



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIAS DE LA TIERRA
INSTITUTO DE GEOLOGÍA
CIENCIAS AMBIENTALES Y RIESGO

EVALUACIÓN DE LA CONTAMINACIÓN RESIDUAL Y DEL RIESGO AMBIENTAL
EN SUELOS Y SEDIMENTOS AFECTADOS EN LA CUENCA DEL RÍO SONORA.

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS DE LA TIERRA

PRESENTA:
Daniel Ramos Pérez

DIRECTOR DE TESIS
Dr. Francisco Martín Romero
INSTITUTO DE GEOLOGÍA

CIUDAD DE MÉXICO, FEBRERO, 2017



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

"Declaro conocer el Código de Ética de la Universidad Nacional Autónoma de México, plasmado en la Legislación Universitaria. Con base en las definiciones de integridad y honestidad ahí especificadas, aseguro mediante mi firma al calce que el presente trabajo es original y enteramente de mi autoría. Todas las citas de, o referencias a la obra de otros autores aparece debida y adecuadamente señaladas, así como acreditadas mediante los recursos editoriales convencionales".

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Daniel Ramos Pérez', with some scribbles and a horizontal line through it.

Daniel Ramos Pérez

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México, por permitirme culminar mis estudios de posgrado en tan prestigiosa institución.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el apoyo y recursos otorgados durante mi estancia en el posgrado.

Al Instituto de Geología que ha sido mi hogar desde hace 7 años, cuyos investigadores y técnicos académicos me han apoyado durante mi estancia en esta institución.

Al Dr. Francisco Martín Romero por su apoyo durante el desarrollo de este trabajo de tesis y por permitirme participar activamente en el Laboratorio de Geoquímica Ambiental.

Al Dr. José Luz González, por su tiempo y colaboración desde la etapa del muestreo hasta la corrección final del presente escrito, de quién aprendí mucho a partir de sus correcciones, comentarios y valiosas aportaciones.

Al Q. Rufino Lozano Santa Cruz, técnico académico del Laboratorio de FRX, del Instituto de Geología, por su colaboración en los análisis de WDS-FRX y DRX, por su paciencia y amabilidad.

Al grupo del Laboratorio de Geoquímica Ambiental: Q.F.B. Fabiola Vega, M. en C. Alicia Santana, M. en C. Gerardo Martínez, Q.I. Inés Ramos y Víctor Montaña, por su colaboración durante el desarrollo experimental de esta tesis.

A la maestra Danae Aceves, quien me apoyó con los mapas de los puntos de muestreo y la interpretación de los datos estadísticos.

Al grupo de Paleosuelos a cargo de la Dra. Elizabeth Solleiro y Dr. Sergey Sedov, quienes me apoyaron en este tiempo con sus valiosas aportaciones. En especial a la M. en C. Jazmín Rivera y al M. en C. Jaime Díaz.

Al Dr. Mario Villalobos por su apoyo en las revisiones semestrales del presente trabajo.

A los miembros del jurado: Dra. Elizabeth Solleiro, Dr. José Luz González, Dr. Francisco Romero, Dra. Diana Meza y Dr. Rafael del Río, por su tiempo y dedicación en las correcciones y comentarios para mejorar el presente escrito.

DEDICATORIAS

A mis padres que me ha apoyado durante todo este tiempo.

A mis tíos María de la Luz Ramos y Andrew Kanegson, quienes me apoyaron durante este tiempo.

A la familia Soliz Antezana, que me han apoyado durante todo este tiempo.

A Fabiola Vega y Alicia Santana, por impulsarme durante el desarrollo de este trabajo y en el proceso de graduación.

Aequam memento rebus in arduis servare mentem, Q.H.F

ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS	1
ÍNDICE DE TABLAS	3
ABREVIATURAS, NOMENCLATURA Y SÍMBOLOS	4
GLOSARIO	5
RESUMEN	6
ABSTRACT	8
1. INTRODUCCIÓN	10
2. HIPÓTESIS	14
3. OBJETIVOS	15
3.1 OBJETIVO GENERAL	15
3.2 OBJETIVOS PARTICULARES	15
4. SITIO DE ESTUDIO	16
4.1 HIDROLOGÍA	17
4.2 HIDROGEOQUÍMICA	19
4.2.1 Agua superficial	19
4.2.2 Agua subterránea	21
4.3 CLIMA	24
4.4 GEOLOGÍA	26
4.5 GEOQUÍMICA	29
4.5.1 ROCAS	29
4.5.2 SUELOS Y SEDIMENTOS	29
5. METODOLOGÍA	31
5.1 MUESTREO	31
5.2 ANÁLISIS DE LABORATORIO	37
5.2.1 Preparación de muestras	37
5.2.2 Parámetros fisicoquímicos	37
5.2.2.1 Determinación de pH y CE	37
5.2.2.2 Determinación de susceptibilidad magnética	37
5.2.2.3 Determinación de color	38
5.2.3 Determinación de concentración total de los elementos asociados al derrame	38
5.2.3.1 Determinación de concentración total de elementos traza (ET)	38
5.2.3.2 Determinación de concentración total de elementos mayoritarios (EM)	38
5.2.4 Determinación de mineralogía por DRX	39
5.2.5 Evaluación del riesgo potencial ambiental y a la salud	39
5.2.5.1 Evaluación de la geodisponibilidad	39
5.2.5.2 Extracciones secuenciales	39
5.2.5.2.1 Evaluación de la bioaccesibilidad por el método PBET	41
6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	42
6.1 Parámetros fisicoquímicos	42
6.2 Determinación de la concentración total de elementos asociados al derrame	48
6.2.1 Determinación de la concentración total de los elementos traza (ET) asociados al derrame	48
6.2.2 Determinación de concentración total de elementos mayoritarios	53
6.3 Determinación de mineralogía por DRX	56

6.4	<i>Evaluación del riesgo potencial ambiental y a la salud</i>	61
6.4.1	<i>Evaluación de la geodisponibilidad</i>	61
6.4.2	<i>Extracciones secuenciales</i>	75
6.4.3	<i>Evaluación de la bioaccesibilidad por el método PBET</i>	86
7.	CONCLUSIONES	91
8.	RECOMENDACIONES	93
9.	ANEXOS	94
10.	REFERENCIAS	122

ÍNDICE DE FIGURAS

<i>Figura 1 Ubicación del bordo de contención construido para controlar el avance de la solución derramada del Represo Tinaja 1 (Instituto de Geología, 2016) (Google Maps, 2015).....</i>	<i>11</i>
<i>Figura 2 Mapa de ubicación de la Cuenca del Río Sonora (SEMARNAT, 2015).....</i>	<i>16</i>
<i>Figura 3 Red de drenaje de la Cuenca del Río Sonora y ubicación del Represo “Tinaja 1” de donde se derramaron aproximadamente 40 000 m³ de solución ácida ferrocuprífera (Gutierrez-Ruiz & Martín-Romero, 2015).....</i>	<i>17</i>
<i>Figura 4 Ubicación de los sitios de muestreo de aguas superficiales en la cuenca del Río Sonora (Instituto de Geología, 2016)</i>	<i>19</i>
<i>Figura 5 Variación del pH en las aguas superficiales de la cuenca del Río Sonora en las estaciones de muestreo (Gutierrez-Ruiz & Martín-Romero, 2015)</i>	<i>20</i>
<i>Figura 6 Precipitación promedio anual en el estado de Sonora (Vega-Granillo et al, 2011).....</i>	<i>24</i>
<i>Figura 7 Evaporación promedio anual en el estado de Sonora (Vega-Granillo et al,2011).....</i>	<i>24</i>
<i>Figura 8 Gráfico de precipitación anual pluvial 2014-2015 en la cuenca del Río Sonora (Instituto de Geología, 2016)</i>	<i>25</i>
<i>Figura 9 Mapa geológico de la subcuenca del Río Bacanuchi, receptor primario del derrame de solución ácida ferrocuprífera y principal tributario del Río Sonora. (CONAGUA,2011)</i>	<i>26</i>
<i>Figura 10 Mapa geológico de Arizpe, sitio ubicado en el sur de la Cuenca del Río Sonora (González-León et al, 2010)</i>	<i>27</i>
<i>Figura 11 Distribución de los puntos de muestreo de los suelos y sedimentos colectados en la cuenca del Río Sonora.....</i>	<i>35</i>
<i>Figura 12 Distribución de los puntos de muestreo de los materiales colectados a lo largo de la cueca del rio Sonora en las zonas de muestreo.....</i>	<i>36</i>
<i>Figura 13 Variación de la CE de las muestras colectadas en la Cuenca del Río Sonora.</i>	<i>45</i>
<i>Figura 14 Variación de los parámetros de color en las muestras colectadas en la Cuenca del Río Sonora</i>	<i>46</i>
<i>Figura 15 Distribución de la concentración total de los elementos asociados al derrame de la solución ácida ferrocuprífera en las distintas zonas de muestreo.....</i>	<i>50</i>
<i>Figura 16 Difractogramas de material 1 (influenciados por el derrame)</i>	<i>56</i>
<i>Figura 17 Difractogramas de las muestras de material 2 y 3 colectadas en la zona norte de la Cuenca del Río Sonora (zona T).....</i>	<i>57</i>
<i>Figura 18 Difractogramas del material 2 y 3, colectadas en la zona centro de la Cuenca del Río Sonora (zona B).</i>	<i>58</i>
<i>Figura 19 Difractogramas del material 2 y 3 en la zona sur de la cuenca del Río Sonora (zona S).....</i>	<i>59</i>
<i>Figura 20 Correlación lineal de sulfato geodisponible en función de la CE en suelos y sedimentos de la Cuenca del Río Sonora.....</i>	<i>63</i>
<i>Figura 21 Correlación de Ca geodisponible en función de la CE de suelos y sedimentos de la Cuenca del Río Sonora.....</i>	<i>63</i>
<i>Figura 22 Distribución de la concentración de Ca²⁺ y SO₄²⁻ geodisponible en las muestras de material 1, 2 y 3</i>	<i>65</i>
<i>Figura 23 Relación entre la desorción de calcio y de sulfato en los suelos, sedimentos y materiales influenciados por el derrame de la solución ácida ferrocuprífera en la Cuenca del Río Sonora</i>	<i>66</i>
<i>Figura 24 Distribución de la relación de SO₄²⁻ y Ca²⁺ soluble ajustada en las muestras colectadas en la Cuenca del Río Sonora.....</i>	<i>67</i>
<i>Figura 25 Distribución del As geodisponible en las muestras colectadas en la cuenca del Río Sonora</i>	<i>70</i>
<i>Figura 26 Distribución del Al geodisponible en las muestras colectadas en la Cuenca del Río Sonora</i>	<i>71</i>
<i>Figura 27 Distribución de Cu geodisponible en las muestras colectadas en la Cuenca del Río Sonora</i>	<i>71</i>
<i>Figura 28 Distribución de Fe geodisponible en las muestras colectadas en la Cuenca del Río Sonora.....</i>	<i>72</i>
<i>Figura 29 Distribución del Mn geodisponible en las muestras colectadas en la Cuenca del Río Sonora.....</i>	<i>73</i>
<i>Figura 30 Distribución del Zn geodisponible en las muestras colectadas en la Cuenca del Río Sonora.....</i>	<i>73</i>
<i>Figura 31 Distribución del As en las diferentes fracciones de los suelos, sedimentos y materiales influenciados por el derrame en la Cuenca del Río Sonora</i>	<i>76</i>

Figura 32 Distribución del Cr en las diferentes fracciones de los suelos, sedimentos y materiales influenciados por el derrame en la Cuenca del Río Sonora 77

Figura 33 Distribución del Cu en las diferentes fracciones de los suelos, sedimentos y materiales influenciados por el derrame en la Cuenca del Río Sonora. 78

Figura 34 Distribución del Fe en las diferentes fracciones de los suelos, sedimentos y materiales influenciados por el derrame en la Cuenca del Río Sonora. 79

Figura 35 Relación exponencial de Ca^{2+} y SO_4^{2-} geodisponible en función del Fe poco cristalino presente en los suelos y sedimentos de la Cuenca del Río Sonora 80

Figura 36 Gráfico de correlación de la distribución As en función de la concentración de Fe presente la fase reducible (hierro cristalino) en los materiales influenciados por el derrame de la solución ácida ferrocuprífera en la Cuenca del Río Sonora. 81

Figura 37 Distribución del Mn en las diferentes fracciones de los suelos, sedimentos y materiales influenciados por el derrame de solución ácida ferrocuprífera en la Cuenca del Río Sonora. 82

Figura 38 Distribución del Pb en las diferentes fracciones de los suelos, sedimentos y materiales afectados por el derrame de la solución ácida ferrocuprífera en la Cuenca del Río Sonora. 83

Figura 39 Distribución del Zn en las diferentes fracciones de los suelos, sedimentos y materiales influenciados por el derrame en la Cuenca del Río Sonora 84

Figura 40 Difractograma de los residuos obtenidos después de las extracciones secuenciales 85

Figura 41 Porcentaje de As bioaccesible presente en las muestras de suelos, sedimentos y material influenciado por el derrame en la Cuenca del Río Sonora..... 86

Figura 42 Porcentaje de Cu bioaccesible presente en las muestras de suelos, sedimentos y material influenciado por el derrame de la solución ácida ferrocuprífera en la Cuenca del Río Sonora 87

Figura 43 Porcentaje de Fe bioaccesible presente en las muestras de suelos, sedimentos y material influenciado por el derrame en la Cuenca del Río Sonora..... 88

Figura 44 Porcentaje de Mn bioaccesible presente en las muestras de suelos, sedimentos y material influenciado por el derrame en la Cuenca del Río Sonora. 88

Figura 45 Porcentaje de Zn bioaccesible presente en las muestras de suelos, sedimentos y material influenciado por el derrame en la Cuenca del Río Sonora. 89

ÍNDICE DE TABLAS

<i>Tabla 1 Composición química del derrame de 40 000 m³ de solución ácida ferrocuprífera del represo “Tinaja 1”</i>	10
<i>Tabla 2 Carga de contaminantes dispersados en los cauces de la Cuenca del Río Sonora</i>	12
<i>Tabla 3 Estimación del balance de masas para valorar la eficiencia de la remediación de Buenavista del Cobre</i>	12
<i>Tabla 4 Estimación del balance de masas para valorar la eficiencia de la remediación de Buenavista del Cobre (continuación)</i>	13
<i>Tabla 5 Valores de fondo para aguas superficiales antes del evento de derrame y valores de referencia para agua potable</i>	21
<i>Tabla 6 Valores de fondo en aguas subterráneas de los elementos asociados al derrame en la Cuenca del Río Sonora</i>	23
<i>Tabla 7 Estadística descriptiva de las concentraciones de los metales de interés en los sedimentos de arroyo de la Cuenca del Río Sonora y zonas aledañas obtenidas a partir de los datos del SGM (n = 3 625 muestras)</i>	29
<i>Tabla 8 Ubicación de los puntos de muestreo de materiales influenciados por la solución ácida ferrocuprífera “Material 1”</i>	32
<i>Tabla 9 Ubicación de los puntos de muestreo de los materiales sin influencia (valores de fondo) del derrame de solución ácida ferrocuprífera “Material 2”</i>	33
<i>Tabla 10 Ubicación de los puntos muestreo de las muestras de prueba en la zona de influencia del derrame “Material 3”</i>	34
<i>Tabla 11 Condiciones y agentes extractantes aplicados en extracción secuencial</i>	40
<i>Tabla 12 Parámetros fisicoquímicos de pH, CE, SM y color en material 1 (materiales influenciados por el derrame)</i>	42
<i>Tabla 13 Parámetros fisicoquímicos de pH, CE, SM y color en material 2 (valores de fondo)</i>	42
<i>Tabla 14 Parámetros fisicoquímicos de pH, CE, SM y color en material 3 (materiales de prueba en la zona de influencia del derrame)</i>	43
<i>Tabla 15 Determinación de la concentración total de los elementos traza en el “Material 1”</i>	48
<i>Tabla 16 Determinación de la concentración total de elementos traza en el “Material 2”</i>	48
<i>Tabla 17 Determinación de la concentración total de elementos traza en el “Material 3”</i>	49
<i>Tabla 18 Determinación total de elementos mayoritarios en el “Material 1”</i>	53
<i>Tabla 19 Determinación de total de elementos mayoritarios en el “Material 2”</i>	53
<i>Tabla 20 Determinación de elementos mayoritarios en “Material 3”</i>	53
<i>Tabla 21 Análisis semicuantitativo de la mineralogía de las muestras de material 1 (influenciados por el derrame)</i>	56
<i>Tabla 22 Análisis semicuantitativo de la mineralogía de material 1 y 2 para la zona T</i>	57
<i>Tabla 23 Análisis semicuantitativo de la mineralogía del material 2 y 3 en la zona centro de la Cuenca del Río Sonora</i>	59
<i>Tabla 24 Análisis semicuantitativo material 2 y 3 en la zona sur de la Cuenca del Río Sonora (zona S)</i>	60
<i>Tabla 25 Determinación de la concentración de iones mayoritarios geodisponibles en el “material 1” (materiales influenciados por el derrame)</i>	61
<i>Tabla 26 Determinación de la concentración de iones mayoritarios geodisponibles en el “material 2” (valores de fondo)</i>	61
<i>Tabla 27 Determinación de la concentración de iones mayoritarios geodisponibles en el “material 3” (muestras de prueba en la zona de influencia del derrame)</i>	62
<i>Tabla 28 Geodisponibilidad de los elementos traza en las muestras de material 1</i>	68
<i>Tabla 29 Geodisponibilidad de los elementos traza en material 2</i>	68
<i>Tabla 30 Geodisponibilidad de los elementos traza en “Material 3”</i>	69
<i>Tabla 31 Muestras y criterios de selección para la evaluación de movilidad por extracciones secuenciales</i>	75

ABREVIATURAS, NOMENCLATURA Y SÍMBOLOS

BA:	Bioaccesibilidad.		
BVC:	Buena vista del cobre, empresa minera.	P-FRX:	Espectrometría de fluorescencia de rayos X portátil.
CE:	Conductividad Eléctrica.		Prueba de extracción basada en la fisiología para evaluar la bioaccesibilidad
DRX:	Difracción de rayos X.	PBET	Desviación Estándar Relativa.
EPT:	Elementos potencialmente tóxicos.	RSD:	Servicio Geológico Mexicano.
EM:	Elementos mayores/mayoritarios.	SGM:	Susceptibilidad Magnética.
ET:	elementos traza.	SM,x :	Sólidos Totales Disueltos.
GD:	Geodisponibilidad.	STD:	Espectrometría de fluorescencia de rayos X convencional.
ICP-OES	Plasma de acoplamiento inductivo con espectrómetro de emisión óptica	WDS- FRX:	promedio o media aritmética.
<LOD:	Valor por debajo del límite de detección.	Prom.:	Instituto Tecnológico de Sonora.
LMP:	Límite máximo permisible.	ITSON:	Universidad de Sonora.
MEB:	Microscopía Electrónica de Barrido.	UNISON:	
Med.:	Mediana		
NA:	No aplica.		
ND:	No existen datos disponibles.		

GLOSARIO

Bioaccesibilidad (BA): Fracción soluble de un elemento químico contenido en un elemento químico en el suelo determinado a partir de un estudio *in vitro*. (SEMARNAT, 2007a).

Conductividad eléctrica (CE): Capacidad de una sustancia de conducir la corriente eléctrica; es inversa de la resistencia. Se mide en siemens por metro (S/m). La CE permite evaluar de manera indirecta la concentración de sales y de metales potencialmente tóxicos en solución (Prieto *et al*, 2005) que pasan de la fase sólida a la solución del suelo. Además, es un parámetro indirecto que permite la estimación del contenido de metales en el agua o extractos de suelo.

Cuenca hidrológica: Área rodeada por un parteaguas dentro de la cual todos los escurrimientos confluyen para formar una sola corriente y que se extiende aguas abajo hasta el punto en que cruza el parteaguas.

Elementos mayores (EM): Son los que están presentes de manera natural en altas concentraciones (> 0.1 %) en la corteza terrestre (rocas, suelos, sedimentos). Estos EM controlan en gran medida la cristalización de los minerales petrogenéticos en las rocas.

Elementos traza (ET): Son los que están presentes de manera natural en bajas concentraciones (< 0.1 %) en la corteza terrestre (rocas, suelos, sedimentos); pero que pueden incrementar su concentración, en el medio abiótico, debido a procesos contaminantes por actividades humanas.

Elementos potencialmente tóxicos (EPT): Término utilizado para denominar a los elementos de importancia ambiental y/o toxicológica, que pueden o no jugar un papel importante como elementos traza en reacciones bioquímicas y metabólicas, pero que pueden ser tóxicas en función de su concentración (Volke-Sepúlveda, T. *et al*, 2005).

Geodisponibilidad (GD): Se refiere a la porción de un elemento químico, del total contenido en un material terrestre, que es capaz de ser liberado para llegar al ambiente superficial o cercano a la superficie a través de procesos biológicos, químicos o mecánicos. (Smith & Huyck, 1999).

pH: Es una medida de la reacción del suelo (Fassbender, 1975) , el cual proporciona una aproximación de la movilidad de las diferentes especies en suelos o sedimentos (Gäbler, 1997). Químicamente se determina como el logaritmo inverso de la actividad del ion H^+ , $pH = -\log [H^+]$

Susceptibilidad magnética (SM): Se define como la intensidad de magnetización adquirida por un material al someterlo a un campo uniforme de una unidad de fuerza magnética. La susceptibilidad magnética ha llegado a ser un método general y aceptado para el mapeo de contaminación. Existen numerosos estudios que han demostrado una correlación positiva con el aumento de magnetismo antropogénico con la contaminación por metales pesados como el Pb, Zn, Ni y Cr en suelos (Wang, 2013)

RESUMEN

El 6 de agosto de 2014 se derramaron al Arroyo Tinajas, del municipio de Cananea, Sonora, aproximadamente 40 000 m³ de solución ácida ferrocuprífera (SEMARNAT, 2014) con algunos elementos químicos disueltos (Al, As, Cu, Fe, Mn, Pb y Zn) con el potencial de contaminar los suelos y sedimentos asociados a los siguientes cuerpos de agua superficial de la cuenca: el Arroyo Tinajas, el Río Bacanuchi y el Río Sonora.

Para mitigar el impacto ambiental, se aplicaron medidas de mitigación-remediación, sin embargo, no hay información sobre la posible contaminación residual que pudo quedar después de la aplicación de estas acciones; por lo cual, es importante realizar un estudio ambiental que permita encontrar los parámetros necesarios para identificar la presencia de contaminación residual en suelos y sedimentos de la Cuenca del Río Sonora y valorar su potencial riesgo ambiental y a la salud humana, que es el objetivo de este trabajo de tesis.

En este trabajo se realizó un muestreo de suelos y sedimentos en la Cuenca del Río Sonora, que abarcó desde el lecho del Arroyo Tinajas hasta las cercanías de la comunidad de San José de Baviácora, al sur de la cuenca. Las muestras colectadas para este estudio se agruparon en tres grupos: (1) Materiales influenciados por el derrame (“material 1”): Representan los valores de referencia de suelos y sedimentos certeramente contaminados por el derrame, (2) Materiales sin influencia del derrame (“material 2”): Representan los valores de referencia de suelos y sedimentos no contaminados por el derrame (valores de fondo) y (3) Material de prueba dentro de la zona de influencia, conformado por suelos y sedimentos colectados dentro de la zona de influencia del derrame (“material 3”).

Como resultado de esta investigación se encontró que la conductividad eléctrica (CE) y el vector de color “b” en los suelos y sedimentos, son parámetros indirectos asociados a la presencia de contaminación residual, que pueden ayudar en su identificación y seguimiento. Para el “material 1” se obtuvieron valores altos de CE ($1556 \leq CE \leq 5911$ $\mu\text{S}/\text{cm}$) y vector de color “b” ($10.3 \leq b \leq 16.1$), en contraposición con los bajos valores obtenidos para el “material 2” ($24 \leq CE \leq 145$ $\mu\text{S}/\text{cm}$ y $2.8 \leq b \leq 8.0$), mientras que en el “material 3” se encontró una amplia distribución en los valores de ambos parámetros ($23 \leq CE \leq 1257$ $\mu\text{S}/\text{cm}$ y $3.1 \leq b \leq 11.8$), por lo que es posible afirmar la presencia de contaminación residual asociada al derrame.

La determinación de la concentración total de los elementos asociados al derrame no es útil para valorar la contaminación residual, ya que, en los materiales contaminados (Al, As, Fe, Mn, Pb y Zn)¹, en los de fondo (Al, As, Fe, Mn, Pb y Zn)² y en las muestras de prueba dentro de la zona de influencia (Al, As, Cu, Fe, Mn, Pb, Zn)³ son semejantes.

¹ Intervalo de concentración total de elementos asociados al derrame en materiales afectados por el derrame (material 1): Al=8.62-10.90 %, As=58-165 mg/kg, Cu=461-1292 mg/kg, Fe=50971-93034 mg/kg, Mn= 1000-1300 mg/kg, Pb= 61-140 mg/kg y Zn=223-551 mg/kg.

² Intervalo de concentración total de elementos en suelos y sedimentos fuera de la zona de influencia del derrame (material 2): Al=7.65-9.65 %, As=20-220 mg/kg, Cu=32-383 mg/kg, Fe=19587-56205 mg/kg, Mn= 452-2475 mg/kg, Pb= 20-201 mg/kg y Zn=49-464 mg/kg.

³ Intervalo de concentración total de elementos en suelos y sedimentos de prueba colectados dentro de la zona de influencia del derrame (material 3): Al=6.95-9.16 %, As=15-75 mg/kg, Cu=46-530 mg/kg, Fe=17961-57784 mg/kg, Mn= 280-2000 mg/kg, Pb= 21-252 mg/kg y Zn=46-324 mg/kg.

La presencia de minerales del grupo de los sulfatos (yeso-anhidrita, hohmanita y jarosita) en el Material 1 y 3 no identificados en el Material 2, es un indicador de la presencia de contaminación residual, sin embargo, su uso está limitado a la cristalinidad de los minerales formados.

En cuanto a la evaluación del riesgo potencial ambiental y a la salud, se realizaron ensayos de movilidad mediante pruebas de geodisponibilidad⁴, ensayos de bioaccesibilidad en fase gástrica e intestinal⁵ y extracciones secuenciales para los principales elementos asociados al derrame: As, Cu, Fe, Mn, Pb y Zn.

Los resultados indican que las concentraciones geodisponibles⁴ de los elementos asociados al derrame son bajas o no detectadas en el “Material 1” determinándose concentraciones geodisponibles de Cu, Fe y Mn con un máximo de 0.46, 0.57 y 0.81 mg/L respectivamente, similares a las encontradas en el “Material 2” (0.29, 3.15, y 0.11 mg/L), y a las del “Material 3” (0.096, 2.14 y 0.644 mg/L). Adicionalmente, se encontró que, en el “Material 1”, las especies químicas como el Ca^{2+} y el SO_4^{2-} , incrementaron notablemente su geodisponibilidad, en comparación con el “Material 2”, lo cual indica que, durante su interacción con el derrame ácido se propició el enriquecimiento y movilidad de estos elementos y puede estar ligado a la eficiencia de la CE como parámetro a seguir de la contaminación residual.

Los ensayos de movilidad ambiental por extracciones secuenciales indican que elementos como el Cr, Zn y Fe se encuentran distribuidos principalmente en la fase residual, unidos fuertemente a cuarzo, plagioclasas y micas, mientras que elementos como el As, Cu y Mn tienen una amplia distribución en las fases del suelo, en especial en la fases fácilmente reducibles y reducibles.

Por otro lado, las fracciones bioaccesibles fueron muy bajas o no detectadas en los tres materiales, variando en los tres tipos de materiales entre 0.5 y 15 % para elementos como As, Cu, Fe, Mn y Zn, en la fase gástrica y disminuye en la fase intestinal. Estos resultados indican que el riesgo potencial a la salud humana de los individuos que pudieran estar en contacto con estos materiales, sería muy bajo.

Considerando los resultados anteriores, se puede concluir que las relativamente bajas concentraciones solubles y bioaccesibles se explican debido al hecho de que los elementos estudiados están asociados en los suelos y sedimentos a fases muy estables bajo condiciones gastrointestinales y ambientales actuales, sin embargo, un cambio drástico en estas condiciones ambientales, podría liberarlos nuevamente.

⁴ La Norma Oficial Mexicana NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004, Que establece criterios para determinar las concentraciones de remediación de suelos contaminados por arsénico, bario, berilio, cadmio, cromo hexavalente, mercurio, níquel, plata, plomo, selenio, talio y/o vanadio. La cual define la fracción geodisponible o soluble de un elemento como la fracción de la concentración total de los elementos químicos que se puede movilizar (iones solubles y/o partículas < 0.45 μm) bajo condiciones ambientales

⁵ Simulación basada en una extracción de los elementos asociados al derrame en base fisiológica (PBET) a pH=1.3 (gástrica) y pH=7.0 (intestinal)

ABSTRACT

On August 6, 2014, nearly 40 000 m³ (10.6 million gallons) of ferro-copper acid solution with other dissolved chemical elements (Al, As, Cu, Fe, Mn, Pb y Zn) (SEMARNAT, 2014) were spilled into the Tinajas Stream, in the town of Cananea, Sonora, with potential for contaminate the soils and sediments associated to the superficial water bodies of the Basin: Tinajas Stream, Bacanuchi and Sonora Rivers.

For environmental impact mitigation, some remediation-mitigation actions were applied, but there is not information about the possibility of residual contamination after these actions.

Thus, an environmental study to find the necessary parameters for the identification of the presence of residual contamination in soils and sediments of the Sonora River Basin and an assessment of the potential risk to the environment and human health which is the objective of this thesis work.

In this work, a sampling of soil and sediments in the Sonora River Basin were done, it includes from the riverbed of the Tinajas stream to surrounding San Jose de Baviacora community, in the south of the Basin. The samples collected for this study were grouping in three groups: (1) Material influenced by the spill (“material 1”), it represent the reference values for soils and sediments certainly contaminated by the spill, (2) Material without influence by the spill (“material 2”): represents the reference values of soils and sediments uncontaminated by the spill (background values), and (3) Material of probe in the influenced zone, soils and sediments collected into the zone of influenced by the spill.

As results of this investigation, the electrical conductivity (CE) and the vector color “b” were found as indirect parameters associated to the presence of residual contamination in soils and sediments useful to the identification and tracking. For the “material 1” high values of CE ($1556 \leq CE \leq 5911 \mu\text{S/cm}$) and vector color “b” ($10.3 \leq b \leq 16.1$) were obtained, in contrast with the low values for the “material 2” ($24 \leq CE \leq 145 \mu\text{S/cm}$ y $2.8 \leq b \leq 8.0$), on the other hand, the “material 3” shown an width distribution in the values of both parameters ($23 \leq CE \leq 1257 \mu\text{S/cm}$ y $3.1 \leq b \leq 11.8$), because of this, it is possible identify the presence of residual contamination associated to the spill.

The determination of total concentration of the elements associated to the spill, were not useful for the assessment of the residual contamination because of this concentration in the materials contaminated (Al, As, Fe, Mn, Pb y Zn)⁶, the background values materials (Al, As, Fe, Mn, Pb y Zn)⁷ and the probe materials (Al, As, Cu, Fe, Mn, Pb, Zn)⁸ are similar.

The presence of minerals of the group of sulfates (gypsum-anhydrite, hohmanite and jarosita) in the material 1 and 3 but not in material 2, is an indicator of presence of residual contamination

⁶ Interval of total concentration of elements associated to material influenced by the spill (material 1): Al=8.62-10.90 %, As=58-165 mg/kg, Cu=461-1292 mg/kg, Fe=50971-93034 mg/kg, Mn= 1000-1300 mg/kg, Pb= 61-140 mg/kg y Zn=223-551 mg/kg.

⁷ Interval of total concentration of elements in soils and sediments out of the zone influenced by the spill (material 2): Al=7.65-9.65 %, As=20-220 mg/kg, Cu=32-383 mg/kg, Fe=19587-56205 mg/kg, Mn= 452-2475 mg/kg, Pb= 20-201 mg/kg y Zn=49-464 mg/kg.

⁸ Interval of total concentration of elements associated to soils an sediments collected in the zone of influenced by the spill (material 1): Al=6.95-9.16 %, As=15-75 mg/kg, Cu=46-530 mg/kg, Fe=17961-57784 mg/kg, Mn= 280-2000 mg/kg, Pb= 21-252 mg/kg y Zn=46-324 mg/kg.

associated to the spill, however, the use of this parameter is restricted for the crystallinity of the formed materials.

On the other hand, for the assessment of the potential risk to the environment and human health, mobility assay by geoavailability probes⁹, bioaccessibility assays in gastric and intestinal phases¹⁰ and sequential extraction for the principal elements associated to the spill > As, Cu, Fe, Mn, Pb and Zn.

The results of the geoavailability probes indicate that the concentration of elements associated to the spill are low or not detected in the material 1 with geoavailability concentration of Cu, Fe, Mn with a maximum of 0.46, 0.57 and 0.81 mg/L respectively, similar to the concentration in the material 2 (0.29, 3.15 and 0.11 mg/L), and in the material 3 (0.096, 2.14 and 0.644 mg/L), but chemical species as Ca^{2+} y el SO_4^{2-} , increase its geoavailability concentration in material 1 in comparison with the material 2, it indicates that in the interaction of the soils and sediments with the spill promotes its enrichment and mobility, which is with the efficiency of the CE as parameter to follow the residual contamination.

The assays of environmental mobility by sequential extractions indicates that the distribution of Cr, Zn and Fe are mainly in the residual phases, linked strongly with quartz, plagioclases and micas, but the distribution of As, Cu and Mn is widely, but special in the easy reducible and reducible phases.

On the other hand, the bioaccessibility fraction were low or not detected in the three materials, with values between 0.5-15 % for As, Cu, Fe, Mn and Zn in the gastric phase but it decreases in the intestinal phase. This results indicate that the potential risk for human health for the individuals in contact with these materials will be low.

The relative low soluble and bioaccessible concentration are explain because the elements studied associated to soils and sediments are linked in stable phases under environmental and gastrointestinal condition, but, a drastic change in the environmental condition could relieve again to the environment.

⁹ In the NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004, the definition of geoavailability or soluble fraction of an element is the fraction of total concentration that is mobilizable in environmental conditions (ions and/or particles < 0.45 μm).

¹⁰ In vitro physiologically Based Extraction Test of the elements associated to the spill (PBET) with two phases: pH=1.3 (gastric) y pH=7.0 (intestinal)

1. INTRODUCCIÓN

El 6 de agosto de 2014 se derramaron al Arroyo Tinajas, del municipio de Cananea, Sonora, cerca de 40 000 m³ de solución ácida enriquecida con cobre, hierro y otros metales pesados disueltos, a la que se denomina como: “solución ácida ferrocuprífera”.

Esta solución ácida ferrocuprífera se derramó del represo denominado “Tinaja 1”, que se encuentra ubicado dentro de las instalaciones de la Empresa Buenavista del Cobre (BVC), subsidiaria de Grupo México (GM).

De acuerdo con información pública de la Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT), el derrame pudo haber alcanzado los siguientes cuerpos de agua superficial: el Arroyo Tinajas (17.6 km), el Río Bacanuchi (64 km) y el Río Sonora (190 km); que drena a la presa Rodolfo Félix Valdez (El Molinito (SEMARNAT, 2014), la cual abastece de agua a la ciudad de Hermosillo, Sonora; por lo cual es de gran importancia el análisis del riesgo potencial ambiental debido a este evento.

La composición química de solución ácida ferrocuprífera derramada, que estaba contenida en el represo “Tinajas 1”, fue determinada por la CONAGUA el 08 de agosto de 2014 y se presenta en la Tabla 1.

Tabla 1 Composición química del derrame de 40 000 m³ de solución ácida ferrocuprífera del represo “Tinaja 1”

Elemento	Concentración (mg/L)
Fe	1 080
Al	461
Cu	114
Mn	98.1
Zn	51
As	42.7
Ni	11
Cd	7.76
Pb	2.5
Cr	1.54
Ba	No detectado
Hg	No detectado
Sb	No detectado

CONAGUA en Laboratorios ABC, 2014

Con el fin de mitigar el impacto ambiental del derrame, en la Cuenca del Río Sonora, Buenavista del Cobre (BVC) aplicaron las siguientes medidas de mitigación/remediación:

Construcción de un bordo de contención de la solución derramada, se construyó un bordo de 120 m de longitud, 80 m de ancho y 15 m de altura sobre el cauce del Arroyo Tinajas, a aproximadamente 7 km aguas abajo del Represo Tinaja 1, lugar desde donde se inició el derrame (Figura 1). Mediante esta medida, se logró detener el paso de 2 366 m³ de solución ácida ferrocuprífera aguas abajo.

Adicionalmente, se aplicaron un total de 250 toneladas de gravilla de cal en diferentes puntos del Arroyo Tinajas y del Río Bacanuchi, así como 30 m³ de lechada de cal, las cuales se aplicaron aguas abajo del bordo de contención en los sitios de los cauces visiblemente impactados por el derrame.

Extracción de 2 366 m³ de la solución ácida ferrocuprífera derramada y contenida por el bordo de contención construido, antes mencionado, el cual fue bombeado hacia los represas al interior de las instalaciones de la mina. Asumiendo que el volumen inicial de la solución derramada fue de 40 000 m³, y que se extrajeron 2 366 m³; el volumen real de solución ácida ferrocuprífera derramada a los cauces de la cuenca del Río Sonora fue de 37 634 m³.

Recolección de 7 398 m³ de material visiblemente afectado por el derrame, se realizó en dos momentos: entre agosto y octubre de 2014 se recolectaron 6 096 m³ y entre marzo y abril de 2015 se recolectaron 1 302 m³ de sedimentos y suelos visiblemente afectados, los cuales fueron posteriormente depositados en los caminos de acceso de la presa de jales de Buenavista del Cobre.

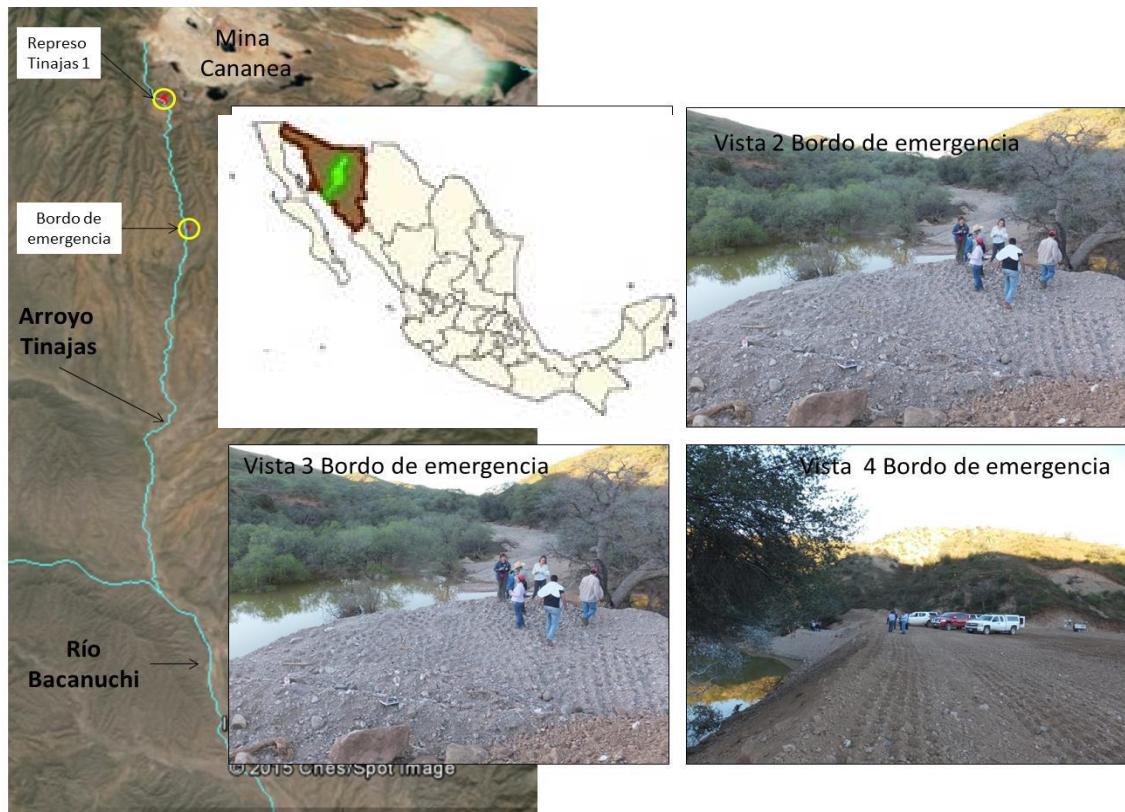


Figura 1 Ubicación del bordo de contención construido para controlar el avance de la solución derramada del Represo Tinaja 1 (Instituto de Geología, 2016) (Google Maps, 2015)

A partir de la composición química de la solución derramada y conociendo el volumen que se dispersó en los cauces de los arroyos y ríos (37 634 m³), y asumiendo una densidad unitaria, se estima que la carga contaminante vertida en los cauces de la Cuenca del Río Sonora es la expresada en la Tabla 2

Tabla 2 Carga de contaminantes dispersados en los cauces de la Cuenca del Río Sonora

Elemento	Concentración de metales en la solución derramada del represo Tinaja 1 (mg/L)		Carga contaminante dispersada en los cauces de la Cuenca del Río Sonora (kg)
Fe		1 080	40 645
Al		461	17 349
Cu		114	4 290
Mn		98.1	3 692
Zn		51	1 919
As		42.7	1 607
Ni		11	414
Cd		7.76	292
Pb		2.5	94
Cr		1.54	58

(Instituto de Geología, 2016)

Una estimación del balance de masas de los contaminantes dispersados en la cuenca realizado por el Instituto de Geología, UNAM, calculado a partir de la concentración elemental en el derrame y del material recolectado, a fin de valorar la eficiencia de la remediación realizada entre el 25 de agosto y el 11 de octubre de 2014, indica que ésta fue adecuada para elementos como el Fe, Al, Mn, Pb y Cr, sin embargo, no es así para elementos como el As, Cu y Zn, como se puede apreciar en la Tabla 3

Tabla 3 Estimación del balance de masas para valorar la eficiencia de la remediación de Buenavista del Cobre

Elemento	Estadígrafo	Concentración del elemento en el material removido			Masa del elemento		Diferencia derramado-removido (kg)	Eficiencia porcentual de remediación (%)
		mg/kg	kg/kg	kg/Ton material	Removido (kg)	Derramado (kg)		
Hierro (Fe)	Mínimo	42 193	0	42	408 889	40 645	-368 244	947
	Máximo	66 017	0	66	639 770	40 645	-599 125	1 481
	Promedio	50 616	0	51	490 521	40 645	-449 876	1 135
Aluminio (Al)	Mínimo	70 313	0	70	681 404	17 349	-664 055	3 617
	Máximo	93 927	0	94	910 249	17 349	-892 900	4 831
	Promedio	81 837	0	82	793 083	17 349	-775 734	4 210
Cobre (Cu)	Mínimo	115	0	0	1 116	4 290	3 174	24
	Máximo	833	0	1	8 069	4 290	-3 779	177
	Promedio	340	0	0	3 295	4 290	995	72
Manganeso (Mn)	Mínimo	681	0	1	6 604	3 692	-2 912	168
	Máximo	2 160	0	2	20 936	3 692	-17 244	534
	Promedio	1 065	0	1	10 323	3 692	-6 631	263

(Instituto de Geología, 2016)

Tabla 4 Estimación del balance de masas para valorar la eficiencia de la remediación de Buenavista del Cobre (continuación)

Elemento	Estadígrafo	Concentración del elemento en el material removido			Masa del elemento		Diferencia derramado-removido	Eficiencia porcentual de remediación
		mg/kg	kg/kg	kg/Ton material	Removido	Derramado		
					kg	kg		
Zinc (Zn)	Mínimo	62	0	0	596	1 919	1 323	29
	Máximo	476	0	0	4 616	1 919	-2 697	226
	Promedio	163	0	0	1 580	1 919	339	77
Arsénico (As)	Mínimo	18	0	0	170	1 607	1 437	10
	Máximo	297	0	0	2 880	1 607	-1 273	169
	Promedio	68	0	0	659	1 607	948	39
Plomo (Pb)	Mínimo	28	0	0	271	94	-177	271
	Máximo	120	0	0	1 167	94	-1 073	1 167
	Promedio	56	0	0	546	94	-452	546
Cromo (Cr)	Mínimo	92	0	0	890	58	-832	1 436
	Máximo	168	0	0	1 628	58	-1 570	2 626
	Promedio	123	0	0	1 189	58	-1 131	1 918

(Instituto de Geología, 2016). Los números marcados en rojo indican una deficiencia en la remediación del elemento en función

Por otra parte, según lo expresado en la tabla anterior, es posible observar que, para elementos como el Fe, Al, Mn, Pb y Cr se presenta una eficiencia en la remediación de más del 100 %, lo cual puede atribuirse a que junto con los residuos producto del derrame se colectaron varias toneladas de suelos y sedimentos propios del área, con una aportación natural de estos elementos como herencia del intemperismo de las rocas de la región que presentan concentraciones importantes en estos elementos, según se indica en las investigaciones de la Estación Regional Noroeste (ERNO) del Instituto de Geología (Gonzalez-León *et al*, 2010). sin embargo, en el caso de As, Cu y Zn, es posible observar una eficiencia máxima en la remediación menor al 100 %, lo cual indica, por una parte, que el seguimiento de estos elementos podría ser útil para el seguimiento de la contaminación residual después de la remediación realizada, y por otra, considerando que según los informes de laboratorios ABC acerca del evento, el impacto en las aguas de la cuenca sólo se presentó en los primeros 4 días y que la concentración de elementos solubles resultó ser congruente con la geología del lugar (Laboratorios ABC, 2014), por lo que al parecer no hubo una migración en las corrientes de agua, es posible afirmar que aún existe una proporción de estos elemento que no fue recolectada durante la remediación que puede encontrarse aún dispersa en los suelos y sedimentos del área, por lo que es necesario realizar un seguimiento y una valoración del riesgo potencial ambiental y a la salud humana, asociado a la contaminación residual.

2. HIPÓTESIS

El 06 de agosto del 2014 ocurrió una falla del represo denominado Tinajas 1 que almacenaba los lixiviados de las instalaciones de la mina Buenavista del Cobre. Se estima que se derramaron 37 634 m³ de solución ácida ferrocuprífera, enriquecida con Cobre, Hierro y otros metales pesados disueltos a los cauces de la Cuenca del Río Sonora, por lo que es necesario realizar un seguimiento y una valoración del riesgo potencial ambiental y a la salud humana, asociado a la contaminación residual, después de la aplicación de las estrategias de remediación en los suelos y sedimentos influenciados por este evento, para lo cual se formularon las siguientes hipótesis:

- Durante la interacción de la solución ácida ferrocuprífera con los suelos y sedimentos de la Cuenca del Río Sonora, en conjunción con las estrategias de remediación aplicadas durante el evento, se llevaron a cabo procesos que modificaron sus características como el color, pH y conductividad eléctrica (CE), que pueden ser utilizadas para el seguimiento de contaminación residual asociada a este fenómeno.
- Los suelos y sedimentos de la Cuenca del Río Sonora, al estar en contacto con la solución ácida ferrocuprífera derramada, pudieron enriquecerse en los principales elementos que lo componían, en especial As, Cu y Zn.
- Debido a que la solución ácida ferrocuprífera contenía una concentración considerable de elementos potencialmente tóxicos, su interacción con los suelos y sedimentos del área pudo generar un enriquecimiento a niveles que pueden representar un peligro para la salud de las comunidades aledañas.

3. OBJETIVOS.

3.1 OBJETIVO GENERAL

- Determinar si existe la presencia de contaminación residual asociada al derrame de solución ácida ferrocuprífera de agosto del 2014 en los suelos y sedimentos de la Cuenca del Río Sonora y valorar el riesgo potencial ambiental y a la salud humana asociado a éstos, después de las estrategias de remediación aplicadas en la zona.

3.2 OBJETIVOS PARTICULARES

- Identificar los parámetros necesarios para el seguimiento de la contaminación residual presente en los suelos y sedimentos de la Cuenca del Río Sonora causada por el derrame la solución ácida ferrocuprífera.
- Caracterizar los contaminantes en suelos y sedimentos y compararlos con los valores de fondo de la cuenca.
- Valorar el riesgo potencial ambiental y a la salud humana de los contaminantes residuales retenidos en los suelos y sedimentos después de las estrategias de remediación aplicadas.

4. SITIO DE ESTUDIO

La zona de estudio comprende la parte norte del área de influencia del derrame de solución ácida ferrocuprífera, ubicada en la Cuenca del Río Sonora (Figura 2), cubre íntegramente una superficie total de unos 12 615 km² y abarca parcialmente los municipios de Cananea, Arizpe, San Felipe de Jesús, Aconchi, Banamichi, Huépac, Baviácora, Ures y Hermosillo. (CONAGUA, 2009).



Figura 2 Mapa de ubicación de la Cuenca del Río Sonora (SEMARNAT, 2015)

que se forman en el flanco oriental de la Sierra del Manzanal y los del flanco occidental de la Sierra de los Ajos (CONAGUA, 2009). En cuanto a su dirección, en su inicio, tiene un rumbo general al sureste con deflexiones al suroeste y recibe su primer afluente importante por la margen derecha, que es el Río Bacanuchi (9Dd), el cual recibe el aporte del arroyo Tinajas, que recibió el derrame de la solución ácida ferrocuprífera. Tanto hacia el arroyo Tinajas como hacia el río Bacanuchi drenan tributarios que descienden de las partes altas que se encuentra en lo flancos este y oeste.

El Río Bacanuchi tiene su origen en el parteaguas con el Río Bacoachi y su nacimiento se encuentra en las cercanías de Cananea, como producto del flanco occidental de la Sierra del Manzanal, porción oriental de la Sierra Papigochic y parte de la Sierra de Cananera; mantiene un rumbo NW-SE hasta el rancho Santa Elena, donde cambia a N-S hasta su desembocadura, con el Río Sonora, lo cual ocurre al norte del poblado de Arizpe. El drenaje es de tipo detrítico subparalelo y los almacenamientos de agua superficial son mínimos (CONAGUA, 2011).

Después de esta confluencia con el Río Bacanuchi, el Río Sonora toma una dirección al sur y cruza por las poblaciones de Sinoquipe, Banámichi, Huépac, Aconchi, Baviácora; al sur de Mazocahui presenta una deflexión importante al suroeste. A lo largo de este recorrido el Río Sonora recibe numerosos tributarios que descienden de las partes altas que se encuentra en lo flancos este y oeste. En la parte alta- de la cuenca media (Sinoquipe), el Río Sonora pasa por afloramientos de rocas fuertemente oxidadas de coloración rojiza que es típica de la presencia de óxidos de hierro. Así mismo, a la altura de Aconchi drenan al Río Sonora aguas provenientes de manantiales termales.

Antes de cruzar la localidad de Ures confluyen por ambas márgenes los Arroyos Suribiate y La Salada. Posteriormente, aguas abajo se une por la margen izquierda el Arroyo de San Francisco. Sigue su rumbo general hacia el oriente aguas abajo de esta confluencia se encuentra la estación hidrométrica “El Orégano”. (CONAGUA, 2009).

Finalmente, la corriente de agua del Río Sonora llega a la presa El Molinito, en donde también drenan las corrientes de agua provenientes de la subcuenca 9Dj (Arroyo La Junta) localizada hacia el este de la misma, que no tienen relación con el drenaje del río Sonora como se observa en la Figura 3.

La transmisividad hidráulica en la cuenca del Río Sonora varía entre 0.001 y 0.084 m²/s. Ya se ha estimado que el balance hidrológico superficial de la Cuenca del Río Sonora es el siguiente: el volumen de precipitación es de 1 839 Mm³/a, el de evapotranspiración de 1631 Mm³/a, el de escurrimiento directo de 20 Mm³/a y el de infiltración o recarga natural, obtenido a partir de los anteriores, de 188 Mm³/a (Vega-Granillo *et al*, 2011).

4.2 HIDROGEOQUÍMICA

4.2.1 Agua superficial

En cuanto a los datos geoquímicos de agua superficial, se tiene un registro de su calidad a lo largo de la cuenca, mediante el monitoreo de 35 sitios (Figura 4), realizado diariamente desde el 18 de agosto del 2014 hasta el 30 de septiembre del 2014, y quincenalmente desde octubre del 2014 hasta diciembre del 2015 por los Laboratorios ABC (Laboratorios ABC, 2014).

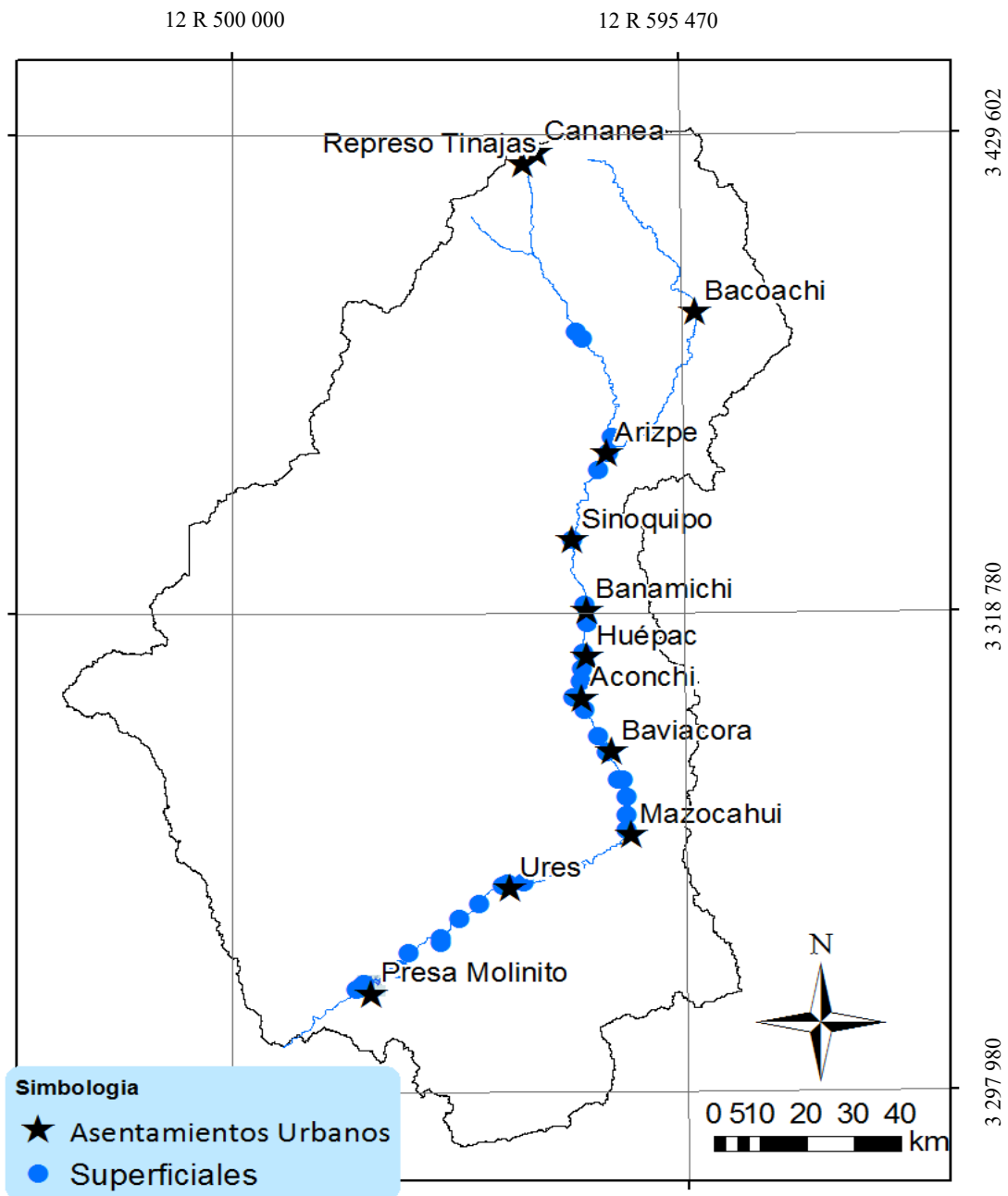


Figura 4 Ubicación de los sitios de muestreo de aguas superficiales en la cuenca del Río Sonora (Instituto de Geología, 2016)

Los valores de pH registrados en días posteriores al evento, indican que solamente en los primeros días después del derrame (semana del 09 al 14 de agosto), se registraron valores de pH ácidos ($\text{pH} = 2.6 - 3.7$) entre Sinoquipe y Aconchi (Figura 5), sin embargo, en la parte alta de la cuenca (Tinajas-Arizpe) y en la parte baja (Baviácora - El Molinito) se registraron valores de pH neutros y ligeramente básicos ($\text{pH} = 5.9$ y 8.4) (Laboratorios ABC, 2014).

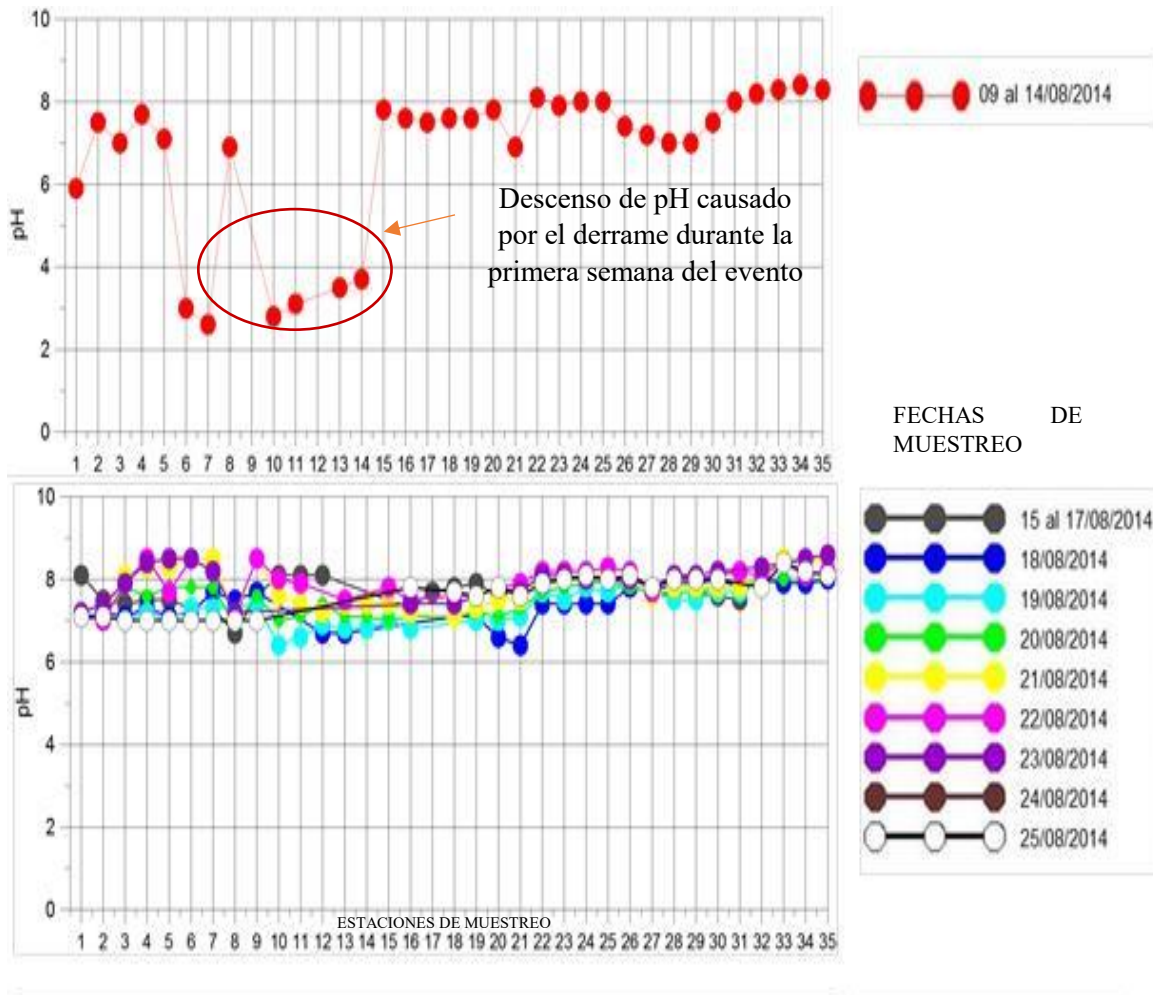


Figura 5 Variación del pH en las aguas superficiales de la cuenca del Río Sonora en las estaciones de muestreo (Gutiérrez-Ruiz & Martín-Romero, 2015)

En cuanto a la concentración de los elementos asociados al derrame, se colectaron los valores de fondo antes del evento, para lo cual se seleccionaron fuentes de investigaciones recientes, una realizada por el Instituto Tecnológico de Sonora (ITSON, 2005) y otra realizada por la Universidad de Sonora, (Burgos Flores, 2001), los cuales se contrastaron con los límites permisibles establecidos en la normatividad vigente como se observa en la Tabla 5.

Tabla 5 Valores de fondo para aguas superficiales antes del evento de derrame y valores de referencia para agua potable

Elemento	Valor de fondo (Burgos Flores, 2001) (mg/L)	Valor de fondo (ITSON, 2005) (mg/L)	Límites permisibles ¹¹ (mg/L)
Al	ND	ND	0.2
As	ND	ND	0.025
Ba	ND	ND	0.7
Cd	0.01	ND	0.005
Cr	ND	ND	0.05
Cu	2.77	22.74	2
Fe	36.1	235	0.3
Mn	22.9	5.88	0.15
Ni	ND	0.29	0.007
Pb	1.55	ND	0.025
Sb	ND	ND	0.002
Zn	0.58	9.519	5
SO ₄ ²⁻	268.6	ND	400

Según los datos obtenidos de la concentración de los elementos asociados al derrame en las aguas superficiales de la cuenca, en los informes expedidos por Laboratorios ABC se asegura que el contenido de metales solubles en las aguas superficiales es congruente con la geología superficial de la zona, la cual está compuesta principalmente por aluminosilicatos férricos que son arrastrados por las aguas de lluvia y no representa un riesgo mayor para la salud humana, comparado con los límites máximos permisibles (LMP) de la NOM-127-SSA1-1994, sin embargo, la concentración total de algunos de estos elementos (Al, Fe, Mn) es mayor, debido al transporte de sedimentos en la coloides que aportan turbidez a las aguas. (Laboratorios ABC, 2014). Por otra parte, según el análisis realizado por el Instituto de Geología de 1971 muestras de aguas superficiales, se encontró que el Al supera la norma 65.3 % de las muestras, el Fe en 53.8 % y el Mn, en 37.6 %, (Instituto de Geología, 2016), lo cual confirma lo expuesto en los informes de los Laboratorios ABC (Laboratorios ABC, 2014).

Según se observa en los valores de fondo obtenidos en 2001 y 2005, elementos como el Cu, Ni y Zn también se encuentran por encima de los LMP de manera natural y su alta concentración no guarda relación con el derrame.

4.2.2 Agua subterránea

En cuanto a las aguas subterráneas, la configuración de sólidos totales disueltos (STD) en la subcuenca de Bacanuchi (9Dd), se ha registrado que varía de 678-1 299 mg/L , en cuanto a su conductividad eléctrica se clasifica como dulce con valores que varían de 370-1 640 μ S/cm (CONAGUA, 2011), mientras que en la zona más alta de la subcuenca (9Db) muestra valores de STD que pueden variar entre 350 y 660 mg/L, encontrándose las más bajas en la cabecera de

¹¹ Los límites permisibles fueron tomados de la norma mexicana para agua potable modificación a la norma oficial mexicana NOM-127-SSA1-1994 (SSA, 2000), excepto para Ni y Sb, los cuales fueron tomados de las recomendaciones dadas por la Organización Mundial de la Salud (WHO, por sus siglas en inglés) (WHO, 2008)

la subcuenca cercana a Banámichi e incrementándose gradualmente en el sentido del río, hasta el Cahui, donde se tienen los valores más altos, por otra parte, en la región intermedia donde se localizan los valles de Ures y Topahue la concentración de STD, varía de 400-700 mg/L. Como regla general, los STD aumentan desde la cabecera de los valles hasta la salida de los mismos, excepto donde confluyen arroyos importantes (CONAGUA, 2009).

En cuanto a la presencia de iones mayoritarios en la cuenca, el sulfato (SO_4^{2-}) tiene una distribución semejante a la de STD, las menores concentraciones se encuentran en la parte alta entre Sinoquipe y Banámichi, en concentraciones de 50-90 mg/L, conforme el agua circula por el río se incrementa el contenido de sulfatos hasta del orden de 200-250 mg/L en la porción baja del río, únicamente se observan concentraciones altas de sulfatos en las cercanías de Baviácora; el bicarbonato varía de menos de 250-500 mg/L, las menores concentraciones se localizan en la parte alta de la cuenca, y las mayores de Baviácora a Mazocahui, lo cual indica que la zona de mayor precipitación pluvial se encuentra entre las poblaciones antes mencionadas; el calcio varía de 60-250 mg/L, las concentraciones menores se localizan en la parte alta de la cuenca y las mayores cerca de Baviácora; en cuanto a la distribución de sodio, en esta cuenca es de 50-70 mg/L; únicamente una noria en Huépac presenta contenidos del orden de 150 mg/L, En general, su distribución es muy homogénea en toda la cuenca (CONAGUA, 2011).

De acuerdo con la clasificación de Piper, la familia de agua predominante es la bicarbonatada sódica, que representa agua de reciente infiltración que ha circulado a través de rocas volcánicas principalmente (CONAGUA, 2011).

En cuanto a la presencia de los elementos asociados al derrame de la solución ácida ferrocuprífera en el agua subterránea de la Cuenca del Río Sonora, se han reportado valores para la zona, antes del derrame, en un estudio realizado por la Universidad de Sonora (UNISON) (Tabla 6), los cuales pueden ser utilizados como valores basales (fondo). En ellos, se observa, que a lo largo de la cuenca, las concentraciones de fondo de Fe y Mn superan los límites establecidos para agua potable en la NOM-127, de igual manera hacia el sur de la cuenca, es posible observar que la concentración de algunos elementos potencialmente tóxicos como As, Ba y Cd superan los LMP establecidos en la normatividad, lo cual puede indicar la presencia de minerales en el acuífero que propicien el enriquecimiento en estos elementos o la presencia de fuentes antropogénicas alternas de contaminación.

Tabla 6 Valores de fondo en aguas subterráneas de los elementos asociados al derrame en la Cuenca del Río Sonora

Elemento	Río Bacanuchi		Río Sonora-Arizpe		Río Sonora-Ures-Topahue		Río Sonora-Banamichi		Arroyo La Junta		LMP NOM 127
	n = 13		n = 23		n = 20		n = 24		n = 10		
	Mínimo (mg/L)	Máximo (mg/L)	Mínimo (mg/L)	Máximo (mg/L)	Mínimo (mg/L)	Máximo (mg/L)	Mínimo (mg/L)	Máximo (mg/L)	Mínimo (mg/L)	Máximo (mg/L)	
As	ND	0.009	ND	0.006	ND	0.025	ND	0.021	ND	0.061	0.025
Ba	0.008	0.222	0.009	0.422	0.043	1.87	0.016	0.143	0.022	0.823	0.7
Cd	ND	0.024	ND	0.007	0.007	0.009	0.006	0.009	ND	0.009	0.005
Cr	ND	0.005	ND	0.004	ND	0.049	ND	ND	ND	ND	0.05
Cu	0.006	0.941	0.006	0.106	0.019	0.073	0.012	0.038	0.021	0.033	2
Fe	ND	1.29	0.013	17.6	0.012	43.9	ND	3.25	0.011	1.95	0.3
Pb	ND	ND	ND	ND	ND	0.01	ND	ND	ND	ND	0.01
Mn	ND	4.97	ND	1.4	ND	0.994	ND	0.159	ND	0.117	0.15
Ni	ND	0.342	ND	0.005	ND	0.027	ND	ND	ND	0.004	0.02
Zn	0.004	2	0.005	0.621	0.009	0.159	0.005	0.214	ND	0.174	5
pH	6	8.5	6.9	8.5	7.1	9.2	6.8	9.2	7.2	10	6.5 - 8.5

(Universidad de Sonora, 2005 en Gutierrez-Ruiz & Martín-Romero, 2015)

Por otra parte, los registros de aguas subterráneas, para el seguimiento del evento proporcionados por los laboratorios ABC, indican que la mayor parte de los elementos potencialmente tóxicos normados en la NOM-127-SSA1-1994 se encuentran por debajo de los LMP, sin embargo, algunos como el Al, Fe, Mn y Hg sobrepasan los LMP establecidos en la NOM-127-SSA1-1994, pero no presentan patrones coherentes en la concentración de estos elementos con el evento de contaminación, lo que puede ser explicado mediante la variación en la concentración de los valores de fondo previos al evento expuestos en la Tabla 6.

4.3 CLIMA

En cuanto al clima del área de estudio, cabe destacar que se encuentra ubicada en la provincia hidrogeológica de la Sierra Madre Occidental del estado de Sonora, la cual recibe los volúmenes de precipitación más altos y las tasas de evaporación más bajas, sin embargo, el volumen de evaporación es 4 veces mayor que el de precipitación (450 mm y 1 900 mm, respectivamente), además, debido a la baja permeabilidad de las rocas que afloran a lo largo de los cauces y al poco espesor de los acuíferos de la región, gran parte escurre hacia las partes bajas, las transmisividades hidráulicas varían de 0.0011574-0.11574 m²/s, conductividades hidráulicas de 0.00011574-0.00578 m/s, láminas de recarga de 10-100 mm/a y producción de pozo de 5-50 L/s (Vega-Granillo *et al*, 2011).

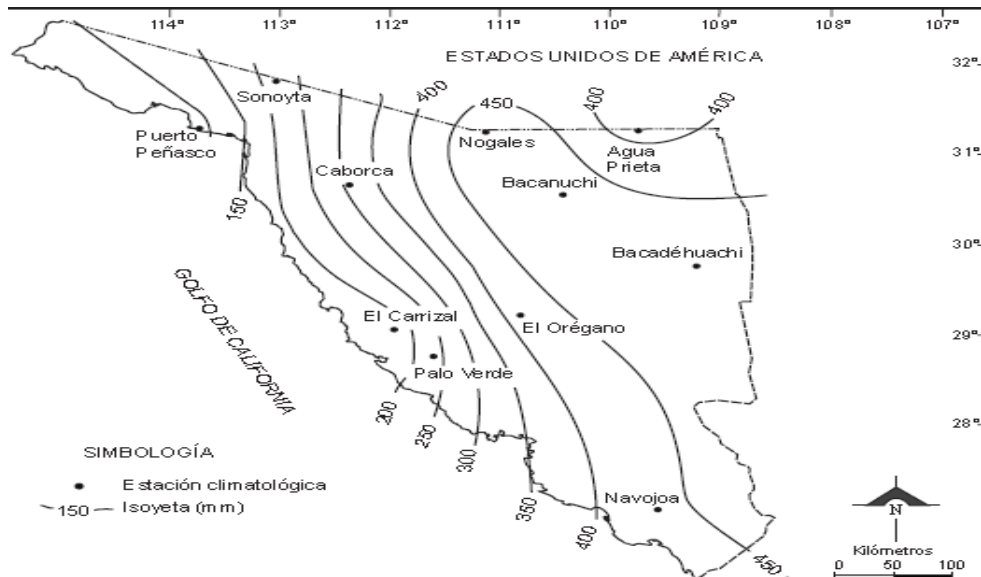


Figura 6 Precipitación promedio anual en el estado de Sonora (Vega-Granillo *et al*, 2011)

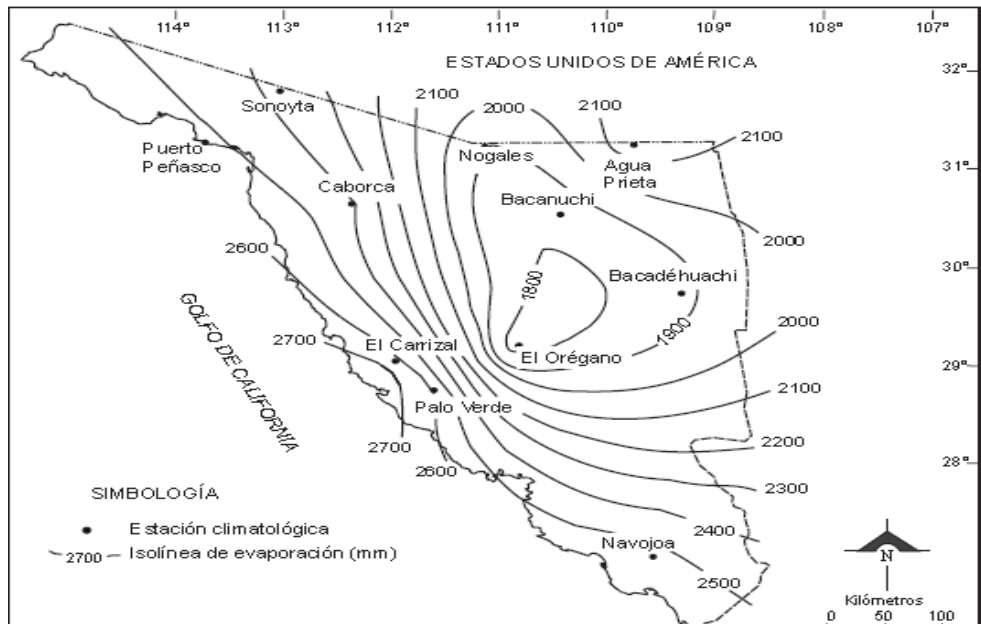


Figura 7 Evaporación promedio anual en el estado de Sonora (Vega-Granillo *et al*, 2011)

En el área norte, el clima prevaleciente en la región es BS1 kw, que corresponde a clima semidesértico templado con lluvias en verano. Se caracteriza porque su temperatura media anual es de 12 a 18 °C, precipitación total anual entre 400 y 600 mm (Figura 6), verano cálido y porcentaje de lluvia invernal mayor a 10.2. (CONAGUA, 2011).

De acuerdo con el análisis de los datos climatológicos de las estaciones localizadas a lo largo de las cuatro sub-cuencas, que pertenecen a la Cuenca del Río Sonora, la precipitación anual varía entre 513.9 y 338.2 mm, para un periodo de 32 años (1982 – 2013). De acuerdo a los datos mensuales del Servicio Meteorológico Nacional (SMN), los valores más altos de lluvia se registran en los meses de julio (125 – 145 mm) y agosto (102 – 110 mm). En el mes de septiembre, las precipitaciones disminuyen hasta valores entre 45 y 55 mm.

En cuanto a las precipitaciones, es necesario recalcar que en el año 2014, se registraron valores anómalos de precipitaciones como se observa en la Figura 8, ya que en el mes de septiembre de 2014 se presentaron dos eventos ciclónicos, el Huracán Norberto y el Huracán Odile, que produjeron lluvias extraordinarias como se observa en la Figura 8, por lo cual, debido a que el derrame de la solución ácida ferrocuprífera ocurrió el 06 de agosto de 2014 pudo existir una dispersión y dilución de los metales asociados a este derrame (Instituto de Geología, 2016).

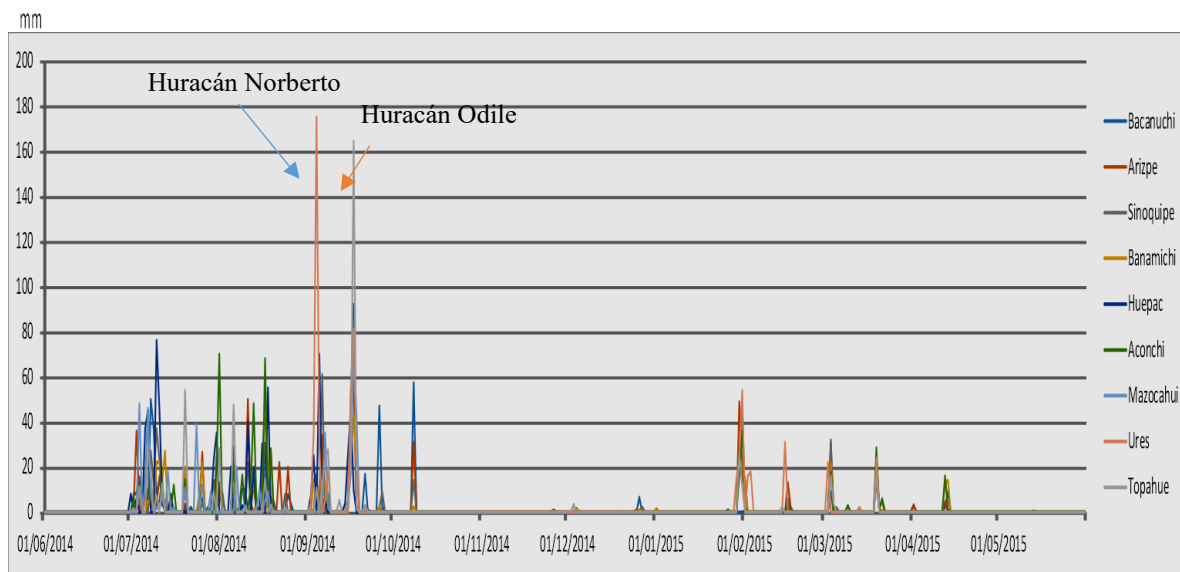


Figura 8 Gráfico de precipitación anual pluvial 2014-2015 en la cuenca del Río Sonora (Instituto de Geología, 2016)

4.4 GEOLOGÍA

En el área de la Cuenca del Río Sonora afloran rocas ígneas, sedimentarias y metamórficas, que abarcan en edad desde el Paleozoico hasta el Reciente. Las más antiguas son correspondientes al Paleozoico y son identificadas como cuarcitas y calcarenitas con cierto grado de metamorfismo, esquistos y gneises intrusionados por granodioritas y secuencias detrítico-carbonatadas; en la Sierra los Ajos se reportan rocas sedimentarias clásticas que afloran en toda la cuenca, conformadas por conglomerados polimícticos como se aprecia en la Figura 9, y se reportan secuencias de calizas arcillosas dolomitizadas con lentes arenosos y pedernal del cámbrico y se reportan afloramientos de calizas y areniscas del Paleozoico Inferior, que afloran en los poblados: sureste de San José de Baviácora, oeste de Ures, noroeste de San Miguel Horcasitas, suroeste y sureste de La Junta, sureste de Rancho Viejo y sureste del Molino de Camou (CONAGUA, 2011).

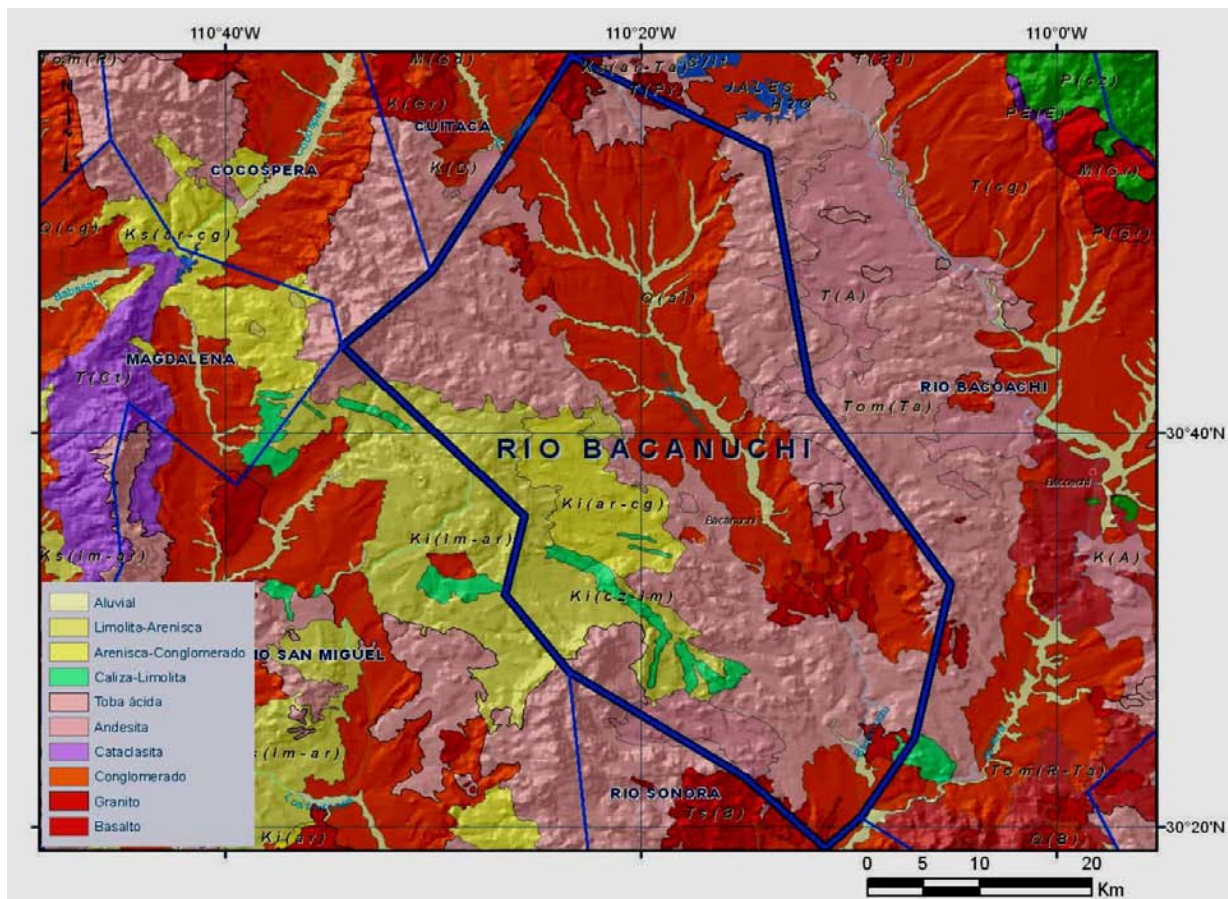


Figura 9 Mapa geológico de la subcuenca del Río Bacanuchi, receptor primario del derrame de solución ácida ferrocuprífera y principal tributario del Río Sonora. (CONAGUA, 2011)

También afloran rocas mesozoicas constituidas por secuencias calizas, areniscas y lutitas, rocas intrusivas granodioríticas y graníticas, así como rocas volcánicas riolíticas, andesíticas y tobas ácidas. El Paleógeno y Neógeno están representados por rocas intrusivas graníticas y granodioríticas, rocas volcánicas andesíticas e ignimbríticas, así como rocas sedimentarias conglomeráticas de la Formación Baucarit. Durante el Cretácico Superior al Paleógeno, la zona

afectada por una profunda actividad magmática, representada por rocas ígneas de composición granítica, que se separaron dos grandes cuerpos: uno compuesto por granito con textura hipidiomórfica, holocristalina con cuarzo, microclina y ortoclasa, que aflora al oeste de Aconchi, el otro de composición granítica (granitos, granodioritas y dioritas) aflora en Rancho Nuevo, Mazocahui, Baviácora y suroeste de Aconchi (CONAGUA, 2011).

De igual manera, en la zona de Arizpe, se encuentra intercalados flujos máficos, subordinados a tobas y rocas clásticas e ignimbríticas, las cuales son asignadas como el conglomerado de Arizpe, en esta sección se encuentra la Formación Bacaurit compuesta de los siguientes miembros: La cieneguita, el Basalto Toro Muerto, el conglomerado de Arizpe con los miembros basálticos de Tierras Prietas y agua Caliente, el miembro Bamori y la Brecha Catalán, datando la formación de la cuenca entre 25-23.5 Ma (Gonzalez-León *et al.*, 2010) como se muestra en la Figura 10.

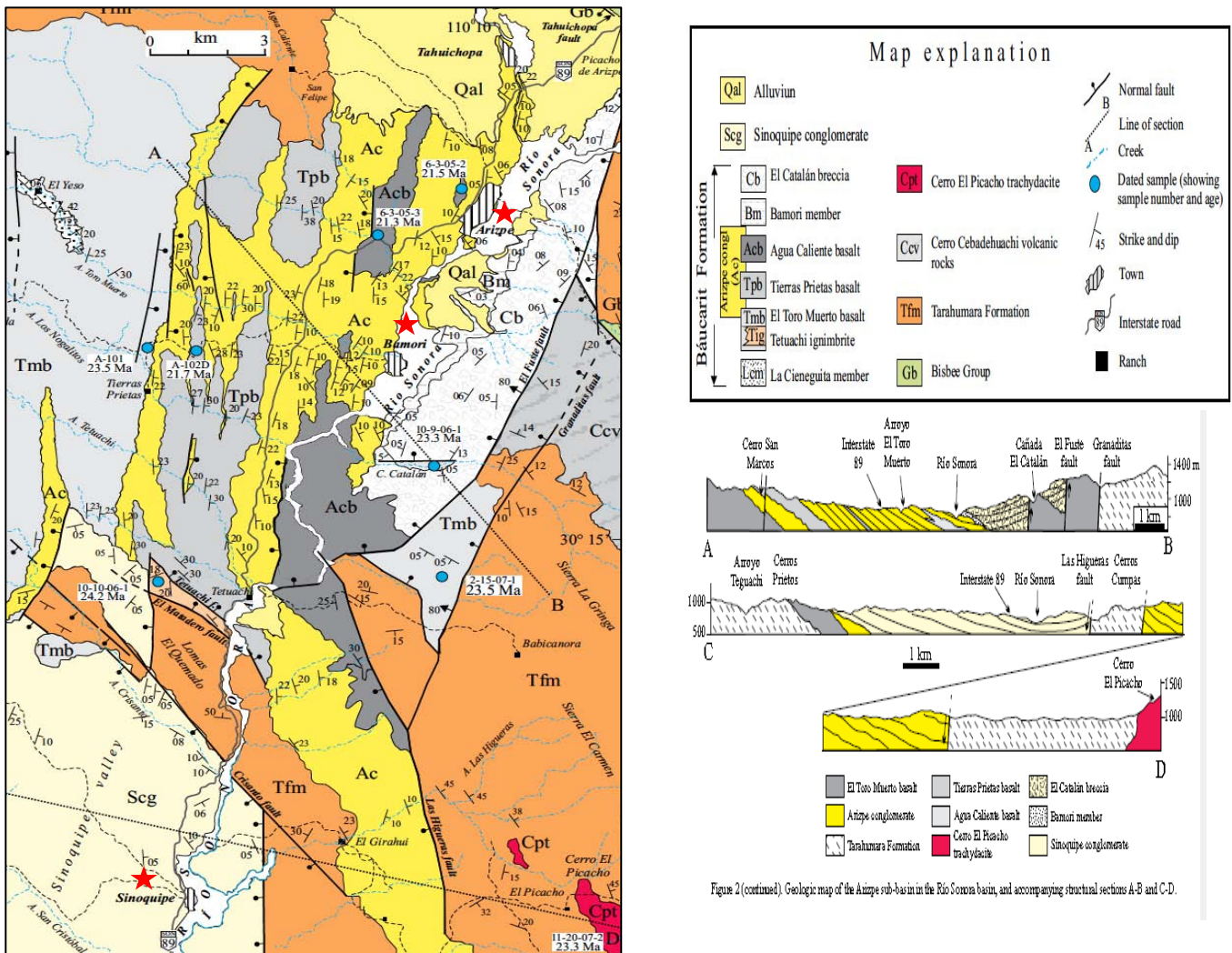


Figura 10 Mapa geológico de Arizpe, sitio ubicado en el sur de la Cuenca del Río Sonora (González-León *et al.*, 2010)

Hacia el sur, en la zona de Baviácora existe una importante proporción de rocas intrusivas que fueron identificados del Cretácico tardío, que consisten desde el más antiguo hasta el más joven, en dos batolitos graníticos de grandes dimensiones, uno llamado “Batolito El Jaralito” que cubre un área de 750 km² y se extiende hacia el sureste en donde existe la ocurrencia de depósitos tipo skarn que contienen depósitos importantes de tungsteno y sulfuros de zinc, plata, plomo y hierro, el otro tiene el nombre de “Batolito granítico de Aconchi”, el cual es menor que el anterior con un área de 200 km², ambas intrusiones han sido asociadas con alteraciones hidrotermales relacionadas a vetas de Ag, Pb y Zn (Pérez-Segura & Jacques-Ayala, 1991), por otra parte también se reporta la existencia de una intrusión de riolita porfídica con fenocristales de cuarzo con alteración argílica, pequeños diques y cuerpos intrusivos de pegmatitas y granito de muscovita y, por último, un cuerpo intrusivo de composición andesíticas, que incluye un gran número de diques de la misma composición, además se reporta la existencia de los siguientes tipos de yacimientos: Vetas, encajonadas en las rocas del batolito; depósitos de contacto, asociados a colgantes en las rocas del batolito e incluyen mineralización de Tungsteno y de Hierro; y pegmatitas asociadas a granitos de muscovita (Roldán-Quintana, 1989).

En cuanto a la parte norte, en Cananea, cabe destacar la existencia de uno de los depósitos tipo pórfido más grandes del país, con una buena ley de Cu (0.42 %)-Mo (0.008 %)-Zn, la cual guarda una estrecha relación en tiempo y espacio con intrusiones laramídicas cuyas edades varían entre 80 y 40 Ma. Estos depósitos incluyen grandes áreas (centenares de km²) de alteración hidrotermal (potásica, fílica, propilítica y argílica), estando relacionados, en la mayoría de los casos, con cuerpos subvolcánicos o hipabisales que varían en composición desde mozonita a cuarzo-diorita y se presentan zonas de oxidación que alcanzan más de 400 m de espesor con su correspondiente horizonte de enriquecimiento supergénico más o menos de igual espesor, extendiéndose por más de 1 km. Además, en el estado de Sonora se encuentran alrededor de 24 localidades de pórfidos de cobre, en donde la mineralización se encuentra principalmente en forma de stockwork o en forma diseminada, en rocas volcánicas prelaramídicas o comagmáticas y aun dentro de los mismos cuerpos intrusivos subvolcánicos. Sin embargo, existen concentraciones significativas de molibdeno, plata, oro, tungsteno y zinc con cobre como metal dominante (Ochoa Landín *et al.*, 2011).

4.5 GEOQUÍMICA

4.5.1 ROCAS

La Cuenca del Río Sonora empezó a formarse hace ~20 millones de años. Según los registros de las rocas que rodean la cuenca se caracterizan por las elevadas concentraciones de elemento mayores como aluminio (82 733 mg/kg – 91 849 mg/kg), hierro (59 640 mg/kg – 68 460 mg/kg) y manganeso (789.8 mg/kg - 1364.2 mg/kg). Así mismo, se caracterizan por contener concentraciones máximas (mg/kg) de hasta 1123, 197, 107, 11, 107, 38, 13, 0.2, 0.5, 0.21 y 53 de bario (Ba), vanadio (V), cobre (Cu), plomo (Pb), zinc (Zn), níquel (Ni), arsénico (As), cadmio (Cd), antimonio (Sb), mercurio (Hg) y cromo (Cr), respectivamente (Gonzalez-León *et al.*, 2010).

4.5.2 SUELOS Y SEDIMENTOS

El análisis de aproximadamente 3 625 muestras de sedimentos, colectadas por el Servicio Geológico Mexicano entre 1995 y 2000, indica que las concentraciones naturales de los elementos de interés asociados al derrame, en los sedimentos de la Cuenca del Río Sonora y zonas adyacentes, son relativamente altas y que varían ampliamente como se muestra en la Tabla 7.

A partir de los valores de tendencia central (promedio), las concentraciones totales de los elementos de interés en los sedimentos de la Cuenca del Río Sonora y zonas cercanas disminuyen en el siguiente orden: Fe > Al > Mn > Zn > Cr ~ Cu > Pb > As ~ Ni > Sb > Cd (Tabla 7); el cual difiere del orden registrado para los elementos traza en la solución ácida ferrocuprífera que se derramó a la Cuenca del Río Sonora, donde se observó que las concentraciones descienden en el siguiente orden: Fe > Al > Cu > Mn > Zn > As > Ni > Cd > Pb > Cr > Ba ~ Hg ~ Sb (Tabla 1).

Tabla 7 Estadística descriptiva de las concentraciones de los metales de interés en los sedimentos de arroyo de la Cuenca del Río Sonora y zonas aledañas obtenidas a partir de los datos del SGM (n = 3 625 muestras)

Elemento	Concentración (mg/kg)		
	Promedio	Mínimo	Máximo
Fe	36 476	8 900	183 300
Al	24 149	2 600	65 800
Mn	661.7	46.0	5 319
Ba	216.2	24.0	1 436.0
Zn	95.7	13.0	3 502.0
Cr	59.5	1.0	547.0
Cu	54.0	1.0	6 471.0
Pb	47.7	2.0	17 612.0
As	18.4	0.3	2 092.0
Ni	14.8	0.9	838.0
Sb	2.97	0.20	221.0
Cd	0.88	0.04	61.6

(SGM, 1999 y 2006).

La tabla anterior muestra la distribución de los elementos asociados al derrame de la solución ferrocuprífera en la Cuenca del Río Sonora, en los sedimentos de arroyo, varía según la parte de la cuenca, lo que está determinado por la litología que cambia desde la parte alta (norte) hasta la parte baja (sur); lo que permite concluir que la zona de estudio se debe dividir en partes; y que cada una de estas partes debe tener sus propios valores de fondo; y no asumir un único valor de fondo para toda la Cuenca del Río Sonora.

Por otra parte, según informes de CONABIO en conjunción con el LABQA- UNAM, los valores de fondo de As para los suelos en Sonora sobrepasan los límites establecidos de elementos potencialmente tóxicos en suelos de uso industrial 359 mg/kg, lo cual indica que la zona se caracteriza por altas concentraciones de algunos elementos de manera natural (Gutiérrez-Ruiz *et al.*, 2009).

5. METODOLOGÍA

5.1 Muestreo

Para llevar a cabo este estudio se colectaron 3 grupos de muestras:

1. Material influenciado por el derrame (“material 1”, inicial M): Representan los valores de referencia de suelos y sedimentos certeramente contaminados por el derrame e incluyen suelos y sedimentos afectados, neutralizados con cal y confinados en el predio de la empresa BVC.

Para lo cual, se colectaron 2 subgrupos de muestras:

*El primer subgrupo, designado “MST”, está conformado por una muestra compuesta de los sedimentos del fondo del represo Tinaja I, que contenía la solución ácida ferrocuprífera y representa aquellos materiales influenciados fuertemente por el derrame, como control positivo de contaminación asociada al derrame.

*El segundo subgrupo, designado “MRZ”, se encuentra conformado por muestras compuestas del material que fue afectado por el derrame, remediado, recolectado y depositado en el predio de BVC, para lo cual, se realizó un muestreo de 30 puntos distribuidos en 3 zonas dentro del sitio de confinamiento, obteniéndose 30 muestras simples, a partir de las cuales se pesaron cantidades equivalentes y se prepararon 3 muestras compuestas. (MRZ1=material remediado zona 1, MRZ2= material remediado zona 2, MRZ3= material remediado zona 3).

2. Materiales sin influencia del derrame (“material 2”, inicial F): Representan los valores de referencia de suelos y sedimentos no contaminados por el derrame (valores de fondo) colectados fuera de la zona de influencia del derrame. Estos puntos de muestreo fueron distribuidos a lo largo de la cuenca, cercanos al área donde se colectaron los materiales de prueba.

Para establecer los valores de fondo del área de estudio, se colectaron un total de 18 muestras simples de suelos y sedimentos sin influencia del derrame de solución ferrocuprífera. Para lo cual se tomaron muestras superficiales (0-25 cm) de sedimentos por el método de tresbolillo en los márgenes y parte central de los cauces de arroyos tributarios y muestras de suelo en el área cercana al arroyo seleccionado con en el mismo método de muestreo.

La distribución de los puntos de muestreo de los fondos se llevó a cabo procurando que estos valores se encontraran lo más cercano posible a las muestras de materiales de prueba para cada zona de muestreo, buscando que existieran barreras físicas que impidieran un posible contacto con la solución ácida ferrocuprífera (distantes de zona de influencia, en lugares con una pendiente mayor, terrazas altas fuera del cauce, compartiendo factores formadores de suelo y geología).

3. Materiales de prueba dentro de la zona de influencia del derrame (“material 3”): Son suelos y sedimentos colectados dentro de la zona de influencia del derrame en las distintas zonas de muestreo, que tienen como finalidad para valorar la contaminación residual.

Para este grupo de muestras, se muestrearon suelos y sedimentos dentro del área de influencia del derrame de solución ferrocuprífera, a fin de valorar la contaminación residual. Las muestras de sedimentos fueron colectadas en los márgenes y en la parte central de los cauces afectados, en las siguientes profundidades: 0-5 cm, 5-25 cm y de 25-50 cm, debido a que en los perfiles muestreados no se encontraron diferencias evidentes en las características de las muestras, se prepararon muestras compuestas pesando cantidades equivalentes de cada una de las 3 muestras tomadas dentro de los cauces a las diferentes profundidades. De igual manera, se realizó un muestreo de suelos ubicados a 10 m de los márgenes de los cauces afectados en el mismo sitio en el que se tomaron las muestras de sedimento, obteniéndose finalmente 23 muestras compuestas de suelos y sedimentos dentro de la zona de influencia del derrame. Éstas corresponden a los suelos y sedimentos que pueden contener la contaminación residual después de las acciones de remediación mitigación aplicadas después del derrame.

Tanto para el caso de los materiales de prueba dentro de la zona de influencia como aquellos sin influencia del derrame, la zona de estudio se limitó a un área de aproximadamente 250 km de largo a partir del origen del derrame y se dividió en 3 zonas, la primera, localizada al norte de la cuenca (zona T), comprendida sobre el lecho del arroyo Tinajas hasta su intersección con el río Bacanuchi, la segunda o central (Zona B), sobre el Río Bacanuchi hasta su intersección con el río Sonora, y la tercera o sur (zona S) ubicada a partir de la intersección del Río Bacanuchi con el Río Sonora hasta la comunidad de San José de Baviácora.

Las fotografías de algunos de los puntos de muestreo se muestran en el [ANEXO I](#)

A continuación, se presenta la ubicación y la descripción de los puntos de muestreos seleccionados para llevar a cabo esta investigación:

Tabla 8 Ubicación de los puntos de muestreo de materiales influenciados por la solución ácida ferrocuprífera “Material 1”.

Clave	Zona de muestreo	Coordenadas UTM		Descripción
		x	y	
MST	M	12 R 562 460	3 421 922	Sedimento depositado en el fondo del represo Tinajas, sin remediar. Presenta una textura arcillo-limosa y un color anaranjada-amarillento.
MRZ1	M	12 R 571 406	3 424 498	Material recolectado y remediado compuesto de arenas gruesas y finas, textura areno-limosa color rojizo amarillento.
MRZ2	M	12 R 571436	3424557	Material recolectado y remediado compuesto principalmente de arenas gruesas y finas, textura areno limosa, color rojizo amarillento.
MRZ3	M	12 R 571557	3423720	Material remediado compuesto de arenas gruesas y finas, textura areno limosa de color muy amarillento.

Tabla 9 Ubicación de los puntos de muestreo de los materiales sin influencia (valores de fondo) del derrame de solución ácida ferrocuprífera "Material 2".

Clave	Tipo de muestra	Zona de muestreo	Coordenadas UTM		Descripción
			x	y	
FT1	Sedimento	T	12 R 563 886	3 408 491	Sedimentos de arroyo tributario al Arroyo Tinajas, arenas gruesas y finas, con muchos guijarros en superficie, color pardo.
FT2	Sedimento	T	12 R 564 566	3 415 166	Sedimentos de arroyo tributario arenas gruesas y finas, color pardo, ligeramente rojizo.
FT3	Suelo	T	12 R 563 188	3 420 622	Suelos franco limosos, color pardo oscuro a 100 m del Arroyo Tinajas
FT4	Suelo	T	12 R 563 238	3 420 622	Suelos franco limoso, color pardo oscuro a 100 m del Arroyo Tinajas
FT5	Suelo	T	12 R 563 755	3 408 446	Suelo pardo rojizo ubicado a aproximadamente 20 m sobre el cauce del Arroyo Tinajas, sobre una secuencia de Paleosuelos
FT6	Suelo	T	12 R 564 538	3 415 189	Suelo areno limoso, color pardo oscuro, cercano a tributario del Arroyo Tinajas.
FT7	Suelo	T	12 R 563 888	3 408 448	Suelos areno-limosos, color pardo oscuro, cercano a tributario del Arroyo Tinajas
FB1	Sedimento	B	12 R 580 347	3 358 479	Suelos areno-limoso, color pardo oscuro
FB2	Sedimento	B	12 R 580 324	3 358 488	Suelos areno-limosos, color pardo oscuro, ligeramente amarillento
FB3	Sedimento	B	12 R 570 432	3 391 829	Suelo areno-limosos, color pardo claro, presencia de materia orgánica en superficie
FB4	Suelo	B	12 R 580 324	3 358 488	Suelo areno-limosos color pardo, materia orgánica en superficie
FB5	Suelo	B	12 R 570 410	3 391 821	Suelo areno-limosos color pardo, materia orgánica en superficie
FB6*	Suelo	B	12 R 570 624	3 391 901	Sedimento areno-limosos color pardo, muestra tomada sobre la terraza del Río Bacanuchi cerca de un suelo impactado por el derrame
FS1	Sedimento	S	12 R 584389	3 294 025	Sedimento de arenas muy gruesas y pocas finas, color pardo, presencia guijarros en superficie
FS2	Suelo	S	12 R 584 398	3 294 032	Suelo areno limoso pardo oscuro con presencia de materia orgánica, al lado del cauce de arroyo tributario al Sonora.
FS3	Suelo	S	12 R 584 379	3 294 029	Suelo areno limo-arcilloso pardo con presencia de materia orgánica, al lado del cauce de arroyo tributario al Sonora.
FS4	Suelo	S	12 R 584 511	3 293 985	Suelo franco limoso, pardo con alta presencia de materia orgánica, cercano al cauce de arroyo tributario al Sonora.
FS5	Suelo	S	12 R 584 486	3 293 991	Suelo franco limoso, pardo con alta presencia de materia orgánica, cercano al cauce de arroyo tributario al río Sonora.

Tabla 10 Ubicación de los puntos muestreo de las muestras de prueba en la zona de influencia del derrame "Material 3".

Clave	Tipo de muestra	Zona de muestreo	Coordenadas UTM		Descripción
			x	y	
T1	Sedimento	T	12 R 563 135	3 420 622	Sedimentos de arenas gruesas y finas, con muchos guijarros en superficie, color pardo
T2	Sedimento	T	12 R 563 165	3 419 594	Sedimentos de arenas gruesas y finas, color pardo, ligeramente rojizo
T3	Sedimento	T	12 R 563 805	3 416 583	Sedimentos de arenas gruesas y finas, color pardo
T4	Sedimento	T	12 R 563 972	3 415 725	Sedimentos de arenas gruesas y finas, color pardo
T5	Sedimento	T	12 R 563 531	3 410 077	Sedimentos de arenas gruesas y finas, color pardo
T6	Sedimento	T	12 R 563 676	3 404 209	Sedimentos de arenas gruesas y finas, color pardo
T7	Suelo	T	12 R 563 083	3 420 622	Suelos areno-limoso, color pardo oscuro
T8	Suelo	T	12 R 563197	3 419 594	Suelos areno-limoso, color pardo oscuro
T9	Suelo	T	12 R 563 747	3416 583	Suelos areno-limoso, color pardo oscuro, ligeramente amarillento
T10	Suelo	T	12 R 563 974	3 415 723	Suelo areno-limoso, color pardo claro, presencia de materia orgánica en superficie
T11	Suelo	T	12 R 563 542	3 410 074	Suelo areno-limoso color pardo
T12	Suelo	T	12 R 563615	3 404 111	Suelo areno-limoso color pardo
B1	Sedimento	B	12 R 564 242	3 402 312	Sedimento areno-limoso color pardo, presencia guijarros en superficie
B2	Sedimento	B	12 R 572 927	3 384 761	Sedimento areno-limoso color pardo, presencia guijarros en superficie
B3	Sedimento	B	12 R 580396	3 361 336	Sedimento areno-limoso color pardo, presencia guijarros en superficie
B4	Suelo	B	12 R 564 254	3 402 325	Suelo areno-limoso color pardo, presencia de materia orgánica
B5	Suelo	B	12 R 572 861	3 384 703	Suelos franco arenoso color pardo
B6	Suelo	B	12 R 580461	3 361 383	Suelo areno-limoso color pardo
B7*	Suelo	B	12 R 570 624	3 391 901	Suelo areno-limoso, color rojizo amarillento, presencia de materia orgánica con rastros visibles de impacto por el derrame de la solución ácida ferrocuprífera
S1	Sedimento	S	12 R 580938	3 356 529	Sedimento de arenas gruesas y finas color pardo claro
S2	Sedimento	S	12 R 574 520	3 298 737	Sedimento de arenas gruesas y finas de color pardo claro
S3	Suelo	S	12 R 580873	3 356 560	Suelos arenosos color pardo claro
S4	Suelo	S	12 R 574 531	3 298 745	Suelos arenosos color pardo claro

*Las muestras B7 es una muestra con rastros visibles de afectación in situ debido al derrame, mientras que B6 pertenece al suelo no afectado más cercano con una barrera física impuesta por una de las terrazas aluviales del río.

A continuación, se presenta el mapa de la ubicación de los puntos de muestreo:

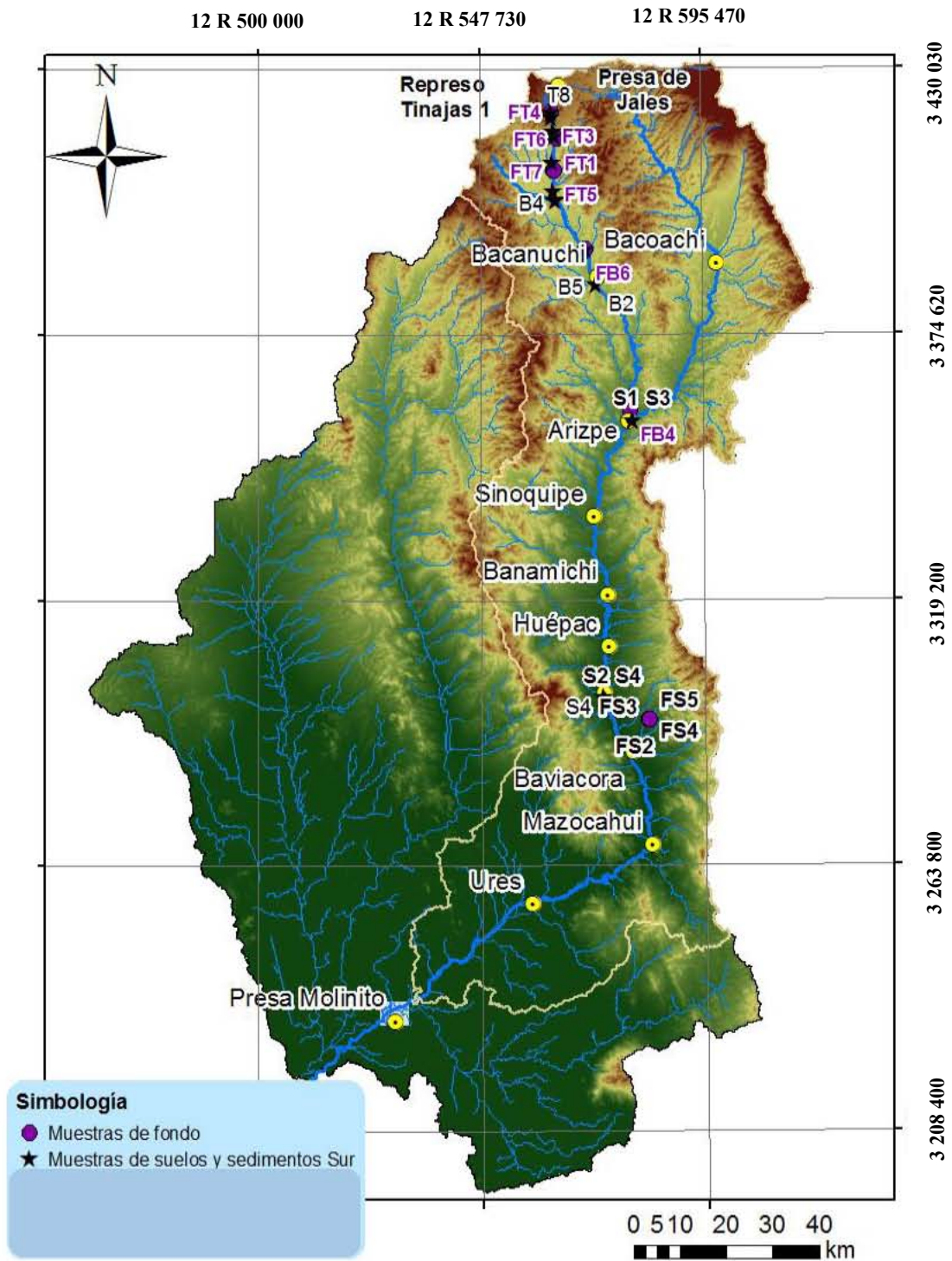


Figura 11 Distribución de los puntos de muestreo de los suelos y sedimentos colectados en la cuenca del Río Sonora

Con letras moradas se encuentran marcadas las muestras de fondo sin influencia del derrame “F” y en negro aquellas colectadas dentro de la zona de influencia del derrame

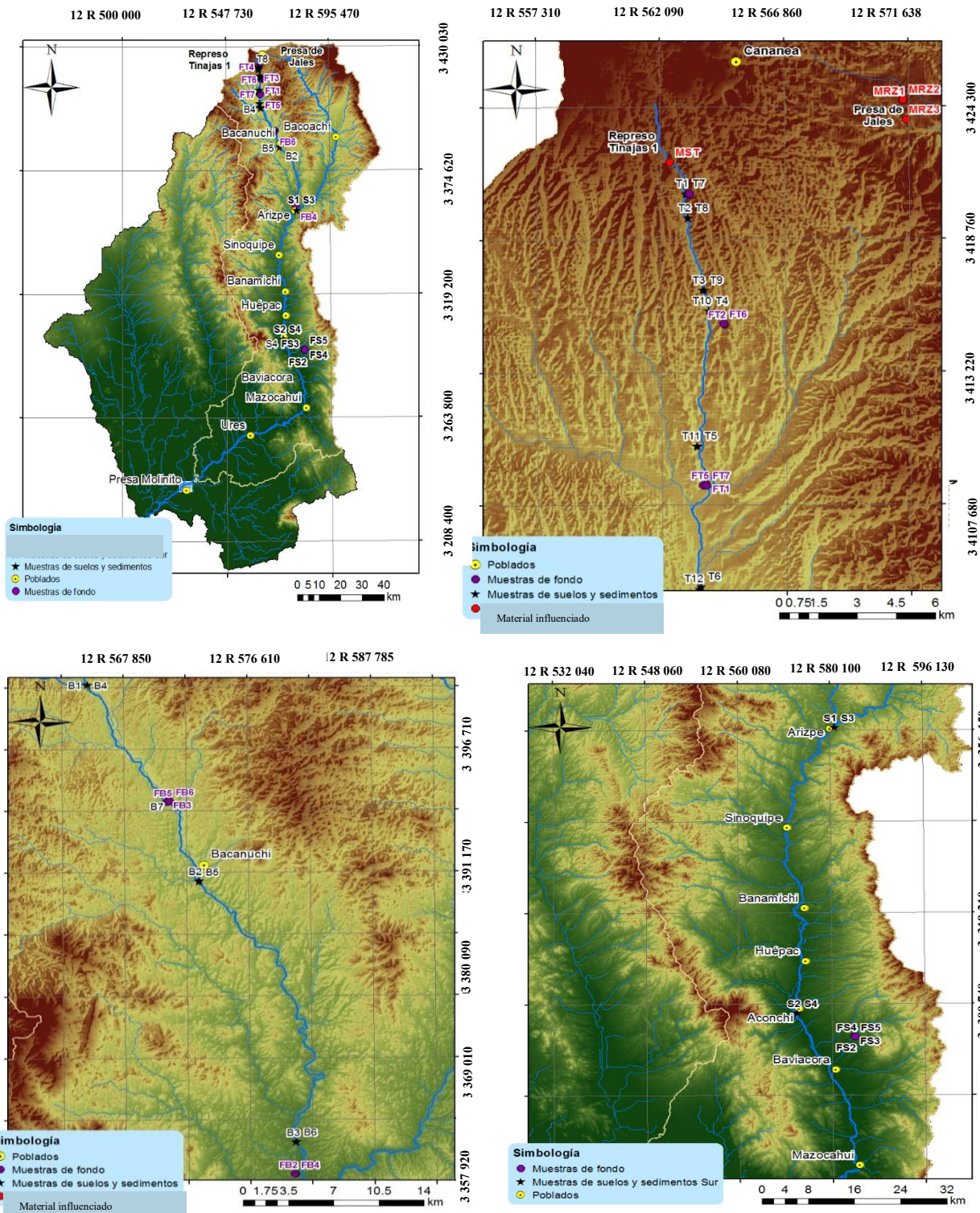


Figura 12 Distribución de los puntos de muestreo de los materiales colectados a lo largo de la cueca del río Sonora en las zonas de muestreo

Arriba a la izquierda se encuentran los puntos de muestreo de suelos y sedimentos. Arriba a la derecha se encuentran los puntos de muestreo de la zona norte (T) junto con los materiales influenciados por el derrame (MST y MR), abajo a la izquierda los de la zona centro (B) y abajo a la derecha los de la zona sur (S)

5.2 ANÁLISIS DE LABORATORIO

5.2.1 Preparación de muestras

Las muestras tomadas fueron cuarteadas, secadas a 40 °C, tamizadas a un tamaño de partícula <2 mm (malla 10) y envasadas en bolsas de polietileno para los análisis de pH, CE, color, susceptibilidad magnética y geodisponibilidad.

Para la determinación de la concentración de elementos totales por [P-FRX](#) y [WDS-FRX](#), las muestras fueron cuarteadas hasta un tamaño de 50g, las cuales fueron secadas a 105 °C por 24 h y pulverizadas en un molino pulverizador de anillos concéntricos marca Herzog con recipiente de carburo de tungsteno, después de lo cual fueron tamizadas a un tamaño de partícula de 250 µm (malla 60) para los análisis correspondientes.

Para la determinación de la mineralogía por [DRX](#), las muestras secas utilizadas para la determinación de elementos totales fueron cuarteadas hasta un tamaño de 10 g y tamizadas en un mortero de ágata hasta un tamaño de partícula de 149 µm (malla 100).

Para el caso de las extracciones secuenciales, se tomó una muestra representativa por cuarteo del material utilizado para la determinación de la concentración total por P-FRX y WDS-FRX.

Para el caso de las pruebas de bioaccesibilidad, las muestras fueron cuarteadas, secadas a 40 °C y tamizadas a un tamaño de partícula 250 µm (malla 60).

5.2.2 Parámetros fisicoquímicos

5.2.2.1 Determinación de pH y CE

La medición de pH y CE se realizó en el extracto con una relación 1:5 material: agua doblemente desionizada MilliQ con agitación orbital de 180 rpm por 1h con un tiempo de sedimentación de 1 h por triplicado.

La medición de pH se realizó en un equipo Denver Instrument Ultrabasic calibrado con las soluciones buffer de pH=4.01 y pH= 7.01.

La medición de la CE se realizó en un equipo OAKTON CON 700 calibrado con la solución de calibración de 1413 µS/cm.

5.2.2.2 Determinación de susceptibilidad magnética

La determinación de susceptibilidad magnética (SM, χ) se realizó utilizando un equipo Bartington MS2 con un sensor de laboratorio de frecuencia dual. Las muestras se midieron secas en recipientes con un volumen de 10 cm³, los cuales fueron pesados y medidos por triplicado a baja frecuencia (lf).

Los valores de SM fueron corregidos a través de la fórmula:

$$\chi = \frac{\text{Valor de suscept.} \times 10}{\text{Peso de la muestra}} \times 10^{-8} m^3 kg^{-1}$$

El equipo se calibró a través de una muestra certificada de magnetita de susceptibilidad conocida.

5.2.2.3 Determinación de color

La medición de color se realizó en las muestras con un tamaño de partícula <2mm por triplicado en un colorímetro ColorLite Sph 850 con un sistema acoplado para medición de muestras no homogéneas con un ángulo de observación de 10°.

Para el análisis del color de los suelos y sedimentos, se tomaron en cuenta sólo los vectores de la gama de colores del rojo al verde (a) y del amarillo al azul (b), los cuales podría brindar información acerca de la precipitación de minerales de hierro que pudieron precipitar a partir de la interacción de la solución ácida ferrocuprífera rica en hierro con los suelos y sedimentos de la zona, que, según la USDA, 2015, puede estar relacionado con coloraciones amarillas o anaranjada. Para lo cual se obtuvo la suma vectorial de ambos vectores.

El valor de L fue omitido debido a que su variación parece no ser significativa para las diferentes muestras, por lo cual no aporta información importante para la discriminación de la presencia de contaminación residual.

El módulo de color ab^ fue calculado como la norma del vector ab mediante el siguiente algoritmo: $|ab| = \sqrt{a^2 + b^2}$, el sentido del vector fue calculado como el signo de la suma algebraica de ambos vectores (+/-) = a + b

5.2.3 Determinación de concentración total de los elementos asociados al derrame.

5.2.3.1 Determinación de concentración total de elementos traza (ET)

Se determinó la concentración total de los principales elementos traza asociados al derrame: As, Cd, Cr, Cu, Pb y Zn, adicionalmente se determinó la concentración de dos elementos mayoritarios asociados al derrame: Fe y Mn. El análisis de los elementos asociados al derrame se realizó con un equipo portátil de fluorescencia de rayos X por septuplicado en un equipo NITTON FXL 959 de Termo Scientific por modo de suelos con 3 filtros y con un tiempo de análisis por filtro de 30 s, siguiendo los parámetros establecidos en el método de prueba 6200 de la US-EPA (US EPA, 2007).

Como control de calidad se midieron los siguientes materiales de referencia: Montana soil 2710^a, RCRA y Till-4 (véase [ANEXO III](#))

5.2.3.2 Determinación de concentración total de elementos mayoritarios (EM)

A partir de los parámetros de CE y concentración total de ET asociados al derrame, se seleccionaron muestras con indicios de contaminación residual asociada al derrame y al menos un valor de fondo cercano a éstas, para realizar el análisis de la concentración total de elementos mayoritarios como Si, Ti, Al, Mg, Ca, Na, K y P.

El análisis de elementos mayoritarios se realizó con un equipo de Fluorescencia de Rayos X, Rigaku, ZSX Primus II utilizando una preparación en pastillas prensadas.

Como control de calidad se midieron los siguientes materiales de referencia: IGLa e IGLs (Véase [ANEXO II](#))

5.2.4 Determinación de mineralogía por DRX

El análisis se realizó en un Analizador portátil XRD TERRA, Olympus. La medición se realizó en un intervalo angular de 5° a 55° con un escaneo mínimo de 20 exposiciones con una fuente de radiación de cobalto.

La identificación y análisis semicuantitativo se llevó a cabo con ayuda del software X Powder Ver. 2010.01.35 PRO con una base de datos PDF2 (Power Diffraction File 2, base de datos para el análisis de difractogramas).

En el caso de la presencia de arcillas, se seleccionaron muestras características y se realizó la extracción de arcillas por triplicado y se aplicaron 3 tratamientos: solo extracción, tratamiento con glicol y tratamiento por calcinación a 550 °C. Finalmente fueron analizadas en un equipo Diffractometer D5000 Kristalloflex SIEMENS (Véase [ANEXO IV](#)).

5.2.5 Evaluación del riesgo potencial ambiental y a la salud

5.2.5.1 Evaluación de la geodisponibilidad

Para evaluar la toxicidad de los elementos químicos asociados al derrame en los organismos, se realizó la extracción de elementos solubles en agua en equilibrio con CO₂ de muestras seleccionadas de sedimentos, suelos y material influenciado, según lo establecido en la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 apartado B.2.3 (relación 1:20, suelo o sedimento: agua extractante).

La determinación de la concentración de elementos traza geodisponibles de los lixiviados con CO₂ se analizaron por [ICP-OES](#) con una nebulización por cámara ciclónica Perkin Elmer modelo 8300 DV.

Adicionalmente se determinó la concentración de iones mayores geodisponibles en los lixiviados mediante su análisis por cromatografía de iones con un equipo Metrohm 883 Basic IC Plus con un detector de conductividad. Para el análisis de cationes se utilizó una columna empacada con una fase estacionaria de sílica gel modelo Metrosep C4 100/4.0 con una fase móvil compuesta de 4.98 mM de HNO₃ y 1.07 mM ácido 2,6-piridindicarboxílico. En el caso de aniones se utilizó una columna de polivinilalcohol con grupos de amonio cuaternario modelo Metrosep A Supp 4 250/4.0 con una fase móvil compuesta de 1.45 mM de Na₂CO₃ y 2.38 mM de NaHCO₃ con supresión química.

Como control de calidad se prepararon 2 duplicados por lote y se analizaron en las mismas condiciones.

5.2.5.2 Extracciones secuenciales

A fin de evaluar la estabilidad de los contaminantes presentes en los materiales impactados por el derrame, se seleccionaron algunas muestras con indicios de contaminación residual a las que se realizaron extracciones secuenciales según Tessier *et al*, 1979, modificada mediante la

adición de una extracción para minerales poco cristalinos y realizando una extracción con agua regia para la fracción residual y posterior determinación de la concentración en la fase residual por P-FRX.

El análisis y el diseño de la extracción secuencial utilizados en este proyecto se encuentra desarrollado a detalle en el [ANEXO V](#)

Para llevar a cabo las extracciones secuenciales, las muestras fueron secadas a 40 °C por 72 h y molidas hasta un tamaño de partícula <250 μ m.

Se pesaron 1.00 g de muestra de suelo en tubos de polipropileno graduados de 50.0 mL con tapa, se les agregó el extractante en las condiciones adecuadas, como se ve en la Tabla 11, después de cada extracción, las muestras fueron centrifugadas a 5 000 rpm por 30 min a 5 °C en una centrífuga marca Centurion Scientific Ltd modelo PrO-Research, y el extracto fue colectado con ayuda de una pipeta Pasteur, el cual fue conservado en refrigeración a 5°C hasta su análisis por ICP-OES con una nebulización por cámara ciclónica marca Perkin Elmer modelo 8300DV.

A continuación, se detallan las condiciones y los extractantes utilizados para estas extracciones secuenciales:

Tabla 11 Condiciones y agentes extractantes aplicados en extracción secuencial

Clasificación	Condiciones y agentes extractantes	Referencia
Intercambiable (I)	8 mL de 1 M NaOAc, pH= 8.2, agitación orbital 250 rpm, 60 min	(Tessier <i>et al.</i> , 1979)
Soluble en ácido (unido a carbonatos)	8 mL de solución 1 M de buffer CH ₃ COO ⁻ /CH ₃ COOH, pH=5, agitación orbital 250 rpm, 5 h	(Tessier <i>et al.</i> , 1979)
Fácilmente Reducible. (Unido a Fe y Mn poco cristalino)	20 mL de 0.25 M de NH ₂ OH*HCl/ 0.25 HCl 50 °C por 30 min.	(Chao, T.T. y Zhou, L., 1983)
Reducible. (Unida a óxidos de Fe y Mn cristalinos)	20 mL de 0.25 M de clorhidrato de hidroxilamina al 25% de ácido acético a 96 °C*, agitación ocasional, por 6 h	(Tessier <i>et al.</i> , 1979)
Oxidable. (Unido a materia orgánica y sulfuros)	3 mL 0.02 M de HNO ₃ y 5 mL 30 % H ₂ O ₂ pH = 2 a 85 °C por 2 h seguida de una extracción con 3 mL 30 % H ₂ O ₂ por 3 h, de 3.2 M NH ₄ OAc en 20 % de HNO ₃ por 30 min. Completar a 20 mL y extraer.	(Tessier <i>et al.</i> , 1979)
Residual 1. (Extraíbles con agua regia HNO₃/HCl)	3mL HCl 37 % y 9 mL HNO ₃ 70 %, digestión asistida en microondas 180 °C por 10 min. Filtrar con papel filtro cualitativo Whatman N° 5, coleccionar en matraces volumétricos de 50 mL y aforar con agua desionizada	(US EPA, 1994)
Residual 2 (R2) Fuertemente unido a silicatos. (R2)	Determinación de elemental por P-FRX y mineralogía por DRX	(US EPA, 2007)

*En el caso de requerir calentamiento, éste se llevó a cabo en un sistema de digestión marca Environmental Express Hotblock con temperatura controlada.

-Los reactivos utilizados para la extracción fueron de tipo comercial marca Sigma-Aldrich, grado analítico.

-El agua utilizada para preparar los extractantes fue agua doblemente desionizada procedente de un desionizador MilliQ-Millipore.

Como método de control se prepararon 2 duplicados de proceso por lote y se analizaron en las mismas condiciones a fin de evaluar la reproducibilidad del método (VÉASE [ANEXO V](#))

5.2.5.2.1 Evaluación de la bioaccesibilidad por el método PBET

Para estimar la bioaccesibilidad de los contaminantes en organismos superiores se utilizó una prueba de extracción basada en la fisiología (PBET) desarrollada por (Ruby, 1996), la cual está dividida en 2 fases: fase gástrica y fase intestinal.

La extracción de la fase gástrica se realizó con una solución compuesta de pepsina, ácido cítrico, málico, láctico y acético ajustado a pH=1.3 con HCl en una relación 1:100 (0.5g material/50mL fase gástrica) con una agitación continua de argón a un flujo de 1 mL/min por 1 h.

La extracción de la fase intestinal se llevó a cabo ajustando el pH de la fase gástrica mediante la adición de NaHCO₃ suficiente para elevar el pH a 7.0 y la adición de extracto de bilis y pancreatina porcina con agitación continua de Ar a un flujo de 1 mL/min por 3 h.

Para evaluar la bioaccesibilidad se tomaron alícuotas de 5 mL de la fase gástrica a pH= 1.3 al final del tiempo de agitación (repuesto con fase nueva para preservar la relación extractante: material) e intestinal a pH=7.0, las cuales fueron filtradas por membrana con un tamaño de poro de 0.45 µm y preservadas en refrigeración hasta su análisis.

Para la determinación de la concentración elemental de los extractos de bioaccesibilidad se analizaron los extractos por [ICP-OES](#) con una nebulización por cámara ciclónica marca Perkin Elmer modelo 8300 DV.

Como control de calidad se prepararon 2 duplicados por lote y se analizaron en las mismas condiciones (VEASE [ANEXO VI](#)).

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1 Parámetros fisicoquímicos

Los resultados de los parámetros fisicoquímicos de pH, conductividad eléctrica (CE) y susceptibilidad magnética (SM) y color determinados en las muestras de suelos y sedimentos colectadas se muestran a continuación:

Tabla 12 Parámetros fisicoquímicos de pH, CE, SM y color en material 1 (materiales influenciados por el derrame)

Muestra	pH	CE ($\mu\text{S/cm}$)	$SM \chi_{\text{f}} * 10^{-8}$ (m^3/kg)	Parámetros de color			
				L	a	b	Módulo de color ab^*
MST	2.9	5 911.3	14.9	61.1	7.6	16.1	17.8
MRZ1	7.5	1 820.3	3.8	53.9	5.6	10.3	11.7
MRZ2	7.3	1 555.7	19.1	58.3	6.4	13.6	15.0
MRZ3	7.2	2 028.3	21.3	58.1	7.2	15.6	17.3
Prom.	6.2	2 828.9	14.8	57.8	6.7	13.9	15.5
RSD	35.7	73.0	52.7	5.1	13.0	18.9	18.0
Med.	7.3	1 924.3	17.0	58.2	6.8	14.6	16.2
Máx.	7.5	5 911.3	21.3	61.1	7.6	16.1	17.8
Mín.	2.9	1 555.7	3.8	53.9	5.6	10.3	11.7

Tabla 13 Parámetros fisicoquímicos de pH, CE, SM y color en material 2 (valores de fondo)

Muestra	pH	CE ($\mu\text{S/cm}$)	$SM \chi_{\text{f}} * 10^{-8}$ (m^3/kg)	Parámetros de color			
				L	a	b	Módulo de color ab^*
FT1	8.0	30.7	13.5	51.1	5.2	5.4	7.6
FT2	8.3	32.4	21.0	49.5	4.7	4.6	6.6
FT3	5.9	39.1	6.8	47.6	5.1	4.6	6.6
FT4	5.1	63.7	40.3	49.3	8.8	8.0	12.0
FT5	7.7	89.4	13.9	48.7	7.3	6.0	9.5
FT6	6.3	77.8	9.8	49.9	7.4	6.7	10.1
FT7	6.4	24.4	13.9	49.5	4.8	4.8	6.8
FB1	8.5	87.3	87.3	54.3	5.7	5.3	7.9
FB2	8.8	62.0	23.2	57.2	5.9	6.1	8.5
FB3	8.3	129.3	14.7	53.7	5.3	5.9	7.9
FB4	8.5	87.3	23.2	57.2	5.9	6.4	8.9
FB5	8.5	98.2	32.3	49.9	4.6	2.8	5.4
FB6	8.8	49.4	17.3	52.6	5.3	6.5	8.4
FS1	8.0	44.0	134.1	57.9	3.6	6.0	7.1
FS2	7.6	66.0	71.3	52.5	5.1	7.0	8.7
FS3	7.3	145.0	104.7	51.6	5.4	6.8	8.6
FS4	7.2	50.3	30.5	51.2	4.5	5.3	7.0
FS5	8.4	69.0	35.2	50.3	5.5	5.4	7.7
Prom.	7.6	69.2	38.5	51.9	5.6	5.8	8.1
RSD	14.1	47.8	94.6	5.9	22.1	20.2	18.7
Med.	8.0	64.9	23.2	51.1	5.3	6.0	7.9
Máx.	8.8	145.0	134.1	57.9	8.8	8.0	12.0
Mín.	5.1	24.4	6.8	47.6	3.6	2.8	5.4

Tabla 14 Parámetros fisicoquímicos de pH, CE, SM y color en material 3 (materiales de prueba en la zona de influencia del derrame)

Materiales de prueba colectados dentro del área de influencia del derrame							
Muestra	pH	CE ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	$SM \chi_{fj} \cdot 10^{-8}$ (m^3/kg)	Parámetros de color			Módulo de color ab^*
				L	a	b	
T1	4.7	142.1	9.8	62.0	5.5	9.6	11.2
T2	4.9	247.7	14.5	60.8	5.9	10.5	12.1
T3	4.7	66.6	28.3	55.9	5.5	8.5	10.3
T4	5.2	85.2	16.3	54.5	5.9	7.7	9.6
T5	7.1	730.7	12.6	53.0	6.1	7.2	9.5
T6	8.1	89.2	18.5	53.1	5.1	5.9	7.9
T7	4.9	30.6	2.6	53.4	4.6	5.5	7.3
T8	6.7	56.0	3.5	47.7	4.2	4.0	5.9
T9	6.1	69.4	21.8	47.0	4.7	3.1	5.4
T10	6.0	23.4	14.5	49.6	5.0	4.8	6.6
T11	8.1	168.2	11.5	47.6	4.8	3.3	5.8
T12	8.5	40.2	26.1	51.7	5.0	5.0	7.0
B1	9.0	52.6	19.5	51.4	4.7	4.1	6.4
B2	8.7	311.3	21.7	53.5	4.8	4.5	6.8
B3	9.0	68.2	22.1	52.8	4.0	3.1	5.2
B4	8.6	82.9	18.4	51.5	5.1	5.2	7.3
B5	8.6	126.8	11.0	51.0	5.7	3.6	6.8
B6	9.1	44.7	23.5	52.5	4.2	3.6	5.5
B7	5.6	1 257.0	20.6	53.8	7.3	11.8	14.0
S1	9.0	74.7	24.4	53.9	4.3	3.7	5.5
S2	8.9	93.1	14.7	55.8	4.5	5.0	6.8
S3	8.9	53.7	41.7	53.2	4.4	3.9	6.0
S4	8.7	255.7	22.5	54.4	5.2	6.5	8.4
Prom.	7.4	181.3	18.3	53.0	5.1	5.6	7.7
RSD	23.0	153.8	46.0	6.7	15.4	43.7	30.6
Med.	8.1	82.9	18.5	53.1	5.0	5.0	6.8
Máx.	9.1	1 257.0	41.7	62.0	7.3	11.8	14.0
Mín.	4.7	23.4	2.6	47.0	4.0	3.1	5.2

Prom.=promedio, RSD=desviación estándar relativa, Med.= mediana, Máx= máximo, Mín.= mínimo

*La intensidad de los colores en las columnas de "a", "b" y el módulo ab representan la intensidad relativa con respecto a los valores máximos y mínimos obtenidos para la totalidad de las muestras para cada sección.

Los valores de pH en las muestras del material 1 (materiales influenciados por el derrame), se encuentran en un amplio intervalo que abarca de 2.9 -7.5 (Tabla 12), el valor más bajo se encontró en el sedimento dentro del repeso (MST), en el cual no se aplicaron estrategias de remediación, en contraposición, los materiales en los que realizaron, (MRZ1-3) presentan pH cercanos a la neutralidad, lo cual indica que las estrategias de remediación aplicadas durante la emergencia, en conjunción con las propiedades ácido-base de los suelos y sedimentos de la zona, fueron eficientes para aumentar el pH de los materiales afectados.

Por otra parte, en el material 2 (suelos y sedimentos colectados como valores de fondo de la zona), los valores de pH se encuentran en un intervalo de 5.1 -8.8 que abarca desde materiales ligeramente ácidos hasta básicos, los valores más bajos se encuentran en el área norte cercanos al Arroyo Tinajas (zona T), que es coherente con la geología del sitio en el cual existe la presencia de rocas volcánicas riolíticas, andesíticas y tobas ácidas. Los valores más altos se encuentran en la región centro y sur (zona B y S), lo cual puede atribuirse a la presencia de calizas y lutitas (CONAGUA,2011). De manera similar, las muestras de suelos y sedimentos colectadas dentro del área de influencia del derrame presentan valores de pH en un intervalo de 4.7-9.1, con los valores más bajos en el área norte y los mayores en el sur.

Por tanto, no es posible utilizar el valor de pH como indicador de la influencia del derrame de la solución ferrocuprífera en los suelos y sedimentos de la Cuenca del Río Sonora.

En cuanto a la CE, se observa que los valores de CE en materiales influenciados por el derrame son muy altos, con una mediana de 1 924 $\mu\text{S}/\text{cm}$, un máximo de 5 911 $\mu\text{S}/\text{cm}$ en el sedimento sin remediar de y un mínimo de 1 556 $\mu\text{S}/\text{cm}$ en los materiales remediados; esto implica que existe una alta concentración de sales solubles (iones) que pueden migrar fácilmente de la fase sólida a la fase líquida, lo cual puede atribuirse a la formación de minerales con una alta solubilidad formados por la interacción de la solución ácida ferrocuprífera o a la retención de los iones presentes en esta, por mecanismos de sorción en los minerales presentes en los suelos y sedimentos de la Cuenca del Río Sonora.

Por otra parte, los valores de CE en las muestras sin influencia del derrame, colectadas como valores de fondo, son muy bajos en comparación de aquellos en las muestras influenciadas, y se encuentran en un intervalo de 24-145 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

La amplia diferencia que existe entre los intervalos de CE de las muestras de fondo y las muestras con influencia del derrame (el valor mínimo CE de los materiales influenciados es 11 veces mayor que el valor máximo de CE obtenido a partir de las muestras de fondo), lo cual indica que este parámetro fisicoquímico se encuentra fuertemente vinculado a la influencia del derrame en los suelos y sedimentos del área y, por lo tanto, es posible utilizarlo como una herramienta que nos permite realizar un seguimiento de la contaminación residual asociada a este evento.

En cuanto a los valores de CE en las muestras de suelos y sedimentos colectadas en la zona de influencia del derrame, se observa una distribución muy amplia que abarca un intervalo entre 23-1257 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

La figura 13 muestra la variación de CE en las muestras colectadas para este estudio.

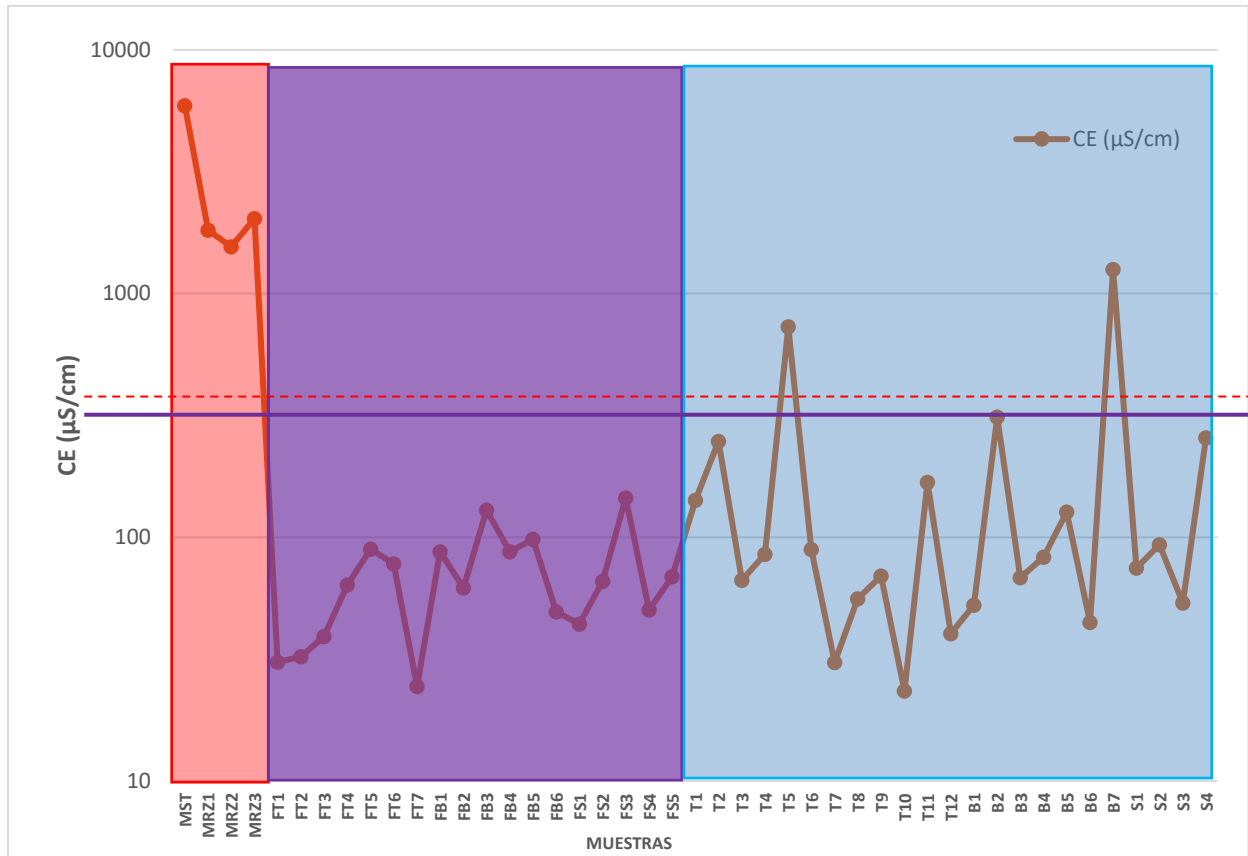


Figura 13 Variación de la CE de las muestras colectadas en la Cuenca del Río Sonora.

A la derecha, con fondo rojo, se encuentran las muestras de material 1 (materiales influenciados por el derrame), con fondo morado, se encuentra el material 2 (muestras de valor de fondo) y a la izquierda, con fondo azul se encuentran material (muestras de prueba colectadas en la zona de influencia del derrame). La línea morada, representa el límite máximo de CE determinado a partir del promedio de las muestras de fondo como: $\text{prom.} + 3\sigma = 69 + 99 = 168 \frac{\mu\text{S}}{\text{cm}}$ y la línea roja punteada el límite máximo de CE determinado a partir de la CE máxima en los valores de fondo como: $\text{prom.} + 3\sigma = 145 + 99 = 244 \frac{\mu\text{S}}{\text{cm}}$

Se observa que sólo 6 muestras del material 3 (fondo azul) superan los límites de CE obtenidos a partir de los valores de fondo del área (material 2), las cuales son T5, T2, B2, B7 y S4, es decir, únicamente el 26.4 % de las muestras presenta indicios de contaminación residual asociada al derrame de la solución ferrocuprífera en la cuenca del Río Sonora para la fecha en la que se realizó el muestreo, basados en este indicador.

En cuanto a los valores de SM se observa que los materiales con influencia del derrame presentan valores de SM muy pequeños en un intervalo de 4-21, mientras que en las muestras de valor de fondo presentan SM un poco mayores, en un intervalo de 7-134, sin embargo, no es posible establecer a la SM como un indicador de contaminación residual debido a que ambos intervalos se solapan, finalmente en las muestras colectadas se observó una distribución en el intervalo de 3-42, lo cual indica la presencia mayoritaria de minerales paramagnéticos distribuidos a lo largo de la cuenca.

En cuanto al color, en las muestras de material 1 (influenciadas por el derrame), se observó que el valor del módulo de color ab se encuentra en un intervalo de 11.7-17.3, con una mayor contribución proveniente del vector de color b, que varía en un intervalo de 10.3-16.1, lo cual indica que los minerales presentes en los materiales influenciados por el derrame presentan coloraciones amarillentas. En contraste, se encontró que el valor del módulo de color ab en el material 2 (muestras de fondo) es un poco menor, con una variación entre 5.4-12.0, sin embargo, al contrario del material 1, su mayor contribución proviene del vector a, el cual está asociado a coloraciones marrón-rojizas, y no del vector de color b que varía entre 2.8-8.0, como se muestra en la Figura 14.

En los materiales con influencia del derrame, el valor del módulo de color ab se asocia a un valor alto del vector b, lo cual puede ser atribuido a los minerales presente en esto materiales, ya que, según la USDA, la presencia de coloraciones amarillas en los suelos pueden ser debidas a minerales de hierro como la goethita, la jarosita y la lepidocrocita (USDA, 2015), en contraste con aquellas muestras en las que, aunque el módulo ab es mayor, el vector a, es el que ejerce una mayor influencia, confiriendo coloraciones rojizas a las muestras, las cuales pueden ser atribuidas a la presencia de hematita, lepidocrocita o ferrihidrita.

Por tanto, es posible utilizar el módulo de color ab en conjunción del vector de color b como una herramienta que permita realizar un seguimiento de la contaminación residual asociada a este evento.

En la figura 14, se presenta el gráfico de la variación de los parámetros de color determinados en las muestras de material 1, 2 y 3

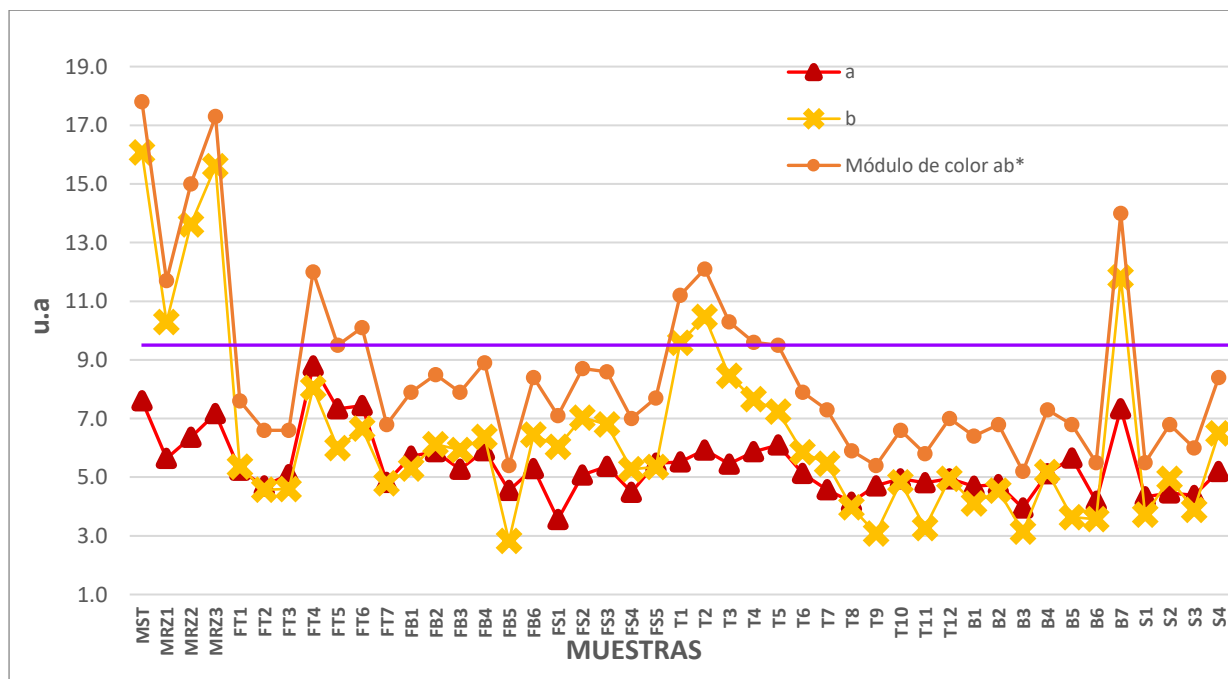


Figura 14 Variación de los parámetros de color en las muestras colectadas en la Cuenca del Río Sonora

La línea morada, representa el límite máximo del valor del vector de color b, que se encuentra asociado a la presencia de contaminación residual, determinado a partir de las muestras de fondo como: $Prom. + 3\sigma = 5.8 + 3.5 = 9.2$

En la Figura 14 se observa que en las muestras de material 1 (influenciadas por el derrame), la magnitud del vector b es mayor que en las muestras de material 2 (valores de fondo). En cuanto al “material 3” solamente 2 muestras (T2 y B7) superan los límites del vector b obtenidos a partir de los valores de fondo del área, lo cual indica que, utilizando únicamente este indicador, sólo es posible identificar indicios de contaminación residual en 8.7 % de las muestras, que indica que este parámetro posee una menor discriminación en comparación con la obtenida mediante la medición de la CE (26.4 %).

Sin embargo, las muestras identificadas mediante la discriminación del vector de color b , corresponden a las identificadas a aquellas que presentan mayores valores de CE en las muestras, corroborando que las muestras con claves T2 y B7 presentan certeramente indicios de contaminación residual asociada al evento.

En conclusión, el valor de CE y la magnitud del vector de color b , se encuentran asociados a la presencia de contaminación residual asociada al derrame de la solución ácida ferrocuprífera en la Cuenca del Río Sonora y su uso conjunto puede ser útil para su identificación y seguimiento.

6.2 Determinación de la concentración total de elementos asociados al derrame

6.2.1 Determinación de la concentración total de los elementos traza (ET) asociados al derrame

Las tablas 15,16 y 17 muestran los resultados de la concentración total de los elementos traza asociados al derrame de la solución ácida ferrocuprífera en los materiales colectados.

Tabla 15 Determinación de la concentración total de los elementos traza en el “Material 1”

Muestra	As (mg/kg)	Cd (mg/kg)	Cr (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Fe (mg/kg)	Mn (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Zn (mg/kg)
MST	165	< LOD	70	1 292	93 054	1 192	140	551
MRZ1	58	< LOD	49	601	50 971	1 300	61	302
MRZ2	79	< LOD	45	461	53 087	1 100	68	233
MRZ3	109	< LOD	53	592	55 222	1 000	71	257
Prom.	103	NA	54	737	63 084	1 148	85	336
RSD	45	NA	20	51	32	11	44	44
Med.	94	NA	51	597	54 155	1 146	69	280
Máx.	165	NA	70	1 292	93 054	1 300	140	551
Mín.	58	NA	45	461	50 971	1 000	61	233

Tabla 16 Determinación de la concentración total de elementos traza en el “Material 2”

Muestra	As (mg/kg)	Cd (mg/kg)	Cr (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Fe (mg/kg)	Mn (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Zn (mg/kg)
FT1	22	< LOD	56	81	31 612	1 114	83	145
FT2	35	< LOD	51	168	40 625	1 400	90	205
FT3	22	< LOD	74	235	55 236	2 475	201	464
FT4	37	< LOD	76	297	30 981	1 147	72	129
FT5	31	< LOD	58	116	36 538	1 124	80	211
FT6	33	< LOD	53	139	42 261	1 700	94	174
FT7	22	< LOD	39	119	32 538	1 152	81	189
FB1	27	< LOD	42	43	51 165	870	32	64
FB2	24	< LOD	31	51	27 608	513	23	57
FB3	25	< LOD	52	120	30 250	792	48	106
FB4	26	< LOD	< LOD	56	24 845	494	20	49
FB5	20	< LOD	34	52	31 893	679	24	62
FB6	36	< LOD	62	133	43 968	1 100	70	162
FS1	63	< LOD	36	383	19 587	452	37	243
FS2	169	< LOD	< LOD	225	37 813	823	64	157
FS3	222	< LOD	39	244	56 205	1 076	70	195
FS4	28	< LOD	34	32	30 819	861	58	135
FS5	22	< LOD	< LOD	55	41 851	760	20	71
Prom.	48	NA	49	142	36 989	1 030	65	157
RSD	115	NA	29	70	27	47	65	62
Med.	28	NA	51	120	34 538	973	67	151
Máx.	222	NA	76	383	56 205	2 475	201	464
Mín.	20	NA	31	32	19 587	452	20	49

Tabla 17 Determinación de la concentración total de elementos traza en el "Material 3"

Muestra	As (mg/kg)	Cd (mg/kg)	Cr (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Fe (mg/kg)	Mn (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Zn (mg/kg)
T1	40	< LOD	42	184	24 483	900	247	324
T2	38	< LOD	47	307	33 502	2 000	205	291
T3	35	< LOD	47	230	33 596	1 014	105	231
T4	33	< LOD	52	196	35 501	1 265	112	219
T5	31	< LOD	51	168	33 180	1 200	81	178
T6	39	< LOD	49	226	28 575	743	65	156
T7	51	< LOD	37	240	31 786	1 110	252	253
T8	31	< LOD	45	252	45 630	1 406	81	247
T9	33	< LOD	59	243	35 346	1 116	99	236
T10	37	< LOD	53	162	35 451	1 169	110	169
T11	25	< LOD	58	117	32 471	1 196	73	170
T12	32	< LOD	54	104	31 456	871	71	131
B1	27	< LOD	56	142	33 329	724	50	124
B2	24	< LOD	42	73	27 434	542	35	71
B3	15	< LOD	43	47	26 157	494	24	57
B4	31	< LOD	52	136	32 986	916	71	138
B5	23	< LOD	48	52	26 160	658	29	81
B6	17	< LOD	41	47	24 243	446	21	56
B7	75	< LOD	67	530	57 784	1 000	77	208
S1	16	< LOD	37	62	24 394	422	24	54
S2	19	< LOD	35	46	17 961	280	21	46
S3	18	< LOD	43	50	27 570	435	23	51
S4	17	< LOD	41	55	27 136	622	36	87
Prom.	31	NA	48	160	31 571	893	83	156
RSD	44	NA	17	72	25	45	81	54
Med.	31	NA	47	142	31 786	900	71	156
Máx.	75	NA	67	530	57 784	2 000	252	324
Mín.	15	NA	35	46	17 961	280	21	46

Prom.=promedio, RSD=desviación estándar relativa, Med.= mediana, Máx= máximo, Mín.= mínimo

*El Fe y Mn fueron incluidos en esta sección debido a que fueron determinados por la misma técnica analítica (P-FRX)

Las siguientes gráficas muestran la distribución de los elementos asociados al derrame de la solución ácida ferrocuprífera en las distintas zonas de muestreo a lo largo de la Cuenca del Río Sonora, junto con los valores de fondo obtenidos para cada zona:

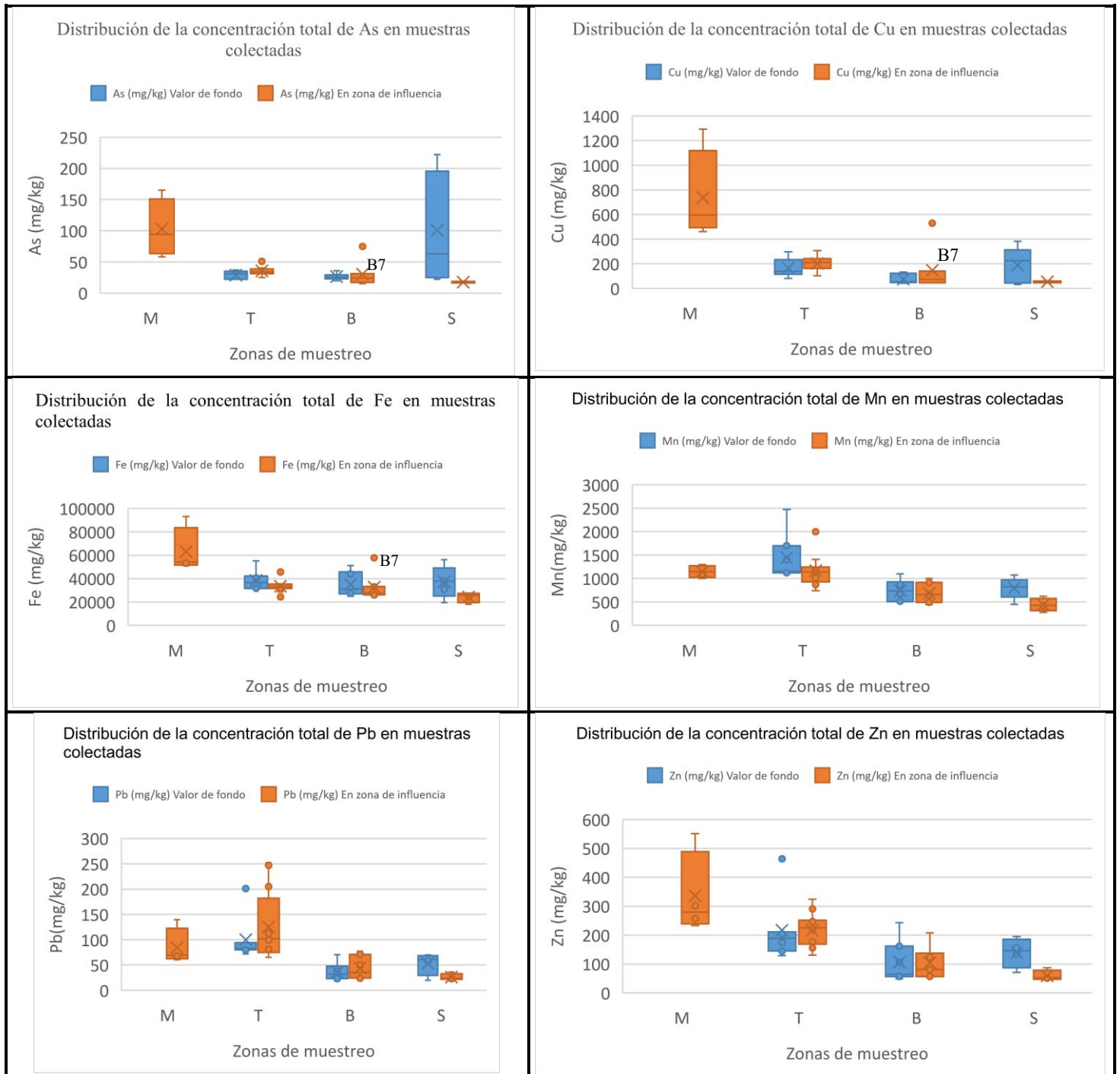


Figura 15 Distribución de la concentración total de los elementos asociados al derrame de la solución ácida ferrocupriferá en las distintas zonas de muestreo.

(M=materiales influenciados (material 1), T= zona T o norte, B= zona B o centro, S= zona S o sur)

En cuanto a la concentración total de As, en las tablas 15 y 16 se aprecia que en el “material 1” (influenciados por el derrame), se encuentra en el intervalo de 58-165 mg/kg, superando por más del doble los límites permisibles establecidos en la normatividad mexicana en materia de remediación de suelos contaminados para suelos de uso agrícola y residencial en la NOM 147-

SEMARNAT/SSA1-2004 que es de 22 mg/kg, sin embargo, en el material 2 (valores de fondo colectados en la zona), muestra una concentración mayor de este elemento con una distribución que abarca desde 20-222 mg/kg, lo cual es congruente con los valores de fondo obtenidos a partir de los datos del SGM mencionados anteriormente (Tabla 7), que abarcan concentraciones desde 0.32 hasta 2 092 mg/kg de este elemento, es así que, aunque este elemento se encontraba presente en la solución ácida ferrocuprífera (véase Tabla 1) y el balance de masa del derrame con respecto a este elemento indica que existe un déficit (véase Tabla 3), no se puede utilizar como un indicador de la contaminación residual asociada al evento. Por otra parte, debido a que este elemento forma parte de los elementos potencialmente tóxicos (EPT), es necesario llevar a cabo una evaluación del riesgo ambiental y a la salud asociado a este elemento, lo cual se abordará en el siguiente apartado.

En cuanto a su distribución en la Cuenca del Río Sonora, la Figura 15 muestra que, de manera natural (material 2), la zona ubicada al sur de la cuenca (S) presenta un enriquecimiento, con concentraciones mucho mayores que las presentes en muestras con influencia del evento (material 1), que puede asociarse con la presencia de los batolitos presentes al sur de la zona de estudio. Sin embargo, en las zonas T y B no se observan esas anomalías.

La concentración de Cd en todas las muestras, incluso en las que presentan influencia del derrame de la solución ácida, se encuentra por debajo del límite de detección del método, lo cual indica que su contribución a los suelos y sedimentos de la cuenca fue mínima, que puede atribuirse a la baja concentración inicial de este elemento en la solución.

Por otra parte, se observó que la concentración total de cobre es mayor en el material 1, que en el material 2, dentro de las distintas zonas de muestreo, ya que, en las primeras, la concentración total, se encuentra en un intervalo de 461-1 292 mg/kg, mientras que en los valores de fondo el máximo reportado es 383 mg/kg, indicando que las muestras de material 1 (materiales influenciados por el derrame), pudieron tener un enriquecimiento de este elemento, siendo coherente con los resultados del balance de masa de este elemento que indican un déficit (véase Tabla 3). Dicho enriquecimiento puede atribuirse a que, por una parte, el cobre puede unirse fuertemente a la materia orgánica, arcillas y arenas, en las capas superficiales de los suelos y sedimentos, lo cual disminuye su movilidad y aumenta su retención en la fase sólida (ATSDR, 2004) y por otra, al aumentar el pH de la solución ácida hasta valores por encima de la neutralidad, como parte de las obras de remediación implementadas, aunadas a las propiedades ácido-base de los minerales existentes en los suelos y sedimentos del río, es posible la precipitación de minerales como $\text{Cu}(\text{OH})_2$ o $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ (Cavallaro & McBride, 1980); sin embargo, según se observa en la Figura 15, la concentración encontrada en el material 2 (valores de fondo) es similar a la de las muestras de material 3, por lo cual, no es posible utilizar este parámetro para realizar un seguimiento de la contaminación residual asociada al derrame de la solución ácida ferrocuprífera en la Cuenca del Río Sonora.

Con respecto al Fe, se encontró que la concentración total de este elemento en las muestras de material 1 (influenciadas por el derrame), se distribuye en un intervalo de 50 971-93 054 mg/kg, con un valor máximo en la muestra de sedimento dentro del represo (MST), y al compararse con los valores de fondo obtenidos del material 2, para cada área se encontró que la distribución

natural de este elemento variaba en un intervalo de 19 587-56 205 mg/kg, con valores muy cercanos a los obtenidos en los materiales con influencia que fueron remediados (MR). En la Figura 15 se observa, que en las zonas T, B y S, la concentración de Fe, en valores de fondo, son mayores que las de los puntos obtenidos dentro de la zona de influencia, por tanto, no es posible asociar un incremento de este elemento en los suelos y sedimentos a la contaminación residual procedente del derrame debido a la baja capacidad de discriminación, provocada por las elevadas concentraciones de este elemento en los valores de fondo.

La concentración de Mn, según se observa en la Figura 15, es similar tanto en las muestras de material 1 como de material 2. Inclusive, en los valores de fondo, obtenidos del material 2, en la zona norte (T) se presentan las concentraciones más altas de este elemento, lo cual indica que el sitio posee una aportación natural de Mn, que explica los altos valores en la concentración de Mn promedio obtenidos de la Tabla 7.

La concentración total de Pb (Figura 15), en las muestras de material 1 es similar a la obtenida en los de material 2. Para la primera, las concentraciones de Pb se encuentran entre 61-140 mg/kg, mientras que para los fondos es incluso mayor, con una distribución en un intervalo de 20-201 mg/kg. Cabe destacar que, en ambos casos, se cumplen con los límites permisibles establecidos en la normatividad mexicana en materia de remediación de suelos contaminados, para suelos de uso agrícola y residencial en la NOM 147-SEMARNAT/SSA1-2004 que es de 400 mg/kg.

La concentración total del Zn en las muestras de material 1, se encuentra entre 233-551 mg/kg, un poco mayor a los valores obtenidos en las muestras de material 2, en las que se encontraron concentraciones entre 49-464 mg/kg (Tabla 16), la zona norte (T) presenta anomalías con altas concentraciones de Zn semejantes a las del material 1, lo cual impide utilizar este elemento como parámetro para realizar un seguimiento de la contaminación residual asociada al derrame.

6.2.2 Determinación de concentración total de elementos mayoritarios

Los resultados de la concentración total de elementos mayoritarios presentes en las muestras seleccionadas para este estudio se presentan a continuación:

Tabla 18 Determinación total de elementos mayoritarios en el "Material 1"

Muestra	Al (%)	Ca (%)	K (%)	Mg (%)	Na (%)	P (%)	Si (%)	Ti (%)
MST	10.9	0.6	3.0	1.4	0.4	0.1	19.3	0.4
MRZ1	8.6	3.1	2.9	1.6	0.9	0.1	26.4	0.6
MRZ2	8.9	2.9	2.7	1.7	0.8	0.1	25.8	0.5
MRZ3	8.8	2.5	2.4	1.6	0.7	0.1	23.9	0.4
Prom.	9.3	2.3	2.8	1.6	0.7	0.1	23.9	0.5
RSD	11.5	49.4	8.5	8.0	35.3	0.0	13.4	21.0
Med.	8.9	2.7	2.8	1.6	0.7	0.1	24.8	0.5
Máx.	10.9	3.1	3.0	1.7	0.9	0.1	26.4	0.6
Mín.	8.6	0.6	2.4	1.4	0.4	0.1	19.3	0.4

Tabla 19 Determinación de total de elementos mayoritarios en el "Material 2"

Muestra	Al (%)	Ca (%)	K (%)	Mg (%)	Na (%)	P (%)	Si (%)	Ti (%)
FT2	9.1	1.2	2.8	1.7	0.5	0.1	27.6	0.5
FT6	7.8	1.5	3.6	1.4	0.9	0.1	29.3	0.6
FB2	8.3	3.0	2.8	1.5	1.1	0.1	27.2	0.6
FB4	7.9	5.4	2.6	1.5	1.1	0.2	25.4	0.5
FB5	7.7	3.7	2.6	1.5	1.2	0.1	27.0	0.5
FS1	7.7	1.9	3.5	0.9	1.6	0.1	31.9	0.3
FS3	8.3	2.4	2.6	1.6	1.0	0.1	26.5	0.6
FS5	8.4	4.9	1.7	2.3	1.1	0.2	25.4	0.7
Prom.	8.1	3.0	2.8	1.6	1.1	0.1	27.5	0.5
RSD	5.9	51.7	21.0	25.8	29.4	39.1	7.9	21.3
Med.	8.1	2.7	2.7	1.5	1.1	0.1	27.1	0.5
Máx.	9.1	5.4	3.6	2.3	1.6	0.2	31.9	0.7
Mín.	7.7	1.2	1.7	0.9	0.5	0.1	25.4	0.3

Tabla 20 Determinación de elementos mayoritarios en "Material 3"

Muestra	Al (%)	Ca (%)	K (%)	Mg (%)	Na (%)	P (%)	Si (%)	Ti (%)
T2	8.2	0.9	4.6	1.1	0.8	0.1	30.0	0.4
T5	8.0	1.6	3.8	1.4	0.9	0.1	29.5	0.5
T8	9.2	0.7	3.0	3.6	0.2	0.1	23.5	0.5
T11	9.0	1.8	3.1	1.8	0.7	0.1	27.0	0.5
B2	7.2	4.6	2.9	1.3	1.4	0.1	28.0	0.5
B5	7.7	5.2	2.5	1.7	0.9	0.1	25.2	0.5
B7	8.5	1.8	2.6	1.5	0.9	0.1	26.0	0.5
S2	7.0	2.0	3.6	0.8	1.6	0.1	32.4	0.3
S4	8.0	4.0	2.9	1.5	1.2	0.1	27.2	0.6
Prom.	8.1	2.5	3.2	1.6	0.9	0.1	27.7	0.5
RSD	9.3	65.7	20.6	48.1	42.0	20.9	9.7	17.1
Med.	8.0	1.8	3.0	1.5	0.9	0.1	27.2	0.5
Máx.	9.2	5.2	4.6	3.6	1.6	0.1	32.4	0.6
Mín.	7.0	0.7	2.5	0.8	0.2	0.1	23.5	0.3

Prom.=promedio, RSD=desviación estándar relativa, Med.= mediana, Máx=valor máximo, Mín.= valor mínimo.

Las Tablas 17-19 muestran que el Si y Al son los elementos predominantes en las muestras colectadas, indicando la abundancia de silicatos y aluminosilicatos como el cuarzo, los feldespatos, plagioclasas y arcillas, entre otros. En menor proporción se encuentran elementos como K, Ca, Mg, Na, Ti y en menor cantidad P.

La concentración de Si en las muestras de material 1 (influenciados por el derrame), se encuentra en el intervalo de 19.3-26.4 %, con un mínimo de 19.3 %. en la muestra de los sedimentos del represo y con una mediana de 24.8 %, un poco menor que la obtenida para el material 2 (muestras de fondos), la cual se encuentra en un intervalo de 25.4-31.9 % con una mediana de 27.1 %. Aunque en las muestras de material 1, se observa una pérdida de silicio, los intervalos de concentración de este elemento comparados con los del material 2 (muestras de fondo) son muy cercanos, lo cual disminuye la eficacia de la medición de la concentración de este elemento como indicador de contaminación residual asociada al derrame.

En cuanto a la concentración total de Al, en el material 1 (materiales influenciados), se encuentra en un intervalo de 8.62-10.90 % con una mediana de 8.87 %, un poco mayor a la encontrada en los valores de fondo colectados, cuya concentración se encuentra en un intervalo de 7.65-9.05 % con una mediana de 8.05 %, lo cual indica que el Al presente en la solución ácida ferrocuprífera pudo haber sido retenido en la fase sólida, que puede atribuirse principalmente a mecanismos de precipitación, ya que se sabe que el Al puede precipitar como $Al(OH)_3$ a un pH por encima de 4.5 (Barettino *et al.*, 2005), el cual se logró imponer debido a los mecanismos de remediación implementados, además pudo propiciarse la precipitación de minerales como jurbanita, alunita, basalunita, debido a la alta concentración de sulfatos presentes en el derrame (Adams & Rawajfih, 1977).

Sin embargo, al igual que en el caso del Si, los intervalos de concentración de este elemento al ser comparados con los del material 2 (valores de fondo), son muy cercanos, por tanto, no es posible utilizar este parámetro como indicador de contaminación residual asociada al derrame.

La concentración de Ca en las muestras de material 1 (influenciados por el derrame), se encuentra en el intervalo de 0.63-3.10 %, similares a las del material 2 (valores de fondo) (1.22-5.38 %).

La concentración de K en las muestras de material 1 se encuentra en el intervalo de 2.44-2.97 %, el cual está incluido dentro del intervalo de concentraciones obtenidas para las muestras de material 2 (valores de fondo) (1.74-3.62 %).

La concentración de Mg en las muestras de material 1, se encuentra en el intervalo de 1.39-1.67 %, el cual está incluido en el intervalo de los valores de fondo (material 2) que es de 0.86-2.31 %.

La concentración de Na en las muestras de material 1 se encuentra distribuida en un intervalo de 0.36-0.93 %, el cual es muy similar al intervalo de del material 2, que es de 0.49-1.59 %.

La concentración de P en todas las muestras no sobrepasa el 0.2 %, su concentración se mantiene constante en las muestras de material 1, 2 y 3.

La concentración de Ti en las muestras de material 1 se encuentra en el intervalo de 0.35-0.57 %, contenido en el intervalo del material 2 (los valores de fondo), que es de 0.32-0.71 %.

Por tanto, es posible decir que, el derrame de la solución ácida ferrocuprífera pudo tener influencia en un ligero incremento en el enriquecimiento de elementos como el As, Cu, Fe y Al, sin embargo, debido a que la concentración total de estos elementos en la Cuenca del Río Sonora es alta de manera natural, la capacidad de discriminación para determinar si existe la presencia de contaminación residual asociada al evento es muy baja.

6.3 Determinación de mineralogía por DRX

Los análisis de la mineralogía de las muestras de los materiales 1, 2 y 3 colectados para este estudio, se muestran a continuación:

La caracterización mineralógica de las muestras de materiales influenciados por el derrame (material 1) es la siguiente:



Figura 16 Difractogramas de material 1 (influenciados por el derrame)

Tabla 21 Análisis semicuantitativo de la mineralogía de las muestras de material 1 (influenciados por el derrame)

Fase mineral	Fórmula	Fichas PDF2	% Relativo en la fase cristalina de las muestras de materiales influenciados			
			MST	MRZ1	MRZ2	MRZ3
Cuarzo	SiO ₂	01-0649	21.8	53.3	43.0	40.4
Micas (Muscovita)	(K _{0.727} Na _{0.170} Ca _{0.011})(Al _{0.933} Fe _{0.016} Mg _{0.011}) ₂ (Si _{0.782} Al _{0.221} Ti _{0.005}) ₄ O ₁₀ (OH) ₂	89-6216	14.8	9.7	9.2	14.5
Plagioclasas intermedias (Labradorita)	(Ca _{0.64} Na _{0.31})(Al _{0.775} Si _{2.275})O ₈	83-1417	12.6	22.1	25.5	20.7
Filosilicatos (montmorillonita)	Al ₂ Si ₄ O ₁₂ Ca ₅	03-0016	11.5	3.0	5.8	9.1
Alunite	KAl ₃ (OH) ₆ (SO ₄) ₂	01-0879	9.4	-	-	-
Calcita	Ca CO ₃	72-1214	-	-	1.4	1.1
Calcita magnésiana	Ca _{0.871} Mg _{0.129} (CO ₃)	86-2336	-	1.0	1.4	1.5
Anhidrita	Ca SO ₄	72-0916	3.4	2.1	3.4	2.9
Jarosita	KFe ₃ (OH) ₆ (SO ₄) ₂	71-1777	5.1	0.5	0.8	1.1
Romboclasa	FeH(SO ₄) ₂ ·4H ₂ O	27-0245	6.0	-	1.6	-
Hohmanita	Fe ₂ (OH) ₂ (SO ₄) ₂ ·7H ₂ O	17-0155	3.1	1.6	2.0	3.9
Parabutlerita	FeSO ₄ (OH)(H ₂ O) ₂	73-1056	1.8	-	-	-
Goethita	Mn O _{2.7} K _{2.3} H _{1.4}	03-0251	5.0	2.6	2.9	-
Hematita	Fe ₂ O ₃	89-2810	0.2	1.1	0.6	1.1
Chamosite/Birnessita	(Fe ²⁺ , ³⁺ ,Mg)(Si ₃ Al)O ₁₀ (OH,O) ₈ /K _{0.6} (Mn ⁴⁺ Mn ³⁺) ₂ O ₄ ·1.5H ₂ O	13-0029/ 13-0105	5.3	3.1	2.5	3.7

En la Figura 16 se observa que las muestras de material 1 presentan una mineralogía formada principalmente de minerales silicatados como el cuarzo, plagioclasas intermedias que ajustan para un patrón de labradorita y micas que ajustan a un patrón de muscovita, además se

caracteriza por una alta prevalencia de minerales sulfatados de hierro, aluminio y calcio, como son la alunita, jarosita, romboclasa, hohmannita, parabutlerita y anhidrita, y en menor proporción óxidos de hierro, presentes en forma de goethita y hematita, y probablemente óxidos de manganeso en forma de birnessita.

Además, es posible observar la presencia de minerales arcillosos con un pico entre 15-10 Å, que después de llevar a cabo la identificación mediante la fracción orientada (VER [ANEXOS IV](#)) se encontró que se trataba de una mezcla de caolinita y esmectitas (montmorillonita)

Cabe destacar que entre los minerales sulfatados encontrados en esta sección de muestras predominan la anhidrita (producto de la deshidratación del yeso, debido al método de secado utilizado), la hohmanita y en menor proporción la jarosita, como producto de la interacción del derrame con los minerales propios de la zona.

A continuación, se presenta la caracterización mineralógica de las muestras de material 2 y 3 ubicadas en la zona norte (zona T) de la Cuenca del Río Sonora:



Figura 17 Difractogramas de las muestras de material 2 y 3 colectadas en la zona norte de la Cuenca del Río Sonora (zona T) Tabla 22 Análisis semicuantitativo de la mineralogía de material 1 y 2 para la zona T

Fase mineral	Fórmula	Ficha PDF2	% Relativo en la fase cristalina					
			FT2	FT6	T1	T5	T8	T11
Cuarzo	SiO ₂	01-0649	47.5	67.5	73.7	52.6	56.4	53.1
Micas (Muscovita)	(K _{0.727} Na _{0.170} Ca _{0.011})(Al _{0.933} Fe _{0.016} Mg _{0.011}) ₂ (Si _{0.782} Al _{0.221} Ti _{0.005})O ₁₀ (OH) ₂	89-6216	19.0	12.3	10.5	15.1	15.2	16.7
Plagioclasas intermedias (Labradorita)	(Ca _{0.64} Na _{0.31})(Al _{0.775} Si _{2.275})O ₈	83-1417	14.6	16.0	15.4	15.1	7.5	21.5
Filosilicatos (montmorillonita)	Al ₂ Si ₄ O ₁₂ Ca ₅	03-0016	10.1	2.9	-	4.1	19.3	7.1
Calcita	CaCO ₃	72-1214	-	-	-	-	-	-
Calcita magnesiana	Ca _{0.871} Mg _{0.129} (CO ₃)	86-2336	1.9	-	-	-	-	-
Anhidrita	CaSO ₄	72-0916	-	-	-	3.1	-	-
Hohmannita	Fe ₂ (OH) ₂ (SO ₄) ₂ ·7H ₂ O	17-0155	-	-	-	3.7	-	-
Chamosite/Birnessita	(Fe ²⁺ , ³⁺ ,Mg)(Si ₃ Al)O ₁₀ (OH,O) ₈ /K _{0.6} (Mn ⁴⁺ Mn ³⁺) ₂ O ₄ ·1.5H ₂ O	13-0029/ 13-0105	5.0	0.6	0.4	5.0	0.9	0.7
Hematita	Fe ₃ O ₄	89-2810	1.8	0.7	0.4	1.3	0.6	0.8

En la Figura 17 se observa que los patrones de DRX de las muestras analizadas dentro (material 3) y fuera (material 2) de la zona de influencia son semejantes, su composición mineralógica está formada principalmente de cuarzo, micas que ajustan a muscovita, plagioclasas intermedias (labradorita), y en menor cantidad, óxidos de manganeso como la birnessita y óxidos de hierro como la hematita. También, es posible observar la presencia de minerales arcillosos con un pico entre 17-15 Å. En la mayoría de las muestras del material 3 y sólo en una de las muestras de material 2, (FT2), se encontró la presencia de calcita magnesiana, lo cual es congruente con el alto valor de pH encontrado, sin embargo, en general, los minerales carbonatados no se encuentran en el área, por otra parte, en la muestra T5 fue posible identificar la presencia de anhidrita y hohmanita, minerales que se encontraron presentes en las muestras con influencia del derrame, lo cual podría indicar que esta muestra presenta cierto grado de influencia debida al evento.

A continuación, se presenta la caracterización mineralógica de las muestras colectadas en la zona centro (zona B) de la cuenca del Río Sonora:



Figura 18 Difractogramas del material 2 y 3, colectadas en la zona centro de la Cuenca del Río Sonora (zona B).

Tabla 23 Análisis semicuantitativo de la mineralogía del material 2 y 3 en la zona centro de la Cuenca del Río Sonora.

Fase mineral	Fórmula	Fichas PDF2	% Relativo en la fase cristalina					
			FB3	FB4	FB6	B2	B5	B7
Cuarzo	SiO ₂	01-0649	45.8	37.7	44.9	55.6	48.5	44.8
Micas (Muscovita)	(K _{0.727} Na _{0.170} Ca _{0.011})(Al _{0.933} Fe _{0.016} Mg _{0.011}) ₂ (Si _{0.782} Al _{0.221} Ti _{0.005}) ₄ O ₁₀ (OH) ₂	89-6216	18.0	17.6	16.2	15.6	17.4	14.6
Plagioclasas intermedias (Labradorita)	(Ca _{0.64} Na _{0.31})(Al _{0.775} Si _{2.275})O ₈	83-1417	24.4	31.7	21.2	23.9	20.9	21.2
Filosilicatos (montmorillonita)	Al ₂ Si ₄ O ₁₂ Ca _{0.5}	03-0016	6.5	7.3	4.4	-	6.8	5.2
Calcita	CaCO ₃	72-1214	2.1	2.1	2.5	1.9	3.0	-
Calcita magnesia	Ca _{0.871} Mg _{1.129} (CO ₃)	86-2336	1.8	1.9	1.5	1.6	1.9	1.4
Anhidrita	CaSO ₄	72-0916	-	-	-	-	-	3.2
Hohmannita	Fe ₂ (OH) ₂ (SO ₄) ₂ ·7H ₂ O	17-0155	-	-	-	-	-	3.6
Chamosite/Birnessita	(Fe ²⁺ , ³⁺ ,Mg)(Si ₃ Al)O ₁₀ (OH,O) ₈ /K _{0.6} (Mn ⁴⁺ Mn ³⁺) ₂ O ₄ ·1.5H ₂ O	13-0029/ 13-0105	-	-	7.4	-	-	4.2
Hematita	Fe ₃ O ₄	89-2810	1.4	1.7	1.9	1.3	1.5	1.5

La Figura 18 muestra que los minerales predominantes de la zona son minerales silicatados como el cuarzo, micas que ajustan a muscovita, plagioclasas intermedias que ajustan a un patrón de labradorita y minerales arcillosos con un pico entre 17-13 Å. Además, se observó la presencia constante de minerales carbonatados en el área, que ajustan a un patrón de calcita y/o calcita magnesia, asimismo se encontró la posible presencia de óxidos de manganeso como la birnessita, y óxidos de hierro como la hematita, de la misma manera que en la zona T. Cabe destacar que, en una de las muestras dentro de la zona de influencia, B7, se identificó la presencia de alguno de los minerales asociados con el derrame como la anhidrita y la hohmanita.

A continuación, se presenta la caracterización mineralógica de las muestras de material 2 y 3, colectadas en la zona sur (zona S) de la Cuenca del Río Sonora:



Figura 19 Difractogramas del material 2 y 3 en la zona sur de la cuenca del Río Sonora (zona S).

Tabla 24 Análisis semicuantitativo material 2 y 3 en la zona sur de la Cuenca del Río Sonora (zona S).

Fase mineral	Fórmula	Fichas PDF2	% Relativo en la fase cristalina				
			FS1	FS3	FS5	S2	S4
Cuarzo	SiO ₂	01-0649	59.5	53.9	27.8	68.5	49.6
Micas (Muscovita)	(K _{0.727} Na _{0.170} Ca _{0.011})(Al _{0.933} Fe _{0.016} Mg _{0.011}) ₂ (Si _{0.782} Al _{0.221} Ti _{0.005}) ₄ O ₁₀ (OH) ₂	89-6216	8.9	12.3	14.9	5.1	9.2
Plagioclasas intermedias (Labradorita)	(Ca _{0.64} Na _{0.31} Al _{0.775} Si _{2.275})	83-1417	29.2	26.4	40.4	24.8	31.7
Filosilicatos (montmorillonita)	Al ₂ Si ₄ O ₁₂ Ca ₅	03-0016	-	4.8	11.3	-	5.4
Calcita	CaCO ₃	72-1214	-	-	1.8	-	1.4
Calcita magnesiana	Ca _{0.871} Mg _{0.129} (CO ₃)	86-2336	1.6	1.5	2.4	1.0	1.1
Chamosite/Birnessita	(Fe ²⁺ , ³⁺ ,Mg)(Si ₃ Al)O ₁₀ (OH,O) ₈ /K _{0.6} (Mn ⁴⁺ Mn ³⁺) ₂ O ₄ ·1.5H ₂ O	13-0029/ 13-0105	0.3	0.4	0.7		0.4
Hematita	Fe ₂ O ₄	89-2810	0.6	0.8	0.9	0.4	-

En la Figura 19 se muestra la mineralogía de la zona sur, la cual presenta una gran semejanza con la de la zona media, la cual se compone principalmente de minerales silicatados como el cuarzo, micas (muscovita), plagioclasas intermedias (labradorita), minerales carbonatados (calcita y calcita magnesiana), además, se encontró posible presencia de óxidos de manganeso como la birnessita y óxidos de hierro como la hematita. También se encontró la presencia de minerales arcillosos con un pico característico entre 17-13 Å en las muestras FS5, FS3 y S4, sin embargo, no se encontró la presencia de minerales sulfatados, característicos de la interacción del derrame con los suelos y sedimentos de la cuenca.

En general, la mineralogía de la Río Sonora se compone principalmente de minerales silicatados como el cuarzo, micas (muscovita), plagioclasas intermedias (labradorita), y en menor proporción óxidos de hierro y manganeso. Por otra parte, la zona sur y centro (B y S), se caracterizan por la presencia de minerales carbonatados de calcita y calcita magnesiana.

En contraposición se encontró la presencia de minerales del grupo de los sulfatos asociados al derrame, que puede atribuirse a su precipitación por la interacción de los minerales propios de la zona de estudio con la acidez y la alta concentración de sulfatos contenida en el derrame, entre los cuales, se encontraba el sulfatos de calcio en forma de yeso-anhidrita (de manera natural puede encontrarse como yeso, pero por el proceso de secado a 105°C/24 h se pudo favorecer la deshidratación del yeso y la formación de anhidrita) y sulfatos de hierro como hohmanita, por tanto, es posible asociar la presencia de este tipo de minerales a la contaminación residual debida al derrame de la solución ácida ferrocuprífera en la Cuenca del Río Sonora, sin embargo, la detección de estos minerales se encuentra dependiente de su cristalinidad y concentración relativa en las muestras analizadas.

6.4 Evaluación del riesgo potencial ambiental y a la salud

6.4.1 Evaluación de la geodisponibilidad

Las tablas 24, 25 y 26 presentan los resultados del análisis de geodisponibilidad de elementos en las muestras de material 1, 2 y 3 colectados para este estudio:

Tabla 25 Determinación de la concentración de iones mayoritarios geodisponibles en el “material 1” (materiales influenciados por el derrame)

Muestra	Concentración cationes mayoritarios				Concentración aniones mayoritarios				
	Na ⁺ (mg/L)	K ⁺ (mg/L)	Ca ²⁺ (mg/L)	Mg ²⁺ (mg/L)	F ⁻ (mg/L)	Cl ⁻ (mg/L)	NO ₃ ⁻ (mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	HCO ₃ ⁻ (mg/L)
MST	<LOD	41.6	52.0	53.9	4.4	2.2	<LOD	2 156.4	<LOD
MRZ1	0.5	2.7	124.3	13.5	0.4	1.0	1.4	424.3	<LOD
MRZ2	1.7	4.2	78.2	4.9	2.2	0.8	3.3	207.7	<LOD
MRZ3	1.7	4.9	151.2	7.2	0.4	0.8	4.7	421.2	<LOD
Prom.	1.3	13.4	101.4	19.9	1.9	1.2	3.1	802.4	NA
RSD	53.3	141.2	44.0	115.6	102.7	56.1	52.9	113.2	NA
Med.	1.7	4.6	101.3	10.4	1.3	0.9	3.3	422.8	NA
Máx.	1.7	41.6	151.2	53.9	4.4	2.2	4.7	2 156.4	NA
Mín.	0.5	2.7	52.0	4.9	0.4	0.8	1.4	207.7	NA

Tabla 26 Determinación de la concentración de iones mayoritarios geodisponibles en el “material 2” (valores de fondo)

Muestra	Concentración cationes mayoritarios				Concentración aniones mayoritarios				
	Na ⁺ (mg/L)	K ⁺ (mg/L)	Ca ²⁺ (mg/L)	Mg ²⁺ (mg/L)	F ⁻ (mg/L)	Cl ⁻ (mg/L)	NO ₃ ⁻ (mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	HCO ₃ ⁻ (mg/L)
FT1	0.2	2.4	2.5	0.3	0.2	0.7	0.5	0.4	11.0
FT2	0.5	1.4	3.0	0.6	0.3	0.7	0.6	0.4	14.0
FT3	0.2	1.6	0.4	0.5	0.3	0.6	2.8	1.0	<LOD
FT4	0.4	1.5	0.5	0.8	0.2	0.7	1.5	4.9	<LOD
FT5	0.6	3.5	7.0	2.3	0.3	2.4	1.6	0.6	38.0
FT6	0.4	1.8	2.6	0.9	0.4	0.6	4.4	1.4	11.0
FT7	0.4	2.0	0.6	0.1	0.3	0.7	0.5	0.5	2.0
FB1	1.9	1.5	10.2	1.2	0.3	0.6	0.1	0.4	44.0
FB2	0.8	1.7	15.3	1.5	0.2	0.4	0.7	0.3	58.0
FB3	0.7	5.6	16.4	1.1	0.3	0.9	5.2	2.2	56.0
FB4	1.9	3.8	18.0	1.2	0.3	0.7	0.9	0.3	61.0
FB5	0.3	3.0	22.9	0.7	0.3	0.6	1.6	0.6	77.0
FB6	0.3	1.8	11.3	0.7	0.3	0.3	0.0	0.7	43.0
FS1	0.6	0.9	4.8	0.7	0.3	0.6	0.3	2.1	16.0
FS2	0.2	3.6	5.8	0.5	0.3	0.9	1.9	0.8	22.0
FS3	0.5	9.7	9.2	1.3	0.3	2.1	6.3	1.2	38.0
FS4	0.3	4.5	3.1	0.7	0.2	0.8	1.6	0.4	14.0
FS5	0.3	3.6	11.2	1.1	0.2	0.5	0.4	0.3	44.0
Prom.	0.6	3.0	8.0	0.9	0.3	0.8	1.7	1.0	34.3
RSD	87.3	70.1	83.5	56.0	19.7	66.0	106.5	109.8	64.3
Med.	0.4	2.2	6.4	0.8	0.3	0.7	1.2	0.6	38.0
Máx.	1.9	9.7	22.9	2.3	0.4	2.4	6.3	4.9	77.0
Mín.	0.2	0.9	0.4	0.1	0.2	0.3	0.0	0.3	2.0

Tabla 27 Determinación de la concentración de iones mayoritarios geodisponibles en el “material 3” (muestras de prueba en la zona de influencia del derrame)

Muestra	Concentración cationes mayoritarios				Concentración aniones mayoritarios				
	Na ⁺ (mg/L)	K ⁺ (mg/L)	Ca ²⁺ (mg/L)	Mg ²⁺ (mg/L)	F ⁻ (mg/L)	Cl ⁻ (mg/L)	NO ₃ ⁻ (mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	HCO ₃ ⁻ (mg/L)
T1	0.5	1.5	3.8	1.2	0.2	0.8	0.1	16.0	<LOD
T2	1.3	1.6	8.4	1.7	0.2	1.3	0.1	31.9	<LOD
T3	0.3	1.5	2.0	0.4	0.2	0.7	0.2	8.6	<LOD
T4	0.5	1.1	3.8	0.7	0.3	0.5	0.2	8.8	3.0
T5	0.6	1.6	41.7	2.1	0.7	2.9	3.6	83.6	<LOD
T6	0.4	1.1	8.1	0.8	0.3	0.3	0.1	2.9	32.0
T7	0.3	1.3	0.4	0.0	0.2	0.8	0.8	1.8	<LOD
T8	0.4	3.8	1.9	1.7	0.3	1.6	0.1	0.9	16.0
T9	0.5	4.5	1.8	0.4	0.2	1.1	3.6	1.4	6.0
T10	0.1	1.4	0.7	0.0	0.2	0.5	0.3	0.5	2.0
T11	0.7	3.7	17.3	1.1	0.3	0.7	9.1	2.4	59.0
T12	0.4	1.5	8.0	0.5	0.2	0.5	0.4	0.6	32.0
B1	0.5	1.7	8.2	0.6	0.3	0.7	0.2	0.8	27.0
B2	7.0	1.5	21.4	2.5	0.3	0.7	0.2	26.6	65.0
B3	1.9	1.3	16.9	2.2	0.3	0.9	1.1	2.7	70.0
B4	0.6	2.4	11.6	0.9	0.3	0.7	2.6	2.0	43.0
B5	1.6	5.8	14.0	1.5	0.3	1.8	2.5	2.6	65.0
B6	0.8	1.2	5.6	0.5	0.2	0.7	0.1	0.6	22.0
B7	0.6	2.3	221.8	1.4	0.2	0.5	0.1	609.0	<LOD
S1	2.0	1.1	8.0	1.0	0.2	0.8	0.4	3.0	31.0
S2	3.1	1.2	8.6	0.8	0.3	1.0	0.1	5.1	32.0
S3	0.9	1.2	9.5	0.9	0.2	0.4	0.1	0.9	38.0
S4	6.2	4.1	16.4	2.3	0.4	1.7	10.4	10.5	59.0
Prom.	1.4	2.1	19.1	1.1	0.3	0.9	1.6	35.8	35.4
RSD	132.7	62.7	235.8	65.7	40.0	62.7	178.1	352.8	62.5
Med.	0.6	1.5	8.2	0.9	0.3	0.7	0.2	2.7	32.0
Máx.	7.0	5.8	221.8	2.5	0.7	2.9	10.4	609.0	70.0
Mín.	0.1	1.1	0.4	0.0	0.2	0.3	0.1	0.5	2.0

Prom.=promedio, RSD=desviación estándar relativa, Med.= mediana, Máx=valor máximo, Mín.= valor mínimo.
<LOD= concentración por debajo del límite de detección, NA= no aplica

La Tabla 25, muestra que el material 1, que incluye los materiales afectados por el derrame de la solución ácida ferrocuprífera presentan una mayor geodisponibilidad de Ca²⁺ y SO₄²⁻, con una distribución que se encuentra entre 52-151.2 mg/L, para el primero y 207.7-2156.4 mg/L para el segundo. La concentración Ca²⁺ geodisponible es mayor en los materiales que fueron remediados, lo cual puede atribuirse a la adición de cal para aumentar el pH y a la solubilidad de los minerales de calcio formados durante el proceso, como es el caso del yeso-anhidrita que

fue identificado por DRX en la sección anterior, mismo que aporta también SO_4^{2-} soluble. Por otra parte, en el caso del SO_4^{2-} geodisponible, se observó una mayor concentración en el sedimento del represo, lo cual es coherente con la mineralogía rica en minerales sulfatados de calcio, hierro y aluminio.

Por otra parte, las muestras del material 2 (valores de fondo) tienen una concentración de Ca^{2+} y SO_4^{2-} geodisponible mucho menor que en la del material 1, con una distribución de 0.4-22.9 mg/L y 0.3-4.9 mg/L, respectivamente véase Tabla 26. Por tanto, es posible utilizar este parámetro como un indicador de la presencia de contaminación residual asociada al derrame de la solución ácida ferrocuprífera en la Cuenca del Río Sonora

En cuanto a la concentración de Ca^{2+} y SO_4^{2-} geodisponible en las muestras colectadas dentro de la zona de influencia, su intervalo de concentración es 0.4-221.8 mg/L y 0.5-609 mg/L, respectivamente, como se observa en la Tabla 27, superando el intervalo de concentraciones de los valores de fondo, lo cual indica la presencia de puntos con contaminación residual asociada al derrame.

Puesto que la CE resultó ser un parámetro útil para el seguimiento de la contaminación residual asociada al derrame en el primer apartado (véase 6.1) y a su vez este parámetro tiene una estrecha relación con la concentración de los iones mayoritarios geodisponibles, se realizó un análisis de la correlación existente entre esta variable y la concentración geodisponible de Ca^{2+} y SO_4^{2-}

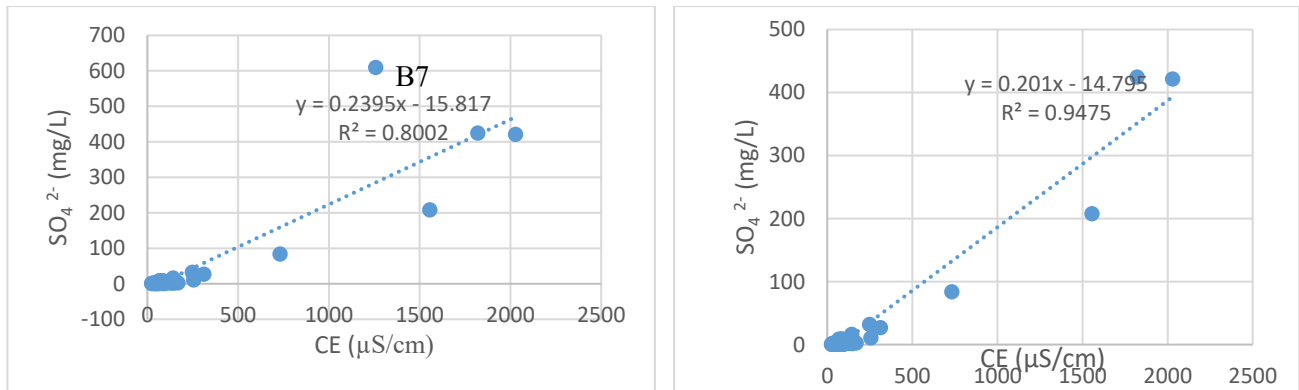


Figura 20 Correlación lineal de sulfato geodisponible en función de la CE en suelos y sedimentos de la Cuenca del Río Sonora

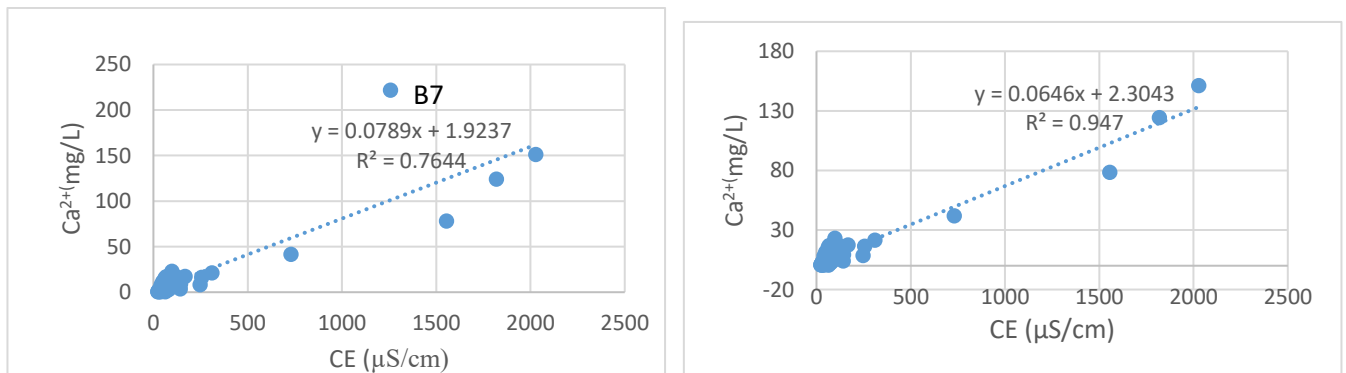


Figura 21 Correlación de Ca geodisponible en función de la CE de suelos y sedimentos de la Cuenca del Río Sonora

(al lado derecho se muestra la correlación lineal de sulfato soluble incluyendo B7, mientras que a la derecha se excluye B7)

La Figura 20 muestra que existe una fuerte correlación lineal entre la concentración de sulfato geodisponible en suelos y sedimentos colectados en la Cuenca del Río Sonora y su CE. El valor de R^2 , indica que el seguimiento de la geodisponibilidad de este anión permite relacionar entre el 80-94 % de los casos con una alta concentración de SO_4^{2-} con una alta CE debida a la presencia de contaminación residual. Los valores de la ordenada al origen pequeños y francamente negativos, indican una distribución homogénea de las muestras con bajos valores de CE y baja concentración de SO_4^{2-} , correspondientes a los valores de fondo del área e indican que su medición puede permitir el seguimiento de la contaminación residual asociada al derrame en la Cuenca del Río Sonora es adecuada.

Asimismo, se observa una correlación lineal similar del Ca geodisponible con la CE, con un valor alto de R^2 , lo cual permite deducir que existe una asociación del Ca^{2+} y SO_4^{2-} .

Sin embargo, se encontró que para la muestra B7, con indicios claros de contaminación residual mediante los parámetros de color, CE y mineralogía, presenta una relación anómala en la que se observan una alta concentración de Ca^{2+} y SO_4^{2-} asociadas a una CE menor. Esto puede atribuirse a la formación de complejos acuosos sin carga que no contribuyen a la CE como es el caso de $CaSO_4^0$, los cuales han sido reportados como parte de los mecanismos de retención de estos iones en suelos tipo oxisol (Marcano-Martinez & McBride, 1989).

Por otra parte, comparando los valores de las pendientes de las regresiones lineales de la concentración de Ca^{2+} y SO_4^{2-} geodisponible en función de la CE, es posible observar que el parámetro más sensible, es la medición de SO_4^{2-} geodisponible, ya que posee la mayor pendiente ($0.201 > 0.0646$) lo cual indica que, la medición de este parámetro responde fácilmente a los cambios en la conductividad e implica que en el caso de las muestras que presentan indicios de contaminación residual, es el ión que aporta una mayor conductividad, lo cual puede atribuirse a que la conductividad equivalente del SO_4^{2-} con respecto al Ca^{2+} es mayor, puesto que para el SO_4^{2-} el valor es de $80.0 \mu S \cdot cm^2 \text{ eq}^{-1}$, mientras que para el Ca^{2+} , el valor es de $59.50 \mu S \cdot cm^2 \text{ eq}^{-1}$ (Harned & Owen, 1964). Por otra parte, es necesario considerar que la solución ácida ferrocuprífera derramada en la cuenca presentaba altas concentraciones de SO_4^{2-} , por lo cual, la concentración de este ion en los materiales influenciados se espera que sea mayor debido a la formación de los minerales ricos en sulfatos, que fueron identificados como yeso-anhidrita en la sección anterior, aunado a la retención de estos por mecanismos de sorción en las partículas que componen los suelos y sedimentos, en particular, los óxidos de hierro.

La Figura 22, presenta la concentración molar de SO_4^{2-} y Ca^{2+} , en los diversos materiales analizados y su distribución en los suelos y sedimentos de la Cuenca del Río Sonora:

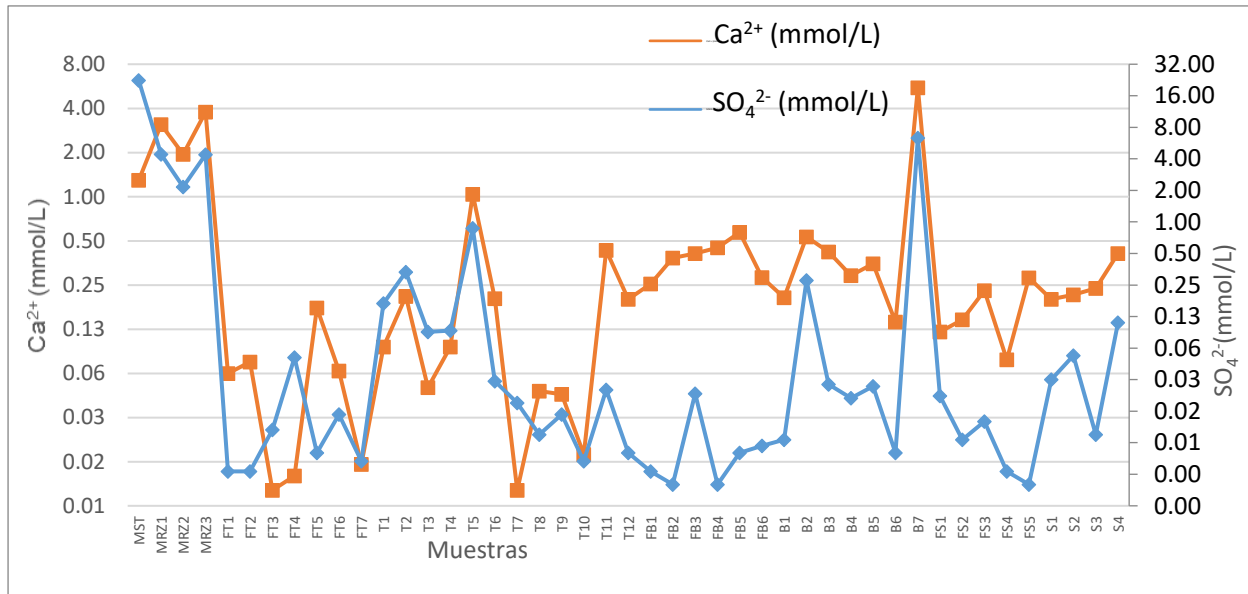
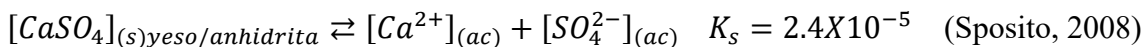


Figura 22 Distribución de la concentración de Ca²⁺ y SO₄²⁻ geodisponible en las muestras de material 1, 2 y 3

En las muestras afectadas por el derrame (lado izquierdo), la concentración tanto de Ca²⁺ como de SO₄²⁻, se incrementa considerablemente, en general se observa que en la zona norte (zona T) existe una gran variación en las concentraciones de fondo de ambos iones y no se observa una dependencia entre los dos iones en los valores de fondo, debido a que en algunas muestras el Ca²⁺ predomina mientras que en otras el SO₄²⁻ es el que predomina, sin embargo, la concentración soluble de ambos iones no supera de 0.25 mmol/L, por otra parte las muestras de fondos del sur del Río Sonora muestran una marcada tendencia en la que existe una mayor concentración de Ca²⁺ que de SO₄²⁻, lo cual puede atribuirse a la presencia de calcita y calcita magnesiana en la región sur, los cuales pueden aportar Ca²⁺ soluble pero no SO₄²⁻. Por otra parte, es posible encontrar en algunas muestras anomalías en las concentraciones de Ca²⁺ y SO₄²⁻ soluble, que siguen un patrón similar a las de los materiales afectados, en los cuales se observa altas concentraciones de Ca²⁺ y SO₄²⁻ soluble, mayores que las de los valores de fondo y con una tendencia similar de aumento de Ca²⁺ y SO₄²⁻, este fenómeno se puede observar en las muestras MRZ1-MRZ3, T2, T5 y B7. Este comportamiento podría atribuirse a que en las muestras afectadas por el derrame se generó yeso/anhidrita (CaSO₄), la cual puede solubilizarse al entrar en contacto con el agua extractante según la siguiente reacción de solubilidad:



$[CaSO_4]_{(s)}K_s = [Ca^{2+}][SO_4^{2-}]$, por tanto; $[SO_4^{2-}] \propto \frac{K_s}{[Ca^{2+}]}$, es decir, la concentración de calcio soluble es inversamente proporcional a la concentración de sulfato soluble, lo cual no se cumple para las muestras con afectación debida al derrame de la solución ácida ferrocuprífera en los suelos y sedimentos de la cuenca como se muestra en la Figura 20 y Figura 21. Por tanto, se rechaza la hipótesis acerca de que el origen del Ca²⁺ y SO₄²⁻ soluble proviene principalmente de la solubilización de la anhidrita/yeso formada a partir de la interacción de los suelos y sedimentos con el derrame, ya que si bien, existe una aportación de este mineral, el fenómeno que domina la geodisponibilidad de estas especies puede ser la sorción.

A fin de poder evaluar si el fenómeno que propicio la liberación del sulfato y el calcio fue principalmente la sorción, se procedió a graficar la concentración de Ca^{2+} y SO_4^{2-} desorbida con agua en equilibrio con CO_2 en los suelos, sedimentos y materiales influenciados por el derrame de la solución ácida ferrocuprífera en la Cuenca del Río Sonora

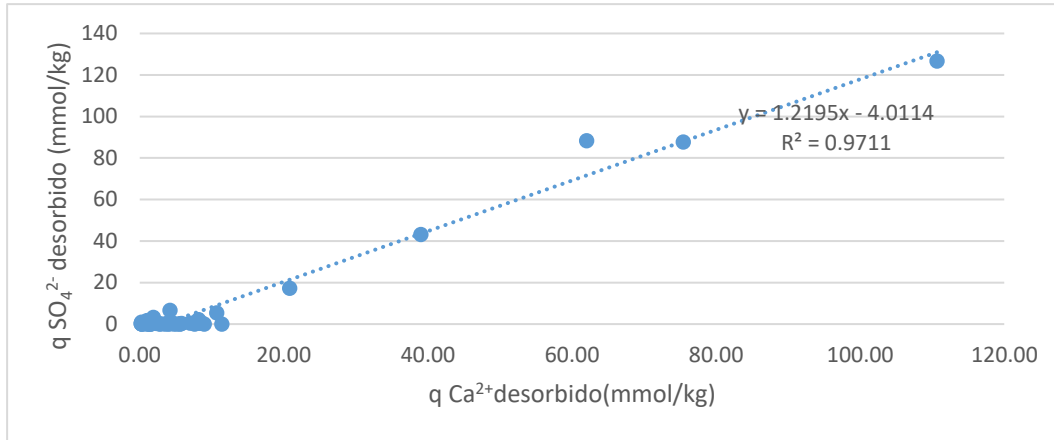


Figura 23 Relación entre la desorción de calcio y de sulfato en los suelos, sedimentos y materiales influenciados por el derrame de la solución ácida ferrocuprífera en la Cuenca del Río Sonora

La Figura 23, muestra que existe una correlación lineal entre calcio y sulfato desorbido en los suelos, sedimentos y materiales afectados por el derrame mediante una extracción simple con agua meteórica, a su vez, es posible observar que el valor de la pendiente de regresión es 1.239, lo cual implica que se libera 21 % más sulfato que calcio simulando condiciones ambientales, esto puede atribuirse a que en el momento de la interacción de la solución ácida ferrocuprífera con los suelos y sedimentos del área se propició que los minerales propios de estos materiales como la hematita, la magnetita y la muscovita adsorbieran grandes cantidades de sulfatos en su superficie junto con el calcio liberado por las reacciones de intemperismo aceleradas de minerales como las plagioclasas intermedias tipo labradorita y los carbonatos de calcio y magnesio (calcita) con el medio ácido proporcionado por el derrame, sin embargo, debido a que estos iones se encuentran retenidos mediante mecanismos de sorción, fácilmente se extraen y aumentan su disponibilidad en el ambiente. Existen investigaciones que afirman la presencia de una fuerte relación entre la sorción de Ca^{2+} y SO_4^{2-} en los suelos (Bolan & Syers, 1991), afirman que la adsorción del sulfato por unidad se aumenta con un incremento en el Ca^{2+} adsorbido y es más elevado en suelos que contienen oxihidróxidos de hierro y aluminio, por otra parte, (Wijnja & Schulthess, 2000), encontraron que el sulfato es capaz de adsorberse a las superficies de (hidro)óxidos de hierro y aluminio a $\text{pH} < 6$ formando de manera predominante complejos superficiales monodentados de esfera interna mientras que a $\text{pH} > 6$ como complejos superficiales de esfera externa (goethita) y de manera similar en los óxidos de aluminio, por otro lado (Kinniburgh *et al.*, 1975) encontraron que en hidróxidos de Fe y Al amorfos era posible la adsorción de Ca^{2+} por debajo del punto de carga cero de estos materiales mediante la sustitución de los protones superficiales por calcio inducido por la hidrólisis del Ca^{2+} y la posterior formación de complejos de adsorción con aniones, lo cual puede ser semejante a las condiciones de suelos y sedimentos de la Cuenca del Río Sonora, ya que como se comentó en la sección

anterior, en muestras influenciadas por el derrame es posible observar un ligero incremento en el hierro y aluminio total que puede asociarse a minerales de este tipo.

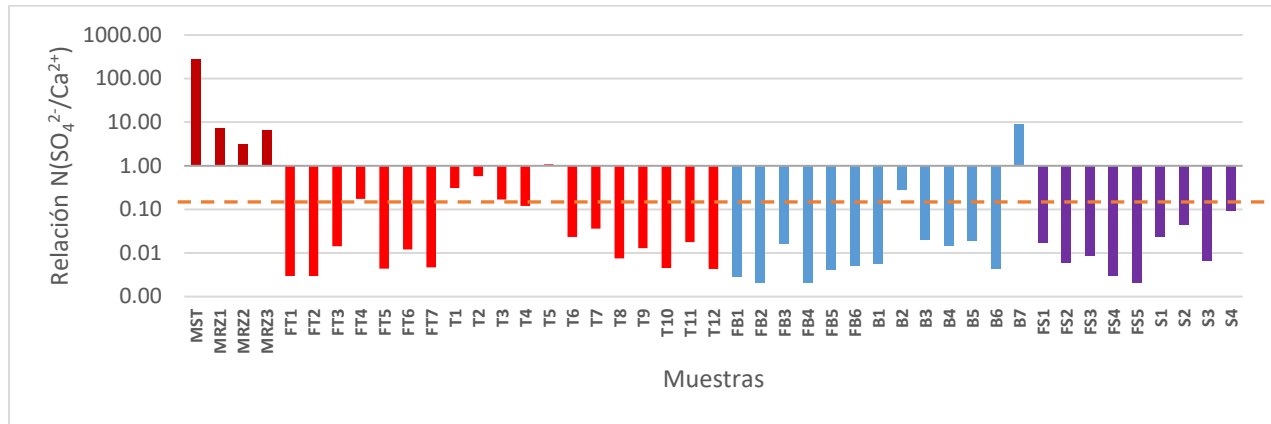


Figura 24 Distribución de la relación de SO_4^{2-} y Ca^{2+} soluble ajustada en las muestras colectadas en la Cuenca del Río Sonora.

La línea punteada muestra el valor máximo de la relación SO_4^{2-} y Ca^{2+} encontrado en las muestras de valores de fondo, la cual corresponde al área norte (zona T) (Material influenciado=rojo oscuro, Zona T=rojo, Zona B= azul, Zona S= morado)

La Figura 24, muestra la relación de Ca^{2+} y SO_4^{2-} en los suelos y sedimentos de la cuenca referido a su concentración en meq/L según la siguiente expresión:

$Rel N \frac{SO_4^{2-}}{Ca^{2+}} = \left[\frac{SO_4^{2-}}{Ca^{2+}} \right] \left[\frac{[Ca^{2+}] + [SO_4^{2-}]}{prom[Ca^{2+}] + [SO_4^{2-}]} \right]$, donde, el factor $\left[\frac{[Ca^{2+}] + [SO_4^{2-}]}{prom[Ca^{2+}] + [SO_4^{2-}]} \right]$ expresa la variación de la concentración de ambos iones que existe con respecto al promedio de las muestras analizadas.

Se observa que, para las muestras afectadas por el derrame, el valor normalizado de la relación SO_4^{2-}/Ca^{2+} es mayor a 1, lo cual indica que la concentración de sulfato excede al calcio, lo cual puede estar asociado a la alta concentración de SO_4^{2-} en el derrame en comparación de Ca^{2+} , por otra parte, los valores bajos de esta relación implican un predominio de Ca^{2+} soluble que puede asociarse a minerales propios de la zona como las plagioclasas intermedias o a la presencia de calcita. Por otra parte, los valores altos de esta relación en la zona norte son indicios de que en esta zona existe un predominio de minerales sulfatados, lo cual puede asociarse a la ocurrencia de zonas de mineralización naturales debido a la presencia de intrusiones tipo pórfido ricas en minerales sulfurados (alunita y piritita) en la zona (Ochoa-Landín *et al.*, 2011).

Tomando este criterio es posible afirmar que las muestras cuya relación de SO_4^{2-}/Ca^{2+} es mayor al máximo valor obtenido de los valores de fondo(FT4), como es el caso de las muestras T2, T5 y B7, presentan indicios de contaminación residual asociada al derrame de solución ácida ferrocuprífera en la Cuenca del Río Sonora.

Las tablas 27, 28 y 29, presentan la concentración de elementos traza geodisponibles asociados al derrame de la solución ácida ferrocuprífera en la Cuenca del Río Sonora, los cuales, pueden estar relacionados con la toxicidad potencial de la contaminación residual originada por la interacción del derrame ácido y posteriormente con su liberación al medio ambiente

Tabla 28 Geodisponibilidad de los elementos traza en las muestras de material 1

Muestra	As (mg/L)	Al (mg/L)	Cd (mg/L)	Cu (mg/L)	Fe (mg/L)	Mn (mg/L)	Pb (mg/L)	Zn (mg/L)
MST	<LOD	233.580	0.318	0.002	69.732	40.077	<LOD	16.582
MRZ1	<LOD	0.133	<LOD	0.046	0.057	0.048	<LOD	<LOD
MRZ2	<LOD	<LOD	<LOD	0.007	0.022	0.015	<LOD	<LOD
MRZ3	<LOD	<LOD	<LOD	0.008	0.004	0.081	<LOD	<LOD
Prom.	NA	116.857	0.318	0.016	17.454	10.055	NA	NA
RSD	NA	141.260	NA	129.122	199.683	199.045	NA	NA
Med.	NA	116.857	NA	0.008	0.040	0.065	NA	NA
Máx.	NA	233.580	NA	0.046	69.732	40.077	NA	16.582
Mín.	NA	<LOD	NA	0.002	0.004	0.015	NA	NA

Tabla 29 Geodisponibilidad de los elementos traza en material 2

Muestra	As (mg/L)	Al (mg/L)	Cd (mg/L)	Cu (mg/L)	Fe (mg/L)	Mn (mg/L)	Pb (mg/L)	Zn (mg/L)
FT1	<LOD	0.820	<LOD	0.006	0.427	0.026	<LOD	0.008
FT2	<LOD	1.129	<LOD	0.008	0.646	0.017	<LOD	0.012
FT3	<LOD	2.493	<LOD	0.026	1.665	0.059	<LOD	0.018
FT4	<LOD	4.163	<LOD	0.036	3.155	0.113	<LOD	0.016
FT5	<LOD	1.859	<LOD	0.015	0.999	0.017	<LOD	0.014
FT6	<LOD	1.624	<LOD	0.027	0.905	0.012	<LOD	0.010
FT7	<LOD	2.429	<LOD	0.015	1.301	0.046	<LOD	0.018
FB1	<LOD	0.710	<LOD	<LOD	0.334	0.008	<LOD	0.007
FB2	<LOD	0.207	<LOD	<LOD	0.074	0.005	<LOD	0.003
FB3	<LOD	0.882	<LOD	0.019	0.387	0.009	<LOD	0.006
FB4	<LOD	0.197	<LOD	<LOD	0.064	0.003	<LOD	0.005
FB5	<LOD	0.168	<LOD	0.007	0.059	0.002	<LOD	<LOD
FB6	<LOD	0.217	<LOD	0.007	0.109	0.014	<LOD	0.006
FS1	0.030	2.657	<LOD	0.297	0.218	0.038	<LOD	0.132
FS2	0.096	0.257	<LOD	0.033	0.125	0.015	<LOD	0.006
FS3	0.117	1.479	<LOD	0.057	0.986	0.030	<LOD	0.013
FS4	<LOD	0.849	<LOD	0.005	0.328	0.006	<LOD	0.005
FS5	<LOD	0.691	<LOD	<LOD	0.270	0.007	<LOD	0.006
Prom.	0.081	1.268	NA	0.040	0.670	0.024	NA	0.017
RSD	56.047	86.530	NA	189.348	116.074	115.071	NA	179.413
Med.	0.096	0.866	NA	0.017	0.361	0.015	NA	0.008
Máx.	0.117	4.163	NA	0.297	3.155	0.113	NA	0.132
Mín.	<LOD	0.168	NA	<LOD	0.059	0.002	NA	0.003

Tabla 30 Geodisponibilidad de los elementos traza en “Material 3”

Muestra	As (mg/L)	Al (mg/L)	Cd (mg/L)	Cu (mg/L)	Fe (mg/L)	Mn (mg/L)	Pb (mg/L)	Zn (mg/L)
T1	<LOD	0.028	<LOD	0.096	0.010	0.468	<LOD	0.151
T2	<LOD	0.010	<LOD	0.027	0.043	0.644	<LOD	0.079
T3	<LOD	0.545	<LOD	0.049	1.116	0.168	<LOD	0.032
T4	<LOD	0.141	<LOD	0.009	0.105	0.092	<LOD	0.007
T5	<LOD	0.019	<LOD	0.003	0.013	0.012	<LOD	0.020
T6	<LOD	0.301	<LOD	0.016	0.200	0.011	<LOD	0.008
T7	<LOD	0.129	<LOD	0.045	1.426	0.227	<LOD	0.050
T8	<LOD	2.240	<LOD	0.069	1.509	0.022	<LOD	0.017
T9	0.027	4.117	<LOD	0.057	2.141	0.032	<LOD	0.026
T10	<LOD	3.013	<LOD	0.035	1.615	0.119	<LOD	0.019
T11	<LOD	3.724	<LOD	0.009	1.792	0.036	<LOD	0.012
T12	<LOD	1.175	<LOD	0.010	0.581	0.014	<LOD	0.009
B1	<LOD	0.628	<LOD	0.010	0.243	0.007	<LOD	0.006
B2	<LOD	0.266	<LOD	0.008	0.152	0.013	<LOD	0.004
B3	<LOD	0.253	<LOD	0.004	0.159	0.015	<LOD	0.009
B4	<LOD	0.221	<LOD	0.019	0.126	0.010	<LOD	0.004
B5	0.042	1.603	<LOD	0.026	0.742	0.019	<LOD	0.009
B6	<LOD	0.418	<LOD	0.005	0.206	0.011	<LOD	<LOD
B7	<LOD	<LOD	<LOD	0.007	0.009	0.078	<LOD	<LOD
S1	<LOD	0.211	<LOD	0.008	0.113	0.009	<LOD	0.004
S2	<LOD	0.362	<LOD	0.036	0.193	0.009	<LOD	0.025
S3	<LOD	0.594	<LOD	0.004	0.295	0.010	<LOD	0.005
S4	<LOD	0.287	<LOD	0.017	0.165	0.010	<LOD	0.011
Prom.	0.035	0.922	NA	0.025	0.563	0.089	NA	0.024
RSD	30.744	133.773	NA	98.307	119.314	181.298	NA	141.698
Med.	0.035	0.332	NA	0.016	0.200	0.015	NA	0.011
Máx.	0.042	4.117	NA	0.096	2.141	0.644	NA	0.151
Mín.	<LOD	<LOD	NA	0.003	0.009	0.007	NA	<LOD

Prom.=promedio, RSD=desviación estándar relativa, Med.= mediana, Máx.=valor máximo, Mín.= valor mínimo.

<LOD= concentración por debajo del límite de detección, NA= no aplica

La Tabla 28, muestra que Al, Cu, Fe y Mn son los principales elementos geodisponibles en materiales influenciados por el derrame, la muestra MST presenta los valores más elevados en la geodisponibilidad de estos elementos, además otros como el Cd y Zn, lo cual puede atribuirse al bajo valor de pH de este material, como se discutió en apartados anteriores, el cual promueve la disolución de estos elementos, sin embargo, la interacción del medio ambiente con este material se encuentra muy limitada, debido a su localización dentro del represo, bajo una columna de lixiviado ácido dentro del proceso de extracción en las instalaciones de la empresa BVC.

El Pb y As no se encuentran geodisponibles en el material 1, esto puede atribuirse, en el caso del Pb a la precipitación del Pb como $PbSO_4$ debido a la alta presencia de sulfatos en todas las muestras, mientras que para el As esta baja geodisponibilidad puede atribuirse a su retención por mecanismos de sorción por la presencia de óxidos de hierro. Sin embargo, es posible

observar la presencia de As geodisponible en las muestras de material 2 ubicadas al sur de la cuenca, lo cual indica que, en esta zona existen fuentes de contaminación natural, no asociadas al derrame en esta zona de la cuenca.

En cuanto al Cd y Zn, únicamente se encuentran geodisponibles en material 3, en el sedimento colectado dentro del represo, y su movilidad puede atribuirse al bajo valor del pH presente en esta muestra (MST), en comparación de las muestras en las que se aplicaron acciones de remediación para aumentar el pH (MR).

La concentración de Cobre geodisponible se encuentra en un intervalo de 0.004-0.046 mg/L, el cual es menor al valor de fondo encontrado en muestras de agua superficial que se encuentra entre 2.77-227.4 mg/L, (véase Tabla 5), lo cual indica que, la contribución del Cu que puede ser aportado a las aguas superficiales, por los materiales influenciados por el derrame es menor al procedente de los materiales naturales de la zona.

La concentración de Hierro geodisponible se encuentra en el intervalo de 0.004-69.732 mg/L el cual es menor al valor de fondo encontrado en muestras de agua superficial que se encuentra entre 36.1-235 mg/L (véase Tabla 5), que indica que la aportación de este elemento procedente de los materiales influenciados es mucho menor que los materiales geológicos presentes en la cuenca.

A continuación, se presentan los gráficos de distribución de los elementos traza geodisponibles en las muestras colectadas en la zona de estudio.

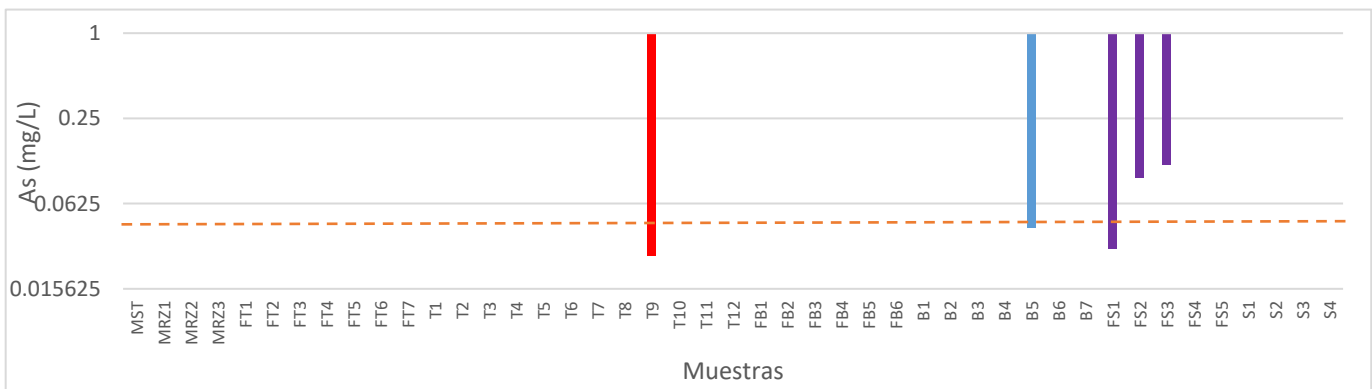


Figura 25 Distribución del As geodisponible en las muestras colectadas en la cuenca del Río Sonora

La línea punteada es el límite máximo permisible de As (0.05 mg/L) en agua potable según la NOM-127-SSA-1994. Los valores que no aparecen son aquellos que se encuentran por debajo del límite de detección. (Material influenciado rojo oscuro, Zona T=rojo, Zona B= azul, Zona S= morado)

En la figura 25 se puede apreciar que sólo 5 muestras presentan concentraciones de As geodisponible y únicamente en los valores de fondo de la zona sur de la cuenca, la concentración de As geodisponible, que es lixiviado de los suelos de esa zona, superan los límites permisibles para agua potable, por tanto, es posible predecir que, de manera natural, las corrientes de agua que pasan por los puntos muestreados como valores de fondo de la zona sur de la cuenca podrían enriquecerse en este elemento y no serán aptas para consumo, por lo cual es necesario comunicar este riesgo a las comunidades aledañas y realizar una investigación a fondo del origen de esta anomalía.

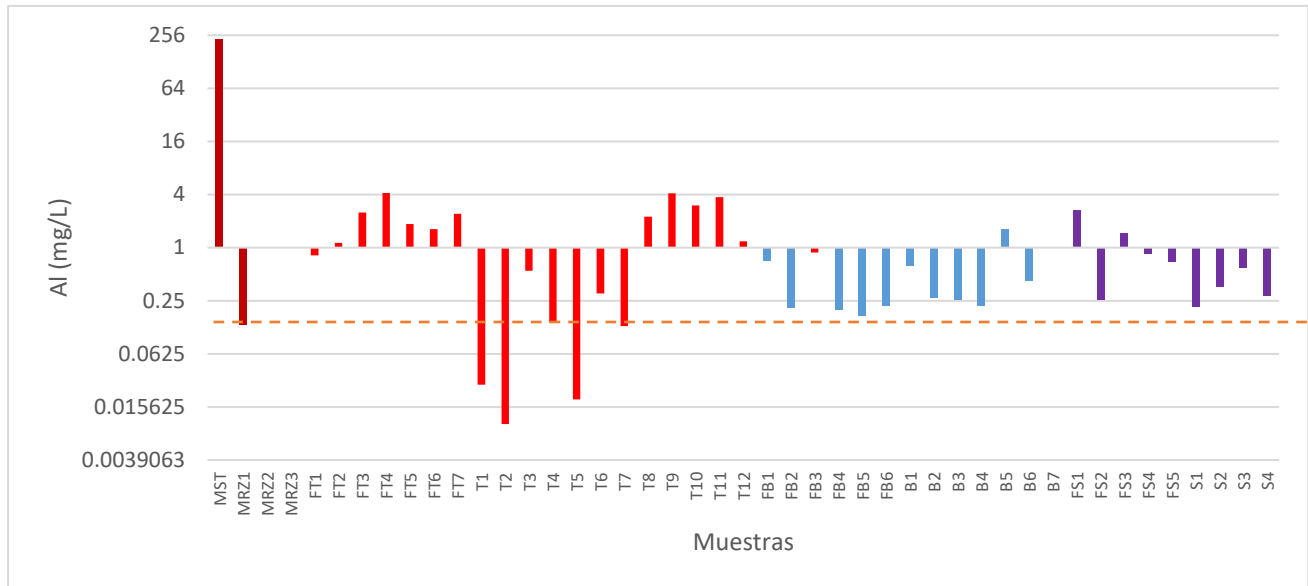


Figura 26 Distribución del Al geodisponible en las muestras colectadas en la Cuenca del Río Sonora

La línea punteada es el límite máximo permisible de Al (0.2 mg/L) en agua potable según la NOM-127-SSA-1994. (Material influenciado=rojo oscuro, Zona T=rojo, Zona B= azul, Zona S= morado)

En la Figura 26, se muestra que, en las muestras de material 2 (valores de fondo, F inicial), la concentración de Al geodisponible en una relación 1:20 (material: agua) supera los límites establecidos para agua potable, lo cual es consistente con los resultados encontrados para el análisis de aguas superficiales realizado por el Instituto de Geología y lo reportado por laboratorios ABC (Laboratorios ABC, 2014). El 77.8% de las muestras presentan concentraciones de Al geodisponible mayores a lo establecido en la normatividad, lo cual sugiere que la calidad del agua que interactúa con los suelos y sedimentos del Río Sonora, no cumplen con las características específicas de un agua potable, debido a que los suelos y sedimentos propios del área aportan elevadas concentraciones de este elemento al agua, que puede atribuirse a la formación de complejos acuosos o al movimiento del Al proveniente de las arcillas, plagioclasas y micas suspendidos en la matriz acuosa de la extracción presente en forma de partículas coloidales $<0.45 \mu\text{m}$.

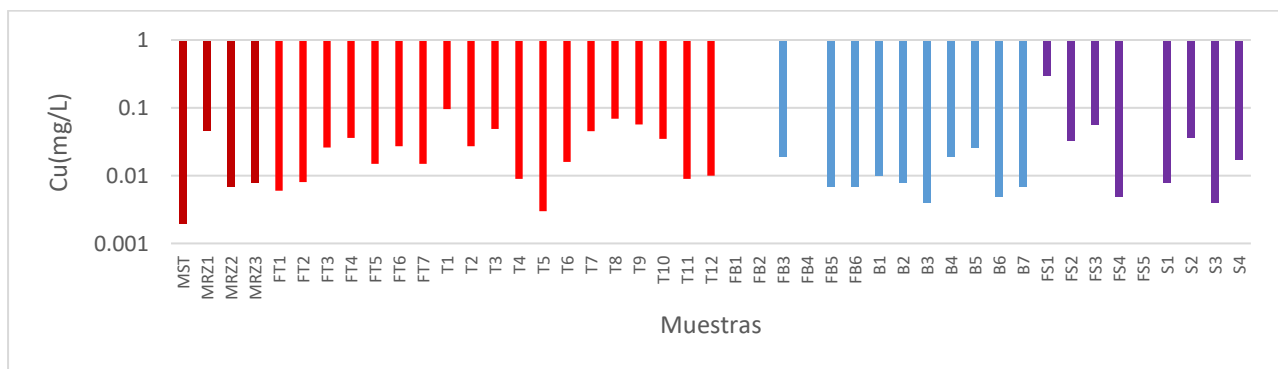


Figura 27 Distribución de Cu geodisponible en las muestras colectadas en la Cuenca del Río Sonora (Material influenciado=rojo oscuro, Zona T=rojo, Zona B= azul, Zona S= morado)

En la figura 27 se observa que el Cobre en todas las muestras se encuentra por debajo de 1 mg/L, que es la mitad de lo establecido en la normatividad mexicana NOM-127-SSA-1994, que establece 2 mg/L, es decir, que con respecto a este elemento, el agua meteórica que interacciona con los suelos y sedimentos de la cuenca, incluso con los materiales influenciados por la solución ácida ferrocuprífera, es apropiada para el consumo humano y no representa un riesgo a la salud. La baja disponibilidad del Cu, incluso en los materiales afectados por el derrame es posible debido a la inmovilización de este elemento en las partículas del suelo, probablemente por mecanismos de sorción, por lo que el riesgo a la salud asociado a este elemento es nulo.

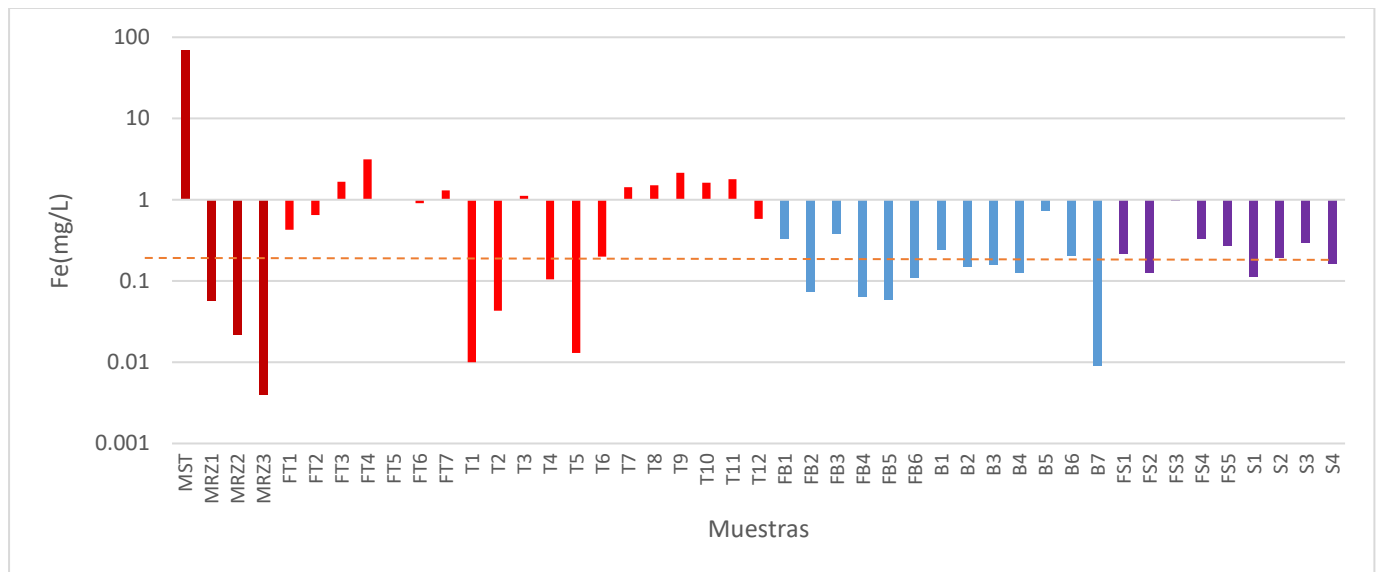


Figura 28 Distribución de Fe geodisponible en las muestras colectadas en la Cuenca del Río Sonora

La línea punteada es el límite máximo permisible de Fe en agua potable (0.3 mg/L) según la NOM-127-SSA-1994. (Material influenciado=rojo oscuro, Zona T=rojo, Zona B= azul, Zona S= morado)

En la figura 28 se puede apreciar que la concentración de Fe geodisponible en los materiales afectados por el derrame y remediados (MZ1-3) cumple con las especificaciones de la normatividad para agua potable, en contraposición, se observa que en los valores de fondo del área norte de la cuenca, el valor del Fe geodisponible es mayor que en otras áreas y presenta un comportamiento similar al del Al geodisponible, lo anterior sugiere que en el área norte, existe la presencia de minerales como los filosilicatos (minerales arcillosos), que aportan Fe y Al de manera natural al agua que interacciona con ellos, probablemente de forma particulada y no soluble (ya que las arcillas son capaces de atravesar el poro de filtración de 0.45 μm), este hecho aunado al hecho de que este elemento es un micronutriente importante para el metabolismo de los organismos vivos permite predecir que el riesgo asociado a este elemento es muy bajo. Por otra parte, el hecho de que las muestras de materiales influenciados (MRZ1-3, T2, T5 y B7) presenten una menor concentración de Fe geodisponible que la obtenida para los valores de fondo indican que el Fe aportado por el derrame a estos materiales, no afecta la calidad del agua meteórica que pasa por ellos.

En cuanto a la muestra de sedimento de represo (MST), si bien la concentración de Fe geodisponible es muy alta, se encuentra limitada debido a su ubicación, bajo una columna de agua dentro de represo que contiene la solución ácida dentro de las instalaciones de la minera.

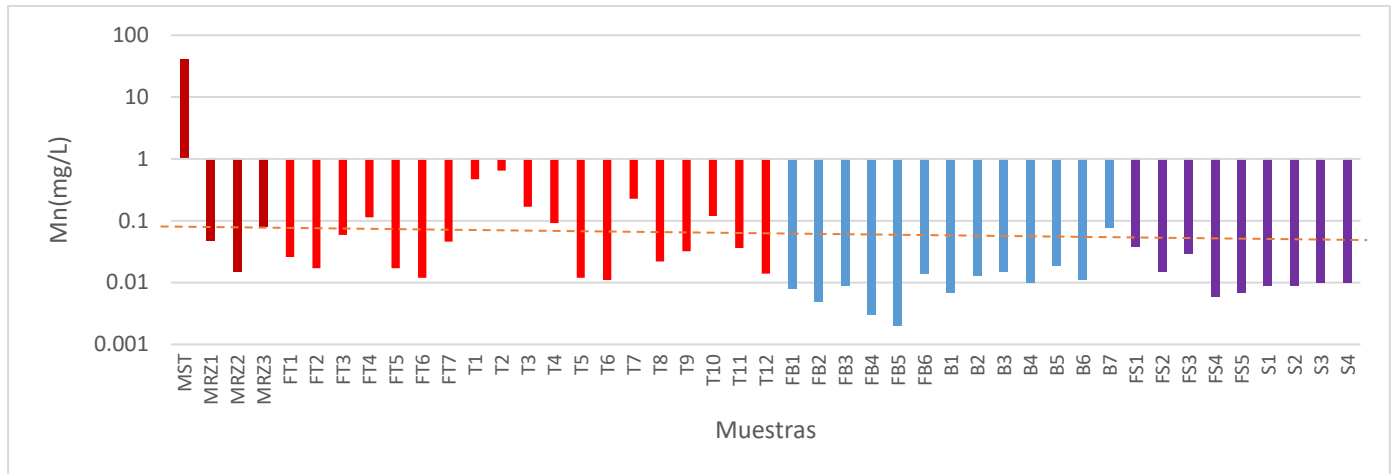


Figura 29 Distribución del Mn geodisponible en las muestras colectadas en la Cuenca del Río Sonora

La línea punteada es el límite máximo permisible de Mn en agua potable (0.15 mg/L) según la NOM-127-SSA-1994. (Material influenciado=rojo oscuro, Zona T=rojo, Zona B= azul, Zona S= morado)

La figura 29 muestra que el Mn soluble geodisponible se distribuye homogéneamente en suelos y sedimentos a lo largo de toda la cuenca, y su concentración es menor al límite permisible de la normatividad mexicana vigente, excepto en algunas muestras del área norte, en donde la concentración de Mn geodisponible se encuentra por arriba del límite permisible. Sin embargo, la concentración más alta de este elemento no parece estar asociada al derrame de la solución ácida ferrocuprífera, como se demuestra con las bajas concentraciones de los materiales afectados y remediados MZ1-3, T5 y B7, además, de la posibilidad del transporte de Mn como material particulado y no soluble como parte del material amorfo (birnessita) en la fracción arcilla, que pasa por el poro de filtración, por lo cual el riesgo a la salud asociado a este elemento procedente del evento es bajo y no afecta la calidad del agua meteórica que pasa por estos materiales.

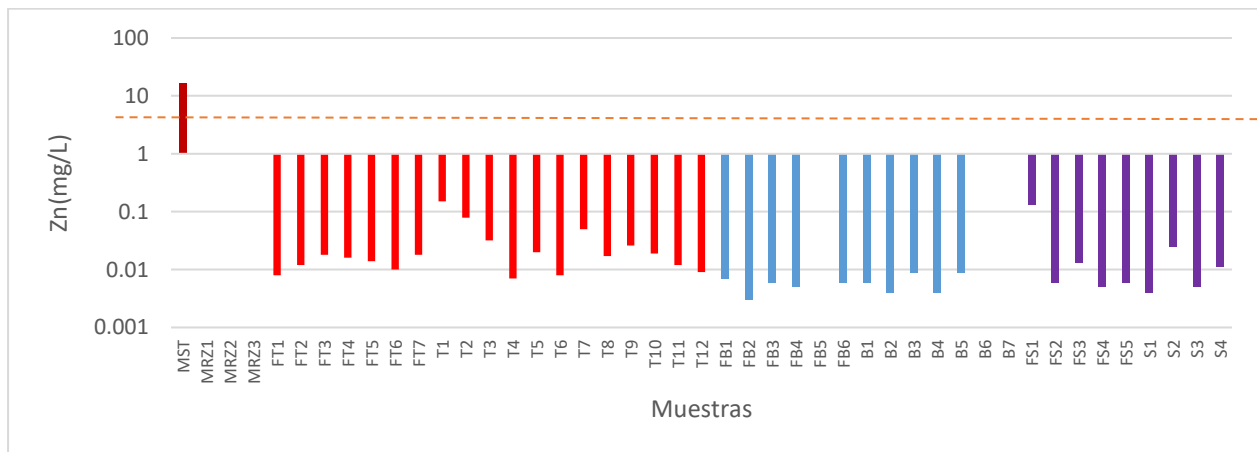


Figura 30 Distribución del Zn geodisponible en las muestras colectadas en la Cuenca del Río Sonora

La línea punteada es el límite máximo permisible de Zn en agua potable (5 mg/L) según la NOM-127-SSA-1994. (Material influenciado=rojo oscuro, Zona T=rojo, Zona B= azul, Zona S= morado)

En la figura 30 se aprecia que la concentración de Zn soluble en las muestras de suelos, sedimentos y materiales afectados y remediados es menor al límite establecido en la legislación

vigente en todos los caso, incluso en los materiales que tienen una afectación debida al derrame (MRZ1-3 y B7), la concentración geodisponible de este elemento se encuentra por debajo del límite de detección, lo cual sugiere que existe una retención de este elemento asociados a los minerales formados por la interacción de la solución ácida ferrocuprífera con los suelos y sedimentos de la cuenca. La única muestra que presenta problemas es como en la mayoría de los casos, el material sin remediar colectado en el represo (MST), cuya alta concentración puede atribuirse al bajo valor del pH de este material. Por otra parte, sabiendo que la concentración soluble de este elemento es menor que el límite para agua potable, el riesgo a la salud asociado a este elemento procedente del evento es nulo y no afecta la calidad del agua meteórica que pasa por estos materiales.

6.4.2 Extracciones secuenciales

Para llevar a cabo las extracciones secuenciales y evaluar el riesgo ambiental asociado a la removilización de los elementos procedentes del derrame de la solución ácida ferrocuprífera, que fueron inmovilizados durante su interacción con los suelos y sedimentos de la Cuenca del Río Sonora, se eligieron según los criterios de CE asociada a Ca^{2+} y SO_4^{2-} , que demostraron guardar una estrecha relación con la presencia de contaminación residual asociada al derrame junto con una muestra cercana identificada como valor de fondo, adicionalmente se seleccionaron muestras atípicas que aunque no presentaban rasgos característicos debido a la influencia por el derrame de la solución ácida, presentaban concentraciones que superaban los límites permisibles para alguno de los elementos potencialmente tóxicos.

Las muestras seleccionadas y los criterios de selección para llevar a cabo las extracciones secuenciales se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 31 Muestras y criterios de selección para la evaluación de movilidad por extracciones secuenciales

Muestra seleccionada	Criterio de selección	Valor de fondo asociado
MST	Alta CE asociada a Ca^{2+} y SO_4^{2-} /referencia de fuerte influencia del derrame	NA
MRZ1	Alta CE asociada a Ca^{2+} y SO_4^{2-} /referencia contaminación-remediación	NA
MRZ2	Alta CE asociada a Ca^{2+} y SO_4^{2-} /referencia contaminación-remediación	NA
MRZ3	Alta CE asociada a Ca^{2+} y SO_4^{2-} /referencia contaminación-remediación	NA
T2	Alta CE asociada a Ca^{2+} y SO_4^{2-}	FT2
T5	Alta CE asociada a Ca^{2+} y SO_4^{2-}	FT6
B7	Alta CE asociada a Ca^{2+} y SO_4^{2-} /alto valor de vector b, presencia de yeso-anhidrita	FB6
FS3	Alta concentración de As-en valor de fondo/alta geodisponibilidad de As	NA

NA= no aplica

En las figuras 31, 32,33,37, 38 y 39, se presenta la distribución de los principales elementos asociados a la interacción del derrame de la solución ácida ferrocuprífera (As, Cu, Cr, Fe, Mn, Pb y Zn) en las diferentes fases suelos y sedimentos, obtenida a partir de las extracciones secuenciales.

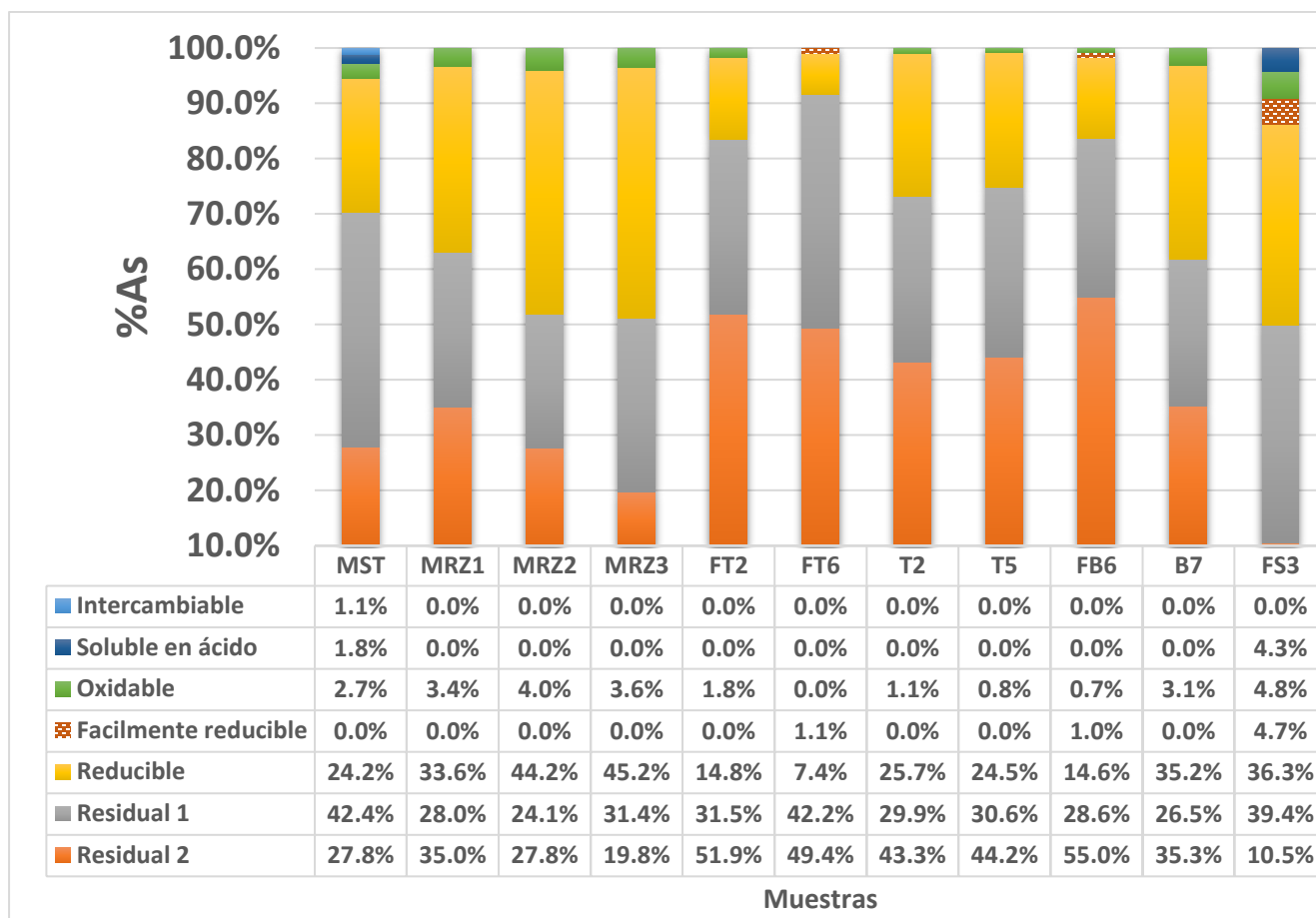


Figura 31 Distribución del As en las diferentes fracciones de los suelos, sedimentos y materiales influenciados por el derrame en la Cuenca del Río Sonora

En la figura 31 se aprecia que, en las muestras de material influenciado, más del 50 % del As presente en las muestras de suelos y sedimentos se encuentra unido a la fracción residual, es decir, se encuentra incluido en materiales silicatados o muy resistentes al intemperismo, de manera que no es posible que se libere fácilmente al ambiente y pase a la cadena trófica, por otra parte, se encontró que entre el 24-44 % del As presente, se encuentra distribuido en la fracción reducible, unida a Fe y Mn cristalino, lo cual coincide con las investigaciones que aseguran que el As es capaz de ser retenido en los óxidos y oxihidróxidos de hierro como la hematita, magnetita y goethita (Giménez *et al.*, 2007) y birnessita por mecanismos de sorción (Manning *et al.*, 2002), lo cual es posible debido a que, como se observa en las Figura 16-19, existe la presencia de hematita y goethita, e incluso birnessita. Cabe destacar que al comparar la distribución del As en la fase reducible de Fe y Mn cristalino parece ser un buen indicador de afectación por el derrame, ya que como se observa en los valores de fondo de las zonas T y B cuya concentración oscila entre 4.1-14.8 % , es mucho menor que el mínimo encontrado en las muestras con afectación, que es de 24.1 % (MST,MRZ1-3,T2,T5 y B7), lo cual sugiere, que durante la interacción de la solución ácida ferrocuprífera con los suelos y sedimentos se propició la adsorción o la coprecipitación con estos minerales del As en esta fase, lo cual limitó la movilidad de este elemento en el ambiente como se observa en las pruebas de geodisponibilidad (véase Tabla 28-29) , también es posible apreciar que en la muestra MST, que no fue remediada

y cuyo valor de pH es muy bajo, tan sólo el 5 % del As se encuentra distribuido en las fases reactivas de los materiales y es la única que posee As intercambiable, esto puede asociarse al pH ácido que presenta esta muestra que permite la movilidad del As en solución. Por otra parte, la distribución del As en la muestra FS3, la cual, aunque se encuentra muy alejada del lugar afectado por el derrame y no tiene influencia de este, presenta una concentración de As alta de la cual casi 15 % está distribuida en las fases móviles, que incluyen aquellas que son solubles en ácido, oxidables, fácilmente reducibles y reducibles, unido a Al, Fe y Mn poco cristalino, lo cual hace que este elemento permanezca geodisponible (véase Figura 25) con un riesgo potencial para el acuífero, la flora y fauna cercanas.

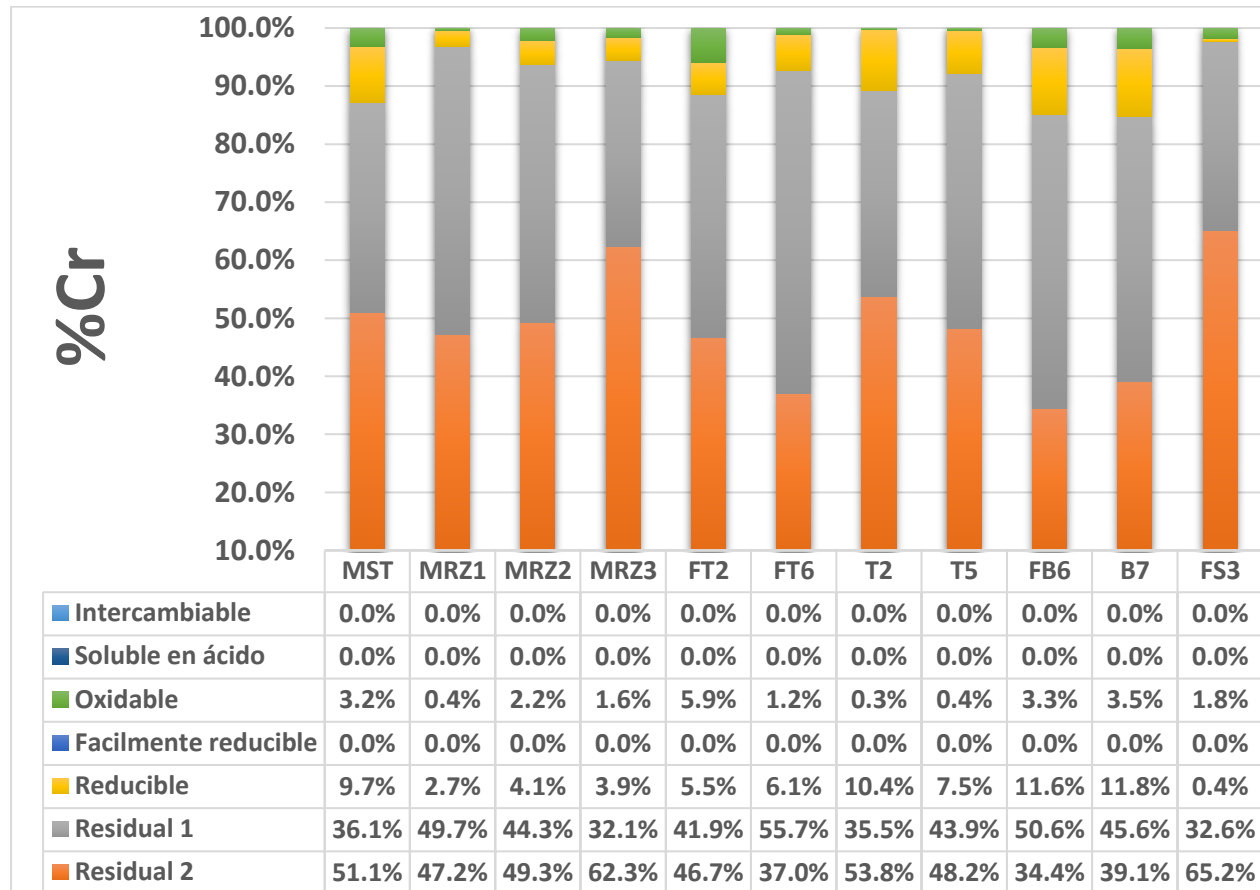


Figura 32 Distribución del Cr en las diferentes fracciones de los suelos, sedimentos y materiales influenciados por el derrame en la Cuenca del Río Sonora

La figura 32 indica que en todas las muestras colectadas, afectadas o no por el derrame, el Cr se encuentra asociado a minerales silicatados muy resistentes al intemperismo, menos del 20% es capaz de ser afectado por reacciones redox (reducible-oxidable) por lo cual, en conjunción con la baja concentración presente en las muestras (véase Tabla 15-16), sugiere que la probabilidad de su liberación al ambiente es nula, por lo cual, se confirma que el riesgo ambiental asociado a este elemento es nulo.

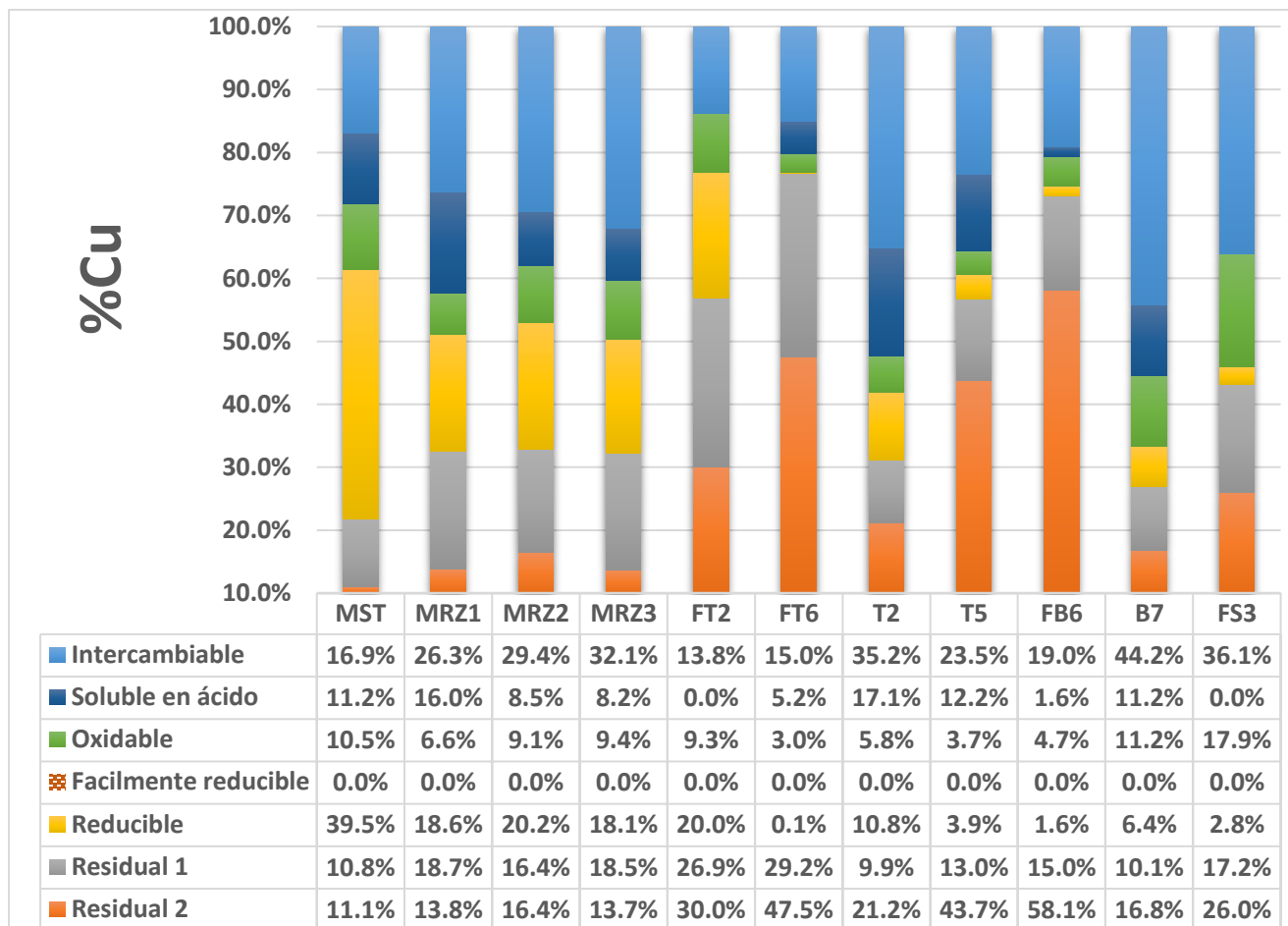


Figura 33 Distribución del Cu en las diferentes fracciones de los suelos, sedimentos y materiales influenciados por el derrame en la Cuenca del Río Sonora.

En la figura 33 se puede apreciar que en los materiales afectados por el derrame de la solución ácida ferrocuprífera (MST,MRZ1-3,T2,T5 y B7) por lo menos 25 % del Cu se encuentra distribuido en las fracciones intercambiable, soluble en ácido, oxidable y fácilmente reducible, lo cual lo hace susceptible a cambios en el ambiente, en contraposición se observa que, en los valores de fondo de todas las áreas de estudio el Cu se encuentra principalmente asociado a minerales silicatados, en las fracciones residuales.

También, es posible observar que en los suelos y sedimentos afectados por el derrame existe un claro aumento de Cu en las fases solubles al ácido, lo cual sugiere la posible formación de carbonatos o hidróxidos de Cu que son solubles en las condiciones ácidas impuestas durante la extracción. Además, se observa un aumento en las fases reducibles y fácilmente reducibles, es decir, unido a óxidos e hidróxidos de Mn y Fe, lo cual puede indicar que el Cu presente en el derrame fue atrapado en estas fases probablemente por coprecipitación, ya que el aumento de pH promovido por los minerales presentes, asociado con la adición de cal durante la remediación, propició un rápido intemperismo de los minerales presentes dando como subproducto la formación de cubiertas o geles de minerales poco cristalinos (Rattan, 2006) sobre los granos de los minerales propios del área afectada, estos minerales no son identificados

mediante DRX (Figura 16-18) debido a que son de orden de corto alcance y su señal puede ser interferida por la presencia de minerales altamente cristalinos en la muestra.

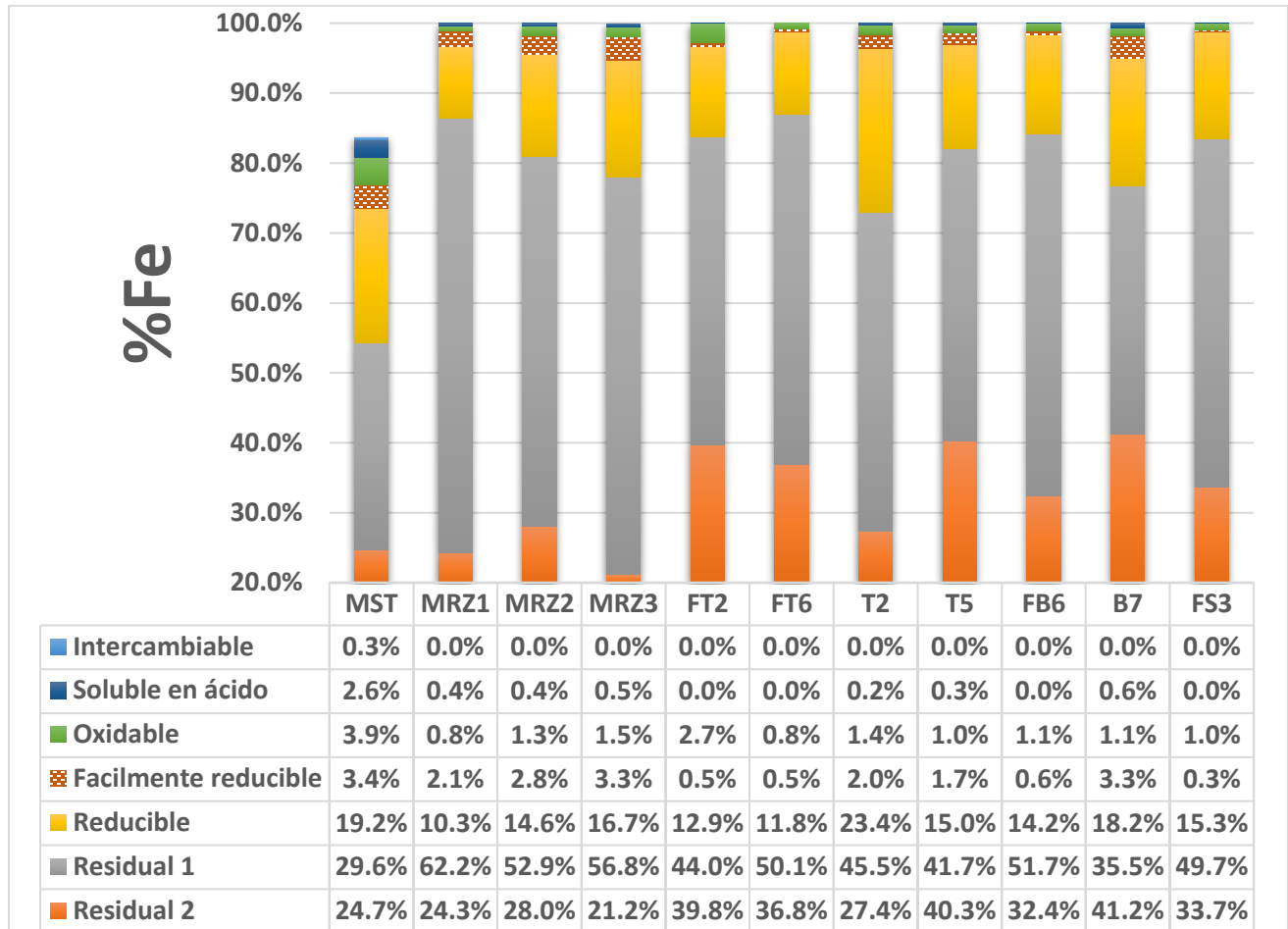


Figura 34 Distribución del Fe en las diferentes fracciones de los suelos, sedimentos y materiales influenciados por el derrame en la Cuenca del Río Sonora.

La figura 34 muestra la distribución del Fe en los suelos y sedimentos afectados y no afectados por el derrame de la solución ácida ferrocuprífera en la Cuenca del río Sonora, en esta ilustración es posible observar que más del 70 % de Fe presente en estos materiales se encuentra unido en las fracciones residuales como parte de la fracción no reactiva, unido a minerales silicatados de difícil intemperismo, lo cual limita la disponibilidad de este elemento para la flora y fauna, sin embargo cabe destacar que existen diferencias en la distribución del Fe en las fases reactivas susceptibles a la reducción, en especial en la fácilmente reducible, la cual incluye los minerales de Fe y Mn poco cristalinos, pues se observa que en todos materiales afectados por la solución ácida ferrocuprífera más del 1.6 % se encuentra distribuido en esta fase, mientras que en los valores de fondo (muestras sin afectar) se encuentra por debajo 0.6 %, lo cual confirma que durante la interacción del derrame con los suelos y sedimentos del área se favoreció la formación de minerales de Fe poco cristalinos, que se logra observar con un ligero incremento en la concentración total de Fe en los materiales afectados (véase Figura 15), sin embargo, estos

minerales son difíciles de observar por DRX por lo que su presencia no pudo ser detectada por este método.

El incremento de estos minerales poco cristalinos a su vez puede estar vinculada con las grandes cantidades de SO_4^{2-} y Ca^{2+} adsorbido en los materiales afectados por el derrame, ya que, como se mencionó en la sección de la geodisponibilidad de estos iones, se sabe que los oxihidróxidos de Fe poco cristalinos son capaces de adsorberlos en su superficie (Kinniburgh *et al.*, 1975).

A continuación, se presenta la relación de Ca^{2+} y SO_4^{2-} con el Fe poco cristalino en las muestras de suelos y sedimentos de la Cuenca del Río Sonora:

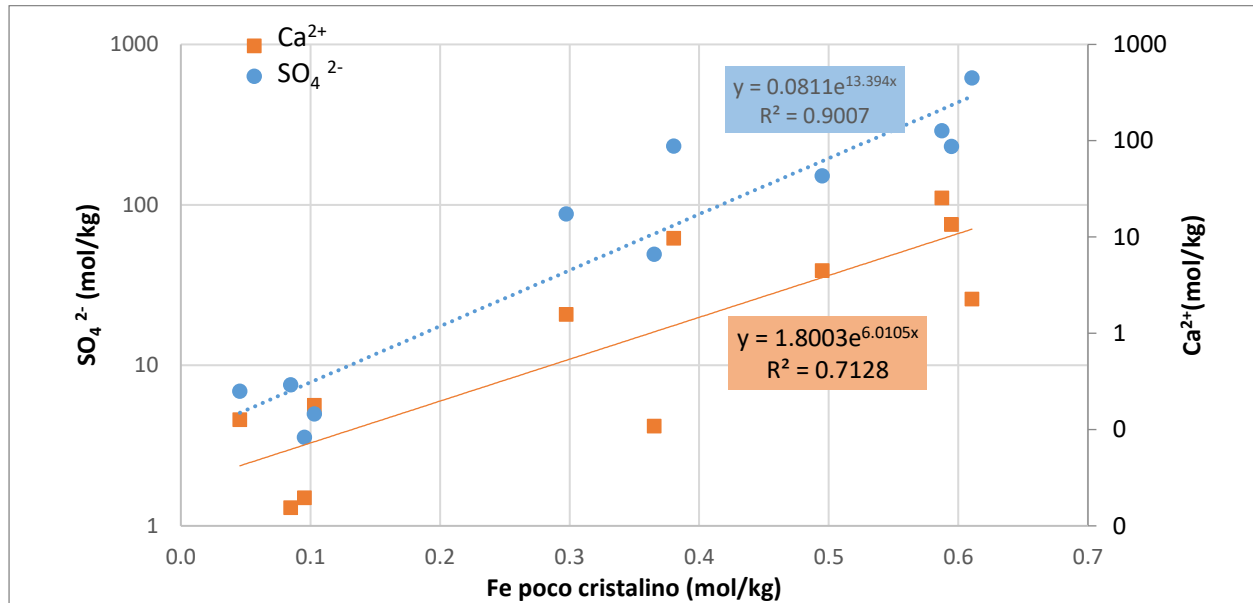


Figura 35 Relación exponencial de Ca^{2+} y SO_4^{2-} geodisponible en función del Fe poco cristalino presente en los suelos y sedimentos de la Cuenca del Río Sonora

La figura 35 muestra que existe una relación exponencial entre la concentración de Fe poco cristalino y la concentración de sulfato geodisponible, lo cual corrobora que este ion se encuentra unido principalmente a estos minerales. El hecho de que la relación sea exponencial, implica que una pequeña concentración de Fe poco cristalino es capaz de adsorber una enorme cantidad de sulfatos, esto puede deberse a la elevada área superficial que presentan este tipo de materiales que permite la adsorción de aniones (Prasetyo & Gilkes, 1994).

El hecho de que el calcio presente una variación más amplia y que el coeficiente de correlación del ajuste R^2 sea menor que la del ajuste con sulfatos indica que el fenómeno de adsorción con Ca^{2+} como intermediario, aunque es predominante no se cumple para todos los casos, probablemente la formación de los complejos de adsorción con calcio está limitada debido a la presencia de calcio soluble en la solución del suelo al momento de llevarse a cabo la adsorción del sulfato.

Además, existe una asociación del Fe cristalino extraído en la fase reducible con el As presente en las muestras afectadas por el derrame, a continuación, se presenta el gráfico de correlación lineal de estos dos parámetros:

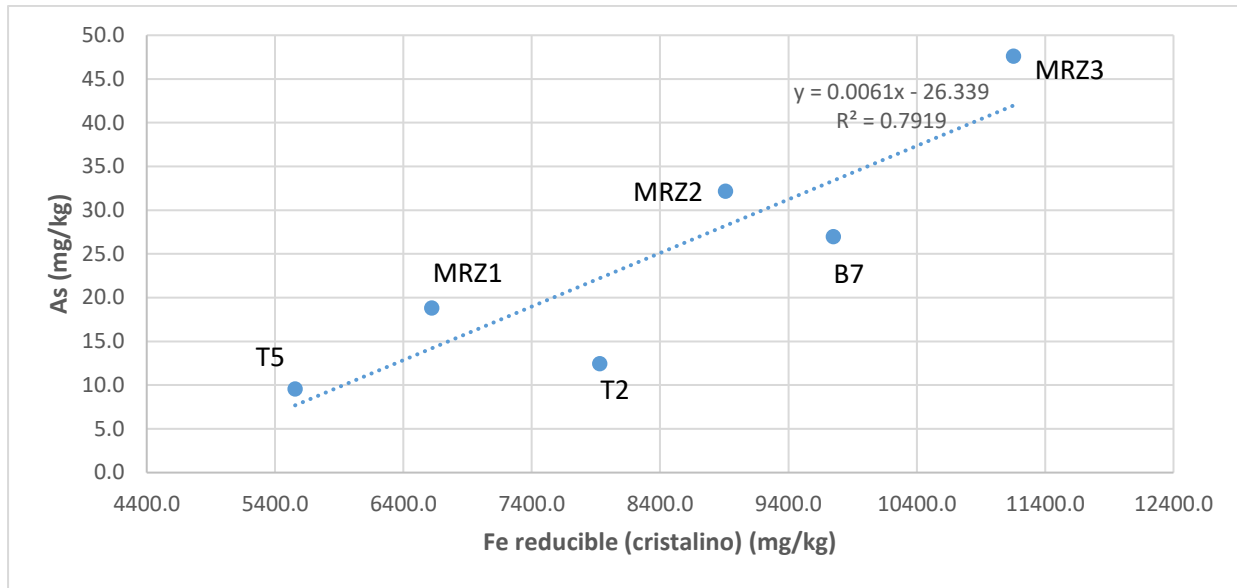


Figura 36 Gráfico de correlación de la distribución As en función de la concentración de Fe presente la fase reducible (hierro cristalino) en los materiales influenciados por el derrame de la solución ácida ferrocupriferá en la Cuenca del Río Sonora.

En la figura 36 se observa que el As se encuentra distribuido principalmente en la fase reducible del Fe (Fe cristalino), es decir, presenta una afinidad específica a este tipo de minerales en los materiales afectados por el derrame, lo cual sugiere que durante la interacción de la solución ácida ferrocupriferá con los suelos y sedimentos de la cuenca, se formó una fase mineral de Fe poco cristalino muy reactivo que fue saturado por la presencia de Ca^{2+} y SO_4^{2-} , posteriormente, el As presente, probablemente como arseniato HAsO_4^{2-} , pudo haber sido retenido por los sitios de adsorción presentes en los minerales cristalinos de hematita preexistente (Giménez *et al.*, 2007) o en el hierro amorfo que posteriormente se envejeció y paso a ser parte del hierro cristalino o simplemente coprecipitó sobre la superficie de la hematita preexistente.

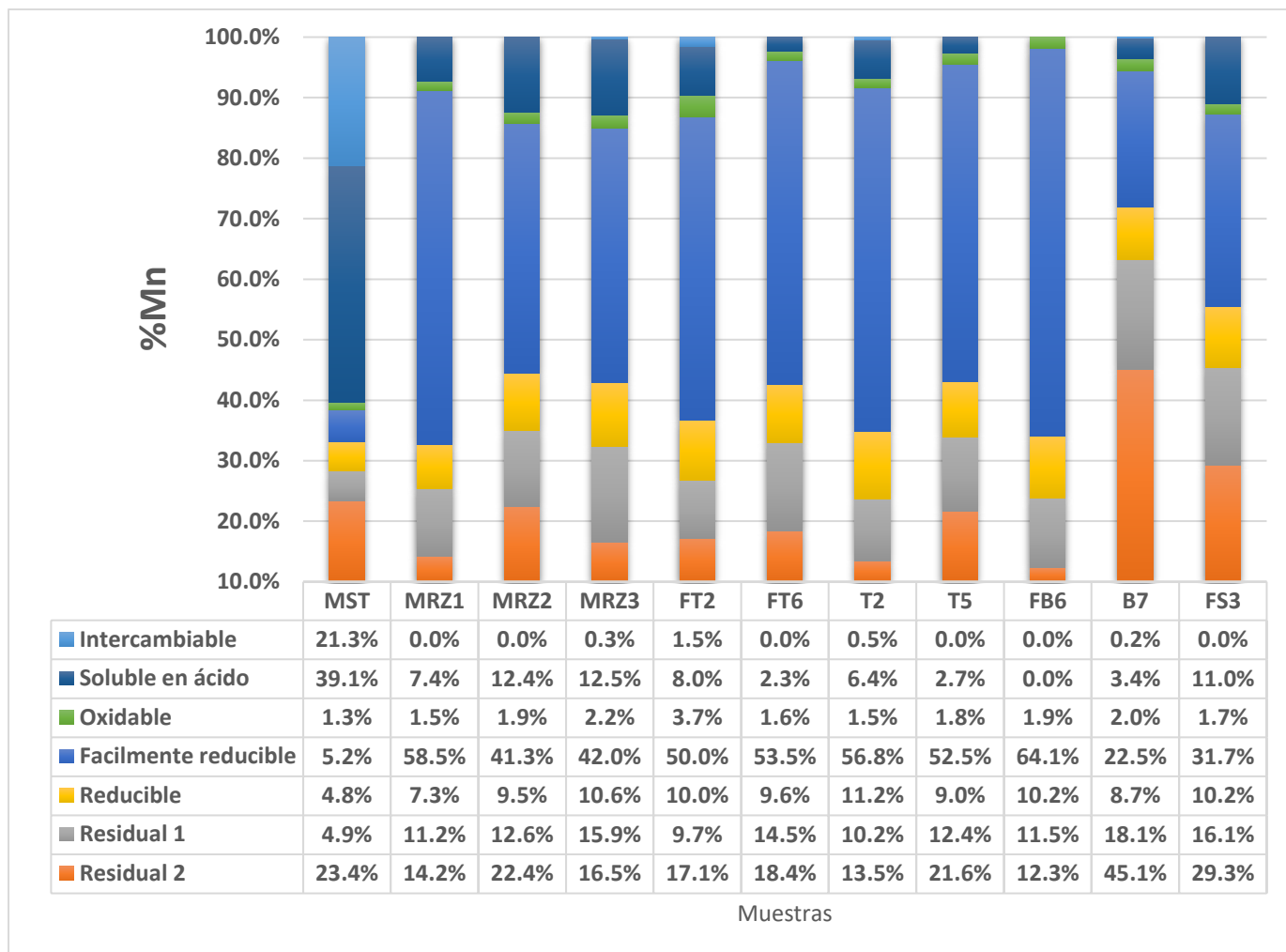


Figura 37 Distribución del Mn en las diferentes fracciones de los suelos, sedimentos y materiales influenciados por el derrame de solución ácida ferrocuprúfera en la Cuenca del Río Sonora.

En la figura 37, puede apreciarse que la distribución del Mn en los suelos, sedimentos y materiales afectados se encuentra primordialmente en las fases reactivas y menos del 50 % del Mn se encuentra en las fases poco reactivas o de difícil intemperismo, excepto en la muestra B7, cuyo caso es atípico, debido a que se observa una mayor distribución del Mn en las fases poco reactivas.

En cuanto al Mn que puede movilizarse en el ambiente, se observa, que tanto en las muestras de los valores de fondo como en las de materiales influenciados por el derrame, se encuentra distribuido principalmente en la fracción fácilmente reducible, es decir, se encuentra como óxidos e hidróxidos de manganeso poco cristalinos, los cuales pueden tener áreas superficiales específicas muy altas, volviéndose muy reactivos y de fácil intemperismo, razón por la cual en condiciones reductoras, en ausencia de oxígeno puede lixiviarse fácilmente, dando lugar a Mn soluble, lo cual coincide con los valores de Mn geodisponible que superan los máximos permisibles para agua potable (véase Figura 29), esto coincide con los valores de Mn altos en los cuerpos de agua reportados en el área de la Cuenca del Río Sonora (Gomez-Alvarez *et al.*, 1989).

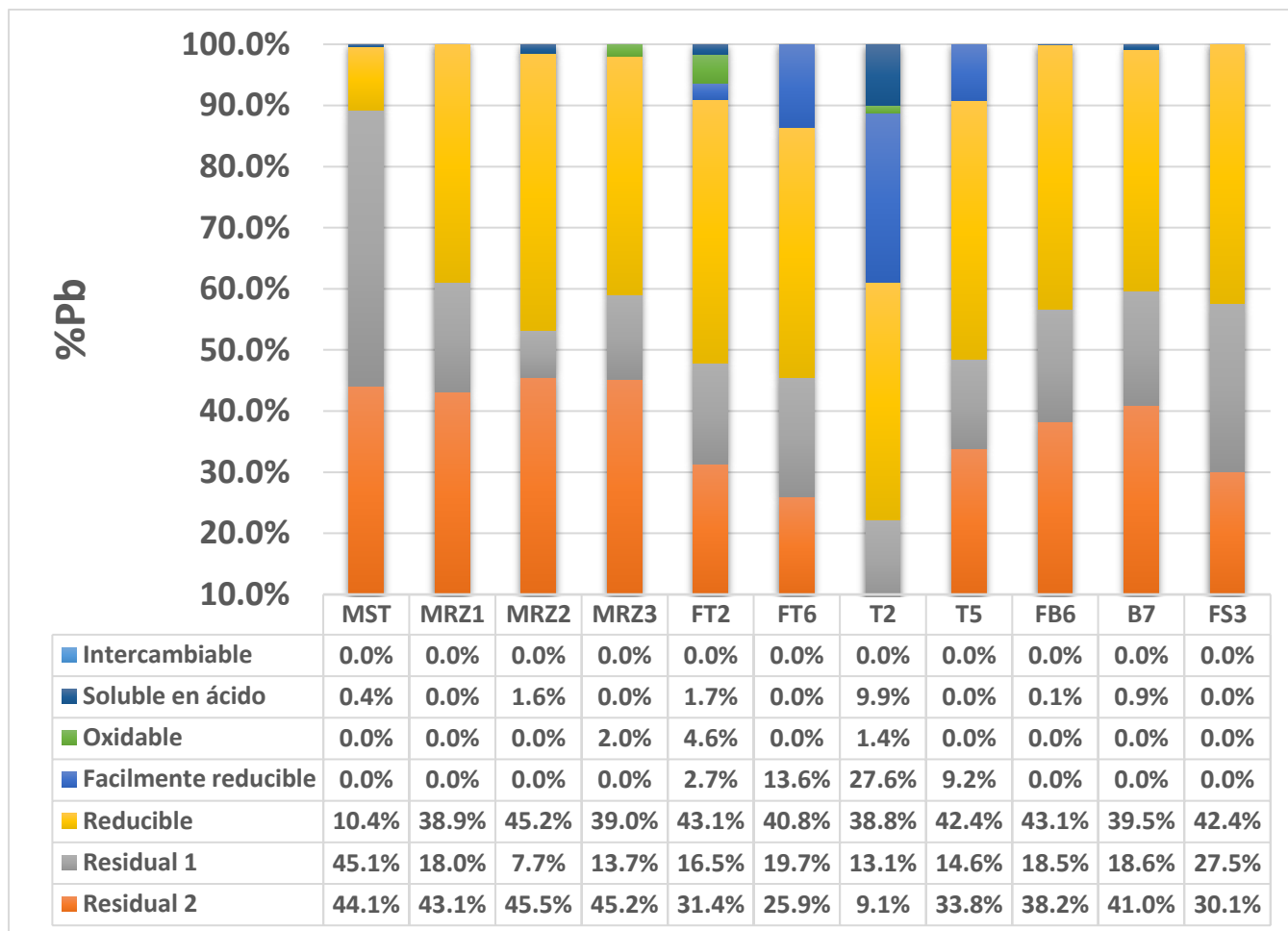


Figura 38 Distribución del Pb en las diferentes fracciones de los suelos, sedimentos y materiales afectados por el derrame de la solución ácida ferrocuprífera en la Cuenca del Río Sonora.

En la figura 38 se observa que la distribución del plomo en los suelos, sedimentos y materiales afectados se encuentra distribuida de manera heterogénea en las diferentes fases minerales, sin embargo, en la mayoría de las muestras, ya sean presenten o no afectación por el derrame, el Pb se encuentra principalmente asociado fuertemente a las fases silicatadas muy resistentes al intemperismo, y en menor proporción en la fracción reducible, unido fuertemente al Fe y Mn cristalino, lo cual es congruente con las investigaciones sobre la retención del plomo en oxihidróxidos de hierro y manganeso que afirman que el plomo tiene una alta afinidad por las superficies de estos materiales (Gadde & Laitinen, 1974) y estas interacciones solo pueden ser afectadas por fuertes cambios en el pH o cambios que alteren el potencial redox del ambiente, por tal motivo el Pb en estas condiciones se mantiene retenido fuertemente a estas partículas y no es liberado al ambiente como se indica en la sección anterior (Tabla 28-29).

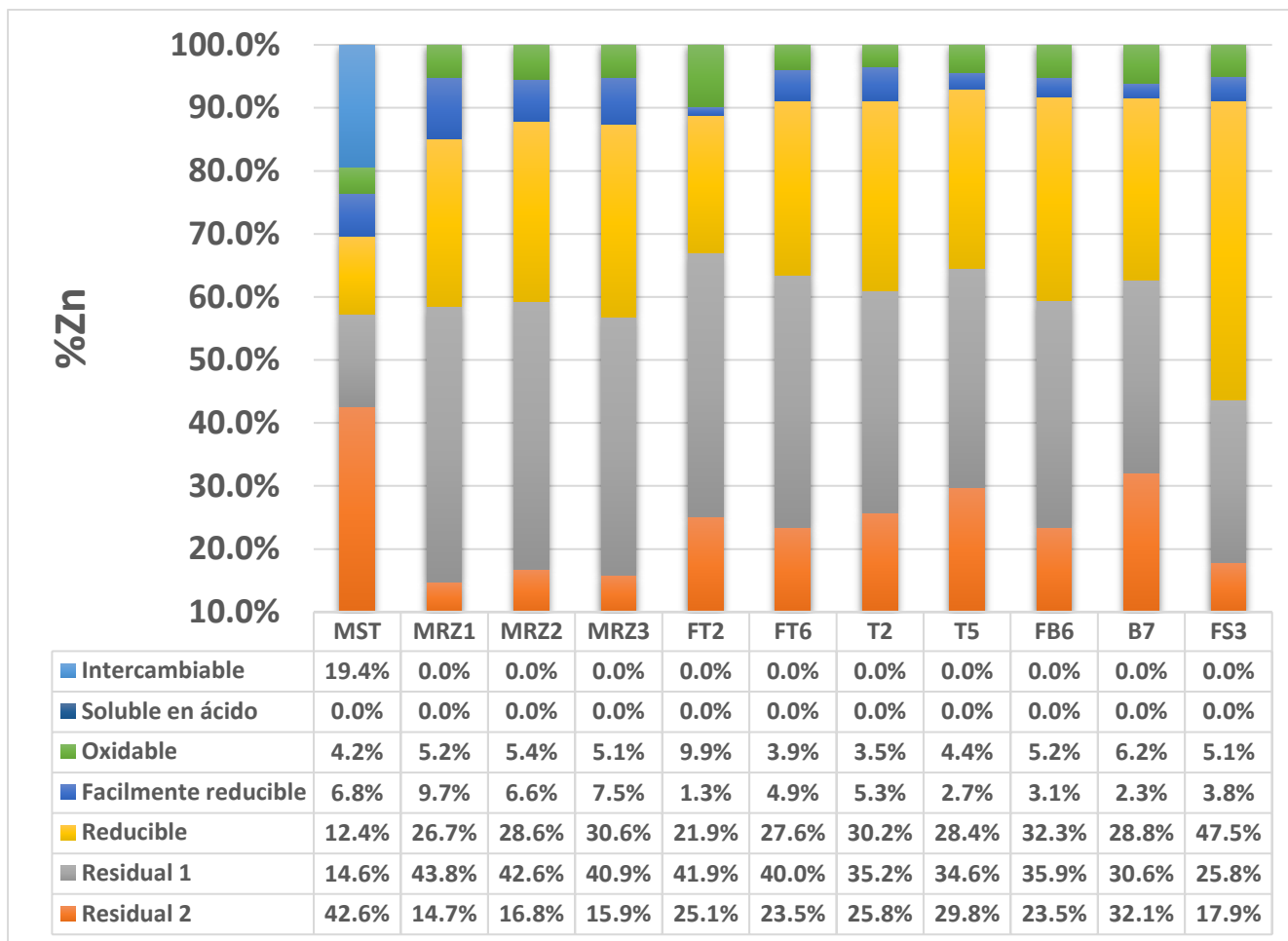


Figura 39 Distribución del Zn en las diferentes fracciones de los suelos, sedimentos y materiales influenciados por el derrame en la Cuenca del Río Sonora

La figura 39 muestra que más del 40 % del Zn presente en las muestras tanto en las zonas afectadas como en las no afectadas por el derrame se encuentra fuertemente unido a la fase de silicatos muy resistentes al intemperismo y, por lo tanto, su liberación al ambiente se encuentra muy limitada, por lo cual el riesgo de alcanzar concentraciones tóxicas de este elemento en las aguas que interaccionan con este material estaría muy limitado como se afirmó en la sección anterior (Figura 30). Por otra parte, se puede observar que más del 20 % del Zn se encuentra distribuido en las fases reducible y fácilmente reducible, es decir unido a oxihidróxidos de hierro y manganeso cristalinos y poco cristalinos y sólo una pequeña proporción entre el 3.9 y 9.8 % del Zn se encuentra unido a la materia orgánica o sulfuros en la fracción oxidable. Únicamente la muestra MST presenta una elevada proporción de Zn intercambiable, lo cual puede estar relacionado con el bajo pH de la muestra que propicia la liberación del Zn.

A continuación, se presentan los difractogramas comparativos de los residuos de extracciones selectivas que muestran los minerales de difícil intemperismo que son capaces de retener algunos de los elementos en la fase Residual 2.

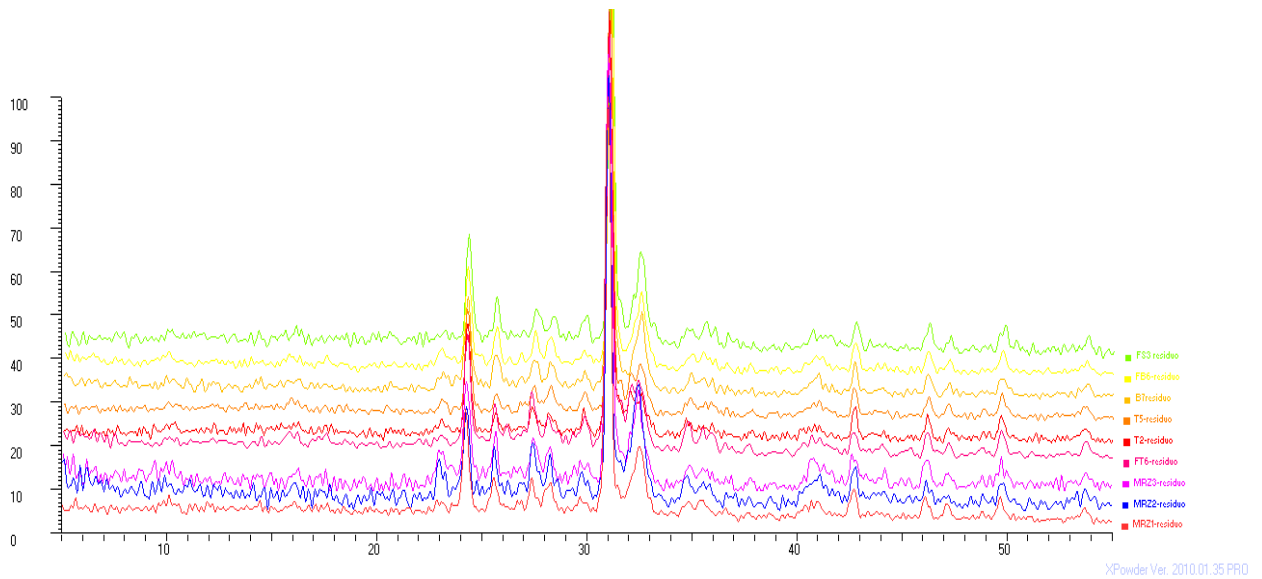


Figura 40 Difractograma de los residuos obtenidos después de las extracciones secuenciales

En las muestras de residuos obtenidos, después de la aplicación de las extracciones secuenciales, se identificaron las siguientes fases minerales: cuarzo, plagioclasas intermedias que ajustan a un patrón de labradorita, y micas que ajusta a un patrón de muscovita. Estas fases también fueron identificadas antes de las extracciones secuenciales (Figura 16-19), por tanto, es posible corroborar que los elementos retenidos en la fase residual 2 se encuentran fuertemente unidos a las fases silicatadas presentes inicialmente en los suelos y sedimentos y no quedaron retenidos en una nueva fase mineral formada después de las extracciones realizadas.

6.4.3 Evaluación de la bioaccesibilidad por el método PBET

Los resultados de las pruebas de bioaccesibilidad realizadas a las muestras seleccionadas de material 1, 2 y 3 se presentan a continuación:

Los elementos Cr, Cd y Pb no se encontraron bioaccesibles ni en fase gástrica ni en fase intestinal en las muestras analizadas, lo cual indica que no existe un riesgo potencial a la salud asociado a estos elementos. La concentración bioaccesible de cada elemento en las fases gástrica e intestinal se encuentran detalladas en el [ANEXO VI](#).

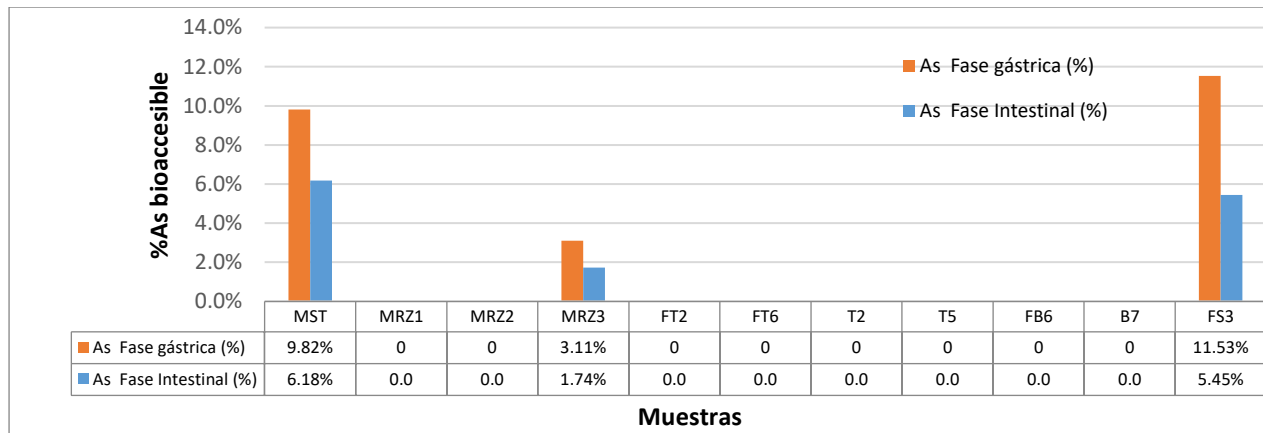


Figura 41 Porcentaje de As bioaccesible presente en las muestras de suelos, sedimentos y material influenciado por el derrame en la Cuenca del Río Sonora

En la figura 41, se puede apreciar que el As se encuentra bioaccesible solamente en 2 de las muestras afectadas por el derrame en MST y MRZ3, en MST, la bioaccesibilidad (BA) está influenciada por la presencia de As intercambiable, soluble en ácido y una parte de la fracción oxidable, como se observa en la ilustración 42, esto puede atribuirse a la extracción ácido/complejante establecida durante la fase gástrica; por otra parte, en la muestra MRZ3, esta BA puede estar relacionada sólo con parte de la fase oxidable, es decir, unida a materia orgánica o sulfuros, que es extraída por la presencia de ácidos orgánicos, cabe destacar que la BA de MRZ3 es casi 3 veces menor que la BA de la muestra MST, no obstante, en ambas muestras se observa que la bioaccesibilidad del BA disminuye durante la fase intestinal, lo cual puede atribuirse a la posible coprecipitación del As con otros elementos debido al cambio de pH de la fase gástrica a la intestinal. Cabe destacar que, aunque para el material MST la bioaccesibilidad obtenida en el ensayo resulta alta, ésta se torna nula debido su ubicación física, pues, este material se encuentra bajo una columna de lixiviado ácido en el represo, sin posibilidad de ser ingerido por un ser vivo.

Por otra parte, es posible observar que el As en la muestra de valor de fondo procedente del sur de la cuenca (FS3) se encuentra muy bioaccesible, de manera que la proporción de As BA en la fase gástrica supera el valor de la muestra de sedimento tomada dentro del represo que contenía la solución ácida ferrocuprífera (MST), esto puede estar asociado a la presencia de depósitos tipo skarn en el Batolito El Jaralito y el Batolito de Aconchi, que se encuentran muy cercanos a la zona de muestreo y que pueden presentar altas concentraciones de este elemento. Cabe destacar que la alta concentración de As de esta área (véase Tabla 16) en conjunción con su alta

geodisponibilidad (véase Figura 25) y bioaccesibilidad determinada tanto por las extracciones secuenciales como por pruebas PBET, implican un alto riesgo a la flora, fauna y comunidades cercanas a esta área, por lo cual es vital importancia comunicar este riesgo a las poblaciones aledañas y monitorear las corrientes de aguas procedentes de este sitio.

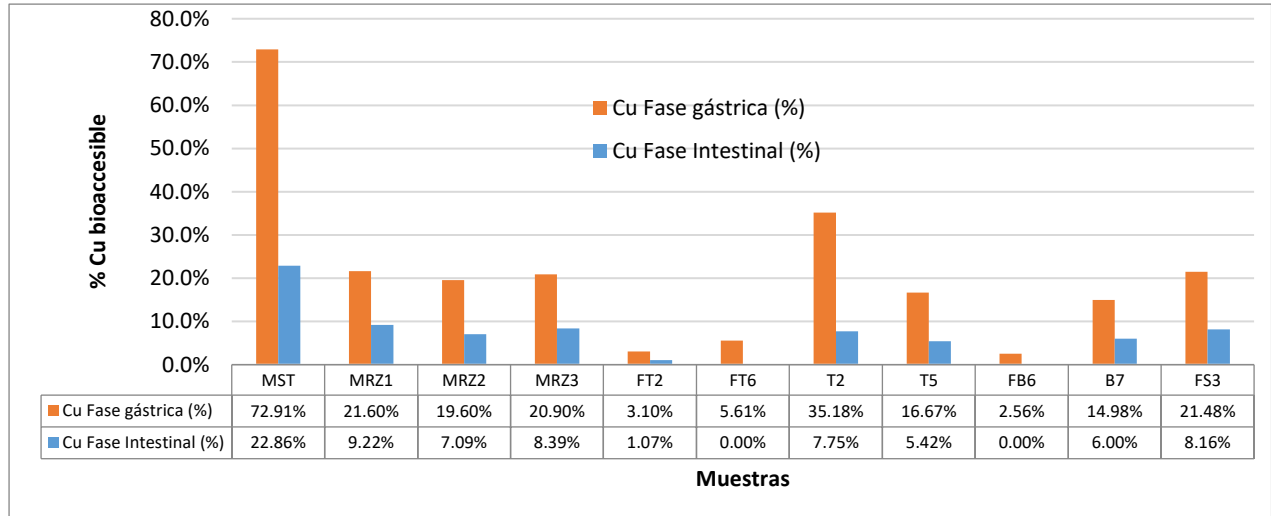


Figura 42 Porcentaje de Cu bioaccesible presente en las muestras de suelos, sedimentos y material influenciado por el derrame de la solución ácida ferrocuprífera en la Cuenca del Río Sonora

La figura 42 muestra que el Cu se encuentra bioaccesible en todas las muestras evaluadas, sin embargo, es posible observar que la bioaccesibilidad del Cu es mayor en la fase gástrica en comparación con la fase intestinal, lo cual puede atribuirse a la precipitación de compuestos insolubles de Cu debido al incremento de pH en la fase intestinal, por otra parte, es posible observar una mayor bioaccesibilidad en fase gástrica del Cu en muestras afectadas por el derrame (>7.49 %) en comparación con las muestras no afectadas de las zonas norte y centro (<2.81 %), lo cual se puede atribuir al Cu presente en las fases solubles en ácido. En cuanto a la muestra atípica de valor de fondo del sur de la cuenca (FS3), el Cu se encuentra también muy bioaccesible en altas concentraciones sin estar implicado en el evento del derrame (véase tabla 20), sin embargo, este valor tan alto se encuentra vinculado a las fases oxidables, es decir, unido a la materia orgánica o a los sulfuros de cobre presentes en el área. (véase Figura 33).

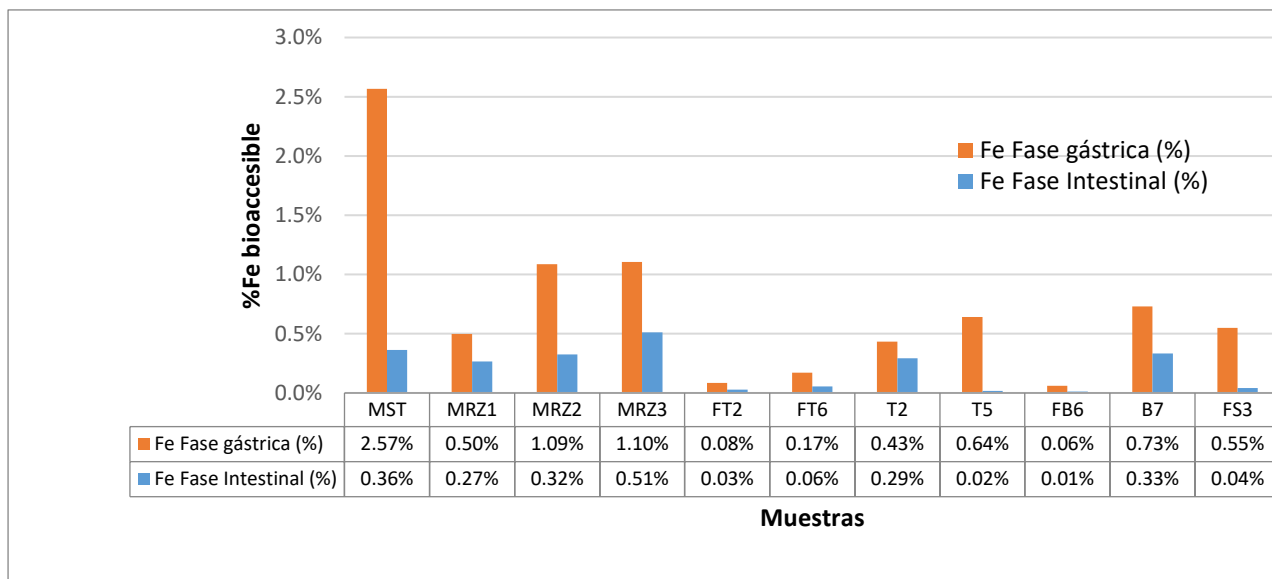


Figura 43 Porcentaje de Fe bioaccesible presente en las muestras de suelos, sedimentos y material influenciado por el derrame en la Cuenca del Río Sonora

En la figura 43 se puede apreciar que el Fe bioaccesible en fase gástrica, presente en las muestras afectadas es mayor (>0.27 %) que el encontrado en las muestras de valor de fondo del norte y centro de la cuenca (<0.03 %), que puede atribuirse a la presencia de Fe soluble en ácido, es decir, unido a carbonatos y a la mayor reactividad del Fe poco cristalino presente en las muestras afectadas (véase Figura 34). Por otra parte, se aprecia que en general, la bioaccesibilidad del Fe disminuye en la fase intestinal, lo cual puede atribuirse a la formación de minerales insolubles de Fe debido al aumento del pH en la fase intestinal, sin embargo, en las muestras con afectación, la disminución que se aprecia en la bioaccesibilidad es menor que en los valores de fondo.

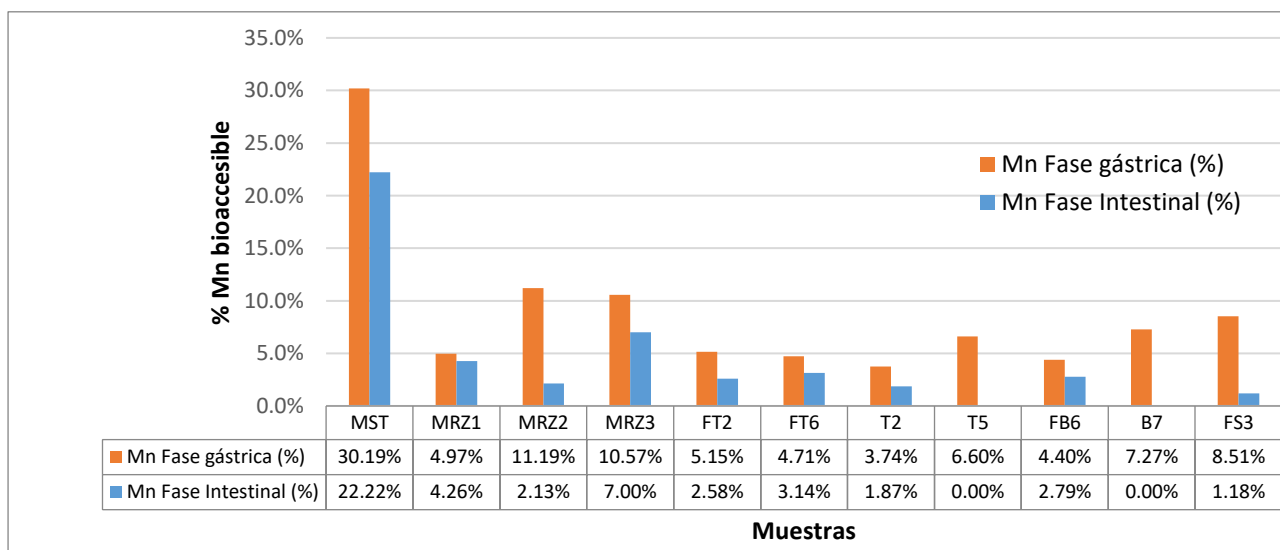


Figura 44 Porcentaje de Mn bioaccesible presente en las muestras de suelos, sedimentos y material influenciado por el derrame en la Cuenca del Río Sonora.

En la figura 44, se aprecia que el Mn bioaccesible en la fase gástrica en la muestra MST es el más alto, esto puede atribuirse a que, se encuentra distribuido en las fracciones intercambiable como Mn^{2+} y soluble en ácido, lo cual se debe al bajo valor de pH y al prolongado tiempo de interacción con la solución ácida ferrocuprífera, además, es posible observar que la muestra MZ1, que se sabe que presenta afectación por el derrame el contenido de Mn BA en fase gástrica incluso es menor que los de los valores de fondo del área norte (FT2), por lo cual no es posible observar una tendencia de BA de Mn con respecto a los materiales afectados por el derrame.

Cabe destacar que la bioaccesibilidad de este elemento disminuye substancialmente al pasar a la fase gástrica, como se puede observar en las muestras MZ2, T5 y B7, lo cual puede atribuirse a la precipitación de óxidos o hidróxidos de este elemento, por lo cual, la cantidad disponible para ser absorbida durante la digestión es muy limitada y no representaría un peligro para la salud, aunado a esto se debe tomar en cuenta que el Mn es un micronutriente esencial para los seres vivos y en bajas concentraciones (baja BA) es necesario para llevar a cabo los procesos metabólicos de los seres vivos.

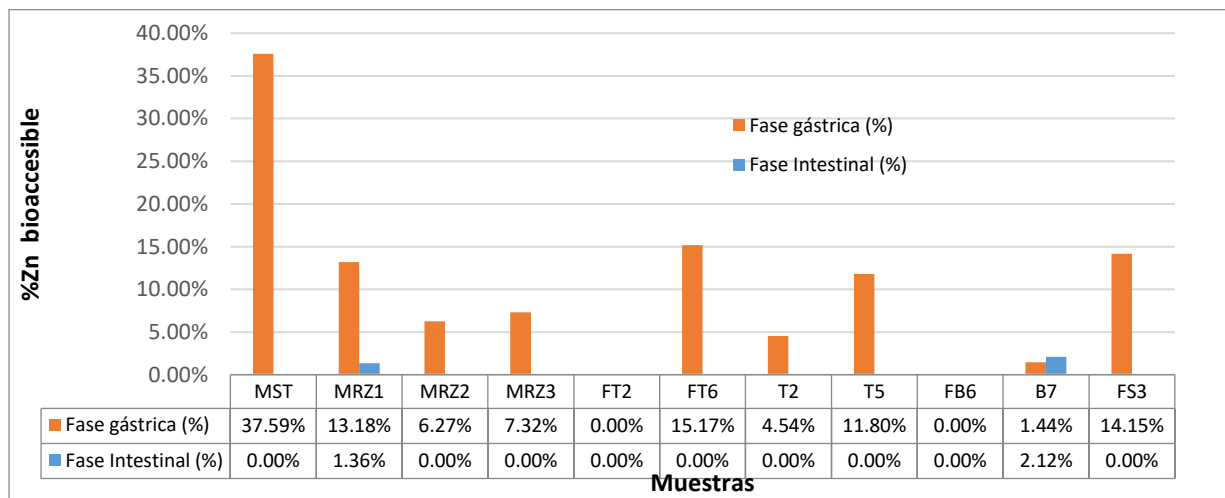


Figura 45 Porcentaje de Zn bioaccesible presente en las muestras de suelos, sedimentos y material influenciado por el derrame en la Cuenca del Río Sonora.

La figura 45 muestra que la bioaccesibilidad del Zn en la fase gástrica se encuentra muy limitada, ya que en la mayor parte de las muestras afectadas por el derrame y remediadas, el Zn se encuentra con valores de bioaccesibilidad menores al 15 %, únicamente la muestra MST presenta una bioaccesibilidad (37.59 %), la cual puede atribuirse al alto porcentaje de Zn distribuido en las fases intercambiables y oxidables en esta muestra debido a que no fue remediada y tuvo un largo tiempo de interacción con la solución ácida ferrocuprífera (véase ilustración 49), cabe destacar que en la zona de norte (zona T) los valores de BA de Zn en las muestras de fondo, son mayores que los de las muestras afectadas (T2, T5) al parecer, la bioaccesibilidad del Zn puede estar en función de la solubilidad del Zn presente en las fases oxidables, principalmente unido a la materia orgánica y que es posible extraerlo debido a la alta concentración de ácidos orgánicos capaces de competir para complejar al Zn y liberarlo, aunado

a la desnaturalización de los componentes orgánicos presentes en las muestras debido al bajo pH impuesto en la fase gástrica.

Por otra parte, es posible observar que la BA del Zn al pasar a la fase intestinal disminuye fuertemente, lo cual puede atribuirse a la precipitación del Zn en forma de hidróxidos o carbonatos poco solubles, sin embargo, no es posible observar ninguna tendencia en las muestras que presentan afectación por el derrame.

7. CONCLUSIONES

A partir de los resultados generados en este trabajo de investigación se puede concluir lo siguiente:

- La interacción de los suelos y sedimentos de la Cuenca del Río Sonora con la solución ácida ferrocuprífera modificó sus propiedades fisicoquímicas de CE y color (vector b).
- Las muestras de suelos y sedimentos que presentan indicios de contaminación residual asociada al derrame presentan altos valores de CE, asociados a la liberación de especies iónicas a la solución de poro y altos valores en el vector de color b, asociado a coloraciones amarillas.
- La determinación de la conductividad eléctrica (CE) en los suelos y sedimentos asociada a una elevada concentración de Ca^{2+} y SO_4^{2-} soluble, es un parámetro útil en el seguimiento de la contaminación residual provocada por el derrame de la solución ácida ferrocuprífera en la Cuenca del Río Sonora.
- Para la fecha en que se efectuó el muestreo se encontraron indicios de la presencia de contaminación residual en 3 de los sitios muestreados a lo largo de la cuenca, dos en la región norte, sobre el Arroyo Tinajas (T2 y T5) y uno en la región centro, sobre Río Bacanuchi (B7), utilizando la CE y el vector de color b como indicadores.
- Se identificó un enriquecimiento en las muestras con influencia del derrame en elementos como el Al, Fe, As, y Cu, debido su retención natural en los minerales presentes de manera natural y a la precipitación de nuevos minerales propiciados por las acciones de remediación realizadas, sin embargo, debido a la amplia distribución y concentración de estos, presente en los suelos y sedimentos de fondo, no es posible utilizarlos como un indicador para el seguimiento de la contaminación residual asociada al derrame a lo largo de la Cuenca del Río Sonora.
- Durante la interacción de la solución ácida ferrocuprífera con los suelos y sedimentos de la Cuenca del Río Sonora se favoreció la formación de minerales de la clase de los sulfatos que pueden ser identificados por DRX entre los que destaca el yeso-anhidrita, jarosita y hohmanita, formados debido a la alta concentración de sulfatos provenientes del derrame.
- La movilidad y bioaccesibilidad de los elementos asociados al derrame de la solución ácida ferrocuprífera: As, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb y Zn, presentes en los materiales influenciados fue atenuada debido a las acciones de remediación y a la presencia de minerales propios de la zona que lograron retenerlo eficazmente en las condiciones ambientales presentes en la cuenca, sin embargo, según los resultados de las extracciones secuenciales, un cambio en el pH o en el potencial redox podría afectar la estabilidad de estos elementos y liberarlos al ambiente, por lo cual es importante prevenir otros posibles eventos que puedan alterar estas condiciones.
- La interacción del derrame con los suelos y sedimentos de la cuenca propició la precipitación de minerales de Fe poco cristalinos, extraíbles en las fases fácilmente reducibles de los materiales influenciados, lo cual podría aprovecharse para el seguimiento de contaminación residual.

- Los elementos potencialmente tóxicos Cr y Pb se encuentran estables en los minerales formados producto de la interacción de los suelos y sedimentos, unidos mayoritariamente a las fases silicatadas residuales, por lo tanto, su capacidad para interactuar con el medio ambiente y su bioaccesibilidad se encuentra muy limitada y no representan un riesgo para el medio ambiente. Mientras que el As, en los materiales influenciados por el derrame, se encontró unido a la fase reducible con el Fe, lo cual sugiere que este elemento fue estabilizado mediante la adsorción o coprecipitación del hierro presente en el derrame.
- En la zona sur de la Cuenca del Río Sonora, es posible encontrar As de forma natural en altas concentraciones, con una importante movilidad y bioaccesibilidad en fase gástrica e intestinal, por lo cual, se requiere realizar una identificación precisa de la fuente de esta anomalía, evaluar el riesgo de contaminación de cuerpos de agua superficiales y subterráneos cercanos e informar a las comunidades aledañas a esta zona acerca del riesgo potencial presente en esta zona.

8. RECOMENDACIONES

Es necesario ampliar el área de valores de fondo en suelos y sedimentos a fin de tener un intervalo amplio de comparación de los parámetros propuestos para el seguimiento de contaminación residual asociada al derrame de la solución ácida ferrocuprífera, a fin de obtener un índice de contaminación residual robusto que permita su aplicación en este evento o en eventos similares.

Es necesario tomar medidas para evitar la ocurrencia de nuevos derrames que puedan comprometer la estabilidad de los elementos retenidos en los suelos y sedimentos actuales con rastros de contaminación residual del derrame de solución ácida ferrocuprífera, para lo cual es necesario establecer un plan de acción en caso de otro derrame semejante.

Es necesario realizar experimentos en batch o en columnas que nos permitan modelar de manera precisa el mecanismo de retención de los contaminantes procedentes del derrame y llevar a cabo experimentos de intemperismo acelerado para poder predecir la estabilidad de los principales contaminantes procedentes del derrame a largo plazo.

9. ANEXOS

ANEXO I

FOTOGRAFÍAS DE PUNTOS DE MUESTREO

A continuación, se presentan las fotografías de las zonas de muestreo de materiales influenciados a partir de las cuales se prepararon las muestras MRZ1 (zona 1), MRZ2 (zona 2) y MRZ3 (zona 3) por el derrame de la solución ácida ferrocuprífera en la Cuenca del Río Sonora.



A continuación, se muestra la fotografía del represo Tinajas y sus sedimentos, en donde fue tomada la muestra MST:



A continuación, se presentan las fotografías características de las zonas muestreadas dentro de la zona de influencia del derrame de la solución ácida ferrocuprífera para este proyecto.



ANEXO II

CONTROL DE CALIDAD PARA DETERMINACIÓN DE ELEMENTOS MAYORITARIOS EN SUELOS Y SEDIMENTOS

Para evaluar la calidad de los análisis en este proyecto se determinó la exactitud en la medición de elementos mayoritarios por WD-FRX, para los cual se midió la concentración de los elementos analizados en 2 materiales de referencia semejantes a las muestras analizadas: IGLa-1 (andesita) e IGLs-1 (suelo laterítico), bajo las mismas condiciones de análisis en las que fueron analizadas las muestras. Y se obtuvo %D y % E.

Se consideró que el análisis era aceptable si $\%E \geq 80 \%$ para cada uno de los elementos analizados.

La diferencia porcentual (%D) obtenida para las mediciones de cada elemento en los materiales de referencia se calculó de la siguiente manera:

$$\%D = 100x \left| \frac{C_s - C_k}{C_k} \right|$$

Donde:

%D= diferencia porcentual

Ck= Concentración certificada del material de referencia

Cs= Concentración medida del material de referencia

Y la exactitud se calculó de la siguiente manera:

$$\%E = 100\% - \%D$$

Los resultados se muestran a continuación:

Material de referencia IGLa-1				
Elemento	Concentración en certificado (%)	Concentración determinada (%)	% D	%E
Si	28.306	28.331	0.09	99.91
Ti	0.641	0.618	3.64	96.36
Al	9.198	9.285	0.95	99.05
Fe	4.148	4.048	2.41	97.59
Mn	0.082	0.081	1.89	98.11
Mg	1.188	0.989	16.75	83.25
Ca	3.681	3.856	4.76	95.24
Na	3.524	3.585	1.75	98.25
K	1.801	1.806	0.23	99.77
P	0.175	0.159	9.00	91.00

Material de referencia IGLs-1				
Elemento	Concentración en certificado (%)	Concentración determinada (%)	% D	%Exactitud
Si	21.363	20.854	2.38	97.62
Ti	1.552	1.462	5.79	94.21
Al	12.627	12.903	2.18	97.82
Fe	9.1	9.473	4.10	95.90
Mn	0.217	0.231	6.43	93.57
Mg	ND	0.248	NA	NA
Ca	0.286	0.286	0.00	100.00
Na	0.267	0.24	10.00	90.00
K	0.498	0.47	5.67	94.33
P	0.057	0.058	1.54	98.46

Tabla 1 Evaluación de la exactitud del método de análisis en materiales de referencia utilizados en la determinación de elementos mayoritarios

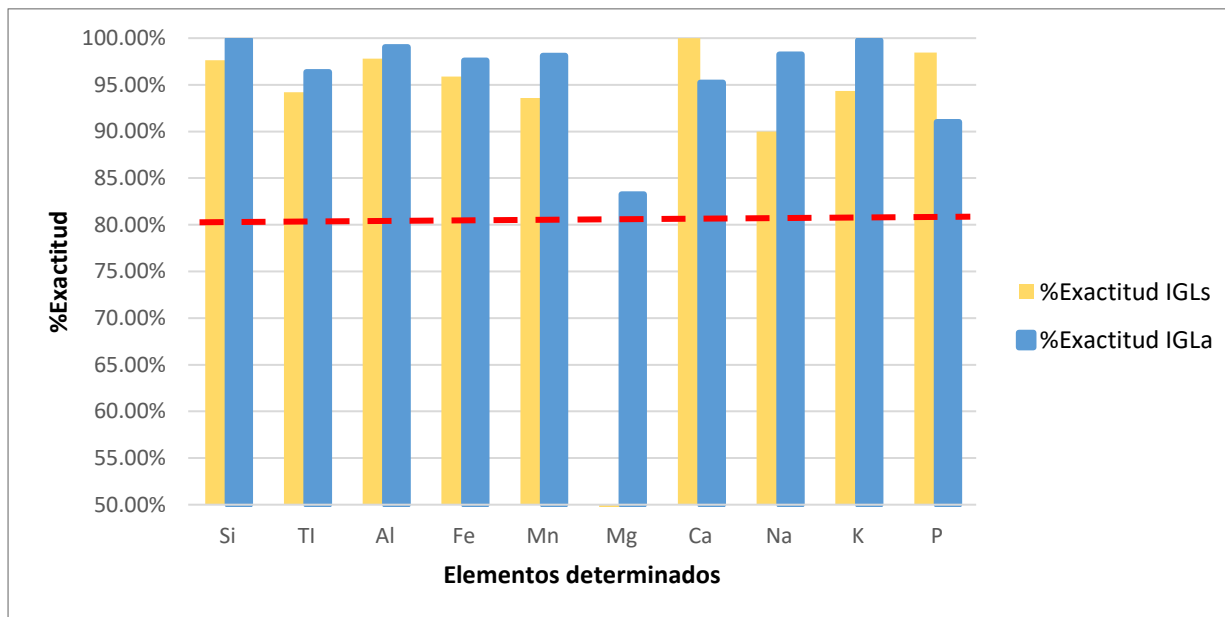


Ilustración 1 Gráfico de control de calidad mediante la evaluación de la exactitud en materiales de referencia para la determinación de elementos mayoritarios

ANEXOS III

CONTROL DE CALIDAD PARA DETERMINACIÓN DE ELEMENTOS TRAZA EN SUELOS Y SEDIMENTOS

Para evaluar la calidad de los análisis en este proyecto se determinó la exactitud (%E) en la medición de elementos traza por P-FRX, para los cual se midió la concentración de los elementos analizados en 3 materiales de referencia de suelos con concentraciones elementales semejantes a las presentes en las muestras: SRM2710a, CCRMP TILL-4 y HP-CRM-SA-C Sandy Soil una vez por cada 20 muestras, bajo las mismas condiciones de análisis en las que fueron analizadas las muestras (7 réplicas-modo de suelos). Se determinó el valor de RSD para el total de mediciones, % D y % E.

La diferencia porcentual (%D) obtenida para las mediciones de cada elemento en los materiales de referencia se calculó de la siguiente manera:

$$\%D = 100x \left| \frac{C_s - C_k}{C_k} \right|$$

Donde:

%D= diferencia porcentual

Ck= Concentración certificada del material de referencia

Cs= Concentración medida del material de referencia

Y la exactitud se calculó de la siguiente manera:

$$\%E = 100\% - \%D$$

Los valores de RSD se calcularon de la siguiente manera:

$$RSD = 100 \left(\frac{SD}{C_s} \right)$$

Donde:

RSD= Desviación estándar relativa

SD= Desviación estándar obtenida de las 7 réplicas realizadas

Cs= Concentración promedio de las mediciones realizadas

Se consideró que el análisis era aceptable si $RSD \leq 20\%$ y $\%D \leq 20\%$ / $E \geq 80\%$ para cada uno de los elementos analizados, excepto para el Cr, para el cual se consideró aceptable $\%E \geq 70\%$

Los resultados se muestran a continuación:

Elemento	Material de referencia	Concentración en certificado (%)	Concentración determinada (%)	RSD	% D	%Exactitud (%E)
As	SRM 2710a	1540	1615	11.8	4.87	95.13
As	CCRMP TILL-4	111	99.8	4.4	10.09	89.91
As	HP-CRM-SA-C Sandy Soil	67.7	77.4	8.7	14.33	85.67
Cd	HP-CRM-SA-C Sandy Soil	109	116	5.4	6.42	93.58
Cr	HP-CRM-SA-C Sandy Soil	54.1	70	5.9	29.39	70.61
Cr	CCRMP TILL-4	54	56	15.9	3.70	96.30
Cu	CCRMP TILL-4	237	255	2.1	7.59	92.41
Cu	HP-CRM-SA-C Sandy Soil	60.6	68.4	10.3	12.87	87.13
Fe	CCRMP TILL-4	39700	34525	1.3	13.03	86.97
Fe	SRM 2710a	43200	44864	11.6	3.85	96.15
Mn	CCRMP TILL-4	490	402	9.3	17.96	82.04
Pb	CCRMP TILL-4	50	49.9	12.1	0.20	99.80
Pb	SRM 2710a	5293	5532	11.8	4.52	95.48
Pb	HP-CRM-SA-C Sandy Soil	120	135	5.3	12.50	87.50
Zn	HP-CRM-SA-C Sandy Soil	607	599	7.2	1.32	98.68
Zn	SRM 2710a	4425	4180	11.6	5.54	94.46

Tabla 2 Evaluación de la exactitud del método de análisis en materiales de referencia utilizados en la determinación de elementos traza

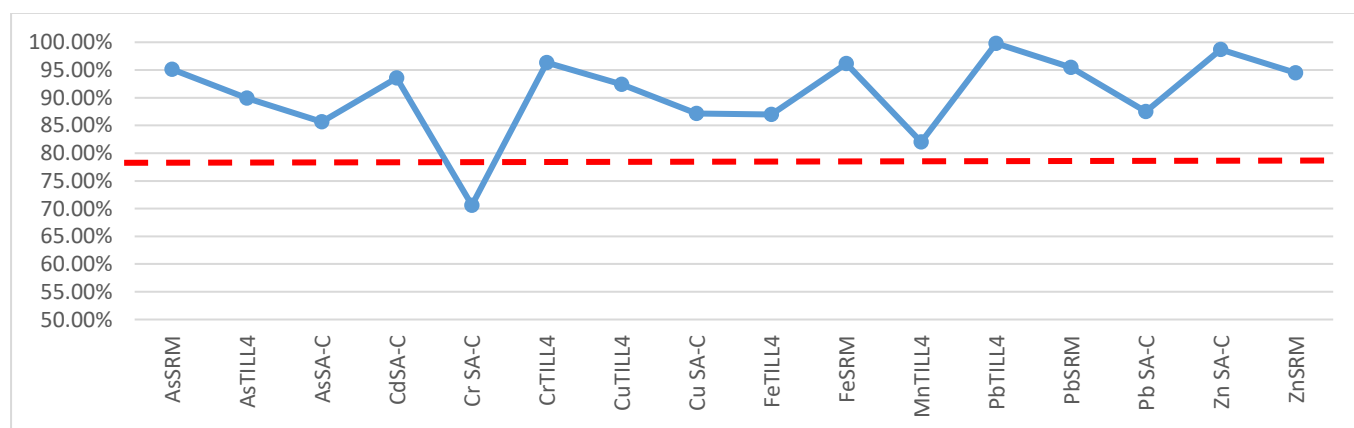


Ilustración 2 Gráfico de control de calidad mediante la evaluación de la exactitud en materiales de referencia para la determinación de elementos traza

A continuación, se presentan los límites de detección para el equipo P-FRX para los elementos analizados:

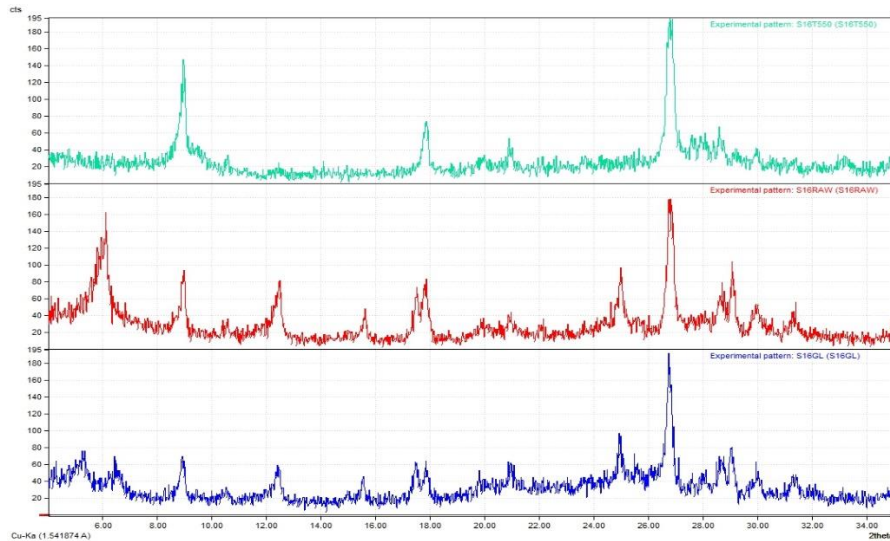
ELEMENTO	As	Cu	Cd	Cr	Fe	Mn	Pb	Zn
LOD mg/kg	5	10	6	15	20	45	5	8

ANEXOS IV

IDENTIFICACIÓN DE ARCILLAS POR DRX EN MUESTRAS SELECTAS

A continuación, se presenta la identificación de la fracción arcillosa característica de las muestras colectadas para este proyecto.

A continuación, se presenta el análisis de la fracción arcillosa de la muestra MST seleccionada entre los materiales que mostraban influencia del derrame:



En el tratamiento térmico (gráfico verde) se observó la desaparición del pico característico entre 17-15Å, lo cual indica la existencia de arcillas del tipo caolinita en la muestra, por otro lado, en el tratamiento con glicol (gráfico rojo) se observó un ligero desplazamiento del pico a distancias más bajas, lo cual indica la presencia de arcillas del tipo esmectita. Por tanto, es posible decir que en las muestras de material influenciado por el derrame existe una mezcla de arcillas del tipo caolinita y esmectita.

ANEXOS V

DISEÑO DE MÉTODO DE EXTRACCIONES SECUENCIALES Y DETERMINACIÓN DE MOVILIDAD DE EPT's

Para el diseño de las extracciones secuenciales se tomó como base el modelo de extracciones secuenciales presentado por Tessier *et al*, 1979, sin embargo, se aplicaron algunas modificaciones al método de extracción tomando en cuenta las limitaciones instrumentales presentes y los objetivos en esta investigación. Los objetivos de cada extracción, así como las modificaciones realizadas se presentan a continuación.

Clasificación	Objetivo	Modificación	Referencia
Intercambiable (I)	Extraer los ET que pueden estar adsorbidos, mediante un cambio en la composición iónica del agua	De los extractantes mencionados por Tessier <i>et al</i> , 1979 se seleccionó NaOAc, para no afectar la solubilidad de CaCO ₃	(Tessier <i>et al.</i> , 1979)
Soluble en ácido (unido a carbonatos)	Determinar los ET que pueden asociarse con los carbonatos de los sedimentos y que son susceptibles a cambios en el pH	Tessier <i>et al</i> , no mencionan la velocidad de agitación, así que se utilizó una agitación orbital continua de 250 rpm.	(Tessier <i>et al.</i> , 1979)
Fácilmente Reducible. (Unido a Fe y Mn poco cristalino)	Determinar los ET que pudieron asociarse a los minerales de hierro poco cristalinos (que poseen una alta área superficial), producidos durante la rápida interacción del derrame con los suelos y sedimentos de la Cuenca del Río Sonora. Los óxidos de hierro y manganeso poco cristalinos son muy reactivos debido a su alta superficie específica y bajo tamaño de partícula, por lo que una extracción reductora suave como la propuesta por Chao y Zhou, 1983, permite su extracción y posterior especiación	En investigaciones sobre el evento (Díaz-Ortega <i>et al.</i> , 2015), se han reportado un aumento en la cantidad de oxihidróxidos de hierro recubriendo minerales y ocupando los poros de los suelos influenciados. Debido a que el tiempo de contacto de la solución ácida con los suelos fue corta, a causa de la dinámica del río, los minerales de hierro no precipitaron en forma cristalina, sino como minerales poco cristalinos (oxihidróxidos de hierro), que no son identificados por DRX, pero que tienen un papel importante en la retención de EPT (Kinniburgh <i>et al</i> , 1975)	(Chao, T.T. y Zhou, L., 1983)
Reducible. (Unida a óxidos de Fe y Mn cristalinos)	Determinar los ET que pudieron asociarse a los minerales de hierro y manganeso bien cristalizados. Esta extracción simula la concentración de ET que pueden liberarse en condiciones anaerobias en las que los óxidos de hierro y manganeso son inestables.	Se prefirió utilizar clorhidrato de hidroxilamina sobre la extracción ditionito-citrato debido a que Tessier <i>et al</i> , reportan la formación de sulfuros debido a la presencia del ditionito en un medio altamente reductor	(Tessier <i>et al.</i> , 1979)

Clasificación	Objetivo	Modificación	Referencia
Oxidable. (Unido a materia orgánica y sulfuros)	Determinar los ET que pueden estar unidos a varias formas de materia orgánica, organismos vivos, detritus, recubriendo partículas minerales, etc. Esta extracción simula la concentración de ET solubles que pueden liberarse bajo las condiciones oxidantes del agua natural	-	(Tessier <i>et al.</i> , 1979)
Residual 1. (Extraíbles con agua regia HNO₃/HCl)	Determina los ET que se encuentran fuertemente unidos a minerales muy estables bajo condiciones de alta temperatura, presión y acidez. La extracción con agua regia es una extracción oxido-complejante (Dulski, 1996). Sin embargo, no es capaz de extraer aquellos que se encuentran asociados a las fases silicatadas	Debido a que el ICP-OES al que se tiene acceso, no es capaz de aceptar muestras digeridas con HF, esencial para disolver los materiales silicatados que pueden contener incluidos a los ET, se tuvo que dividir la extracción de residual propuesta por Tessier <i>et al.</i> , 1979 en una extracción residual inicial con agua regia asistida con microondas (R1) y un residuo final (R2) compuesto de los minerales silicatados que no lograron disolverse, en el que los ET fueron cuantificados mediante P-FRX. Para lo cual se utilizaron las metodologías indicadas por la US EPA. Finalmente, a fin de conocer los minerales silicatados resistentes a la digestión con agua regia, y que pueden estar incluyendo a los ET en su estructura, se procedió a realizar un análisis mineralógico de la segunda fracción residual (R2)	(US EPA, 1994)
Residual 2 (R2) Fuertemente unido a silicatos. (R2)	Determinar la ET incluidos en los minerales silicatados, que no pueden ser destruidos con agua regia, de los suelos y sedimentos		(US EPA, 2007)

En cuanto al método de centrifugado, este llevo a 5°C para limitar la disolución de otros minerales después del tiempo de extracción y evitar la disolución de otros minerales durante el lavado entre cada extracción.

Para el cálculo de la concentración total extraída de los suelos y sedimentos para cada fase, a partir de los datos obtenidos de la concentración soluble se utilizó el siguiente algoritmo:

$$C_{fase(N)} \left(\frac{mg}{kg} \right) = FD \left(C_{ICP-OES} \left(\frac{mg}{L} \right) \right) \left(\frac{Extractante \text{ mL}_{SE}}{1 \text{ g material}} \right) \left(\frac{L}{10^3 mL} \right) \left(\frac{10^3 g}{kg} \right)$$

Donde:

FD= factor de dilución utilizado para cada una de las extracciones

C_{ICP-OES}= concentración del elemento determinada por ICP-OES.

C_{fase(N)}= concentración extraída en la fase N.

Para el cálculo de la distribución elemental en los suelos y sedimentos se utilizó el siguiente algoritmo:

$$\%Elemento_{fase(N)} = 100 \left(\frac{C_{fase(N)} \left(\frac{mg}{kg} \right)}{\sum C_{Elemento\ fases}} \right)$$

Donde:

$\%Elemento_{fase(N)}$ = % del elemento determinado en la fase N

$C_{fase(N)}$ = concentración del elemento extraída en la fase N.

$\sum C_{Elemento\ fases}$ = la suma de la concentración del elemento determinado en las 7 fases utilizadas.

Como parte del control de calidad se compararon los resultados de la concentración total del elemento determinado mediante la suma de la concentración extraída en cada fase analizada contra la concentración total determinada por P-FRX. Se consideró aceptable el análisis si los valores de $\%D \leq 30\%$, debido a que para los análisis por P-FRX, se consideró aceptable $\%D \leq 20\%$ y se permitió hasta un 10% de variación debida a la pérdida en peso no considerada para cada extracción (ya que como se observó en la sección de mineralogía, más del 80 % de los minerales cristalinos eran minerales silicatados de difícil disolución). En el caso de las muestras duplicadas se consideró aceptable un $\%D \leq 25\%$. A continuación, se presentan los resultados obtenidos:

Muestra	Intercambiable	Soluble en ácido	Facilmente reducible	Reducible	Oxidable	R1	R2	TOTALES		%D
	As (mg/kg)	As (mg/kg)	As (mg/kg)	As (mg/kg)	As (mg/kg)	As (mg/kg)	As (mg/kg)	As total calculado (mg/kg)	As FRX (mg/kg)	
MST	1.8	3.0	<LOD	40.2	4.5	70.6	46.3	166.5	165.0	0.9
MRZ1	<LOD	<LOD	<LOD	18.8	1.9	15.7	19.6	56.0	58.0	-3.5
MRZ2	<LOD	<LOD	<LOD	32.2	2.9	17.5	20.2	72.8	78.9	-8.1
MRZ3	<LOD	<LOD	<LOD	47.6	3.8	33.1	20.8	105.2	109.4	-3.9
FT2	<LOD	<LOD	<LOD	6.1	0.7	13.1	21.5	41.5	37.4	10.3
FT6	<LOD	<LOD	0.4	3.1	<LOD	17.4	20.4	41.3	32.5	23.9
T2	<LOD	<LOD	<LOD	12.5	0.5	14.5	21.0	48.5	38.0	24.3
T5	<LOD	<LOD	<LOD	9.6	0.3	12.0	17.3	39.1	37.2	5.1
FB6	<LOD	<LOD	0.4	5.5	0.3	10.8	20.7	37.6	36.0	4.4
B7	<LOD	<LOD	<LOD	27.0	2.4	20.3	27.1	76.8	74.5	3.1
FS3	<LOD	8.8	9.5	73.7	9.8	80.1	21.3	203.2	222.0	-8.8
Muestra	DUPLICADOS									
MRZ3	<LOD	<LOD	<LOD	47.6	3.8	33.1	20.8	105.2	109.4	-3.9
MRZ3D	<LOD	<LOD	<LOD	50.1	3.1	30.4	20.8	104.4	109.4	-4.7
%D	NA	NA	NA	-5.1	19.3	8.4	0.0	0.8	0.0	-18.8
B7	<LOD	<LOD	<LOD	27.0	2.4	20.3	27.1	76.8	74.5	3.1
B7D	<LOD	<LOD	<LOD	29.5	2.5	20.6	21.5	74.1	74.5	-0.5
%D	NA	NA	NA	-9.0	-3.2	-1.3	23.0	3.6	0.0	

Muestra	Intercambiable	Soluble en ácido	Facilmente reducible	Reducible	Oxidable	R1	R2	TOTALES		%D
	Cr (mg/kg)	Cr (mg/kg)	Cr (mg/kg)	Cr (mg/kg)	Cr (mg/kg)	Cr (mg/kg)	Cr (mg/kg)	Cr total calculado (mg/kg)	Cr total inicial por FRX (mg/kg)	
MST	<LOD	<LOD	<LOD	8.8	2.9	32.7	46.3	90.7	70.0	25.7
MRZ1	<LOD	<LOD	<LOD	1.1	0.2	20.6	19.6	41.5	49.0	-16.5
MRZ2	<LOD	<LOD	<LOD	1.7	0.9	18.2	20.2	41.0	45.0	-9.4
MRZ3	<LOD	<LOD	<LOD	1.8	0.8	14.8	28.8	46.2	53.0	-13.7
FT2	<LOD	<LOD	<LOD	2.6	2.7	19.3	21.5	46.1	37.4	20.8
FT6	<LOD	<LOD	<LOD	3.4	0.6	30.7	20.4	55.1	53.0	3.9
T2	<LOD	<LOD	<LOD	4.1	0.1	13.9	21.0	39.0	38.0	2.7
T5	<LOD	<LOD	<LOD	2.7	0.1	15.8	17.3	35.9	37.2	-3.6
FB6	<LOD	<LOD	<LOD	7.0	2.0	30.4	20.7	60.1	62.0	-3.1
B7	<LOD	<LOD	<LOD	8.2	2.4	31.6	27.1	69.3	74.5	-7.2
FS3	<LOD	<LOD	<LOD	0.1	0.6	10.6	21.3	32.7	39.0	-17.6
Muestra	DUPLICADOS									
MRZ3	<LOD	<LOD	<LOD	1.8	0.8	14.8	28.8	46.2	53.0	-13.7
MRZ3D	<LOD	<LOD	<LOD	1.9	0.7	12.1	28.8	43.6	53.0	-19.5
%D	NA	NA	NA	-7.4	5.5	20.1	0.0	5.8	0.0	
B7	<LOD	<LOD	<LOD	8.2	2.4	31.6	27.1	69.3	74.5	-7.2
B7D	<LOD	<LOD	<LOD	8.9	2.8	29.4	21.5	62.6	74.5	-17.4
%D	NA	NA	NA	-8.3	-14.3	7.2	23.0	10.2	0.0	

Muestra	Intercambiable	Soluble en ácido	Facilmente reducible	Reducible	Oxidable	R1	R2	TOTALES		%D
	Cu (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Cu total calculado (mg/kg)	Cu FRX (mg/kg)	
MST	215.8	424.7	141.0	411.0	132.1	135.4	139.0	1599.0	1292.0	21.2
MRZ1	0.3	101.4	99.7	164.1	41.0	58.4	86.3	551.2	601.0	-8.6
MRZ2	0.4	80.2	37.8	131.7	40.6	73.3	73.4	437.3	446.0	-2.0
MRZ3	0.3	100.7	52.5	204.4	59.7	118.1	87.4	623.1	592.3	5.1
FT2	0.2	<LOD	<LOD	27.6	18.6	53.6	60.0	160.0	168.0	-4.9
FT6	0.1	6.2	9.1	26.3	5.2	51.3	74.5	172.7	139.0	21.6
T2	0.1	66.0	58.0	119.5	19.6	33.6	72.0	368.8	307.0	18.3
T5	0.0	19.2	25.3	48.9	7.8	27.0	73.4	201.6	168.0	18.2
FB6	0.0	9.8	2.4	29.2	7.2	22.9	89.0	160.5	133.0	18.7
B7	243.7	64.2	62.0	243.7	61.8	55.7	92.8	823.8	673.0	20.1
FS3	<LOD	<LOD	<LOD	86.9	43.3	41.5	62.6	234.3	244.0	-4.1
Muestra	DUPLICADOS									
MRZ3	0.3	100.7	52.5	204.4	59.7	118.1	87.4	623.1	592.3	5.1
MRZ3D	0.1	97.1	53.7	192.4	52.4	87.7	87.0	570.4	592.0	-3.7
%D	72.8	3.6	-2.2	6.1	13.0	29.5	0.5	8.8	0.1	
B7	243.7	64.2	62.0	243.7	61.8	55.7	92.8	823.8	673.0	20.1
B7D	259.8	67.9	65.8	259.8	65.8	51.8	92.8	863.6	673.0	24.8
%D	-6.4	-5.6	-6.1	-6.4	-6.3	7.4	0.0	-4.7	0.0	

	Intercambiable	Soluble en ácido	Facilmente reducible	Reducible	Oxidable	R1	R2	TOTALES		%D
Muestra	Fe (mg/kg)	Fe (mg/kg)	Fe (mg/kg)	Fe (mg/kg)	Fe (mg/kg)	Fe (mg/kg)	Fe (mg/kg)	Fe total calculado (mg/kg)	Fe FRX (mg/kg)	
MST	251.8	2198.6	2920.0	16482.6	3320.0	39351.9	21135.0	85660.0	93054.0	-8.3
MRZ1	<LOD	226.3	1370.3	6622.1	492.7	40129.8	15662.0	64503.2	50971.0	23.4
MRZ2	<LOD	239.5	1692.1	8908.7	813.7	32400.8	17157.0	61211.8	53087.0	14.2
MRZ3	<LOD	301.6	2218.0	11154.0	1005.1	37965.8	14147.0	66791.5	55222.0	19.0
FT2	<LOD	9.9	224.7	5448.9	1150.4	18545.5	16757.0	42136.5	40625.0	3.7
FT6	<LOD	<LOD	207.3	5194.2	335.5	21952.1	16148.0	43837.1	42261.0	3.7
T2	<LOD	82.7	691.5	7929.0	460.1	15433.0	9299.0	33895.2	33501.0	1.2
T5	<LOD	118.1	615.7	5556.1	379.9	15471.3	14918.0	37059.0	33180.0	11.0
FB6	<LOD	1.2	219.1	5419.5	415.0	19704.7	12341.0	38100.6	43968.0	-14.3
B7	<LOD	324.6	1755.9	9749.1	603.1	19050.5	22054.0	53537.2	57783.0	-7.6
FS3	<LOD	1.6	120.3	7259.5	452.4	23523.8	15938.0	47295.6	56205.0	-17.2
Muestra	DUPLICADOS									
MRZ3	<LOD	301.6	2218.0	11154.0	1005.1	37965.8	14147.0	66791.5	55222.0	19.0
MRZ3D	<LOD	289.3	2069.5	10882.4	779.0	32202.0	11173.0	57395.2	55222.0	3.9
%D	NA	4.2	6.9	2.5	25.3	16.4	23.5	15.1	0.0	
B7	<LOD	324.6	1755.9	9749.1	603.1	19050.5	22054.0	53537.2	57783.0	-7.6
B7D	<LOD	336.1	1681.9	10272.5	655.1	17086.0	18662.0	48693.7	57783.0	-17.1
%D	NA	-3.5	4.3	-5.2	-8.3	10.9	16.7	9.5	0.0	

	Intercambiable	Soluble en ácido	Facilmente reducible	Reducible	Oxidable	R1	R2	TOTALES		%D
Muestra	Mn (mg/kg)	Mn (mg/kg)	Mn (mg/kg)	Mn (mg/kg)	Mn (mg/kg)	Mn (mg/kg)	Mn (mg/kg)	Mn total calculado (mg/kg)	Mn FRX (mg/kg)	
MST	320.6	588.6	78.9	72.3	19.0	74.2	352.0	1505.6	1192.0	23.3
MRZ1	<LOD	114.4	909.0	113.9	22.6	173.7	221.0	1554.6	1300.0	17.8
MRZ2	<LOD	160.9	537.3	123.5	25.0	163.6	292.0	1302.3	1100.0	16.8
MRZ3	3.8	164.2	549.9	138.2	28.7	208.6	216.0	1309.3	1000.0	26.8
FT2	24.0	125.8	785.3	157.3	57.7	151.7	268.7	1570.5	1400.0	11.5
FT6	<LOD	38.2	872.9	157.1	25.7	237.0	301.1	1632.0	1700.0	-4.1
T2	8.6	110.0	979.1	192.7	25.4	175.7	233.0	1724.5	2000.0	-14.8
T5	<LOD	36.8	721.4	124.3	25.3	170.2	297.2	1375.3	1200.0	13.6
FB6	<LOD	<LOD	871.2	138.1	25.6	156.4	167.4	1358.8	1100.0	21.1
B7	1.5	32.5	216.6	83.2	19.3	174.3	434.0	961.3	1000.0	-3.9
FS3	<LOD	119.9	346.0	111.0	18.9	175.4	319.0	1090.2	1076.0	1.3
Muestra	DUPLICADOS									
MRZ3	3.8	164.2	549.9	138.2	28.7	208.6	216.0	1309.3	1000.0	26.8
MRZ3D	2.6	159.1	566.2	134.2	23.5	164.5	182.8	1232.8	1000.0	20.9
%D	35.1	3.1	-2.9	2.9	20.1	23.7	16.6	6.0	0.0	
B7	1.5	32.5	216.6	83.2	19.3	174.3	434.0	961.3	1000.0	-3.9
B7D	1.5	36.5	218.2	91.6	21.3	153.6	434.0	956.7	1000.0	-4.4
%D	1.5	-11.6	-0.7	-9.7	-9.7	12.6	0.0	0.5	0.0	

Muestra	Intercambiable	Soluble en ácido	Facilmente reducible	Reducible	Oxidable	R1	R2	TOTALES		%D
	Pb(mg/kg)	Pb(mg/kg)	Pb(mg/kg)	Pb(mg/kg)	Pb(mg/kg)	Pb(mg/kg)	Pb(mg/kg)	Pb total calculado (mg/kg)	Pb FRX (mg/kg)	
MST	<LOD	0.7	<LOD	16.0	<LOD	69.3	67.8	153.7	163.8	-6.3
MRZ1	<LOD	<LOD	<LOD	21.9	<LOD	10.1	24.3	56.4	61.0	-7.9
MRZ2	<LOD	0.9	<LOD	25.2	<LOD	4.3	25.4	55.8	68.0	-19.7
MRZ3	<LOD	<LOD	<LOD	26.4	1.4	9.3	30.6	67.7	71.0	-4.8
FT2	<LOD	1.4	2.2	34.9	3.8	13.3	25.4	80.9	90.0	-10.7
FT6	<LOD	<LOD	15.6	46.7	<LOD	22.5	29.7	114.6	94.0	19.7
T2	<LOD	19.6	54.5	76.6	2.8	25.8	18.0	197.2	205.0	-3.9
T5	<LOD	<LOD	6.7	31.2	<LOD	10.8	24.9	73.6	82.9	-11.9
FB6	<LOD	0.1	<LOD	28.1	<LOD	12.1	24.9	65.2	70.0	-7.2
B7	<LOD	0.6	<LOD	25.9	<LOD	12.2	26.9	65.6	77.0	-16.0
FS3	<LOD	<LOD	<LOD	26.9	<LOD	17.4	19.1	63.5	70.0	-9.8
Muestra	DUPLICADOS									
MRZ3	<LOD	<LOD	<LOD	26.4	1.4	9.3	30.6	67.7	71.0	-4.8
MRZ3D	<LOD	<LOD	<LOD	23.3	0.5	9.9	30.0	63.7	71.0	-10.8
%D	NA	NA	NA	12.3	93.7	-6.2	2.0	6.0	0.0	
B7	<LOD	0.6	<LOD	25.9	<LOD	12.2	26.9	65.6	77.0	-16.0
B7D	<LOD	<LOD	<LOD	28.1	<LOD	10.7	26.9	65.8	77.1	-15.9
%D	NA	NA	NA	-8.0	NA	12.8	0.0	-0.3	-0.2	

Muestra	Intercambiable	Soluble en ácido	Facilmente reducible	Reducible	Oxidable	R1	R2	TOTALES		%D
	Zn(mg/kg)	Zn(mg/kg)	Zn(mg/kg)	Zn(mg/kg)	Zn(mg/kg)	Zn(mg/kg)	Zn(mg/kg)	Zn(mg/kg)	Zn total calculado (mg/kg)	
MST	135.8	<LOD	48.0	86.7	29.6	102.4	299.0	701.5	551.0	24.0
MRZ1	<LOD	<LOD	35.2	97.2	18.9	159.6	53.7	364.6	302.0	18.8
MRZ2	<LOD	<LOD	19.1	82.4	15.6	122.6	48.3	288.1	233.0	21.1
MRZ3	<LOD	<LOD	25.3	103.6	17.3	138.3	53.8	338.3	257.0	27.3
FT2	<LOD	<LOD	3.0	51.4	23.2	98.6	59.0	235.2	205.0	13.7
FT6	<LOD	<LOD	10.5	58.9	8.3	85.2	50.0	212.9	174.0	20.1
T2	<LOD	<LOD	18.1	103.0	12.0	120.1	88.0	341.1	291.0	15.8
T5	<LOD	<LOD	5.4	56.3	8.6	68.5	59.0	197.8	178.0	10.6
FB6	<LOD	<LOD	5.3	55.1	8.9	61.2	40.0	170.4	162.0	5.1
B7	<LOD	<LOD	6.2	76.2	16.3	80.8	85.0	264.5	208.0	23.9
FS3	<LOD	<LOD	7.7	96.2	10.3	52.3	36.2	202.7	195.0	3.9
Muestra	DUPLICADOS									
MRZ3	<LOD	<LOD	25.3	103.6	17.3	138.3	53.8	338.3	257.0	27.3
MRZ3D	<LOD	<LOD	24.1	96.9	14.4	135.1	53.8	324.3	257.0	23.1
%D	NA	NA	4.9	6.7	18.6	2.3	0.0	4.2	0.0	
B7	<LOD	<LOD	6.2	76.2	16.3	80.8	85.0	264.5	208.0	23.9
B7D	<LOD	<LOD	6.2	81.1	15.7	67.9	82.0	223.0	208.0	6.9
%D	NA	NA	-1.2	-6.2	3.6	17.3	3.6	17.0	0.0	

ANEXOS VI

DETERMINACIÓN DE BIOACCESIBILIDAD POR PBET EN MUESTRAS

Para el cálculo de la concentración bioaccesible a partir de los datos obtenidos de la concentración soluble se utilizó el siguiente algoritmo:

$$C_{BA(FG,FI)} \left(\frac{mg}{kg} \right) = FD \left(C_{ICP-OES} \left(\frac{mg}{L} \right) \right) \left(\frac{50 mL_{SE}}{0.5 g \text{ material}} \right) \left(\frac{L}{10^3 mL} \right) \left(\frac{10^3 g}{kg} \right)$$

Donde:

FD= factor de dilución utilizado para la fase gástrica 2, para la intestinal 1.

C_{ICP-OES}= concentración del elemento determinada por ICP-OES.

C_{BA}= concentración bioaccesible del elemento determinado.

Para el cálculo de la bioaccesibilidad relativa (BA) se utilizó el siguiente algoritmo:

$$\%BA = 100 \left(\frac{C_{BA(FG,FI)} \left(\frac{mg}{kg} \right)}{C_T \left(\frac{mg}{kg} \right)} \right)$$

Donde:

BA= Bioaccesibilidad del elemento probado

C_{BA(FG,FI)} = Concentración bioaccesible del elemento probado en la fase gástrica (FG)/intestinal (FI).

C_T= Concentración total del elemento probado determinado por P-FRX antes de la prueba.

A continuación, se presentan los resultados de las pruebas de bioaccesibilidad PBET para cada elemento analizado.

Bioaccesibilidad de As					
Muestra	As TOTAL (mg/kg)	As Fase gástrica (mg/kg)	As Fase intestinal (mg/kg)	As Fase gástrica (%)	As Fase intestinal (%)
MST	165	16.2	10.2	9.8	6.8
MRZ1	58	<LOD	<LOD	NA	NA
MRZ2	79	<LOD	<LOD	NA	NA
MRZ3	109	3.4	1.9	3.1	1.7
FT2	37	<LOD	<LOD	NA	NA
FT6	33	<LOD	<LOD	NA	NA
T2	38	<LOD	<LOD	NA	NA
T5	37	<LOD	<LOD	NA	NA
FB6	36	<LOD	<LOD	NA	NA
B7	75	<LOD	<LOD	NA	NA
FS3	222	25.6	12.1	11.5	5.5

Muestra	Bioaccesibilidad de Cr		Bioaccesibilidad de Cd	
	Cr Fase gástrica (mg/kg)	Cr Fase intestinal (mg/kg)	Cd Fase gástrica (mg/kg)	Cd Fase intestinal (mg/kg)
MST	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
MRZ1	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
MRZ2	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
MRZ3	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
FT2	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
FT6	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
T2	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
T5	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
FB6	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
B7	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
FS3	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD

Bioaccesibilidad del Cu					
Muestra	Cu TOTAL (mg/kg)	Cu Fase gástrica (mg/kg)	Cu Fase intestinal (mg/kg)	Cu Fase gástrica (%)	Cu Fase intestinal (%)
MST	1 292	942.0	295.4	72.9	22.9
MRZ1	601	129.8	55.4	21.6	9.2
MRZ2	446	87.4	31.6	19.6	7.1
MRZ3	592	123.8	49.7	20.9	8.4
FT2	168	5.2	1.8	3.1	1.1
FT6	139	7.8	<LOD	5.6	0.0
T2	307	108.0	23.8	35.2	7.8
T5	168	28.0	9.1	16.7	5.4
FB6	133	3.4	<LOD	2.6	0.0
B7	673	100.8	40.4	15.0	6.0
FS3	244	52.4	19.9	21.5	8.2

Bioaccesibilidad Fe					
Muestra	Fe TOTAL (mg/kg)	Fe Fase gástrica (mg/kg)	Fe Fase intestinal (mg/kg)	Fe Fase gástrica (%)	Fe Fase intestinal (%)
MST	93 054	2 388.0	338.8	2.6	0.4
MRZ1	50 971	254.2	135.3	0.5	0.3
MRZ2	53 087	577.2	172.5	1.1	0.3
MRZ3	55 222	610.2	283.0	1.1	0.5
FT2	40 625	34.2	11.0	0.1	0.03
FT6	42 261	72.2	23.8	0.2	0.06
T2	33 501	144.8	98.1	0.4	0.3
T5	33 180	213.0	6.2	0.6	0.02
FB6	43 968	26.6	5.5	0.1	0.01
B7	57 783	422.4	193.4	0.7	0.3
FS3	56 205	309.2	23.4	0.6	0.04

Bioaccesibilidad Mn					
Muestra	Mn TOTAL (mg/kg)	Mn Fase gástrica (mg/kg)	Mn Fase intestinal (mg/kg)	Mn Fase gástrica (%)	Mn Fase intestinal (%)
MST	1 300	785.0	288.8	60.4	22.2
MRZ1	1 300	129.2	55.4	9.9	4.3
MRZ2	1 100	246.2	23.4	22.4	2.1
MRZ3	1 000	211.4	70.0	21.1	7.0
FT2	1 400	144.2	36.1	10.3	2.6
FT6	1 700	160.2	53.3	9.4	3.1
T2	2 000	149.4	37.3	7.5	1.9
T5	1 200	158.4	<LOD	13.2	0.0
FB6	1 100	96.8	30.7	8.8	2.8
B7	1 000	145.4	0.0	14.5	0.0
FS3	1 076	183.2	12.7	17.0	1.2

Bioaccesibilidad de Pb		
Muestra	Pb Fase gástrica (mg/kg)	Pb Fase intestinal (mg/kg)
MST	<LOD	<LOD
MRZ1	<LOD	<LOD
MRZ2	<LOD	<LOD
MRZ3	<LOD	<LOD
FT2	<LOD	<LOD
FT6	<LOD	<LOD
T2	<LOD	<LOD
T5	<LOD	<LOD
FB6	<LOD	<LOD
B7	<LOD	<LOD
FS3	<LOD	<LOD

Bioaccesibilidad Zn					
Muestra	Zn TOTAL (mg/kg)	Fase gástrica (mg/kg)	Fase intestinal (mg/kg)	Fase gástrica (%)	Fase intestinal (%)
MST	551	207.1	<LOD	37.6	NA
MRZ1	302	39.8	4.1	13.2	1.4
MRZ2	233	14.6	<LOD	6.3	NA
MRZ3	257	18.8	<LOD	7.3	NA
FT2	205	<LOD	<LOD	0.0	NA
FT6	174	26.4	<LOD	15.2	NA
T2	291	13.2	<LOD	4.5	NA
T5	178	21.0	<LOD	11.8	NA
FB6	162	<LOD	<LOD	NA	NA
B7	208	3.0	4.4	1.4	2.1
FS3	195	27.6		14.2	NA

ANEXO VII

LÍMITES DE DETECCIÓN DE MÉTODOS UTILIZADOS PARA EXTRACCIONES

A continuación, se presentan los límites de detección de los métodos utilizados para las extracciones realizadas en este trabajo de investigación:

Elemento	Determinación de geodisponibilidad trazas (mg/L)	Bioaccesibilidad PBET			Bioaccesibilidad extracciones secuenciales					
		Fase gástrica (mg/kg)	Fase intestinal (mg/kg)	Fase intercambiable (mg/kg)	Fase soluble en ácido (mg/kg)	Fase fácilmente re ducible (mg/kg)	Fase re ducible (mg/kg)	Fase oxidable (mg/kg)	Residual R1 (mg/kg)	Residual R2 (mg/kg)
Al	0.004	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
As	0.025	2.5	2.5	0.4	0.5	0.5	0.5	0.5	1.25	5
Cd	0.003	0.3	0.3	0.048	0.06	0.06	0.06	0.06	0.15	6
Cr	0.002	0.2	0.2	0.032	0.04	0.04	0.04	0.04	0.1	15
Cu	0.002	0.2	0.2	0.032	0.04	0.04	0.04	0.04	0.1	10
Fe	0.002	0.2	0.2	0.032	0.04	0.04	0.04	0.04	0.1	20
Mn	0.002	0.2	0.2	0.032	0.04	0.04	0.04	0.04	0.1	45
Pb	0.007	0.7	0.7	0.112	0.14	0.14	0.14	0.14	0.35	5
Zn	0.003	0.3	0.3	0.048	0.06	0.06	0.06	0.06	0.15	8

ANEXO VIII

PERFIL TOXICOLÓGICO E IMPORTANCIA DE LOS ELEMENTOS ASOCIADOS AL DERRAME DE LA SOLUCIÓN ÁCIDA FERROCUPRÍFERA

Aluminio

El aluminio es un elemento ubicuo y el tercero más abundante de la corteza terrestre, constando de cerca del 8.8% en peso (8 g/kg) (Stanley JT, Haupin W., 1992), se encuentra distribuido ampliamente en la naturaleza con los silicatos como son las micas y feldespatos, como hidróxidos (bauxita) y criolita; es liberado al ambiente mediante el intemperismo de las rocas y la actividad volcánica, además, algunas actividades humanas como la minería también liberan aluminio al medio ambiente. Los niveles de Aluminio en el medio ambiente varían ampliamente dependiendo de la localización y el sitio de muestreo. En general los niveles de aluminio en el agua superficial son muy bajos (<0.1 mg/L) sin embargo en aguas acidas o con alto contenido de ácidos húmicos o fúlvicos, la concentración de aluminio se incrementa, por otra parte, en los suelos sus concentración varia ampliamente en un intervalo que va de 7 a 100 g/kg; en general, la solubilidad y la movilidad del aluminio en los suelos se incrementa cuando los suelos son ricos en materia orgánica debido a la formación de complejos orgánicos y cuando el pH es bajo, como es el caso de áreas propensas a lluvia ácida o en residuos ácidos de mina.

La población en general se encuentra principalmente expuesta al aluminio mediante el consumo de alimentos en donde es usado como aditivo, medicamentos y con menor ocurrencia en agua potable y aire ambiental.

Generalmente el Aluminio no es bioacumulado, sin embargo, algunas plantas pueden acumular altas concentraciones de aluminio. Los agrónomos han demostrado que existe una amplia variación en cuanto a la tolerancia del aluminio en los cultivos; Mclean Y Gilbert (Mclean, F. T, and Gilbert, B. E., 1927) clasificaron 12 cultivos de plantas de acuerdo a su sensibilidad al aluminio en soluciones de cultivo de la siguiente manera: sensibles (resisten menos de 2 mg/L de Al) cebada, betabel y lechuga, intermedio (menos de 7 mg/L) calabaza, avena, rábano , centeno, sorgo y tolerantes (menores de 14 mg/L) maíz y nabo.

En cuanto a su uso en animales, no se ha reportado toxicidad atribuida a la ocurrencia natural de aluminio en el ambiente, además se ha usado bentonita, caolín, sulfato de aluminio, óxido de aluminio e hidróxido de aluminio como estimulantes para el crecimiento de conejos, pollos, ovejas, ganado vacuno y cerdos sin efectos adversos cuando son utilizados en no más de 1-2 % de la dieta (Sorenson, J.R.J; Campbell I.R., Tepper L.B., Lingg, Robert, 1974)

Existen numerosos estudios en los que se ha examinado el potencial de aluminio para inducir efectos tóxicos en humanos por diversas vías de exposición, vía respiratoria se ha encontrado que su exposición crónica puede tener relación con efectos neurológicos, por otra parte, vía oral se han encontrado problemas de acumulación renal del aluminio y se ha reportado su acumulación en el cerebro asociado al síndrome de encefalopatía por diálisis y a la enfermedad de Alzheimer , finalmente, vía dérmica se ha encontrado que existe un daño en la piel de ratones,

conejos y cerdos expuestos a este elemento en forma de cloruro o nitrato, pero no con sulfato, hidróxido, acetato o clorhidrato de este elemento. (ATSDR, 2008)

En cuanto a la estimación de los niveles de riesgo mínimo (MRL) para el ser humano incluyendo el NOAEL y LOAEL, ha sido complicado derivarlos debido a la escasez de información en cuanto a la dieta basal utilizada, sin embargo, algunos estudios estiman el NOAEL de 26 mg Al/kg/día y el LOAEL de 130 mg Al/kg/día para efectos neurotóxicos (Golub MS, Gershwin ME, Donald JM, s.f.) con lactato de aluminio, otros han estimado un LOAEL de 980 mg Al/kg mediante el DL50 (Ondreicka R, Ginter E, Kortus J., 1966), mientras que para otros, se ha estimado un NOAEL de 0.6 mg/kg/día.

En México, el aluminio se encuentra incluido solo dentro de la legislación de agua potable con un límite permisible de 0.2 mg/L (Secretaría de Salud, 1995), sin embargo, no existen regulaciones acerca de los límites permisibles en aguas de descarga ni en suelos.

Arsénico

El arsénico es un elemento que se encuentra ampliamente distribuido de manera natural en la superficie de la tierra (ATSDR, 2007a) en un promedio de concentración de 2 mg/Kg. Puede existir en cuatro estados de valencia: -3, 0,+3 y +5. Bajo condiciones reductoras el arsenito (As (III)) es la forma dominante, el arseniato (As (V)) es generalmente estable en ambientes oxidados, el arsénico elemental es insoluble al agua, sin embargo, sus sales muestran un amplio rango de solubilidades dependiendo del pH y de la fuerza iónica.

Los niveles de As en el ambiente son variables, ya que es un elemento con muy alta movilidad y capacidad de transformación, pudiendo sorberse o desorberse de partículas, cambiar de estado de oxidación al reaccionar con oxígeno u otras moléculas del aire, del agua o del suelo o por acción de microorganismos. (Smedley PL, Kinniburgh D.G, 2002) La presencia de elevados niveles de As en agua está directamente relacionada con su liberación desde la fase sólida, con fenómenos de transporte y de transferencia a otros medios y a procesos de dilución por mezcla.

El contenido de As en suelos es, por lo general, entre 5 y 10 mg/kg (Bundschuh,A.;Pérez Carrera,A; Litter,M.I., 2008), y es el principal constituyente de más de 200 especies minerales, de las cuales cerca del 60 % son arseniatos, 20 % son sulfuros y sales con azufre y el restante 20 % incluyen arsenitos, arseniuros, óxidos y arsénico elemental. El mineral más común del arsénico es la arsenopirita (FeAsS), también se encuentra asociado a muchos tipos de depósitos minerales, especialmente aquellos incluidos en mineralización de sulfuros. La habilidad del arsénico para unirse con sulfuros significa que tiende a encontrarse asociado con los depósitos minerales de sulfuros, ya sea como minerales de As o como trazas de un constituyente menor de otros minerales sulfurados. Esto conduce a elevados niveles en suelos en muchas áreas mineralizadas donde las concentraciones de arsénico pueden estar en un intervalo de unos pocos miligramos a > 100 mg/kg.

Los suelos no afectados contienen entre 0.2 y 40 mg As/kg y 40 mg As/kg, mientras que los suelos que han sido contaminados por actividad industrial con As pueden contener más de 550 mg As/kg.

Aquellos suelos que están sobre depósitos minerales sulfurados pueden contener varios cientos de mg As/kg. Los valores usualmente varían dentro del intervalo de 300- 500 mg/kg.

En cuanto a su toxicidad, el arsénico es carcinogénico y teratogénico en humanos y otros mamíferos, se sabe que la exposición crónica al arsénico inorgánico está asociada con efectos adversos a la salud en varios de los sistemas del cuerpo, pero el más conocido son lesiones en la piel (llagas, hiperpigmentación y otras lesiones), además de que incrementa el riesgo de cáncer de pulmón o de piel.

Otros efectos de la exposición crónica al arsénico que han sido reportados en adultos, incluye daño y fallas renales, anemia, baja presión en la sangre y ataques, y los síntomas de un sistema nervioso central son parecidos a dolores de cabeza, debilidad y delirios, también se ha asociado tanto en niños como en adultos con efectos adversos en el hígado y en el aparato respiratorio, incluyendo la irritación de las membranas mucosas.

En cuanto a su toxicidad en plantas se ha encontrado que depende de la concentración soluble y no de la total en el suelo; se ha reportado que el daño en alfalfa y cebada es proporcional a la concentración de arsénico soluble; si se encuentra por encima de 2 mg/kg ocurre un marcado daño en la planta; suelos adicionados con 500 mg/kg de arseniato de sodio son tóxicos para muchos cultivos, mientras que en concentraciones de 10, 50 y 100 mg/kg, los cultivos han sobrevivido (Larry,P.G.;Handsfor,T.;Case,A., 1979), por otra parte, en cuanto a su toxicidad en animales, se ha reportado la muerte de ganado pastoreado en pastos contaminados por altas concentraciones de arsénico en el suelo.

Se han estimado valores de MRL de 0.005 mg As/kg/día vía oral para arsénico inorgánico y un LOAEL de 0.05 mg/kg/día para seres humanos para una exposición de aproximadamente 14 días, mientras que para el caso de exposiciones crónicas se ha estimado un MRL de 0.0003 mg As/kg/día (ATSDR, 2007a).

Este elemento se encuentra incluido en la legislación mexicana tanto para aguas como para suelos. En el caso del agua la concentración límite permisible de arsénico en agua potable es de 0.05 mg/L (Secretaría de Salud, 1995) y para aguas de descarga en aguas y bienes nacionales se encuentra en un intervalo desde 0.1 mg/L como promedio diario para protección de la vida acuática, hasta 0.4 mg/L para riego agrícola en suelos (SEMARNAT, 1996). Además, se encuentra legislado directamente en suelos contaminados en un intervalo desde 22 mg/kg para suelos de uso agrícola, residencial y comercial, hasta 260 mg/kg para suelos de uso industrial con una concentración máxima soluble de 0.500 mg/L (SEMARNAT, 2007a).

Cobre

El cobre es un metal rojizo que se encuentra de manera natural en rocas, suelos, aguas y sedimentos, y en menor medida en el aire, su concentración promedio en la corteza terrestre es de 50 mg/kg de suelo. Es un elemento esencial para todos los organismos vivos incluyendo humanos y otros animales. Puede entrar al ambiente a través de su liberación de las minas de cobre y otros metales, y a través de fábricas que hacen o usan cobre metálico o compuestos de

cobre, además también puede entrar mediante las aguas residuales, la combustión de combustibles fósiles, la producción de madera, la producción de fertilizantes, etc.

Cuando es liberado al suelo, puede llegar a estar fuertemente unido a la materia orgánica y otros componentes como arcillas y arenas, en las capas superficiales del suelo y no puede moverse muy lejos cuando es liberado. Cuando el cobre o sus compuestos son liberados en el agua, el cobre disuelto puede ser llevado en la superficie del agua en sus compuestos o como cobre libre, pero mayormente unido a partículas suspendidas en el agua.

La población en general se encuentra expuesta al cobre a través de la inhalación, consumo de alimentos y contacto dérmico con el aire, agua y suelo que contienen cobre. Se ha estimado que la ingesta diaria de cobre proveniente de los alimentos es de 1.0-1.3 mg Cu/día para adultos.

El cobre es un nutrimento esencial que es incorporado en las metaloenzimas envueltas en la formación de hemoglobinas, metabolismo de xenobióticos, carbohidratos, biosíntesis de catecolamina, la unión y entrecruzamiento del colágeno, elastina y la queratina del pelo y el mecanismo de defensa antioxidante.

En cuanto a la toxicidad del cobre, se puede decir que el tracto gastrointestinal es el blanco más sensible a la toxicidad del cobre, se ha estimado un MRL de 0.01 mg/kg/día para una exposición crónica de cobre vía oral, se ha identificado un valor de NOAEL de 0.0272 y LOEL de 0.0731 mg Cu /kg/día para un incremento en la incidencia de náuseas, vómito y dolor abdominal (Pizarro *et al*, 1992), sin embargo, esta estimación considera la exposición a agua contaminada con cobre en agua potable y asume que la población afectada tendrá una ingestión normal de cobre en su dieta.

La toxicidad del cobre es altamente dependiente de la especie, los rumiantes son más susceptibles que aquellos que no rumian, en ratas la exposición a la dieta de 16 mg/kg/día por 13 semanas provoca un incremento en la actividad de la alanin aminotransferasa, también se observó que existe inflamación del hígado en 66 mg Cu/kg/día, mientras que en ratones expuestos a 814 mg Cu/kg/día no se observa daño hepático. (ATSDR, 2004)

En plantas, el cobre es altamente tóxico para las raíces, además produce la clorosis del follaje, por la interferencia del cobre con el metabolismo del hierro en las plantas.

Este elemento se encuentra incluido en la legislación mexicana solo para aguas. El límite permisible de cobre en agua potable es de 2.00 mg/L (Secretaría de Salud, 1995), por otro lado, para aguas residuales de descarga en aguas y bienes nacionales se encuentra en un intervalo desde 4.0 mg/L como promedio diario para protección de la vida acuática, hasta 6.0 mg/L para riego agrícola en suelos (SEMARNAT, 1996).

Cadmio

El cadmio se encuentra con una abundancia de 0.1-0.5 mg/kg y se encuentra comúnmente asociado a minerales con zinc, plomo y cobre. Es un constituyente normal del agua oceánica, con niveles promedio entre 5 y 110 ng/L. Emisiones naturales al ambiente pueden ser resultado de erupciones volcánicas, incendios forestales, generación de aerosoles marinos. El cadmio es

refinado y consumido para el uso de baterías, pigmentos y recubrimientos, estabilizadores de plásticos, aleaciones no ferrosas, dispositivos fotovoltaicos, entre otros. La manufactura y refinamiento de metales no ferrosos, la aplicación de fertilizantes fosfatados (Alloway & Steinnes, 1999) la combustión de combustibles fósiles, la incineración y disposición de residuos son la principal fuente antropogénica de cadmio.

El cadmio en los suelos puede ser lixiviado en agua, especialmente bajo condiciones ácidas, existen registros de que su complejación con cloruros en el lixiviado de cenizas puede bajar la efectividad de su sorción en los minerales comunes como las arcillas, caolinita e illita. La contaminación del suelo por cadmio es preocupante debido a que es tomado eficientemente por las plantas e introducido a la cadena trófica de humanos y animales. Un pH bajo en el suelo, incrementa su consumo por las plantas. Se ha reportado bioacumulación en pastos, cultivos, lombrices terrestres, aves, ganado, caballos y fauna salvaje, debido a que los mamíferos no poseen un mecanismo de eliminación del cadmio ingerido, por lo cual se bioacumula en el hígado y los riñones.

El contenido de cadmio en las plantas bajo, sin embargo, son capaces de tomarlo del suelo y acumularlo principalmente en las hojas. La acumulación de este elemento en las plantas decrece de la siguiente manera: hojas, raíz y grano, y decrece en el siguiente orden según el tipo de vegetal: lechuga, col, rábano, y zanahoria (Alloway, et al., 1990).

En las plantas se ha reportado que en concentraciones que algunas especies reducen su crecimiento: 0.2 mg/L, en betabel, frijol y nabo, 1 mg/L para maíz y lechuga, 5 mg/L para tomate y 9 mg/L para col.

En cuanto a la toxicidad del cadmio, se sabe que produce daño en los pulmones vía inhalación, y vía oral puede causar irritación de estómago, vómito, diarrea y algunas veces la muerte, en ensayos con animales se ha encontrado que tiene efecto en los riñones y huesos, además de anemia, daño en el hígado y nervios o cerebro. Existen investigaciones que indican que la exposición al cadmio incrementa el riesgo de cáncer pulmonar y de próstata (Kipling & Waterhouse, 1967).

Se ha estimado un límite mínimo de riesgo de 0.1 $\mu\text{g}/\text{kg}/\text{día}$ para una exposición crónica vía oral y 0.5 $\mu\text{g}/\text{kg}/\text{día}$ para una exposición de 15-364 días (ATSDR, 2012a).

El cadmio se encuentra incluido en la legislación mexicana tanto para aguas como para suelos. En el caso del agua, la concentración límite permisible en agua potable es de 0.005 mg/L (Secretaría de Salud, 1995) y en el caso de aguas residuales de descarga en aguas y bienes nacionales se encuentra en un intervalo desde 0.05 mg/L como promedio mensual para riego agrícola en suelos hasta 0.4 mg/L para descargas en ríos o embalses procedentes de riego agrícola (SEMARNAT, 1996). Además, se encuentra legislado directamente en suelos contaminados en un intervalo desde 37 mg/kg para suelos de uso agrícola, residencial y comercial, hasta 450 mg/kg para suelos de uso industrial con una concentración máxima soluble de 0.100 mg/L (SEMARNAT, 2007a).

Cromo

El cromo se encuentra presente de manera natural en la corteza terrestre y es liberado al medio ambiente a través de fuentes naturales y antropogénicas, sin embargo, la mayor ocurrencia es a partir de fugas industriales. En la atmósfera el cromo se encuentra principalmente en forma particulada, su transporte depende del tamaño y densidad de la partícula que lo contiene, en fase acuosa, el cromo puede encontrarse como Cr(III) mayormente como sólido en suspensión o adsorbido a los materiales arcillosos, orgánicos o a los óxidos de hierro. La movilidad del cromo en el suelo depende de la especiación del cromo, el cual está en función del pH y el potencial redox del suelo. En la mayoría de los suelos el cromo se encuentra en su estado de oxidación Cr(III), la cual es poco soluble y poco reactivo, dando lugar a una baja movilidad en el ambiente, sin embargo, bajo condiciones oxidantes el cromo puede encontrarse como Cr(VI) que puede presentarse como CrO_4^{2-} y/o HCrO_4^- , el cual es relativamente soluble y móvil en el medio ambiente, tanto Cr(VI) como Cr(III) puede ser irreversiblemente sorbido en las partículas de suelos y no estará biodisponible para las plantas y animales bajo ninguna condición, sin embargo es posible que se formen complejos que permitan su lixiviación al agua subterránea.

En los suelos con ambientes anaerobios el Cr(VI) es reducido a Cr(III) por el S^{2-} y Fe^{2+} presente en el suelo, en condiciones aerobias esta reducción puede llevarse a cabo con la materia orgánica, el dióxido de manganeso, humedad y óxidos de hierro

En suelos 1370-2740 mg/kg de cromo causa clorosis en cítricos, 10 -15 mg/L de cromo como Cr(VI) en la solución nutriente resulta tóxica, 150 mg//kg en suelos es toxica para la germinación de la naranja y 16 mg/L de cromato reduce el crecimiento en tomates, avena y papa, mientras que para tabaco 5 mg/L es toxico. (Larry,P.G.;Handsfor,T.;Case,A., 1979)

En animales el cromo metálico es considerado como biológicamente inerte, el cromo trivalente tiene un bajo nivel de toxicidad debido a su baja solubilidad, sin embargo, el Cr (VI) o cromato es más toxico tanto a plantas como animales debido a su alta solubilidad y movilidad en suelos y aguas (Allaway, 1968).

En cuanto a su toxicidad en humanos, el cromo vía respiratoria causa problemas de irritación del tracto respiratorio, problemas de respiración y dificultades para respirar; vía oral se ha visto que los compuestos de cromo(VI) presentan problemas en el tracto intestinal tanto en estomago como en intestino delgado, generando irritación y ulceraciones y en la sangre dando lugar a anemia, además propicia daños en el sistema reproductor masculino, afectando a los espermatozoides.

La Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer (IARC, por sus siglas en inglés) ha determinado que el cromo hexavalente (Cr(VI)) y sus compuestos, son carcinogénicos para los humanos, vía inhalación causa cáncer de pulmón y vía oral causa tumores en el estómago y tracto intestinal.

Se ha estimado un límite de riesgo mínimo para el Cr(VI) de 0.0009 mg/kg/día para una exposición crónica y de 0.005 mg/kg/día para una exposición intermedia para efectos hematológicos (ATSDR, 2012b).

El cromo se encuentra incluido en la legislación mexicana tanto para aguas como para suelos. En el caso del agua, la concentración límite permisible del cromo total en agua potable es de 0.05 mg/L (Secretaría de Salud, 1995) y en el caso de aguas residuales de descarga en aguas y bienes nacionales se encuentra en un intervalo desde 0.5 mg/L como promedio mensual para riego agrícola en suelos hasta 1.5 mg/L para descargas en ríos o embalses procedentes de riego agrícola. (SEMARNAT, 1996). En el caso de suelos contaminados, se encuentra legislado como cromo hexavalente en un intervalo desde 280 mg/kg para suelos de uso agrícola, residencial y comercial, hasta 510 mg/kg para suelos de uso industrial con una concentración máxima soluble, en caso de la existencia de un acuífero vulnerable de 2.00 mg/L (SEMARNAT, 2007a).

Hierro

El hierro es uno de los elementos más abundantes en la corteza terrestre, comprendiendo aproximadamente el 5 % de la litosfera, las rocas ígneas contienen alrededor de 4.6 % y las sedimentarias 4.4 %. La concentración típica de hierro en el suelo se encuentra en el intervalo de 0.2-55 %, sin embargo, la concentración puede variar significativamente dependiendo del área, el tipo de suelo y la presencia de otras fuentes de hierro. En las condiciones ambientales típicas el hierro puede presentarse tanto divalente como trivalente.

Cabe destacar que el hierro es un micronutriente esencial para el crecimiento de las plantas y es considerado como la llave de las transformaciones metabólicas necesarias para los procesos celulares, el Fe^{2+} es necesario para la formación de clorofila y para las funciones enzimáticas del aparato respiratorio de las plantas.

El ion ferroso (Fe^{2+}) es más soluble y biodisponible para las plantas al contrario de el hierro férrico (Fe^{3+}) que se encuentra en los suelos, predominantemente como óxidos de hierro, sin embargo, las raíces de algunas plantas son capaces de reducir el hierro férrico a ferroso para así permitir su disponibilidad para las plantas.

En cuanto a su toxicidad, esta se encuentra asociada con el incremento en el consumo de hierro y su translocación en plantas. Los síntomas de la toxicidad del hierro se expresan de diversas formas en las plantas, se ha reportado que un exceso de hierro en el lino produce un follaje verde oscuro y limita el crecimiento del tallo y la raíz debido a que se produce una deficiencia de fósforo en el arroz, se producen manchas color café dispersas en las hojas que eventualmente se tornan grises o blancas, en el frijol se producen manchas negras en las hojas, en lo cual puede asociarse a una deficiencia de zinc (US EPA, 2003)

En México, el hierro se encuentra incluido solo dentro de la legislación de agua potable con un límite permisible de 0.3 mg/L (Secretaría de Salud, 1995), sin embargo, no existen regulaciones acerca de los límites permisibles en aguas residuales de descarga ni en suelos.

Sin embargo, al ser parte de los nutrimentos esenciales, forma parte de las regulaciones en alimentos y bebidas, a partir de las cuales el gobierno mexicano a través del Instituto Nacional de la Nutrición ha establecido la ingesta diaria recomendada de este elemento, la cual es de, 10 mg para niños de 0-11 meses y 15 mg para niños mayores de un año y adultos (Secretaría de salud, 1995).

Manganeso

El manganeso es un elemento ubicuo que se encuentra distribuido de manera natural en rocas, suelos y aguas, Comprende cerca del 0.1 % de la corteza terrestre. Las rocas de la corteza son la mayor fuente de manganeso encontrada en la atmósfera, los aerosoles oceánicos, los incendios forestales, la actividad volcánica y los ambientes anaerobios, son también importantes fuentes de manganeso disuelto.

La concentración de manganeso en los sedimentos de río va de 410 a 6700 mg/kg base seca y en suelos se encuentra de manera natural en un intervalo de 1 a 4000 mg/kg con un promedio alrededor de 300-600 mg/kg.

En manganeso es un nutrimento esencial para los microorganismos, plantas y animales, muchas enzimas dependen de la actividad catalítica y regulatoria de este elemento. Los requerimientos nutricionales de manganeso son alrededor de 10-50 mg/kg.

En plantas terrestres se encuentra distribuido en un intervalo de 20-500 mg/kg, algunos miembros de la familia *Ericaceae*, que incluye a la mora azul, son acumuladoras de manganeso (WHO, 2005).

En cuanto a su toxicidad, un exceso de manganeso puede acumularse en la región cerebral conocida como los ganglios basales y presenta una lesión característica en la región del *Globulus pallidus* de la región del ganglio basal, que produce disturbios en el sistema nervioso, incluyendo el comportamiento. Se ha estimado que un límite de riesgo mínimo para este elemento vía oral es de 0.16 mg/kg/día basado en el máximo nivel de consumo tolerable para adultos que es de 11 mg de manganeso /día.

En la legislación mexicana, el manganeso se encuentra regulado sólo en agua potable con un límite permisible de 0.15 mg/L (Secretaría de Salud, 1995), sin embargo, no existen regulaciones acerca de los límites permisibles en aguas residuales de descarga ni en suelos.

Plomo

El plomo se encuentra de manera natural en la corteza terrestre en concentraciones de 15-20 mg/kg. Los minerales más importantes que contienen plomo son la galena (PbS), la anglesita (PbSO₄) y la cerusita (PbCO₃). El plomo es liberado de fuentes naturales por el vulcanismo, el polvo y la erosión, sin embargo, es menor comparado con las aportaciones antropogénicas, los niveles de plomo en el ambiente se han incrementado desde los pasados 3 siglos como resultado de la actividad humana. La exposición al plomo es común debido a su amplio uso industrial en la producción de baterías, la industria automotriz, la producción de aleaciones y materiales para soldar, protectores para máquinas de rayos X y la producción de materiales resistentes a la corrosión.

En cuanto a la toxicidad del plomo, se sabe que una exposición prolongada se encuentra asociada con un incremento en la mortalidad debida a enfermedades cerebrovasculares, además se ha

encontrado altas concentraciones de plomo en huesos y elevada presión cardiovascular en niños intoxicados, también se ha encontrado que afecta la función renal y altera el sistema hematológico inhibiendo la actividad de muchas enzimas.

La Agencia Internacional de Investigación sobre el Cáncer (IARC) ha determinado que el plomo inorgánico es probablemente carcinogénico para los humanos.

En las plantas y animales el plomo es bioconcentrado, pero no biomagnificado, tanto en la cadena alimenticia acuática como en la terrestre. En general, las concentraciones más elevadas de plomo se han encontrado en organismos acuáticos y terrestres que habitan cerca de minas de plomo o instalaciones de refinamiento y fundición, plantas de reciclaje de baterías y áreas afectadas por automóviles y el tráfico de camiones de carga. La biodisponibilidad del plomo en el suelo es limitada por la fuerte adsorción del plomo a la materia orgánica del suelo, sin embargo, se incrementa con la disminución de pH y de la materia orgánica. El plomo suele ser tomado por la planta a través del suelo vía sistema radicular, mediante el consumo foliar directo y por translocación dentro de la planta. El consumo de plomo en animales puede ocurrir como resultado de la inhalación de aire contaminado o por la ingestión de plantas contaminadas (ATSDR, 2007).

El plomo se encuentra incluido en la legislación mexicana tanto para aguas como para suelos. En el caso del agua, la concentración límite permisible del plomo en agua potable es de 0.025 mg/L (Secretaría de Salud, 1995) y en el caso de aguas residuales de descarga en aguas y bienes nacionales se encuentra en un intervalo desde 0.2 mg/L como promedio diario para la protección de la vida acuática hasta 5 mg/L para suelos con riego agrícola. (SEMARNAT, 1996). En el caso de suelos contaminados, se encuentra legislado y los límites se encuentran en un intervalo desde 400 mg/kg para suelos de uso agrícola, residencial y comercial, hasta 800 mg/kg para suelos de uso industrial con una concentración máxima soluble, en caso de la existencia de un acuífero vulnerable de 0.500 mg/L (SEMARNAT, 2007a)

Zinc

El zinc es ubicuo en el ambiente, constituyendo del 20-200 mg/kg de la corteza terrestre. No se encuentra de manera natural en el medio ambiente, mayormente se encuentra como óxido de zinc o esfalerita, el zinc es liberado al ambiente como resultado de las actividades minero metalúrgicas.

La exposición de la población en general al zinc es principalmente por ingestión. El promedio diario de consumo de zinc diario de los alimentos en humanos es de 5.2-16.2 mg Zn/kg/día. El zinc se encuentra ampliamente distribuido en los productos alimenticios, pero es particularmente alto en aquellos de origen animal y marinos.

El zinc es un nutrimento esencial para los humanos y animales que es necesario para el funcionamiento de una gran variedad de metaloenzimas, incluyendo el alcohol deshidrogenasa, fosfatasa alcalina, anhidrasa carbónica leucina aminopeptidasa y la superóxido dismutasa. La deficiencia de zinc ha sido asociada a dermatitis, anorexia, retraso en el crecimiento,

hipogonadismo con daño en la capacidad reproductiva, daño en la función inmune y depresión de la función mental, además se ha asociado un incremento en la incidencia de malformaciones congénitas en niños en madres con deficiencias de este elemento además que puede tener un impacto en el impacto de otros elementos carcinogénicos.

La ingesta diaria de zinc en la dieta recomendada es de 11 mg/día en hombres y 8 mg/día en mujeres, lo cual corresponde aproximadamente a 0.16 mg/kg/día para hombres y 0.13 mg/kg/día para mujeres, sin embargo, se recomienda una mayor ingesta durante el embarazo y la lactancia para mujeres (12 mg/día).

En cuanto a su toxicidad se ha estimado el nivel de riesgo mínimo (MRL) por vía oral en 0.3 mg/kg/día para una exposición crónica. Se ha encontrado que una prolongada exposición oral al zinc disminuye la absorción de cobre de la dieta dando como resultado una deficiencia de cobre, en exposición a concentraciones más altas, de aproximadamente 2 mg/kg/día de manera crónica acrecienta los síntomas de deficiencia de cobre incluyendo anemia (ATSDR, 2005).

Este elemento se encuentra incluido en la legislación mexicana solo para aguas. El límite permisible de zinc en agua potable es de 5.00 mg/L (Secretaría de Salud, 1995) , por otro lado, para aguas residuales de descarga en aguas y bienes nacionales se encuentra en un intervalo desde 10 mg/L como promedio diario para protección de la vida acuática, hasta 20 mg/L como promedio mensual para riego agrícola en suelos (SEMARNAT, 1996).

Además, al ser parte de los nutrimentos esenciales, forma parte de las regulaciones en alimentos y bebidas, a partir de las cuales el gobierno mexicano a través del Instituto Nacional de la Nutrición ha establecido la ingesta diaria recomendada de este elemento, la cual es de 5 mg para niños de 0-11 meses y 15 mg para niños mayores de un año y adultos (Secretaría de salud, 1995)

Azufre-Sulfato

El contenido total de azufre en la corteza terrestre oscila entre 0.05 y 0.10 %. El azufre se encuentra ligado a minerales como el sulfato de calcio deshidratado e hidratado (anhidrita y yeso), las cuales se encuentran en áreas en las cuales la evapotranspiración supera la lluvia promedio anual, lo que promueve la formación de sulfatos. Las formas inorgánicas son sulfatos solubles, adsorbidos a la periferia de coloides orgánicos e inorgánicos del suelo y precipitados de compuestos sulfatados que reaccionan con carbonatos de calcio en suelos salinos y alcalinos, formando el yeso.

El contenido de sulfato en los suelos oscila entre 1-10 %. En los suelos influenciados por ceniza volcánica los ámbitos pueden oscilar entre 12-20 % por influencia del material parental.

El sulfato es la forma absorbida rápidamente por las raíces de las plantas. El ion sulfato llega a la superficie de los pelos radiculares por flujo másico y por difusión. El sulfato tiene una gran movilidad en el suelo y se puede perder fácilmente por lavado. Pero también puede ser adsorbido por los coloides del suelo, especialmente en los suelos ácidos que contienen grandes cantidades de óxidos e hidróxidos de hierro y de aluminio. Una ventaja es que estos sulfatos pueden ser

liberados posteriormente, en una forma lenta por los coloides del suelo, lo que permite su disponibilidad a largo plazo (Kass Donald C.L., 1998).

En cuanto a su toxicidad en humanos, se ha reportado efectos laxantes en poblaciones que han consumido agua potable con una concentración de 500-1 000 mg/L (WHO, 2004). En México el sulfato sólo se encuentra regulado en agua potable con un límite de 400 mg/L (Secretaría de Salud, 1995).

Es necesario llevar a cabo una evaluación profunda de la contaminación natural encontrada en la parte sur de la cuenca, a fin de determinar si se trata de una fuente natural, antropogénica, puntual o dispersa y llevar a cabo un análisis de la posible afectación de los cuerpos de agua cercanos a este sitio y de las comunidades aledañas.

10. REFERENCIAS

- Adams, F. & Rawajfih, Z., 1977. Bassaunite and alunite: A Possible cause of sulfate retention by acid soils. *Soil Science society of America Journal*, 41(4), pp. 486-492.
- Allaway, W. H., 1968. Agronomic controls over the environmental cycling of trace. En: *Advances in Agronomy*,. Nueva York: Academic Press, pp. 235-274.
- Alloway, B., Jackson, A. & H., M., 1990. The accumulation of cadmium by vegetables grown on soils contaminated from a variety of sources. Volumen 91, pp. 223-236.
- Alloway, B. & Steinnes, E., 1999. Anthropogenic additions of cadmium to soils. In: En: *Cadmium in soils and plants*. s.l.:Kluwer Academic Publisher, pp. 97-123.
- ATSDR, 2004. *Toxicological profile for copper*, Atlanta,GA: Agency for Toxic Substances and Disease Registry.
- ATSDR, 2005. *Toxicological profile of zinc*, Atlanta,GA: Agency for Toxic Substances and Disease Registry.
- ATSDR, 2007a. *Toxicological profile for arsenic*, Atlanta, G.A: Agency For Toxic Substances an Disease Registry.
- ATSDR, 2007. *Toxicological profile for lead*, Atlanta,GA: Agency for Toxic Substances and Disease Registry.
- ATSDR, 2008. *Toxicological profile for aluminium*, s.l.: Agency for Toxic Substances and Disease Registry.
- ATSDR, 2012a. *Toxicological profile of cadmium*, Atlanta,GA: Agency for Toxic Substances and Disease Registry.
- ATSDR, 2012b. *Toxicological profile for chromium*, s.l.: Agency for Toxic Substances and Disease Registry.
- Barettino, D., Loredó, J. & Pendás, F., 2005. *Acidificación de suelos y aguas: problemas y soluciones*. Madrid: Instituto Geológico y Minero de España.
- Bolan, N. & Syers, J. M., 1991. Calcium-Induced Sulfate adsorption by soils. *Soil Sci. Soc. Am.*, 26 06, 57 (3), 691-696.
- Bundschuh,A.;Pérez Carrera,A; Litter,M.I., 2008. Iberoarsen.Distribución del arsénico en la región Ibérica e Iberoamericana. *CYTED*.
- Burgos Flores, D., 2001. *Tesis. Evaluación del riesgo ambiental por nitratos y nitritos, así como algunos metales , en la subcuenca central del Río Sonora,México..* Hermosillo, Sonora: UNISON.
- Cavallaro, N. & McBride, M., 1980. Activities of Cu^{2+} and Cd^{2+} in soil solutions as affected by pH. *Soil Science Society of America Journal*, 44 (4), 729-732.

Chao, T.T. y Zhou, L., 1983. Extraction techniques for selective dissolution of amorphous iron oxides from soils and sediments, 47, 225-232.

CONAGUA, 2009. Actualización de la disponibilidad media anual de agua subterránea acuífero 2624 Río Sonora, Estado de Sonora. *Diario Oficial de la federación*, 28 agosto, pp. 8-12.

CONAGUA, 2011. Determinación de la disponibilidad de agua en el acuífero 2628 Río Bacanuchi, Estado Sonora. *Diario Oficial de la federación*, 25 Enero, pp. 3-28.

Díaz-Ortega, J., Rivera-Uria, Y. & Solleiro-Rebolledo, E., 2015. *Micromorphological evidences of the mine acid drainage in the soils of Sonora River, Mexico*. Ciudad de Mexico, Instituto de Geología, UNAM.

Dulski, T. R., 1996. *A manual for the chemical analysis of Metals*. Ann Arbor, MI: ASTM Manual Series: MNL 25.

Fassbender, H. W., 1975. *Química de suelos con énfasis en suelos de América Latina*. 1ª ed. Turriaba: Editorial IICA.

Gäbler, H.-E., 1997. Mobility of heavy metals as a function of pH of samples an overbank sediment profile contaminated by mining activities. *Journal of Geochemical Exploration*, Abril, 58(Issue 2-3), pp. 185-194.

Gadde, R. R. & Laitinen, H. A., 1974. Studies of Heavy Metal Adsorption by Hydrous Iron and Manganese Oxides. *Analytical Chemistry*, Noviembre, 46(13), pp. 2022-2026.

Giménez, J., Martínez, M., De Pablo, J., Rovira, M., Duro, L., 2007. Arsenic sorption on natural hematite, magnetite, and goethite. *Journal of Hazardous Materials*, 22 Marzo, 141(3), pp. 575-580.

Goldich, S., 1938. A Study in Rock Weathering. *Journal of Geology*, 46(1), pp. 17-58.

Golub MS, Gershwin ME, Donald JM, s.f. Maternal and developmental toxicity of chromium. 8(3), pp. 346-357.

Gomez Alvarez, A., Yocupicio Anaya, M. T. & Ortega Romero, P., 1989. *Niveles y distribución de metales pesados en el río Sonora y su afluente, el río Bacanuchi, Sonora, Mexico*, Cd. Juárez, Chihuahua: Simposio Nacional de Geohidrología.

Gonzalez-León, C., Valencia V. López, M. B. H., Valencia Moreno, M. & T., C., 2010. The Arizpe sub-basin sedimentary and magmatic evolution of Basin and Range in north-central Sonora. Mexico. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, Volumen 27, pp. 292-312.

Gupta, S.K. y Cheng, K.Y., 1975. Partitioning of trace metals in selective chemical fraction of nearshore sediments. Volumen 10, pp. 129-158.

Gutiérrez-Ruiz, M.E., Cenicerós-Gómez, A., Luna-González, L., Morales-Manila, L.M., Romero, F., Martínez-Jardines, L.G., Rosas, H. & López Blanco, 2009. *Elaboración de un mapa regional de valores de fondo para elementos potencialmente tóxicos (EPT)*, Mexico, D.F.: Informe final. SNIB-CONABIO proyecto No. GS002.

Gutierrez-Ruiz, M. & Martín-Romero, F., 2015. *Valoración del daño ambiental en la Cuenca del Río Sonora asociado al derrame del 06 de agosto de 2014 de Buena Vista del Cobre*. Acapulco, Gro., Asociación de Ingenieros de minas, metalurgistas y geólogos de México, A.C., pp. 604-615.

Harned, H. & Owen, B., 1964. *The physical chemistry of electrolytic solution*. New York: Reinhold Publishing.

Instituto de Geología, 2016. *Informe diagnóstico de la situación ambiental asociada al derrame de la solución ácida ferrocuprífera de Buenavista del Cobre*, Ciudad de México: Universidad Nacional Autónoma de México.

ITSON, 2005. *Proyecto: CEA-ED-PR-EST-05-013. Monitoreo de la calidad del agua subterránea en la cuenca alta y media del Río Sonora*, Sonora: Comisión Estatal del Agua. Gobierno de Sonora.

Kass Donald C.L., 1998. *Fertilidad de suelos*. s.l.:Universidad Estatal a Distancia EUNED.

King, R., 1939. Geological reconnaissance of northern Sierra Madre Occidental, México. *Geol.Soc. America Bull.*, Volumen 50, 1623-1722.

Kinniburgh, D., Syers, J. & Jackson, M., 1975. Specific adsorption of trace amounts of Calcium and Strontium by Hydrous Oxides of Iron and Aluminium. *Soil Science Society of America*, Mayo. pp. 464-470.

Kipling, M. & Waterhouse, J., 1967. *Cadmium and prostatic carcinoma*. s.l.:Lancet.

Laboratorios ABC, 2014. *Informe de resultados del muestreo, análisis de agua, sedimentos y biota de los ríos Bacanuchi y Sonora contaminados por la fuga proveniente de la mina Buenavista del Cobre en Cananea, hasta el 18 de septiembre del 2014*, s.l.: s.n.

Larry, P.G.; Handsfor, T.; Case, A., 1979. Element Concentration toxic to Plants, Animals, and Man.

Manning, B., Fendorf, S., Bostick, B. & Suarez, D., 2002. Arsenic(III) oxidation and Arsenic(V) Adsorption Reaction on Synthetic Birnessite. *Environmental science and technology*, Enero, 36(5), 976-981.

Marcano-Martinez, E. & McBride, B., 1989. Calcium and sulfate retention by two oxisols of Brazilian Cerrado. *Soil Science Society of America Journal*, 53(1), pp. 63-68.

Mclean, F. T, and Gilbert, B. E., 1927. The relative aluminum tolerance of crop plants. Volumen 24, pp. 163-174.

Ochoa Landín, L., Pérez Segura, E., Del Río Salas, R. & Valencia Moreno, M., 2011. Depósitos minerales de Sonora, México. En: *Panorama de la geología de Sonora, México*. s.l.:Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Geología., pp. 299-331.

Ochoa-Landín, L., Pérez-Segura, E., Del Río-Salas, R. & Valencia-Moreno, M., 2011. Depósitos minerales de Sonora, México en Calmus, Thierry. *Panorama de la geología de Sonora, Mexico*, Boletín 118(Cap 9), 299-331.

Ondreicka R, Ginter E, Kortus J., 1966. Chronic toxicity of aluminum in rats and mice and its effects on phosphorus metabolism. 23(4), pp. 271-278.

Pérez-Segura, E. & Jacques-Ayala, C., 1991. Geology and chemical composition of the Jaralito and Aconchi batholith in east-central Sonora. En: *Studies of Sonoran geology. Special papers*. U.S.A: The geological society of america, pp. 69-77.

Prasetyo, B. & Gilkes, R., 1994. Properties of iron oxides from red soils derived from volcanic tuff in west Java. *Austt. J. Soil Res*, Volumen 32, pp. 781-794.

Prieto, F., Barrado, E., Vega, M. & Deban, L., 2005. A Rapid estimation of metal contents in waster treatmen for conductivity measurements. *J. Chil.Chem. Soc*, 3° (50),. 547-551.

Rattan, L., 2006. *Encyclopedia of Soil Science*. Columbus(Ohio): CRC Press.Taylor and Francis Group.

Roldán-Quintana, J., 1989. Geología de la hoja Baviácora, Sonora. *Revista UNAM-IGL*, 8 (1),1-14.

Ruby, M., Davis. A., Eberle S.and Sellstone M, 1996. Estimation of Lead and arsenic bioavailability using a physiological Based Extraction Test. 30(2), 422-430.

Secretaría de salud, 1995. NOM-086-SSA1-1994 Bienes y servicios. Alimentos y bebidas no alcoholicas con modificaciones en su composición. Especificaciones nutrimentales. *Diario Oficial de la Federación*, 15 diciembre 1995.

Secretaría de Salud, 1995. NOM-127-SSA-1994 "Salud ambiental, agua para uso y consumo humano -límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse para su potabilización. *Diario Oficial de la federación*, 30 noviembre 1995.

SEMARNAT, 1996. NOM-001-SEMARNAT-1996, que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales.. *Diario Oficial de la Federación*, 24 junio 1996.

SEMARNAT, 2007a. NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004, Que establece criterios para determinar las concentraciones de remediacion de suelos contaminados por arsénico, bario, berilio, cadmio,cromo hexavalente, mercurio, niquel, plata, plomo, selenio, talio y/o vanadio.. *Diario Oficial de la federación*, 2 marzo 2004.

SEMARNAT, 2014. *Derrame de sulfato de cobre en el río Bacanuchi(afluente del río Sonora)*. Sonora, Fideicomiso Río Sonora,1-24.

SEMARNAT, 2015. *Fideicomiso Sonora*. [En línea] Available at: <http://www.semarnat.gob.mx/fideicomisoriosonora>

Servicio Geológico Mexicano (SGM), 1999 y 2006. *Geoquímica de sedimentos de arroyo de las cartas (escala 1:50000) H12B54, H12B53, H12B52, H12B64, H12B63, H12B62, H12B74, H12B73, H12B72, H12B83, H12B82, H12D14, H12D13, H12D12, H12D23, H12D22, H12D32*. Sonora: s.n.

Smedley P.L, Kinniburgh D.G, 2002. A review of the source , behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Mayo*, 17(5), pp. 518-568.

Smith K.S. y Huyck, H., 1999. An review of abundance , relative mobility , bioavailability and human toxicity of Metals. *Society of Economic Geologists*, Volumen 6A, pp. 29-70.

Smith, K. & Huyck, H., 1999. An review of abundance , relative mobility , bioavailability and human toxicity of Metals. *Society of Economic Geologists*, Volumen 6A, pp. 29-70.

Sorenson, J.R.J; Campbell I.R., Tepper L.B., Lingg, Robert, 1974. Aluminum in the environment and human health. *Environmental Health perspectives*, 8(3), pp. 3-95.

Sposito, G., 2008. *The Chemistry of soils*. New York: Oxford University press.

Secretaría de Salud (SSA)., 2000. Modificación a la Norma oficial Mexicana NOM127-SSA1-1994,"Salud ambiental, agua para uso y consumo humano-límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización. *Diario Oficial de la Federación*, 20 Octubre 2000,. 1-7.

Stanley J.T, Haupin W., 1992. *Aluminium and aluminium alloys*. s.l.:John Wiley and Sons, Inc.

Steinmann, P., Lichtner, P. C. & Shotyk, W., 1994. Reaction path approach to mineral weathering reactions. *Clays and Clay minerals*, 42 (2), pp. 197-206.

Tessier, A., Cambell, P. & Bisson, M., 1979. Sequential Extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, Junio, 51 (7), pp. 844-850.

Universidad de Sonora, 2005. *Estudio geo-hidrológico de las sub-cuentas de los Ríos Sonora, Zanjón, San Miguel, Mesa del Seri-La victoria y Cuenca Bacoachi*, Sonora: Comisión Estatal del Agua (CEA).

US EPA, 1994. *Method 3051 Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils and oils*, s.l.: US Environmental Protection Agency.

US EPA, 2003. *Ecological Soil Screening Level for Iron. Interim final*, s.l.: US Environmental Protection Agency.

US EPA, 2007. *Method 6200 Field Portable X-ray fluorescence spectrometry for the determination of elemental concentration in soil and sediments*, s.l.: US Environmental Protection Agency.

US DA, 2015. *Natural Resources Conservation Service Soils*. [En línea] en: http://www.nrcs.usda.gov/wps/portal/nrcs/detail/soils/edu/?cid=nrcs142p2_054286 [Consultada : 16 10 2015].

Vega-Granillo,E.,Cirett-Galán, S., Dela Pana-Velasco, M. & Zavala-Juárez, R., 2011. Hidrogeología de Sonora. En: *Panorama de la geología de Sonora*. México: Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Geología.

Volke-Sepulveda, T., Velasco-Trejo,J.A., De la Rosa-Perez, D.A.,2005 Suelos contaminados por metales metaloides: muestreo y alternativas para su remediación, INE-SEMARNAT, México, pp. 31-37

Wang, X. S., 2013. Assessment of heavy metal pollution in xuzhou urban topsoils by magnetic susceptibility measurements. *Journal of Applied Geophysics*, 92, 76-83.

WHO, 2004. *Sulfate in drinking -water*, [En línea http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/sulfate.pdf] [Consultada : 16 10 2015].

WHO, 2005. *Manganese and its compounds: enviromental aspects*, Geneva,Switzerland

WHO, 2008. *Guidelines for Drinking-water Quality*. 3 ed. Geneva,Switzerland

Wijnja, H. & Schulthess, C. P., 2000. Vibrational Spectroscopy study of selenate and sulfate adsorption mechanism on Fe and Al (hydr)oxide surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1 Septiembre, 229(1), 286-297.