S3 y C4 – S4), es decir, que la mayoría de las muestras son aguas que no pueden ser usadas en suelos agrícolas con drenaje restringido; al respecto, Wilcox (1955) indica que cuando esto pasa, este tipo de agua pueden ser empleadas para irrigación siempre y cuando el suelo contenga una textura de grano grueso u orgánico con alta permeabilidad, de tal manera que permita el lixiviado del agua, así como la selección adecuada del tipo de cultivos y plantas las cuales deben tener una alta tolerancia a las sales.

Por otra parte, a manera de confirmar lo anterior, el diagrama de Wilcox (figura 14) reveló que solo el 5% de las muestras (ambas épocas) cayeron en la clasificación de excelentes a buenas para uso de irrigación, 23% pueden clasificarse como buenas a permisibles para irrigación, 27% son aguas de permisibles a dudosas y el 45% restante se clasificó de dudoso a no apto para usos de irrigación. Peinado-Guevara et al. (2011) mencionan que cuando una muestra de agua subterránea supera un valor de $3000 \mu\text{S cm}^{-1}$ de CE, esta agua no puede ser apta para usarse en los campos agrícolas.

7.2.2.3. Cuantificación de Fe, Mn, Al y As en agua subterránea proveniente del acuífero costero del río Mocorito.

La cuantificación de la concentración de Fe, Mn y Al en muestras de agua subterránea proveniente del ARM para época de secas y lluvias del año 2013, fue realizada en la Universidad de California en Santa Cruz; con el apoyo de la técnico Sharon Hibdon[†] y Rob Frank, mediante el uso de ICP-MS. El resto de las muestras correspondientes a secas, lluvias y post-lluvias del año 2014, fueron analizadas por espectrofotometría de absorción atómica en el Instituto de Ciencias del Mar y Limnología, Unidad Mazatlán a cargo del Quim. Humberto Bojórquez; así mismo, los niveles de As fueron también cuantificados en Mazatlán, mediante el uso de un espectrofotómetro de fluorescencia atómica.

Tabla 11. Clasificación del agua subterránea del ARM con base en el índice PHASECH.

Muestra	pH		TH (mg L ⁻¹)		Na ⁺ (mg L ⁻¹)		Cl ⁻ (mg L ⁻¹)		TDS (mg L ⁻¹)		PHASECH	
	S	LI	S	LI	S	LI	S	LI	S	LI	S	LI
EH-1	√	√	√	√	√	√	√	√	×	×	4	4
EH-2	√	√	×	×	×	×	×	×	×	×	1	1
EB-1	√	√	√	√	×	√	×	√	×	×	2	4
PI-1	√	√	√	√	√	√	√	√	×	×	4	4
EE-1	√	√	√	√	√	√	√	√	×	√	4	5
EI-1	√	√	×	×	×	×	×	×	×	×	1	1
EM-1	√	√	√	√	×	×	√	√	×	×	3	3
IA-1	√	√	√	√	√	√	×	×	×	×	3	3
RB-1	√	√	√	√	√	×	√	×	×	×	4	2
RT-1	√	√	×	×	×	×	×	×	×	×	1	1
T-1	√	√	×	×	√	√	×	×	×	×	2	2

√ Bajo el valor guía; × Sobre el valor guía (S= secas; LI= Lluvias)

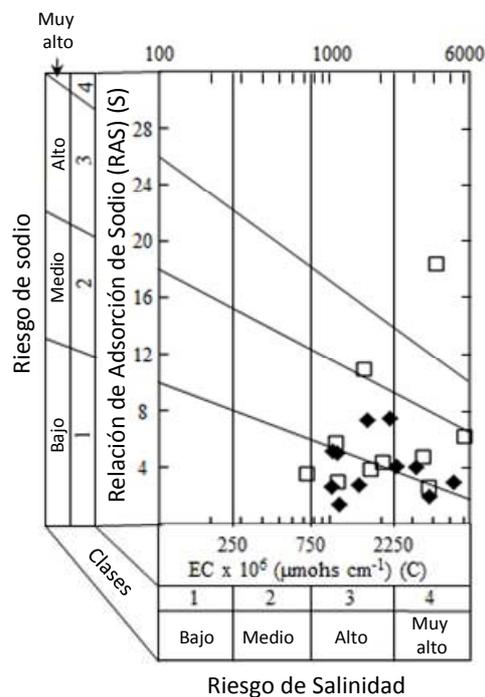


Figura 13. Diagrama de Salinidad de los Estados Unidos para la clasificación de las muestras de agua subterránea del ARM (US Salinity Lab Staff 1954).

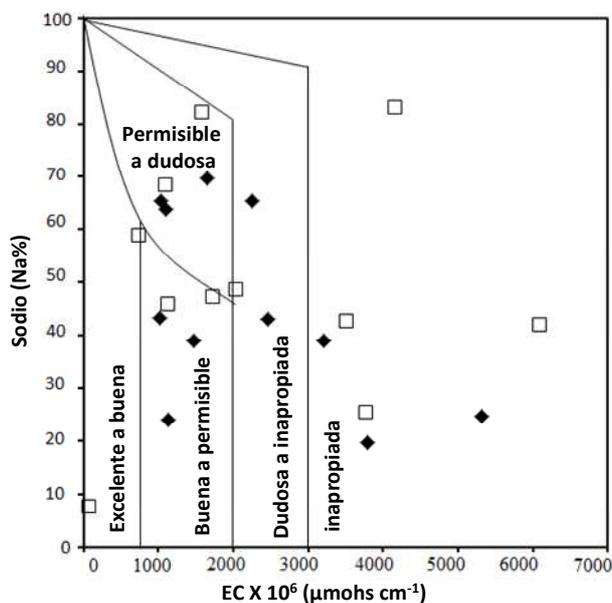


Figure 14. Diagrama de Wilcox para la clasificación de muestras de agua del ARM (Wilcox 1948).

Todas las muestras fueron evaluadas en sus fracciones total (t) y disuelta (d), con el propósito de discernir la distribución de los cuatro elementos químicos antes mencionados entre la fase particulada (t-d) y disuelta de cada muestra, los niveles máximos, mínimos y promedios de cada uno de los elementos químicos analizados son mostrados en la tabla 12. Tal como se mencionó en la sección 6.2, los resultados del contenido de Fe, Mn y Al en muestras de las campañas 1 y 2 (correspondientes al año 2013), fueron tomados del trabajo realizado por Pelling-Salazar (2014). Al respecto, la autora indica para el caso del contenido de Fe en la fracción disuelta de las muestras de agua obtenidas en dicho año, el promedio de concentración encontrado fue $55.3 \mu\text{g L}^{-1}$, con una mínima concentración de $0.1 \mu\text{g L}^{-1}$ y una máxima de $258.2 \mu\text{g L}^{-1}$ para secas; mientras que en lluvias, la máxima concentración fue $2735 \mu\text{g L}^{-1}$ con una mínima de $7 \mu\text{g L}^{-1}$ y un promedio de $220.1 \mu\text{g L}^{-1}$. La fracción total, observada por Pelling-Salazar (2014) para el año 2013, reveló concentraciones de Fe más altas que la fracción disuelta; con una máxima concentración para secas de $3231.3 \mu\text{g L}^{-1}$ y un promedio de 354.2 ; mientras que en lluvias se encontró un promedio de $170 \mu\text{g L}^{-1}$.

Por otra parte, para el año 2014, en época de secas se encontró un promedio de Fe en la fracción disuelta de $77.3 \mu\text{g L}^{-1}$, con una máxima de $167 \mu\text{g L}^{-1}$ y mínima de $22 \mu\text{g L}^{-1}$; en lluvias, la

máxima concentración observada fue $1325 \mu\text{g L}^{-1}$ y una mínima de $37 \mu\text{g L}^{-1}$, con un promedio de $243.4 \mu\text{g L}^{-1}$ y en post-lluvias, la máxima concentración fue $1130 \mu\text{g L}^{-1}$, con una mínima de $18 \mu\text{g L}^{-1}$ y un promedio de $142.9 \mu\text{g L}^{-1}$. Para ese mismo año 2014, los promedios observados en la fracción total fueron 519.4 , 837.6 y $295.2 \mu\text{g L}^{-1}$ para secas, lluvias y post-lluvias, respectivamente. Según Lenntech (2015), el rango de concentración de Fe total en aguas subterráneas naturales va de <0.1 a $50000 \mu\text{g L}^{-1}$. De acuerdo con Edet et al. (2011) y Lenntech (2015), la presencia de altos niveles de Fe en la corteza terrestre, puede propiciar el incremento de este elemento en los cuerpos de agua aledaños; debido principalmente a los escurrimientos e infiltraciones de agua, los cuales transportan este y otros elementos hacia el interior del subsuelo. Aunado a lo anterior, tanto la OMS (1996), la US EPA (2000) y la NOM-127-SSA1-1994, han establecido un valor máximo permitido ($300 \mu\text{g L}^{-1}$) para el contenido de Fe en agua subterránea empleada para consumo humano; debido a que el consumo de agua con altos niveles de Fe puede ocasionar un desagradable sabor metálico, así como la aparición de manchas en los alimentos al momento de su cocción e incluso manchas en la ropa cuando esta es lavada con este tipo de agua (Oyem et al. 2015).

Con relación a lo anterior, la mayoría de las concentraciones tanto de Fe total y disuelto en el ARM se encontraron por debajo del valor máximo permitido establecido tanto por dependencias internacionales como mexicanas, excepto, por algunos sitios en cada una de las diferentes épocas climáticas (secas y lluvias del 2013, secas, lluvias y post-lluvias del 2014); los cuales corresponden al 16.67, 20, 12.5, 61.54 y 16.67 % del total de las muestras obtenidas en cada época en su fracción total y 0, 6.67, 6.25, 7.69 y 5.56 % en su fracción disuelta. La distribución espacial de la concentración de Fe (disuelto y total) en las diferentes épocas climáticas del año 2014, puede ser visualizada en las figuras 15 y 16, respectivamente. Las más altas concentraciones de Fe pueden ser observadas en época de lluvias y post-lluvias, lo cual coincide con lo mencionado por Edet et al. (2011) y Lenntech (2015), quienes indicaron que la presencia de altos niveles de Fe es debido a la disolución de minerales ricos en Fe tales como oxihidróxidos de Fe, provocado por los escurrimientos e infiltraciones de agua que viajan hacia el interior del acuífero.

En términos generales, las concentraciones de Mn disuelto variaron de 0.32 a 1186.33 $\mu\text{g L}^{-1}$ para época de secas y de 1.32 a 774.1 $\mu\text{g L}^{-1}$ para lluvias de 2013 (Pelling-Salazar 2014); mientras que para el 2014, sus niveles fueron de 5 a 715 $\mu\text{g L}^{-1}$ en secas, 5 a 1736 $\mu\text{g L}^{-1}$ para lluvias y 8 a 598 $\mu\text{g L}^{-1}$ para post-lluvias. Por otra parte, para la fracción total, las concentraciones de Mn variaron de 0.38 a 1139 $\mu\text{g L}^{-1}$ para secas y de 1.32 a 2927 $\mu\text{g L}^{-1}$ en lluvias de 2013, en tanto que de 3 a 1779 $\mu\text{g L}^{-1}$ para secas, de 3 a 3775 $\mu\text{g L}^{-1}$ en lluvias y de 8 a 1760 $\mu\text{g L}^{-1}$ para post-lluvias de 2014 (tabla 9).

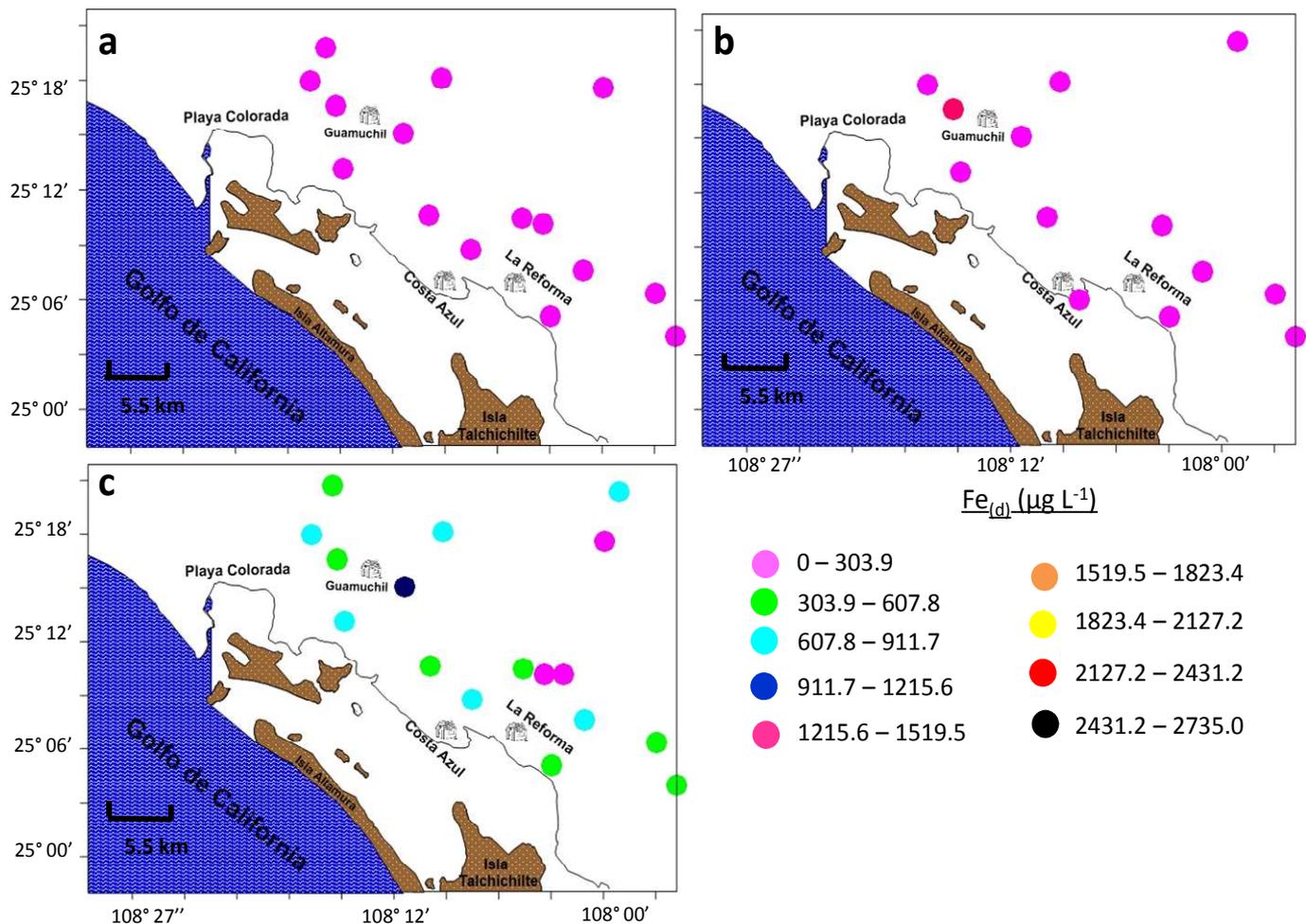


Figura 15.- Distribución de la concentración de Fe (disuelto) en muestras de agua del ARM en diferentes épocas climáticas. a) Secas, b) lluvias y c) post-lluvias de 2014.

La distribución de las concentraciones de Mn (disuelto y total), está ilustrada en la figura 17 y 18, respectivamente; observando mayores concentraciones en época de lluvias y post-lluvias para ambas fracciones. Los niveles de Mn (disuelto y total) encontrados para todas las épocas climáticas no superaron los valores máximos establecidos por la OMS (1996) ($500 \mu\text{g L}^{-1}$), la US EPA (2000) ($50 \mu\text{g L}^{-1}$) y la NOM-127-SSA1-1994 ($150 \mu\text{g L}^{-1}$); excepto por el sitio PI, que superó casi todos los límites establecidos por las diferentes organizaciones en casi todas las campañas de muestreo. Tomando en cuenta la carta geoquímica de Mn del servicio geológico mexicano (Servicio Geológico Mexicano 2015) para el área, existen zonas cercanas al sitio PI con altos contenidos de Mn, las cuales pueden estar contribuyendo al incremento de la concentración de este elemento en la zona. Es importante indicar que el principal uso del agua del sitio PI es para el riego de campos agrícolas.

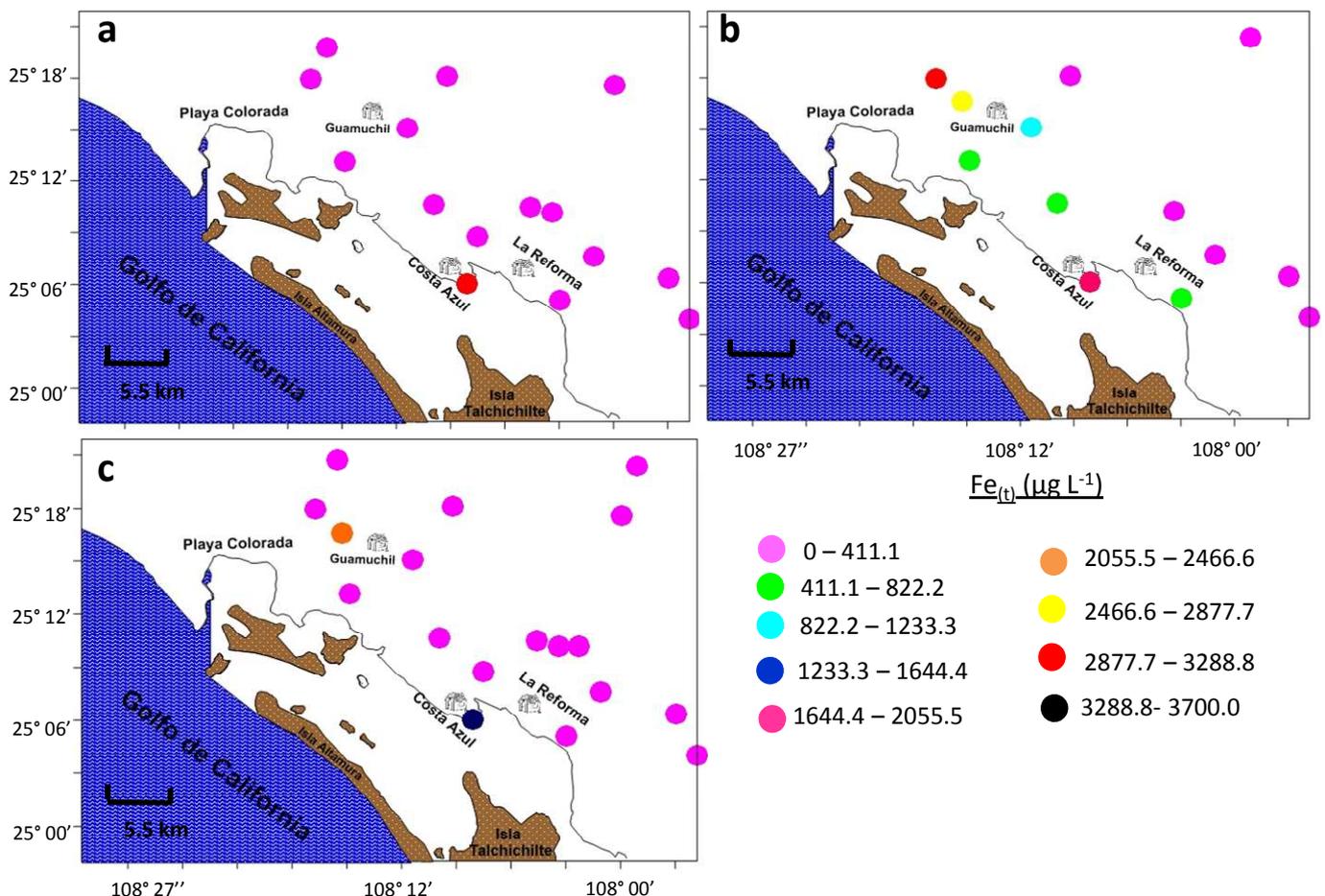


Figura 16.- Distribución de la concentración de Fe (total) en muestras de agua del ARM en diferentes épocas climáticas. a) secas, b) lluvias y c) post-lluvias de 2014.

Respecto a lo anterior, Lenntech (2015) menciona que altos niveles de Mn en agua puede ocasionar algunos problemas de toxicidad para las plantas, provocando disminución del crecimiento así como inflamación de la pared celular y puntos marrones en las hojas.

Para el caso del Al, Pelling-Salazar (2014) mostró que las concentraciones de Al en muestras de agua del ARM presentaron una distribución homogénea a lo largo de todos los sitios de muestreo durante época de secas del año 2013. Mientras que, en época de lluvias esta distribución se vio perturbada por altibajos en la concentración de dicho metal. La autora mencionó que esto puede ser debido a la recarga, que conlleva a la infiltración de agua hacia el ARM; la cual arrastra componentes de la matriz geológica del mismo, en este caso Al, incrementando la concentración de dicho metal en el agua subterránea. Las concentraciones de Al variaron de una mínima de $0.02 \mu\text{g L}^{-1}$ y una máxima de $11471.53 \mu\text{g L}^{-1}$, con un promedio de $731.9 \mu\text{g L}^{-1}$ para época de secas; mientras que el caso de lluvias, la mínima concentración de Al observada fue de $13.21 \mu\text{g L}^{-1}$ y una máxima de $1408.01 \mu\text{g L}^{-1}$ y un promedio de $282.43 \mu\text{g L}^{-1}$. Los niveles de Al mostrados por Pelling-Salazar (2014) para la fracción disuelta no superan los valores guía de 200, 300 y $200 \mu\text{g L}^{-1}$ establecidos por la NOM-127-SSA1-1994, OMS y US EPA, respectivamente. En tanto que, para la fracción total, al menos en secas ($731.9 \mu\text{g L}^{-1}$), supera los valores antes mencionados.

Finalmente, las concentraciones promedio de As (disuelto y total) encontradas en muestras de agua subterránea del ARM son también mostradas en la tabla 12; en general, las concentraciones de As fueron bajas. Para el caso de la fracción disuelta, los niveles variaron desde 0.5 hasta $27.12 \mu\text{g L}^{-1}$ en secas de 2013, de 0.66 a $12.67 \mu\text{g L}^{-1}$ en lluvias de 2013, entre 1.62 y $10.83 \mu\text{g L}^{-1}$ en secas de 2014, 2.56 y $30.67 \mu\text{g L}^{-1}$ para lluvias del mismo año y desde 2.39 a $34.94 \mu\text{g L}^{-1}$ en post-lluvias de 2014; mientras que para la fracción total, estos niveles oscilaron entre 0.28 y 14.30, 2.61 y 11.96, 1.94 y 16.52, 2.89 y 30.76, y $2.77 - 39.13 \mu\text{g L}^{-1}$ para secas y lluvias de 2013, y secas, lluvias y post-lluvias de 2014. Estadísticamente, un ANOVA ($p < 0.05$) demostró que no existen diferencias significativas entre las concentraciones de As disuelto (As_d) de cada una de las campañas de muestreo; mientras que para la fracción de As total (As_t), se encontraron diferencias significativas entre las campañas: 1) secas de 2013 y lluvias de 2014 y 2) secas de 2013 y post-lluvias de 2014. La distribución de As (disuelto y total), esta mostrada en la figura 19 y 20; donde se pueden ver mayores niveles de concentración de As en época de lluvias (incisos b, d y e en ambas figuras).

En algunos sitios, estos valores fueron mayores a los valores máximos permisibles para consumo humano establecidos por la OMS, US EPA ($10 \mu\text{g L}^{-1}$) y la NOM-127-SSA1-1994 ($25 \mu\text{g L}^{-1}$).

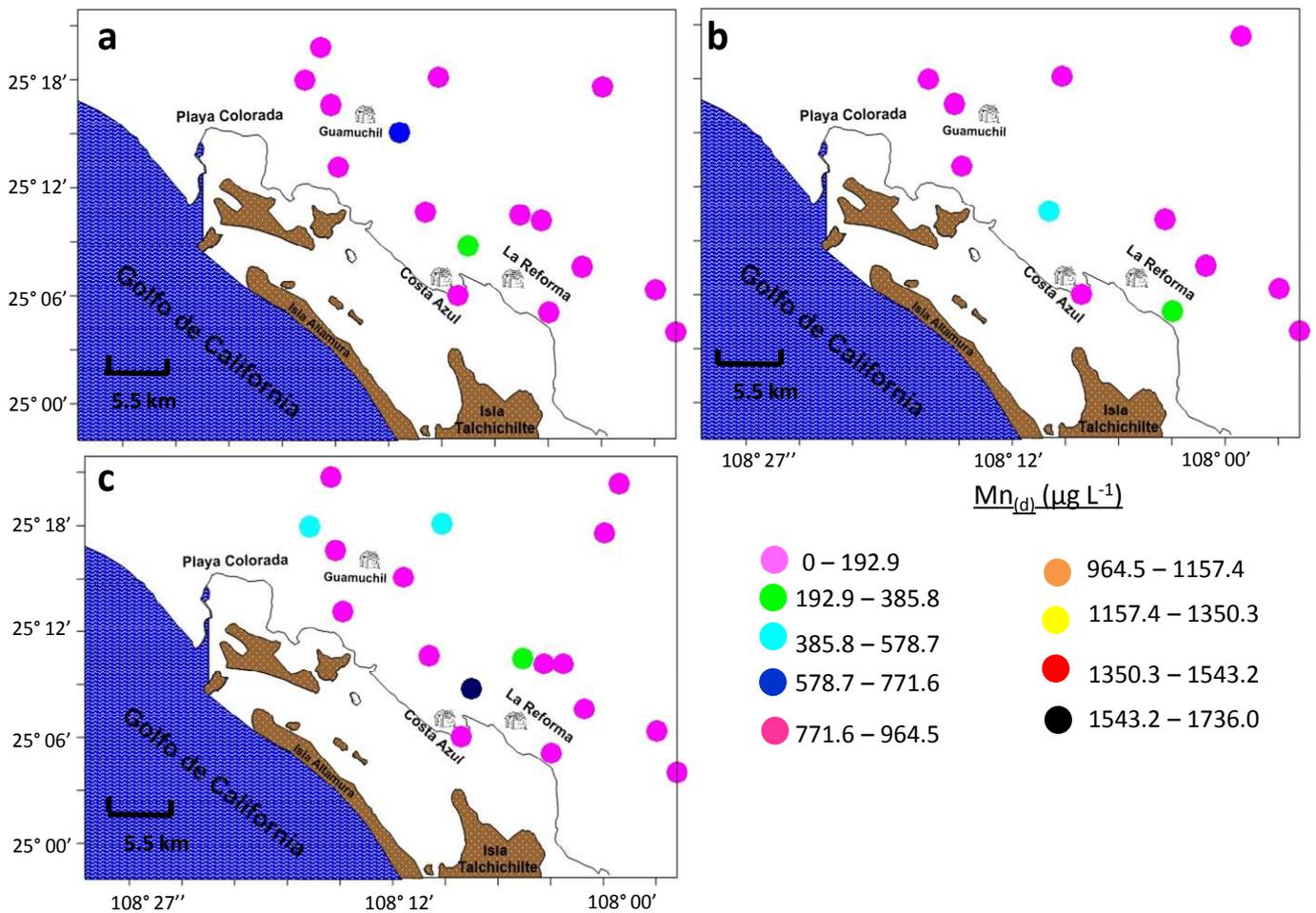


Figura 17.- Distribución de la concentración de Mn (Disuelto) en muestras de agua del ARM en diferentes épocas climáticas. a) Secas, b) lluvias y c) post-lluvias de 2014.

Es importante hacer notar que si bien el agua subterránea proveniente del ARM, la cual en su mayoría no es empleada como agua de uso doméstico y consumo humano diario, existen localidades (GA-1 y LP-1) dentro del área del ARM que, debido a eventualidades climáticas y técnicas con el suministro de agua potable, han tenido que hacer uso de este recurso, siempre tomando las mayores medidas de precaución tales como es el hervir el agua para eliminar agentes patógenos.

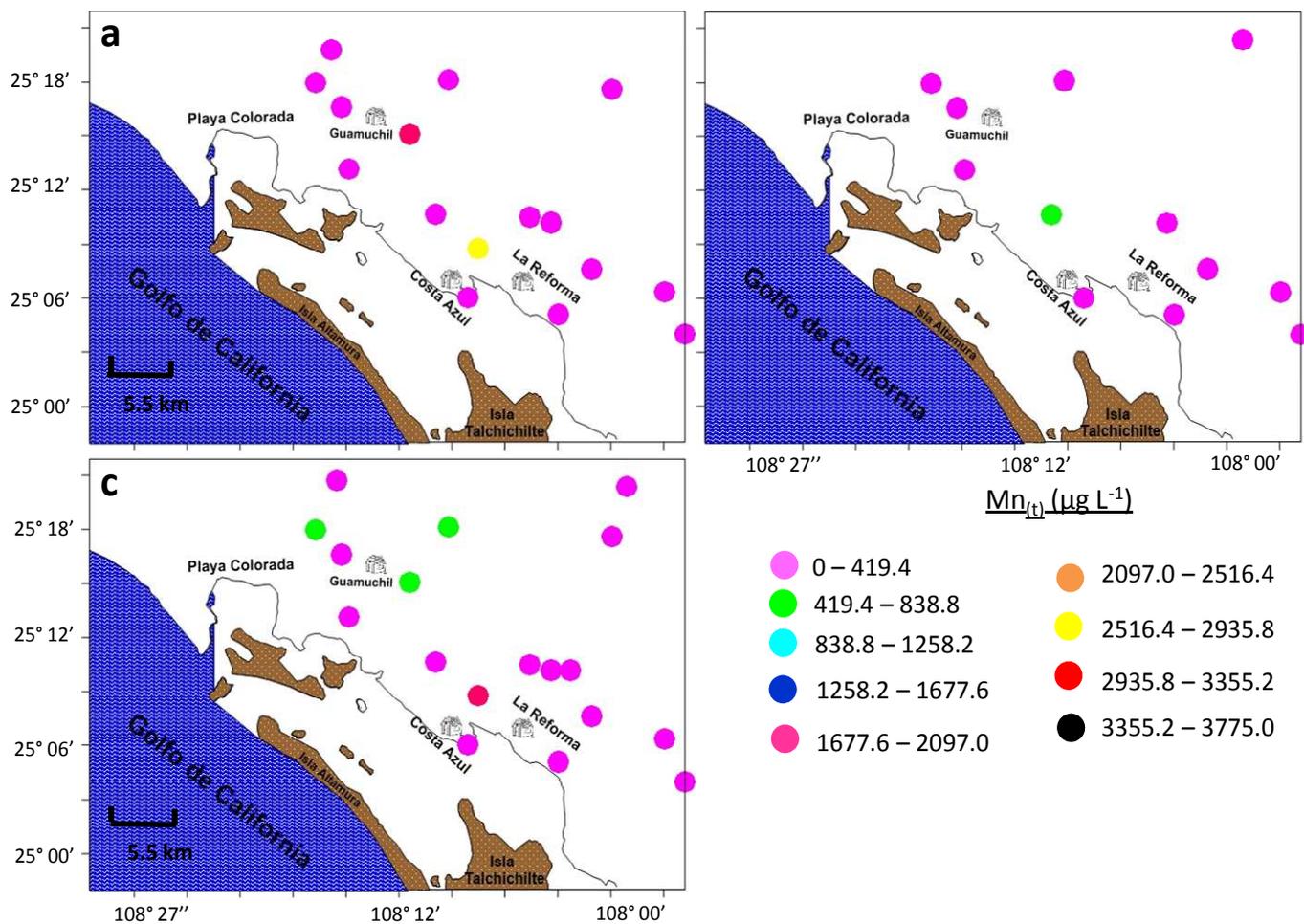


Figura 18.- Distribución de la concentración de Mn (Total) en muestras de agua del ARM en diferentes épocas climáticas. a) Secas, b) lluvias y c) post-lluvias de 2014.

Tal como ya se ha visto, la especie de As más preocupante en los sistemas acuosos y en particular los sistemas para uso continuo y/o eventual de consumo humano y doméstico, es el arsenito (As^{3+}) dado que presenta una mayor movilidad y toxicidad, que el arseniato (As^{5+}). En este sentido, es importante mencionar que con base en el diagrama Eh-pH para la especiación de As, la mayoría del As presente en el agua subterránea proveniente del ARM en las épocas de secas, lluvias y post-lluvias del año 2014 está en su forma As^{5+} presentándose como oxianión $HAsO_4^{2-}$ y en menor proporción como As^{3+} en lluvias de 2014 como $H_3AsO_3^0$ (figura 21). Así mismo, niveles más altos de As fueron también observados en otros sitios tales como: PI (6.3 – 27.122 $\mu g L^{-1}$), EB (8.18 – 13.38 $\mu g L^{-1}$), CC (8.31 – 12.66 $\mu g L^{-1}$), EG (7.94 – 11.34 $\mu g L^{-1}$) y CA- (5 – 39.13

$\mu\text{g L}^{-1}$). Con respecto a lo anterior, Krieger y Hagner (1943) y el Servicio Geológico Mexicano (2015) reportaron la presencia de minerales con contenidos considerables de As en la zona de recarga del ARM y en las cercanías de la zona de estudio (Poblado de Pericos), los cuales pueden verse afectados por la acción del agua al movilizarse hacia el interior del acuífero provocando con ello el incremento de la concentración de este metaloide en algunos sitios. Por otra parte, Berges-Tiznado (2010) en su estudio sobre la disponibilidad de As en ostión de mangle (*Crassostrea Cortezensis*) mencionó que las principales fuentes de As que pudieran influenciar la presencia de As en tejido del ostión son principalmente los escurrimientos y drenes agrícolas (los cuales normalmente llevan una carga considerable de agroquímicos). De la misma manera, estos escurrimientos pueden llegar a infiltrarse hacia el subsuelo alcanzando el manto freático del ARM.

Correlaciones de Pearson entre el contenido de As, tanto en su fracción disuelta (As_d) como total (As_t), y todos los parámetros auxiliares (Fe, Mn, Al, pH, °T, OD, Sal, ORP, Cond., Turbidez y TDS) registrados para cada una de las campañas de muestreo, están mostrados en la tabla 13. En primer lugar, para el caso del As_d , se observaron correlaciones significativas con el contenido de Mn_d en época de secas en ambos años ($r= 0.89$, $r= 0.90$, respectivamente), con los valores registrados de pH en post-lluvias de 2014 ($r= 0.41$), así como con los valores de salinidad en lluvias ($r= -0.45$), de ambos años ($r= 0.73$) y post-lluvias de 2014 ($r= 0.61$). Correlaciones significativas también fueron observadas para los registros de ORP ($r= 0.61$), conductividad ($r= 0.67$) y turbidez ($r= 0.67$) en post-lluvias de 2014, TDS en lluvias ($r= 0.72$) y post-lluvias de 2014 ($r= 0.60$) y la fracción disuelta de As (As_d).

Para la fracción de As_t , correlaciones significativas fueron observadas con Fe_t en secas de 2013 ($r=0.58$) y post-lluvias de 2014 ($r=0.43$), con Mn_t en secas y ($r= 0.84$), lluvias de 2013 ($r=0.59$), secas y ($r=0.88$) y lluvias de 2014 ($r=0.47$), con Al_t en secas de 2013 ($r=0.59$); asimismo, el As_t también se correlacionó significativamente con pH en post-lluvias de 2014 ($r=0.44$), con salinidad en lluvias ($r=0.64$) y post-lluvias de 2014 ($r=0.60$), con ORP, conductividad y turbidez en post-lluvias de 2014 ($r=-0.58$, $r=0.67$ y $r=0.67$, respectivamente), y con TDS en secas de 2014 ($r=0.72$) y post-lluvias de 2014 ($r=0.60$).

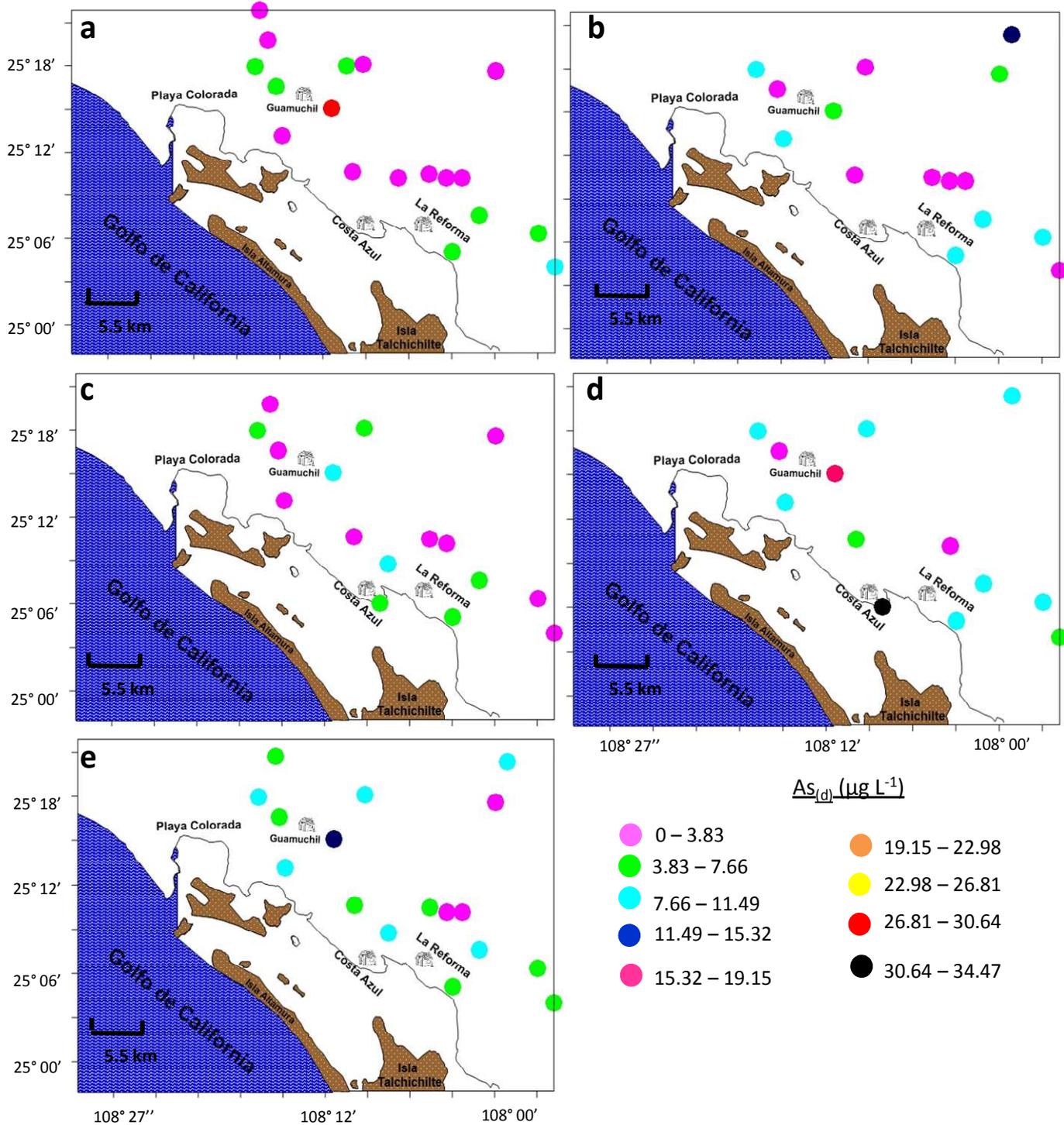


Figura 19.- Distribución de la concentración de As (Disuelto) en muestras de agua del ARM en diferentes épocas climáticas. a) Secas y b) lluvias de 2013, c) secas, d) lluvias y e) post-lluvias de 2014.

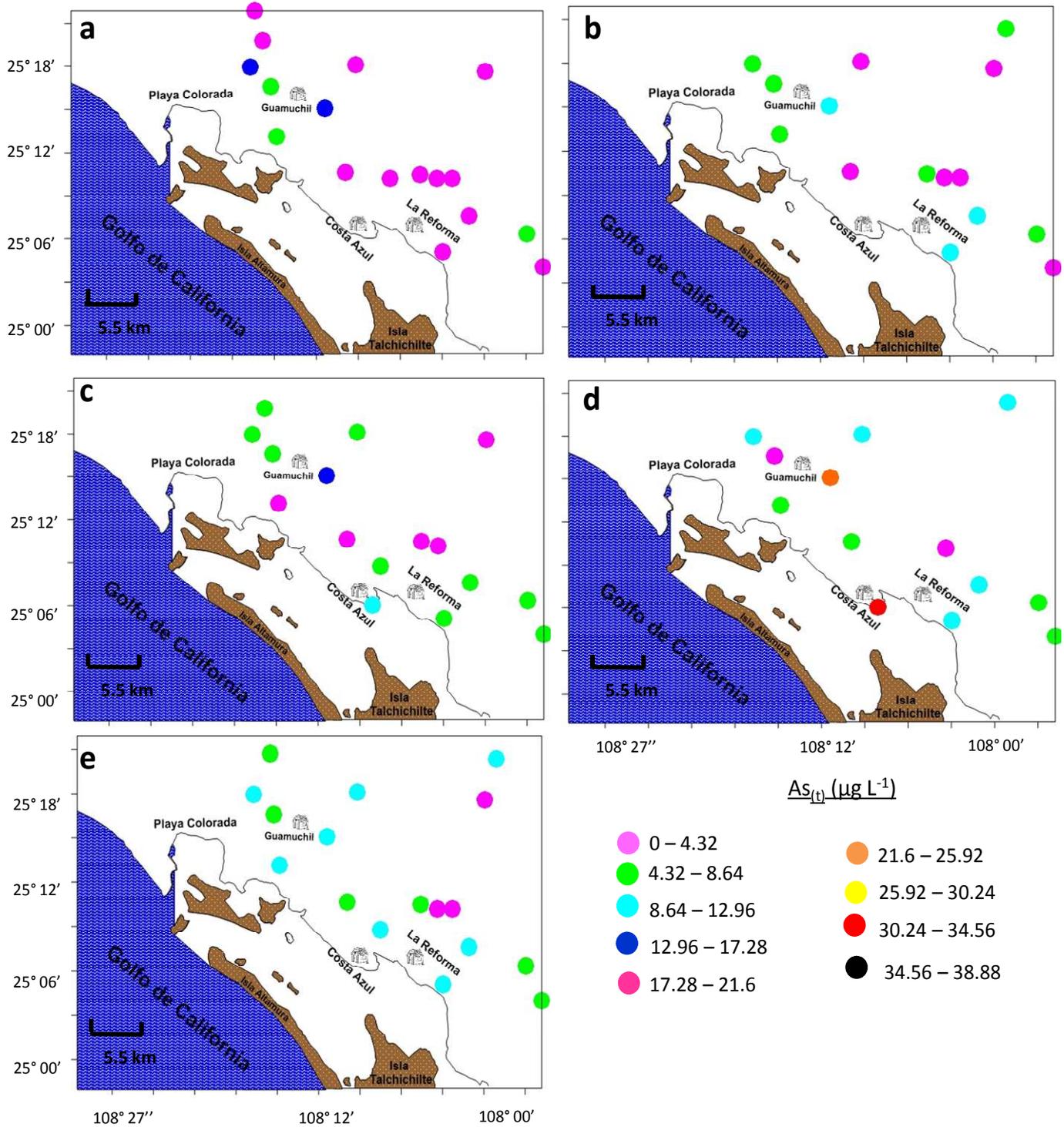


Figura 20.- Distribución de la concentración de As (total) en muestras de agua del ARM en diferentes épocas climáticas a) secas y b) lluvias de 2013, c) secas, d) lluvias y e) post-lluvias de 2014.

Con respecto a lo anterior, Rosales et al. (1986); Rubio et al. (1995) y Rubio et al. (2000) mencionaron que las buenas correlaciones entre los metales y metaloides (incluyendo al As) y la presencia de Fe y/o Mn son siempre esperadas en el medio natural, dada la alta afinidad entre ellos; así también indicaron que las buenas correlaciones entre los metales y Fe y/o Mn dan indicio de que son elementos que provienen de una misma fuente y/o sistema de transporte. Por otra parte, Rubio et al. (2001) afirman que las buenas correlaciones entre la presencia de metales y metaloides (incluyendo al As) y otros parámetros tales como pH, ORP, salinidad, están limitadas y determinadas por las condiciones o procesos naturales de remoción y/o precipitación en cada una de las localidades de estudio.

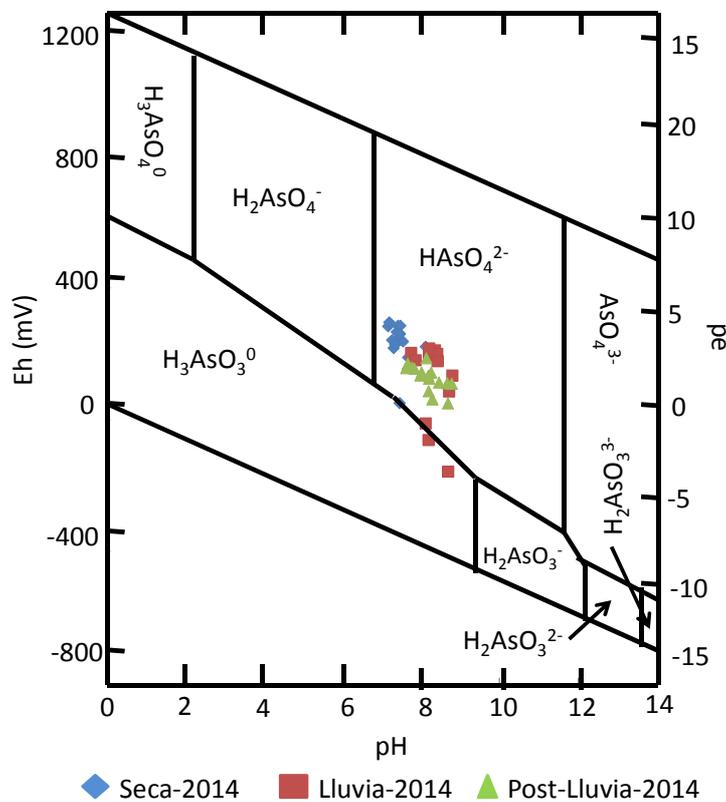


Figura 21. Diagrama Eh-pH para el As presente en las muestras de agua subterránea proveniente del ARM, Sinaloa.

Tabla 12. Concentraciones promedio de Fe, Mn, Al y As en muestras de agua subterránea provenientes del ARM en diferentes épocas climáticas.

Disuelto	2013								2014											
	Secas (Pelling-Salazar 2014)				Lluvias (Pelling-Salazar 2014)				Secas				Lluvias				Post-Lluvias			
	Fe	Mn	Al	As	Fe	Mn	Al	As	Fe	Mn	Al	As	Fe	Mn	Al	As	Fe	Mn	Al	As
Max.	258.2	1186.3	425.8	27.1	2735	774.1	514.4	12.7	167	715	-	10.8	1325	1736	-	30.7	1130	598	-	34.9
Min.	0.1	0.3	0.4	0.5	7	1.3	3.8	0.7	22	5	-	1.6	37	5	-	2.6	18	8	-	2.4
Prom.	55.3	93.6	61	5.2	220.1	137.5	155.9	5.8	77.3	81.1	-	4.2	243.5	239.1	-	10.2	142.9	137.1	-	8.6
Total																				
Max.	3231.3	1139	11471.5	14.3	1007.9	2927	1408	12	3700	1779	-	16.5	2885	3775	-	30.8	2106	1760	-	39.1
Min.	0.4	0.4	0.02	0.3	5.2	1.3	13.2	2.6	16	3	-	1.9	18	3	-	2.9	20	8	-	2.8
Prom.	354.2	162.5	731.9	4.3	170	251.8	282.3	5.6	519.4	190.9	-	6	837.6	432.3	-	11.1	295.2	230.2	-	9.9

Tabla 13. Factores de correlación de Pearson entre los niveles de As (disuelto y total) y los parámetros auxiliares medidos para cada campaña de muestreo en el ARM.

	Campaña	Fe _d	Mn _d	Al _d	pH	°T	OD	Sal	ORP	Cond.	Turbidez	TDS	As _t
As _d	Secas-2013	-0.08	0.89	-0.14	0.02	0.05	-	-0.21	-	-	-	-	0.74
	Lluvias-2013	-0.22	0.21	-0.08	0.34	-0.17	-	-0.45	-	-	-	-	0.65
	Secas-2014	0.09	0.90	-	-0.20	0.01	0.30	-0.03	0.16	-0.04	0.09	-0.04	0.88
	Lluvias-2014	-0.18	0.26	-	-0.07	0.06	-0.16	0.73	0.02	0.02	0.19	0.72	0.98
	Post-lluvias-2014	0.01	0.06	-	0.41	0.29	-0.32	0.61	0.61	0.67	0.67	0.60	0.99
	Campaña	Fe _t	Mn _t	Al _t	pH	°T	OD	Sal	ORP	Cond.	Turbidez	TDS	As _d
As _t	Secas-2013	0.58	0.84	0.59	0.07	-0.33	-	-0.15	-	-	-	-	0.74
	Lluvias-2013	-0.11	0.59	-0.10	0.31	-0.14	-	-0.36	-	-	-	-	0.65
	Secas-2014	0.22	0.88	-	-0.22	0.09	0.17	0.16	-0.02	0.15	0.43	0.14	0.88
	Lluvias-2014	0.27	0.47	-	-0.11	-0.10	-0.25	0.64	0.14	-0.01	0.18	0.63	0.98
	Post-lluvias-2014	0.43	0.08	-	0.44	0.36	-0.38	0.60	-0.58	0.60	0.65	0.59	0.99

Los números en negritas indican valores significativos ($p < 0.05$)

7.3. Sistema Lagunar Santa María La Reforma (SAMARE)

7.3.1. Aguas Lagunares Superficiales

7.3.1.1. Caracterización Hidroquímica y Físicoquímica del Agua del Sistema Lagunar SAMARE.

Al igual que en la sección anterior, se midieron parámetros auxiliares para cada una de las estaciones durante cada una de las campañas de muestreo dentro del sistema SAMARE. En lo que respecta al pH, este parámetro se mantuvo prácticamente constante en todas las épocas

climáticas muestreadas (7.6 a 9). Los promedio de pH encontrados fueron de 8.3 y 8.2 para secas y lluvias del año 2013, respectivamente; y de 8.0 para secas, 8.7 en lluvias y 8.8 para post-lluvias del año 2014. Con respecto a los valores de temperatura registrados en SAMARE en las diferentes épocas climáticas, los registros variaron de 24.6 a 28.9 °C, con un promedio de 26.7 °C durante el periodo de secas y de 31.5 a 33.9 °C, con un promedio de 32.5 °C en lluvias de 2013. Mientras que para el año 2014, los registros de temperatura oscilaron de 29.1 a 32.5 °C en secas, 31.9 a 34.4 °C en lluvias y 22.5 a 25.1 °C en post-lluvias, con promedios para cada una de ellas que fueron 30.5, 33.1 y 23.7 °C, respectivamente. La figura 22 muestra la distribución de temperatura en el agua superficial de SAMARE más o menos homogénea tendiendo a tener valores más altos en la parte central y en las cercanías de la isla Talchichilte. Otro parámetro importante medido en SAMARE para todas las campañas de muestreo fue la salinidad, la cual varió en promedio desde 32.2 hasta 42 ‰. Los más altos valores de salinidad coincidieron con los altos valores de temperatura observados en la zona central del sistema y en las cercanías de la isla Talchichilte (figura 23). De acuerdo con Serrano et al. (2013), el sistema lagunar SAMARE posee dos zonas de alta energía de corrientes en la parte norte (boca Perihuate) y en la parte sur (boca Yameto); así como una tercer zona de baja energía (dominada por la fricción) en la parte central del sistema, esto último principalmente influenciado por la presencia de bordos y poca profundidad en esa zona; las cuales podrían ser regiones vulnerables a cambios de temperatura ocasionados por la irradiación solar en ciertas horas del día.

7.3.1.1. Distribución de Fe, Mn, Al y As en muestras de agua del sistema lagunar Santa María La Reforma (SAMARE)

Los resultados correspondientes al contenido de Fe, Mn y Al en muestras de agua del sistema SAMARE fueron tomados del trabajo realizado por Pelling-Salazar (2014), quien realizó dichos análisis en las mismas muestras que se analizaron en el presente trabajo. Tal como ya se mencionó en la sección 6.2, por cuestiones de tiempo y presupuesto, el análisis de Fe, Mn y Al en muestras de agua estuarina no pudo ser llevado a cabo ni por absorción atómica en Mazatlán ni ICP-MS en la Universidad de California, Santa Cruz.

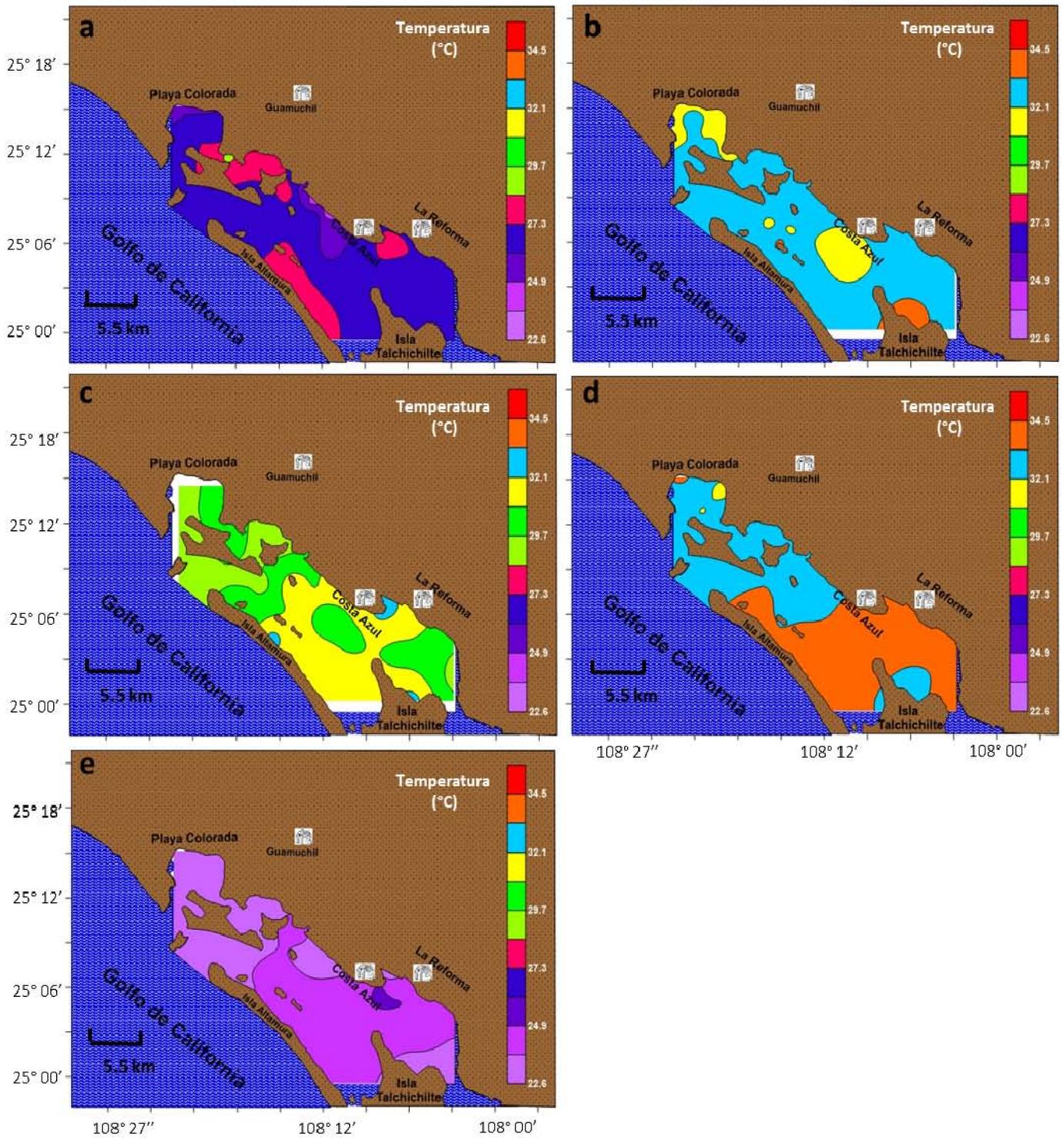


Figura 22.- Distribución de valores de temperatura registrados en el Sistema Lagunar SAMARE durante época de secas (a) y lluvias de 2013 (b); secas (c); lluvias (d) y post-lluvias de 2014 (e).

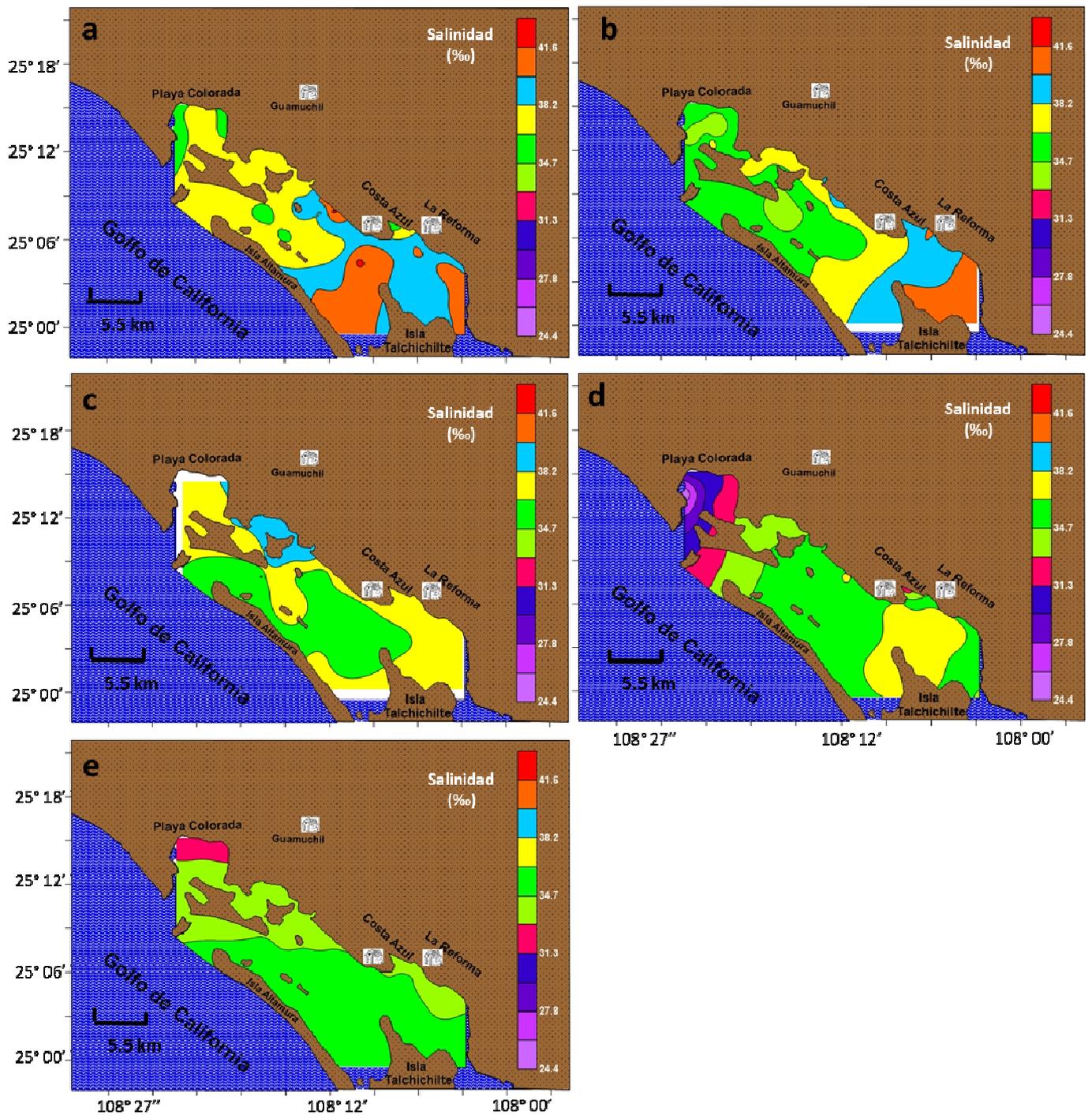


Figura 23.- Distribución de valores de salinidad registrados en el Sistema Lagunar SAMARE durante época de secas (a) y lluvias de 2013 (b); secas (c); lluvias (d) y post-lluvias de 2014 (e).

Pelling-Salazar (2014) observó que las más altas concentraciones de Fe, tanto en su fracción disuelta como total, están localizadas hacia la parte norte central de la laguna, a la altura del poblado “El Ostional” y la desembocadura del río Mocorito; así como en la parte que corresponde a los poblados “Costa Azul” y “La Reforma” y a la altura de la isla Talchichilte, donde existe la presencia de drenes agrícolas que a su vez son alimentados por el río Culiacán. La concentración de Fe varió desde 12.17 hasta 763.88 $\mu\text{g L}^{-1}$, con un promedio de 134.4 para época de secas y desde 25.82 a 983.6 $\mu\text{g L}^{-1}$ con un promedio de 145.26 para lluvias, para la fracción disuelta (figura 24). En la fracción total, los valores de Fe oscilaron de 39.03 a 3398.86 $\mu\text{g L}^{-1}$, con un promedio de 620.72 $\mu\text{g L}^{-1}$ y de 42.29 a 4576.11 $\mu\text{g L}^{-1}$, con un promedio de 409.86 para secas y lluvias, respectivamente (figura 25).

Así mismo, la autora encontró oscilaciones en la concentración de Mn disuelto desde 2.28 hasta 84.32 $\mu\text{g L}^{-1}$ para secas y desde 2.57 a 105.78 $\mu\text{g L}^{-1}$ para lluvias, con promedios de 11.56 $\mu\text{g L}^{-1}$ y 14.19 $\mu\text{g L}^{-1}$ para cada una de estas épocas climáticas (figura 26). Mientras que para la fracción total, en secas se observó una mínima concentración de 5.34 $\mu\text{g L}^{-1}$, con una máxima de 148.34 $\mu\text{g L}^{-1}$ y un promedio de 30.78 $\mu\text{g L}^{-1}$; así como una mínima de 4.6 $\mu\text{g L}^{-1}$ con una máxima de 270.12 $\mu\text{g L}^{-1}$ y un promedio de 27.98 $\mu\text{g L}^{-1}$ para época de lluvias (figura 27).

Las concentraciones promedio de Al (disuelto) reportadas por Peling-Salazar (2014) fueron de 173.77 $\mu\text{g L}^{-1}$ para secas y 274.03 $\mu\text{g L}^{-1}$ para lluvias, con variación desde 8.14 a 1321.94 $\mu\text{g L}^{-1}$ y de 31.4 a 1017.72 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente (figura 28). Mientras que para la fracción total, los niveles de concentración oscilaron de 19.33 a 2431.33 $\mu\text{g L}^{-1}$ para secas, con un promedio de 518.88 $\mu\text{g L}^{-1}$ y de 65.05 a 3527.67 $\mu\text{g L}^{-1}$ en época de lluvias, con un promedio de 472.24 $\mu\text{g L}^{-1}$ (figura 29). En conclusión, la autora menciona que el incremento en la distribución de concentraciones de los tres elementos arriba mencionados es debido a la cercanía de poblados aledaños al sistema SAMARE, desembocadura del río Mocorito; así como a los poblados de “Costa Azul” y “La Reforma”, y la descarga de drenes agrícolas de la zona sur del sistema SARAME. Es bien sabido que el agua es un disolvente universal que tiene la capacidad de arrastrar a su paso casi todo lo que se encuentra en su camino; aunado a que el Fe, Mn y Al son elementos que se encuentran presentes naturalmente en gran abundancia en la corteza terrestre (rocas metamórficas, sedimentarias e ígneas). Diversos estudios han demostrado que las

principales fuentes de Fe, Mn y Al en las zonas costeras y oceánicas son las provenientes de manera riveriña; es decir, a través de ríos los cuales disuelven y movilizan en mayor o menor medida cantidades significativas de estos (Fe, Mn y Al) y otros elementos (Valdivia-Urrea 1997; Alonso et al. 2004; Krachler et al. 2005).

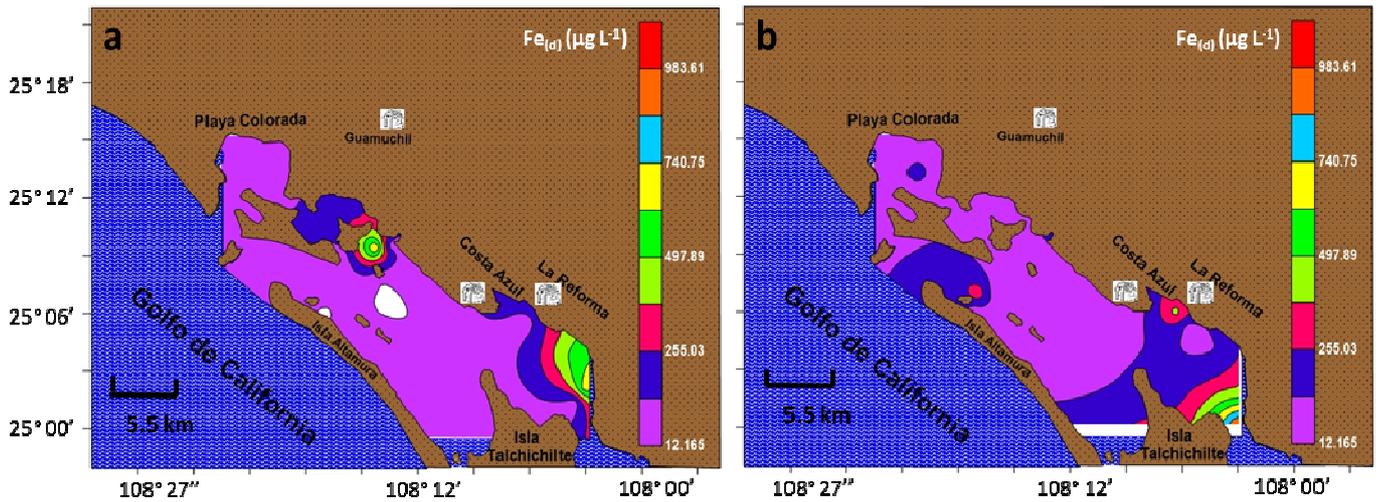


Figura 24.- Distribución de la concentración de Fe (disuelto) dentro del sistema lagunar SAMARE, Sinaloa, en época de secas (a) y lluvias (b) del año 2013.

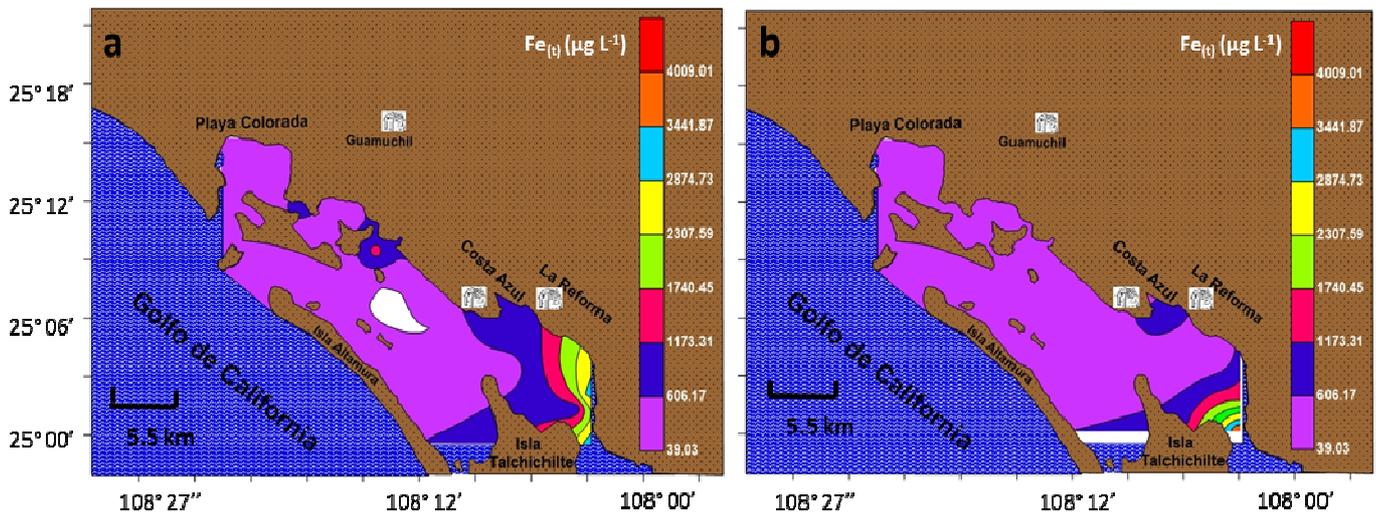


Figura 25.- Distribución de la concentración de Fe (total) dentro del sistema lagunar SAMARE, Sinaloa, en época de secas (a) y lluvias (b) del año 2013.

Para el caso de la distribución de As (disuelto y total) en el sistema lagunar SAMARE (figuras 30 y 31, respectivamente), niveles relativamente bajos de As fueron encontrados. En promedio, las concentraciones oscilaron desde 0.72 a 1.86 $\mu\text{g L}^{-1}$ para la fracción As_d y de 0.8 a 1.85 $\mu\text{g L}^{-1}$ para la fracción As_t . Según Smedley y Kinniburgh (2002) y Litter et al (2008) la concentración promedio de As en agua de mar y estuarina va de <1 a 2 $\mu\text{g L}^{-1}$. Se encontraron sitios (no contaminados) con niveles de hasta 4 $\mu\text{g L}^{-1}$; al respecto, los autores mencionan que este incremento es provocado principalmente por el aporte de agua y sedimento continental, los cuales pueden aportar cierta cantidad de este metaloide.

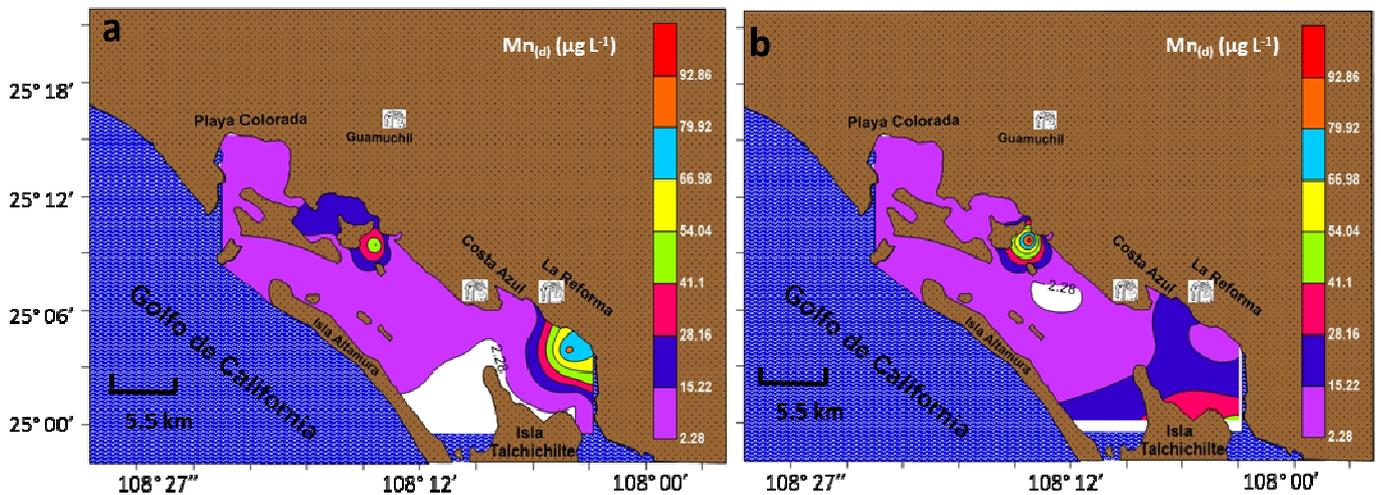


Figura 26.- Distribución de la concentración de Mn (disuelto) dentro del sistema lagunar SAMARE, Sinaloa, en época de secas (a) y lluvias (b) del año 2013.

Con base en lo anterior, se considera que los niveles de As encontrados para las aguas superficiales del sistema lagunar SAMARE corresponden a niveles naturales encontrados en este tipo de aguas. Los niveles más altos de As para ambas fracciones, coincidieron con época de lluvias ($3.76 \mu\text{g L}^{-1}$) y post-lluvias ($2.25 \mu\text{g L}^{-1}$) del año 2014; localizándose los sitios con estos niveles en la parte norte del sistema SAMARE (Laguna Colorada), la cual ha sido considerada como un sitio RAMSAR derivado de la importancia ecológica que esta zona posee; por lo cual sería interesante realizar algún trabajo enfocado a la determinación de este y otros elementos con el propósito de calcular el posible efecto o índice de riesgo que estos elementos podrían tener en todos los organismos vivos (animales y vegetales) que ahí habitan. Aunque, según lo reportado

en la literatura, la especie de As con mayor grado de toxicidad es el As^{3+} , incluso 10 órdenes de magnitud mayor que la toxicidad esperada por el As^{5+} (Mandal y Suzuki 2002; Smedley y Kinniburgh 2002). Con base en los registros de pH y potencial redox (ORP) para las campañas de muestreo del año 2014 y de acuerdo con el diagrama de especiación (Eh – pH), todo el As presente en el agua proveniente del sistema lagunar SAMARE se encuentra como As^{5+} en su forma oxianiónica $HAsO_4^{2-}$ (figura 32).

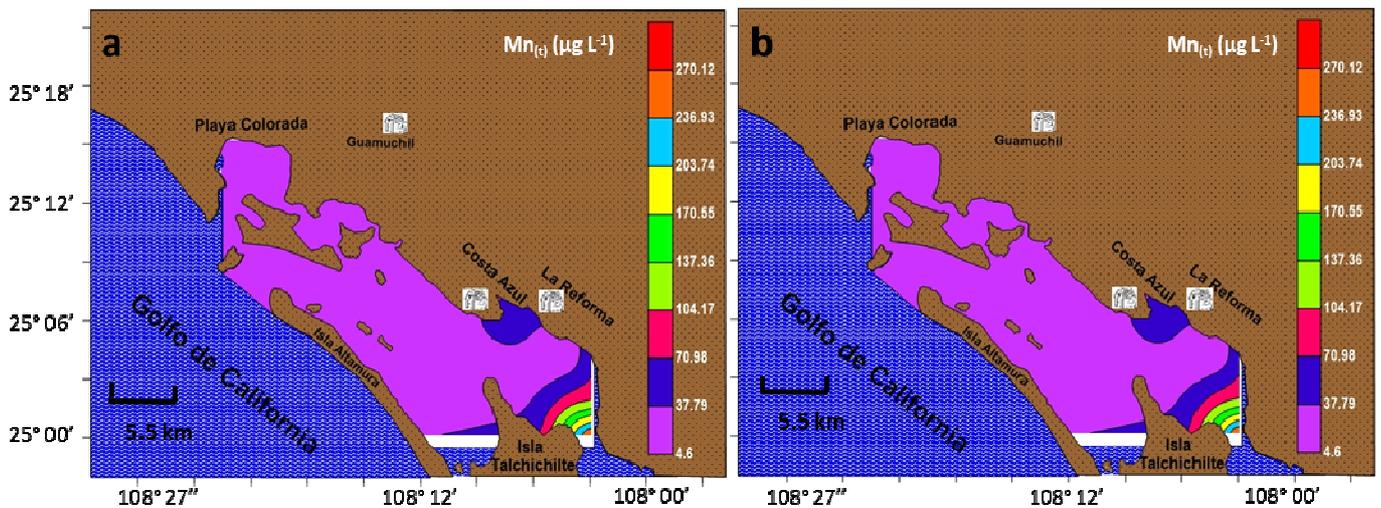


Figura 27.- Distribución de la concentración de Mn (total) dentro del sistema lagunar SAMARE, Sinaloa, en época de secas (a) y lluvias (b) del año 2013.

Estadísticamente, diferencias significativas entre los contenidos de As (disuelto y total) en cada una de las campañas de muestreo fueron observadas, encontrando la existencia de diferencias estadísticamente significativas (ANOVA; $p < 0.05$) entre época de secas de 2013 y secas de 2014, secas de 2013 y lluvias de 2014, secas de 2013 y post-lluvias de 2014, lluvias de 2013 y lluvias de 2014, secas de 2014 y lluvias de 2014, lluvias de 2014 y post-lluvias de 2014, para la fracción tanto As_d como As_t . Es importante mencionar que todas las campañas de muestreo presentaron diferencias en términos de precipitación, aun incluso entre épocas de lluvias (CONAGUA 2015), a este hecho, puede deberse la variación en la concentración de As en cada una de ellas. Zhang et al. (2015), en su trabajo sobre la caracterización espacial y estacional de metales pesados disueltos en la costa este y oeste de Guangdong en el sur de China, observaron la existencia de una diferencia estacional entre la concentración de metales pesados disueltos en el agua costera

de Guangdong; encontrando una mayor concentración de Cu, Pb, Zn, Cr y Cd en época de lluvias que en época de secas, contrario a lo que observaron para As (mayor concentración en secas que en lluvias).

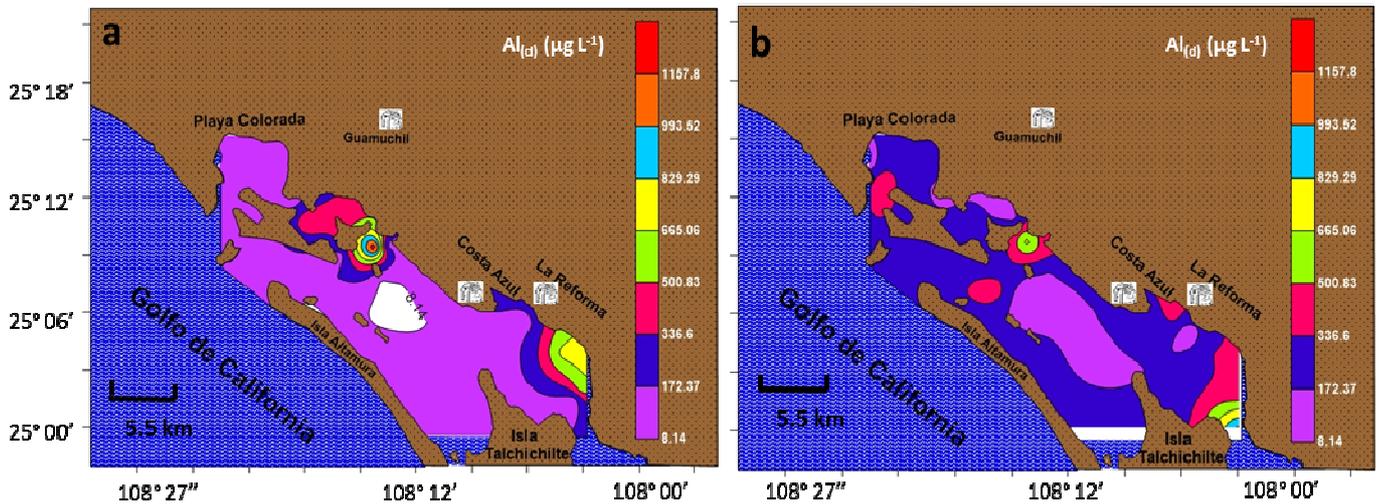


Figura 28.- Distribución de la concentración de Al (disuelto) dentro del sistema lagunar SAMARE, Sinaloa, en época de secas (a) y lluvias (b) del año 2013.

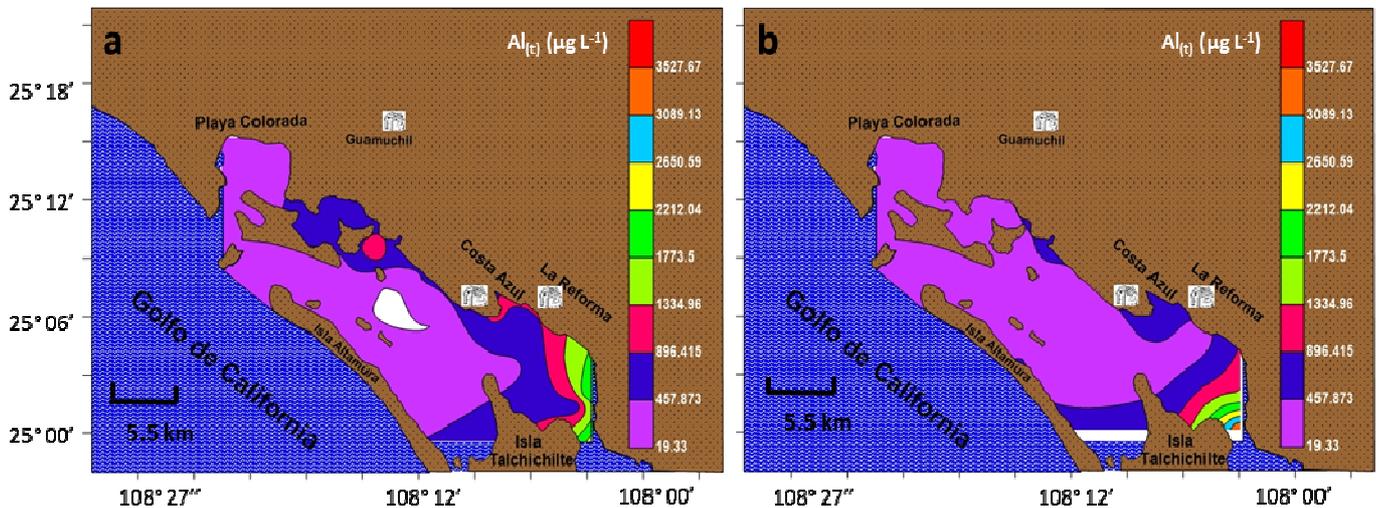


Figura 29.- Distribución de la concentración de Al (total) dentro del sistema lagunar SAMARE, Sinaloa, en época de secas (a) y lluvias (b) del año 2013.

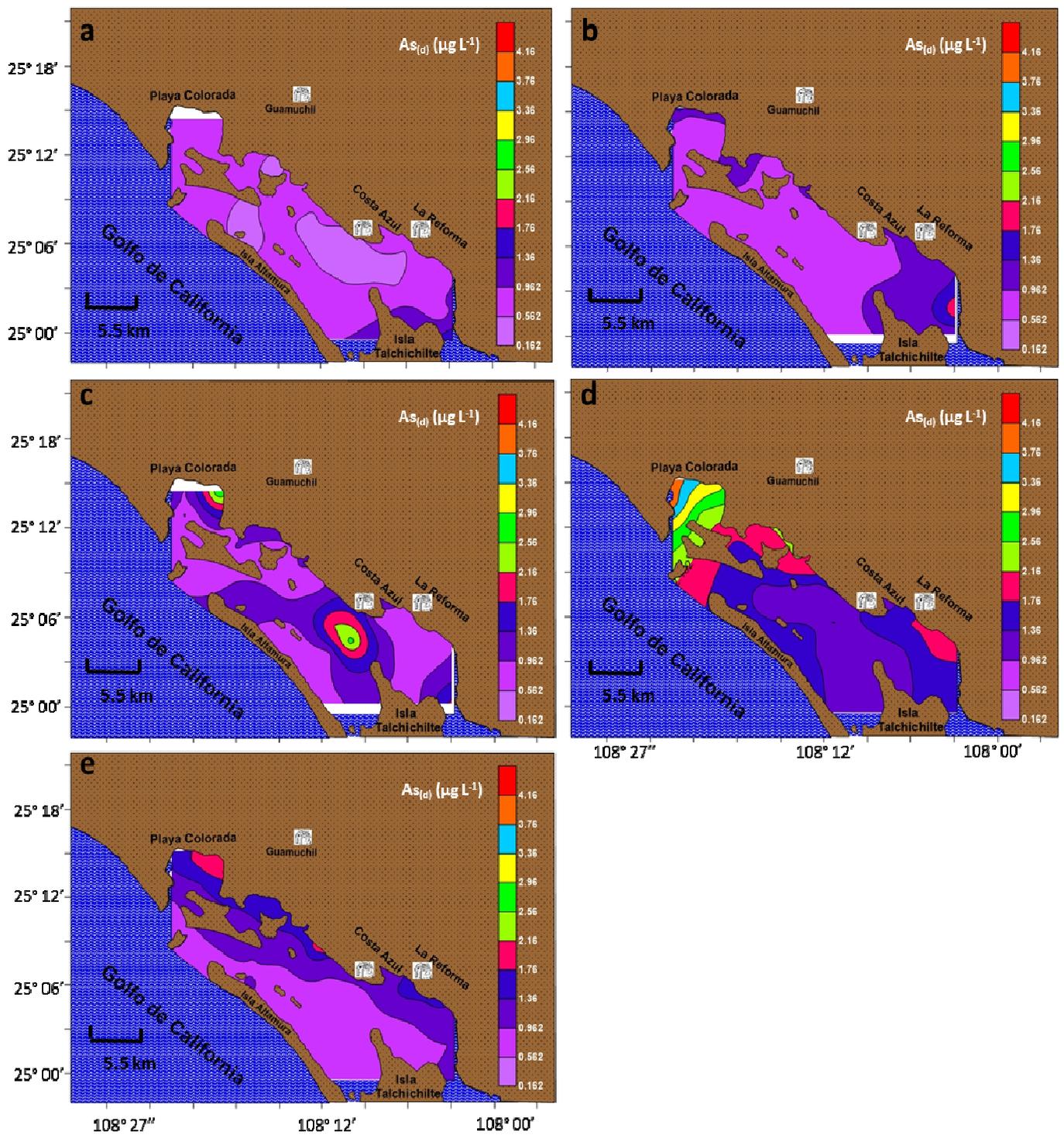


Figura 30.- Distribución de la concentración de As (disuelto) dentro del sistema lagunar SAMARE, Sinaloa durante época de secas (a) y lluvias de 2013 (b), secas (c), lluvias (d) y post-lluvias de 2014 (e).

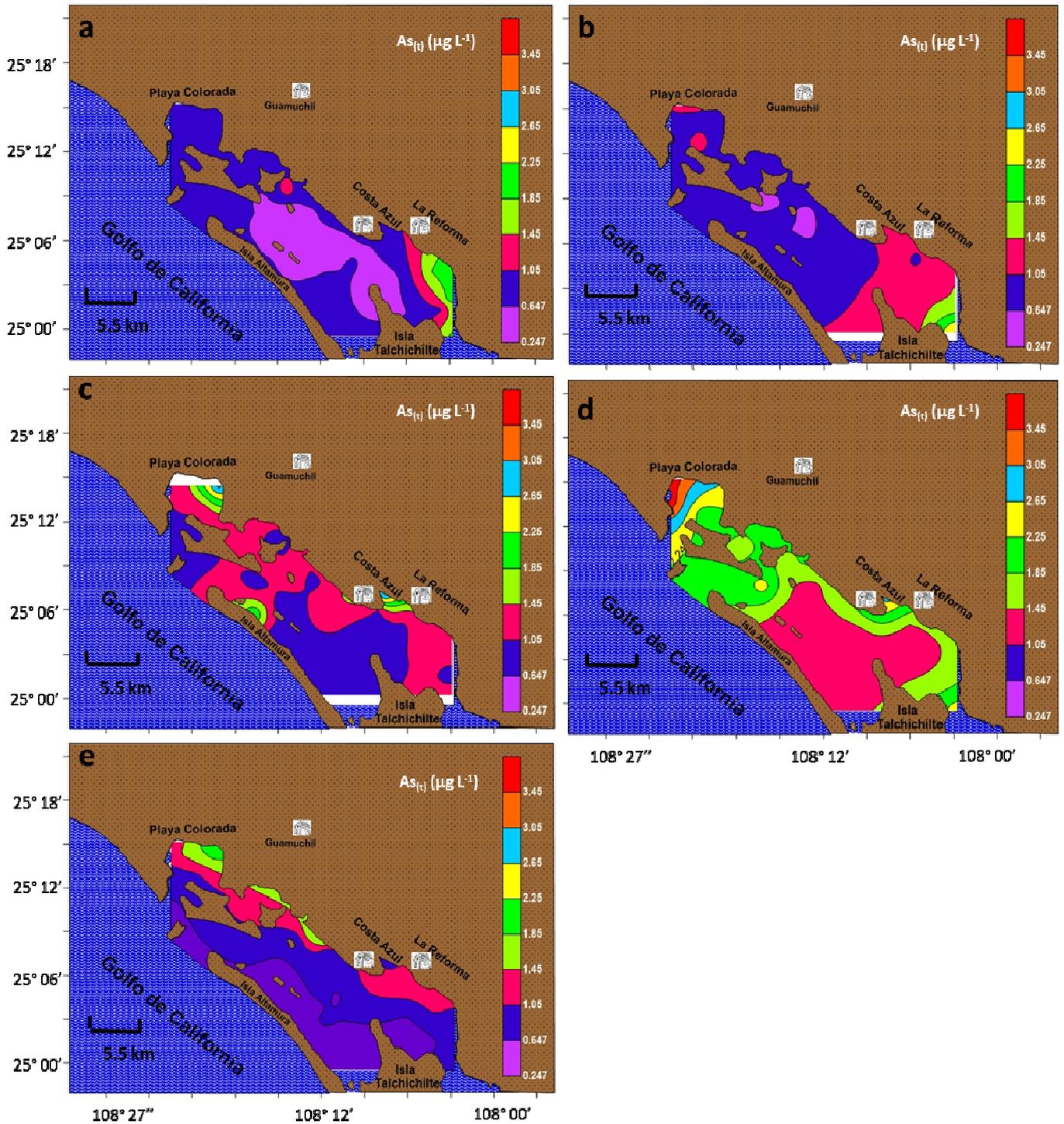


Figura 31.- Distribución de la concentración de As (total) dentro del sistema lagunar SAMARE, Sinaloa durante época de secas (a) y lluvias de 2013 (b), secas (c), lluvias (d) y post-lluvias de 2014 (e).

Los autores indicaron que esta variación está fuertemente influenciada por dos principales procesos: (1) proceso de acarreamiento de material, derivado de un incremento en la precipitación, lo cual conlleva al incremento en la descarga de río, así como efluentes industriales y agrícolas y (2) proceso de dilución, el cual se ve reducido al disminuir la precipitación en época de secas, dando lugar a la concentración mayor de As y otros elementos en esta época climática. En términos del cálculo de coeficientes de correlación (Pearson), se observaron, tanto para As_d y As_t , correlaciones positivas con las concentraciones de Fe, Mn y Al tanto en época de secas de 2013 ($r= 0.70, 0.69, 0.59$; $r= 0.75, 0.32, 0.51$), como en lluvias de 2013 ($r= 0.90, 0.89, 0.88$; $r= 0.48, 0.63, 0.31$), respectivamente.

Mientras que las correlaciones entre el As_d y As_t con el resto de los parámetros registrados fueron en su mayoría correlaciones inversamente proporcionales (negativas), encontrando en primer lugar con el pH ($r=-0.75$ y -0.54) en lluvias de 2014. Ambas fracciones se correlacionaron inversamente con la $^{\circ}T$ ($r=-0.45$; -0.58 y $r=-0.45$ y -0.42), salinidad ($r= -0.85$; -0.72 y $r= -0.84$; -0.71), EC ($r= -0.89$; -0.62 y $r= -0.81$; -0.61) y TDS ($r= -0.88$; -0.70 y $r= -0.81$; -0.69) en lluvias y post-lluvias de 2014; así como con el registro de ORP en lluvias de 2014 ($r= -0.46$) únicamente para el caso del As_d (tabla 14). De acuerdo con diferentes autores (Rosales y Álvarez 1986, Velásquez 2005; Zhang et al. 2015), el cálculo de buenas correlaciones entre el contenido de metales y metaloides (incluido el As) y la presencia de Fe, Mn y Al; así como los parámetros fisicoquímicos medidos en cada sitio de muestreo, puede ser debido a que todos los elementos involucrados podrían presentar una fuente y transporte en común.

La retención de As sobre la superficie de óxidos de Fe en solución acuosa, depende directamente de las condiciones redox y pH del medio, así como del punto isoelectrico del óxido de Fe. Con base en lo anterior, Castillo-Pedroza et al. (2014) mencionó que los hidróxidos formados en las superficies de los óxidos de Fe pueden desprotonarse dependiendo del pH del medio en el que se encuentren, obteniéndose sitios de absorción de tipo $FeOH^+$ (a pH bajos) y FeO^- (a pH altos); es así, mediante fuerzas electrostáticas, que la retención de As a pH bajos se ve mayormente favorecida. Por otra parte, diversos autores sugieren que las buenas correlaciones de los metales pesados con los parámetros fisicoquímicos depende directamente de las propiedades y formas de

migración de cada elemento; así como de las condiciones ambientales in situ (Ke 1991; Vink et al. 1999; Rosales y Álvarez 1986; Rosas 2001; Velásquez 2005; Zhang et al. 2015).

Además, Zhang et al. (2013) en su trabajo sobre la dinámica estacional y espacial de elementos traza en agua y sedimentos del estuario del Río Pearl, en el sur de China, mencionaron que las significativas y negativas correlaciones entre la salinidad, y por ende la presencia de TDS y los registros de conductividad, y los contenidos de metales, incluido el As, es debido principalmente a la entrada de agua de baja salinidad con cantidades significativas de diferentes elementos, a través del Río Pearl, influenciando las condiciones ambientales de la cuenca receptora así como la dinámica y distribución de estos elementos en el medio.

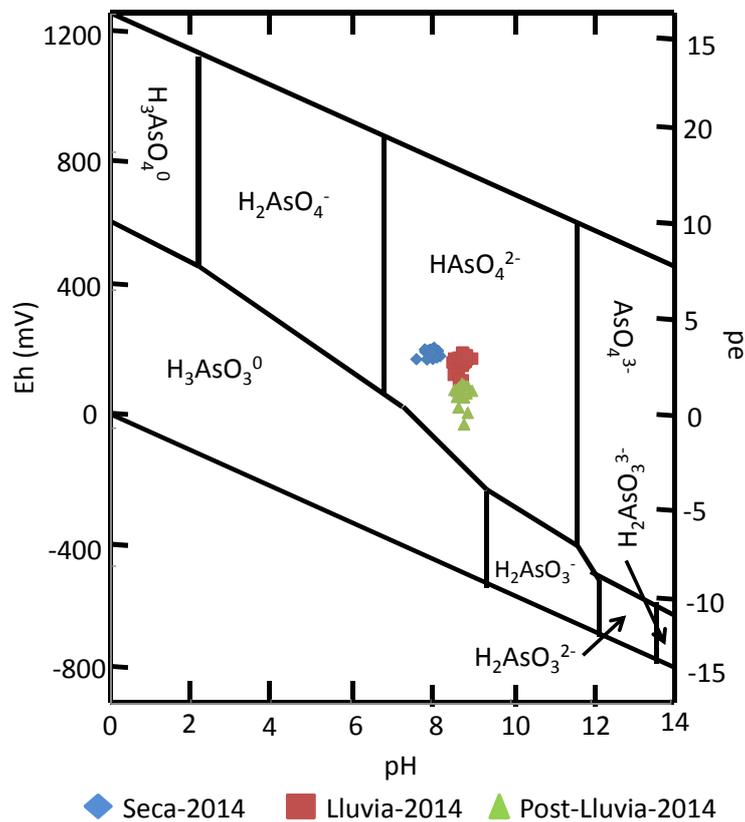


Figura 32. Diagrama Eh-pH para el As presente en las muestras de agua lagunar proveniente del sistema SAMARE, Sinaloa.

Tabla 14. Factores de correlación de Pearson entre los niveles de As (disuelto y total) y los parámetros auxiliares medidos para cada campaña de muestreo en el sistema lagunar SAMARE.

	Campaña	Fe	Mn	Al	pH	°T	OD	Sal	ORP	EC.	Turbidez	TDS	As _t
As _d	Secas-2013	0.70	0.69	0.59	-0.07	0.05	-	0.10	-	-	-	-	0.62
	Lluvias-2013	0.75	0.32	0.51	-0.22	0.10	-	0.24	-	-	-	-	0.57
	Secas-2014	-	-	-	-0.09	0.09	-0.20	0.12	-0.04	0.13	-0.04	0.13	0.38
	Lluvias-2014	-	-	-	-0.75	-0.45	-0.16	-0.85	-0.46	-0.89	-0.21	-0.88	0.79
	Post-lluvias-2014	-	-	-	-0.29	-0.58	-0.15	-0.72	0.01	-0.62	-0.26	-0.70	0.94
	Campaña	Fe	Mn	Al	pH	°T	OD	Sal	ORP	Cond.	Turbidez	TDS	As _d
As _t	Secas-2013	0.90	0.89	0.88	0.15	-0.13	-	0.29	-	-	-	-	0.62
	Lluvias-2013	0.48	0.63	0.31	-0.17	0.03	-	0.29	-	-	-	-	0.57
	Secas-2014	-	-	-	-0.14	0.02	-0.21	0.15	0.11	0.15	0.20	0.14	0.38
	Lluvias-2014	-	-	-	-0.54	-0.45	0.02	-0.84	-0.26	-0.81	0.02	-0.81	0.79
	Post-lluvias-2014	-	-	-	-0.25	-0.42	-0.17	-0.71	0.05	-0.61	-0.10	-0.69	0.94

Los números en negritas indican valores significativos ($p < 0.05$)

7.3.2. Caracterización y análisis geoquímico de Fe, Mn y As en muestras de sedimento de la laguna costera SAMARE.

Las propiedades químicas y granulométricas de los sedimentos superficiales del sistema lagunar SAMARE están mostrados en la tabla 15. En términos generales, los sedimentos presentaron una distribución de tamaño de grano predominantemente arenosa. Sin embargo, en algunos sitios se observaron contenidos significativos de limos y arcillas (figura 33): PC-3 (zona norte), CA-10 (descarga del río Mocerito), CA-20 (porción central), CA-24 y CA-25 (zona sur). Resultados similares fueron encontrados por Zarate-Castillo (2013), quien dividió el sistema lagunar SAMARE en sub-ambientes sedimentarios de acuerdo a su tamaño de grano, mineralogía y características geoquímicas. El autor observó que los sedimentos superficiales de SAMARE son principalmente arenas de grano fino con algunas áreas con tamaño de grano más pequeño (limos y arcillas); atribuyendo esto a la presencia de regiones donde las corrientes de mareas que entran desde las dos bocas del sistema SAMARE (Perihuate y Yameto) convergen. Al respecto, Ergin y Bodur (1999) indicaron que la energía hidrodinámica juega un papel muy importante en el transporte de material sedimentario, notando que en áreas con baja energía hidrodinámica la acumulación de sedimento fino (limos y arcillas) es favorecida; mientras que en áreas expuestas al alto poder hidrodinámico los sedimentos predominantes son arenas de grano grueso (arenoso). El sistema lagunar SAMARE posee dos zonas con alta energía hidrodinámica, una en la zona

norte (boca Perihuate) y una más en la zona sur (boca Yameto); así como una tercer área de baja energía (dominada por la fricción) en la parte central del sistema, la cual es principalmente influenciada por la presencia de agua superficiales poco profundas (Serrano et al. 2013). Por su parte, Playa Colorada (norte de SAMARE) es una bahía semi-cerrada y aislada del poder hidrodinámico presente en esta zona (boca Perihuate), que aunado a la presencia de un gran número de canales de baja energía y a la presencia de grandes bosques de manglar, podría permitir la acumulación de sedimentos finos (limos y arcillas) en esta parte del sistema.

Por su parte, el contenido de COT varió de 0.1 a 2.44% con un promedio de 0.54%. Los más altos valores para este parámetro fueron observados en la parte norte de SAMARE (sitios PC-3 and PC-7; Figure 34a), muy probablemente atribuido al alto contenido de sedimentos de grano fino en esta zona, así como también a la presencia de una gran densidad de bosques de manglar. La alta afinidad de los sedimentos finos con el contenido de COT ha sido reportada en la literatura (Horowitz 1991); indicando que esto es debido a la gran área superficial específica que los sedimentos de grano fino poseen. Mayer (1994) mencionó que los sedimentos de grano fino ofrecen una barrera física contra la re-mineralización de la materia orgánica. Por esta razón, es común encontrar relativamente altos niveles de COT en sedimentos de grano fino.

El contenido de CO_3^{2-} osciló desde 5.69 hasta 85.25% con un promedio de 27.01%. En términos generales, los valores de CO_3^{2-} fueron homogéneos, excepto para los sitios CA-6 y CA-25 (figura 34b), los cuales son sitios que tuvieron un alto contenido de material calcáreo. En este sentido, Morse y Mankenzie (1990) y Alvarado-Zambrano (2011) indicaron que los altos contenidos de CaCO_3 en sedimentos superficiales de cualquier cuerpo de agua puede ser un reflejo de la acción de intemperismo sobre todos los residuos calcáreos de bivalvos y esqueletos de otros organismos presentes en el sedimentos. En términos mineralógicos, los sedimentos superficiales provenientes del sistema lagunar SAMARE, presentaron fracciones minerales que correspondieron a Anortita $[(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)\text{Ca}]$ y Cuarzo $[(\text{SiO}_2)]$, principalmente; los cuales son minerales ricos en Al, Fe, Si y O, con bajos niveles de Ca y Mg. Así mismo, se encontró menor presencia de Nontronita $[\text{Ca}_5(\text{Si}_7\text{Al}_8\text{Fe}_2)(\text{Fe}_{3.5}\text{Al}_4\text{Mg}_1)\text{O}_{20}(\text{OH})_4]$, Cordierita $[(\text{AlSi}_5\text{O}_{18})(\text{Mg,Fe})_2\text{Al}_3]$, Augita $[(\text{Ca,Mg,Fe})_2(\text{Si,Al})_2\text{O}_6]$, Illita $[(\text{K,H}_3\text{O})(\text{Al, Mg, Fe})_2[(\text{Al, Si})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2](\text{H}_2\text{O})]$, Halita $[(\text{NaCl})]$, Aragonita y Calcita $[(\text{CaCO}_3)]$, Actinolita $[\text{Ca}_2(\text{Mg,Fe}^{2+})_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2]$ y Pirita $[(\text{FeS}_2)]$; en

algunos sitios del área; los cuales son prácticamente minerales filosilicatos (con presencias de Ca, Mg y K) (anexo 4).

En lo que respecta al contenido de Fe, las concentraciones variaron desde 1.75 a 5.58% con un promedio de 3.56%, observando que los valores más altos se presentan en la zona norte de sistema SAMARE (cercano a los sitio PC-3, PC-7 and CA-10) (figura 35b); correlaciones entre el contenido de Fe y la fracción limosa ($r= 0.52$), fracción arcillosa ($r= 0.45$) y COT ($r= 0.52$), fueron observadas (tabla 16). De la misma manera, para el caso del Mn, las más altas concentraciones fueron también encontradas en la zona norte (sitios PC-3, PC-7 and CA-10); así como en la porción central (CA-20) y zona sur (CA-25) (figura 35c). Lo anterior puede ser atribuido al alto contenido de limo, arcillas y COT observado en estos mismos sitios de muestreo y las correlaciones del Mn con ellos ($r= 0.46$, $r= 0.46$ y $r= 0.62$, respectivamente). Las concentraciones de Mn oscilaron desde 146.1 hasta 542.9 $\mu\text{g g}^{-1}$ con un promedio de 287.7 $\mu\text{g g}^{-1}$.

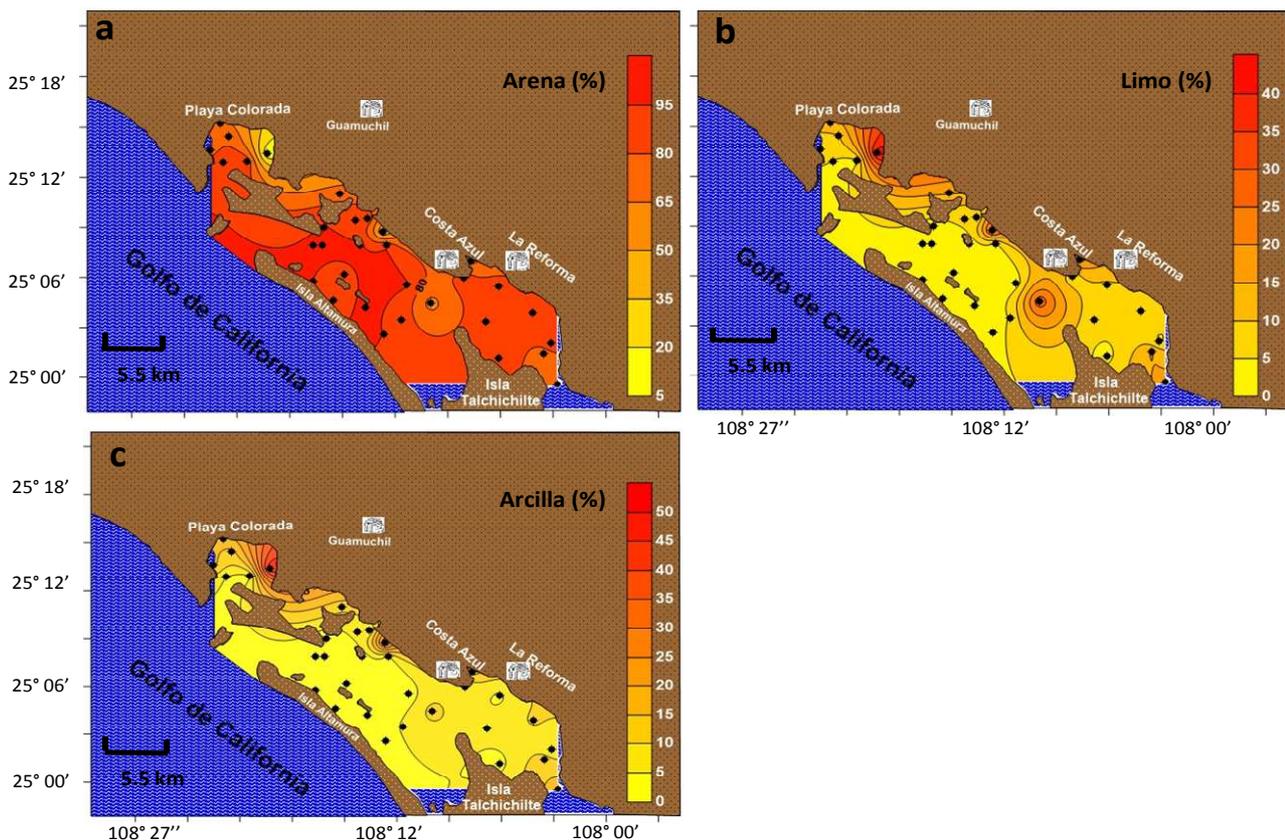


Figure 33. Distribución del tamaño de grano en sedimentos superficiales provenientes del sistema lagunar SAMARE, Sinaloa, México. a= arenas; b= limos; y c= arcillas (%)

Algunos autores han observado positivas y significativas correlaciones entre el contenido de metales y metaloides (incluido el As) y el contenido de sedimentos de grano fino (limos y arcillas), debido a la gran área superficial específica y su contenido de COT, todos los autores afirman que estos dos factores son los principales aspectos que determinan la retención y/o secuestro de metales en los sedimentos y suelos naturales (Horowitz y Elrick 1987; Moore et al. 1989; Ergin et al. 1996; Fernandez-Caliani et al. 1997; Tam y Wong 2000; Zhang et al. 2002; Reddy et al. 2004; Green-Ruiz et al. 2005). Las concentraciones de As encontradas en sedimentos superficiales del sistema lagunar SAMARE oscilaron desde 3.6 hasta 25 $\mu\text{g g}^{-1}$, con un promedio de 13.4 $\mu\text{g g}^{-1}$ (tabla 13).

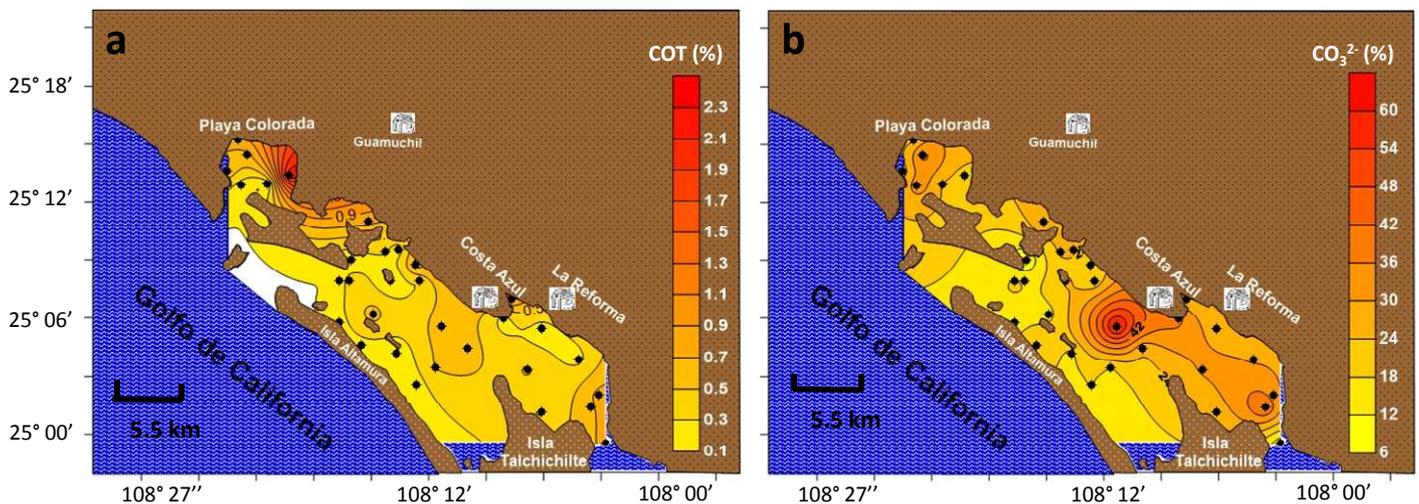


Figura 34. Distribución de COT (a) y CO_3^{2-} (b) en sedimentos superficiales provenientes del sistema lagunar SAMARE, Sinaloa, México.

La distribución espacial de As esta mostrada en la figura 35a, en la cual se puede ver que los valores más altos de As coinciden nuevamente con los sitios que presentan un alto contenido de sedimentos de granos finos y altos contenidos de COT, en las mismas tres zonas: (1) zona norte (Playa Colorada), posiblemente asociada con el gran número de drenes agrícolas; así como a la presencia de sedimentos de manglar los cuales tienen la capacidad de retener y/o atrapar contaminantes como es el caso del As; (2) zona central (descarga del río Mocorito), derivado de los escurrimientos y/o arrastre de material terrígeno; y (3) zona sur, donde se presenta uno de los drenes agrícolas más grandes de la región, denominado “El Tule”; el cual también es alimentado

Tabla 15. Propiedades físicas y químicas de los sedimentos superficiales del sistema lagunar Santa María La Reforma, México. Mn y As en $\mu\text{g g}^{-1}$, el resto son porcentajes (%).

Sitio	Arena	Limo	Arcilla	COT	CO ₃ ²⁻	Fe	Mn	As	EF _{As}	Clasificación de FE
PC-1	70.3	12.1	17.6	0.8	23.1	4.4	374.1	24.9	3.24	Enriquecimiento moderado
PC-2	90.5	4.7	4.7	0.2	33.5	3.0	273.2	3.6	0.67	No enriquecido
PC-3	8.0	42.3	49.7	2.3	21.4	4.7	542.9	24.7	2.98	Enriquecimiento menor
PC-4	76.5	9.8	13.7	0.6	38.3	3.3	328.0	23.0	3.99	Enriquecimiento moderado
PC-5	74.2	9.2	16.6	0.7	20.5	4.7	493.4	23.2	2.80	Enriquecimiento menor
PC-6	92.0	4.0	4.0	0.1	23.3	3.6	394.9	8.4	1.34	Enriquecimiento menor
PC-7	56.7	33.3	9.9	2.4	23.6	5.6	442.5	22.8	2.32	Enriquecimiento menor
CA-1	71.8	15.6	11.6	0.8	29.8	3.6	331.2	8.4	1.33	Enriquecimiento menor
CA-2	96.1	1.9	1.9	0.1	5.7	2.7	151.8	7.2	1.48	Enriquecimiento menor
CA-3	85.9	7.0	7.0	0.3	25.0	4.5	309.5	23.0	2.92	Enriquecimiento menor
CA-4	96.6	1.7	1.7	0.4	17.3	2.8	250.2	7.8	1.56	Enriquecimiento menor
CA-5	90.6	4.7	4.7	0.6	15.9	3.9	235.2	23.2	3.38	Enriquecimiento moderado
CA-6	96.5	1.8	1.8	0.6	64.0	2.4	407.0	25.0	5.89	Enriquecimiento moderadamente severo
CA-7	87.1	6.5	6.5	0.2	38.1	3.5	198.4	17.6	3.32	Enriquecimiento moderado
CA-8	92.0	4.0	4.0	0.2	25.1	3.5	185.9	6.2	1.01	Enriquecimiento menor
CA-9	61.2	21.8	17.1	0.9	24.4	3.5	172.2	6.8	1.09	Enriquecimiento menor
CA-10	35.3	28.7	36.0	0.8	20.0	5.0	232.3	6.4	0.72	No enriquecido
CA-11	88.1	6.0	6.0	0.4	20.0	2.8	146.1	6.7	1.35	Enriquecimiento menor
CA-12	93.6	3.2	3.2	0.3	19.2	3.3	216.5	6.7	1.15	Enriquecimiento menor
CA-13	97.4	1.3	1.3	0.1	20.2	3.0	161.6	19.7	3.78	Enriquecimiento moderado
CA-14	97.0	1.5	1.5	0.1	18.9	3.9	204.7	6.6	0.96	No enriquecido
CA-15	94.9	2.6	2.6	0.2	15.5	3.9	244.4	5.8	0.84	No enriquecido
CA-16	96.9	1.5	1.5	0.1	16.9	3.8	218.8	15.1	2.22	Enriquecimiento menor
CA-17	90.4	4.8	4.8	0.2	23.7	3.3	265.6	7.3	1.24	Enriquecimiento menor
CA-18	94.9	2.5	2.5	0.2	18.2	3.4	219.3	23.3	3.94	Enriquecimiento moderado
CA-19	88.5	5.8	5.8	0.5	17.6	3.3	263.5	7.2	1.22	Enriquecimiento menor
CA-20	58.8	29.2	12.0	0.6	25.4	3.7	305.1	6.5	0.98	No enriquecido
CA-21	86.8	9.1	4.1	0.2	27.3	3.5	259.1	7.7	1.26	Enriquecimiento menor
CA-22	86.6	6.7	6.7	0.5	30.7	3.3	303.9	14	2.44	Enriquecimiento menor
CA-23	93.2	3.4	3.4	0.3	25.9	3.4	263.5	9.1	1.53	Enriquecimiento menor
CA-24	71.1	15.6	13.4	0.7	43.3	3.2	407.6	7.1	1.25	Enriquecimiento menor
CA-25	65.8	16.7	17.5	0.8	85.3	1.8	249.3	17.5	5.66	Enriquecimiento moderadamente severo
CA-26	91.5	4.3	4.3	0.8	32.2	3.5	427.3	20.9	3.43	Enriquecimiento moderado
CA-27	81.8	7.1	11.1	0.2	29.3	3.9	404.0			
Prom.	81.2	9.7	9.1	0.5	27.0	3.6	287.7	13.4	2.22	
Des.	19.5	10.2	10.1	0.5	14.4	0.8	96.3	7.6	1.39	

por escurrimientos de la planta de tratamiento de aguas residuales municipales de la ciudad de Culiacán (Páez-Osuna et al. 2007). Correlaciones significativas fueron encontradas entre As y COT ($r=0.42$) y el contenido de Mn ($r=0.47$) (tabla 14).

En este sentido, Mirlean et al. (2003) en su trabajo sobre la contaminación de As en sedimentos del estuario de la laguna de Patos, en Brasil, indicaron a la industria de fertilizantes como una de las principales fuentes de As hacia los sedimentos y aguas estuarinas de la región. Así mismo, Shumilin et al. (2001) observaron la presencia de altos contenidos de As en sedimentos de la laguna costera de la Paz, México, indicando que esto es debido a la presencia de rocas fosfatadas con altas concentraciones de As y Cd.

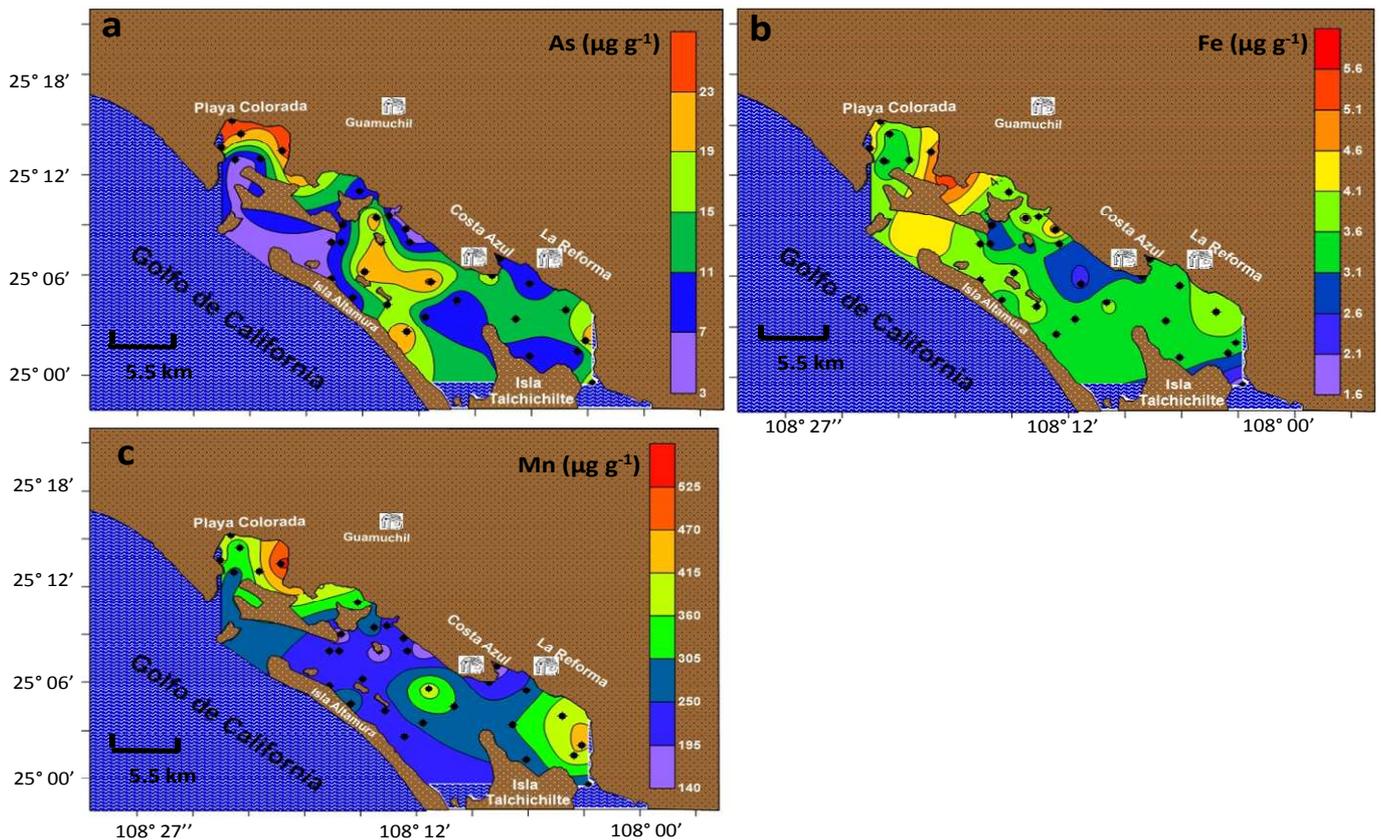


Figura 35. Distribución de As, Fe y Mn en sedimentos superficiales provenientes del sistema lagunar SAMARE, Sinaloa, México

Tabla 16. Coeficientes de correlación de As y las diferentes variables en sedimentos superficiales provenientes de Santa María La Reforma, Sinaloa, México.

	As	Arena	Limo	Arcilla	COT	CO ₃ ²⁻	Fe	Mn
As	1							
Arena	-0.18	1						
Limo	0.13	-0.96	1					
Arcilla	0.22	-0.96	0.84	1				
COT	0.42	-0.79	0.84	0.68	1			
CO ₃ ²⁻	0.23	-0.10	0.098	0.10	0.12	1		
Fe	0.25	-0.50	0.52	0.45	0.52	-0.48	1	
Mn	0.47	-0.48	0.46	0.46	0.62	0.24	0.42	1

Los números en negritas indican valores significativos ($p < 0.05$)

Por otra parte, cierta cantidad de As puede ser también liberada naturalmente al ambiente a través de los escurrimientos superficiales de los ríos, los cuales ocasionalmente (en época de lluvias) incrementen su caudal, provocando también un incremento en el poder erosivo de los flujos de agua. Al respecto, Gibbs (1977) en su trabajo sobre las etapas del transporte de metales de transición en agua de dos diferentes ríos, mencionó que las principales fases de transporte por el río Amazon y Yukon fueron la cristalización y los metales asociados a hidróxidos, los cuales alcanzaron 67 y 92%, respectivamente. Adicionalmente, este autor indicó que los metales asociados con la fase de hidróxidos son los más importantes, ya que ellos son los más potencialmente disponibles para todos los organismos vivos.

Krieger y Hagner (1943) en su trabajo sobre la mineralización de Ni-Au en la formación Alistos, Sinaloa, México; indicaron la presencia de Gersdorffita (NiAsS), Maucherita (Ni₁₁As₈) y Nicolita (NiAs) en el área montañosa cercana a la zona de nacimiento del río Mocorito y recarga del ARM, probablemente transportando cierta cantidad de As y otros elementos hacia el sistema SAMARE y el interior del ARM. Respecto al probable efecto que los sedimentos superficiales contaminados pueden ejercer sobre todos los organismos que viven sobre ellos (organismos bentónicos, principalmente), MacDonald et al. (1996) establecieron valores guía para el contenido total de As en sedimentos superficiales considerados como nivel de efecto umbral

(TEL, por sus siglas en inglés) y nivel de efecto probable (PEL, por sus siglas en inglés), 7.24 y 41.6 $\mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente. Basado en lo anterior, 63.4% de las muestras de sedimentos de este estudio están entre los valores de TEL y PEL (figura 36), lo cual significa que estas son muestras que podrían tener un efecto adverso sobre todos los organismos que entren en contacto con estos sedimentos. El resto de las muestras (36.4 %) cayeron por debajo del valor de TEL; es decir, que no representan ningún riesgo para la biota. El factor de enriquecimiento mostrado también en la tabla 13, osciló entre 0.67 a 5.89, con un promedio de 2.22, lo cual indica que la mayoría de los sedimentos del sistema SAMARE son sedimentos que se clasificaron desde no enriquecidos a enriquecimiento menor; sin embargo, los sitios CA-6 y CA-25 presentaron un factor de enriquecimiento un poco más alto que el resto (5.89 y 5.66, respectivamente), clasificándose como moderadamente enriquecidos.

En términos generales, los resultados de As encontrados en el presente estudio son comparables con los reportados por otros autores alrededor del mundo (tabla 17); excepto para algunos sitios con fuentes puntuales de As, tal es el caso de la laguna de Venecia, donde el fuerte impacto industrial hace que los niveles de As alcancen un promedio de 64 $\mu\text{g g}^{-1}$ (Belluci et al. 2002). Así como lo reportado por Leal-Acosta et al. (2010), en su trabajo sobre manantiales hidrotermales superficiales en Bahía Concepción, B. C. S, México, donde la actividad geotermal es la principal fuente de suministro de As, incrementando su concentración hasta 74 $\mu\text{g g}^{-1}$. En Sinaloa, la laguna costera de Urías, en Mazatlán (Rendón-Martínez 2015) presentó niveles de As que alcanzaron hasta 39.9 $\mu\text{g g}^{-1}$ en la zona industrial del sistema (termoeléctrica, harinera, astilleros y muelles). De acuerdo con Armienta y Rodríguez (1995), Smedley y Kinniburgh (2002) y Mandal y Suzuki (2002) todas las actividades antropogénicas mencionadas (y algunas otras) son las actividades y procesos principales que involucran y liberan cantidades considerables de As al ambiente, incrementando la concentración de este metaloide en ciertos sitios.

El As biodisponible fue determinado con el propósito de evaluar el efecto probable que los organismos pueden tener al estar en contacto con los sedimentos superficiales del sistema SAMARE. En la figura 37 se muestran los porcentajes de recuperación de As para cada una de las etapas del proceso de extracción para cada una de los sitios estudiados. Los porcentajes de recuperación para la fracción de As soluble (F1) alcanzó 1.15%, con un promedio de 0.13%; para

la fracción de As asociada con minerales superficiales (F2; fracción intercambiable), los valores oscilaron entre 0.20 y 3.22%, con un promedio de 0.69%, una correlación significativa del As con el Mn ($r= 0.68$) y COT ($r= 0.81$) en la F2 fue observada (tabla 18). Además, para el As asociado a la fase de oxihidróxidos de Al (F3), los porcentajes de recuperación de As fueron de 4.65%, con un promedio de 1.87%; mientras que para el As enlazado a compuestos orgánicos (F4) un máximo porcentaje de 0.95%, con un promedio de 0.17% fue encontrado, mostrando también correlaciones significativas entre el As y el Fe ($r= 0.82$), Mn ($r= 0.83$) y COT ($r= 0.78$).

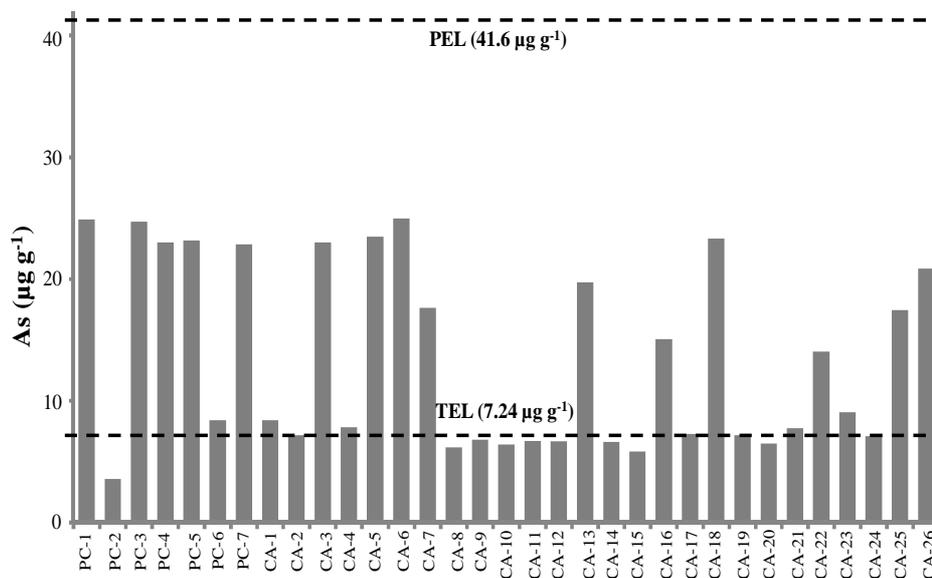


Figura 36. Comparación del contenido de As en sedimentos superficiales del sistema lagunar SAMARE y los valores guía (TEL y PEL) establecidos por MacDonald et al. (1996).

Los más altos porcentajes de recuperación de As fueron alcanzados en la fase de As asociado a oxihidróxidos de hierro amorfos (F5), donde se observaron valores desde 89.23 hasta 98.48%, con un promedio de 95.76%, presentando buenas correlaciones con Fe y Mn ($r= 0.83$ y 0.41 , respectivamente). Finalmente, en la F6, los porcentajes de recuperación de As variaron de 0.29 hasta 1.96%, con un promedio de 0.83%, observando también buenas correlaciones entre el As y el Fe ($r= 0.71$) y Mn ($r= 0.71$) y una fracción residual (F7) que alcanzó un máximo porcentaje de 1.9% y un promedio de 0.53%.

De acuerdo con Larios et al. (2012), la suma de las fases F1 y F2 corresponde a todo el As biodisponible para la biota, ya que estas fases son las que permiten una fácil liberación de As (y

otros elementos) hacia la columna de agua. La figura 38 muestra la distribución de porcentajes de As biodisponible en los sedimentos del sistema SAMARE, encontrando un mínimo porcentaje de 0.29% y un máximo de 3.22%, con un promedio de 0.825%. Los valores de As biodisponible presentaron una distribución similar a los valores de As total (figura 35a), en los sitios PC-1, PC-3, CA-9, CA-10, CA-25 y CA-26. A pesar de que el proceso de extracción secuencial CIEMAT fue desarrollado pensando en la química específica del As, y es diferente a los métodos empleados para otros metales (Tessier 1979; Huerta-Díaz 1990), existe poca literatura en la cual el método CIEMAT haya sido utilizado; por esta razón, hacer una comparación entre los resultados obtenidos en el presente estudio con otros procesos de extracción es muy difícil dada las diferencias en las condiciones de procesamiento y tratamiento de las muestras.

Tabla 17. Comparación de la concentración de As en sedimentos superficiales en diferentes sitios alrededor del mundo.

Sitios	As ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Autores
Laguna de Venecia (sitio industrial), Italia	64 ± 78	Bellucci et al. (2002)
Laguna de Venecia, Italia	18 ± 15	Bellucci et al. (2002)
Laguna de San José, Puerto Rico	13.3 ± 5	Acevedo-Figueroa et al. (2006)
Laguna Joyuda, Puerto Rico	18.4 ± 8	Acevedo-Figueroa et al. (2006)
Laguna Berre, Francia	7 ± 2	Accornero et al. (2008)
Laguna Nador, Moruecos	14 ± 12	Bloundi et al. (2009)
Laguna de La Paz, México	11 ± 8	Shumilin et al. (2001)
Bahía Concepción, Baja California, (Geotermal)	74 ± 53	Leal-Acosta et al. (2010)
Bahía Concepción, Baja California, (Mangle)	1.5 ± 1	Leal-Acosta et al. (2010)
Bahía Concepción, (Ensenada Santispac)	1.4 ± 1	Leal-Acosta et al. (2010)
Laguna Costera Urías, Mazatlán, México	9 - 16	Rendón-Martínez (2015)
Laguna Costera Urías (zona industrial), Mazatlán	39.9	Rendón-Martínez (2015)
Laguna Santa María La Reforma, México	13.4 ± 7.6	Este estudio
Nivel de Efecto Umbral (TEL)	7.24	MacDonald et al. (1996)
Nivel de Efecto Probable (PEL)	41.6	MacDonald et al. (1996)

Larios et al. (2012) en su trabajo sobre la contaminación y fraccionamiento de As en sedimentos y desechos mineros de diferentes sitios, observaron entre 23 y 25% del As biodisponible en cada uno de los sitios, atribuyendo esto a la presencia de altos niveles de calcio (posiblemente arseniato de calcio), el cual es fácilmente afectado por un efecto de disolución, lo cual provocaría la liberación de As al ambiente. Sin embargo, los autores también reportaron sitios con niveles de As biodisponible muy bajo, tal como lo observado en el presente estudio; mostrando los más altos contenidos biodisponibles en las fases 5 y 6. De acuerdo con McLaren et al. (1998); Wenzel et al. (2001); Gleyzes et al. (2001); Matera et al. (2003); Kim et al. (2003) y Larios et al. (2012), los altos contenidos de As, asociados a la fases de oxihidróxidos de Fe amorfos y pobremente cristalizados, son debidos a la presencia también de altos niveles de Fe en la estructura química; así como alta afinidad y capacidad de adsorción de As que los materiales de estudio poseen. Con base en lo anterior, significativas correlaciones entre el contenido de As y Fe fueron observadas en el presente trabajo.

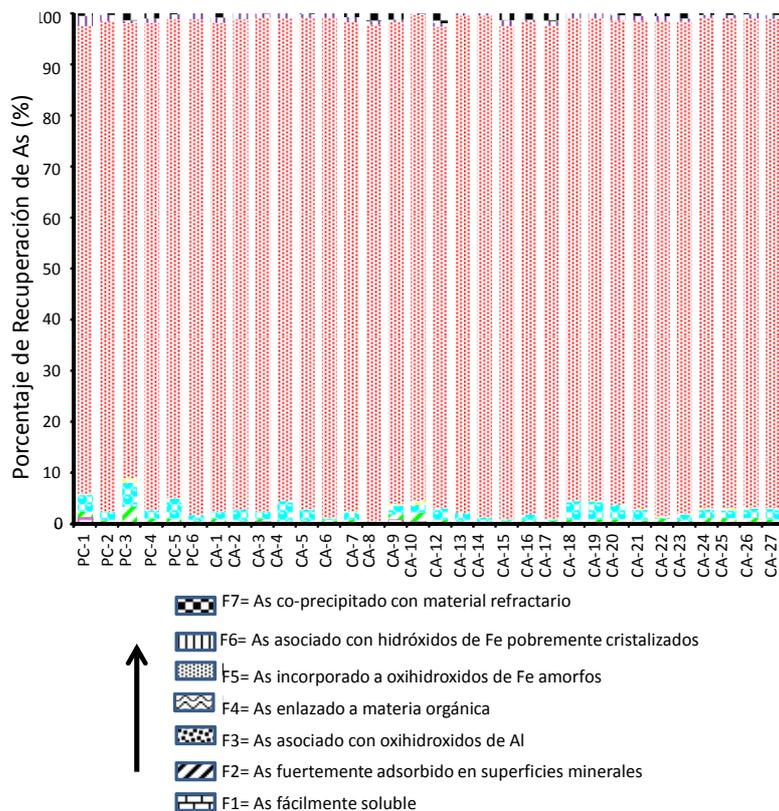


Figura 37. Porcentaje de recuperación de As presente en los sedimentos superficiales de la laguna costera SAMARE en cada una de las fases del proceso de extracción secuencial

Tabla 18. Coeficientes de correlación entre el contenido de As vs Fe y Mn obtenido en cada fase del proceso de extracción secuencial empleado para sedimentos superficiales de Santa María La Reforma, Sinaloa, México.

	Fase	Fe*	Mn*	COT
As	F1	0.31	-0.068	0.21
	F2	0.12	0.68	0.81
	F3	-0.048	0.49	0.39
	F4	0.82	0.83	0.78
	F5	0.83	0.41	-0.05
	F6	0.71	0.71	-0.06
	F7	0.11	0.012	0.21

* Valores correspondientes a cada fase

Los números en negritas indican valores significativos ($p < 0.05$)

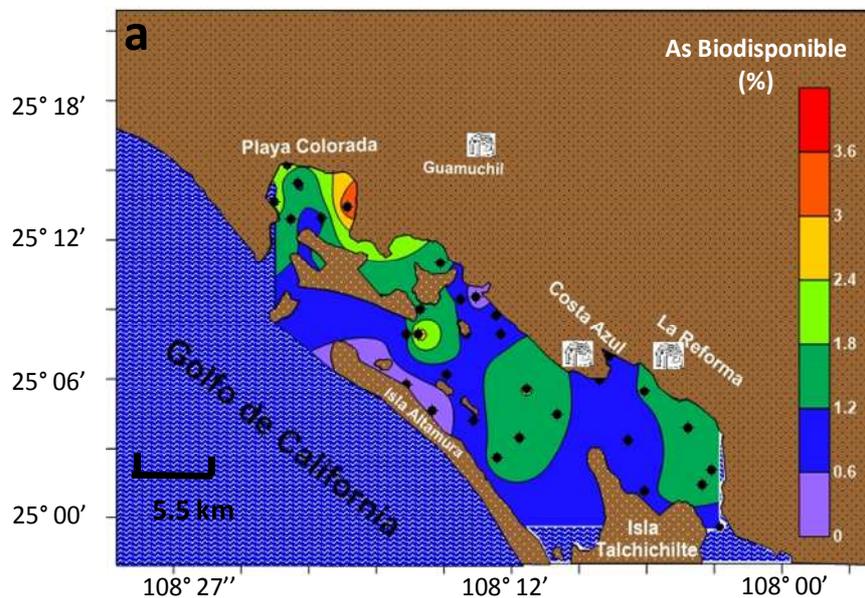


Figura 38. Patrón de distribución del contenido biodisponible de As en sedimentos provenientes de sistema lagunar SAMARE, Sinaloa, México.

8. ORIGEN, MOVILIDAD Y COMPORTAMIENTO GEOQUÍMICO DEL AS EN LA PORCIÓN COSTERA DEL ARM.

La movilidad y transporte ambiental del As es fuertemente influenciada por procesos de adsorción/desorción y precipitación/disolución (Bissen y Frimmel 2003), los cuales a su vez se ven afectados por una gran variedad de factores, entre los que se destacan la especiación misma de este metaloide, pH, potencial redox, presencia de óxidos e hidróxidos de Fe, Al y Mn; así como el contenido de materia orgánica, fracciones mineralógicas, textura y tamaño de grano, entre otros (Anderson et al. 1976; Pierce y Moore 1982; Yan-Chu 1994; Bissen y Frimmel 2003). La clave de la calidad del agua subterránea, radica en la identificación de zonas y mecanismos que faciliten la liberación de contaminantes (As) hacia las mismas desde los suelos y/o sedimentos de un acuífero. Tal como ya se ha mencionado en secciones anteriores, el As es un elemento geogénico, en su mayoría, derivado del intemperismo natural de rocas y más de 200 minerales parentales ricos en As (Mandal y Suzuki 2002; Smedley y Kinniburgh 2002; Bissen y Frimmel 2003).

Sin embargo, los niveles de este elemento, también han sido aumentados derivado del uso de productos agroquímicos (herbicidas, pesticidas y fertilizantes), así como muchas otras actividades antropogénicas como es la minería, principalmente (Azcue y Nriagu 1994; Lage et al. 2006; Litter et al. 2008; Alonso et al. 2014). El As es un elemento altamente reactivo y tóxico para todos los organismos vivos, incluido el ser humano, motivo por el cual es de suma importancia evaluar y conocer su movilidad a través de los diferentes reservorios ambientales. En este sentido, a continuación se presenta el comportamiento geoquímico “teórico” del As en la porción costera del ARM en el Valle de Culiacán, partiendo desde los suelos agrícolas de la región hasta los sedimentos superficiales del sistema lagunar SAMARE, pasando por las aguas subterráneas del ARM y superficiales de SAMARE. Los niveles de concentración de As en cada uno de los diferentes compartimentos ambientales estudiados, las cuales ya han sido mencionadas anteriormente, están mostrados en la figura 39.

A pesar de que la región del Valle de Culiacán, dentro del cual se encuentra localizado el ARM, corresponde a una de las zonas agrícolas más importantes del país y donde tiene lugar el cultivo de hortalizas (trigo, sorgo, maíz, etc.); los cuales requieren de cantidades inestimables de sustancias

químicas (plaguicidas, herbicidas y fertilizantes) para su desarrollo y mantenimiento. Ninguna de las sustancias químicas, empleadas cotidianamente sobre los campos de cultivo ha revelado la presencia de As. En este sentido, los niveles de concentración de As estimada en el área de estudio ($22.06 \mu\text{g g}^{-1}$), no representan un riesgo de contaminación tanto en los cultivos ni para los organismos vivos (incluido el ser humano) que pudieran entrar en contacto y consumir estos alimentos. Al respecto, García-Gutiérrez y Rodríguez-Meza (2012) mencionan que los productos agroquímicos más utilizados para la protección y desarrollo de los cultivos, en el valle de Culiacán, Sinaloa, son los herbicidas (paraquat y glifosato), insecticidas (organofosforados: paratión metílico, metamidofos, malatión) y fungicidas (mancozeb y clorotalonil), los cuales son sustancias que no poseen la presencia de As como producto activo.

Entonces, ¿Cuál es el origen de los niveles de As en la región del ARM? De acuerdo al análisis mineralógico realizado para los suelos agrícolas suprayacentes al ARM, por lo menos en los sitios estudiados en el presente trabajo de investigación, no se observaron fases minerales con contenido de este metaloide; Sin embargo, como ya se ha indicado, algunos autores han registrado evidencias de la presencia de zonas (cercanas a la zona de recarga del ARM) con minerales y niveles similares e incluso superiores, en sedimentos de arroyos, que los niveles reportados para el presente trabajo de investigación (Krieger y Hagner 1943; Servicio Geológico Mexicano 2015). Con base en lo anterior, los factores de enriquecimiento de As para los suelos del ARM corroboraron que los niveles de As determinados en los suelos agrícolas corresponden a concentraciones naturales de la región.

En este mismo contexto, mediciones de potencial redox para los suelos agrícolas del ARM no fueron registrados. Sin embargo, es importante mencionar que todas las muestras de suelo fueron colectadas aproximadamente 5 cm desde la superficie, donde la presencia de MO es baja (<2.4%) y dado que a esta profundidad la presencia de oxígeno es alta (por contacto directo con la atmósfera), los suelos podrían presentar un potencial redox mayormente oxidante; por otro lado, las determinaciones de pH revelaron valores de ligeramente ácido (6.2) a neutro (7.2). Con base en los niveles de potencial redox y pH registrados, la movilización de As desde los suelos hacia el agua subterránea del ARM podría no estarse llevando a cabo; dado que bajo estas condiciones de potencial redox y pH, los compuestos de As enlazados a óxidos y oxihidróxidos de Fe y Mn

presentan un alto grado de estabilidad. Al respecto, Ferguson y Gavis (1972) y Bissen y Frimmel (2003) mencionaron que bajo condiciones reductoras, todos los óxidos de Fe (III) y Mn (III/IV) amorfos presente en la solución de suelo son reducidos a Fe (II) y Mn (II), respectivamente, permitiendo la liberación de los compuestos de As enlazados a ellos.

Por otra parte, Masscheleyn et al. (1991) demostraron que la solubilidad del As es baja en condiciones redox oxidantes (+500 mV) e incrementa en un factor de 13 conforme las condiciones redox de la solución cambia a reductora (-200 mV). Así mismo, tanto procesos de precipitación (retención) y disolución (liberación) de As pueden tener lugar debido a la formación de: 1) compuestos sulfurados, tales como la arsenopirita (FeAsS), rejalgar (AsS) u oropimente (As₂S₃) bajo condiciones de potencial redox -250 mV; y 2) oxidación de los mismos compuestos sulfurados, bajo condiciones oxidantes o aeróbicas (>100 mV) (Alloway 2013; Carbonell-Barrachin et al. 2000). Para el caso de los suelos suprayacentes al ARM, no se puede llegar a una conclusión sobre este proceso, debido a que en el presente trabajo de investigación la concentración de sulfuros (S) no fue determinada. Por otro lado, en presencia de Fe y óxidos de Fe, los cuales son muy abundantes en sedimentos y suelos de los acuíferos aluviales y fluviales; y que además tienen la capacidad de sorber átomos de As, tanto en su estructura externa como interna, también juegan un papel sumamente importante en la liberación de este metaloide al medio subterráneo cuando las condiciones tanto de pH como redox varían.

Para el caso del ARM, algunos sitios revelaron la presencia de óxidos de Fe como la hematita (Fe₂O₃), la cual según Bissen y Frimmel (2003) es considerada como uno de los cinco óxidos de Fe más importantes que tiene la capacidad de contener y liberar al medio natural altos niveles de As. De acuerdo con Wang y Mulligan (2006), el mecanismo con mayor relevancia en la liberación de As son las reacciones de competencia por los sitios de adsorción entre los iones de As y compuestos orgánicos, así como las reacciones de reducción disimilatoria de Fe (Fe³⁺ a Fe²⁺), mediada por microorganismos en ambientes anóxicos o reducidos (Bacteria *Shewanella algae*) (Cummins et al. 1999). Por otro lado, la reacción de desorción de As desde óxidos de Fe, mediada por la variación de los valores de pH en la fase acuosa (interacción solido/liquido), es otro de los mecanismo importantes en la liberación de As al medio natural (Fuller et al. 1993; Mercer y Tobiason 2008). Al respecto, el agua subterránea del ARM presentó un valor de pH que

varió desde 6.7 hasta 8.8, bajo el cual, el proceso de desorción de As desde la fase mineral podría tener un menor efecto en la liberación de este metaloide hacia el medio.

En este sentido, diferentes autores han confirmado la existencia de diferencias significativas entre las capacidades de adsorción de diferentes óxidos de Fe (incluida la hematita) a diferentes valores de pH; observando que la máxima adsorción de As tiene lugar a pH bajo (<4), disminuyendo conforme este valor de pH en la solución se ve incrementado hasta pH alcalinos (>9). Los autores han concluido que esto es debido a que en condiciones de pH bajo una mayor adsorción puede verse favorecida debido a la presencia una carga superficial positiva (H^+) que aunado a la carga negativa de los oxianiones de As, ambas cargas tienen la capacidad de atraerse electrostáticamente; mientras que bajo condiciones de pH alcalinos, la carga superficial se vuelve negativa debido a la presencia de grupos OH^- , que contrario a la presencia de iones H^+ (carga superficial positiva), cargas iguales (negativas) podrían responder con un efecto de repulsión impidiendo la adsorción de átomos de As y manteniéndolos en solución (Pierce y Moore 1982; Waltham y Eick 2002; Dixit y Hering 2003; Zhang et al. 2008).

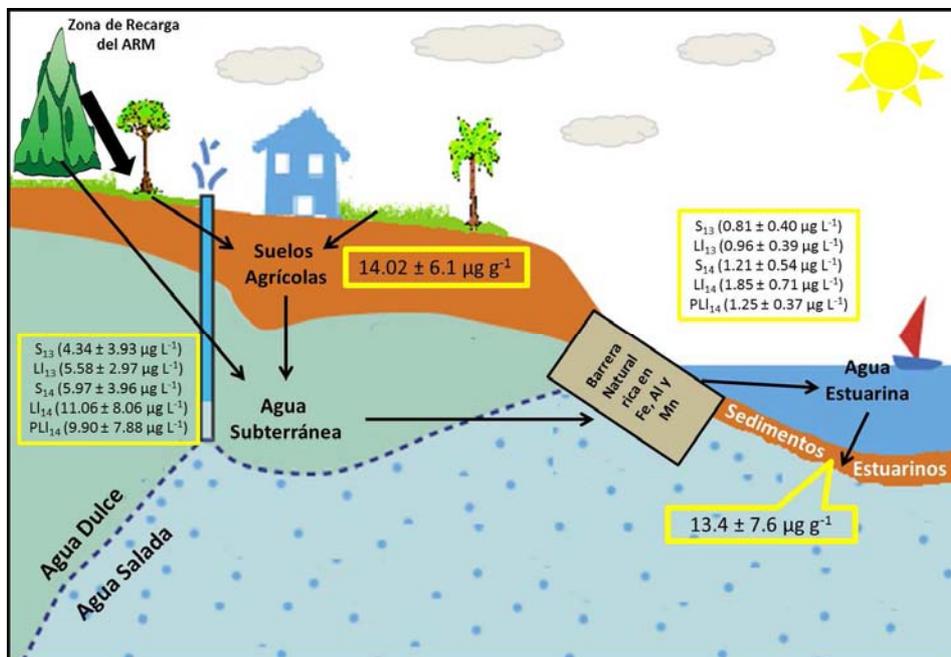


Figura 39. Esquema representativo de niveles de concentración promedio para As en el sistema costero ARM. Secas (S_{13}) y lluvias de 2013 (L_{13}), secas (S_{14}), lluvias (L_{14}) y Post-lluvias de 2014 (PL_{14}).

La movilidad y transporte de As (y otros elementos) desde un medio acuoso a otro puede tener lugar producto del transporte de material particulado derivado del arrastre y/o acarreamiento de material terrígeno principalmente durante el curso de los ríos hacia su desembocadura en los océanos (Gibbs 1977). Sin embargo, en los últimos 15 años una serie de investigaciones han sido enfocadas al estudio y estimación de descarga submarinas de aguas subterráneas (DSAS), desde algunos acuíferos hacia sus costas; las cuales, la mayoría de las veces, van cargadas con una gran variedad de constituyentes entre los que se pueden destacar principalmente nutrientes y metales. De hecho, comparadas con las descargas superficiales, las DSAS han sido confirmadas como aportadoras de cantidades mucho mayores tanto de agua dulce como de nutrientes, al grado de asegurar ser las principales causantes de problemas de eutrofización en algunos sitios de estudio (Paytan et al. 2006; Peterson et al. 2008; Swarzenski e Izbicki 2009).

En el caso de la cuantificación de descargas de metales y As, algunas investigaciones han sido llevadas a cabo, principalmente en ambientes kársticos y templados (Windom et al. 2006; Bone et al. 2007; Black et al. 2009). Específicamente para el As, Bone et al. (2006) y Jung et al. (2009) en sus trabajos sobre el ciclo y transporte de As, respectivamente en la bahía Waquoit, Massachusetts, EUA, demostraron la presencia de buenas correlaciones entre los contenidos de As y Fe, indicando que esto es debido a que el As está fuertemente ligado al ciclo redox del Fe. Los autores concluyeron que la gran presencia de minerales ricos en Fe (Ferrihidrita, Goethita y Lepidocrocita) en los sedimentos del acuífero, actúan como una barrera natural altamente reactiva (en la interface agua/sedimento) impidiendo la movilización del As desde el acuífero hacia la bahía de Waquoit. Asimismo, Horowitz (1991) mencionó la capacidad de sorción los óxidos e hidróxidos de Fe, Al y Mn y con los metales y metaloides. Un proceso similar puede estar llevándose a cabo en el camino de las aguas subterráneas del ARM hacia SAMARE (Fig. 39). Las buenas correlaciones entre la concentración de As y el contenido de Fe, Al y Mn que fueron observadas, tanto para el agua subterránea como estuarina, permiten inferir la gran actividad que la presencia de los óxidos metálicos están teniendo para impedir la posible liberación y movilización de As. Además de la dilución por el volumen y dinámica de agua en SAMARE, es posible que debido éste proceso se presente la diferencia en los niveles de concentración de As en

el agua subterránea del ARM, comparada con los niveles determinados para el agua estuarina del sistema SAMARE.

Dentro del sistema lagunar SAMARE, los niveles de concentración de As encontrados en el agua superficial correspondieron a niveles naturales ($S_{13}= 0.81$; $Ll_{13}= 0.96$; $S_{14}= 1.21$; $Ll_{14}= 1.85$; $PLl_{14}= 1.25$) comparables a los reportados en otros trabajos de investigación en diferentes partes alrededor del mundo (Litter et al. 2008; Zhang et al. 2015). Sin embargo, una ligera tendencia de incremento en la concentración de As en el agua superficial del sistema SAMARE pudo ser notado para las cinco campañas de muestreo (secas y lluvias del 2013, secas, lluvias y post-lluvias del 2014); probablemente atribuido a la diferencia en el régimen de precipitación presentada para ambos años, siendo mayor para el año 2014 debido al paso cercano de los huracanes Norbert y Odile (CONAGUA 2014), lo cual logró incrementar los caudales de descargas superficiales (escurrimientos, ríos y drenes agrícolas) y por ende, un ligero incremento en los procesos de erosión e intemperismo de rocas y minerales con trazas de As presentes en la zona de estudio; reflejándose con un ligero incremento en la concentración de este metaloide en el sistema SAMARE.

Una vez en el agua marina, el As disuelto puede inmovilizarse y/o retenerse mediante su adsorción en la superficie de diferentes componentes particulado tales como los óxidos de Fe o Al; así mismo, algunos constituyentes propios del agua marina, han sido reportados por tener la capacidad de inhibir la adsorción de As en óxidos metálicos debido a la formación de complejos entre el As y estos constituyentes (tales como bicarbonatos, carbonatos, sulfuros, silicatos y fosfatos) o derivado de la competencia y/o desplazamiento del As adsorbido en los sitios activos en la superficie de algunos óxidos de Fe, principalmente (Fitzpatrick 1998; Appelo et al. 2002; Arai et al. 2004). En el presente trabajo de investigación evaluar este posible efecto, no puede ser llevado a cabo, dado que aquí no se analizó el contenido de este tipo de compuestos. La retención de As por el proceso de adsorción sobre óxidos de Fe, para el tratamiento de aguas naturales contaminadas con este metaloide, es de gran importancia y ha sido ampliamente documentada. Al respecto, Waychunas et al. (1993) y Sherman y Randall (2003), indicaron que la especie de As^{5+} es más eficientemente adsorbida en óxidos de Fe que el As^{3+} ; es por ello, que la mayoría de los tratamientos de agua para la eliminación de As, poseen un proceso de pre-

oxidación con diferentes agentes oxidantes tales como cloruros, permanganato y ozono, por mencionar algunos (Hering et al. 1996; Lee et al. 2003; Lytle et al. 2005). El mecanismo de adsorción de As^{5+} sobre óxidos de Fe ha sido concebido gracias a la formación de complejos superficiales bidentados y monodentados (Pierce y Moore 1982; Waychunas et al. 1993; Waychunas et al. 1995). Sin embargo, a pesar de que el mecanismo de adsorción es el más importante para la retención de As desde un medio acuoso, la co-precipitación de As con el Fe es un mecanismo que también permite la inmovilización de este metaloide transportándolo y normalmente acumulándolo en suelos y/o sedimentos (Fuller et al. 1993). Tal como ya se mencionó, dadas las condiciones de pH y potencial redox para el sistema lagunar SAMARE la especie dominante es As^{5+} ; que, aunado a las buenas correlaciones presentadas entre el contenido de As y Fe, indican que los mecanismo de adsorción y co-precipitación podrían ser los procesos más importantes en la inmovilización de As hacia los sedimentos lagunares del sistema lagunar SAMARE.

Una vez en los sedimentos, el As puede tener diferentes destinos, de acuerdo a su afinidad con diferentes componentes que integran al sedimento. Algunos de los principales factores que determinan el alto grado de almacenamiento de contaminantes como el As, son el tamaño de grano y el contenido de materia orgánica (Horowitz 1991). Al respecto, diferentes autores han confirmado que a menor tamaño de grano y alto contenido de materia orgánica, la adsorción de As presenta un mayor grado de eficiencia; concluyendo que esto es debido a la mayor área superficial específica que la fracción limosa y arcillosa presentan con respecto a las fracciones arenosas (Horowitz y Elrick 1987; Fernandez-Caliani et al. 1997; Zhang et al. 2002 y Reddy et al. 2004). Así mismo, al igual que los suelos, los óxidos metálicos (Fe, Al y Mn) juegan un papel muy importante en la retención de As. En este sentido, buenas correlaciones entre el As y el contenido de Fe y Mn fueron observadas para las muestras del sistema lagunar SAMARE, confirmando la gran afinidad que estos elementos poseen entre sí. Lo anterior fue confirmado con el análisis de fraccionamiento geoquímico realizado para los sedimentos, encontrando que prácticamente todo el As (> 90%) estuvo asociado a la fracción incorporada a oxihidróxidos de Fe; y por ende dándonos un indicio de que la movilidad de este elemento a través de la interacción agua/sedimento en el sistema lagunar SAMARE podría no tener gran significancia. De hecho, en términos de biodisponibilidad, bajos porcentajes de As ($\approx 3\%$) pudieron ser

confirmados. Es importante mencionar que los sedimentos son conocidos por ser el compartimento ambiental con mayor concentración de contaminantes; dado que tienen la capacidad de mantenerlos almacenados por largos periodos de tiempo, siempre y cuando las condiciones ambientales circundantes lo permitan (Horowitz 1991). En términos mineralógicos, la liberación de As desde las fracciones minerales presentes en los sedimentos de SAMARE, podría no ser un factor importante, dado que ninguno de las fracciones (Anortita, Cuarzo, Nontronita, Cordierita, Augita, Illita, Halita, Aragonita, Calcita, Actinolita, piritita) observadas posee la presencia de As. Al igual que los suelos agrícolas, las condiciones ambientales (pH y redox) circundantes a los sedimentos de SAMARE variaron de 8 - 8.8 y +100 - +300 mV (ambiente oxidante), respectivamente, la movilización de As podría no estar teniendo lugar; esto debido a la mayor estabilidad que los óxidos metálicos (Fe y Mn) presentan bajo estas condiciones tanto de pH como Eh (Ferguson y Gavis 1972; Bissen y Frimmel 2003).

En términos generales, la inmovilización de As a través de la cuenca del ARM asociado al sistema lagunar SAMARE, previene la transferencia de este metaloide desde un compartimento a otro. Dadas las relativamente bajas concentraciones de este elemento y a las condiciones ambientales, las cuales más que favorecer liberación y movilización de As hacia el medio, favorecen la estabilidad, adsorción y co-precipitación de este elemento.

9. CONCLUSIONES

En términos generales los niveles de As encontrados en la cuenca del ARM asociado al sistema lagunar SAMARE, fueron considerados de origen natural con base en los factores de enriquecimiento y a la ausencia de As en los productos agroquímicos utilizados en la zona de estudio.

Dadas las concentraciones de As encontradas para cada uno de los compartimentos estudiados, la posible conexión entre ellos no es clara. Al respecto, no existieron correlaciones entre el contenido de As en suelos agrícolas y el agua subterránea; por lo cual, la lixiviación de este metaloide desde los suelos no es factor importante que permita visualizar una posible conexión entre ambos ambientes. La estimación de las descargas submarinas de agua subterránea (DSAS), es una tarea un tanto difícil; aunado a la probable presencia de una “barrera física natural” constituida por minerales ricos en Fe, Al y Mn, los cuales tienen un fuerte impacto en el transporte de algunos metales y metaloides impidiendo probablemente la movilidad del As desde el agua subterránea de ARM hacia SAMARE. Por esta razón, tomando en consideración únicamente a los escurrimientos superficiales un aparente incremento en la concentración de As fue observado en las campañas de lluvias y post-lluvias del año 2014. Así mismo, al menos para los compartimentos acuosos, se observó un ligero incremento en la concentración del metaloide en cuestión durante las campañas de muestro de época de lluvias y post-lluvias; muy probablemente atribuido al incremento en la precipitación originado por los estragos dejados por los huracanes Norbert y Odile (agosto y septiembre de 2014, respectivamente).

Suelos agrícolas Suprayacentes

Los niveles de As encontrados en los suelos agrícolas suprayacentes al ARM (desde 5.83 a 22.06 $\mu\text{g g}^{-1}$, con un promedio de $13.9 \mu\text{g g}^{-1} \pm 6.1$), fueron comparables con lo reportado en otros estudios realizados en diversas partes del mundo, en suelos con influencia exclusivamente agrícola.

Los factores de enriquecimiento, observados para los suelos agrícolas del ARM pusieron en evidencia que los niveles de As totales corresponden a niveles naturales o no impactados. Así mismo, se demostró, por medio de la búsqueda de literatura, que los agroquímicos más utilizados en los campos agrícolas del valle de Culiacán son los plaguicidas (Malation, thiodicarb, Permetrina, Clorpirifos, paration metalico, dimetoato, tamaron y oxidemetion), funguicidas (mancozeb y clorotalonil), herbicida (Nicosulfuran, atrazina, picloram, ametrina, dicamba y glifosato) y fertilizantes (fosfato monoamónico [MAP], fosfato diamónico [DAP], amoníaco anhidro, urea, sulfato de potasio y cloruro de potasio); los cuales no representan un riesgo de aporte de As hacia el medio.

En términos de biodisponibilidad se demostró por medio de un proceso de extracción de As (CIEMAT), que aproximadamente 17% del total de As en los suelos agrícolas, es decir, $3.7 \mu\text{g g}^{-1}$ de $22.06 \mu\text{g g}^{-1}$, es el As que podría estar disponible para ser asimilado tanto por los cultivos como por los organismos vivos que entren en contacto con esta matriz. Los más altos niveles de As fueron encontrados en las fases asociadas a oxihidróxidos de Al (F3), oxihidróxidos amorfos de Fe (F5), hidróxidos de Fe pobremente cristalizados (F6) y la fracción residual (F7).

Aguas subterráneas del ARM

Por otra parte, la hidroquímica del agua subterránea proveniente del ARM demostró que los principales tipos de agua que dominan en el agua del ARM son de tipo sódico-bicarbonatada-clorurada en secas, mientras que en lluvias la predominancia fue de tipo cálcico-magnésica-sódica-bicarbonatada-clorurada; así como que los procesos que controlan la composición química del agua del ARM son los procesos de evaporación y meteorización, por medio de los diagramas de Piper y Gibbs, respectivamente.

En términos de calidad, se comprobó que el agua subterránea de la mayoría de los sitios de estudios presenta buena calidad para ser utilizada como agua de riego, siempre y cuando sea empleada en campos con una textura de grano grueso que permita una alta permeabilidad y buen drenaje; además, el contenido de As para que esta agua pueda ser empleada como riego, tampoco es un riesgo, dado que los valores encontrados no superan límites máximos permisibles para este

tipo de uso. Así mismo, se reveló que 50% de las muestras de agua no presentaron una buena calidad, considerándose inapropiadas para su consumo humano.

Para el As total, diferencias significativas fueron encontradas en las campañas de secas de 2013 y lluvias de 2014 y secas de 2013 y post-lluvias de 2014.

Aguas lagunares del sistema SAMARE

En el sistema lagunar SAMARE, la concentración de As en el agua superficial también correspondió a niveles naturales y comparables con otros sitios de estudio donde la influencia antropogénica no es un problema. Diferencias significativas en la concentración de As, fueron encontradas para las campañas secas de 2013 y secas de 2014, secas de 2013 y lluvias de 2014, secas de 2013 y post-lluvias de 2014, lluvias de 2013 y lluvias de 2014, secas de 2014 y lluvias de 2014, lluvias de 2014 y post-lluvias de 2014, para ambas fracciones de As evaluadas (disuelta y total). Un aparente incremento en la concentración de As en el agua superficial de SAMARE fue observado para las campañas lluvias y post-lluvias del año 2014 en relación a las campañas secas y lluvias de 2013 y secas de 2014.

Sedimentos lagunares del sistema SAMARE

El FE de As demostró que, en general, los sedimentos superficiales de SAMARE son materiales no contaminados con As, excepto para un par de sitios, donde el contenido total de As se vio ligeramente incrementado. Más del 50% de los sedimentos, superaron el nivel de efecto umbral (TEL) para los organismos; es decir, nivel en el cual la presencia de As en los sedimentos podría provocar un efecto negativo en los organismos.

Los más altos porcentajes de recuperación fueron encontrados en la fase asociada a oxihidróxidos de Fe amorfos (F5); lo cual indica que la presencia de As biodisponible es casi despreciable. En promedio, el As disponible para los organismos vivos fue de solo 3%, es decir, solo $0.75 \mu\text{g g}^{-1}$ de $25 \mu\text{g g}^{-1}$ es el As que podría estar disponible para los organismos del medio.

10. LITERATURA CITADA.

- Acevedo-Figueroa D., Jiménez B.C., Rodríguez-Sierra C.J. 2006.** Trace metals in sediments of two estuarine lagoons from Puerto Rico. *Environmental Pollution*. 141: 336 – 342.
- Accornero A., Gnerre R., Manfra L. 2008.** Sediment concentrations of trace metals in the Berre lagoon (France): An assessment of contamination. *Archives of Environment Contamination and Toxicology*. 54: 372 – 385.
- Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). 2013.** Summary data for 2013 priority list of hazardous substances. Pagina Consultada 07/10/2015. http://www.atsdr.cdc.gov/spl/resources/ATSDR_2013_SPL_Detailed_Data_Table.pdf
- Alloway B.J. 2013.** Heavy metals in soils: trace metals and metalloids in soils and their bioavailability. Third Edition. University of Reading, UK. P.p. 613.
- Alonso D.L., Latorre S., Castillo E., Brandao P.F.B. 2014.** Environmental occurrence of arsenic in Colombia: A review. *Environmental Pollution*. 186: 272 – 281.
- Alonso G., Arnaud V., Rojas C.H. 2004.** Tratamiento alternativo para la remoción de hierro en aguas de abatimiento municipal. *Higiene y Sanidad Ambiental*. 4: 98 – 105.
- Alvarado-Zambrano D. 2011.** Incorporación de metales en testas de foraminíferos desde los sedimentos y agua asociados en la laguna costera estero de Urías, Sinaloa, México. Tesis de Maestría. ICMYL – UNAM. P.p. 93.
- Aly W., Williams I.D., Hudson M.D. 2013.** Metal contamination in water, sediment and biota from a semi-enclosed coastal area. *Environmental Monitoring and Assessment*. 185: 3879 – 3895.
- American Public Health Association (APHA). 1992.** Standard methods for the examination of water and wastewater. 18th Ed. Washington, D.C.

- Anderson M.A., Ferguson J.F., Gavis J. 1976.** Arsenate adsorption on amorphous aluminium hydroxides. *Journal of Colloid Interface Science*. 54: 391 – 399.
- Anonymous. 1978.** Atlas geológico y evaluación geológica minera del Estado de Sinaloa. Rodríguez R., Córdoba D. (eds). Instituto de Geología. Univ. Nal. Autón. México. Hojas I “Mocorito”; II “Culiacán”; III “Tamazula” y IV “La Peña”, México.
- Appelo C.A.J., Postma D. 2005.** *Geochemistry, groundwater and pollution*, 2nd Edition. A. A. Balkema Publishers. Great Britain. ISBN: 04 1536 421 3.
- Appelo C.A.J., Van der Weiden M.J.J., Tournassat C., Charlet L. 2002.** Surface complexation of ferrous iron and carbonate on ferrihydrite and the mobilization of arsenic. *36 (14): 3096 – 3103.*
- Arai Y., Sparks D.L., Davis J.A. 2004.** Effects of dissolved carbonate on arsenate adsorption and surface speciation at the hematite water interface. *Environmental Science and Technology*. 38 (3): 817 – 824.
- Armienta-Hernández M.A., Rodríguez-Castillo R. 1995.** Evaluación del riesgo ambiental debido a la presencia de arsénico en Zimapán, Hidalgo. Memoria Final, Fundación MAPFRE, I.G.F., UNAM. México.
- Armienta M.A., Rodríguez R., Aguayo A., Cenicerros N., Villaseñor G., Cruz O. 1997.** Arsenic contamination of groundwater at Zimapán, Mexico. *Hydrogeology Journal*. 5 (2): 39 – 46.
- Armienta M.A., Segovia N. 2008.** Arsenic and Fluoride in the Groundwater of Mexico. *Environmental Geochemistry and Health*. 30:345-353.
- Arreola-Lizarraga J.A., Padilla-Arredondo M.G., Méndez-Rodríguez L.C., Morquecho L., Mendoza-Salgado R., Lechuga-Devéze C., López-Tapia M.R., Acosta-Vargas B., Castillo-Durán J.A., Reyes-Salinas A., Elizalde-Servín C.I., Hernández-Ibarra A.,**

- Burrola-Sánchez M.S., Urías-Laborín D. 2009.** Propuestas de Manejo para Tres Lagunas Costeras Prioritarias del Noroeste de México. Centro de Investigaciones Biológicas de Noroeste, S. C. Gaymas, Sonora. 109 p.p
- Aubriot L., Conde D., Bonilla S., Hein V., Britos A. 2005.** Vulnerabilidad de una Laguna Costera en una Reserva de Biosfera: Indicios Recientes de Eutrofización. CYTED XVIII, Taller Internacional de Eutrofización de Lagos y Embalses. P.p. 65-85.
- Azcue J.M., Nriagu J.O. 1994.** Arsenic: Historical perspectives. In: Nriagu, J.O. (Ed.): Arsenic in the Environment. Part I: Cycling and Characterization. Wiley, NewYork, 1994, pp. 1–16.
- Baccini P., Roberts P.V. 1976.** Die Belastung der Gewasser durch metalle.Beil. Forsch. Tech. Neue Zurcher Z. 18: 57 – 58.
- Barrera-de Calderón M.L. 2010.** Caracterización Hidrogeoquímica e Isotópica de Áreas de Recarga en el Acuífero de San Salvador. Tesis de Maestría. Facultad de Ingeniería y Arquitectura. Universidad de el Salvador. P.p.
- Bauer M., Fulda B., Blodau C. 2008.** Groundwater derived arsenic in high carbonate wetland soils: Sources, sinks, and mobility. Science of the Total Environment. 401: 109 – 120.
- Bellucci L.G., Frignani M., Paolucci D., Ravanelli M. 2002.** Distribution of heavy metals in sediments of the Venice Lagoon: the role of the industrial area. The Science of the Total Environment. 295: 35 – 49.
- Bergés-Tiznado M.E. 2010.** Biomonitorio de la Disponibilidad de Arsénico en sistemas lagunares de Sinaloa a través de ostión de mangle (*Crassostrea corteziensis*). Tesis de Maestría. ICMYL-UNAM. P.p. 115.
- Bergés-Tiznado M.E., Páez-Osuna F., Notti A., Regoli F. 2013.** Arsenic and arsenic species in cultured oyster (*Crassostrea gigas* and *C. corteziensis*) from coastal lagoon of the SE Gulf of California, Mexico. Biological Trace Element Research. 151: 43 – 49.

- Besoain E. 1985.** Mineralogía de arcillas de suelos. Instituto Interamericano de Cooperación para la Agricultura. San José, Costa Rica, pp. 984 – 1006.
- Birkle P., Bundschuh J., Sracek O. 2010.** Mechanisms of arsenic enrichment in geothermal and petroleum reservoirs fluids in Mexico. *Water Research*. 44: 5605 – 5617.
- Bissen M., Frimmel F.H. 2003.** Arsenic- a review. Part 1: Occurrence, toxicity, speciation, mobility. *Acta Hydrochimica et Hydrobiologica*. 31 (1): 9 – 18.
- Black F.J., Paytan A., Knee K.L., de Sieyes N.R., Ganguli P.M., Gray E., Flegal R. 2009.** Submarine groundwater discharge of total mercury and monomethylmercury to central California coastal waters. *Environmental Science and Technology*. 43: 5652-5659.
- Bloundi M.K., Duplay J., Quaranta G. 2009.** Heavy metal contamination of coastal lagoon sediments by anthropogenic activities: the case of Nador (East Morocco). *Environmental Geology*. 56: 833 – 843.
- Bocanegra O.C., Bocanegra E.M., Álvarez A.A. 2002.** Arsénico en aguas subterráneas: su impacto en la salud. *Groundwater and human Development*. 987-544-063-9. 21-27.
- Bone S.E., Charette M.A., Lamborg C.H., Gonneea M.E. 2007.** Has Submarine Groundwater Discharge Been Overlooked as a Source of Mercury to Coastal Waters?. *Environmental Science and Technology*. 41: 3090-3095.
- Bone S.E., Gonneea M.E., Charette M.A. 2006.** Geochemical Cycling of Arsenic in a Coastal Aquifer. *Environmental Science and Technology*. 41: 3273-3278.
- Bundschuh J., Litter M.I., Parvez F., Román-Ross G., Nicolli H.B., Jean J.-S., Liu C.-W., López D., Armienta M.A., Guilherme L.R.G., Gomez-Cuevas A., Cornejo L., Cumbal L., Toujaguez R. 2011.** One Century of Arsenic Exposure in Latin America: A Review of History and Occurrence from 14 Countries. *Science of the Total Environment*. doi:10.1016/j.scitotenv.2011.06.024.

- Campos V. 2002.** Arsenic in groundwater affected by phosphate fertilizers at Sao Paulo, Brazil. *Environmental Geology*. 42: 83 – 87.
- Canadian Council of Ministers of the Environment (CCME). 1999.** Canadian sediment quality guidelines for the protection of aquatic life: Arsenic. In: Canadian environmental quality guidelines, 1999, Canadian Council of Ministers of the Environment, Winnipeg.
- Carbonell-Barrachina A.A., Jugsujinda A., Burlo F., Delaune R.D., Patrick W.H. 2000.** Arsenic chemistry in municipal sewage sludge as affected by redox potential and pH. *Water Research*. 34: 216–224.
- Carrillo-Chávez A., Drever J.I., Martínez M. 2000.** Arsenic content and groundwater geochemistry of the San Antonio-El Triunfo, Carrizal and Los Planes Aquifers in southernmost Baja California, Mexico. *Environmental Geology*. 39 (11): 1295 – 1303.
- Castillo-Pedroza F.R., Soria-Aguilar Ma. de J., Martínez-Luévanos A., Gilando-Ramos A., Picazo-Rodríguez N. 2014.** Adsorción de cromo y arsénico en óxidos de hierro. *Revista Científica de la Universidad Autónoma de Coahuila*. 6 (12): 1 – 4.
- Chang-You W., Xiu-Lin W. 2007.** Spatial distribution of dissolved Pb, Hg, Cd, Cu and As in the Bohai Sea. *Journal of Environmental Science*. 19: 1061 – 1066.
- Choi B.Y., Yun S.T., Yu S.Y., Lee P.K., Park S.S., Chae G.T., Mayer B. (2005).** Hydrochemistry of urban groundwater in Seoul, South Korea: effect of landuse and pollutant recharge. *Environmental Geology*, 48(8), 979 – 990.
- Collazo-Caraballo M.P., Montaña-Xavier J. 2012.** Manual de aguas subterráneas. Ministerio de Ganadería, Agricultura y Pesca, Dirección General de Desarrollo Rural. Montevideo, Uruguay. P.p 123.
- Comisión Nacional del Agua (CONAGUA), Servicio Meteorológico Nacional. 2014.** Información histórica, temporada de ciclones 2014.

http://smn.cna.gob.mx/index.php?option=com_content&view=article&id=265&Itemid=101.

Página consultada el 25 de marzo de 2016.

Contreras E.F. 1985. Las lagunas costeras mexicanas. Centro de Ecodesarrollo, Secretaría de Pesca, México, P.p. 253.

Conservación Internacional. 2003. Conservación y desarrollo para la bahía Santa María, Sinaloa. Estrategia de manejo. Comisión conservación desarrollo. Bahía Santa María, México. Comisión de Conservación y Desarrollo (CCD). P.p. 84.

Cummings D.E., Caccavo Jr. F., Fendorf S., Rosenzweig R.F. 1999. Arsenic mobilization by the Dissimilatory Fe(III)-Reducing Bacterium *Shewanella Alga BrY*. *Environmental Science and Technology*. 33: 723 – 729.

Das D., Samanta G., Kumar-Mandal B., Roy-Chowdhury T.R., Ranjan-Chanda C., Pratim-Chowdhury, Kumar-Basu G., Chakaborti D. 1996. Arsenic in groundwater in six districts of West Bengal, India. *Environmental Geochemistry and Health*. 18: 5 – 15.

Davenport J.R., Peryea F.J. 1991. Phosphate fertilizers influence leaching of lead and arsenic in a soil contaminated with lead arsenate. *Water, Air and Soil Pollution*. 57 – 58: 101- 110.

Diario Oficial de la Federación (DOF). 1999. Consejo de Cuenca de los Ríos Mocerito al Quelite. Comisión Nacional del Agua (CNA). México. P.p. 28.

Diario Oficial de la Federación (DOF). 2009. Actualización de la disponibilidad media anual de agua subterránea y modificación, para su mejor precisión, la descripción geográfica del acuífero del Río Mocerito. Comisión Nacional del Agua (CNA). México. 27 p.p.

Dixit S., Hering J.G. 2003. Comparison of arsenic (V) and arsenic (III) sorption onto iron oxide minerals: implication for arsenic mobility. *Environmental Science and Technology*. 37: 4182 – 4189.

- Drago E., Quiros R. 1996.** The hydrochemistry of the inland waters of Argentina: a review. *International Journal of Salt Lake Research*, 4(4), 315 – 325.
- Edet A., Njanje T.N., Ukong A.J., Ekwere A.S. 2011.** Groundwater chemistry and quality of Nigeria: a status review. *African Journal of Environmental Science and Technology*. 5(13): 1152–1169.
- Martin L., Landim-Dominguez J.M. 1994.** Geological History of Coastal Lagoons. In: Kjerfve B. (ed.) *Coastal Lagoon Processes*. Elsevier Oceanography Series, 60.
- Environmental Protection Agency (EPA). 1991.** Getting up to Speed: Groundwater Contamination. <http://www.epa.gov/region1/students/pdfs/gwc1.pdf>.
- Ergin M., Bodur M.N. 1999.** Silt/clay fractionation in surficial Marmara sediments: implication for water movement and sediment transport paths in a semi-enclosed and two-layered flow system (northeastern Mediterranean Sea).
- Ergin M., Kazan B., Ediger V. 1996.** Source and depositional controls on heavy metal distribution in marine sediments of the Gulf of Iskenderun, Eastern Mediterranean. *Marine Geology*. 133, 223–239.
- Fagundo-Castillo J.R., Gonzales-Hernández P. 2005.** Hidrogeoquímica. Centro Nacional de Medicina Natural y Tradicional (CENAMENT). Ministerio de Salud Pública. Habana, Cuba.
- Ferguson J.F., Gavis J. 1972.** A review of the arsenic cycle in natural water. *Water Research Pergamon Press*. 6: 1259 – 1274.
- Fernandez-Caliani J.C., Ruiz-Muñoz F., Galán E. 1997.** Clay mineral and heavy metal distribution in the lower estuary of Huelva and adjacent Atlantic shelf, SW Spain. *The Science of the Total Environment*. 198, 181–200.
- Fitts C.R. 2002.** *Groundwater Science*. Elsevier Science Ltd. Ed. Academic press. San Diego California, EUA. P.p. 450. ISBN: 0-12-257855-4.

- Fitzpatrick A.J. 1998.** Adsorption of Arsenate and Phosphate on Gibbsite from Artificial Seawater.
- Flegal A.R., Smith G.J., Gill G.A., Sañudo-Wilhelmy S., Anderson L.C.D. 1991.** Dissolved trace element cycles in the San Francisco Bay estuary. *Marine Chemistry* 36: 329-363.
- Folk R.L. 1974.** Petrology of Sedimentary Rocks. Austin, Texas: Hemphill, Austin, Texas, 182p.
- Fowler B.A., Chou S.J., Jones R.L., Sullivan Jr. D.W., Chen C.J. 2015.** Arsenic. P.p. 581-624 In Handbook on the Toxicology of Metals, 4 Edition. <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-444-59453-2.00028-7>.
- Fuller C.C., Davis J.A., Waychunas G.A. 1993.** Surface-chemistry of Ferrihydrite 0.2.: kinetics of arsenate adsorption and coprecipitation. *Geochimica et Cosmochimica Acta.* 57 (10): 2271– 2282.
- Gall J.E., Boyd R.S., Rajakaruna N. 2015.** Transfer of heavy metals through terrestrial food webs: a review. *Environmental Monitoring and Assessment.* DOI 10.1007/s10661-015-4436-3
- Galvão L.A.C., Corey G. 1987.** Serie Vigilancia 3. Arsénico. Centro Panamericano de Ecología Humana y Salud. Organización Panamericana de la Salud. Organización Mundial de la salud. Metepec, México.
- García B.A.N. 2007.** Metodología para la generación y evaluación de políticas de operación en sistemas de recursos hídricos. Aplicación a un sistema en México.
- García E. 1964.** Modificaciones al sistema de clasificación climática de Köppen. Offset Larios México. 71 pp.
- García-Gutiérrez C. Rodríguez-Meza G.D. 2012.** Problemática y riesgo ambiental por el uso de plaguicidas en Sinaloa. *Ra Ximhai, revista de sociedad, cultura y desarrollo sustentable.* 8 (3): 1 – 10.

- Ghislain-Ahoulé D., Lalanne F., Mendret J., Brosillon S., Hama-Maiga A. 2015.** Arsenic in African water: a review. *Water, Air and Soil Pollution*. 226: 302. DOI 10.1007/s11270-015-2558-4
- Gibbs R.J. 1970.** Mechanisms controlling world water chemistry. *Science*, 170(3962), 1088 – 1090.
- Gibbs R.J. 1977.** Transport phases of transition metals in the Amazon and Yukon Rivers. *Geological Society of American Bulletin*. 88: 829 – 843.
- Giménez J., Martínez M., De Pablo J., Rovira M., Duro L. 2007.** Arsenic sorption onto natural hematite, magnetite and goethite. *Journal of Hazardous Material*. 141: 575 – 580.
- Giménez J., De Pablo J., Martínez M., Rovira M., Valderrama C. 2010.** Reactive transport of arsenic (III) and arsenic (V) on natural hematite: Experimental and Modeling. *Journal of Colloids Interface Science*. 348: 293 – 297.
- Gleyzes C., Tellier S., Sabrier R., Astruc A. 2001.** Arsenic characterisation in industrial soils by chemical extractions. *Environmental Technology*. 22: 27 – 38.
- González-Mendoza D., Grimaldo-Juárez O., Cervantes-Díaz L. 2008.** Los elementos potencialmente tóxicos en las plantas de manglar: una revisión de los mecanismos de tolerancia involucrados. *Interciencia*. 33 (11): 817 – 820.
- Green-Ruiz C., Ruelas-Inzunza J., Páez-Osuna F. 2005.** Mercury in surface sediments and benthic organisms from Guaymas bay, east coast of Gulf of California. *Environmental Geochemistry and Health*. 27: 321 – 329.
- Gumpu M.B., Sethuraman S., Krishnan U.M., Balaguru-Rayappan J.B. 2015.** A review on detection of heavy metal ions in water – An electrochemical approach. *Sensors and Actuators. B* 213: 515 – 533.

- Habuda-Stanic M, Kalajdzic B, Kules M, Velic N (2008)** Arsenite and arsenate sorption by hydrous ferric oxide/polymeric material. *Desalination*. 229: 1 – 9.
- Harter T. 2003.** Groundwater Quality and Groundwater Pollution. Publication 8084. University of California, Division of Agriculture and Natural Resources. <http://anrcatalog.ucdavis.edu/pdf/8084.pdf>.
- Heath R.C. 1983.** *Basic ground-water hydrology*. U.S. Geological Survey. Geological Survey Water-supply paper 2220. Reporte técnico. 84 P.p.
- Hernández-Terrones L., Rebolledo-Vieyra M., Merino-Ibarra M., Soto M., Le-Cossec A., Monroy-Rios E. 2011.** Groundwater pollution in a karstic región (NE Yucatan): Baseline nutrient content and flux to coastal ecosystems. *Water Air and Soil Pollution* 218: 517-528.
- Hernández-Ordáz G., Segura-Castruita M.A., Álvarez-González-Pico L.C., Aldaco-Nuncio R.A., Fortis-Hernández M., González-Cervantes G. 2013.** Comportamiento de Arsénico en Suelos de la Región Lagunera de Coahuila, México. *Tierra Latinoamericana*. 31 (4): 295 – 303.
- Hering J.G., Chen P.Y., Wilkie J.A., Elimelech M., Liang S. 1996.** Arsenic removal by ferric chloride. *Journal of American Water Works Association*. 88 (4): 155–167.
- Herrera-Silveria J.A. 2006.** Lagunas Costeras de Yucatán (SE, de México): Investigación, Diagnostico y Manejo. *Ecotrópicos*. 19 – 2, P.p. 94-108.
- Höhener P., Ponsin V. 2014.** In situ Vadose Zone Bioremediation. *Current Opinion in Biotechnology*. 27:1 – 7 (Online).
- Horowitz A.J. 1991.** A primer on sediment-trace element chemistry. Florida: Lewis-Publishers. P.p. 136.
- Horowitz A.J., Elrick K.A. 1987.** The relations of stream sediment surface area, grain size and composition of trace elements chemistry. *Applied Geochemistry*. 2: 437 – 452.

Instituto Nacional de Investigaciones Forestales, Agrícolas y Pecuarias (INIFAP). 2000.

Guía para la asistencia técnica agrícola. Área de influencia del campo experimental.

Fundación Produce Sinaloa. Consejo consultivo zona norte. 284 p

Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática (INEGI). 1995. Estudio

Hidrológico del Estado de Sinaloa. Gobierno del Estado de Sinaloa. ISBN 970-13-0558-2.

Jayasumana C., Fonseka S., Fernando A., Jayalath K., Amarasinghe M., Siribaddana S.,

Gunatilake S., Paranagama P. 2015. Phosphate fertilizer is a main source of arsenic in

áreas affected with chronic kidney disease of unknown etiology in Sri Lanka. Springer Plus. 4:

90 DOI 10.1186/s40064-015-0868-z

Jonathan M.P., Roy P.D., Thangadurai N., Srinivasalu S., Rodríguez-Espinosa P.F., Sarkar

S.K., Lakshumanan C., Navarrete-López M., Muñoz-Sevilla N.P. 2011. Metal

concentrations in water and sediments from tourist beaches of Acapulco, Mexico. Marine

Pollution Bulletin. 62: 845 – 850.

Jung H.B., Charette M.A., Zheng Y. 2009. Field, Laboratory, and Modeling Study of Reactive

Transport of Groundwater Arsenic in a Coastal Aquifer. Environmental Science and

Technology. 43: 5333-5338.

Karam-Quiñones C. 2002. Los agroquímicos: una perspectiva jurídica-ambiental. Análisis del

caso Sinaloa. Colegio de Sinaloa. Culiacán, Sinaloa, México. P.p. 404.

Ke D. 1991. Contents and distribution of heavy metals in the offshore area along Guangdong

Province. Acta Sci. Circumstant. 1, 9–15.

Keshavarzi B., Moore F., Rastmanesh F., Kermani M. 2012. Arsenic in the Muteh gold

mining district, Isfahan, Iran. Environmental Earth and Science. 67: 959 – 970.

- Khodapanah I., Sulaiman W.N.A., Khodapanah N. 2009.** Groundwater quality assessment for different purposes in Eshtehard District Tehran—Iran. *European Journal of Scientific Research*, 36(4), 543 – 553.
- Kim J.Y., Davis A.P., Kim K.W. 2003.** Stabilization of available arsenic in contaminated mine tailings using iron. *Environmental Science and Technology*. 37: 189 – 195.
- Ko I., Kim J.-Y., Kim K.-W. 2004.** Arsenic Speciation and Sorption Kinetics in the As-hematite-humic Acid System. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 234:43-50.
- Kouras A., Katsoyiannis I., Voutsas D. 2007.** Distribution of arsenic in groundwater in the area of Chalkidiki, Northern Greece. *Journal of Hazardous Material*. 147: 890 – 899.
- Krachler R., Jirsa F., Ayromlou S. 2005.** Factors influencing the dissolved iron input by river water to the open ocean. *Biogeoscience*. 2: 311 – 315.
- Krieger P., Hagner A.F. 1943.** Gold-Nickel Mineralization at Alistos, Sinaloa, Mexico. *American Mineralogist*. 28 (4) : 257-271.
- Krishna-Kumar S., Logeshkumaran A., Magesh N.S., Godson P.S., Chandrasekar N. 2014.** Hydro-geochemistry and application of water quality index (WQI) for groundwater quality assessment, Anna Nagar, part of Chennai City, Tamil Nadu, India. *Applied Water Science*, doi: 10.1007/s13201-014-0196-4 .
- Lage C.R., Nayak A., Kim C. 2006.** Arsenic ecotoxicology and innate immunity. *Integrative and Comparative Biology*. 46 (6): 1040 - 1054.
- Lankford R.R. 1977.** Coastal lagoons of México their origin and clasification. Pp. 182-215. In: Wiley (Ed). *Estuarine Process*. Academic Press, Inc. N. Y.
- Leal-Acosta M.L., Shumilin E., Mirlean N., Sapozhnikov D., Gordeev V. 2010.** Arsenic and mercury contamination of sediments of geothermal springs, mangrove lagoon and the

Santispac Bigth, Bahia Concepción, Baja California Peninsula. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. 85: 609 – 613.

Lee Y., Um I.H., Yoon J. 2003. Arsenic(III) oxidation by iron(VI) (ferrate) and subsequent removal of arsenic(V) by iron(III) coagulation. *Environmental Science and Technology* 37 (24): 5750 – 5756.

Lenntech. 2015. Iron in groundwater. Lenntech water treatment and purification holding B. V, Rotterdamseweg, Netherlands.

Leyva-Morales J.B., García de la Parra L.M., Bastidas-Bastidas P.J., Astorga-Rodríguez J.F., Bejarano-Trujillo J., Cruz-Hernández A., Martínez-Rodríguez I.E., Betancourt-Lozano M. 2014. Uso de plaguicidas en un valle agrícola tecnificado en el noroeste de México. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*. 30 (3): 247 – 261.

Litter M., Pérez-Carrera A., Eugenia-Morgada M., Ramos O., Quintanilla J., Fernández-Cirelli A. 2008. Formas Presentes de Arsénico en Agua y Suelo. P.p. 5-27. En Bundschuh, J., Pérez-Carrera, A., Litter, M. I. (Eds). *Distribución del Arsénico en las Regiones Ibérica e Iberoamericana*. CYTED. Buenos Aires, Argentina. 231.

Liu G., Liu N., Zhang H., Zhang L. 2010. The adsorption arsenic on magnetic iron oxide in aqueous solutions. *Desalination and Water Treatment*. 21: 96 – 101.

Larios R., Fernández-Martínez R., Rucandio I. 2012. Comparison of three sequential extraction procedures for fractionation of arsenic from highly polluted mining sediments. *Analytical, Bioanalytical Chemistry*. 402: 2909-2921.

Loring D.H., Rantala R.T.T. 1977. Geochemical analyses of marine sediments and suspended particulate matter. Fisheries and Marine Service Technical Report 700.

Lyle-Fritch L.P. 2003. Ficha Informativa de los Humedales del RAMSAR (FIR). Secretaria del Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT). Mazatlán, Sinaloa. 14 p.p

- Lytle D.A., Sorg T.J., Snoeyink V.L. 2005.** Optimizing arsenic removal during iron removal: Theoretical and practical considerations. *Journal of Water Supply Research and Technology-Aqua*. 54 (8): 545 – 560.
- MacDonald D.D., Carr R.S., Calder F.D., Long E.R., Ingersoll C.G. 1996.** Development and evaluation of sediments quality guidelines for Florida Coastal Lagoon. *Ecotoxicology*. 5: 253- 278.
- Matera V., Le-Hecho I., Laboudigue A., Thomas P., Tellier S., Astruc M. 2003.** A methodological approach for the identification of arsenic bearing phases in polluted soils. *Environmental Pollution*. 126: 51 – 64.
- Mamindy-Pajany Y., Geret F., Roméo M., Hurel C., Marmier N. 2012.** Ex situ remediation of contaminated sediments using mineral additives: Assessment of pollutant bioavailability with the Microtox solid phase test. *Chemosphere*. 86: 1112 – 1116.
- Mandal B.K., Suzuki K.T. 2002.** Arsenic round the world: a review. *Talanta*. 58: 201 – 235.
- Manning B.A., Fendorf S.E., Goldberg S. 1998.** Surface structure and stability of arsenic (III) on Goethite: spectroscopic evidence for inner-sphere complexes. *Environmental Science and Technology*. 32: 2383 – 2388.
- Manning B.A., Goldberg S. 1997.** Adsorption and stability of arsenic (III) at the clay mineral-water interface. *Environmental Science and Technology*. 31: 2005 – 2011.
- Martinson C.A., Reddy K.J. 2009.** Adsorption of arsenic(III) and arsenic(V) by cupric oxide nanoparticles. *Journal of Colloid and Interface Science*. 336. 406-411.
- Masscheleyn P.H., Delaune R.D., Patrick Jr. W.H. 1991.** Effect of redox potential and pH on arsenic speciation and solubility in a contaminated soil. *Environmental Science and Technology*. 25: 1414 – 1419.

- Mayer L.M. 1994.** Relationships between mineral surfaces and organic carbon concentrations in soils and sediments. *Chemical Geology*. 114: 347 – 363.
- McLaren R.G., Naidu R., Smith J., Tiller K.G. 1998.** Fractionation and distribution of arsenic in soils contaminated by cattle dip. *Journal of Environmental Quality*. 27: 348 – 354.
- Mercer K.L., Tobiasson J.E. 2008.** Removal of arsenic from high ionic strength solutions: Effect of ionic strength, pH and preformed versus in situ formed HFO. *Environmental Science and Technology*. 42: 3797 – 3802.
- Meza-Ponce R., Angulo-Santos J.R. 2008.** Producción de Maíz Blanco en la Zona Centro de Sinaloa. Fundación Produce Sinaloa A.C. Sinaloa. México. P.p. 8 – 35.
- Mirlean N., Andrus V.E., Baisch P., Griep G., Casartelli M.R. 2003.** Arsenic pollution in Patoos Lagoon estuarine sediments, Brazil. *Marine Pollution Bulletin*. 46: 1480 – 1484.
- Ministerio de Agricultura y Desarrollo Rural (MAyDR). 2002.** Programa nacional de transferencia de tecnología agropecuaria (PRONATTA). Suelos: Propiedades Físicas y Químicas. Proyecto: Capacitación en obtención de nuevos productos derivados de la caña y el manejo adecuado de la agroindustria panelera, municipio de Mocoa. P.p. 16.
- Moore J.N., Brook E.J., Johns C. 1989.** Grain size partitioning of metals in contaminated coarse-grained floodplain sediment, Clark Fork River, Montana. *Environmental Geology and Water Research*. 14: 107 – 115.
- Moore W.S. 2010.** The Effect of Submarine Groundwater Discharge on the Ocean. *Annual Review of Marine Science*. 2 : 59 - 88.
- Moore W.S. 1999.** The subterranean estuary: a reaction zone of groundwater and sea water. *Marine Chemistry*. 65: 111 – 125.
- Morse J.W., Mankenzie F.T. 1990.** *Geochemistry of sedimentary carbonates*. Elsevier Science Publishers, Amsterdam, Netherlands. P.p. 196.

- Muller K., Ciminelli V.S.T., Dantas M.S.S., Willscher S. 2010.** A comparative study of As(III) and As(V) in aqueous solutions and adsorbed on iron oxy-hydroxides by Raman spectroscopy. *Water Research*. 44: 5660 – 5672.
- Murkute Y.A. 2014.** Hydrogeochemical characterization and quality assessment of groundwater around Umrer coal mine area Nagpur District, Maharashtra, India. *Environmental Earth Sciences*. DOI: 10.1007/s12665-014-3295-5
- Ndung'u K., Franks R.P., Bruland K.W., Flegal A.R. 2003.** Organic complexation and total dissolved trace metal analysis in estuarine waters: comparison of solvent-extraction graphite furnace atomic absorption spectrometric and chelating resin flow injection inductively coupled plasma-mass spectrometric analysis. *Analytica Chimica Acta* 481: 127-138.
- Norma Oficial Mexicana (NOM-127-SSA1-1994).** Salud ambiental, agua para uso y consumo humano, límites permisibles de calidad y tratamientos a que deben someterse el agua para su potabilización. *Diario Oficial de la Federación*. Publicada 22 de Noviembre de 2000.
- Ojo O.I., Otieno F.A.O., Ochieng G. 2012.** Groundwater: Characteristics, Qualities, Pollutions and Treatments: An Overview. *International Journal of Water Resources and Environmental Engineering*. 4 (6): 162 - 170.
- Ongley L.K., Sherman L., Armienta A., Concilio A., Ferguson-Salinas C. 2007.** Arsenic in the soils of Zimapán, México. *Environmental Pollution*. 145: 793 – 799.
- Onwuka O.S., Omonona O.V., Anika O.C. (2013).** Hydrochemical characteristics and quality assessment of regolith aquifers in Enugu metropolis, southeastern Nigeria. *Environmental Earth Sciences*, 70(3), 1135 – 1141.
- Organización Mundial de la Salud (OMS). 2006.** Guidelines for drinking water quality. First addendum to volume 1. 3° ed. P.p. 515.

- Organización Mundial de la Salud (OMS). 1996.** Guidelines for drinking water quality: health criteria and other supporting information. World Health Organization , Geneva. P.p. 973.
- Oyem H.H., Oyem I.M., Usese A.I. 2015.** Iron, Manganese, Cadmium, Chromium, Zinc and Arsenic groundwater contents of Agbor and Owa communities of Nigeria. Springer Plus. 4(104): 1 – 10.
- Páez-Osuna F., Bojorquez-Leyva H., Bergés-Tiznado M., Rubio-Hernández O.A., Fierro-Sañudo J.F., Ramírez-Rochin J., León-Cañedo J.A. 2015.** Heavy metals in waters and suspended sediments affected by a mine tailing spill in the Upper San Lorenzo River, Northwestern Mexico. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology. 94: 583 – 588.
- Páez-Osuna F., Ramírez G., Ruíz-Fernández A.C., Soto-Jiménez, M.F. 2007.** La contaminación por nitrógeno y fosforo en Sinaloa: flujos, fuentes, efectos y opciones de manejo. Serie lagunas costeras de Sinaloa. Primera edición. Universidad Nacional Autónoma de México. Instituto de Ciencias del Mar y Limnología, Unidad Académica Mazatlán.
- Paytan A., Shellenbarger G.G., Street J.H., Gonnee M.E., Davis K. 2006.** Submarine groundwater discharge: An important source of new inorganic nitrogen to coral reef ecosystems. American Society of Limnology and Oceanography. 51: 343–48.
- Peinado-Guevara H.J., Green-Ruiz C.R., Herrera-Barrientos J., Escolero-Fuentes O.A., Delgado-Rodríguez O., Belmonte-Jiménez S.I., Ladrón-de Guevara M.A. 2011.** Calidad y aptitud de uso agrícola y doméstico del agua del acuífero del río Sinaloa, porción costera. Hidrobiología. 21 (1): 63-76.

- Pelling-Salazar L.E. 2014.** Niveles de concentración de Pb y Cr en aguas del acuífero del río Mocorito y de la laguna Costera Santa María La Reforma, Sinaloa, México. Tesis de Maestría. ICMYL-UNAM. P.p. 77.
- Peterson R.N., Burnett W.C., Taniguchi M., Chen J., Santos I.R., Ishitobi T. 2008.** Radon and radium isotope assessment of submarine groundwater discharge in the Yellow River delta, China. *Journal of Geophysical Research*. 113: 1-14.
- Pierce M.L., Moore C.B. 1982.** Adsorption of Arsenite and Arsenate on Amorphous Iron Hydroxide. *Water Research*. 16 (7): 1247 – 1253.
- Piper A.M.A. 1953.** *Graphic procedure in the geochemical interpretation of water analysis*. Groundwater Note 12. United State Geological Survey.
- PSAnalytical. 1997.** Millennium Excalibur method for arsenic in drinking, surface, ground, saline and industrial & domestic waste waters. Customer Technical Information File.
- Pulido-Bosch A. 2001.** Investigación y Exploración de Acuíferos Kárticos. *Boletín Geológico y Minero*, Vol. 112, Núm. especial, pp. 65-76
- Pulido-Bosch A. 2007.** *Nociones de Hidrogeología Para Ambientólogos*. Ed. Universidad de Almería, Almería, España. P.p. 429. ISBN: 9788482408408.
- Rauret A.M. 1987.** La seqüència estratigràfica de la Cova de les Pixarelles (Tavertet, Osona). *Tribuna d'Arqueol.* 1986-87. Edicions Dept. Cultura, Generalitat de Catalunya, Barcelona: 59-68.
- Ray C.G. 1991.** Coastal zone biodiversity patterns. *Bioscience*. 41 (7) : 490 – 498.
- Reddy M.S., Basha S., Kumar V.G.S., Joshi H.V., Ramachandraiah G. 2004.** Distribution, enrichment and accumulation of heavy metals in coastal sediments of Alang-Sosiya ship scrapping yard, India. *Marine Pollution Bulletin*. 48: 1055 – 1059.

- Ren J.L., Zhang J., Li D.D., Cheng Y., Liu S.M. 2010.** Behavior of dissolved inorganic arsenic in the Yellow Sea and East China Sea. *Deep-Sea Research II*. 57 : 1035 – 1046.
- Rendón-Martínez J.R. 2015.** Contenido de materia orgánica, nitrógeno, fósforo y arsénico total en los sedimentos superficiales de el estero de Urías, Mazatlán, Sinaloa. Tesis de Maestría. ICMYL-UNAM. P.p.82.
- Rivera-Hernández J.R., Green-Ruiz C.R. 2014.** Geosorption of As(III) from aqueous solutions by red clays : Kinetic Studies. *Bulletin of Environmental contamination and toxicology*. 92 : 596 – 601.
- Rivera-Hernández J.R., Green-Ruiz C.R. 2016.** Strong acid mixture and sequential geochemical arsenic extractions in surface sediments from Santa Maria La Reforma Coastal Lagoon, Mexico : A bioavailability assessment. *Archive of Environmental Contamination and Toxicology*. 70 : 348 – 360.
- Romic Z., Habuda-Stanic M., Kalajdzic B., Kules M. 2011.** Arsenic distribution, concentration and speciation in groundwater of the Osijek area, eastern Croatia. *Applied Geochemistry*. 26 : 37 – 44.
- Rosales L., Álvarez U. 1986.** Sedimentological and chemical studies in sediment from Alvarado lagoon system, Veracruz, Mexico. *Anuario del Instituto de Ciencias del Mar y Limnología, UNAM*. 13 (3) : 19 – 28.
- Rosas H. 2001.** Estudio de la contaminación por metales pesados en la cuenca de Llobregat. Trabajo de postgrado. Universidad Politécnica de Manresa, España. P.p 114.
- Rosas I., Belmont R., Armienta A., Baez A. 1997.** Arsenic concentrations in water, soil, milk and forage in Comarca Lagunera, Mexico. *Water, Air and Soil Pollution*. 112 : 133 – 149.

- Rubio B., Nombela M., Vilas F., Alejo I., García-Gil E., Pazos O. 1995.** Distribución y enriquecimiento de metales pesados en sedimentos actuales de la parte interna de la Ría de Potevedra. *Thalassas*. 11 : 3.
- Rubio B., Nombela M., Vilas F. 2000.** Geochemistry of major and trace elements in sediments of the Ría Vigo : assessment of metal pollution. *Marine Pollution Bulletin*. 40(11):968 – 980.
- Rubio B., Pye K., Rae J., Rey D. 2001.** Sedimentological characteristics, heavy metal distribution and magnetic properties in subtidal sediments, Ría de Pontevedra. *Sedimentology*. 48 :1 – 20.
- Sánchez-Pérez J.M., Trémolières M. 2003.** Change in groundwater chemistry as a consequence of suppression of floods: the case of the Rhine floodplain. *Journal of Hydrology*, 270(1-2), 89 – 104.
- SARH. 1985.** Estudio de prospección geohidrológica zona Pericos – Mocorito, Edo. de Sinaloa. Administración Directa, Secretaria de Agricultura y Recursos Hidráulicos.
- Saether O.M., Caritat P. 1997.** Geochemical processes, weathering recharge in catchments. A. A. Balkema, Rotterdam, Bookfield. **Rodhe, A., Killingtveit, Å.** Catchment hydrology. Rotterdam, Netherlands. ISBN: 90 5410614 7.
- Sawyer C.N., McCarty D.L. 1967.** *Chemistry of sanitary engineers*. New York: McGraw-Hill.
- Serrano D., Ramírez-Félix E. 2003.** Implementación de un modelo hidrodinámico de en el sistema lagunar de Santa María La Reforma, Sinaloa. *Journal INPESCA*, 1:33-39.
- Serrano D., Ramírez-Félix E., Valle-Levinson A. 2013.** Tydal hydrodynamics in a two inlet coastal lagoon in the Gulf of California. *Continental Shelf Research*. 63: 1-12.
- Servicio Geológico Mexicano (SGM). 2015.** Carta Geoquímica para As. 1:250,000. Pericos, Sin. G13-7. http://mapserver.sgm.gob.mx/Cartas_Online/geoquimica/39_G13-7_as.pdf.

Servicio Geológico Mexicano (SGM). 2015. Carta Geoquímica para Mn. 1:250,000. Los Mochis, Sin. G12-9, Mn. http://mapserver.sgm.gob.mx/cartas_geoquim/esc250/31_G12-9_mn.pdf.

Servicio Geológico Mexicano (SGM). 2015. Cartas Geoquímicas para Fe. 1:50,000. Pericos, Sin. G13-C41. http://mapserver.sgm.gob.mx/Cartas_Online/geoquimica/564_G13-C41_fe.pdf.

Sherman D., Randall S. 2003. Surface complexation of arsenic(V) to iron(III) (hydro)oxides: structural mechanism from ab initio molecular geometries and EXAFS spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 67 (22): 4223.

Shumilin E., Páez-Osuna F., Green-Ruiz C., Sapozhnikovs D., Rodríguez-Meza G.D., Godínez-Orta L. 2001. Arsenic, antimony, selenium and other trace elements in sediments of the La Paz Lagoon, Peninsula of Baja California, Mexico. *Marine Pollution Bulletin*. 42 (3): 174 – 178.

Smedley P.L., Kinniburgh D.G. 2002. A review or the source, behavior and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry*. 17: 517-568.

Singh A.K. 2006. Chemistry of arsenic in groundwater of Ganges–Brahmaputra river basin. *Current Science*. 91. 599-600.

Subba-Rao N. 2006. Seasonal variation of groundwater quality in a part of Guntur District, Andhra Pradesh, India. *Environmental Geology*, 49(3), 413–429.

Swarzenski P.W., Izbicki J.A. 2009. Coastal Groundwater dynamics off Santa Barbara, California: Combining Geochemical Tracers, Electromagnetic Seepmeters, and Electrical Resistivity. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*. 83 : 77-89.

Taniguchi M., Burnett W.C., Cable J.E., Turner J.V. 2002. Investigation of submarine groundwater discharge. *Hydrological Processes* 16: 2115-2129.

- Tam N.F.Y., Wong Y.S. 2000.** Spatial variation of heavy metals in surface sediments of Hong Kong mangrove swamps. *Environmental Pollution*. 110: 195 – 205.
- UNESCO. 2004.** Submarine groundwater discharge: Management implications, measurements and effects. IHP-VI, SERIES ON GROUNDWATER NO. 5. IOC MANUALS AND GUIDES NO. 44.
- United States Environmental Protection Agency (US EPA). 2000.** Water: Drinking water contaminants. National primary drinking water regulations: List of contaminants and their (MCLs). Información Consultada Mayo 2014. <http://water.epa.gov/drink/contaminants/#List>
- US Salinity Lab Staff. 1954.** *Diagnosis and improvement of saline and alkali soils*. USDA, USA.
- Vaca-Escobar K.R. 2015.** Mecanismos geoquímico-ambientales que dictan la movilidad y el destino del As(V) en sistemas acuosos contaminados: Adsorción vs Precipitación. Tesis de Doctorado. Instituto de Geología. Posgrado en Ciencias de la Tierra. UNAM. P.p. 132
- Valvidia-Urrea J. 1997.** Evaluación de procesos de tratamiento de hierro y manganeso soluble en aguas subterráneas. Tesis de la División de Estudios de Posgrado, Facultad de Ingeniería Sección Ambiental. UNAM.
- Viaroli P., Laserre P., Campostrini P. 2007.** Lagoons and coastal wetlands. *Hidrobiología* 577: 1–3.
- Vasanthavigar M., Srinivasamoorthy K., Vijayaragavan K., Rajiv-Ganthi R., Chidambaram S., Anadhan P. 2010.** Application of water quality index for groundwater quality assessment: Thirumanimuttar sub-basin Tamilnadu, India. *Environmental Monitoring and Assessment*, 171(1-4), 595 – 609.
- Velásquez L. 2005.** Distribución y comportamiento de los metals pesados Cd, Cu, Ni, Zn, Fe, Mn, Co, Cr y Pb en sedimentos superficiales del sector oriental del Golfo de Cariaco, Sucre,

Venezuela. Trabajo de Pregrado, Departamento de Química. Universidad de Oriente, Cumaná. P.p 107

Villanueva-Estrada R.E., Prol-Ledesma R.M., Rodríguez-Díaz A.A., Canet C., Armienta M.A. 2013. Arsenic in hot springs of Bahia Concepción, Baja California Peninsula, México. *Chemical Geology*.348: 27 – 36.

Vink R., Behrendt H., Salomons W. 1999. Developmet of the heavy metalpollution trends in several European rivers: an analysis of point diffuse sources. *Water Science and Technology*. 39 (12): 215 – 223.

Waltham C.A., Eick M.J. 2002. Kinetics of arsenic adsorption on Goethite in the presence of sorbed silicic acid. *Soils Science Society of American Journal*. 66: 818 – 825.

Wang S., Cao X., Lin C., Chen X. 2010. Arsenic content and fractionation in the surface sediments of the Guangshou section of the Pearl River in Southern China. *Journal of Hazardous Material*. 183: 264 – 270.

Wang S.L., Lin C.Y., Cao X.Z., Zhong X. 2012. Arsenic content, fractionation, and ecological risk in the surface sediments of lake. *International Journal of Environmental Science and Technology*. 9: 31 – 40.

Wang S., Mulligan C.N. 2006. Effect of natural organic matter on arsenic release from soils and sediments into groundwater. *Environmental Geochemistry and Health*. 28: 197 – 214.

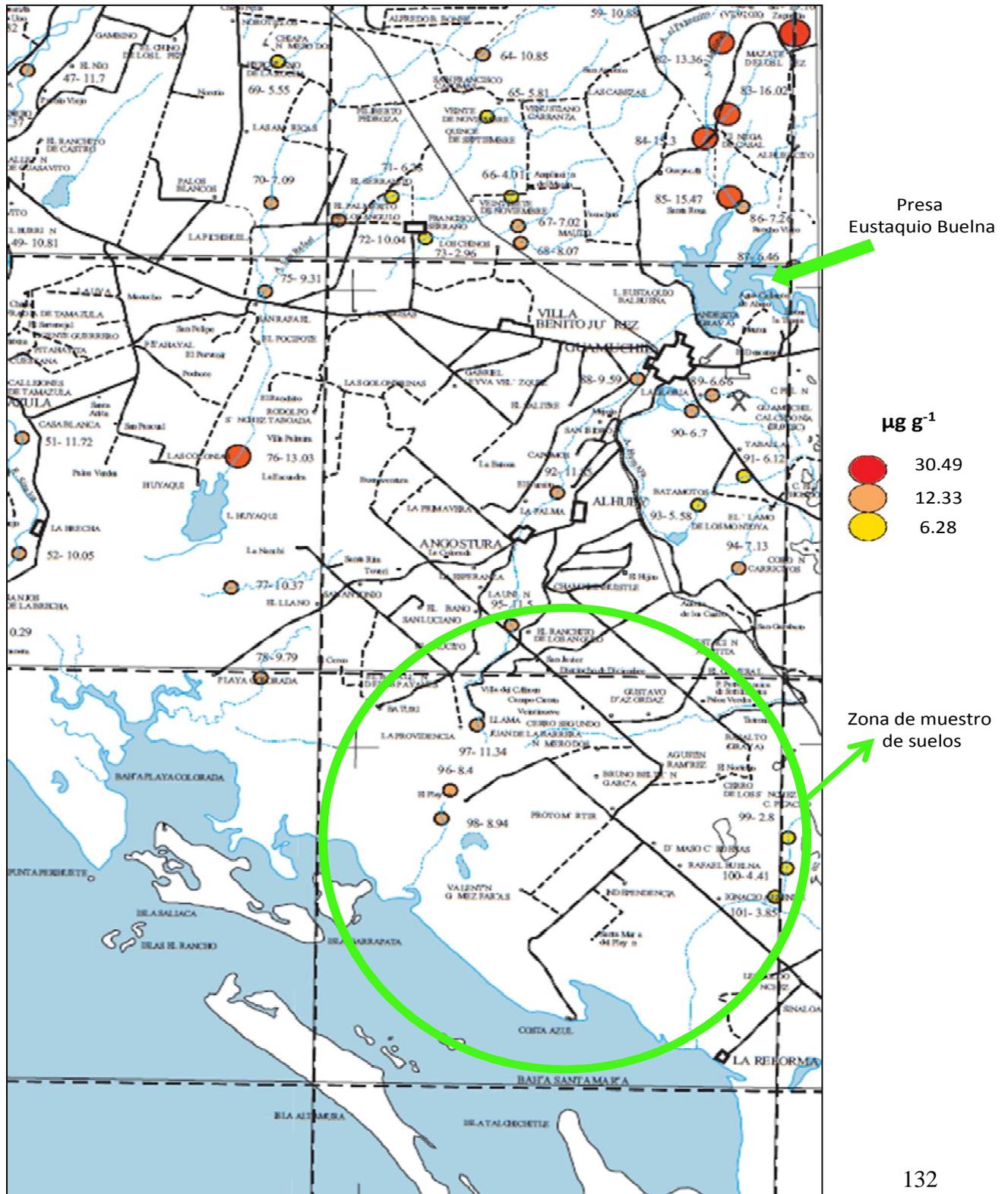
Waychunas G.A., Davis J.A., Fuller C.C. 1995. Geometry of sorbed arsenate on ferrihydrite and crystalline FeOOH – reevaluation of EXAFS results and topological factors in predicting sorbate geometry, and evidence for monodentate complexes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 59 (17): 3655 – 3661.

- Waychunas G.A., Rea B.A., Fuller C.C., Davis J.A. 1993.** Surface chemistry of ferrihydrite 0.1. exafs studies of the geometry of coprecipitated and adsorbed arsenate. *Geochimica et Cosmochimica Acta.* 57 (10): 2251 – 2269.
- Wei M., Yanwen Q., Binghui Z., Lei Z. 2008.** Heavy metal pollution in Tianjin Bohai Bay, China. *Journal of Environmental Science.* 20: 814 – 819.
- Wenzel W.W., Kirchbaumer N., Prohaska T., Stingeder G., Lombic E., Adriano D.C. 2001.** Arsenic fractionation in soils using and improve sequential extraction procedure. *Anal Chim Acta.* 436: 309 – 323.
- Windom H.L., Moore W.S., Niencheski L.F.H., Jahnke R.A. 2006.** Submarine Groundwater discharge: A Large, Previously unrecognized source of dissolved iron to the South Atlantic Ocean. *Marine Chemistry.* 102: 252-266.
- Wyatt C.J., Romo F.L., Méndez R.O., Grijalva M. 1998.** Incidence of heavy metal contamination in water supplies in Northern Mexico. *Environmental Research.* 76: 114 – 119.
- Wilcox L.V. 1948.** The quality of water for irrigation Use. USDA Technical Bulletins. Washington, USA
- Wilcox L.V. 1955.** Classification and use of irrigation waters. United States Department of Agriculture, Circular 969. P.p. 19.
- Yan-Chu H. 1994.** Arsenic distribution in soils. In: Nriagu J.O. (Ed.): *Arsenic in the Environment. Part I: Cycling and Characterization.* Wiley, New York, 1994, pp. 17–50.
- Zan F., Hou S., Zhang J., Zhang L., Xi B., Zhang L., 2014.** Arsenic fractionation and contamination assessment in sediments of thirteen lakes from the East Plain and Yungui Plateau Ecoregions, China. *Journal of Environmental Sciences.* 26: 1977 – 1984.

- Zarate-Castillo M.A. 2013.** Caracterización de subambientes sedimentarios de la laguna Santa María La Reforma, Sinaloa. Tesis de Maestría. Instituto de ciencias del mar y limnología, UA. Mazatlán, UNAM. P.p. 88
- Zavala-Norzagaray A.A., Ley-Quiónéz C.P., Espinosa-Carreón T.L., Canizalez-Román C.E., Aguirre A.A. 2014.** Trace elements in blood of sea turtles *Lepidochelys olivácea* in the Gulf of California, Mexico. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology. 93: 536 – 541.
- Zhang C., Wang L., Li G., Dong S., Yang J., Wang X. 2002.** Grain size effect on multi-element concentrations in sediments from the intertidal flats of Bohai Bay, China. Appl Geochem 17, 59–68.
- Zhang L., Shi Z., Zhang J-P., Jiang Z., Wang F., Huang X. 2015.** Spatial and seasonal characteristics of dissolved heavy metals in the east and west Guangdong coastal waters, South China. Marine Pollution Bulletin. 95: 419 – 426.
- Zhang S., Liu C., Luan Z., Peng X., Ren H., Wang J. 2008.** Arsenate removal from aqueous solutions using modified red mud. Journal of Hazardous Material. 152: 486 – 492.
- Zhang D., Zhang X., Tian L., Ye F., Huang X., Zeng Y., Fan M. 2013.** Seasonal and spatial dynamics of trace elements in water and sediment from Pearl River Estuary, South China. Environmental Earth Science. 68: 1053 – 1063.
- Zhao L., Yang F., Wang Y., Hou Z., Yan X. 2013.** Seasonal variation of metals in seawater, sediments, and Manila Clam *Ruditapes philippinarum* from China. Biological Trace Element Research. 152: 358 – 366.

11. ANEXOS

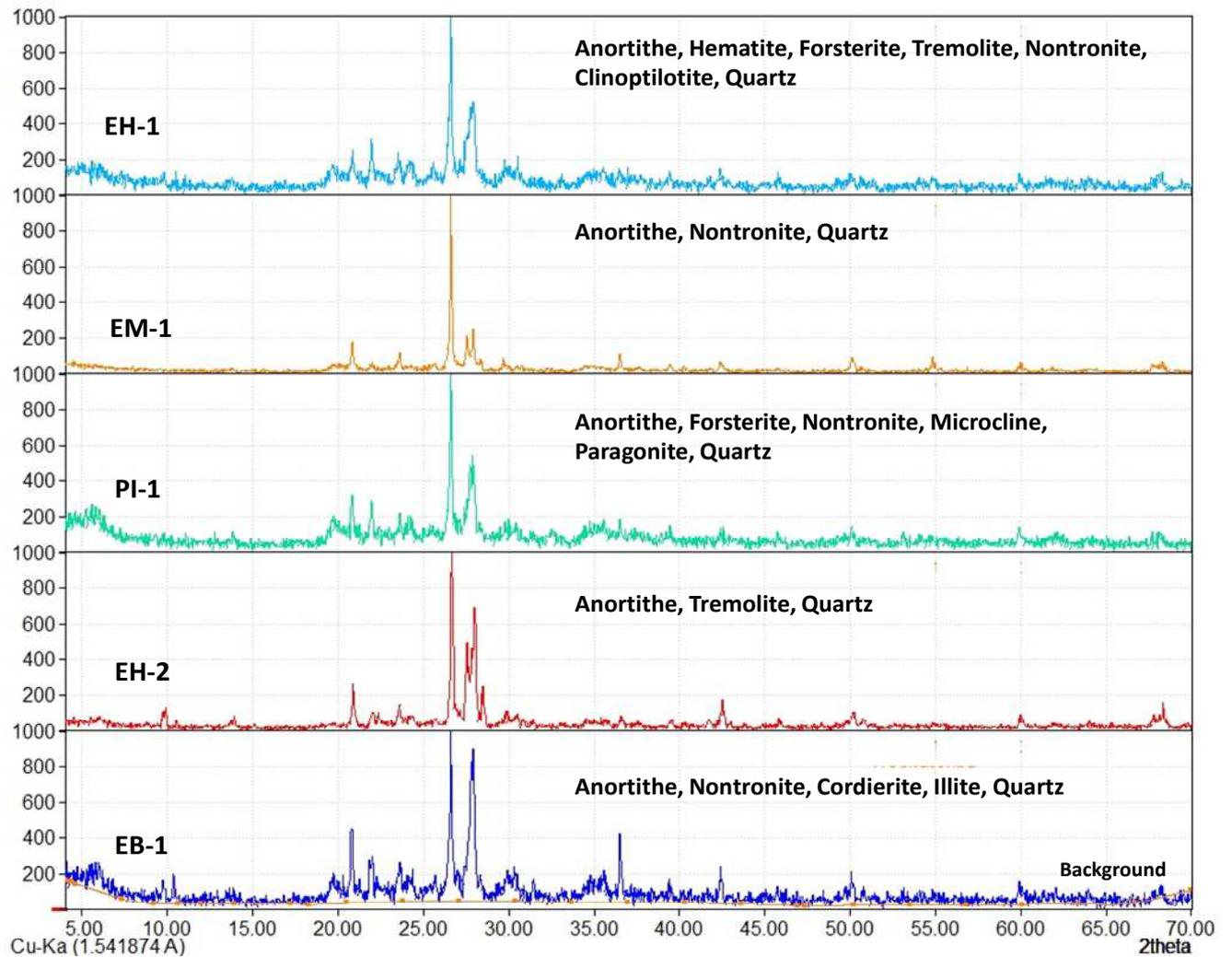
Anexo 1. Carta geoquímica para arsénico (As) en muestras de arroyo aledaños a la porción costera del ARM (SGM, 2016).



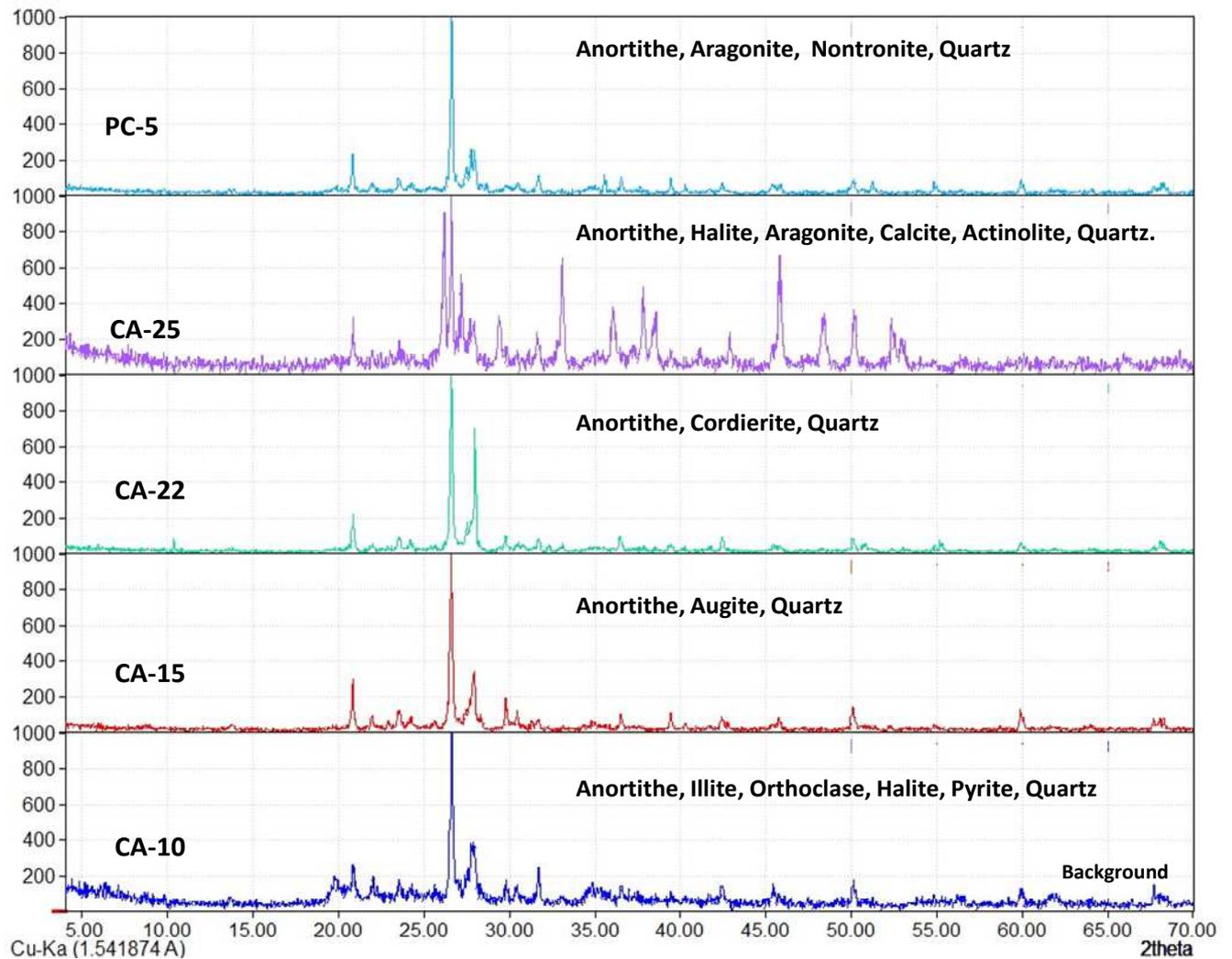
Anexo 2. Valores de pH en aguas subterráneas para las cinco campañas de muestreo realizadas en diferentes épocas climáticas.

Estación	Secas/2013	Lluvias/2013	Secas/2014	Lluvias/2014	Post-lluvias/2014
GL-1	8.4	7.4	7.6	8.8	8.2
SR-1	7.6	-	-	-	-
CA-1	8.4	7.2	7.3	8.4	8.7
GA-1	8.6	7.7	7.4	8.4	8.2
EB-1	8.0	7.5	7.7	8.7	8.7
ELL-1	7.6	-	7.4	-	-
EH-2	8.2	7.5	7.5	8.4	8.5
EH-1	7.6	7.0	7.5	8.2	8.3
EE-1	7.5	-	-	-	-
PI-1	7.8	7.4	7.4	8.1	8.2
EI-1	7.2	7.1	7.4	7.8	8.0
LP-1	8.0	7.7	7.2	8.2	7.9
EM-1	8.3	6.9	8.1	8.7	8.8
IA-1	7.8	7.6	7.4	8.4	8.3
RSE-1	7.7	7.5	7.2	8.2	7.7
I-1	8.6	-	-	-	-
RB-1	7.7	7.5	7.4	-	8.2
T-1	7.3	6.8	7.3	-	7.6
RT-1	7.5	6.7	-	-	8.0
CC-1	-	7.1	-	7.9	7.8
EG-3	-	-	7.5	-	8.0
EV-5	-	-	-	-	8.1
Máximo	8.6	7.7	8.1	8.8	8.8
Mínimo	7.2	6.7	7.2	7.8	7.6
Promedio	7.9	7.3	7.4	8.3	8.2
Desviación	0.4	0.3	0.2	0.3	0.3

Anexo 3. Difractograma del análisis mineralógico por difracción de rayos X de los suelos agrícolas suprayacentes al ARM.



Anexo 4. Difractograma del análisis mineralógico por difracción de rayos X de los sedimentos estuarinos superficiales del sistema lagunar SAMARE.



Anexo 5. Artículo publicado en 2016 “Strong acid mixture and sequential geochemical arsenic extractions in surface sediments from the Santa Maria La Reforma Coastal Lagoon, Mexico: A bioavailability assessment”.

Strong Acid Mixture and Sequential Geochemical Arsenic Extractions in Surface Sediments from the Santa Maria La Reforma Coastal Lagoon, Mexico: A Bioavailability Assessment

José R. Rivera-Hernández¹ · Carlos Green-Ruiz² 

Received: 8 September 2015 / Accepted: 8 December 2015 / Published online: 7 January 2016
© Springer Science+Business Media New York 2016

Abstract Thirty-three sediment samples were collected from the Santa Maria La Reforma coastal lagoon and digested by way of a strong acid mixture and sequential arsenic (As)-extraction method to determine the arsenic (As) content and bioavailability. The As content was determined by atomic fluorescence spectrometry. In addition, grain-size analyses were performed, and organic carbon, carbonate, and iron (Fe) and manganese (Mn) concentrations were determined. Fe and Mn determination was performed by atomic absorption spectroscopy. A Pearson correlation matrix and As enrichment factors were calculated. Sediment concentrations from Santa Maria La Reforma ranged from 3.6 to 25 $\mu\text{g As g}^{-1}$ with an average of $13.4 \pm 7.6 \mu\text{g As g}^{-1}$. The highest values were observed in the northern (Playa Colorada), north-central (Mocorito River discharge zone), and southern zones (“El Tule” agricultural drain). Most samples were classified as exhibiting no or minor As enrichment and were lower than the threshold effect level (TEL; $7.24 \mu\text{g g}^{-1}$) for biota (MacDonald et al. in *Ecotoxicology* 5:253–278, 1996). Low bioavailable As values (<3 %) were measured in the majority of the sediment. The highest As percentages were associated with the oxyhydroxide

fraction (F5). The results indicate that As bioavailability is negligible.

Arsenic (As) is a ubiquitous metalloid. In aquatic environments, it can be found as an oxyanion in four oxidation states (5^+ , 3^+ , 0, and 3^-). The most important As oxidation states are As^{5+} (arsenite) and As^{3+} (arsenate), which is due to the serious health effects associated with these states (Mandal and Suzuki 2002; Smedley and Kinniburgh 2002). The main As contamination routes can be derived both from natural processes such as weathering (>200 As minerals), biological activities, and volcanic emissions as well as by way of anthropogenic activities such as mining, metallurgy, agrochemical production and applications, and fossil fuel consumption (Bhattacharya et al. 2007; Baig et al. 2009).

On average, As levels in natural waters ($0.5\text{--}4 \mu\text{g L}^{-1}$) and sediments (between 5 and $10 \mu\text{g g}^{-1}$) are low. However, groundwater concentrations in Bangladesh, India, Vietnam, Nepal, Taiwan, China, Mexico, Chile, and Argentina exceed the regulatory value of $10 \mu\text{g L}^{-1}$ established by the World Health Organization (WHO) due to geogenic releases (WHO 2001; Litter et al. 2008; Basu et al. 2014). In aquatic ecosystems, a significant portion of As can be coprecipitated and accumulated in sediments. As mobility and bioavailability depend on certain intrinsic factors such as iron (Fe) and manganese (Mn) oxide content, organic carbon concentration, pH, REDOX potential, microbial activity, and the solid fraction with which the metalloid is associated (Canadian Council of Ministers of the Environment 1999; Litter et al. 2008; Larios et al. 2012a). As affinities with iron oxides, aluminum oxides, and organic matter have been widely studied (Manning et al. 1998; Dixit and Hering 2003; Giménez et al. 2007;

✉ Carlos Green-Ruiz
cgreen@ola.icmyl.unam.mx

¹ Posgrado en Ciencias del Mar y Limnología, Universidad Nacional Autónoma de México, Av. Joel Montes Camarena s/n, Col. Playa Sur Col. Playa Sur, 82040 Mazatlán, Sinaloa, Mexico

² Unidad Académica Mazatlán, Instituto de Ciencias del Mar y Limnología, Universidad Nacional Autónoma de México, Av. Joel Montes Camarena s/n, Col. Playa Sur, 82040 Mazatlán, Sinaloa, Mexico

Habuda-Stanic et al. 2008; Muller et al. 2010; Giménez et al. 2010; Liu et al. 2010; Rivera-Hernández and Green-Ruiz 2014). The results from these studies indicate that As^{5+} is preferably adsorbed for pH values ranging from 4 to 7, whereas As^{3+} adsorption occurs under alkaline condition (pH 7–10).

Numerous sequential-extraction processes have been employed to assess the trace-element contents of various solid sample fractions (sediments and soils) as well as the trace-element bioavailability (Galán et al. 2003; Adamo et al. 2005; González et al. 2007; Romaguera et al. 2008; Arenas-Lago et al. 2014; Zhu et al. 2014; Sofianska and Michailidis 2015). This study used a strong acid mixture digestion-and-modern sequential As-extraction process (herein named the CIEMAT method) to estimate the As content and its bioavailability in sediment samples from the Santa Maria La Reforma coastal lagoon (SAMARE) (Larios et al. 2012a). In contrast to traditional methods, the CIEMAT method is a sequential-extraction process that was specifically developed for geochemical As extraction by the Center for Energy, Environmental and Technological Research in Spain. The CIEMAT method considers As to be a highly reactive element with semimetallic properties, which are typically present as an oxyanion (Larios et al. 2013). The primary objective of this study was to assess the As content, as well as its bioavailability (geochemical sequential fractionation), in surface sediments from the SAMARE coastal lagoon, Sinaloa, Mexico.

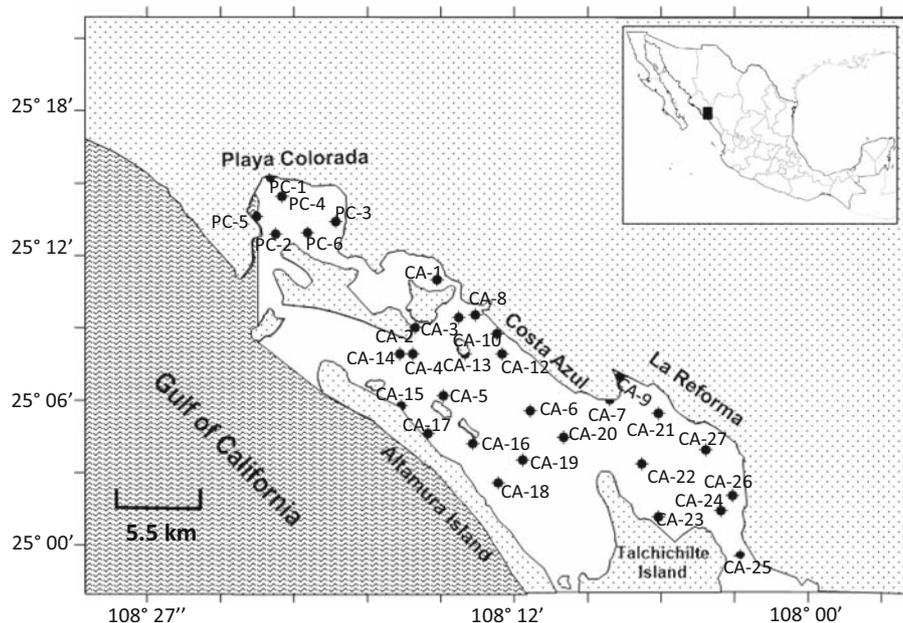
Materials and Methods

Study Area

This study was performed in the SAMARE coastal lagoon on the north-central coast of Sinaloa State, Mexico (Fig. 1), which is located between $24^{\circ} 43'$ and $25^{\circ} 15'$ North and $107^{\circ} 55'$ and $108^{\circ} 26'$ West on the East coast of the Gulf of California (Contamtreras 1985). This area is located 60 km from Culiacan city and is surrounded by the most important agricultural valley of Mexico. According to Lankford (1977), this ecosystem is classified as type III-A with an internal platform and a Gilbert-Beaumont type barrier. It is separated from the Pacific Ocean by a sandy barrier and connected to the ocean by two mouths, including the Perihuate in the north and Yameto in the south. The SAMARE coastal lagoon includes an extension of 53,140 ha and is divided into five fishing communities: Dautillo, Yametos, La Reforma, Costa Azul, and Playa Colorada. The latter has been declared a RAMSAR site because it is a refuge and reproduction area for a diverse set of biological flora and fauna (Conservation International 2003).

Limited information is available pertaining to the potentially toxic element contents (metals and nonmetals) in SAMARE coastal lagoon surface sediments. Green-Ruiz et al. (2009) collected contaminant content data (metals, nutrients, pesticides) from the coastal lagoons of Sinaloa and reported the presence of cadmium (Cd), cobalt (Co), copper (Cu), chromium (Cr), iron (Fe), manganese (Mn),

Fig. 1 Location of the study area and sampling sites



nickel (Ni), lead (Pb), and zinc (Zn) in biota and sediments from the SAMARE coastal lagoon. However, they do not report As concentrations in sediments from the study area. Bergés-Tiznado (2010) examined As availability in oysters from the Sinaloa lagoon systems based on two different climatic seasons. She determined the total As concentrations in the SAMARE coastal lagoon to be 7.76 ± 0.60 and $8.91 \pm 1.89 \mu\text{g g}^{-1}$ for the rainy and dry seasons, respectively. These results are lower than the regulatory value ($86 \mu\text{g g}^{-1}$) established by the Food and Drug Administration (2007). Bergés-Tiznado (2010) also noted that the occurrence of this metalloid may be due to agricultural discharge, shrimp farm effluent, and waste chemicals from the Culiacan city water-treatment plant.

Sampling

Thirty three sampling sites were selected based on a grid pattern. However, the irregular and shallow bathymetry of the SAMARE did not allow for sampling based on this predetermined pattern (Fig. 1). A small boat was used to collect surface sediments samples at each site using a Van Veen grab. After the sample collection, the grab was opened, and the samples from the first 5 cm of the surface were removed with a small wooden spoon while ensuring that the sample did not contact any metal objects. All samples were placed in hermetic bags (Ziploc) and transported to the laboratory in a cooler, which was maintained at 4 °C. The samples were then frozen until their respective analyses.

Analytical Method

A portion (30 g) of each sample was dried in an oven (model SW-17TA; Blue M) and used for grain-size analysis. Fifteen grams of dried sample were weighed and placed in plastic containers (1 L). Each sample was treated with hydrogen peroxide (30 %) to remove organic matter from the samples. The sand, silt, and clay contents in the surface sediments were determined by way of the sieving-and-pipetting method described by Folk (1974). The remainder of the previously dried sediment was powdered and homogenized to determine the total organic carbon (TOC) and carbonate (CO_3^{2-}) contents by way of the techniques established by Loring and Rantala (1992) and Rauret et al. (1987). In addition, 0.5 g of sediment was digested using a strong acid mixture (HNO_3 , HCl, and HF), Teflon pumps (Savillex), and a Modblock bed (Loring and Rantala 1977). An atomic fluorescence spectrometer with hydride generation (PSAnalytical 1997) was used to measure As concentrations. An atomic absorption spectrophotometer (Varian Spectra AA 220) was used to measure Fe

and Mn. The enrichment factor (EF) is a sediment-contamination index based on the natural values. The EFs in this study were calculated according to the formula suggested by Buat-Ménard (1979):

$$FE = \left[\frac{[(M/A)]_{in\ sample}}{[(M/A)]_{in\ baseline}} \right],$$

where M and A represent the As and Fe concentrations, respectively. Using the natural average (baseline) As ($8.23 \mu\text{g g}^{-1}$) and Fe (4.67 %) concentrations reported by Martin and Meybeck (1979), samples can be classified according to the following classification (Birth 2003): <1 = no enrichment; 1–3 = minor enrichment; 3–5 = moderate enrichment; 5–10 = moderately severe enrichment; 10–25 = severe enrichment; 25–50 = very severe enrichment; and >50 = extremely severe enrichment.

Sequential As-Extraction Analysis (CIEMAT Method)

The sequential As-extraction process was performed based on the method described and verified by Larios et al. (2012a, 2013). Samples, 0.5 g, were weighed and digested using seven extraction stages with different extractants (Table 1). As, Fe, and Mn concentrations were determined for each extract using the previously discussed techniques.

Quality Control and Statistical Analysis

All reagents and chemicals used in this study were of analytical grade and high purity. Laboratory controls were also processed with the samples. A random sample was run six times to assess the precision of the analysis. The strong acid mixture digestion procedure used in this study does not represent the total content because it does not fully dissolve the sediment grains. However, a certified reference material (PACS-2 [National Research Council of Canada]) was processed along with the samples to evaluate the accuracy of this analytical method. The As, Fe, and Mn recoveries were 68.8, 119.2, and 59 %, respectively.

The sample characterization results, acid-mixture digestion process, and CIEMAT method were analyzed using basic statistics. Pearson correlation matrix was calculated to determine the interrelationship between all of the parameters. The values from the matrix were calculated using GraphPad Prism 5 software for Windows.

Results and Discussion

The chemical and granulometric properties of the SAMARE coastal lagoon surface sediments are listed in Table 2. The sampled sediments predominantly presented a sandy grain size distribution. However, some sites

Table 1 Extraction process (CIEMAT) for As partitioning in solid samples (Larios et al. 2012a, b, c, 2013)

Step	Target phase	Extractant
1	Readily soluble As	30 mL H ₂ O, 24 h
2	Strongly adsorbed As onto mineral surface	40 mL 0.5 mol L ⁻¹ Na ₂ HPO ₄ (pH 8), 8 h
3	As associated with Al oxyhydroxide	30 mL 0.5 mol L ⁻¹ NH ₄ F (pH 8.2), 15 h
4	As bound to organic matter	10 mL 0.1 mol L ⁻¹ Na ₄ P ₂ O ₇ , 16 h
5	As incorporated into amorphous Fe oxyhydroxides	20 mL 0.2 mol L ⁻¹ ammonium oxalate/oxalic acid (pH 3), dark, 2 h + 2 h
6	As associated with poorly crystalline Fe (hydr)oxides	40 mL CBA solution (pH 8) 21 h ^{a,b}
FR	As coprecipitated with refractory materials	Acid digestion (mezcla 2.5 mL HCL + 7.5 mL HNO ₃ + 6 mL HF)

^a This step should be performed twice only for samples with As content >1000 mg kg⁻¹

^b CBA = Sodium citrate (0.2 mol L⁻¹), sodium bicarbonate (0.6 mol L⁻¹), and ascorbic acid (0.4 mol L⁻¹)

exhibited significant silt and clay contents (Fig. 2) including PC-3 (northern area), CA-10 (Mocorito River discharge), CA-20 (central area), CA-24, and CA-25 (southern zone). Similar results were noted by Zarate-Castillo (2013), who divided the SAMARE coastal lagoon into sedimentary sub-environments based on granulometric, mineralogical, and geochemical features. The investigator observed that the SAMARE coastal lagoon sediments are mainly fine-grained sands, whereas some areas exhibit smaller grain sizes (silts and clays). These fine grain size areas correspond to regions where tidal currents converge. Ergin and Bodur (1999) indicated the role that hydrodynamic power plays in the transport of sedimentary materials. They noted that fine sediments (silt and clay) typically accumulate in areas with low hydrodynamic energy, whereas sandy sediments typically accumulate in high-hydrodynamic environments.

Serrano et al. (2013) observed that the SAMARE coastal lagoon system has two high hydrodynamic energy zones, one in the north (Perihuate mouth) and one more in the south (Yameto mouth). The SAMARE coastal lagoon also has a low-energy zone (dominated by friction) in the central region of the system, which is mainly influenced by shallow waters. Playa Colorada is a semi-closed bay that is isolated from the hydrodynamic power that originates from the Perihuate mouth (north), which, together with a large number of small low-energy channels, may lead to the accumulation of fine sediment (silt and clay) in this part of the system. The TOC content ranged from 0.1 to 2.44 % with an average of 0.54 %. Greater TOC values in the north (sites PC-3 and PC-7; Fig. 3a) are associated with the high fine-sediment contents at these sites as well as the presence of mangroves. The affinity between fine sediments and organic carbon has been reported in previous studies (Horowitz 1991). Likewise, Mayer (1994) noted that fine sediments offer a physical barrier against organic matter mineralization. Therefore, it is common to find relatively high organic carbon levels in fine-grain

sediments. The CO₃²⁻ content ranged from 5.69 to 85.25 % with an average of 27.01 %. In general, CO₃²⁻ values were homogeneous, except for sites CA-6 and CA-25 (Fig. 3b), which exhibited high calcareous material contents. Morse and Mankenzie (1990) and Alvarado-Zambrano (2011) indicated that the high CaCO₃ contents in sediments from certain bodies of water are indicative of weathering. The weathering process breaks down the calcareous remains of bivalves, skeletons, and other organisms present in the sediments.

The Fe concentration ranged from 1.75 to 5.58 % with an average of 3.56 %. The highest values were observed in the northern part of the system (close to PC-3, PC-7, and CA-10) (Fig. 4b). Significant correlations were found between Fe and silt ($r = 0.52$), clay ($r = 0.45$), and TOC ($r = 0.52$) (Table 3). The highest Mn concentration were also found in the north (PC-3, PC-7, and CA-10) as well as in the central (CA-20) and southern (CA-25) areas (Fig. 4c), which are likely associated with the high silt ($r = 0.46$), clay ($r = 0.46$), and TOC ($r = 0.62$) contents observed near those sites. Mn concentrations ranged from 146.1 to 542.9 µg g⁻¹ with an average of 287.7 µg g⁻¹. Several studies have observed significant correlations between metal(oid) contents and fine-grain sediments (silts and clays), which is due to the high specific surface area and the TOC content of the sediments ($r_{\text{silt-TOC}} = 0.84$; $r_{\text{clay-TOC}} = 0.68$). These factors lead to metal(oid)s being trapped in sediments and natural soils (Horowitz and Elrick 1987; Moore et al. 1989; Ergin et al. 1996; Fernandez-Caliani et al. 1997; Tam and Wong 2000; Zhang et al. 2002; Reddy et al. 2004; Green-Ruiz et al. 2005).

As concentrations measured in surface sediment samples ranged from 3.6 to 25 µg g⁻¹ with an average of 13.4 µg g⁻¹ (Table 1). The spatial distribution of As is shown in Fig. 4a. Note that the highest As values coincide with sites with fine-grain sediment and high TOC content, which are located in the same three areas: (1) the northern zone (Playa Colorada) where a large number of agricultural

Table 2 Physical and chemical properties of surface sediments from Santa Maria La Reforma Coastal Lagoon, Sinaloa, Mexico

ID	Sand (%)	Silt (%)	Clay (%)	TOC (%)	CO ₃ ²⁻	Fe (%)	Mn (μg g ⁻¹)	As (μg g ⁻¹)	EF _{As} (%)	EF classification
PC-1	70.3	12.1	17.6	0.8	23.1	4.4	374.1	24.9	3.24	Moderate enrichment
PC-2	90.5	4.7	4.7	0.2	33.5	3.0	273.2	3.6	0.67	No enrichment
PC-3	8.0	42.3	49.7	2.3	21.4	4.7	542.9	24.7	2.98	Minor enrichment
PC-4	76.5	9.8	13.7	0.6	38.3	3.3	328.0	23.0	3.99	Moderate enrichment
PC-5	74.2	9.2	16.6	0.7	20.5	4.7	493.4	23.2	2.80	Minor enrichment
PC-6	92.0	4.0	4.0	0.1	23.3	3.6	394.9	8.4	1.34	Minor enrichment
PC-7	56.7	33.3	9.9	2.4	23.6	5.6	442.5	22.8	2.32	Minor enrichment
CA-1	71.8	15.6	11.6	0.8	29.8	3.6	331.2	8.4	1.33	Minor enrichment
CA-2	96.1	1.9	1.9	0.1	5.7	2.7	151.8	7.2	1.48	Minor enrichment
CA-3	85.9	7.0	7.0	0.3	25.0	4.5	309.5	23.0	2.92	Minor enrichment
CA-4	96.6	1.7	1.7	0.4	17.3	2.8	250.2	7.8	1.56	Minor enrichment
CA-5	90.6	4.7	4.7	0.6	15.9	3.9	235.2	23.2	3.38	Moderate enrichment
CA-6	96.5	1.8	1.8	0.6	64.0	2.4	407.0	25.0	5.89	Moderately severe enrichment
CA-7	87.1	6.5	6.5	0.2	38.1	3.5	198.4	17.6	3.32	Moderate enrichment
CA-8	92.0	4.0	4.0	0.2	25.1	3.5	185.9	6.2	1.01	Minor enrichment
CA-9	61.2	21.8	17.1	0.9	24.4	3.5	172.2	6.8	1.09	Minor enrichment
CA-10	35.3	28.7	36.0	0.8	20.0	5.0	232.3	6.4	0.72	No enrichment
CA-11	88.1	6.0	6.0	0.4	20.0	2.8	146.1	6.7	1.35	Minor enrichment
CA-12	93.6	3.2	3.2	0.3	19.2	3.3	216.5	6.7	1.15	Minor enrichment
CA-13	97.4	1.3	1.3	0.1	20.2	3.0	161.6	19.7	3.78	Moderate enrichment
CA-14	97.0	1.5	1.5	0.1	18.9	3.9	204.7	6.6	0.96	No enrichment
CA-15	94.9	2.6	2.6	0.2	15.5	3.9	244.4	5.8	0.84	No enrichment
CA-16	96.9	1.5	1.5	0.1	16.9	3.8	218.8	15.1	2.22	Minor enrichment
CA-17	90.4	4.8	4.8	0.2	23.7	3.3	265.6	7.3	1.24	Minor enrichment
CA-18	94.9	2.5	2.5	0.2	18.2	3.4	219.3	23.3	3.94	Moderate enrichment
CA-19	88.5	5.8	5.8	0.5	17.6	3.3	263.5	7.2	1.22	Minor enrichment
CA-20	58.8	29.2	12.0	0.6	25.4	3.7	305.1	6.5	0.98	No enrichment
CA-21	86.8	9.1	4.1	0.2	27.3	3.5	259.1	7.7	1.26	Minor enrichment
CA-22	86.6	6.7	6.7	0.5	30.7	3.3	303.9	14	2.44	Minor enrichment
CA-23	93.2	3.4	3.4	0.3	25.9	3.4	263.5	9.1	1.53	Minor enrichment
CA-24	71.1	15.6	13.4	0.7	43.3	3.2	407.6	7.1	1.25	Minor enrichment
CA-25	65.8	16.7	17.5	0.8	85.3	1.8	249.3	17.5	5.66	Moderately severe enrichment
CA-26	91.5	4.3	4.3	0.8	32.2	3.5	427.3	20.9	3.43	Moderate enrichment
Mean	81.2	9.7	9.1	0.5	27.0	3.6	287.7	13.4	2.22	
SD	19.5	10.2	10.1	0.5	14.4	0.8	96.3	7.6	1.39	

Mn and As are in μg g⁻¹. All of the rest are percentages

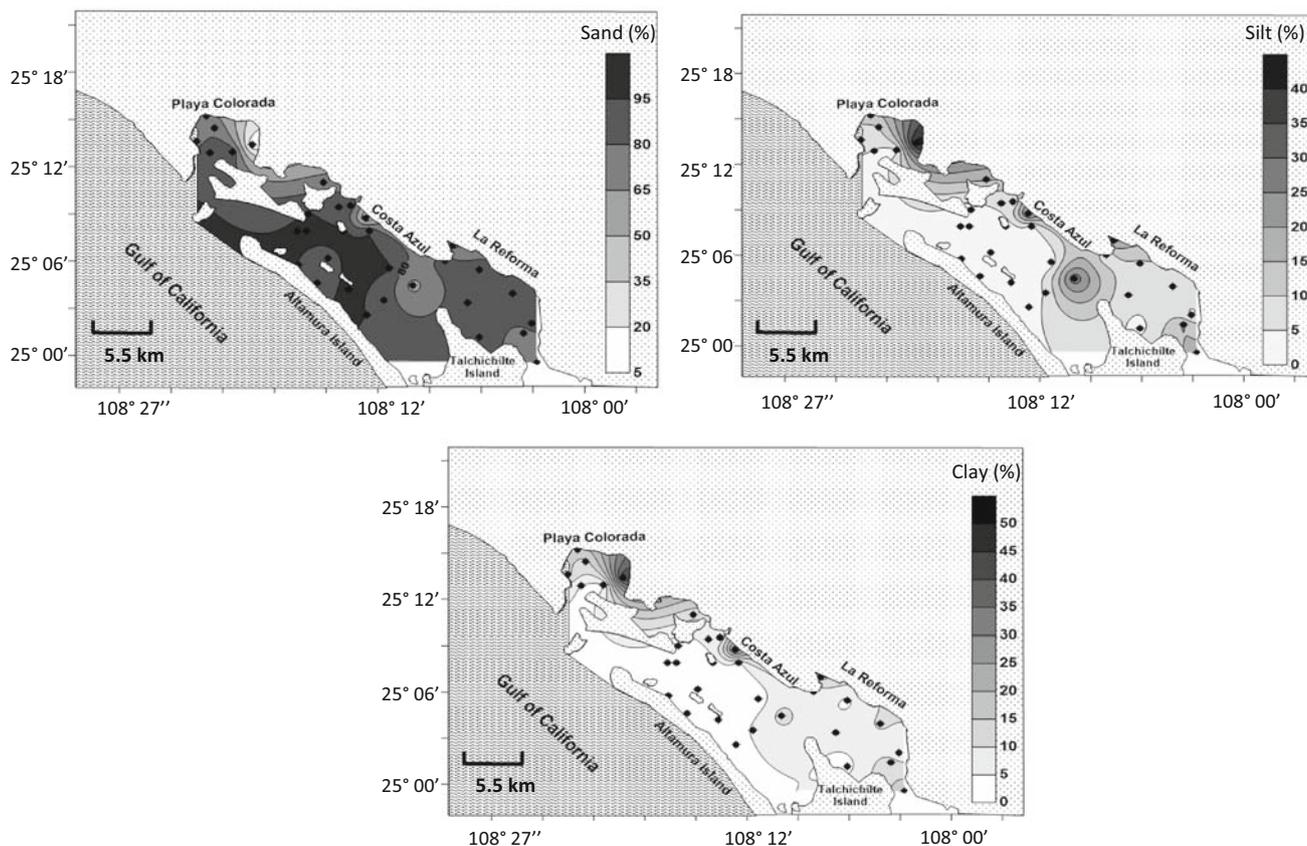


Fig. 2 Distribution of grain size in surface sediments from Santa Maria La Reforma coastal lagoon, Sinaloa, Mexico. Sand (a); silt (b); and clays (c)

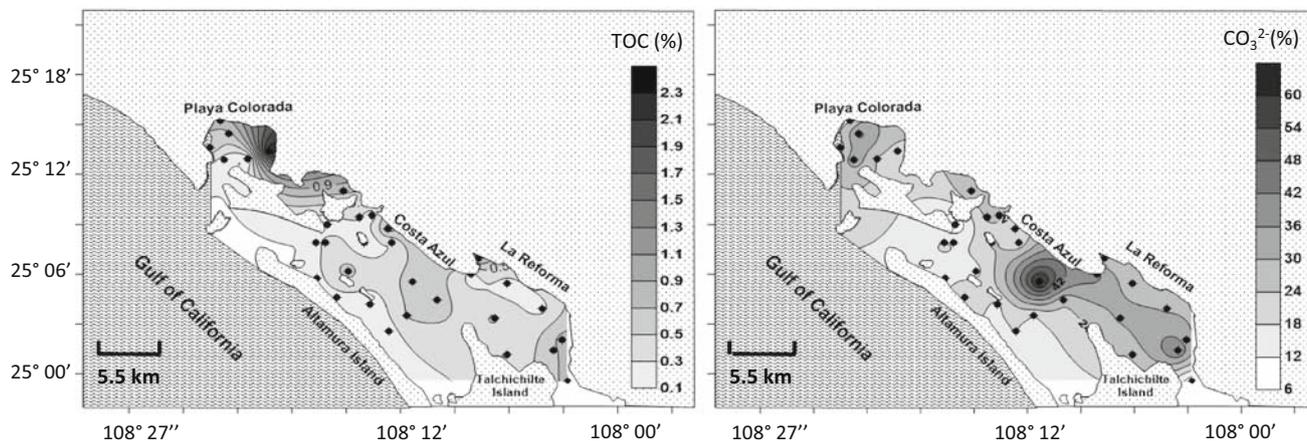


Fig. 3 Distribution of TOC and CO_3^{2-} in surface sediments from Santa Maria La Reforma coastal lagoon, Sinaloa, Mexico

drains exist and mangrove sediments retain metals; (2) the central zone (Mocorito River discharge), which is derived from terrigenous material runoff; and (3) the southern zone, where the El Tule agricultural drain discharges. The El Tule drain is considered the largest in the study area and is fed by the Culiacan River. A significant correlation was

found between As and TOC ($r = 0.42$) and Mn contents ($r = 0.47$) (Table 3).

Mirlean et al. (2003) studied As pollution in sediments from the Patos lagoon estuary, Brazil. They identified the fertilizer industry as the main As source of the sediments and estuarine waters. In addition, Shumilin et al. (2001)

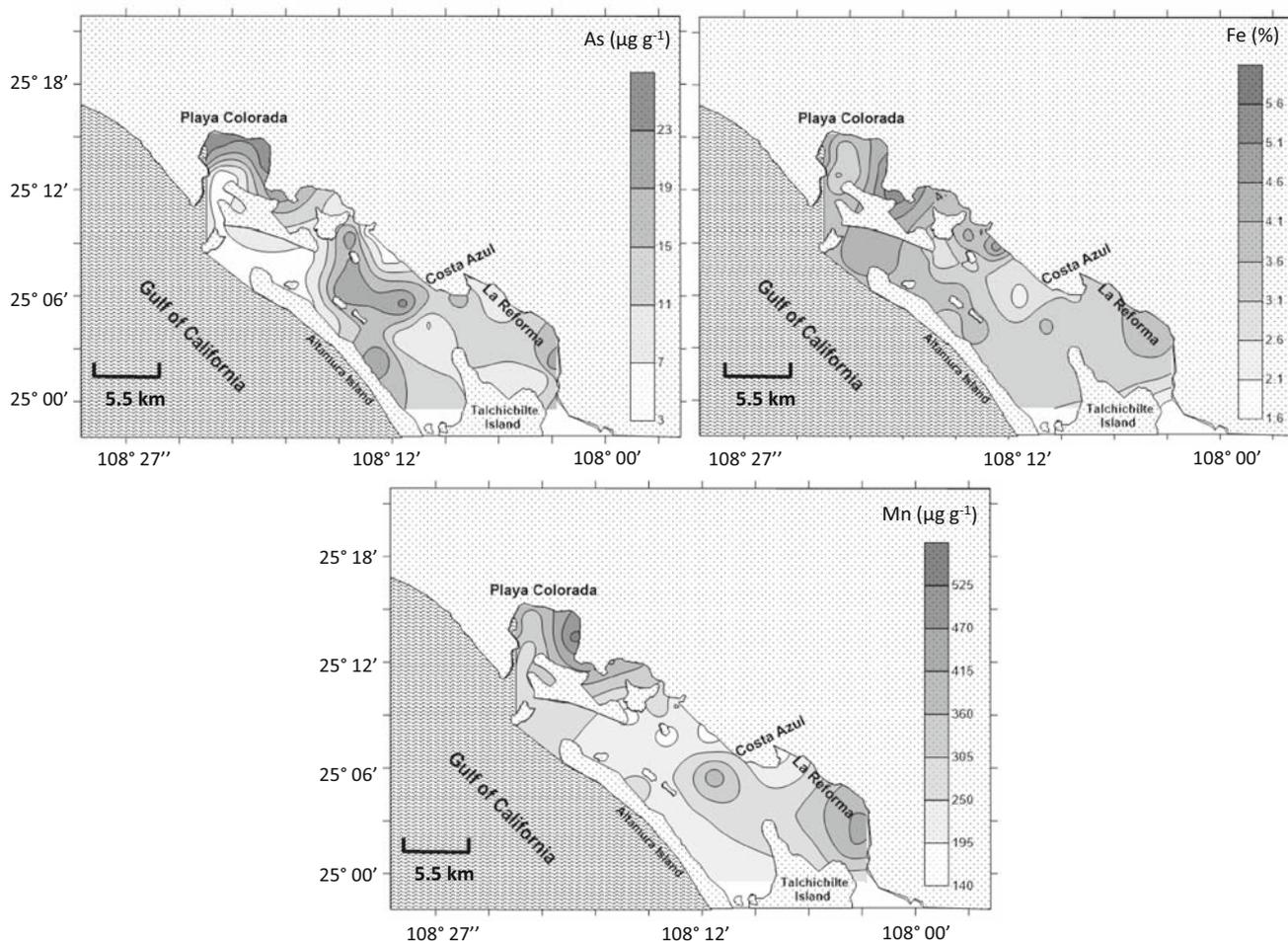


Fig. 4 Distribution of As, Fe and Mn in surface sediments from Santa Maria La Reforma coastal lagoon, Sinaloa, Mexico

observed the presence of high As concentrations in sediments from the La Paz costal lagoon, México, indicating that high As concentrations are due to the presence of phosphate rocks, which possess high As and Cd concentrations. Note that the Culiacan agricultural valley (including the SAMARE coastal lagoon area) is one of the most important agricultural valleys in Mexico. The valley encompasses an area of approximately 400,000 ha (Páez-Osuna et al. 2007), which requires large amounts of agrochemicals (fertilizers) for crop development. However, significant amounts of As can be naturally released by way of rivers, which occasionally (during the rainy season) extend beyond their channels and cause increased erosion. Gibbs (1977) studied the transition metal-transport stages in two different rivers and found that the main transport phases of the Amazon and Yukon Rivers were by way of crystallized and hydroxides-associated metals, which reached 67 and 92 %, respectively. In addition, the investigator indicated that the metals associated with hydroxides are the most important because they are potentially more

bioavailable. Krieger and Hagner (1943) studied Ni–gold (Au) mineralization in Alisitos, Sinaloa, Mexico, and discovered the occurrence of Maucherite ($\text{Ni}_{11}\text{As}_8$) in the mountainous area close to the Mocorito River recharge

Table 3 Correlation coefficients of As and the different variables in surface sediments from Santa Maria La Reforma coastal lagoon, Sinaloa, Mexico

	As	Sand	Silt	Clay	TOC	CO_3^{2-}	Fe	Mn
As	1							
Sand	−0.18	1						
Silt	0.13	−0.96	1					
Clay	0.22	−0.96	0.84	1				
TOC	0.42	−0.79	0.84	0.68	1			
CO_3^{2-}	0.23	−0.10	0.098	0.10	0.12	1		
Fe	0.25	−0.50	0.52	0.45	0.52	−0.48	1	
Mn	0.47	−0.48	0.46	0.46	0.62	0.24	0.42	1

Bold values are statistically significant ($p < 0.05$)

zone, which slopes to the southwest until it discharges into the SAMARE coastal lagoon system.

MacDonald et al. (1996) established guide values for the total As content in surface sediments and set a threshold effect level (TEL) of $7.24 \mu\text{g g}^{-1}$ and a probable effect level (PEL) of $41.6 \mu\text{g g}^{-1}$. The samples in this study (Table 1) (63.4 % of) fall between the TEL and PEL values (Fig. 5) suggesting that they could adversely affect organisms. The other samples (36.4 %) fall below the TEL value suggesting that they do not present a risk to

organisms. No site reached the PEL value. In addition, the RFs ranged from 0.67 to 5.89, with an average of 2.22, indicating that most of the SAMARE coastal lagoon samples were classified as exhibiting no or minor enrichment. However, sites CA-6 and CA-25 were classified as moderately severe enrichment with FE values of 5.89 and 5.66, respectively (Table 2).

The As contents determined in our study are similar to those reported by several studies from around the world (Table 4). However, some sites with As point sources, such

Fig. 5 Comparison of the As content in surface sediments from Santa Maria La Reforma coastal lagoon and guide values (TEL and PEL) established by the MacDonald et al. (1996)

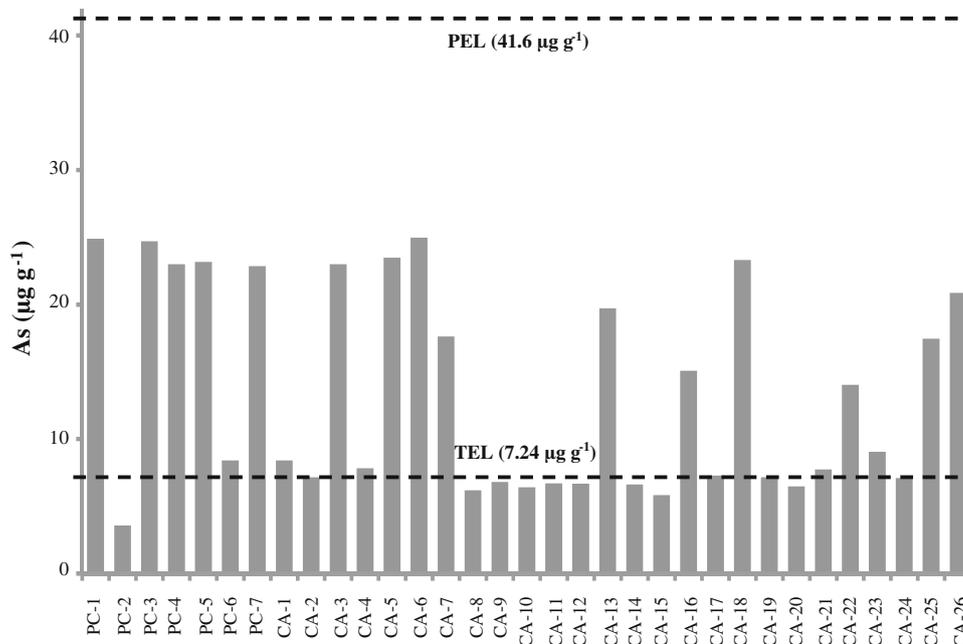
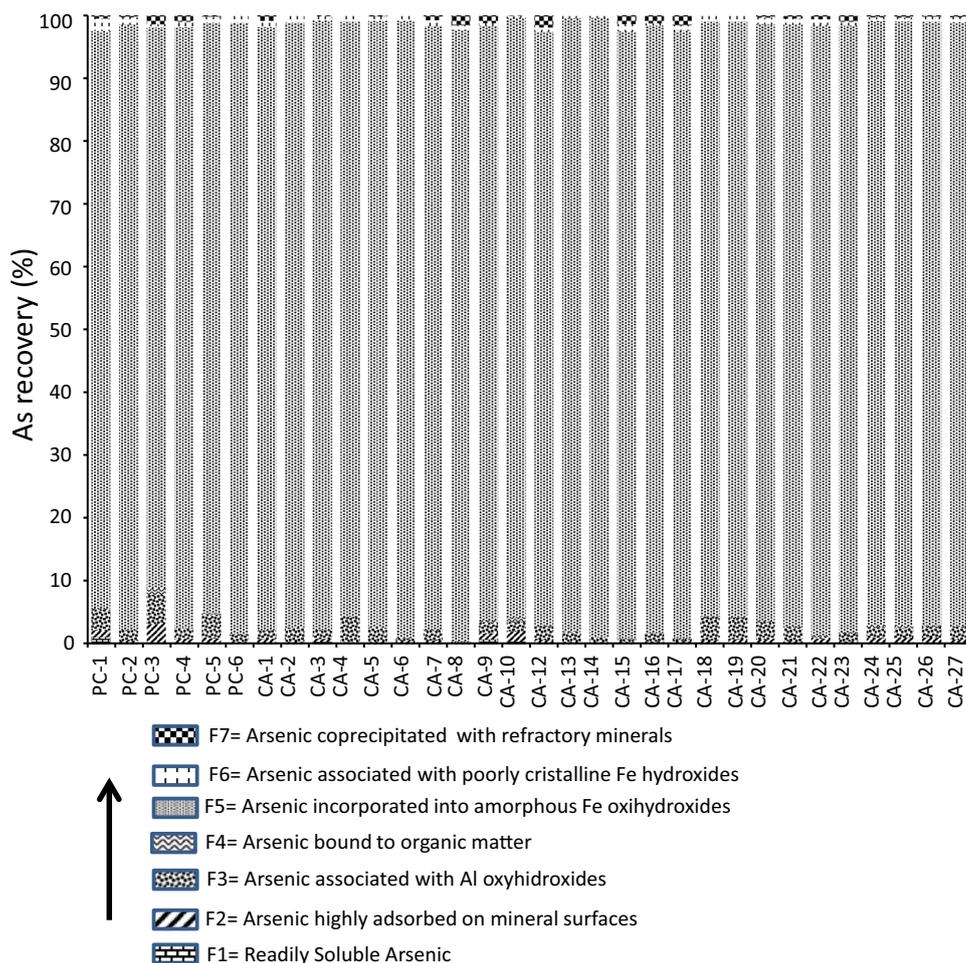


Table 4 Comparison of As concentration in surface sediments from different sites around the world

Sites	As ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Investigators
Venice Lagoon (industrial site), Italy	64 ± 78	Bellucci et al. (2002)
Venice Lagoon, Italy	18 ± 15	Bellucci et al. (2002)
San José Lagoon, Puerto Rico	13.3 ± 5	Acevedo-Figueroa et al. (2006)
Joyuda Lagoon, Puerto Rico	18.4 ± 8	Acevedo-Figueroa et al. (2006)
Berre Lagoon, France	7 ± 2	Accornero et al. (2008)
Nador Lagoon, Morocco	14 ± 12	Bloundi et al. (2009)
La Paz Lagoon, México	11 ± 8	Shumilin et al. (2001)
Bahia Contamcepción, Baja California (geothermal spring), México	74 ± 53	Leal-Acosta et al. (2010)
Bahia Contamcepción, Baja California (Mangrove Lagoon), México	1.5 ± 1	Leal-Acosta et al. (2010)
Bahia Contamcepción, Baja California, (Santispac Bight), Mexico	1.4 ± 1	Leal-Acosta et al. (2010)
Urias Coastal Lagoon, Mazatlán, México	9–16	Rendón-Martínez (2015)
Urias Coastal Lagoon (industrial zone), Mazatlán, México	39.9	Rendón-Martínez (2015)
Santa María La Reforma Lagoon, México	13.4 ± 7.6	This study
TEL	7.24	MacDonald et al. (1996)
PEL	41.6	MacDonald et al. (1996)

Fig. 6 As recovery percentage in each of the phases of sequential extraction processes in surface sediments of Santa Maria La Reforma coastal lagoon



as the Venice lagoon, exhibit measurable levels of $64 \mu\text{g g}^{-1}$ (Bellucci et al. 2002) due to industrial zones. Leal-Acosta et al. (2010) reported that geothermal activity can be a main As source increasing the average As concentration to $74 \mu\text{g g}^{-1}$. As values reached $39.9 \mu\text{g g}^{-1}$ at the Urias coastal lagoon, which is located in the Sinaloa region of Mexico. These high concentrations are due to multiple anthropogenic activities (thermoelectric plant, fish flour plant, shipyard, and ocean transport processes) (Rendón-Martínez 2015). According to Armienta and Rodríguez (1995), Smedley and Kinniburgh (2002), and Mandal and Suzuki (2002), these activities released large amounts of As into the environment.

A specific sequential As extraction was employed (Larios et al. 2012a) to determine the As bioavailability and assess the potential effects of As on organisms in the surface sediments of the SAMARE coastal lagoon. Figure 6 illustrates the As-recovery rates for each stage of the extraction. The recovered soluble As fraction (F1) reached 1.159 % with an average of 0.129 %. The fraction associated with mineral surfaces (F2 [exchangeable fraction])

Table 5 Correlation coefficients between As versus Fe, Mn, and Al values obtained for each of the phases of the sequential-extraction process in surface sediments from Santa Maria La Reforma coastal lagoon, Sinaloa, Mexico

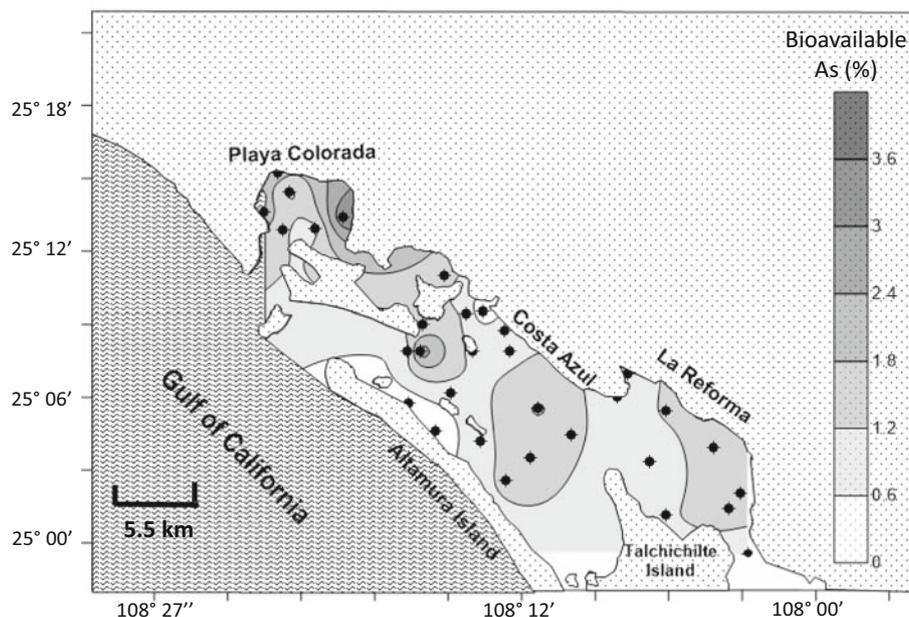
Phase	Fe ^a	Mn ^a	TOC
As			
F1	0.31	-0.068	0.21
F2	0.12	0.68	0.81
F3	-0.048	0.49	0.39
F4	0.82	0.83	0.78
F5	0.83	0.41	-0.05
F6	0.71	0.71	-0.06
F7	0.11	0.012	0.21

Bold values are statistically significant ($p < 0.05$)

^a Corresponding values for each phase

oscillated between 0.201 and 3.225 %, with an average of 0.695 %, and exhibited a significant correlation with Mn ($r = 0.68$) (Table 5). Likewise, the aluminum (Al) oxyhydroxide association phase (F3) displayed a maximum As

Fig. 7 Distribution of the As bioavailable content in sediments from the Santa Maria La Reforma coastal lagoon



recovery percentage of 4.653 % and an average recovery of 1.876 %. The fraction of As bound to organic compounds (F4) exhibited a maximum percentage of 0.95 % and an average recovery of 0.171 % with significant TOC ($r = 0.78$), Fe ($r = 0.82$), and Mn ($r = 0.83$) correlations. The F5 fraction (As linked to the amorphous Fe oxyhydroxide fraction) displayed the highest As percentage where As values ranged from 89.27 to 98.48 %, with an average of 95.76 %. The F5 fraction exhibited a correlation with Fe ($r = 0.83$) and Mn ($r = 0.41$). The F6 fraction's As-recovery percentage ranged from 0.296 to 1.964 % with an average recovery of 0.832 %. Significant Fe ($r = 0.71$) and Mn ($r = 0.71$) correlations were also observed for F6. The residual fraction (F7) reached a maximum of 1.902 % and an average of 0.536 %. According to Larios et al. (2012a), the sum of the F1 and F2 fractions represent the total bioavailable As because these phases permit As (and other elements) to be easily released into the water column. Figure 7 shows the percentage distribution of bioavailable As in the SAMARE coastal lagoon sediments displaying a minimum of 0.290 %, maximum of 3.225 % and an average of 0.825 %. The highest bioavailable As values exhibited a similar distribution as the maximum total As values (Fig. 4a) occurring at the PC-1, PC-3, CA-9, CA-10, CA-25, and CA-26 sites.

Few studies have applied the CIEMAT sequential-extraction process. Therefore, comparing our results with those from other studies is difficult. However, Larios et al. (2012b) observed bioavailable As levels of 23 and 25 %, which they attributed to high calcium (Ca) levels (possibly Ca arsenates) at various study sites. High Ca levels can be

influenced by dissolution effects, which release As and other elements. However, Larios et al. (2012b) also reported results that are similar to those obtained in our study. In some locations, the bioavailable As content decreased to a point at which it became negligible. This phenomenon was observed in our study area, in which the highest As values were observed in phases 5 and 6. According to McLaren et al. (1998), Wenzel et al. (2001), Gleyzes et al. (2001), Matera et al. (2003), Kim et al. (2003), and Larios et al. (2012c), a high As content associated with the amorphous and poorly crystallized Fe oxyhydroxides phases is due to the presence of Fe-bearing levels in the chemical structure of studied material. This association was confirmed by the significant correlations observed in our study (Table 5).

Conclusions

Surface sediments from the SAMARE coastal lagoon primarily exhibited a sandy grain size. However, smaller regions exhibited high silt, clay, and organic matter contents. In general, As levels were low and comparable with As contents observed in other parts of the world. The EFs showed that the studied sediments did not represent contaminated material at most sites. However, high As levels were observed at some sites, which are possibly associated with high TOC contents ($r = 0.42$), agricultural drainage, aquaculture, urban areas, and Mocerito River discharges. A similar behavior was observed for the fraction of As bound to organic compounds (F4). The majority of the sediment samples (63.4 %) decreased between the reference values

(PEL and TEL) established by MacDonald et al. (1996). The remainder of the samples (36.4 %) decreased below the TEL value. In addition, the highest As recovery percentage was observed for F5 (associated with amorphous Fe oxyhydroxides), which indicates a very low percentage of bioavailable As. The highest bioavailable As percentages (3 %) were found in areas that are significantly affected by agricultural drainage, aquaculture, urban areas, and Mocorito River discharges.

Acknowledgments This research was funded by the Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica from Universidad Nacional Autónoma de México: PAPIIT IN107813, the Programa de Mejoramiento del Profesorado de la Secretaría de Educación Pública, Red Temática de Colaboración Académica: Contaminación acuática: Niveles y efectos and Contamsejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT): financial support 2013 “Renovación de equipo científico para el fortalecimiento de la investigación regional en Geoquímica Marina y Ambiental.” In addition, J. Rivera-Hernández is funded by a Ph.D. fellowship from CONACYT. The authors thank Francisco Montes from Comisión Nacional del Agua (CONAGUA)-Guamuchil for help with field work, Humberto Bojorquez Leyva for help with analytical work and Lawren Pelling, Alejandra Trejo, Nuria Alonso, Andres Gonzales, and Hernán Quiroga for support in sample collection.

References

- Accornero A, Gnerre R, Manfra L (2008) Sediment concentrations of trace metals in the Berre lagoon (France): an assessment of contamination. *Arch Environ Contam Toxicol* 54:372–385
- Acevedo-Figueroa D, Jiménez BC, Rodríguez-Sierra CJ (2006) Trace metals in sediments of two estuarine lagoons from Puerto Rico. *Environ Pollut* 141:336–342
- Adamo P, Arienzo M, Imperato M, Naimo D, Nardi G, Stanzione D (2005) Distribution and partition of heavy metals in surface and sub-surface sediments of Naples city port. *Chemosphere* 61:800–809
- Alvarado-Zambrano D (2011) Incorporación de metales en testas de foraminíferos desde los sedimentos y agua asociados en la laguna costera estero de Uriás, Sinaloa, México. Tesis de Maestría, ICMYL–UNAM, p 93
- Arenas-Lago D, Andrade ML, Lago-Vila M, Rodríguez-Seijo A, Vega FA (2014) Sequential extraction of heavy metals in soils from a copper mine: distribution and geochemical fractions. *Geoderma* 230–231:108–118
- Armenta-Hernández MA, Rodríguez-Castillo R (1995) Evaluación del riesgo ambiental debido a la presencia de arsénico en Zimapán, Hidalgo. Memoria Final, Fundación MAPFRE, I.G.F., UNAM, México
- Baig JA, Kazi TG, Arain MB, Shah AQ, Sarfraz RA, Afridi HI et al (2009) Arsenic fractionation in sediments of different origins using BCR sequential and single extraction methods. *J Hazard Mater* 167:745–751
- Basu A, Saha D, Saha R, Ghosh T, Saha B (2014) A review on sources, toxicity, and remediation technologies for removing arsenic from drinking water. *Res Chem Intermed* 40:447–485
- Bellucci LG, Frignani M, Paolucci D, Ravanelli M (2002) Distribution of heavy metals in sediments of the Venice lagoon: the role of the industrial area. *Sci Total Environ* 295:35–49
- Bergés-Tiznado ME (2010) Biomonitorio de la disponibilidad de arsénico en sistemas lagunares de Sinaloa a través de ostión de mangle (*Crassostrea Cortezensis*). Tesis de Maestría, posgrado en ciencias del mar y limnología, pp 1–115
- Bhattacharya P, Welch AH, Stollenwerk KG, McLaughlin M, Bundschuh J, Panaullah G (2007) Arsenic in the environment: biology and chemistry. *Sci Total Environ* 379:109–120
- Birth G (2003) A scheme for assessing human impacts on coastal environments using sediments. In: Woodcoffe CD, Furness RA (eds) *Coastal GIS 2003*. Wollongong University Papers in Center for Maritime Policy, p 14
- Bloundi MK, Duplay J, Quaranta G (2009) Heavy metal contamination of coastal lagoon sediments by anthropogenic activities: the case of Nador (East Morocco). *Environ Geol* 56:833–843
- Buat-Ménard P (1979) Influence de la retombée atmosphérique sur la chimie de métaux en trane dans la matière en suspension de l’Atlantique Nord. Tesis de Doctorado de Estado, Université de Paris VII, Francia
- Canadian Council of Ministers of the Environment (1999) Canadian sediment quality guidelines for the protection of aquatic life: Arsenic. In: Canadian environmental quality guidelines, 1999. Canadian Council of Ministers of the Environment, Winnipeg
- Contamservación Internacional (2003) Contamservación y desarrollo para la bahía Santa María, Sinaloa. Estrategia de manejo. Comisión conservación desarrollo. Bahía Santa María
- Contamterras EF (1985) Las lagunas costeras mexicanas. Centro de Ecodesarrollo, Secretaria de Pesca, México, p 253
- Dixit S, Hering JG (2003) Comparison of arsenic (V) and arsenic (III) sorption onto iron oxide minerals: implication for arsenic mobility. *Environ Sci Technol* 37:4182–4189
- Ergin M, Bodur MN (1999) Silt/clay fractionation in surficial Marmara sediments: implication for water movement and sediment transport paths in a semi-enclosed and two-layered flow system (northeastern Mediterranean Sea). *Geo-Mar Lett* 18: 225–233
- Ergin M, Kazan B, Ediger V (1996) Source and depositional controls on heavy metal distribution in marine sediments of the Gulf of Iskenderun, Eastern Mediterranean. *Mar Geol* 133:223–239
- Fernandez-Caliani JC, Ruiz-Muñoz F, Galán E (1997) Clay mineral and heavy metal distribution in the lower estuary of Huelva and adjacent Atlantic shelf, SW Spain. *Sci Total Environ* 198:181–200
- Folk RL (1974) Petrology of sedimentary rocks. Hemphill, Austin
- Food and Drug Administration (FDA) (2007) Action levels, tolerance and guidance levels for poisonous or deleterious substances in seafood. National Shellfish Sanitation Program. Guide for the Control of Molluscan Shellfish. http://www.issc.org/client_resources/2007%20nssp%20guide/section%20iv%20chap%20ii%2004.pdf. Accessed 4 Jan 2015
- Galán E, Gómez-Ariza JL, González I, Fernández-Caliani JC, Morales E, Giráldez I (2003) Heavy metals partitioning in river sediments severely polluted by acid mine drainage in the Iberian Pyrite Belt. *Appl Geochem* 18:409–421
- Gibbs RJ (1977) Transport phases of transition metals in the Amazon and Yukon Rivers. *Geol Soc Am Bull* 88:829–843
- Giménez J, Martínez M, De Pablo J, Rovira M, Duro L (2007) Arsenic sorption onto natural hematite, magnetite and goethite. *J Hazard Mater* 141:575–580
- Giménez J, De Pablo J, Martínez M, Rovira M, Valderrama C (2010) Reactive transport of arsenic (III) and arsenic (V) on natural hematite: experimental and modeling. *J Colloid Interface Sci* 348:293–297
- Gleyzes C, Tellier S, Sabrier R, Astruc A (2001) Arsenic characterisation in industrial soils by chemical extractions. *Environ Technol* 22:27–38
- González I, Águila E, Galán E (2007) Partitioning, bioavailability and origin of heavy metals from the Nador Lagoon sediments (Morocco) as a basis for their management. *Environ Geol* 52:1581–1593

- Green-Ruiz C, Ruelas-Inzunza J, Páez-Osuna F (2005) Mercury in surface sediments and benthic organisms from Guaymas bay, east coast of Gulf of California. *Environ Geochem Health* 27:321–329
- Green-Ruiz C, Alonso-Rodríguez R, López-Aguilar K, Páez-Osuna F, Ramírez-Jáuregui C, Ramírez-Reséndiz G, et al. (2009) Atlas de contaminantes: Lagunas costeras de Sinaloa. FOMIX Sinaloa, p 109
- Habuda-Stanic M, Kalajdzic B, Kules M, Velic N (2008) Arsenite and arsenate sorption by hydrous ferric oxide/polymeric material. *Desalination* 229:1–9
- Horowitz AJ (1991) A primer on sediment-trace element chemistry. Lewis, Boca Raton, p 136
- Horowitz AJ, Elrick KA (1987) The relations of stream sediment surface area, grain size and composition of trace elements chemistry. *Appl Geochem* 2:437–452
- Kim JY, Davis AP, Kim KW (2003) Stabilization of available arsenic in contaminated mine tailings using iron. *Environ Sci Technol* 37:189–195
- Krieger P, Hagner AF (1943) Gold-nickel mineralization at Alistos, Sinaloa, Mexico. *Am Mineral* 28:257–271
- Lankford RR (1977) Coastal lagoon of Mexico. Their origin and classification. In: Wiley M (ed) *Estuarine processes*, vol 2. Academic, New York, pp 182–215
- Larios R, Fernández-Martínez R, Rucandio I (2012a) Comparison of three sequential extraction procedures for fractionation of arsenic from highly polluted mining sediments. *Anal Bioanal Chem* 402:2909–2921
- Larios R, Fernández-Martínez R, Álvarez R, Rucandio I (2012b) Arsenic pollution and fractionation in sediments and mine waste samples from different mine sites. *Sci Total Environ* 431:426–435
- Larios R, Fernández-Martínez R, Lehecho I, Rucandio I (2012c) A methodological approach to evaluate arsenic speciation and bioaccumulation in different plants species from two highly polluted mining areas. *Sci Total Environ* 414:600–607
- Larios R, Fernández-Martínez R, Rucandio I (2013) Assessment of a sequential extraction procedure for arsenic partitioning and application to samples from different pollution sources. *Anal Method* 5:4096–4104
- Leal-Acosta ML, Shumilin E, Mirlean N, Sapozhnikov D, Gordeev V (2010) Arsenic and mercury contamination of sediments of geothermal springs, mangrove lagoon and the Santispac bight, Bahía Contamcepción, Baja California Peninsula. *Bull Environ Contam Toxicol* 85:609–613
- Litter M, Pérez-Carrera A, Eugenia-Morgada M, Ramos O, Quintanilla J, Fernández-Cirelli A (2008) Formas Presentes de Arsénico en Agua y Suelo. In: Bundschuh J, Pérez-Carrera A, Litter MI (eds) *Distribución del Arsénico en las Regiones Ibérica e Iberoamericana*. CYTED. Buenos Aires, Argentina, pp 5–27, 231
- Liu G, Liu N, Zhang H, Zhang L (2010) The adsorption arsenic on magnetic iron oxide in aqueous solutions. *Desalination* 21:96–101
- Loring DH, Rantala RTT (1977) Geochemical analyses of marine sediments and suspended particulate matter. Fisheries and Marine Service Technical Report 700
- Loring DH, Rantala RTT (1992) Manual for the geochemical analysis of marine sediments and suspended particulate matter. *Earth Sci Rev* 32:235–283
- MacDonald DD, Carr RS, Calder FD, Long ER, Ingersoll CG (1996) Development and evaluation of sediments quality guidelines for Florida Coastal Lagoon. *Ecotoxicology* 5:253–278
- Mandal BK, Suzuki KT (2002) Arsenic round the world: a review. *Talanta* 58:201–235
- Manning BA, Fendorf SE, Goldberg S (1998) Surface structure and stability of arsenic (III) on Goethite: spectroscopic evidence for inner-sphere complexes. *Environ Sci Technol* 32:2383–2388
- Martin JM, Meybeck M (1979) Elemental mass-balance of material carried by major world rivers. *Mar Chem* 7:173–206
- Matera V, Le-Hécho I, Laboudigue A, Thomas P, Tellier S, Astruc M (2003) A methodological approach for the identification of arsenic bearing phases in polluted soils. *Environ Pollut* 126:51–64
- Mayer LM (1994) Relationships between mineral surfaces and organic carbon concentrations in soils and sediments. *Chem Geol* 114:347–363
- McLaren RG, Naidu R, Smith J, Tiller KG (1998) Fractionation and distribution of arsenic in soils contaminated by cattle dip. *J Environ Qual* 27:348–354
- Mirlean N, Andrus VE, Baisch P, Griep G, Casartelli MR (2003) Arsenic pollution in Patoos lagoon estuarine sediments, Brazil. *Mar Pollut Bull* 46:1480–1484
- Moore JN, Brook EJ, Johns C (1989) Grain size partitioning of metals in contaminated coarse-grained floodplain sediment, Clark Fork River, Montana. *Environ Geol Water Sci* 14:107–115
- Morse JW, Mankenzie FT (1990) *Geochemistry of sedimentary carbonates*. Elsevier, Amsterdam, p 196
- Muller K, Ciminelli VST, Dantas MSS, Willscher S (2010) A comparative study of As(III) and As(V) in aqueous solutions and adsorbed on iron oxy-hydroxides by Raman spectroscopy. *Water Res* 44:5660–5672
- Páez-Osuna F, Ramírez-Reséndiz G, Ruiz-Fernández AC, Soto-Jiménez MF (2007) La contaminación por nitrógeno y fosforo en Sinaloa: Flujos, fuentes, efectos y opciones de manejo. Serie lagunas costeras de Sinaloa. Primera edición. Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Ciencias del Mar y Limnología, Unidad Académica Mazatlán
- PSAnalytical (1997) Millennium Excalibur method for arsenic in drinking, surface, ground, saline and industrial & domestic waste waters. Customer Technical Information File
- Rauret AM (1987) La seqüència estratigràfica de la Cova de les Pixarelles (Tavertet, Osona). *Tribuna d'Arqueol.* 1986-87. Edicions Dept. Cultura, Generalitat de Catalunya, Barcelona, pp 59–68
- Reddy MS, Basha S, Kumar VGS, Joshi HV, Ramachandriah G (2004) Distribution, enrichment and accumulation of heavy metals in coastal sediments of Alang-Sosiya ship scrapping yard, India. *Mar Pollut Bull* 48:1055–1059
- Rendón-Martínez JR (2015) Contamtenido de materia orgánica, nitrógeno, fósforo y arsénico total en los sedimentos superficiales del estero de Urías, Mazatlán, Sinaloa. Tesis de Maestría, p 82
- Rivera-Hernández JR, Green-Ruiz C (2014) Geosorption of As(III) from aqueous solutions by red clays: kinetic studies. *Bull Environ Contam Toxicol* 92:596–601
- Romaguera F, Boluda R, Fornes F, Abad M (2008) Comparison of three sequential extractions procedures for trace elements partitioning in three contaminated Mediterranean soils. *Environ Geochem Health* 30:171–175
- Serrano D, Ramírez-Félix E, Valle-Levinson A (2013) Tydal hydrodynamics in a two inlet coastal lagoon in the Gulf of California. *Cont Shelf Res* 63:1–12
- Shumilin E, Páez-Osuna F, Green-Ruiz C, Sapozhnikov D, Rodríguez-Meza G, Godínez-Orta L (2001) Arsenic, antimony, selenium and other trace elements in sediments of the La Paz Lagoon, Peninsula of Baja California, Mexico. *Mar Pollut Bull* 42(3):174–178
- Smedley PL, Kinniburgh DG (2002) A review of the source, behavior and distribution of arsenic in natural water. *Appl Geochem* 17(5):517–568
- Sofianska E, Michailidis K (2015) Chemical assessment and fractionation of some heavy metals and arsenic in agricultural soils of the mining affected Drama Plain, Macedonia, Northern Greece. *Environ Monit Assess* 187(3):101

- Tam NFY, Wong YS (2000) Spatial variation of heavy metals in surface sediments of Hong Kong mangrove swamps. *Environ Pollut* 110:195–205
- Wenzel WW, Kirchbaumer N, Prohaska T, Stingeder G, Lombic E, Adriano DC (2001) Arsenic fractionation in soils using and improve sequential extraction procedure. *Anal Chim Acta* 436:309–323
- World Health Organization (2001) Environmental health criteria 224. Arsenic and arsenic compounds. Inter-organization Programme for the Sounds Management of Chemicals, 2nd edn. WHO, Geneva
- Zarate-Castillo MA (2013) Caracterización de subambientes sedimentarios de la laguna Santa María La Reforma, Sinaloa. Tesis de Maestría. Instituto de ciencias del mar y limnología, UA. Mazatlán, UNAM
- Zhang C, Wang L, Li G, Dong S, Yang J, Wang X (2002) Grain size effect on multi-element concentrations in sediments from the intertidal flats of Bohai Bay, China. *Appl Geochem* 17:59–68
- Zhu N-M, Li Q, Guo X-J, Zhang H, Deng Y (2014) Sequential extraction of anaerobic digestate sludge for the determination of partitioning of heavy metals. *Ecotoxicol Environ Safe* 102:18–24