



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

**“Nutrientes y elementos potencialmente tóxicos en el valle agrícola de San Juan de  
Los Planes, B.C.S., México.”**

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

PRESENTA:  
**Daniela Alvarado Zambrano**

TUTOR:  
**Dr. Carlos René Green Ruiz**  
Instituto de Ciencias del Mar y Limnología, U.A. Mazatlán

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR  
**Dr. Carlos René Green Ruiz**  
Instituto de Ciencias del Mar y Limnología, U.A. Mazatlán

**Dra. Christina Désirée Siebe Grabach**  
Instituto de Geología, Ciudad de México

**Dra. Diana Meza Figueroa**  
Universidad de Sonora

**Dr. Jobst Wurl**  
Universidad Autónoma de Baja California  
**Dr. Martín Merino Ibarra**  
Instituto de Ciencias del Mar y Limnología, Ciudad de México

Mazatlán, Sinaloa, Junio de 2021



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.



El presente trabajo fue realizado bajo la dirección del Dr. Carlos René Green Ruiz dentro de las instalaciones de la Unidad Académica Mazatlán del Instituto de Ciencias del Mar y Limnología, en donde se llevaron a cabo los análisis en los laboratorios de “Geomicrobiología y Sedimentología” e “Isótopos estables”.

El financiamiento se obtuvo por medio del Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT), con el proyecto IN110716: “Geoquímica de elementos potencialmente tóxicos en zonas de actividades antropogénicas asociadas a descargas submarinas de aguas subterráneas hidrotermales en Baja California Sur”; además, se contó con el apoyo del programa INFRA-CONACYT 230061 “Fortalecimiento del Grupo de Investigación en Geoquímica y Contaminación Marina (GEMA) mediante la adquisición de un espectrómetro de masas de alta resolución”.

También se contó con el apoyo de beca de Doctorado ofrecida por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), y apoyo parcial por parte del Posgrado de Ciencias de la Tierra.

La información contenida en esta tesis se empleará únicamente con fines académicos y/o de divulgación científica; dicha información deberá ser citada de la siguiente manera:

**Alvarado-Zambrano, D. (2021).** Nutrientes y elementos potencialmente tóxicos en el valle agrícola de San Juan de Los Planes, B.C.S, México. Tesis de Doctorado. Posgrado en Ciencias de la Tierra. Instituto de Geología-UNAM, México.

*“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, las obras de otros autores aparecen debida y adecuadamente señaladas, así como acreditadas mediante los recursos editoriales convencionales”.*



---

*Daniela Alvarado Zambrano*

## **AGRADECIMIENTOS**

Muchas gracias al Dr. Carlos R. Green Ruiz, por ser una excelente persona, con la convicción de ser un verdadero guía y apoyo para sus estudiantes. Ya son muchos años trabajando juntos, sigo aprendiendo de él, y espero que sean muchos más.

A los miembros de mi comité, Dra. Christina Desirée Siebe Grabach, Dra. Diana Meza Figueroa, Dr. Jobst Wurl, Dr. Martín Merino Ibarra, y al Dr. Alejandro Carrillo Chávez, por ser parte de mi formación, en diferentes etapas y escenarios, contribuyendo para la mejora de mi trabajo de tesis.

Un agradecimiento especial al Dr. Jobst Wurl, por albergarnos en su universidad y apoyarnos con todos los muestreos. Otro agradecimiento especial al Dr. Alejandro Carrillo, por apoyarme durante mi estancia en el Centro de Geociencias, campus Juriquilla, además de enseñarme a utilizar software de química acuática.

Al Dr. Martín F. Soto Jiménez, por permitirme hacer uso de su laboratorio y enseñarme a utilizar el ICP-MS a su cargo. A las M. en C. A. Imelda Martínez Salcido, Daniela E. Valladolid Garnica y Cynthia Jocobi Aguilar, por enseñarme también a utilizar el ICP-MS.

Al Químico Humberto Bojórquez Leyva, por su apoyo en el análisis de muestras de suelo, sedimento y agua, además de siempre apoyarme con cualquier duda de química analítica.

A los M. en C. Raquel M. Gutiérrez Tirado, Omar A. Rubio Hernández y Pablo Hernández Morales, y al Biol. Luis Javier Álvarez Bajo, por su valioso apoyo durante los muestreos que realizamos.

A la M. en C. Marcela G. Fregoso, y a los IBT. Isao Tomita y Ricardo Lizárraga, por su apoyo en el análisis de nutrientes en aguas.

Al M. en C. Pablo Hernández Morales, por enseñarme acerca de los sistemas de información geográfica, en especial el manejo de QGIS. Por su apoyo con el conocimiento de mi zona de trabajo.

Al IBT. Isao Tomita, por su apoyo en el análisis de metales en muestras de suelo y sedimento.

A María Luisa Reyes Ochoa y Gloria Alba, por siempre guiarme y apoyarme con los trámites necesarios en el posgrado.

Al Mat. Germán Ramírez Reséndiz, por apoyarme con el análisis estadístico y con soluciones computacionales. Por la última razón, también agradezco al Lic. Carlos Suárez.

Finalmente al “Green Team”, por todo el apoyo en el laboratorio, por ese bonito equipo y amistad que hemos formado, por tanta carcajada y “comedera” juntos. Gracias Any, Raquel, Omar, Robert y Doc.

*A mi familia,  
Ángeles y Paco, Tere, Valeria y Coral,  
a mis pequeños amores, Noé y Luna.  
A Toño.*

## ÍNDICE DE CONTENIDO

ÍNDICE DE FIGURAS.....	I
ÍNDICE DE TABLAS.....	IX
RESUMEN .....	1
1. INTRODUCCIÓN .....	3
2. MARCO TEÓRICO.....	6
<b>2.1 Elementos potencialmente tóxicos y nutrientes .....</b>	<b>6</b>
<b>2.2 EPTs en suelos y sedimentos .....</b>	<b>9</b>
<b>2.3 Nutrientes en suelos y sedimentos.....</b>	<b>13</b>
<b>2.4 EPTs en aguas subterráneas.....</b>	<b>15</b>
<b>2.5 Nutrientes en aguas subterráneas .....</b>	<b>17</b>
<b>2.6 EPTs en aguas marinas.....</b>	<b>18</b>
<b>2.7 Nutrientes en agua de mar .....</b>	<b>20</b>
3. ANTECEDENTES .....	23
<b>3.1 Regiones agrícolas.....</b>	<b>23</b>
<b>3.2 Asociados a actividad minera .....</b>	<b>25</b>
<b>3.3 Zona costera.....</b>	<b>27</b>
4. ÁREA DE ESTUDIO .....	31
<b>4.1 Clima.....</b>	<b>32</b>
<b>4.2 Geología .....</b>	<b>32</b>

<b>4.3 Hidrogeología</b> .....	35
<b>4.4 Hidroquímica</b> .....	39
<b>4.5 Actividades antropogénicas</b> .....	42
<b>5. HIPÓTESIS</b> .....	46
<b>6. OBJETIVOS</b> .....	47
<b>6.1 Objetivo general</b> .....	47
<b>6.2 Objetivos específicos</b> .....	47
<b>7. METODOLOGÍA</b> .....	48
<b>7.1 Muestreo</b> .....	48
<b>7.2 Análisis de muestras</b> .....	51
<b>7.3 Identificación de descargas submarinas de aguas subterráneas (DSAS)</b> .....	58
<b>7.4 Índices geoquímicos, ecotoxicológicos y de riesgo a la salud</b> .....	59
<b>7.5 Estado de contaminación por nutrientes</b> .....	73
<b>7.6 Control de calidad</b> .....	73
<b>7.7 Análisis estadísticos</b> .....	75
<b>7.8 Elaboración de mapas</b> .....	76
<b>8. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b> .....	77
<b>8.1 Sedimentos de arroyos</b> .....	77
<b>8.1.1 Caracterización del sedimento</b> .....	77
<b>8.1.2 Concentración total de elementos potencialmente tóxicos</b> .....	79

<b>8.1.3 Índices geoquímicos</b> .....	83
<b>8.1.4 Índices ecotoxicológicos</b> .....	86
<b>8.1.5 Índices de riesgo a la salud</b> .....	88
<b>8.1.6 Fraccionamiento geoquímico y biodisponibilidad</b> .....	89
<b>8.2 Suelos</b> .....	92
<b>8.2.1 Caracterización de suelos</b> .....	92
<b>8.2.2 Concentración total de elementos potencialmente tóxicos</b> .....	95
<b>8.2.3 Índices geoquímicos</b> .....	99
<b>8.2.4 Índices ecotoxicológicos</b> .....	102
<b>8.2.5 Índices de riesgo a la salud</b> .....	104
<b>8.2.6 Fraccionamiento geoquímico y biodisponibilidad</b> .....	106
<b>8.3 Aguas subterráneas</b> .....	110
<b>8.3.1 Caracterización fisicoquímica</b> .....	110
<b>8.3.2 Elementos potencialmente tóxicos</b> .....	117
<b>8.3.3 Índices de contaminación</b> .....	131
<b>8.3.4 Índices de riesgo a la salud</b> .....	133
<b>8.3.5 Nutrientes</b> .....	137
<b>8.3.5.1 Amonio, nitritos y nitratos</b> .....	137
<b>8.3.5.2 Ortofosfatos</b> .....	147
<b>8.3.5.3 Relación N: P</b> .....	151

<b>8.4 Sedimentos marinos</b> .....	153
<b>8.4.1 Caracterización del sedimento</b> .....	153
<b>8.4.2 Concentración total de elementos potencialmente tóxicos</b> .....	156
<b>8.4.3 Índices geoquímicos</b> .....	161
<b>8.4.4 Índices ecotoxicológicos</b> .....	164
<b>8.4.5 Índices de riesgo a la salud</b> .....	165
<b>8.4.6 Fraccionamiento geoquímico y biodisponibilidad</b> .....	166
<b>8.5 Aguas marinas</b> .....	169
<b>8.5.1 Caracterización fisicoquímica</b> .....	169
<b>8.5.2 Elementos potencialmente tóxicos</b> .....	174
<b>8.5.3 Índices de contaminación</b> .....	187
<b>8.5.4 índices de riesgo a la salud</b> .....	188
<b>8.5.5 Nutrientes</b> .....	189
<b>8.5.5.1 Amonio, nitritos y nitratos</b> .....	190
<b>8.5.5.2 Ortofosfatos</b> .....	199
<b>8.5.5.3 Relación N: P</b> .....	201
<b>8.6 Modelo conceptual de la movilidad de los elementos potencialmente tóxicos y nutrientes entre las diversas matrices.</b> .....	204
<b>9. CONCLUSIONES</b> .....	212
<b>10. BIBLIOGRAFÍA</b> .....	218
<b>11. ANEXOS</b> .....	236

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Rutas comunes de transporte de contaminantes desde sus fuentes al humano (Modificado de Watts y Teel, 2005). .....	10
Figura 2.2 Flujo de Cd en suelos, plantas y cadena alimenticia (Modificado de McLaughlin y Singh, 1999). .....	12
Figura 2.3 Ciclo del nitrógeno en el suelo. Tomado de (Manahan, 2006). .....	14
Figura 2.4 Diagrama Eh-pH de arsénico para un sistema acuoso (modificado de Smedley y Kinniburgh, 2002). .....	16
Figura 2.5 Diagrama Eh-pH para especies del N en un sistema acuoso (Modificado de Appelo y Postma, 2005). .....	17
Figura 2.6 Fuentes y rutas del N en un ambiente subterráneo. Traducida de Freeze y Cherry (1979). .....	18
Figura 2.7 Proporción de concentración de nitratos y fosfatos en agua de mar. La línea continua representa la relación de Redfield (Tomado de Clark et al. 2016). .....	22
Figura 4.1 Mapa de la zona de estudio.....	31
Figura 4.2 Gráfica de temperaturas mínimas, media y máximas mensuales del periodo 1971-2010 (SMN, 2019). .....	33
Figura 4.3 Gráfica que muestra la cantidad de lluvia en promedio por mes en la zona de San Juan de Los Planes (obtenida de SMN, 2019). .....	33
Figura 4.4 Mapa geológico. ....	34
Figura 4.5 Delimitación de la cuenca hidrológica Los Planes, subcuencas y red de drenaje. ....	36
Figura 4.6 Acuíferos del municipio de La Paz. El color rojo representa un estado de sobreexplotación. Tomado de CONAGUA (2012). .....	37
Figura 4.7 Evolución de la carga hidráulica cero en el agua subterránea para el periodo 1970-2003 (Modificado de CONAGUA, 2003). .....	38
Figura 4.8 Elevación del nivel de agua en pozos y dirección de flujo de agua subterránea para el año 2003 (modificado de CONAGUA, 2003). .....	39
Figura 4.9 Diagrama de Piper para las aguas del acuífero Los Planes, tomado de Gutiérrez-Tirado (2020). .....	42
Figura 7.1 Mapa de sitios de muestreo de aguas subterráneas y suelos agrícolas.....	49

Figura 7.2 Mapa de sitios de muestreo de sedimento de arroyos. ....	50
Figura 7.3 Mapa de sitios de muestreo de agua de fondo y sedimento marino. ....	50
Figura 7.4 Figura 7.4 Sitios de referencia para obtener las concentraciones naturales de As y Cd en la zona... ..	61
Figura 8.1 Distribución del tamaño de grano de sedimentos de arroyos del valle agrícola SJP.....	77
Figura 8.2 Contenido de carbono inorgánico en sedimentos de arroyos del valle agrícola de SJP.....	78
Figura 8.3 Contenido de carbono orgánico en sedimentos de arroyos del valle agrícola de SJP.....	79
Figura 8.4 pH de muestras de sedimentos de arroyos del valle agrícola de SJP.....	79
Figura 8.5 Concentración total de As (mg/kg), Cd (mg/kg) y Fe (%) en muestras de sedimento de arroyos. ....	80
Figura 8.6 Gráfica de análisis factorial, con extracción de componentes principales. ....	83
Figura 8.7 Factores de enriquecimiento para As y Cd en arroyos de SJP. ....	84
Figura 8.8 Índices de geoacumulación para los suelos de SJP. ....	85
Figura 8.9 Factores de contaminación (Cf) para As y Cd en los arroyos de toda la zona de SJP. Grado de contaminación (CD) y grado de contaminación modificado (mCD). ....	85
Figura 8.10 Mapa que muestra la distribución del índice de carga de contaminación (PLI) en los sedimentos de arroyos de SJP.....	86
Figura 8.11 Factor potencial de riesgo ecológico (Er) de As y Cd en sedimentos de arroyos de SJP.....	87
Figura 8.12 Índice potencial de riesgo ecológico en sedimentos de arroyos de SJP. ....	87
Figura 8.13 Índices de riesgo carcinogénicos por As y Cd, en sedimentos de arroyos de SJP.....	88
Figura 8.14 Índice de riesgo no carcinogénico (HI) para As en los sedimentos de arroyos de SJP.....	89
Figura 8.15 Distribución de As en las diferentes fracciones de los sedimentos de arroyos de SJP.....	90

Figura 8.16 Distribución de Cd en las diferentes fracciones de sedimentos de arroyos de SJP.....	91
Figura 8.17 Biodisponibilidad de As y Cd en muestras de arroyos del valle SJP. ....	92
Figura 8.18 Distribución del tamaño de grano de suelos agrícolas del valle de SJP.....	93
Figura 8.19 Contenido de carbono inorgánico en suelos agrícolas del valle de SJP.....	94
Figura 8.20 Contenido de carbono orgánico en suelos agrícolas del valle de SJP. ....	95
Figura 8.21 pH de muestras de suelos agrícolas del valle de SJP.....	95
Figura 8.22 Concentración total de As (mg/kg), Cd (mg/kg) y Fe (%) en muestras de suelos agrícolas del valle de SJP. ....	96
Figura 8.23 Gráfica 3-D de análisis factorial, con extracción de componentes principales. ....	99
Figura 8.24 Factores de enriquecimiento para As y Cd en suelos de SJP.....	100
Figura 8.25 Índices de geoacumulación para los suelos de SJP. ....	101
Figura 8.26 Factores de contaminación (Cf para As y Cd en toda la zona de SJP. Grado de contaminación (CD) y grado de contaminación modificado (mCD). ....	102
Figura 8.27 Mapa que muestra la distribución del índice de carga de contaminación (PLI). ....	103
Figura 8.28 Factor potencial de riesgo ecológico (Er) de As y Cd en los suelos de SJP. ....	104
Figura 8.29 Índice potencial de riesgo ecológico en los suelos de SJP. ....	105
Figura 8.30 Índices de riesgo carcinogénicos por As y Cd, en suelos de SJP. ....	105
Figura 8.31 Índice de riesgo no carcinogénico (HI) para As en los suelos de SJP.....	106
Figura 8.32 Distribución de As en las diferentes fracciones en los suelos de SJP.....	107
Figura 8.33 Distribución de Cd en las diferentes fracciones en los suelos de SJP.....	108
Figura 8.34 Biodisponibilidad de As y Cd en muestras de suelo del Valle de Los Planes. ....	109
Figura 8.35 Temperaturas registradas en aguas subterráneas para las temporadas de secas, lluvias cálidas y lluvias frías.....	111

Figura 8.36 Registros de conductividad en aguas subterráneas para las temporadas de secas, lluvias cálidas y lluvias frías.....	113
Figura 8.37 Concentración de As disuelto ( $\mu\text{g/L}$ ) de tres temporadas en aguas subterráneas del valle de SJP. ....	118
Figura 8.38 Concentración de As total ( $\mu\text{g/L}$ ) de tres temporada de muestreo en aguas subterráneas del valle de SJP. ....	120
Figura 8.39 Concentración de Cd disuelto ( $\mu\text{g/L}$ ) en temporada de secas, lluvias cálidas y lluvias frías en aguas subterráneas del valle de SJP. ....	122
Figura 8.40 Concentración de Cd total ( $\mu\text{g/L}$ ) de tres temporadas en aguas subterráneas del valle de SJP.....	123
Figura 8.41 Gráfica de caja y bigotes de las concentraciones de $\text{Cd}_{\text{dis}}$ en las tres temporadas. ....	125
Figura 8.42 Límites de As y Cd recomendados para aguas de irrigación. Los sitios marcados en rojo rebasan las recomendaciones de la USDA (NRCS, 2011). ....	126
Figura 8.43 Coeficientes de partición ( $K_d$ ) de las concentraciones de As en agua subterránea durante las tres temporadas. ....	126
Figura 8.44 Coeficientes de partición ( $K_d$ ) de las concentraciones de Cd en agua subterránea durante las tres temporadas. ....	127
Figura 8.45 Análisis factorial con extracción de componentes principales para aguas subterráneas en temporada de secas.....	130
Figura 8.46 Análisis factorial con extracción de componentes principales para aguas subterráneas en temporada de lluvias cálidas. ....	130
Figura 8.47 Análisis factorial con extracción de componentes principales para aguas subterráneas en temporada de lluvias frías. ....	131
Figura 8.48 Grado de contaminación para los pozos de agua subterránea del valle SJP. ....	132
Figura 8.49 Índices de riesgo carcinogénicos por As y Cd en agua subterránea del valle de SJP. ....	135
Figura 8.50 Índice de riesgo no carcinogénico (HI) para As y Cd en los pozos de agua subterránea del valle SJP.....	136

Figura 8.51 Índice de contaminación por metales para los pozos de agua subterránea del valle SJP. ....	136
Figura 8.52 Concentración de amonio (mg/L) en aguas subterráneas del valle de SJP, durante las tres temporadas .....	137-138
Figura 8.53 Concentración de nitritos ( $\mu\text{g/L}$ ) en aguas subterráneas del valle de SJP, durante las tres temporadas. ....	141-142
Figura 8.54 Concentración de nitratos (mg/L) en aguas subterráneas del valle de SJP, durante las tres temporadas. ....	142-143
Figura 8.55 Contenido de NID (mg/L) y distribución (%) de las diferentes especies nitrogenadas en agua subterránea del valle SJP en temporada de secas. ....	145
Figura 8.56 Contenido de NID (mg/L) y distribución (%) de las diferentes especies nitrogenadas en agua subterránea del valle SJP en temporada de lluvias cálidas. ....	146
Figura 8.57 Contenido de NID (mg/L) y distribución (%) de las diferentes especies nitrogenadas en agua subterránea del valle SJP en temporada de lluvias frías. ....	146
Figura 8.58 Concentración de ortofosfatos ( $\mu\text{g/L}$ ) en aguas subterráneas del valle de SJP, durante las tres temporadas. ....	148-149
Figura 8.59 Relación N:P en las aguas subterráneas del valle de SJP. Temporada de secas. ....	152
Figura 8.60 Relación N:P en las aguas subterráneas del valle de SJP. Temporada de lluvias cálidas. ....	152
Figura 8.61 Relación N:P en las aguas subterráneas del valle de SJP. Temporada de lluvias frías. ....	153
Figura 8.62 Distribución del tamaño de grano de sedimentos de la bahía La Ventana. ....	154
Figura 8.63 Contenido de carbonatos en sedimentos de la bahía La Ventana. ....	155
Figura 8.64 Contenido de carbono orgánico en sedimentos de la Bahía La Ventana ...	155
Figura 8.65 pH de muestras de sedimentos de la Bahía La Ventana. ....	156
Figura 8.66 Concentración total de As en muestras de sedimento marino de la bahía La Ventana. ....	157
Figura 8.67 Concentración total de Cd en muestras de sedimento marino de la bahía La Ventana. ....	158

Figura 8.68 Concentración total de Fe en muestras de sedimento marino de la bahía La Ventana.....	159
Figura 8.69 Gráfica 3-D de análisis factorial, con extracción de componentes principales .....	161
Figura 8.70 Factores de enriquecimiento para As y Cd en sedimentos de la bahía La Ventana.....	162
Figura 8.71 Índices de geoacumulación para los sedimentos de la bahía La Ventana. ....	162
Figura 8.72 Factores de contaminación (Cf) para As y Cd para la bahía La Ventana. Grado de contaminación (CD) y grado de contaminación modificado (mCD). ....	163
Figura 8.73 Mapa que muestra la distribución del índice de carga de contaminación (PLI) en los sedimentos de la bahía La Ventana. ....	163
Figura 8.74 Factor potencial de riesgo ecológico (Er) de As y Cd en la bahía de La Ventana.....	164
Figura 8.75 Índices de riesgo carcinogénicos por As y Cd, en sedimentos de la bahía La Ventana.....	165
Figura 8.76 Índice de riesgo no carcinogénico (HI) para As y Cd en los sedimentos de la bahía La Ventana. ....	166
Figura 8.77 Distribución de As en las diferentes fracciones del sedimento de la Bahía de La Ventana.....	167
Figura 8.78 Distribución de Cd en las diferentes fracciones del sedimento de la Bahía de La Ventana. ....	168
Figura 8.79 Biodisponibilidad de As y Cd en muestras de sedimentos de la bahía La Ventana.....	169
Figura 8.80 Temperaturas registradas en aguas marinas de la bahía La Ventana, para las temporadas de secas, lluvias cálidas y lluvias frías. ....	171
Figura 8.81 Salinidad registrada en aguas marinas de la bahía La Ventana, para las tres temporadas. ....	172
Figura 8.82 Concentración en $\mu\text{g/L}$ de As disuelto en temporada de lluvias cálidas, y lluvias frías en aguas de la bahía La Ventana. ....	175
Figura 8.83 Concentración en $\mu\text{g/L}$ de As total en temporada de lluvias cálidas, y lluvias frías en aguas de la bahía La Ventana. ....	177

Figura 8.84 Concentración en $\mu\text{g/L}$ de Cd disuelto en temporada de secas, lluvias cálidas, y lluvias frías en aguas de la bahía La Ventana.....	181
Figura 8.85 Concentración en $\mu\text{g/L}$ de Cd total en temporada de secas, lluvias cálidas, y lluvias frías en aguas de la bahía La Ventana .....	182
Figura 8.86 Coeficientes de partición de las concentraciones de As y Cd en aguas de la bahía La Ventana durante las tres temporadas de muestreo.....	184
Figura 8.87 Análisis factorial con extracción de componentes principales para aguas de la bahía La Ventana durante las temporadas de a) secas, b) lluvias cálidas y c) lluvias frías .....	186
Figura 8.88 Grado de contaminación para el agua marina de la bahía La Ventana .....	188
Figura 8.89 Índices de riesgo carcinogénicos por As y Cd en aguas de la bahía La Ventana .....	189
Figura 8.90 Índice de riesgo no carcinogénico (HI) para As y Cd en las aguas de la bahía La Ventana .....	190
Figura 8.91 Concentración de amonio en aguas de la bahía La Ventana, durante las tres temporadas .....	192
Figura 8.92 Concentración de nitritos en aguas de la bahía La Ventana, durante las tres temporadas .....	194
Figura 8.93 Concentración de nitratos en aguas de la bahía La Ventana, durante las tres temporadas .....	196
Figura 8.94 Contenido de NID ( $\text{mg/L}$ ) y distribución (%) de las diferentes especies nitrogenadas en agua de la bahía La Ventana en temporada de secas.....	197
Figura 8.95 Contenido de NID ( $\text{mg/L}$ ) y distribución (%) de las diferentes especies nitrogenadas en agua de la bahía La Ventana en temporada de lluvias cálidas. ....	198
Figura 8.96 Contenido de NID ( $\text{mg/L}$ ) y distribución (%) de las diferentes especies nitrogenadas en agua de la bahía La Ventana en temporada de lluvias frías. ....	198
Figura 8.97 Concentración de fosfatos en aguas de la bahía La Ventana, durante las tres temporadas .....	200
Figura 8.98 Relación N:P en las aguas de la bahía La Ventana. Temporada de secas. ....	203
Figura 8.99 Relación N:P en las aguas de la bahía La Ventana. Temporada de lluvias cálidas. ....	203

Figura 8.100 Relación N:P en las aguas de la bahía La Ventana. Temporada de lluvias frías. ....	204
Figura 8.101 Procesos de transporte que se presentan en la zona del valle de SJP y la bahía La Ventana .....	207
Figura 8.102 Esquema representativo de concentraciones totales promedio de As y Cd en los diferentes compartimentos ambientales del valle de SJP.....	208
Figura 8.103 Datos de presión registrados en la descarga submarina de agua subterránea, en la bahía La Ventana.....	210
Figura 8.104 Actividad del <sup>222</sup> Rn registrada en la descarga submarina de agua subterránea, en la bahía La Ventana.....	210

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1 Formas químicas del As (modificada de Plant et al. 2003). .....	7
Tabla 2.2 Distribución porcentual de diferentes especies de Cd disuelto en agua dulce y agua de mar (modificada de Jensen y Bro-Rasmussen, 1992). .....	20
Tabla 4.1 Parámetros fisicoquímicos en aguas del acuífero Los Planes. ....	40
Tabla 4.2 Información sobre plaguicidas utilizados en el valle SJP (Tomado de Gutiérrez-Tirado, 2020) .....	44
Tabla 4.3 Información sobre fertilizantes usados en el valle SJP (Tomado de Gutiérrez-Tirado, 2020). .....	45
Tabla 7.1. Proceso de extracción CIEMAT para el fraccionamiento geoquímico de As (Larios et al. 2012). .....	54
Tabla 7.2 Índices geoquímicos para evaluar las condiciones de contaminación de suelos y sedimentos .....	62
Tabla 7.3 Índices para evaluar los riesgos ecotoxicológicos y a la salud humana.....	67
Tabla 7.4 Índices hidroquímicos para evaluar las condiciones de contaminación de agua subterránea y marina .....	70
Tabla 7.5 Límites de detección (ppb) para las diferentes matrices de estudio .....	74
Tabla 7.6 Porcentajes de recuperación en los diferentes materiales certificados de referencia.....	75
Tabla 8.1 Comparación de elementos potencialmente tóxicos (mg/kg) con estudios de sedimentos de arroyos en esta zona, norma mexicana y límites de guías internacionales. ....	82
Tabla 8.2 Coeficientes de correlación entre el As, Cd y los parámetros fisicoquímicos evaluados en las muestras de sedimentos de arroyos. ....	82
Tabla 8.3 Coeficientes de correlación entre los contenidos de As y Cd con los contenidos de Fe en cada una de las fracciones. ....	91
Tabla 8.4 Comparación de elementos potencialmente tóxicos (mg/kg) con otros estudios de suelos alrededor del mundo, norma mexicana y límites de guías internacionales.....	97
Tabla 8.5 Coeficientes de correlación entre el As, Cd y los parámetros fisicoquímicos evaluados en las muestras de suelo del valle. ....	98

Tabla 8.6 Coeficientes de correlación entre los contenidos de As y Cd con los contenidos de Fe en cada una de las fracciones. ....	109
Tabla 8.7 Clasificación de las aguas subterráneas del valle de SJP, en base a la conductividad eléctrica y su viabilidad de uso como agua de riego (FAO, 1985). ...	114-115
Tabla 8.8 Clasificación de aguas subterráneas basada en el contenido de STD (mg/L) (Davis y De Wiest, 1966). ....	116
Tabla 8.9 Valores de pH para el agua subterránea del valle de SJP.....	117
Tabla 8.10 Estadística descriptiva de las concentraciones disueltas y totales de As en muestras de agua subterránea. ....	119
Tabla 8.11 Comparación de concentraciones disueltas de elementos potencialmente tóxicos ( $\mu\text{g/L}$ ) con otros estudios de agua subterránea alrededor del mundo, norma mexicana y límites de guías internacionales .....	122
Tabla 8.12 Comparación de concentraciones totales de elementos potencialmente tóxicos ( $\mu\text{g/L}$ ) con otros estudios de agua subterránea alrededor del mundo, norma mexicana y límites de guías internacionales. ....	124
Tabla 8.13 Estadística descriptiva de las concentraciones disueltas y totales de Cd en muestras de agua subterránea. ....	124
Tabla 8.14 Coeficientes de correlación de las concentraciones de As y Cd (disuelto y total) con parámetros fisicoquímicos del agua subterránea durante las tres temporadas. ....	129
Tabla 8.15 Coeficientes de correlación entre la concentración de $\text{Cd}_{\text{dis}}$ y los iones mayoritarios del agua subterránea.....	130
Tabla 8.16 Comparación de concentraciones de diferentes especies de nutrientes nitrogenados (mg/L) con otros estudios de agua subterránea alrededor del mundo, norma mexicana y límites de guías internacionales. ....	144
Tabla 8.17 Comparación de concentraciones de fosfatos (mg/L) con otros estudios de agua subterránea alrededor del mundo, y límites de guía mexicana. ....	149
Tabla 8.18 Coeficientes de correlación de las concentraciones de especies nitrogenadas y fosfato, con parámetros fisicoquímicos y contenidos de EPTs del agua subterránea del valle SJP durante las tres temporadas. ....	150
Tabla 8.19 Comparación de elementos potencialmente tóxicos (mg/kg) con otros estudios de sedimentos marinos alrededor del mundo, norma mexicana y límites de guías internacionales.....	159
Tabla 8.20 Coeficientes de correlación entre el As, Cd y los parámetros fisicoquímicos evaluados en las muestras de suelo del valle. ....	160

Tabla 8.21 Coeficientes de correlación entre los contenidos de Cd y As con los contenidos de Fe en cada una de las fracciones. ....	168
Tabla 8.22 Promedio de valores pH, SDT y densidad de las aguas de la bahía La Ventana, durante las tres temporadas. ....	173
Tabla 8.23 Concentración disuelta de As y Cd ( $\mu\text{g/L}$ ) en otros estudios de agua marina a nivel mundial, además de normatividad nacional y guías de calidad internacionales.....	178
Tabla 8.24 Concentración total de As y Cd ( $\mu\text{g/L}$ ) en otros estudios de agua marina a nivel mundial, además de normatividad nacional y guías de calidad internacionales .....	178
Tabla 8.25 Coeficientes de correlación de las concentraciones de As y Cd (disuelto y total) con parámetros fisicoquímicos del agua de la bahía La Ventana durante las tres temporadas.....	193
Tabla 8.26 Comparación de concentraciones de diferentes especies de nutrientes nitrogenados ( $\mu\text{M}$ ) con otros estudios de agua marina alrededor del mundo y límites de guías mexicanas.....	192
Tabla 8.27 Comparación de concentraciones mínimas y máximas de fosfatos ( $\mu\text{M}$ ) con otros estudios de agua marina alrededor del mundo y límites de guías mexicanas. ....	201
Tabla 8.28 Coeficientes de correlación de las concentraciones de especies nitrogenadas y ortofosfatos, con parámetros fisicoquímicos del agua marina de la bahía La Ventana, durante las tres temporadas. ....	202

## RESUMEN

Los elementos potencialmente tóxicos (EPTs) están entre los contaminantes mayormente estudiados. La exposición a ellos puede provocar daños a ecosistemas y a la salud humana. Por ello, es importante realizar estudios ambientales que incluyan la evaluación de dichos riesgos.

Se estudiaron 5 compartimentos ambientales: sedimentos de arroyos, suelos agrícolas y aguas subterráneas del valle San Juan de Los Planes (SJP), así como sedimentos marinos y aguas de la bahía La Ventana, adyacente al valle, con el fin de evaluar si existe una influencia de las actividades antropogénicas en la bahía, provocada por el transporte de aguas subterráneas y/o superficiales. Se analizó la concentración total de As y Cd en el sedimento y suelo, o en sus fracciones; así como la forma disuelta y total en el agua. Se analizaron los contenidos de N y P en las aguas. Se utilizaron índices geoquímicos, ecotoxicológicos (IE) y de riesgo a la salud (IRS) para conocer el estado de polución, posibles impactos ecológicos y a la salud humana.

Para las matrices sólidas se realizó un muestreo y para las aguas se tomaron en cuenta 3 temporadas climáticas. Los sedimentos de arroyos tuvieron concentraciones de As de 2.4 a 74.2 mg/kg, y de Cd de 0.02 a 0.2 mg/kg. Con base en los análisis de correlación, factorial y fraccionamiento geoquímico, se puede discernir la fuente natural en común que tienen estos dos EPTs. Las concentraciones de As y Cd encontradas en los suelos de esta zona tienen origen tanto natural como antropogénico, con concentraciones de 0.95 a 1,126 mg/kg de As y 0.2 a 2.2 mg/kg de Cd. En los sedimentos marinos, las concentraciones de As y Cd variaron de 1.2 a 4.6 mg/kg, y 0.02 a 0.16 mg/kg, respectivamente. De acuerdo a los IE e IRS, se concluye que las concentraciones en estas matrices no representan riesgo ecológico ni a la salud, a excepción del suelo en sitio SV11.

El agua subterránea presentó concentraciones totales de 52.4 a 813.6  $\mu\text{g/L}$  de As y de 0.8 a 13.4  $\mu\text{g/L}$  de Cd, en promedio para las tres temporadas; de acuerdo con análisis de correlación y factoriales, se deduce que el As proviene de una fuente hidrotermal,

cuya descarga principal ocurre en playa Agua Caliente. Con base en índices de contaminación e IRS, se confirma que estas aguas se encuentran seriamente contaminadas con As y pueden provocar afectaciones cancerígenas. En cuanto al Cd, se puede decir que se encuentran moderadamente contaminadas, representando un riesgo cancerígeno tolerable. En términos de nutrientes, las concentraciones se encontraron entre <math>0.003-3.51\text{ mg/L}</math> de amonio, <math>0.004-55.8\text{ }\mu\text{g/L}</math> de nitrito, <math>0.02-53.6\text{ mg/L}</math> de nitrato, siendo esta la especie dominante. Los primeros y últimos rebasaron el límite para uso y consumo humano establecido por la NOM-127-SSA en 19 % de los pozos. Los ortofosfatos resultaron entre <math>8.2 \times 10^{-5}</math> y <math>0.01\text{ mg/L}</math>, lo cual no rebasa los criterios de calidad del agua de SEMARNAT (2009) para fuentes de abastecimiento de agua.

El agua de la bahía presentó concentraciones totales de As de 19.9 a 724.7  $\mu\text{g/L}$  y de Cd de 0.5 a 3.3  $\mu\text{g/L}$  en promedio para las tres temporadas; en general, los sitios se clasifican con contaminación media por As y Cd, sin riesgos a la salud por actividades recreativas. En cuanto a nutrientes, las concentraciones se encontraron entre <math>0.003-2.75\text{ mg/L}</math> para amonio, <math>4 \times 10^{-6}-0.035\text{ mg/L}</math> de nitritos, <math>0.01-0.44\text{ mg/L}</math> de nitratos, y <math>0.08-6.64\text{ }\mu\text{g/L}</math> de ortofosfatos; siendo el  $\text{NO}_3^-$  la especie dominante y los ortofosfatos el nutriente limitante.

Además de fuentes naturales de EPTs en la zona, tales como erosión de material parental e hidrotermalismo, se identificaron a la minería y agricultura como posibles fuentes antropogénicas de contaminación de EPTs, y N y P, respectivamente.

## ABSTRACT

Potentially toxic elements (EPTs in spanish) are among the most studied pollutants; they can affect the environment and human health by being exposed to them. Thus, it is essential to include risk evaluations in environmental contamination studies.

Five environmental compartments were studied: creek sediments, agricultural soils, and groundwater from San Juan de Los Planes (SJP) agricultural valley, as well as surficial marine sediments and bottom waters from La Ventana Bay, adjacent to the northern portion of the valley, to evaluate if there is an influence of anthropogenic activities in the bay, caused by groundwater transport or surface runoff. Total and geochemical fractions concentration of As and Cd were analyzed in sediments and soils, along with dissolved and total concentrations in the waters. N and P were also quantified in waters. Geochemical, ecotoxicological, and health risk indices were used to assess the pollution state, possible ecological, and human health impacts.

Solid matrices were sampled once and waters were collected in three different climatic seasons. Creek sediments had 2.4 to 74.2 mg/kg of As and 0.02 to 0.2 mg/kg of Cd. The common natural source for these EPTs can be estimated based on the correlation, factor, and geochemical fractionation analysis. As and Cd in soils have both natural and anthropogenic sources, with 0.95 to 1,126 mg/kg, and 0.2 to 2.2 mg/kg, respectively. In the marine sediments, the concentrations were from 1.2 to 4.6 mg/kg As, and 0.02 to 0.16 mg/kg Cd. According to the ecotoxicological and human health indices, these concentrations do not represent a potential risk, with the exception of soil sample SV11.

Groundwater As total concentrations were of 52.4 to 813.6  $\mu\text{g/L}$ , and 0.8 to 13.4  $\mu\text{g/L}$  of Cd, on average for the three climatic seasons; according to the correlation and factor analysis, it is deduced that As has a hydrothermal source, mainly discharging at Agua Caliente beach. Based on pollution and human health indices, it can be said that these waters are seriously polluted with As, and there are possible carcinogenic affections. While for cadmium, these waters are moderately contaminated, representing a tolerable carcinogenic risk. In terms of nutrients, ammonium concentrations were <0.003-3.51

mg/L, <0.004-55.8 µg/L nitrite, and 0.02- 53.6 mg/L of nitrate, being the last one the dominant N chemical species. Ammonium and nitrites surpassed the limit established for human consumption, by the NOM-127-SSA, in 19 % of the sites. Orthophosphates resulted between  $8.2 \times 10^{-5}$  and 0.01 mg/L, which does not surpass the quality water guidelines from SEMARNAT (2009) for sources of water supply.

Marine water presented total concentrations of As from 19.9 to 724.7 µg/L and Cd from 0.5 to 3.3 µg/L on average for the three seasons; in general, the sites are classified as medium contaminated by As and Cd, with no health risks from recreational exposure. Regarding nutrients, the concentrations were found between <0.003-2.75 mg/L for ammonium, < $4 \times 10^{-6}$ -0.035 mg/L for nitrites, 0.01-0.44 mg/L for nitrates, and 0.08-6.64 µg/L for orthophosphates; being  $\text{NO}_3^-$  the dominant species of N and orthophosphates the limiting nutrient.

In addition to natural sources of EPTs in the zone, such as parent material erosion and hydrothermalism, mining and agriculture were identified as possible anthropogenic sources of contamination of EPTs, and N and P, respectively.

## 1. INTRODUCCIÓN

En la actualidad, el exceso en el uso de nutrientes, como el nitrógeno y fósforo, se ha convertido en un problema de contaminación grave. Una de las principales fuentes de estos son las actividades agrícolas que, debido al aumento exponencial de la población, se han apoyado en el inmoderado uso de fertilizantes para saciar la gran demanda de alimentos e insumos. Los desechos de la crianza de animales (acuicultura y ganadería) también representan una importante fuente de contaminación por nutrientes (Prepas y Charette, 2003; Griffioen, 2006).

Estos contaminantes pueden afectar la calidad del suelo, aire, aguas (subterráneas, escorrentías superficiales y aguas marinas), y consecuentemente a organismos. Los posibles impactos son la eutrofización, la alteración del ciclo global de nutrientes y daños a la salud humana (Wolfe y Patz, 2002; Douglas et al., 2014).

El nitrógeno y fósforo se encuentran de manera natural en el suelo, formando parte de la materia orgánica del suelo (N y P) o bien de la composición mineralógica de las rocas que afloran en la zona (P). Además son frecuentemente adicionados a suelos bajo aprovechamiento agrícola en forma de fertilizantes químicos y abonos como estiércol, biosólidos, composta, etc. Los compuestos de N y P pueden llegar al océano mediante diversas rutas de transporte como pueden ser precipitaciones, escurrimientos superficiales, desechos de aguas residuales, desechos industriales o por deposición atmosférica (Castro y Driscoll, 2002; Douglas et al., 2014).

Otro tipo de contaminación preocupante actualmente son los metales, y metaloides como el arsénico, que a la vez pueden clasificarse como elementos potencialmente tóxicos (EPTs). Los EPTs pueden estar presentes en la corteza terrestre como oligoelementos, es decir, que sus concentraciones son bajas de manera natural (Gaillardet et al., 2004; Manahan, 2006).

Entre las fuentes naturales de algunos EPTs se encuentran el intemperismo del material parental, hidrotermalismo y erupciones volcánicas. Aunque existan de manera natural,

su acumulación en diferentes compartimentos ambientales se debe mayormente a actividades antropogénicas que liberan cantidades significantes de estos elementos al ambiente. Entre las fuentes antropogénicas se encuentran la minería, metalurgia, quema de combustibles fósiles, emisiones y desechos industriales, y uso de agroquímicos (Brady et al., 2015; Bodrud-Doza et al., 2019).

Los nutrientes y EPTs, entonces, son objetos de estudio debido a los posibles impactos ambientales y, consecuentemente, a la salud humana. Para poder entender los niveles de contaminación a causa de estos elementos, desde hace varias décadas, se han venido utilizado diversos índices geoquímicos, ecotoxicológicos y de riesgo a la salud humana (Li et al. 2014; Jaffar et al. 2017; Rezaei et al. 2019). Algunos se han enfocado en evaluar la contaminación en un sitio puntual de muestreo, otros a nivel regional, así como también hay índices enfocados en evaluar la contaminación por un solo elemento o por varios elementos. Los índices de riesgo a la salud son calculados para establecer peligros carcinogénicos u otro tipo de riesgo, y se basan en la toxicidad específica de cada elemento y en la ruta de exposición.

Cuando se hacen estudios para establecer niveles de contaminación y determinar posibles afectaciones, es importante tomar en cuenta varias matrices de estudio, es decir, la posible contaminación presente en suelos puede pasar por un proceso de lixiviación y contaminar también a las aguas subterráneas; los elementos en los suelos pueden también ser transportados a las plantas, entrando así en la cadena alimenticia (Nagajyoti et al., 2010). Las aguas subterráneas son en algunos lugares la única fuente de agua potable, y si no se tiene un correcto tratamiento, esto puede causar fuertes afectaciones. Otro escenario es el de la descarga de aguas subterráneas en cuerpos de agua costeros, transportando aguas dulces hacia el mar a los posibles contaminantes (Burnett et al., 2006; Stewart et al., 2018).

El propósito principal de este trabajo es conocer la situación actual de los niveles de contaminación por nutrientes (N y P), As y Cd en la zona del valle agrícola de San Juan de Los Planes, Baja California Sur; estudiando los suelos agrícolas, aguas subterráneas del acuífero Los Planes, aguas marinas y sedimentos de la bahía La Ventana, colindante

a este valle. No solo en términos de cuantificar sus concentraciones, sino de elucidar sus posibles fuentes y comprender su movilización. Conociendo las concentraciones de estos EPTs en la zona, se puede hacer uso de diversos índices geoquímicos, ecotoxicológicos y de riesgo a la salud humana, con el fin de evaluar los niveles de contaminación, de riesgo al medio ambiente y a la salud de los habitantes de la zona.

## **2. MARCO TEÓRICO**

### **2.1 Elementos potencialmente tóxicos y nutrientes**

El arsénico (As) es un elemento metaloide ampliamente distribuido en la naturaleza, ocupando el lugar número 20 en abundancia en la corteza terrestre, con una concentración aproximada de 5 mg/kg de la corteza (Mandal y Suzuki, 2002).

De acuerdo con Lillo (2003), la presencia de As de origen natural en el agua está controlada principalmente por tres factores: 1. La fuente primaria de As (geósfera y atmósfera), 2. Los procesos de movilización y retención de As en la interacción fase sólida/fase líquida y 3. El transporte de As en el agua.

Este metaloide se puede encontrar en la atmósfera, en rocas y suelos, en la hidrosfera y en la biosfera (especialmente en organismos marinos). Este elemento se puede encontrar en la naturaleza en forma de arseniatos (60 %), sulfuros y sulfosales (20 %), arseniuros, arsenitos, óxidos, silicatos y como arsénico elemental (Litter et al., 2010). En las rocas sedimentarias, puede encontrarse asociado a hidróxidos de Fe y sulfuros. La arsenopirita es el mineral más común del arsénico. Los estados de oxidación en los que se puede encontrar se enlistan en la tabla 2.1.

El arsénico es movilizado al medio ambiente a través de una combinación de procesos que incluyen procesos naturales como la meteorización o emisiones volcánicas, así como por procesos antropogénicos como la actividad minera, el uso de combustibles fósiles, de pesticidas, herbicidas y conservadores (Lillo, 2003; Bundschuh, 2008).

Los humanos estamos expuestos al arsénico a través de diferentes rutas, ya sea por consumo de alimentos, de agua, respiración de polvos, entre otros. La exposición a este EPT es a diferentes especies químicas, ya sean orgánicas o inorgánicas, cada una de las cuales posee diferentes propiedades fisicoquímicas y biodisponibilidad. Entre otros factores, la toxicidad dependerá de la forma química

en la que se encuentre, decreciendo en el orden arsinas > As III > arsenóxidos > As V > As (Mandal y Suzuki, 2002).

La exposición a arsénico, aún en niveles bajos, conduce a padecimientos como la enfermedad del pie negro, hiperqueratosis, laringitis, anormalidades cardiovasculares y anemia; así como carcinogénesis asociada a los pulmones, vejiga, riñones, hígado, estómago y sobre todo a la piel (Meza-Montenegro et al. 2008).

Tabla 2.1 Formas químicas del As (modificada de Plant et al. 2003).

Elemento y estado de oxidación	Principales formas químicas
As(-III)	Arsina ( $H_3As$ )
As(-I)	Arsenopirita ( $FeAsS$ ), lollingita $FeAs_2$
As(0)	Arsénico elemental ( $As$ )
As(III)	Arsenito ( $H_2AsO_3^-$ , $H_3AsO_3$ )
As(V)	Arseniato ( $AsO_4^{3-}$ , $HAsO_4^{2-}$ , $H_3AsO_4$ )
As orgánico (V y III)	Dimetil arseniato, arsenobetaína, monometilarsonato, arsenocolina.

El cadmio es un elemento metálico pesado relativamente raro, se encuentra en el mismo subgrupo de la tabla periódica que el zinc y el mercurio pero es más similar al primero; no se encuentra en estado libre en la naturaleza, y la greenockita (sulfuro de cadmio), único mineral de cadmio, no es una fuente comercial del metal. Casi todo el que se produce es obtenido como subproducto de la fundición y refinamiento de los minerales de zinc, los cuales por lo general contienen de 0.2 a 0.4 % de Cd. Aunque el Cd tiene dos estados de oxidación (I y II), el Cd (II) es el más común (Baird, 2001).

Este elemento se utiliza ampliamente en la industria como anticorrosivo, pigmento, en la fabricación de baterías de níquel-cadmio, y también se encuentra ligado a los fertilizantes fosfatados. Aunque muchos de los productos que contienen Cd se pueden reciclar, esto no se hace y al momento de tirar y/o incinerar estos residuos, se convierten en una fuente antropogénica de este metal. Por otro lado, de manera

natural, se encuentra en las rocas y en depósitos minerales asociados al Zn, Pb y Cu, y el vulcanismo es una de las fuentes naturales de este elemento.

Se estima que anualmente se liberan aproximadamente al ambiente entre 25,000 y 30,000 toneladas de Cd, de las cuáles, aproximadamente la mitad llegará a los océanos. Asimismo, se estima que se liberan entre 4,000 y 13,000 toneladas por año a causa de la minería, quema de combustibles fósiles y de la incineración de residuos domésticos (Paredes Montoya & Millán , 2019).

Básicamente la absorción de Cd por el humano es a través de la respiración, ingestión y a través de la piel. Los efectos por la inhalación de Cd pueden ser falta de aliento, edema pulmonar y neumonitis. La ingestión de alimentos contaminados puede provocar diarrea y vómito. Entre otras afectaciones, se encuentra el daño a huesos, enfermedad Itai-Itai, y el daño en los riñones en personas con exposición constante. Finalmente, el cáncer de pulmón y renal, han sido también asociados a este EPT (Godt et al 2006).

Por otra parte, el nitrógeno está considerado como el elemento más abundante en la atmósfera. Sin embargo, dada su estabilidad, es muy difícil que reaccione con otros elementos y, por tanto, se tiene un bajo aprovechamiento, razón por la cual, su abundancia pasa a segundo término.

La principal reserva de nitrógeno es el aire, que es 78 % N<sub>2</sub>, esta es una fuente natural de N que solamente puede ser aprovechado o fijado por bacterias, cianobacterias, o por descargas de relámpagos en la atmósfera (Manahan, 2006). El nitrógeno es un nutriente para las plantas, tan importante para la productividad de las cosechas, que normalmente se agrega al suelo como fertilizantes (CICEANA, 2016).

Finalmente, el fósforo es un elemento no metálico que forma la base de un gran número de compuestos, entre los que se destacan los ortofosfatos. En todas las

formas de vida, los fosfatos desempeñan un papel esencial en los procesos metabólicos.

Casi todo el fósforo utilizado en el comercio está en forma de fosfatos. La mayor parte de los fertilizantes fosfatados constan de ortofosfato diácido de calcio u ortofosfato ácido de calcio muy impuros,  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  y  $\text{CaHPO}_4$  (Lenntech, 2016). Este elemento también tiene una fuente natural, como las formaciones minerales de fosforita. El P y el N son los nutrientes principales para la productividad primaria en diversos tipos de ecosistemas; estos tienen la capacidad de aumentar o disminuir dicha productividad, creando potenciales problemas de escasez o enriquecimiento excesivo de nutrientes (eutrofización).

## **2.2 EPTs en suelos y sedimentos**

En las matrices suelo y sedimento, los EPTs pueden estar presentes por diversas causas, tanto naturales como de origen antropogénico. La concentración, movilidad y biodisponibilidad de dichos elementos dependerán también de diversas condiciones, como puede ser la presencia natural en exceso en la matriz, el contenido de materia orgánica, el tamaño del grano y el pH, entre otras.

Además, tanto en suelos como sedimentos, los EPTs pueden encontrarse ligados a las diferentes fracciones geoquímicas que componen al material, como pueden ser materia orgánica, carbonatos, óxidos de Fe y Mn, carbonatos y minerales refractarios. Para acceder al contenido de EPTs que se encuentra asociado a cada una de estas fases, es necesario utilizar un procedimiento de extracción secuencial, en el que se utilizan diferentes reactivos que ponen en solución a los elementos asociados. Dependiendo de la fracción a la que estén asociados, es posible que estén en mayor o menor medida disponibles para que los seres vivos entren en contacto con el elemento. En la figura 2.1 se muestran algunas de las posibles rutas de exposición a contaminante en suelos.

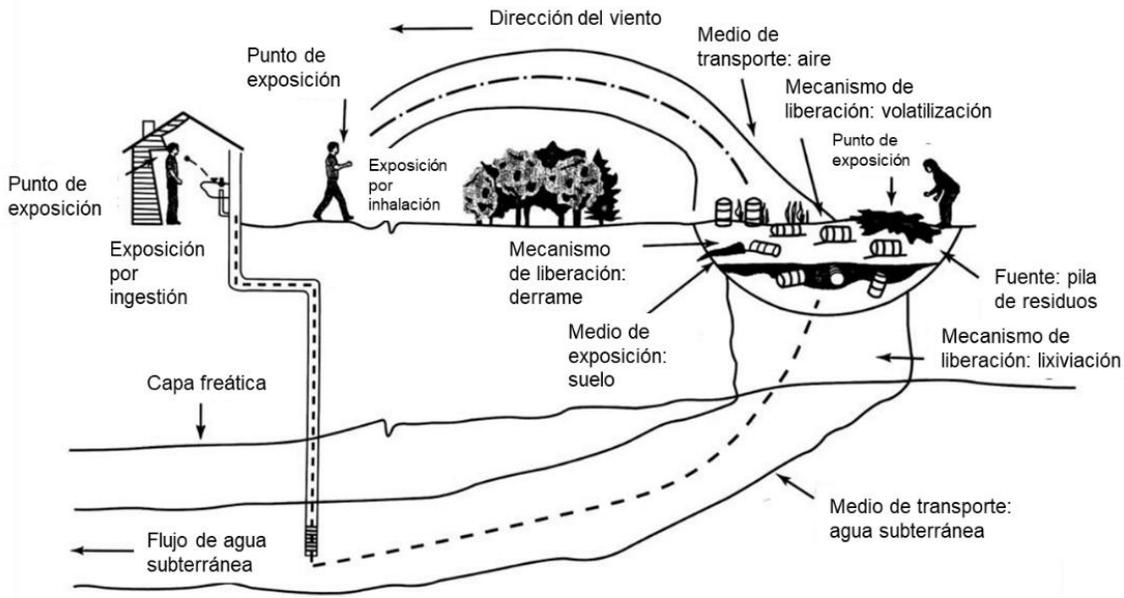


Figura 2.1 Rutas comunes de transporte de contaminantes desde sus fuentes al humano (Modificado de Watts y Teel, 2005).

Hablando de As en suelos, las concentraciones pueden variar ampliamente dependiendo de la región geográfica, comúnmente se pueden encontrar valores de 1 a 50 ppm de As, pero el valor medio en la corteza terrestre es de 2 a 5 ppm. Naturalmente, el As se encuentra asociado a compuestos minerales de fosfato, por lo que puede llegar al ambiente ligado a compuestos de fósforo. También se puede encontrar de forma natural formando parte de más de 200 minerales (siendo el más común la arsenopirita, encontrada comúnmente en vetas minerales), de los cuales, aproximadamente, el 60 % son arsenatos, 20 % son sulfuros o sulfosales, y el otro 20 % incluye arseniuros, arsenitos, óxidos, silicatos y As elemental (Manahan, 2006; Mandal y Suzuki, 2002).

Entre las fuentes antropogénicas se encuentran la combustión de combustibles fósiles, especialmente el carbón, que libera grandes cantidades de As al ambiente; otra fuente importante la representan los jales mineros, que contienen altas concentraciones de As, como subproducto de la refinación y aleaciones de otros

metales de interés comercial, como el Cu, Au, y Pb (Manahan, 2006). Los plaguicidas arsenicales, desecantes, conservantes de madera (todos estos utilizados ampliamente en décadas pasadas), fertilizantes, así como residuos industriales, se encuentran entre otras de las fuentes antropogénicas de este metaloide (Mandal y Suzuki, 2002).

De todos los metales pesados no esenciales, el Cd es uno de los que ha generado más interés en los estudios científicos de suelos y de nutrición de plantas, esto debido a su toxicidad y su acumulación en la cadena alimenticia, empezando por las plantas (McLaughlin y Singh, 1999). En promedio, se encuentra en una concentración alrededor de 0.1 mg/kg en suelos (Li, 2000) y tiene un ciclo complejo en los suelos agrícolas (figura 2.2). Con el paso del tiempo, las concentraciones de Cd en suelos alrededor del mundo se han elevado, en específico, en zonas rurales (con menos actividad industrial), lo cual es debido al uso de fertilizantes, mejoradores de suelo, abonos y biosólidos de aguas residuales (McLaughlin y Singh, 1999). Entre otras fuentes antropogénicas de Cd se encuentran los desechos mineros e industriales; es ampliamente utilizado como recubrimiento y aleaciones de metales, pigmentos, estabilizadores de PVC, y baterías (Jensen y Bro-Rasmussen, 1992; Manahan, 2006). El Cd es un metal presente en la naturaleza, mayormente, en forma de óxidos complejos, sulfuros, y carbonatos, asociado al Zn, el Pb y las menas de cobre (se extrae como producto secundario durante la producción de estos metales); también se puede encontrar como cloruro de cadmio, y sulfato o sulfuro de cadmio (ATSDR, 2015).

En sistemas acuáticos, el contenido de EPTs en sedimentos y material particulado suspendido es mucho mayor a la concentración de estos en la fase disuelta en el agua; por esta razón, y para entender su distribución, disponibilidad y transporte, es de gran importancia estudiar los sedimentos cuando se quieren evaluar estados de contaminación (Horowitz, 1985).

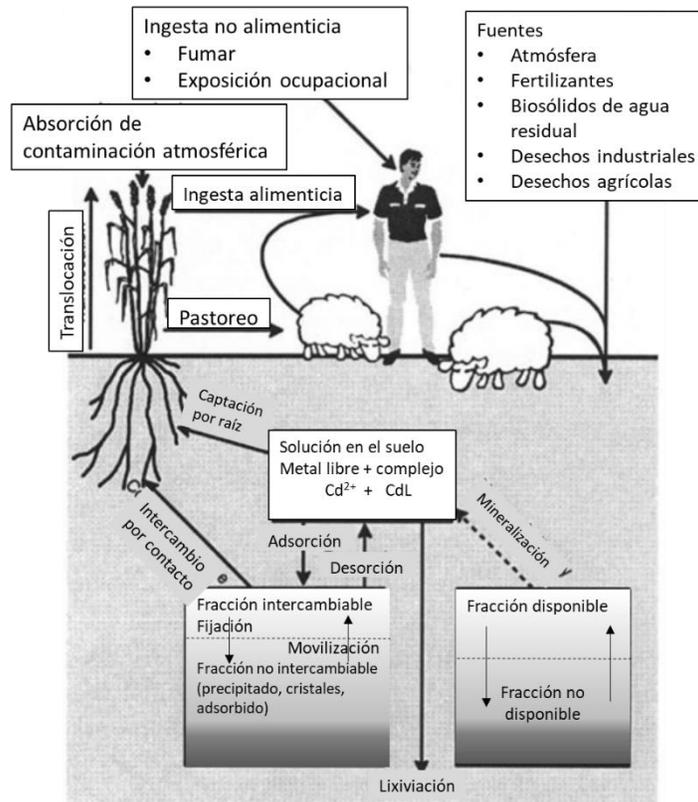


Figura 2.2 Flujo de Cd en suelos, plantas y cadena alimenticia (Modificado de McLaughlin y Singh, 1999).

Existen muchos factores que controlan la capacidad de los sedimentos y suelos para retener a los EPTs, como pueden ser el tamaño de grano, el área superficial, la capacidad de intercambio catiónico, composición, presencia de minerales arcillosos, de materia orgánica y de óxidos de Fe y Mn, entre otros. Además, son varios también los mecanismos por los que los EPTs se pueden ligar a los sedimentos y suelos, como la adsorción, precipitación, co-precipitación, enlace con materia orgánica, e incorporación en los minerales cristalinos.

Por otro lado, están los factores que pueden poner en solución a los elementos ya contenidos en el sedimento y suelo, como pueden ser cambios en el pH, Eh, oxígeno disuelto, actividad bacteriana. La solubilidad de los metales en estas matrices, y la movilidad y degradación de los herbicidas e insecticidas (en el caso de los suelos) son dependientes del pH; muchos de los metales se vuelven más

solubles con pH ácido en los suelos, pudiendo llegar de esta manera hasta los acuíferos, o liberándose a la columna de agua, en el caso de los sedimentos (Hernández-Mendiola, 2016; NRCS, 2011).

Pasando a los niveles naturales de arsénico en sedimentos, estos generalmente están por debajo de 10 mg/kg, mientras que en sedimentos marinos reducidos, puede estar presente hasta en 300 mg/kg (Mandal y Suzuki, 2002).

El cadmio en sedimentos oceánicos se encuentra en concentraciones alrededor de 0.05 mg/kg (Drever, 1988). En sedimentos oxidantes, alrededor del 50 al 70% del Cd se encuentra ligado a las fracciones de carbonatos y óxidos de Fe y Mn, el cual es fácilmente intercambiable y soluble. A medida que el sedimento se vuelve anóxico, el Cd se asocia con sustancias húmicas insolubles (Neff, 2002).

### **2.3 Nutrientes en suelos y sedimentos**

En los suelos existe la presencia natural de elementos como nitrógeno y fósforo, los cuáles son nutrientes esenciales para el crecimiento de las plantas. La mayor parte del N que se encuentra en el suelo es orgánico, y proviene de la descomposición de plantas y animales muertos.

Además, el N<sub>2</sub> atmosférico es fijado por microorganismos que lo convierten al ion amonio, en un proceso conocido como amonificación, y posteriormente puede ser oxidado a NO<sub>3</sub><sup>-</sup>. En ambas formas químicas, el N es asimilable para las plantas. Desafortunadamente para la alta demanda de alimentos en la actualidad, la fijación de N es un proceso complejo y energéticamente costoso para los organismos que lo realizan, por lo que este proceso sucede de forma relativamente lenta, además de que se pierden nutrientes por el proceso de lixiviación, resultando en una cantidad insuficiente de nutrientes nitrogenados naturales, por lo que se ha recurrido a la aplicación de fertilizantes. En la figura 2.3 se muestra el ciclo del N en el suelo.

Existen algunas plantas y leguminosas que en sus raíces albergan bacterias capaces de fijar el N atmosférico y hacerlo disponible para otras plantas.

Actualmente, sin embargo, se fijan grandes cantidades de N por parte del hombre (aproximadamente 30-40 %) para satisfacer la demanda de fertilizantes.

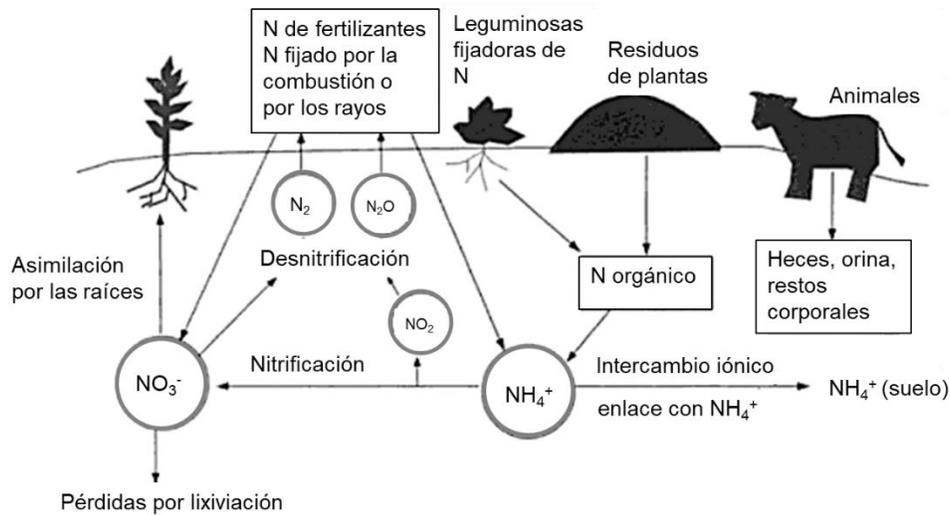


Figura 2.3 Ciclo del nitrógeno en el suelo. Tomado de (Manahan, 2006).

Por otra parte, el pH de los suelos es una variable muy importante debido a que este controla muchos procesos químicos que pueden afectar la disponibilidad de nutrientes a las plantas, controlando las formas químicas de estos. El intervalo de pH óptimo de los suelos para el desarrollo de las plantas oscila entre 5.5 y 7.

En el intervalo de pH común de los suelos, los principales iones de fósforo presentes son los ortofosfatos  $H_2PO_4^-$  y  $H_2PO_4^{2-}$ . El fosfato es la especie química que utilizan las plantas como nutriente y está más disponible para las plantas en condiciones de pH neutros a ligeramente ácidos (pH 6-7); en suelos ácidos, el ortofosfato es sorbido por especies de Al y Fe, mientras que en condiciones alcalinas, precipita con calcio para formar la hidroxiapatita, que es prácticamente insoluble (Manahan, 2006). En general entonces, la lixiviación del fosfato al agua subterránea es poca, porque, o es absorbido por las plantas, o está sorbido en algún material.

Los sedimentos marinos son un ambiente de depósito, lo cual también los convierte en fuentes de liberación de elementos o compuestos, entre ellos el N y P, aunque

su principal función es la de depósito de elementos. Esta característica puede actuar como amortiguador cuando existe un exceso de nutrientes en la columna de agua y como una fuente cuando existe un déficit (Ramírez y Noreña, 2004). Una de las fuentes de N y P en los sedimentos es la descomposición de materia orgánica, lo que ocasiona cambios geoquímicos importantes de los elementos biogénicos contenidos en los sedimentos (C:N:P), los cuales se correlacionan con los procesos de sedimentación y diagénesis (Bonilla et al., 1985).

## **2.4 EPTs en aguas subterráneas**

En México y en el mundo, el agua subterránea tiene prácticamente tres aplicaciones importantes: el abastecimiento urbano, el agrícola y el industrial (IAEA 2020; SEMARNAT 2015). La primera de estas aplicaciones es la que, de verse afectada por la contaminación, puede causar consecuencias más graves. Entre los contaminantes que podemos encontrar están los nutrientes y los EPTs.

El metaloide más importante en términos de contaminación del agua subterránea es el arsénico, de hecho, está enlistado como el número 1 en la *National Priorities List* de Estados Unidos (ATSDR, 2017), la cual enlista los tóxicos que tienen prioridad en términos de frecuencia de exposición y toxicidad para la población. En las aguas naturales, las concentraciones de arsénico se encuentran usualmente entre 1 – 2 µg/L (OMS, 2017), sin embargo, particularmente en el agua subterránea y en el agua intersticial se encuentran concentraciones más altas de As, debido a las condiciones óptimas que presentan para acumulación de As en el suelo y su posterior liberación (Manahan, 2006; OMS, 2017).

La contaminación por As es un problema a nivel mundial que afecta principalmente a las regiones pobres del planeta (Litter et al., 2010). El agua subterránea representa para muchas personas, su única fuente de agua para consumo, lo que representa peligros a la salud (mencionados en sección 2.1) si no se tiene una correcta purificación del agua. El envenenamiento agudo por As en agua se da por el consumo de más de 100 mg del elemento en el transcurso de 24 horas (IDRC,

1989). El envenenamiento crónico ocurre con la ingestión continua de pequeñas cantidades de As en un periodo largo de tiempo, provocando arsenicosis, una enfermedad crónica que produce hiperqueratosis plantar, daños al sistema nervioso central, daño hepático, pérdida de cabello, y eventualmente cáncer en la piel y órganos internos. Por todo esto, la OMS (2006) ha recomendado un límite de 10 µg As/L en agua de consumo humano.

Como se había mencionado en la sección 2.1, la toxicidad de este elemento depende de su forma química, y esta, a la vez, está controlada por las condiciones de oxidación, reducción y reacciones de metilación que afectan también a la solubilidad, transporte y biodisponibilidad. En la figura 2.4 se presentan distintas especies químicas de As que pueden presentarse en un medio acuoso, dependiendo de las condiciones de pH y redox.

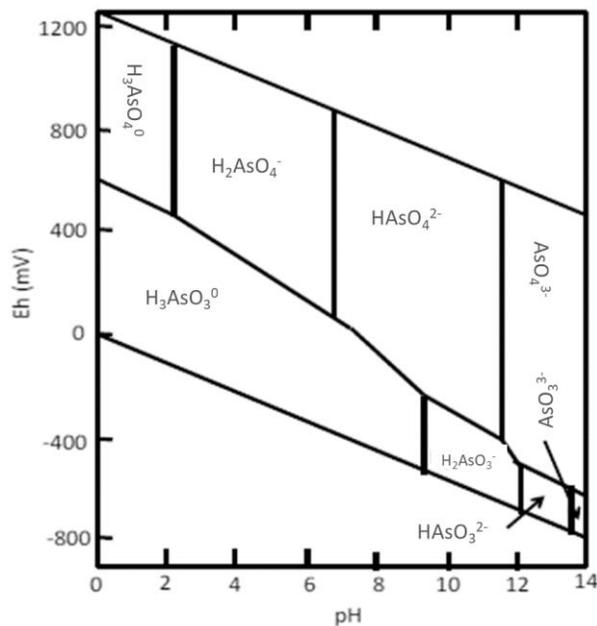


Figura 2.4 Diagrama Eh-pH de arsénico para un sistema acuoso (modificado de Smedley y Kinniburgh, 2002).

El cadmio puede estar presente en el agua debido a descargas industriales, agrícolas y mineras. En aguas naturales, el  $Cd^{2+}$  es la especie predominante del elemento en pH debajo de 8,  $CdCO_3$  es la especie predominante en pH de 8 a 10 y por encima de un pH de 10, podemos encontrar  $Cd(OH)_2$  (Callender, 2005).

## 2.5 Nutrientes en aguas subterráneas

En las aguas, existen diversas formas químicas del nitrógeno, las más importantes son nitratos, nitritos, amonio y nitrógeno orgánico (figura 2.5). Todas estas especies participan en el ciclo biogeoquímico del N y sus transformaciones están mediadas por microorganismos (Pajares y Ramos, 2018), dependiendo de las condiciones redox.

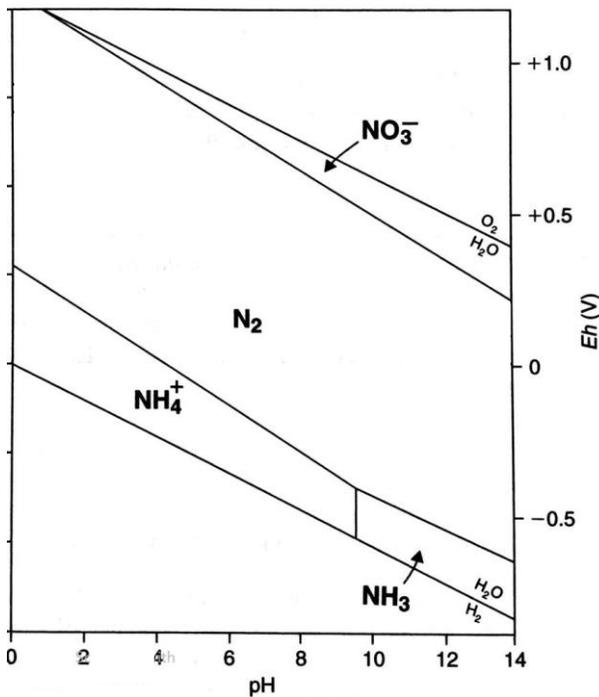


Figura 2.5 Diagrama Eh-pH para especies del N en un sistema acuoso (Modificado de Appelo y Postma, 2005).

Los nitratos pueden estar presentes en bajas cantidades en aguas superficiales, pero pueden alcanzar altas concentraciones en aguas subterráneas. En cantidades excesivas, pueden provocar enfermedades como la metahemoglobinemia en niños. El amonio, por otro lado, se encuentra en bajas cantidades en las aguas subterráneas, ya que tiende a adsorberse en el material particulado (arcillas minerales), no se lixivia fácilmente y es asimilado preferentemente por los productores primarios. En la figura 2.6 se muestran algunas fuentes de N y procesos que ocurren entre sus diferentes especies químicas, en un ambiente subterráneo.

Por otro lado, las altas cargas de fósforo en el agua subterránea pueden deberse a actividades agrícolas o a descargas domésticas, debido al uso de fertilizantes fosfatados y los detergentes. La concentración fosfatos en aguas subterráneas, en zonas costeras, puede ser alta debido a la degradación de la materia orgánica subterránea (Griffioen, 2006).

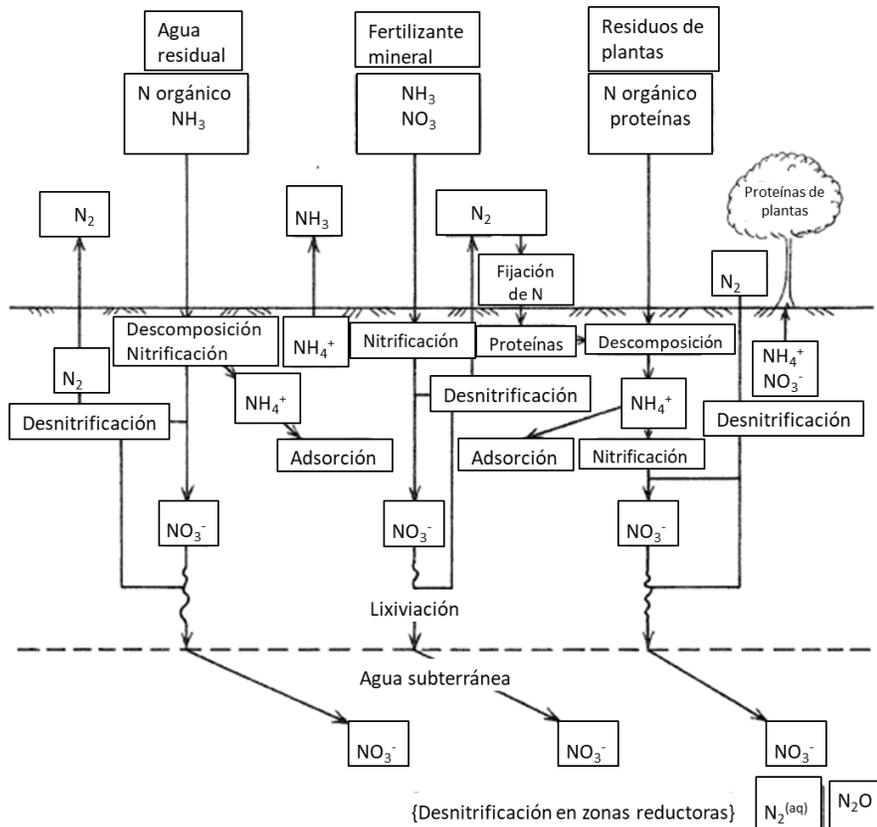


Figura 2.6 Fuentes y rutas del N en un ambiente subterráneo. Traducida de Freeze y Cherry (1979).

## 2.6 EPTs en aguas marinas

Los elementos potencialmente tóxicos llegan constantemente al medio marino provenientes de actividades antropogénicas como la agricultura, producción de

energía, pesca, combustión, disposición de residuos, entre otros (Reza et al. 2019). Asimismo estos contaminantes pueden tener un origen natural, siendo liberados al ambiente por actividad hidrotermal, o por erosión de suelos y/o sedimentos en la zona continental que llegan a descargar en la zona marina (Santos et al. 2011). Una gran variedad de metales y otros materiales inorgánicos pueden actuar como elementos tóxicos en el agua de mar, pudiendo existir un efecto de bioconcentración (asimilación del contaminante por el organismo), seguido de la biomagnificación que es la propagación sucesiva de los contaminantes a través de la cadena trófica (Dodds, 2002).

El As ocupa el lugar 14 en abundancia en las aguas marinas. La concentración varía entre 0.001 y 0.008 mg/l. Concentraciones más altas pueden reflejar efluentes industriales o entradas de agua termal (Plant et al. 2003). Del arsénico total contenido en el agua de mar, solo una pequeña fracción se encuentra disuelta, la mayor parte se encuentra ad/absorbida en el material particulado suspendido (Mandal y Suzuki, 2002).

En agua de mar, el inventario de Cd es de 68 millones de toneladas métricas, según Bryan (1976). La concentración promedio es 0.079 µg/L (Chester, 2000), y la alta sorción de Cd en el material particulado y en los sedimentos, es uno de los principales factores que influyen en la concentración de Cd en aguas naturales (Gardiner, 1974).

Se puede encontrar de diversas formas disueltas y suspendidas, entre ellas, las especies dominantes en agua de mar son  $\text{CdCl}^+$ ,  $\text{CdCl}_2$  y  $\text{CdCl}_3^{1-}$  (tabla 2.2). El metal Cd es insoluble en el agua, pero sus sales cloruradas y sulfatadas son altamente solubles. La especie más tóxica del Cd es  $\text{Cd}^{2+}$ , la cual raramente se encuentra en el agua de mar debido a la complejación con cloruros para formar sales. Así que existe una relación inversa entre la salinidad y la presencia de  $\text{Cd}^{2+}$  disuelto (Neff, 2002).

## 2.7 Nutrientes en agua de mar

La presencia de nutrientes en los ecosistemas acuáticos es indispensable, ya que estos son especies químicas necesarias para la base de la cadena alimenticia, el fitoplancton; sin embargo, la presencia en exceso de estos nutrientes puede dar lugar a la sobreproducción de microorganismos que a su vez causan condiciones de anoxia en el agua, llevando así al detrimento de la calidad del cuerpo de agua y posterior daño a otros organismos. Este proceso es conocido como eutrofización.

Tabla 2.2 Distribución porcentual de diferentes especies de Cd disuelto en agua dulce y agua de mar (modificada de Jensen y Bro-Rasmussen, 1992).

Referencia	Turner et al. 1981		Comans y van Dijk 1988			
pH	6	9	7.7	7.88	7.86	8.2
Salinidad (‰)	0	0	0	2	5.9	35.5
Cd <sup>2+</sup>	96	47	76.8	17.7	6.9	0.9
CdOH <sup>+</sup>	-	4	0.3	0.1	0.4	-
CdCO <sub>3</sub>	-	47	0.8	0.3	1.1	-
CdCl <sup>+</sup>	-	-	-	45.7	48.5	31.7
CdCl <sub>2</sub>	1	1	-	4.7	13.7	44.7
CdCl <sub>3</sub>	-	-	-	-	0.6	10
CdC <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-	-	-	-	-	0.7
CdSO <sub>4</sub>	1	1	-	3.1	2.3	0.6

Dentro de la eutrofización existe otro término, eutrofización cultural o artificial, que se refiere al exceso de productividad causado por el aporte de nutrientes de origen antropogénico. Este fenómeno ocurre de manera rápida en comparación con procesos geológicos naturales y puede ser difícil de revertir. Las actividades humanas que pueden causar esto son el uso de fertilizantes, crianza de ganado, afectaciones en la cuenca como la deforestación, y la disposición de aguas residuales (Dodds, 2002).

Por el contrario, puede existir un déficit de nutrientes, cuando alguno de ellos no está presente en cantidad suficiente para la producción primaria; aquel compuesto que esté limitando el crecimiento se conoce como nutriente limitante.

El N puede llegar al agua de mar por fuentes fluviales y atmosféricas, por difusión desde los sedimentos y por fijación por parte de cianobacterias. Puede estar presente en el agua de mar en forma de nitrógeno molecular, sales inorgánicas como nitratos, nitritos y amonio, en una variedad de compuestos asociados con organismos, como aminoácidos y urea, y finalmente se encuentra como nitrógeno particulado.

Por su parte, el P, a diferencia del N, se encuentra generalmente en una sola forma química, los fosfatos; aunque también puede encontrarse como fósforo orgánico y particulado (Chester, 2000). La contaminación por P puede llevar al crecimiento exponencial de cianobacterias y dinoflagelados, que a su vez pueden producir toxinas dañinas para la biota y humanos (Jacoby et al., 2000).

Redfield (1934, 1958) demostró que la concentración de nutrientes en el agua de mar variaba de manera similar a la proporción en que estos se encontraban en el fitoplancton, por lo que infirió que son los organismos los que controlan esas concentraciones de nutrientes en el agua. Finalmente estableció una proporción de C:N:P de 106:16:1. La figura 2.7 muestra la relación entre la concentración de nitratos y fosfatos en agua de mar.

En general, se puede hablar de 3 características en la distribución de nutrientes en diversos ambientes marinos (Chester, 2000):

1. Las concentraciones en agua de fondo son considerablemente más altas que en agua superficial de mar abierto.
2. La concentración de nutrientes en aguas superficiales son mayores en zonas costeras y en zonas con surgencias.

3. Las concentraciones en aguas de fondo del Pacífico son más altas que en el Atlántico.

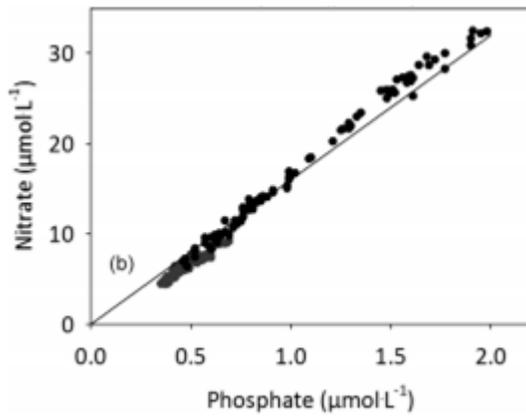


Figura 2.7 Proporción de concentración de nitratos y fosfatos en una zona de surgencia en agua de mar, a 1.4 km de profundidad. La línea continua representa la relación de Redfield (Tomado de Clark et al. 2016).

### 3. ANTECEDENTES

#### 3.1 Regiones agrícolas

En regiones agrícolas es común analizar metales como el Cd, Zn y Cu, ya que están asociados a esta actividad. Estos elementos se pueden encontrar tanto en suelos, como en las aguas de acuíferos asociados, producto de la lixiviación.

Santos et al. (2002) estudiaron la cuenca del Río Guadiamar en España, esta zona ha recibido aportes de contaminantes de dos diferentes fuentes durante muchos años. En la parte superior de la cuenca existe la influencia de una zona minera y en la parte inferior se desarrolla la agricultura de manera intensiva. En el año 1998 ocurrió un accidente en el que se liberaron cerca de 6 millones de m<sup>3</sup> de aguas ácidas y lodos procedentes de desechos de minería. La especiación de los metales les permitió saber cuál era la fuente de las concentraciones encontradas de Zn (247 – 2, 043 µg/L), Cd (8 – 19 µg/L), Pb (21 – 108 µg/L) y Cu (12 – 59 µg/L). Concluyeron que aquellos pozos que no estuvieron cerca del derrame mostraban cantidades muy pequeñas en comparación con los pozos directamente afectados, sin embargo, las concentraciones de Zn en estos pozos fueron muy altas lo que indica una fuente de contaminación por infiltración de sustancias usadas en los suelos agrícolas. En este caso, se presentó contaminación por minería y agricultura.

Nouri et al. (2008) realizaron un estudio para evaluar las concentraciones de metales pesados (Cd, Zn y Cu) en aguas subterráneas en una planicie con actividad agrícola intensa (las granjas agrícolas ocupaban el 70 % de la zona de estudio). Los resultados demostraron que en todas las muestras las concentraciones de Cd y Zn estuvieron por debajo de los límites establecidos por la Environmental Protection Agency (EPA). Sin embargo, los contenidos de cobre del 4.8 % de las muestras sobrepasaron estos límites. Las concentraciones promedio de los metales pesados en el agua subterránea en comparación con los estándares establecidos por la EPA son como sigue: Cd, 0.002/0.005 mg/l; Zn, 0.194/0.233 mg/l y Cu, 0.054/0.207 mg/l,

mostrando que todas las concentraciones se encuentran por debajo de los estándares de dicha agencia.

En Arabia Saudita se realizó un estudio para examinar los niveles de metales pesados en aguas subterráneas de un área agrícola. Fueron examinados tres tipos de agua, incluyendo entre ellas, aguas subterráneas. Se determinaron las concentraciones totales (en mg/L) de Mn (0.120), Fe (0.28), Cu (0.014), Zn (0.014), Cd (0.010) y Pb (0.007), estas cantidades, a excepción del Cu y Cd, se encuentran por debajo de los límites máximos permisibles establecidos por la FAO para aguas de riego (Assubaie, 2011).

Castro-González et al. (2017) determinaron índices de riesgo a la salud humana, causados por la exposición a As, Cd, Pb, Ni, Cu, Co, Cr y Zn, provenientes de suelos agrícolas de la cuenca hidrológica del Alto Balsas, México. La concentración promedio de los metales en los suelos fue 1.24, 14.77, 14.80, 13.06, 5.50, 17.65, 22.89, y 5.32 mg/kg para Cd, Pb, Ni, Cu, Co, Cr, Zn, y As, respectivamente. Concluyeron que los hombres adultos son los más propensos a padecer enfermedades no cancerígenas, debido a la exposición cutánea a los contaminantes.

Además de los EPTs antes mencionados, otro de los impactos producidos por la actividad agrícola es el excesivo uso de fertilizantes para compensar la pérdida de nutrientes en el suelo. Esto representa un problema debido a que una vez en el suelo, una de las principales pérdidas de nutrientes es su lixiviación, pudiendo entonces llegar a contaminar las aguas subterráneas, haciéndolas deficientes para su uso para consumo humano y/o actividades ganaderas (McLauchlan, 2006; NRCS, 2011).

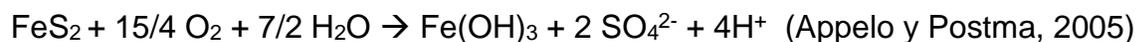
Thorburn et al. (2003) analizaron las concentraciones de nitratos en 1454 pozos de agua subterránea, localizados en la zona costera de la región noreste de Australia. Además de esto, analizaron isótopos de  $^{15}\text{N}$  para comprobar la fuente del nitrato. Esta es una zona de especial preocupación debido a la cercanía con la Gran Barrera

de Coral y a que estas aguas se usaban para consumo humano. Encontraron que solo el 3 % de los pozos contenían niveles más altos que el permisible en su país (50 mg/L) y el 11 % presentaban concentraciones altas (> 20 mg/L). Dedujeron que el nitrato, en casi la mitad de los pozos provenía de fertilizantes de actividades agrícolas presentes en el área.

Ma et al. (2019) analizaron la composición química de aguas subterráneas ubicadas en una zona de agricultura intensiva en el norte de China. Determinaron, entre otros compuestos, la concentración de nitritos, nitratos, amonio y nitrógeno orgánico. Reportan que del N total encontrado, la mayor parte se presentó como N orgánico y el N inorgánico se presentó en el orden decreciente: nitratos (2.5 – 16.8 mg N/L) > amonio (0.9 – 2.5 mg N/L) > nitrito (0.3 – 0.6 mg N/L). A pesar de que el amonio y nitritos presentaron menores concentraciones, son las dos especies que rebasaron los límites permisibles en ese país. En su estudio reportan que la concentración de nitrógeno en esas aguas subterráneas ha ido creciendo año con año, y concluyen que la contaminación por nutrientes ha sido causada por la aplicación de fertilizantes nitrogenados durante mucho tiempo. Después de aplicar un fertilizante nitrogenado, se produce  $\text{NO}_3^-$  debido a la nitrificación del  $\text{NH}_4^+$ . El  $\text{NO}_3^-$  que no es adsorbido por las plantas no puede ser adsorbido por el suelo cargado negativamente y entonces se lixivia al agua subterránea.

### **3.2 Asociados a actividad minera**

La minería es otra de las actividades antropogénicas que liberan grandes cantidades de contaminantes al medio ambiente, pudiendo quedar retenidos en el suelo, y/o ser transportados por escorrentías superficiales o lixiviados al agua subterránea. Los residuos mineros que son apilados pueden oxidarse cuando se exponen a la atmósfera, producir ácido sulfúrico y liberar otros elementos, por ejemplo, la pirita ( $\text{FeS}_2$ ), arsenopirita ( $\text{FeAsS}$ ):



En China, Li et al. (2014) hicieron una revisión de datos publicados en un periodo de 7 años en territorio minero chino, con el objetivo de conocer el nivel de contaminación y los posibles riesgos a la salud provocados por la presencia de Cd, Pb, Cu, Zn, Hg, As y Ni. Con un promedio de 195.5 mg/kg de As y 11 mg/kg de Cd en 72 zonas mineras, confirmaron que estas zonas se encontraban seriamente contaminadas y que esto representa riesgo de enfermedades y cáncer, especialmente en niños.

Armienta et al. (1997) midieron las concentraciones de As en las aguas subterráneas del Valle de Zimapán, México, llegando a medir concentraciones tan altas como 1.097 mg/L en muestras de agua extraídas de pozos altamente productivos. El As estuvo presente en 32 muestras con concentraciones mayores a 0.014 mg/L; en 27 muestras las concentraciones excedieron el límite permisivo para agua de consumo humano (0.050 mg/L). Concluyeron que había tres fuentes de As, una de ellas natural y las otras dos relacionadas con actividades de minería en la zona. El lixiviado de los residuos de minas y la percolación de gases de altos hornos son las fuentes más importantes de este metaloide a las aguas subterráneas.

Carrillo et al. (2000) realizaron un estudio geoquímico de muestras de aguas subterráneas de los acuíferos Carrizal y Los Planes, localizados en un distrito minero conocido como San Antonio - El Triunfo. Se estudiaron las concentraciones de As para conocer si las aguas estaban siendo contaminadas por este metaloide que está presente en los jales mineros de la zona; concluyeron que los más altos valores de sólidos totales disueltos (TDS) y de arsénico se encuentran en el área mineralizada donde ocurre la actividad minera (~1500 ppm TDS y 0.41 ppm As). Por otro lado, las concentraciones más bajas de TDS y As se encuentran, en general, alejados de la zona mineralizada (~500 ppm TDS y 0.01 ppm As).

Razo et al. (2003) llevaron a cabo un estudio para evaluar el impacto ambiental de As y metales pesados en la región minera Villa de La Paz- Matehuala en, San Luis Potosí. Reportan concentraciones de As de 59 a más de 400 µg/L. Las relaciones

estadísticas entre el As, Pb, Cu y Zn confirmaron que la fuente de estos elementos puede estar directamente relacionada con las actividades mineras del área.

### **3.3 Zona costera**

La zona costera que comprende al agua de mar y los sedimentos marinos pueden ser afectados por diversas actividades antropogénicas, como ejemplos están las actividades acuícolas, plantas de generación de energía, astilleros, flotas de embarcaciones, descargas de efluentes industriales y municipales, etc. Estas actividades pueden contribuir con el aumento en la presencia de contaminantes como metales, metaloides y nutrientes, provocando diversos tipos de afectaciones a ese ambiente. Además de estas actividades que se localizan directamente en la costa, existen otras fuentes de contaminación localizadas en la zona continental, y que pueden llegar al ambiente marino transportados por escurrimientos superficiales o por descargas submarinas de aguas subterráneas (DSAS).

Marmolejo-Rodríguez et al. (2017) estudiaron la zona del Pacífico Central Mexicano, haciendo una línea base de sedimentos superficiales de la zona y analizando 50 elementos, entre mayoritarios y traza. Encontraron que el As se encontraba enriquecido ( $FE_{As} = 8 \pm 7$ ), pero la alta correlación con Cs indicó que este tenía un origen natural. Además, encontraron una influencia antropogénica para el Hg ( $FE_{Hg} = 4.3 \pm 1.5$ ) y la Ag ( $FE_{Ag} = 8.5 \pm 2.6$ ) en la costa del puerto Lázaro Cárdenas, altamente industrializado.

En China, Zhou et al. (2018) analizaron concentraciones de metales y As en sedimentos y agua de la bahía de Sandu. Para evaluar el estado del sedimento, usaron el factor de enriquecimiento, el índice de geoacumulación y el factor de contaminación. Con concentraciones de 20.4–201.2 mg/kg de Cr, 17.1–213.7 mg/kg de Cu, 37.5–81.4 mg/kg de Ni, 17.1–130.1 mg/kg de Pb, 21.2–176.1 mg/kg de Zn y de 4.4 a 52.3 mg/kg de As; y utilizando dichos índices, concluyeron que todos los elementos se encuentran enriquecidos, además con la ayuda de dendogramas, encontraron que las fuentes de estos elementos no son naturales. Por otro lado, en

el agua encontraron concentraciones de 37.3–173.9 µg/l de As, 0.08–0.28 µg/l de Cd, 1.3–7.20 µg/l de Cr, 15.5–3268.8 µg/l de Cu, 0.28–7.86 µg/l de Hg, 6.62–32.15 µg/l de Ni, 0.41–14.59 µg/l de Pb, y 11.2–57.6 µg/l de Zn. Dichos resultados rebasan los límites permitidos por la regulación china para aguas de pesca.

Lahijanzadeh et al. (2019) estudiaron agua y sedimento marino del estuario Musa en el Golfo Pérsico. Determinaron los perfiles de contenido de elementos (Hg, Cu, Ni, Cd, Zn, Co, Cr, Mn, Fe, As, Pb, Mo y Sb), factores de enriquecimiento e índices de riesgo ecológico. Con esta información, definieron que existe contaminación en esa zona con respecto a Hg, Cu y Zn, con concentraciones promedio de 0.76, 56.56 y 62.45 mg/kg, respectivamente. También encontraron que existe un potencial riesgo ecológico causado por la presencia de Hg. Encontraron valores máximos de EPTs que rebasan los límites establecidos para la protección de la vida acuática, particularmente de As, Hg, Mn y Zn en el agua.

Por otro lado, en los últimos años, las DSAS han sido reconocidas como una importante vía de transporte de material hacia ambientes marinos. Como tal, este flujo puede contribuir a los reservorios biogeoquímicos y marinos de aguas cercanas a la costa. Uno de los contaminantes más estudiados en las DSAS son los nutrientes, y es bien sabido que un exceso de nutrientes podría provocar un problema de eutrofización en este ambiente. A continuación se presentan algunas investigaciones sobre el flujo de nutrientes y metales que llegan al océano por medio de las DSAS.

LaRoche et al. (1997) analizaron una base de datos de un periodo de 11 años con información acerca de florecimientos algales en bahías de Long Island, en la costa este de EUA, encontrando que estos florecimientos están inversamente relacionados con las descargas de aguas subterráneas. Las determinaciones indicaron que el suministro de nitrógeno inorgánico del agua subterránea es de 1-2 órdenes de magnitud mayor que cualquier otra fuente externa de nitrógeno para estas bahías, y concluyeron que estas altas concentraciones de nutrientes

provenían de actividades agrícolas aledañas en una de las bahías que se estudiaron.

Crotwell y Moore (2003) utilizaron la técnica de trazadores  $^{226}\text{Ra}$  y  $^{228}\text{Ra}$  para determinar los flujos de nutrientes en descargas submarinas de aguas subterráneas del acuífero Upper Floridan hacia la costa del puerto Royal Sound. Estimaron un flujo de  $100 \text{ m}^3/\text{s}$ , del cual aproximadamente el 80 % provenía del acuífero y se encontró que el flujo de DSAS suministra alrededor de  $1.8 \times 10^6 \text{ mol/d}$  de  $\text{NH}_4^+$ .

Charette y Buesseler (2004) investigaron el papel que juegan las DSAS en la liberación de nutrientes y cobre en el estuario del Río Elizabeth (Virginia), un importante estuario en la Bahía de Chesapeake. Utilizando el método  $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ , encontraron que las DSAS representan el 6% de la entrada de agua dulce hacia la bahía, en comparación con el 5% que aporta el Río James que es considerado una fuente importante de agua dulce. Se concluyó que la entrada de cobre fue de  $760 (\pm 390) \text{ kg/año}$ , lo cual indica que estas descargas no influyen de manera importante en la concentración del metal en la Bahía en comparación con los aportes del Río James.

Hernández-Terrones et al. (2011) determinaron el flujo de fósforo y nitrógeno desde el agua subterránea, de una zona kárstica, hacia diferentes sitios costeros (ubicados al noreste de Yucatán, en la zona del Sistema Arrecifal Mesoamericano) como manglares, playas, laguna arrecifal y mar abierto. Estimaron un flujo de N de  $2.4 \text{ ton N/km}\cdot\text{año}$  y un intervalo de  $75$  a  $217 \text{ kg P/km}\cdot\text{año}$ ; concluyendo que, con concentraciones de  $268.6 \mu\text{M}$  de nitrato y alta densidad de bacterias coliformes, existe contaminación por agua subterránea en zonas de manglar, playas y manantiales submarinos.

Hosono et al. (2012) realizaron un estudio para determinar la distribución de las DSAS y nutrientes disueltos en la costa de Chokai, Japón. Utilizando la técnica de trazador  $^{222}\text{Rn}$ , encontraron que las aguas subterráneas transportaban nutrientes

disueltos y descargaban como DSAS cerca de la costa; los resultados sugieren que estas descargas juegan un papel importante en la producción local de ostras.

Tovar-Sánchez et al. (2014), evaluaron las DSAS en la costa de la Isla de Mallorca, para estimar las concentraciones de nutrientes ( $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ , and  $\text{SiO}_2$ ) y metales (Cd, Co, Cu, Fe, Mo, Ni, Pb, V and Zn). Sus resultados mostraron evidencia de que las DSAS son un contribuyente mayoritario de nutrientes inorgánicos y metales traza en las aguas cercanas a la costa de la isla.

#### 4. ÁREA DE ESTUDIO

El Valle de San Juan de los Planes (SJP; figura 4.1), en Baja California Sur, está ubicado a 45 km al sureste de la ciudad capital de La Paz. Este valle, con 2,018 hectáreas de superficie, se encuentra prácticamente al nivel del mar y está rodeado por montañas que sobrepasan los 1,000 m (La Salecita y San Antonio al suroeste, Las Cruces al noroeste, La Trinchera al oeste y La Gata al este), mientras que al norte colinda con la Bahía La Ventana.

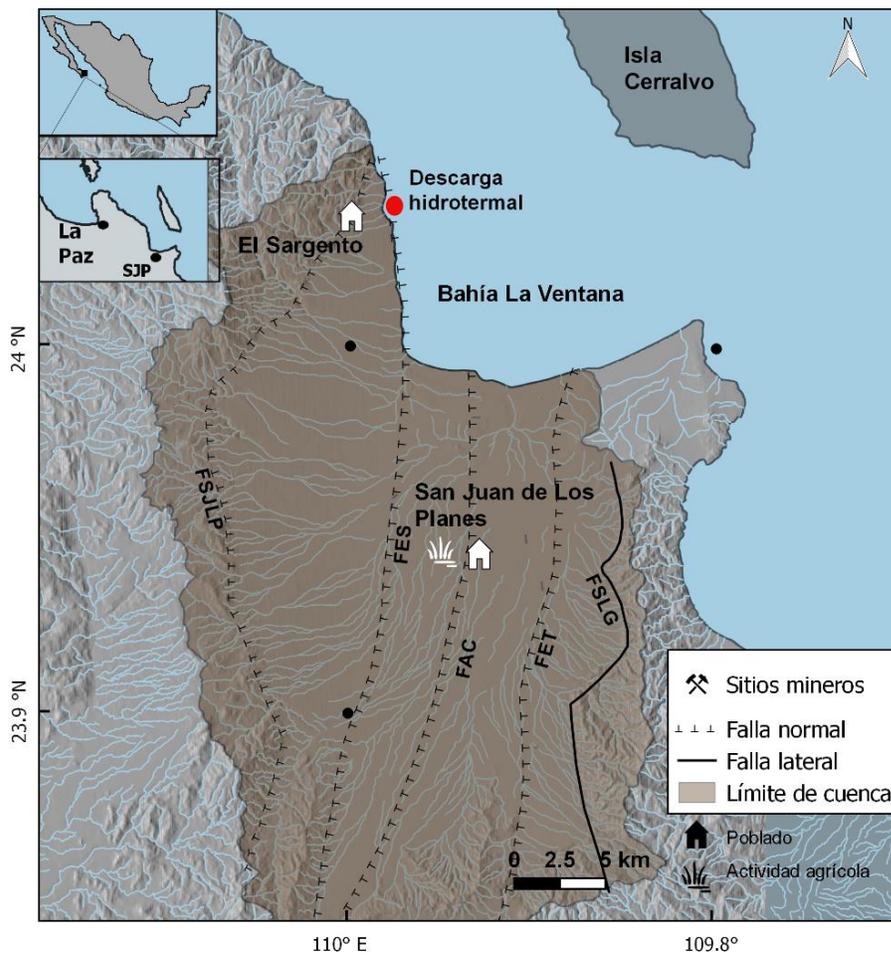


Figura 4.1 Mapa de la zona de estudio.

Estructuralmente, la zona de estudio pertenece a un sistema de cuencas limitado por fallas normales. El relieve de la cuenca San Juan de Los Planes (CSJP) se caracteriza por tres zonas principales: la zona de sierras, la zona de pendiente, constituida por depósitos de pie de monte y abanicos aluviales, y la de planicie. Se presentan cuatro fallas en la zona, de norte a sur se pueden definir la falla de San Juan de Los Planes (FSJLP), El Sargento (FES), Agua Caliente (FAC), y Sierra La Gata (FSLG), siendo la FSJLP la principal (con 40 km de longitud; Puy-Alquiza 1992). Estos fallamientos son de tipo normal, excepto por la FSLG que es una falla lateral (Del Rosal-Pardo 2003).

#### **4.1 Clima**

Según los criterios de clasificación de clima propuestos por Köppen (García, 2004) en Los Planes el clima imperante es del tipo muy seco BW que presenta lluvias en verano, siendo los meses más lluviosos de julio a octubre, así como en invierno, en noviembre y diciembre por los ciclones que se presentan en esta época del año. La temperatura media anual es de 22° C, localizándose los valores máximos, del orden de 24° C en la costa, sobre el parte aguas sur de la cuenca (CONAGUA, 2018), siendo los meses más calurosos de junio a octubre con temperaturas que van de 17 a 36°C y los más fríos de diciembre a febrero con temperaturas de 9 a 26°C (figura 4.2).

La precipitación media anual para la cuenca es de 281 mm. Varía desde 175 mm/año en la planicie costera hasta 450 mm/año en la sierra La Giganta (figura 4.3).

#### **4.2 Geología**

San Juan de Los Planes está ubicado al noroeste del Bloque de Los Cabos, una región tectónica y estratigráficamente separada del resto de la península. Este bloque está conformado por un basamento cristalino del Mesozoico y delimitado por el lineamiento La Paz al este (Fletcher et al. 2000). Las principales unidades

litológicas son rocas metamórficas, ígneas y sedimentarias influenciadas por estructuras tectónicas locales o regionales (Perez-Briceño, 2009).

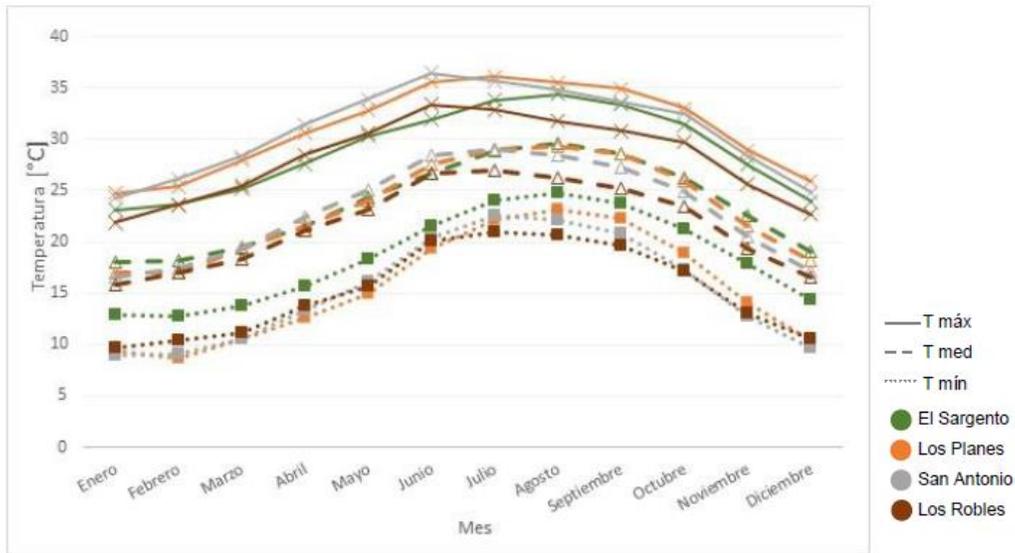


Figura 4.2 Gráfica de temperaturas mínimas, media y máximas mensuales del periodo 1971-2010 (SMN, 2019).

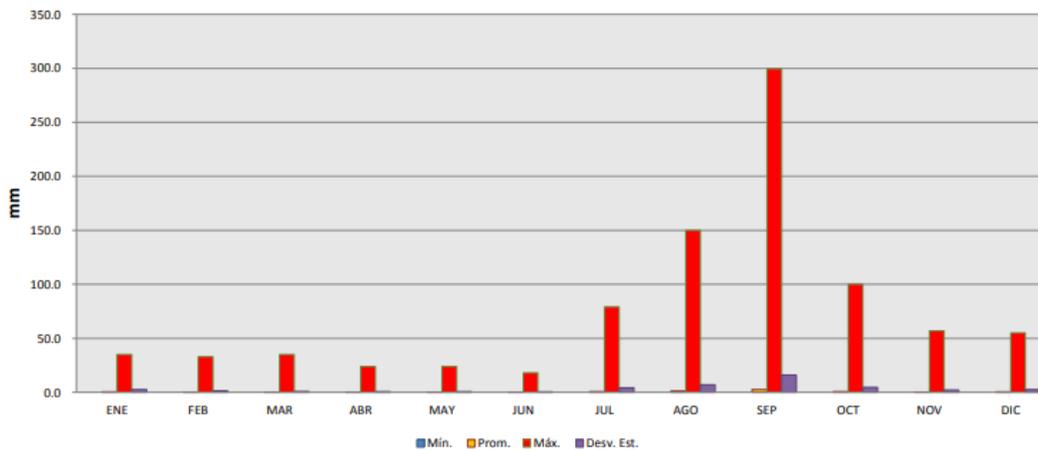


Figura 4.3 Gráfica que muestra la cantidad de lluvia en promedio por mes en la estación meteorológica de San Juan de Los Planes (obtenida de SMN, 2019).

La zona corresponde a un graben flanqueado por las fallas de San Juan de Los Planes al occidente y la falla Sierra La Gata al oriente; es principalmente una zona

de aluvi3n rodeado por granito y granodiorita (Figura 4.4). Al pie de la pendiente se forman aluviones, que pueden ser importantes en la recarga natural del acuífero. Los sedimentos de la cuenca son dep3sitos de origen fluvial y e3lico con un espesor promedio de 200 m, conformados principalmente por arenas y gravas. Los arroyos aportan mayormente arenas de grano medio a grueso (P3rez-Brice3o, 2009).

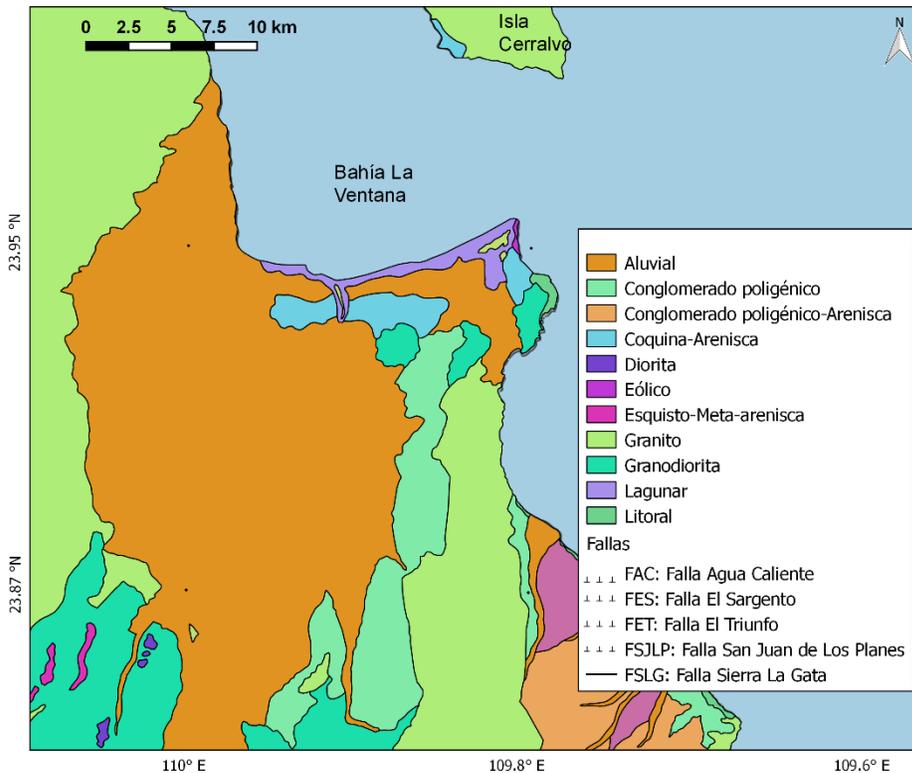


Figura 4.4 Mapa geol3gico de la zona de San Juan de Los Planes y sus alrededores.

En el Holoceno se depositaron sedimentos aluviales compuestos por conglomerados en una matriz areno-arcillosa, limos, arenas y cantos rodados, as3 como dep3sitos e3licos y litorales (SGM, 1996).

Los minerales met3licos se encuentran asociados a eventos tect3nicos como la Orogenia Laramide (proceso de formaci3n de monta3as en el noroeste de Norteam3rica en el Cret3cico), presentando yacimientos de oro y plata en rocas recrystalizadas. Esta deformaci3n increment3 la porosidad y permeabilidad en la roca, por lo que favoreci3 la circulaci3n de fluidos mineralizantes. Otro tipo de

estructuras mineralizadas están relacionadas al emplazamiento de intrusivos de diorita y tonalita. En algunas zonas se presentan eventos de soluciones hidrotermales manifestando la mineralización diseminada de sulfuros y asociado a microfracturas, en otros casos se encuentran estructuras mineralizadas tipo veta-falla (SGM, 1996).

Los principales depósitos minerales corresponden a vetas epitermales de baja sulfuración, en las cuáles, la arsenopirita es un componente importante (Carrillo et al. 2000; Gutiérrez-Camínero 2013).

La edafología de la zona está representada por Regosol principalmente que está presente en toda la zona plana del valle; este tipo de suelo es característico de zonas áridas y semiáridas, son suelos jóvenes y pobres en materia orgánica. En las sierras circundantes se presenta el Leptosol, suelo característico de zonas montañosas a lo largo del país. Inherente a su definición, el Fluvisol se encuentra presente en la zona de aluviones. Por último, en la zona noreste del valle, específicamente en Punta Arenas, se ubica una zona de suelos salinos de tipo Solonchak (SEMARNAT, 2012; INEGI, 2020).

### **4.3 Hidrogeología**

El acuífero costero “Los Planes” (Figura 4.5), localizado sobre el valle de San Juan de Los Planes, es uno de los 15 acuíferos con los que cuenta el municipio de La Paz. De estos acuíferos, 6 se encuentran sobreexplotados, y “Los Planes” es uno de ellos (figura 4.6) (CONAGUA, 2012). Según el Programa Hídrico Estatal 2015-2021

Este acuífero es de tipo libre y se encuentra en rocas ígneas altamente fracturadas y en zonas de material aluvial con arenas y gravas (Carrillo et al. 2000). Se encuentra en la llamada Cuenca de San Juan de Los Planes (CSJP), que cuenta con un área de 936.4 km<sup>2</sup> y su forma es alargada con una longitud de 55 km y un

ancho aproximado de 24 km, aproximadamente (Del Rosal-Pardo, 2003). Las coordenadas del perímetro del acuífero se reportan en el anexo 1.

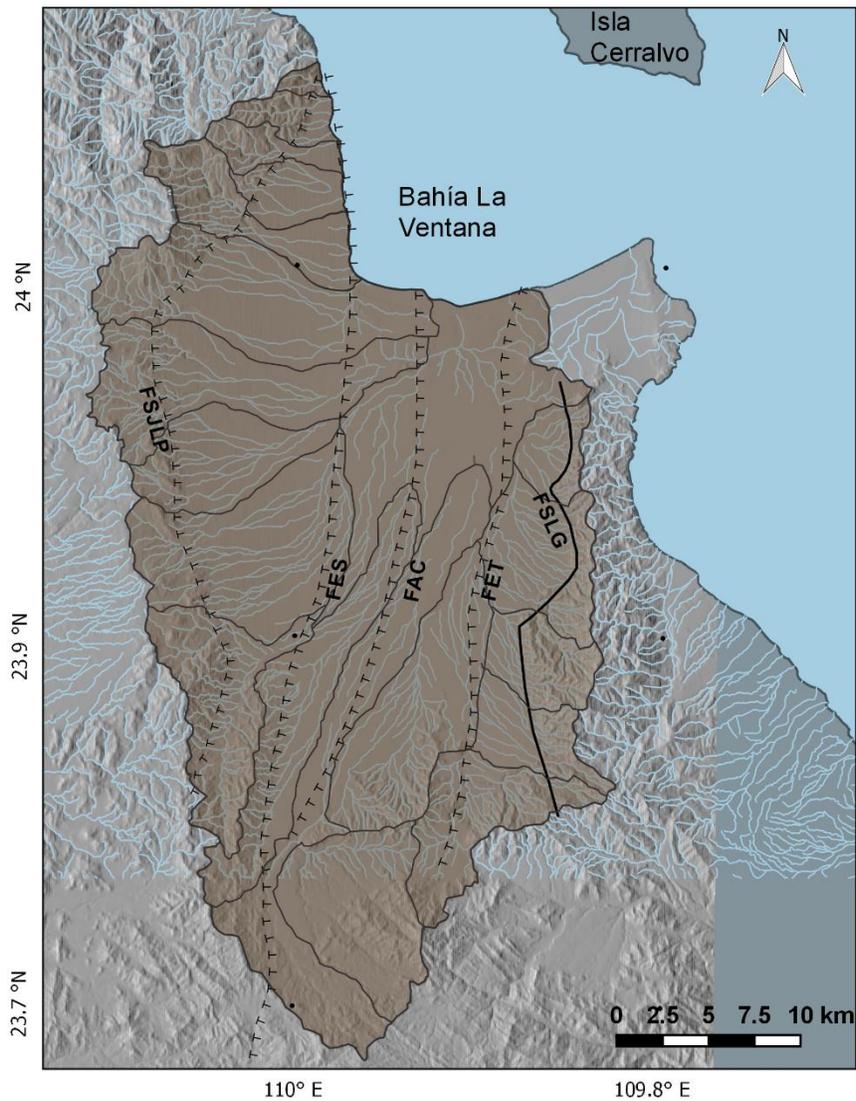


Figura 4.5 Delimitación de la cuenca hidrológica San Juan de Los Planes, subcuencas y red de drenaje.

La infiltración de agua inicia en las partes altas, donde existe un flujo subálveo que se desplaza sub-superficialmente a través del relleno grueso de los arroyos, y que al descender hacia el valle se infiltra en la planicie aluvial, recargando el acuífero (Del Rosal-Pardo, 2003). En general las corrientes son de régimen intermitente. El

escurrimiento principal es el arroyo San Antonio, que al perder pendiente recibe aportaciones de otros pequeños efluentes, formando cauces entrelazados en la parte baja del valle. Cuando existen eventos de lluvias fuertes, los escurrimientos pueden llegar a descargar en el mar (CONAGUA, 2018). Otros de los escurrimientos son los arroyos Buenos Aires, Agua Caliente y El Chavalo, los cuáles se unen aguas abajo para ser nombrado finalmente, Agua Caliente.

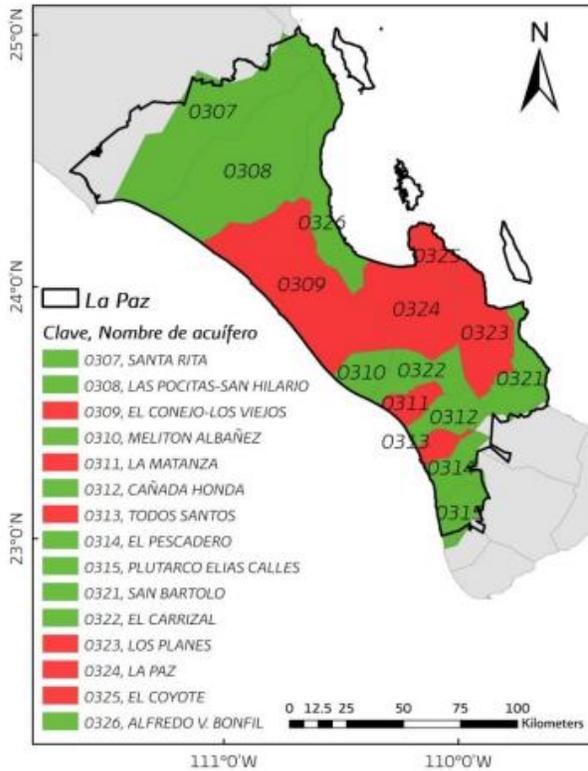


Figura 4.6 Acuíferos del municipio de La Paz. El color rojo representa un estado de sobreexplotación. Tomado de CONAGUA (2012).

Según CONAGUA (2018), la recarga del acuífero Los Planes es de 9.4 Mm<sup>3</sup>/año y la extracción es de 13.29 Mm<sup>3</sup>/año, por lo que se considera sobreexplotado, con un déficit de 3.89 Mm<sup>3</sup>/año. En la figura 4.7 se muestra le evolución de la carga hidráulica cero en un período de 33 años. Esta sobreexplotación ha causado la intrusión salina que, de acuerdo con CONAGUA (2018), afecta mayormente a los pozos ubicados en la zona norte y en menor medida en la zona oriental; también se menciona que la intrusión salina ha avanzado unos 12 km tierra adentro en la zona oriental y 7 km al occidente.

En general, el flujo del agua subterránea ocurre de suroeste a noreste, como lo muestra la figura 4.8, que es una dirección acorde a las características topográficas de la cuenca. Sin embargo, debido a la sobreexplotación del acuífero en la zona de San Juan de Los Planes, existe un cono de abatimiento en la zona centro y oriente del acuífero, que se puede notar también en la figura 4.8 con los niveles piezométricos de los pozos, que se encuentran por debajo del nivel del mar. Por otro lado, en la parte occidental, ocurre el movimiento de agua subterránea hacia la línea de costa (CONAGUA, 2003).

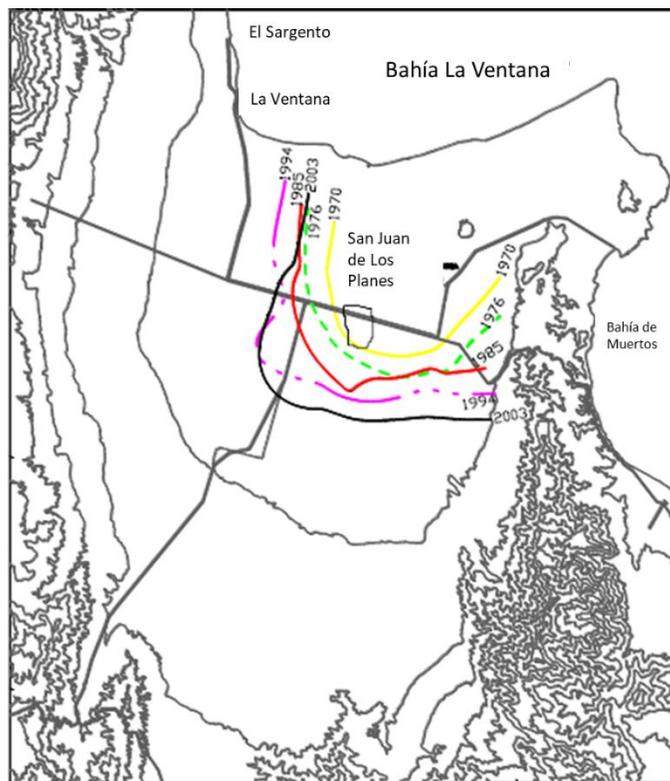


Figura 4.7 Evolución de la carga hidráulica cero en el agua subterránea para el periodo 1970-2003 (Modificado de CONAGUA, 2003).

De acuerdo con la distribución topográfica del relieve, se puede asumir que las zonas de recarga del acuífero se localizan en las sierras circundantes y en las zonas de abanicos aluviales (CONAGUA, 1997). Este estudio además señala que la ausencia de descargas superficiales del agua subterránea (como flujo base,

manantiales o humedales), sugiere que en condiciones normales, el flujo de agua subterránea descarga directamente en las inmediaciones de la línea de costa.

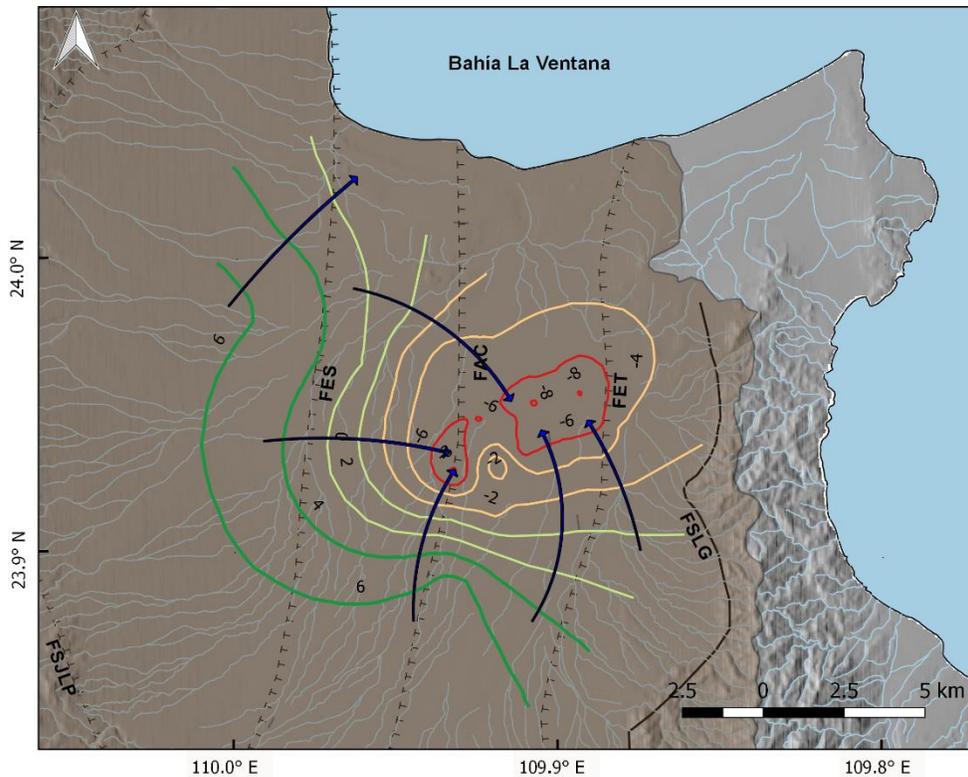


Figura 4.8 Elevación del nivel de agua en pozos y dirección de flujo de agua subterránea para el año 2003 (modificado de CONAGUA, 2003).

#### 4.4 Hidroquímica

La cuenca de San Juan de Los Planes Debido ha sido estudiada desde la década de 1970, debido a la actividad minera que se realizó principalmente a finales del siglo XVIII. En 2003 la CONAGUA realizó un estudio de la caracterización de la intrusión salina en el acuífero Los Planes, donde además se analizaron otros parámetros, como isótopos y el contenido de algunos metales (CONAGUA, 2003). En la tabla 4.1 se muestra un resumen de los resultados de dicho estudio.

Tabla 4.1 Parámetros fisicoquímicos en aguas del acuífero Los Planes (Elaborado a partir de datos de CONAGUA, 2003).

Parámetro	Unidad	Concentración		
		Mínimo	Máximo	Promedio
Parámetros fisicoquímicos				
Temp	°C	28.1	38.6	31.2
pH		6.7	8.8	7.5
Eh	mV	122.0	390.0	328.9
STD	mg/L	340.0	61,600.0	4,047.7
C.E.	mmhos/cm	483.0	88,000.0	5,777.8
O.D.	%	1.0	126.0	54.2
Iones mayoritarios				
HCO <sub>3</sub>	mg/L	100.0	406.7	194.8
Cl	mg/L	27.4	18,027.0	1,288.4
SO <sub>4</sub>	mg/L	22.0	3,249.6	358.4
N-NO <sub>3</sub>	mg/L	1.2	18.4	4.8
Na	mg/L	66.0	11,800.0	797.1
K	mg/L	2.3	486.7	29.7
Ca	mg/L	13.3	553.3	147.9
Mg	mg/L	4.9	1,306.7	112.7
Elementos potencialmente tóxicos				
Al	mg/L	0	1,906.0	77.4
As	mg/L	0.4	2,270.0	101.4
Cd	mg/L	0	5.6	0.5
Co	mg/L	0	25.1	1.3
Cr	mg/L	0	96.1	9.5
Cu	mg/L	0	188.7	12.5
Fe	mg/L	0	3,453.2	326.6
Mn	mg/L	0.3	248.2	26.4
Ni	mg/L	0	289.8	8.6
Pb	mg/L	0.1	14.1	0.9
V	mg/L	2.4	129.6	40.5
Zn	mg/L	0	3,939.7	147.3

Por otro lado, Briseño-Arellano (2014) propone la identificación de seis diferentes familias de agua distribuidas en dos cuerpos de agua subterránea, los cuales son influenciados por diferentes procesos: el agua subterránea de San Antonio y la de Los Planes.

En las aguas de San Antonio se encuentran altas concentraciones de sulfato, hierro y arsénico provenientes de la lixiviación de jales mineros que contienen arsenolita, arsenopirita y jarosita; mientras que las aguas de Los Planes se caracterizan por el efecto de la intrusión salina, que incrementa la fuerza iónica del agua, facilitando la disolución de minerales como la arsenopirita, dando lugar a altas concentraciones de hierro, arsénico y sulfato (Briseño-Arellano 2014). Además, estas aguas se caracterizan también por la presencia de hidrotermalismo, situación que potencia la disolución de los minerales.

En cuestión de iones mayoritarios, las aguas del acuífero Los Planes son clasificadas como cloruradas-sódicas (CONAGUA, 2003; Briseño-Arellano, 2014; Gutiérrez-Tirado, 2020). En la figura 4.9 se muestra un diagrama de Piper con los resultados del tipo de aguas que se presentan en el acuífero Los Planes, los cuales fueron obtenidos por Gutiérrez-Tirado (2020), de manera simultánea al presente estudio y analizando muestras de los mismos sitios de colecta.

Este tipo de agua (clorurada-sódicas) se debe a la intrusión salina que sucede en la zona, dada su colindancia con la bahía La Ventana, así como a la sobreexplotación del acuífero, que se presenta principalmente, debido a las actividades agrícolas que ahí se desarrollan.

En concordancia con el estudio de CONAGUA (2003), y de acuerdo a lo concluido por Briseño-Arellano (2014), se puede decir que las concentraciones de sulfato provienen de la oxidación de sulfuros relacionados a residuos mineros que se encuentran en la intemperie; las concentraciones de calcio y magnesio provienen de la disolución de minerales como la calcita y la dolomita, por su parte, el sodio y cloro provienen de la presencia de sedimentos marinos y a la intrusión salina.

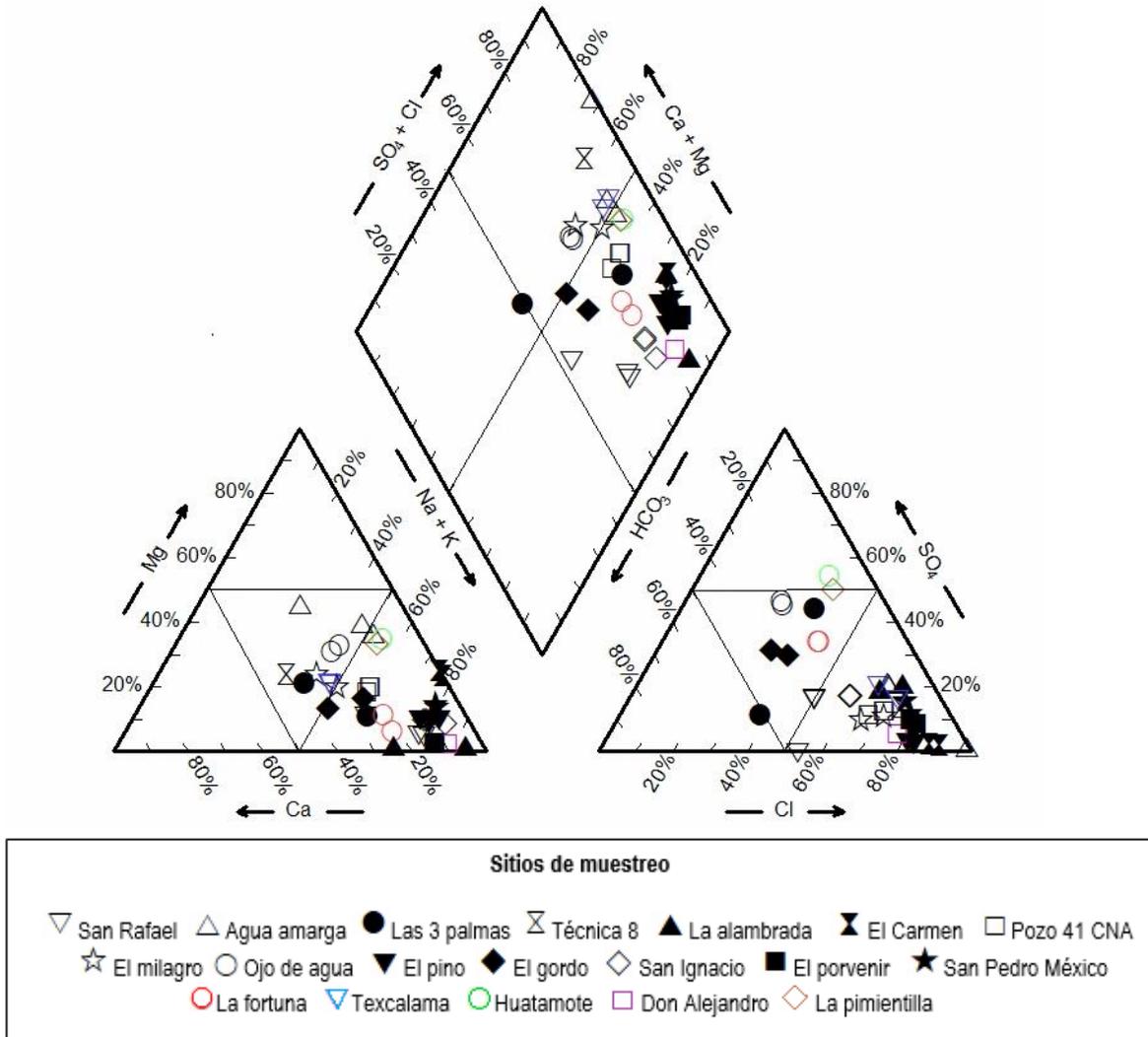


Figura 4.9 Diagrama de Piper para las aguas del acuífero Los Planes, tomado de Gutiérrez-Tirado (2020). Los símbolos representan los sitios de colecta en diferentes temporadas.

#### 4.5 Actividades antropogénicas

En la zona del acuífero Los Planes, las poblaciones más importantes son Los Planes, Juan Domínguez Cota, El Sargento, El Alambrado, en la planicie, y San Antonio colindante con la sierra; las que en conjunto presentan una población del orden de 4,100 habitantes (CONAGUA, 2018).

En la zona montañosa que rodea al acuífero, se ha desarrollado el distrito minero de San Antonio- El Triunfo desde finales del siglo XVIII, donde se extrajo oro principalmente (Carrillo-Chávez et al., 2000; Colín-Torres et al., 2014). En la actualidad, esta zona minera se explota solamente a nivel gambusino (SGM, 2018), sin embargo, los desechos mineros que han sido producidos durante más de 200 años representan un potencial riesgo de contaminación por metales de las aguas subterráneas de la zona y consecuentemente a la Bahía de La Ventana. Carrillo y Drever (1998a) estimaron que existen más de 800,000 toneladas de jales depositados en esta zona con un contenido promedio de 4 % de óxido de arsénico, y con base en un experimento de lixiviación, concluyeron que anualmente podrían estarse infiltrando entre 0.5 y 2 mg/l de As hacia las aguas subterráneas. Adicionalmente, se ha reconocido que las técnicas de extracción de minerales propician un incremento en las tasas erosivas de las zonas donde se lleva a cabo dicha actividad, ya sea la fragmentación de las rocas *per se* o por la concentración de residuos en las presas de jales, y su consecuente movilización.

Existe la intención de reactivar la actividad minera en esta zona a una escala mayor, por lo que, en el año 2011, se elaboró la Manifestación de Impacto Ambiental del proyecto minero San Antonio, en el cual, se reportan concentraciones de hasta 73,987 mg/kg de As y 490 mg/kg de Cd en muestras de suelo (Aguayo-Hurtado 2011). Dichos valores rebasan de manera significativa la NOM-147-SEMARNAT-SSA1-2004.

Los depósitos minerales del distrito minero San Antonio-El Triunfo son de origen hidrotermal, producto del emplazamiento de soluciones mineralizantes en zonas de fisuras (Ziegler 2014). Al respecto, se presentan flujos hidrotermales en la plataforma continental de la Bahía de La Ventana, lo que puede ser una ruta de transporte de los contaminantes continentales antes mencionados hacia el océano.

Por otro lado, en el municipio de La Paz existen cuatro zonas agrícolas importantes, el Valle de Los Planes, Todos Santos, El Carrizal y El Centenario, con una superficie total cosechada de 4,068.25 hectáreas, y una producción de 117,635.39 toneladas,

en el periodo de 2017-2018. Los principales cultivos del municipio son las hortalizas como el jitomate y chile, así como cultivos perennes como pastos y alfalfa (SEDESOL, 2012; CONAGUA 2019).

En el valle de Los Planes la agricultura se ha desarrollado por aproximadamente seis décadas y, actualmente, es la actividad económica predominante en la zona. Sus principales cultivos se dan en temporada de otoño-invierno, y son dominados por la producción de chile verde, tomate rojo, entre otras hortalizas, además de importantes cultivos perennes de pastos (SIAP, 2020).

Como es bien sabido, el uso de fertilizantes y plaguicidas en actividades agrícolas pueden alcanzar las aguas superficiales y/o subterráneas provocando, entre otros impactos, zonas de eutrofización provocadas por el exceso de N y P, acidificación del suelo y enriquecimiento de metales u otros elementos tóxicos (Gu 2014; Reddy 2015). En las tablas 4.2 y 4.3 se muestran algunos ejemplos de plaguicidas y fertilizantes utilizados en la zona.

Tabla 4.2 Información sobre plaguicidas utilizados en el valle SJP (Tomado de Gutiérrez-Tirado, 2020).

Nombre común	Nombre comercial	Tipo	Clasificación química
Setoxidim	Poast	Herbicida	Ciclohexadiona
Acefate	Unifate Ultra 97 DF	Insecticida	Organofosforado
Fomesafen	Flex Técnico	Herbicida	Nitrobenzamida

Tabla 4.3 Información sobre fertilizantes usados en el valle SJP (Tomado de Gutiérrez-Tirado, 2020).

<b>Nombre comercial</b>	<b>Composición</b>	<b>Cantidad</b>	<b>Unidades</b>
Triple 15	Fósforo	15	%
	Potasio	15	%
	Nitrógeno	15	%
	Cobre	230 a 300	ppm
	Hierro	975 a 1000	ppm
	Magnesio	300 a 320	ppm
	Zinc	700 a 710	ppm
	Boro	140 a 150	ppm
Urea	Nitrógeno	46	%
Triple17	Fósforo	17	%
	Potasio	17	%
	Nitrógeno	17	%
	Cobre	270 a 300	ppm
	Hierro	975 a 1000	ppm
	Magnesio	150 a 155	ppm
	Zinc	360 a 370	ppm
	Boro	140 a 150	ppm

## 5. HIPÓTESIS

1. Debido a que desde el siglo XVIII ha existido la actividad minera en el área montañosa aledaña al valle de SJP, principalmente enfocada a la extracción de oro, se espera que exista un enriquecimiento en las concentraciones de elementos potencialmente tóxicos como As y Cd, los cuales son movilizados mediante procesos de infiltración durante la recarga del acuífero Los Planes y escurrimientos de agua superficiales, así como erosión de los sedimentos hacia el valle agrícola, llegando posteriormente a la bahía La Ventana.
2. Considerando que la agricultura es la principal actividad que se desarrolla en el valle de SJP, conllevando al uso de agroquímicos con contenidos de N y P, y potencialmente de As y Cd, se espera encontrar un enriquecimiento de dichos elementos, tanto en los suelos agrícolas, como en las aguas subterráneas y, consecuentemente en sedimentos y agua de la bahía La Ventana.
3. Tomando en cuenta que la minería es ampliamente reconocida por su aporte de metales y metaloides hacia el ambiente, se espera que esta sea la principal fuente de contaminación por As y Cd en la zona de estudio. Por otra parte, se espera que la actividad agrícola predomine en cuanto al aporte de N y P, debido al uso de fertilizantes con contenidos altos de estos elementos.
4. Dado que existe una conexión entre el agua subterránea del acuífero costero “Los Planes” y las aguas de la bahía “La Ventana”, zona costera adyacente; se observan elevadas concentraciones de As, Cd, N y P en el agua marina y sedimentos de la bahía.
5. Debido a la toxicidad de As y Cd, su presencia en los diferentes compartimentos ambientales (suelo, agua subterránea del valle de San Juan de Los Planes y en sedimento y agua marina de la bahía La Ventana) representa un peligro para población y biota que habita en la zona.

## **6. OBJETIVOS**

### **6.1 Objetivo general**

Determinar el estado de contaminación por EPTs y nutrientes en los diferentes compartimentos ambientales del valle agrícola de San Juan de Los Planes, B.C.S, México, comprender los mecanismos de dispersión y transporte y evaluar riesgos ambientales y de salud inherentes.

### **6.2 Objetivos específicos**

- Determinar la concentración total de As y Cd en sedimentos asociados a la zona de descarga en la bahía La Ventana y en suelos asociados al acuífero.
- Determinar la concentración de As y Cd, en la fracción disuelta y total, además de la concentración disuelta de N y P, en muestras de agua del acuífero de San Juan de Los Planes y en agua marina de la bahía La Ventana.
- Analizar los resultados obtenidos en relación con otros parámetros fisicoquímicos importantes como la conductividad eléctrica, salinidad, temperatura, pH, distribución del tamaño de partículas del sedimento, materia orgánica y carbonatos en sedimento y distintas temporadas climáticas.
- Utilizar diversos índices geoquímicos, para establecer el grado de contaminación en la zona por As y Cd.
- Emplear diversos índices ecotoxicológicos y de riesgos a la salud (carcinogénicos y no carcinogénicos) para los habitantes de la zona.
- Comparar las concentraciones de nutrientes con la normatividad existente, además de calcular la relación de Redfield.
- Integrar la información de los diferentes compartimentos ambientales mediante un modelo conceptual de transporte.

## **7. METODOLOGÍA**

### **7.1 Muestreo**

Los muestreos se llevaron a cabo en abril y octubre de 2016, y febrero de 2017, meses que representan las diferentes épocas climáticas (seco, lluvioso-cálido y lluvioso-frío) de la región, respectivamente.

En el valle de San Juan de Los Planes se tomaron muestras de agua subterránea en 24 pozos de campos agrícolas, 2 pozos artesianos, y 2 muestras en pozos localizados en la sierra, como datos de referencia (para cada temporada). Además, con ayuda de un cucharón de madera, se tomaron muestras del suelo circundante a los pozos (Figura 7.1), para las cuales se colectaron los 5 cm superficiales del sitio; las muestras se mantuvieron en frío hasta llegar al laboratorio para ser congeladas. Para el agua subterránea se empleó un muestreador bailer para pozos artesianos o se tomó la muestra directamente de la bomba del pozo, dejando que el flujo de agua circulara por al menos media hora antes de tomar la muestra.

Además, se recolectaron sedimentos de 9 arroyos (Figura 7.2), todos secos al momento de muestreo, con ayuda de un cucharón de madera, se almacenaron en bolsas de plástico de cierre hermético y fueron congelados hasta su análisis.

En la bahía La Ventana (vecina al valle de SJP) se definieron 25 sitios de muestreo, que se eligieron dependiendo de dónde se identificó una descarga de agua hidrotermal (con previa medición de temperatura y salinidad; sitio llamado DSAS), y en donde se sospechaba que podía haber otras descargas; además, también se seleccionaron zonas donde se apreciaba el cauce de escorrentías superficiales que daban a la bahía (figura 7.3). Dicho sitio, DSAS, se ha incluido tanto en los mapas y cálculos de las matrices de agua subterránea como en los de agua marina, debido a las características de mezcla de estos dos tipos de agua que existen en este sitio.

En cada sitio se tomaron muestras de agua de fondo, con una botella Niskin horizontal, se almacenaron en botellas de polipropileno y se mantuvieron en

hieleras, para conservar una temperatura baja, hasta llegar al laboratorio para los análisis posteriores.

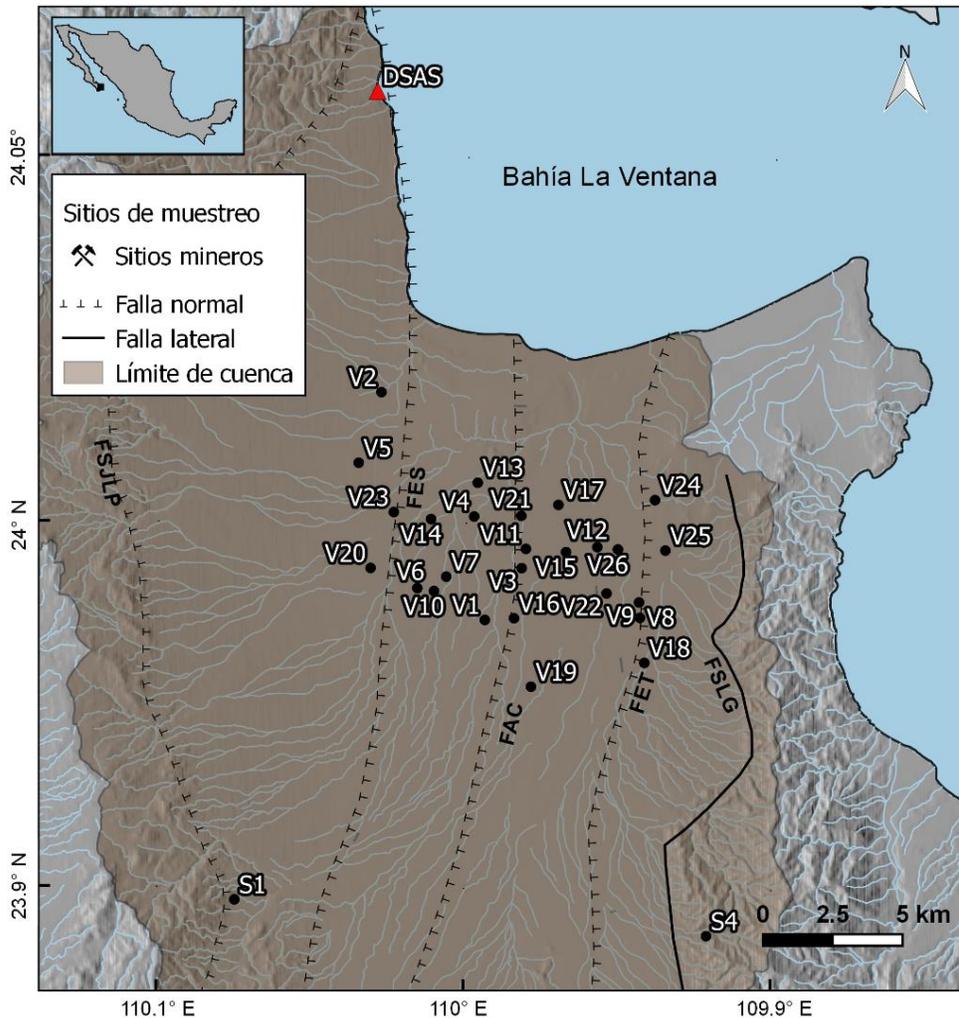


Figura 7.1 Mapa de sitios de muestreo de aguas subterráneas y suelos agrícolas. La letra V representa una muestra de suelo o agua subterránea proveniente del valle de SJP. La letra S representa los sitios de referencia tomados en la zona alta de la sierra. DSAS = descarga submarina de agua subterránea.

Además, se cuenta con una muestra de agua en la zona intermareal de la playa Agua Caliente, en el poblado de El Sargento. Esta muestra se presenta como una

descarga submarina de agua subterránea hidrotermal (DSAS) que sucede en esa zona, por lo que, en lo adelante, se incluirá en los mapas y cálculos de las matrices tanto de agua subterránea como de agua marina, debido a que presenta características de ambos tipos de agua.

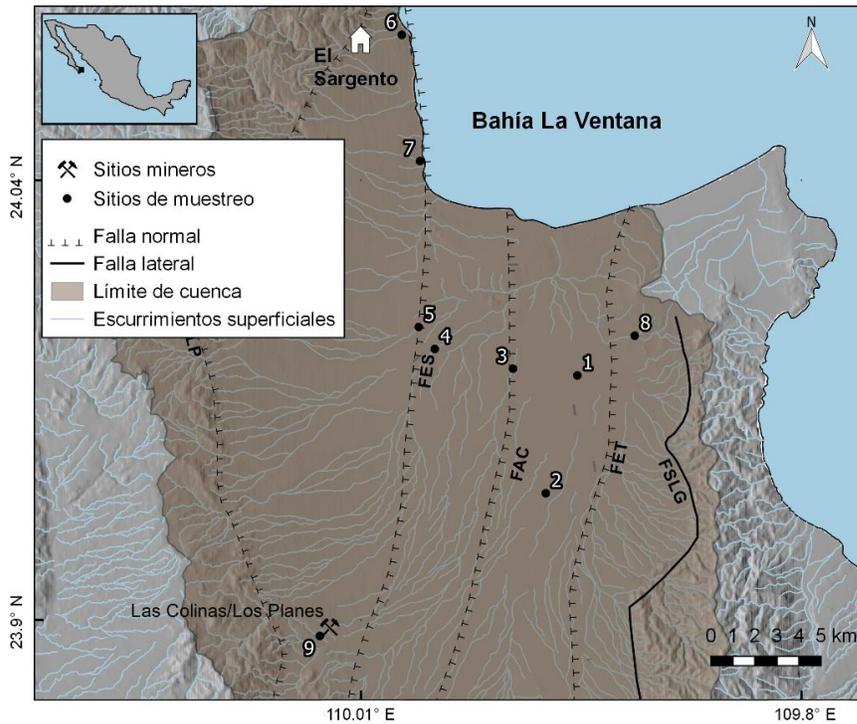


Figura 7.2 Mapa de sitios de muestreo de sedimento de arroyos.

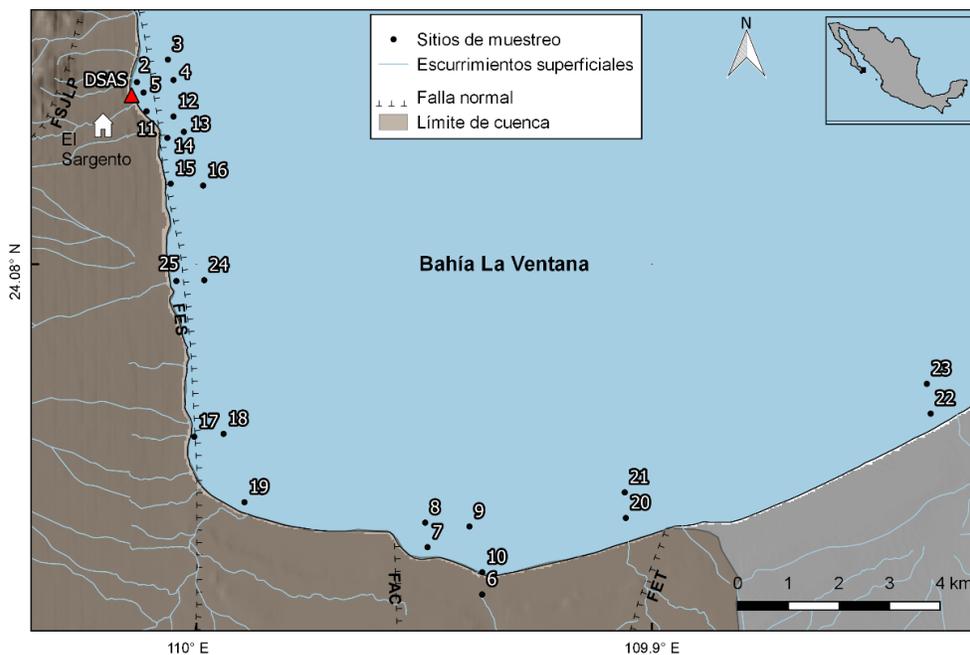


Figura 7.3 Mapa de sitios de muestreo de agua de fondo y sedimento marino.

Se recolectaron muestras de sedimento superficial utilizando una draga Van Veen, tomando de la parte central de la draga para evitar contaminación de las paredes y teniendo cuidado de recolectar los 2 cm superficiales.

Las muestras de agua (marina y subterránea) destinadas para el análisis de EPTs fueron recolectadas en botellas de 60 ml y las de nutrientes en botellas de 120 ml; dos por cada sitio, una sin filtrar y la otra filtrada en campo con filtros de fibra de vidrio Whatman GF/F de 47 mm de diámetro, esto para determinar el nitrógeno inorgánico disuelto (amonio, nitritos y nitratos).

Al momento del muestreo, se registró la temperatura, pH, conductividad eléctrica, potencial de oxidación-reducción y la concentración de oxígeno disuelto en cada sitio, empleando una sonda YSI 6600 V2-2, equipada con un sistema de visualización.

Las botellas de polipropileno que se usaron para tomar las muestras de agua fueron lavadas durante 12 horas con HCl 6M y HNO<sub>3</sub> 6M, con aplicación de calor en ambos casos (60°C). El material restante usado para el muestreo fue lavado con HCl 2M y HNO<sub>3</sub> 2M como lo sugieren Moody y Lindstrom (1977); el material usado para las muestras destinadas a nutrientes, solo se lavan en HCl 2M durante 2 días.

## **7.2 Análisis de muestras**

### **Distribución de tamaño de grano**

Los sedimentos superficiales y suelos fueron analizados con respecto al tamaño usando el método de Folk (1974). Los sedimentos se trataron con peróxido de hidrógeno al 30% v/v para eliminar la materia orgánica. Se tamizaron en una malla de 63 µm (4ø; malla 230) para separar los componentes gruesos (gravas y arenas) de los finos (limos y arcillas) usando un litro de agua destilada. Las arenas se pasaron del tamiz a crisoles de peso conocido, se secaron y pesaron nuevamente para obtener la abundancia relativa de arenas.

El análisis de tamaño de partícula de limos y arcillas por pipeteo se basa en la velocidad de sedimentación de las partículas, usualmente calculado con base en la ley de Stokes (Carver 1971; Folk, 1974). La muestra de sedimento, libre de arenas, se puso en suspensión con agua MilliQ y se llevó a volumen en una probeta de 1 L, se agregaron 0.6 g de hexametáfosfato de sodio como dispersante para evitar la floculación de las arcillas. La mezcla se agitó y se recolectaron dos sub-muestras de 20 ml de la solución, la primera se tomó a una profundidad de 20 cm, 20 segundos después de la agitación (fracción limo-arcillosa), mientras que la segunda alícuota se tomó 3 horas y 45 minutos más tarde a una profundidad de 5 cm (fracción arcillosa); las alícuotas se pasaron a crisoles de peso conocido para secarse a 40°C y posteriormente pesarse. La diferencia de peso entre la muestra de la fracción limo-arcillosa y la fracción arcillosa, permite estimar el peso de los limos y calcular el porcentaje de limos y arcillas.

### **Determinación de carbono inorgánico**

Para la determinación del contenido de carbono inorgánico se usó un método colorimétrico, mediante la titulación del exceso de HCl 1 N con NaOH 0.5 N (Rauret et al., 1988). Las muestras se trataron con HCl para disolver los carbonatos presentes en la muestra y se centrifugaron durante 10 minutos; el sobrenadante se separó en un matraz Erlenmeyer de 250 ml y se agregaron 3 gotas de fenolftaleína como indicador. El exceso de HCl se valoró con NaOH hasta alcanzar el punto de equilibrio (vira a color rosa).

### **Determinación de carbono orgánico**

El contenido de carbono orgánico se obtuvo mediante el método descrito por Walkley (1947). Se agregaron 10 ml de  $K_2CrO_7$  1 N, 20 ml  $H_2SO_4$  concentrado, se agitó suavemente y rotando por 1 minuto, posteriormente se calentó a 140°C por 30 minutos. La solución se dejó enfriar, se diluyó con 200 ml de agua MilliQ, y se agregaron 10 ml de  $H_3PO_4$ , 0.2 g de NaF y 15 gotas de difenilamina. Finalmente se tituló con una solución de sulfato ferroso amoniacal  $Fe (NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  0.5 N,

anotando el volumen gastado. El porcentaje de carbono orgánico se obtiene por la interpolación del volumen gastado empleando una curva de concentración conocida de carbono preparada a partir de una solución patrón de dextrosa.

### **Determinación de pH**

El análisis del potencial de hidrogeno (pH) en los suelos y sedimentos se realizó de acuerdo con la NOM-021-RECNAT-2000. El procedimiento consiste en hacer una suspensión con una mezcla 1:2 de suelo y agua (5 g de suelo y 10 ml de agua), el pH se mide en el sobrenadante de la suspensión. La mezcla se agitó manualmente con una varilla de vidrio por intervalos de 5 minutos durante 30 minutos. Posteriormente se dejaron reposar las muestras durante 15 minutos y se midió el pH con un potenciómetro previamente calibrado.

### **Digestión ácida de sedimento y suelo**

Para realizar la digestión ácida de los sedimentos y suelo se utilizó una mezcla de ácidos conocida como agua regia invertida, compuesta por HCl:HNO<sub>3</sub> (1:3). Esta mezcla forma cloruro de nitrosilo, un compuesto corrosivo muy fuerte que ataca a los minerales de estas matrices. Se pusieron 0.5 g de muestra en un tubo para digestión de teflón, se agregaron 10 ml de agua regia invertida y se hizo una predigestión durante 12 horas (sin calor); posteriormente se calentaron a 120°C por 8 horas en una plancha. El digerido se centrifugó para separar cualquier residuo fino que pudiera afectar en los análisis, se separó y aforó a 50 ml con agua ultrapura (milli-Q).

### **Fraccionamiento geoquímico**

Se realizó un fraccionamiento geoquímico en las muestras de suelo y sedimentos para poder determinar las concentraciones de As, Cd y Fe en las diferentes fases que componen a dichas matrices.

Existen varias técnicas de extracción secuencial, en este caso se utilizó un método específico para As desarrollado por el Centro de Investigaciones Energéticas Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT), descrito por Larios et al. (2012) (Tabla 7.1). Este método se basa en las formas químicas típicas del arsénico, que generalmente se encuentra formando aniones como arsenitos o arseniatos.

Se pesaron 0.5 g de la muestra seca y molida en un vial de centrífuga de 50 ml y se procedió con el paso 1 (Tabla 7.1). Al final de cada etapa de extracción, la muestra se centrifugó (3000 rpm durante 15 min); el sobrenadante es tomado como la fracción 1 (F1). Al sólido precipitado se le hizo un lavado para retirar el posible remanente del reactivo utilizado, esto se hizo agregando 5 ml de agua milliQ, agitando con ayuda de un vortex y centrifugando nuevamente. De esta manera ya se puede agregar el siguiente reactivo (paso 2) para la obtención de la F2. Estos pasos se hacen para cada fracción. La fracción residual se hace, al igual que la digestión ácida fuerte, en tubos de digestión de teflón.

Tabla 7.1. Proceso de extracción CIEMAT para el fraccionamiento geoquímico de As (Larios et al. 2012).

Paso	Fracción	Reactivos y condiciones
1	F1. Arsénico soluble	30 ml H <sub>2</sub> O, 24 h
2	F2. Adsorbido en la superficie mineral (carbonatos)	40 ml 0.5 mol l <sup>-1</sup> Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> (pH 8), 8 h
3	F3. Asociado con oxihidróxidos de Al	30 ml 0.5 mol l <sup>-1</sup> NH <sub>4</sub> F (pH 8.2), 15 h
4	F4. Asociado a materia orgánica	10 ml 0.1 mol l <sup>-1</sup> Na <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , 16 h
5	F5. Incorporado a oxihidróxidos de Fe amorfos	20 ml 0.2 mol l <sup>-1</sup> oxalato de amonio-ácido oxálico (pH 3), a oscuras, 2h+2 h
6	F6. Asociado con hidróxido de Fe cristalizado	40 ml solución CBA (0.2 mol L <sup>-1</sup> citrato de sodio + 0.6 mol l <sup>-1</sup> bicarbonato de sodio + 0.4 mol l <sup>-1</sup> ácido ascórbico (pH 8)), 21 h
7	FR. Coprecipitado con minerales refractarios	Digestión ácida 2.5 ml HCl + 7.5 ml HNO <sub>3</sub> + 6 ml HF

Después de cada una de las etapas, las muestras se centrifugaron (3000 rpm durante 10 minutos) para evitar la presencia de material particulado que pudiera intervenir en los análisis químicos posteriores.

### **Pre tratamiento de muestras de agua**

Una vez en el laboratorio, las muestras destinadas para análisis de EPTs fueron filtradas con filtros de nitrocelulosa de 0.45  $\mu\text{m}$  y acidificadas con 100  $\mu\text{l}$  de  $\text{HNO}_3$  ultrapuro por cada 50 ml de muestra, esto para obtener la parte disuelta y particulada de las mismas. Por último, fueron congeladas hasta su análisis en el ICP-MS.

### **Digestión de filtros**

Los filtros que contenían el material particulado de las muestras de aguas (subterráneas y marinas) fueron digeridos para poder obtener las concentraciones asociadas al material particulado. La técnica consiste en colocar los filtros, previamente secos y pesados, en tubos de teflón para digestión y agregar una mezcla de ácidos, 3 ml  $\text{HNO}_3$  + 1.5 ml  $\text{HCl}$  + 1.5 ml  $\text{HF}$  (Bounouira et al. 2013). Se calentaron durante 5 min a 130°C, se aumentó la temperatura a 180°C y se calentó por 35 min, finalmente la temperatura se baja a 150°C y se llevó a casi sequedad. Se agregaron 1.5 ml de  $\text{HNO}_3$  y se evaporó, esto se hizo 2 veces. Al final, la muestra se recuperó agregando 1 ml de  $\text{HNO}_3$  y aforando a 10 ml con agua milliQ.

### **Análisis de EPTs en suelo y sedimento**

Los análisis de As y Cd, en muestras de suelo y sedimento de arroyos, se hicieron en un espectrómetro de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS, Thermo ELEMENT 2 High Resolution), aplicando una dilución 1:10 a la muestra (digestión ácida). Por otra parte, la concentración de Fe en estas muestras fue determinada mediante espectrometría de absorción atómica (EAA, Varian Spectraa 220), en modo flama, usando una dilución 1:20.

Las muestras de sedimento marino se analizaron en el ICP-MS para determinar las concentraciones de As; las concentraciones de Cd y Fe se determinaron con ayuda del EAA. Se usaron diluciones 1:15 de las digestiones. En la sección 7.12 se especifican los materiales de referencia usados para estos análisis.

Finalmente, los análisis de Cd y Fe en las muestras del fraccionamiento geoquímico (suelos y sedimentos) se hicieron con EAA en modo horno de grafito, por otro lado, el As (en este tipo de muestras) se analizó con espectrometría de fluorescencia atómica (EFA; PS Analytical Millenium Excalibur); se prefirieron estas técnicas debido a que los reactivos usados para la extracción secuencial provocaban interferencias en los análisis con el ICP-MS.

### **Análisis de EPTs en aguas**

Las aguas subterráneas y marinas fueron analizadas en el ICP-MS. La concentración de EPTs disueltos se midió directamente en la muestras, es decir, sin ninguna dilución. La muestra solo se encontraba acidificada como se describió en la sección 7.1.

En el agua proveniente de la bahía se realizó un procedimiento de pre-concentración, usando un instrumento accesorio del ICP-MS, el SC-DX seaFAST S2. Mediante este procedimiento es posible eliminar las sales contenidas en la muestra para evitar interferencias durante el análisis y también poderla concentrar, pasando de 10 ml iniciales a 1 ml final. Las muestras tratadas con seaFAST fueron usadas para analizar las concentraciones de Cd y Fe. Por otra parte, el As en agua de mar fue analizado usando un espectrómetro de fluorescencia atómica (EFA, PSAnalytical Millenium Excalibur). Para analizar estas muestras no es necesario el procedimiento de pre-concentración, la muestra ingresa en su forma regular.

Para ambos tipos de agua se analizó también la concentración de EPTs en la fase particulada. Para esto, se analizaron en el ICP-MS las digestiones de los filtros, descritas en la sección 7.8.

### **Determinación de nitritos**

Los nitritos se analizaron con el método colorimétrico descrito por Strickland y Parsons (1972), en el cual el nitrito presente en la muestra de agua se hace reaccionar con sulfanilamida en un medio ácido, el compuesto diazo que se forma reacciona con N-1 naftiletilendiamina (NED), y éste produce una coloración rosa debido al compuesto azoico. Una vez producida la coloración se lee la absorbancia de la muestra a una longitud de onda de 543 nm.

### **Determinación de nitritos + nitratos**

La determinación semi-automatizada para el nitrito y nitrato está basado en el método de reducción de cadmio; a la muestra se le agregó un buffer de cloruro de amonio para llevarlo a un pH de 8.2 y este se pasó a través de una columna con cadmio-cobre para reducirlo de nitrato a nitrito. El nitrito (originalmente presente además del nitrato reducido) es determinado por la diazociación con sulfanilamida y mezclado con N-(1-naftil) etilendiamina que forma un colorante azo de color púrpura rojizo que es medido a una longitud de onda de 540 nm (Strickland y Parsons, 1972).

### **Nitrógeno amoniacal**

El procedimiento semi-automatizado para la determinación del nitrógeno amoniacal total (TAN), está basado en la modificación de la reacción de Berthelot; el amonio es clorado para sintetizar monocloramina el cual reacciona con el fenol. Después de la oxidación se forma un complejo de color azul. La reacción es catalizada por nitroprusiato e hipoclorito de sodio que es usado para la donación del clorito. La absorción de este complejo es medida a una longitud de onda de 630 nm (Strickland y Parsons, 1972).

## **Ortofosfatos**

La determinación de ortofosfatos se hizo mediante el método de Murphy y Riley (1962). Este método se basa en la reacción de los iones ortofosfato con el molibdato de amonio para formar el molibdofosfato de amonio. Cuando este es reducido de forma controlada, agregando ácido ascórbico, el complejo se convierte en azul de molibdeno; esta reducción, a su vez, es catalizada por tartrato de amonio. Finalmente, la coloración azul se analiza en un espectrofotómetro para determinar la absorbancia y finalmente la concentración de ortofosfatos.

### **7.3 Identificación de descargas submarinas de aguas subterráneas (DSAS)**

De acuerdo con información preexistente por parte de los lugareños, acerca de la presencia de agua hidrotermal en la playa, se procedió a caracterizar esta descarga en términos de temperatura y salinidad. Para esto, con ayuda de un cavador, se hizo un pozo de aproximadamente 40 cm de profundidad en la playa (zona intermareal) conocida como “Agua Caliente”, al norte de la Bahía La Ventana y se midieron la temperatura y salinidad, en el agua que brotaba de este pozo.

Además se empleó la actividad del  $^{222}\text{Rn}$  como un indicador, debido a que dicho isótopo presenta actividades significativamente más altas que en aguas superficiales, como las de la bahía.

Se midió la actividad del  $^{222}\text{Rn}$  tanto en el pozo de la playa “Agua Caliente”, como en un pozo ubicado en el interior del valle (sitio V23, La Alambrada). En este último sitio se observó el registro de mayor temperatura de las aguas subterráneas en el valle, y se presume que finalmente, siguiendo el plano de la falla El Sargento (FES), descarga hacia la bahía, en la playa de “Agua Caliente” (sitio DSAS).

Para hacer las mediciones de la actividad del  $^{222}\text{Rn}$  se utilizó un detector de radón DURRIDGE RAD 7, el cual mide la actividad del isótopo en el aire, por lo que, además se utilizó un accesorio llamado RAD AQUA, que permite el monitoreo continuo de la actividad del Rn en el agua bombeada desde los pozos. Este

accesorio consta de una cámara de atomización, denominada intercambiador, donde la actividad del Rn en el agua y en el aire se equilibra, para su monitoreo por el RAD 7.

Para entender mejor la DSAS, se comparó el comportamiento de la actividad del  $^{222}\text{Rn}$  en la zona intermareal de “Agua Caliente” con el comportamiento de las mareas a través de la medición de la presión, la cual se midió utilizando un HOBO Data Logger U20-001-01, el cual se fijó al fondo de la columna de agua con ayuda de un peso. Las mediciones (en KPa) se realizaron automáticamente cada 5 minutos, durante 23 horas; se inició el día 27 de junio de 2017 desde las 12:35 pm hasta las 11:45 am del 28 de junio de 2017.

#### **7.4 Índices geoquímicos, ecotoxicológicos y de riesgo a la salud**

Con el fin de definir si existe contaminación en la zona del valle agrícola y saber si las concentraciones de EPTs pueden dañar al ambiente y/o a la salud humana, se utilizaron diversos índices geoquímicos, ecotoxicológicos y de riesgo a la salud. Estos índices son descritos a continuación, junto con sus respectivas ecuaciones; además sus clasificaciones se muestran en las tablas 7.2 (índices geoquímicos), 7.3 (índices ecotoxicológicos y de salud) y 7.4 (hidroquímicos), indicando a que matriz se aplican. En dichas tablas, también se indica cuando los índices son empleados para evaluar: (1) un solo sitio de muestreo o toda la región de estudio, o (2) para evaluar solo uno de los elementos analizados o todo el conjunto de ellos. Además de estos índices, se hizo una comparación de resultados promedio con valores guía internacionales y normas oficiales mexicanas.

#### **Índices geoquímicos, usados en suelos, sedimentos de arroyos y marinos**

Se emplearon cinco índices geoquímicos que evalúan la contaminación desde diversas perspectivas, proporcionando información de la contaminación por cada sitio o por la región completa, además de considerar el efecto de cada metal por separado y el efecto aditivo. Estos índices han sido utilizados ampliamente en

estudios realizados a nivel mundial y en regiones con una alta variedad de actividades antropogénicas y características sedimentológicas o edafológicas.

- El factor de enriquecimiento (FE; Ec. 7.1) es uno de los indicadores más comúnmente utilizados para conocer el exceso de los elementos respecto a su concentración natural en la corteza terrestre, y usando un elemento con comportamiento conservativo, como Al o Fe (Jaffar et al. 2017; Alvarado-Zambrano y Green-Ruiz 2019). En este caso, se utilizó el Fe como elemento conservativo, con una concentración de 3.6 %, tomado de Martin y Meybeck (1979). Las concentraciones naturales de referencia de los EPTs (para todos los índices geoquímicos) se obtuvieron calculando un promedio de 6 sitios reportados en las cartas geoquímicas publicadas por el Servicio Geológico Mexicano (1999, 2002) (figura 7.4). La carta geoquímica de Cd pertenece a la zona de La Paz, ya que este elemento no está disponible para la zona de SJP, como en el caso del As. Se decidió hacerlo de esta manera debido a que la zona de estudio es naturalmente rica en As y Cd, por lo que tomar datos de referencia de otros estudios, resultaría en niveles de contaminación sobrevalorados. La concentración base de Cd fue 0.49 mg/kg (SGM, 1999) y de As 3.2 mg/kg (SGM, 2002). La ecuación para el cálculo de FE es:

$$FE = \frac{\left(\frac{EPT}{Fe}\right)_m}{\left(\frac{EPT}{Fe}\right)_r} \quad (\text{Ec. 7.1})$$

Donde  $(EPT/Fe)_m$ : concentración del EPT y del hierro en la muestra,  
 $(EPT/Fe)_r$ : concentración de referencia del EPT y del hierro.

- Para conocer el grado de contaminación en los suelos y sedimentos, también se ha utilizado ampliamente el Índice de geoacumulación (Igeo; Ec. 7.2), propuesto por Müller (1969). A diferencia del factor de enriquecimiento, este no utiliza un elemento normalizador, sino que se basa en la concentración del EPT en la muestra y en el valor de referencia regional.

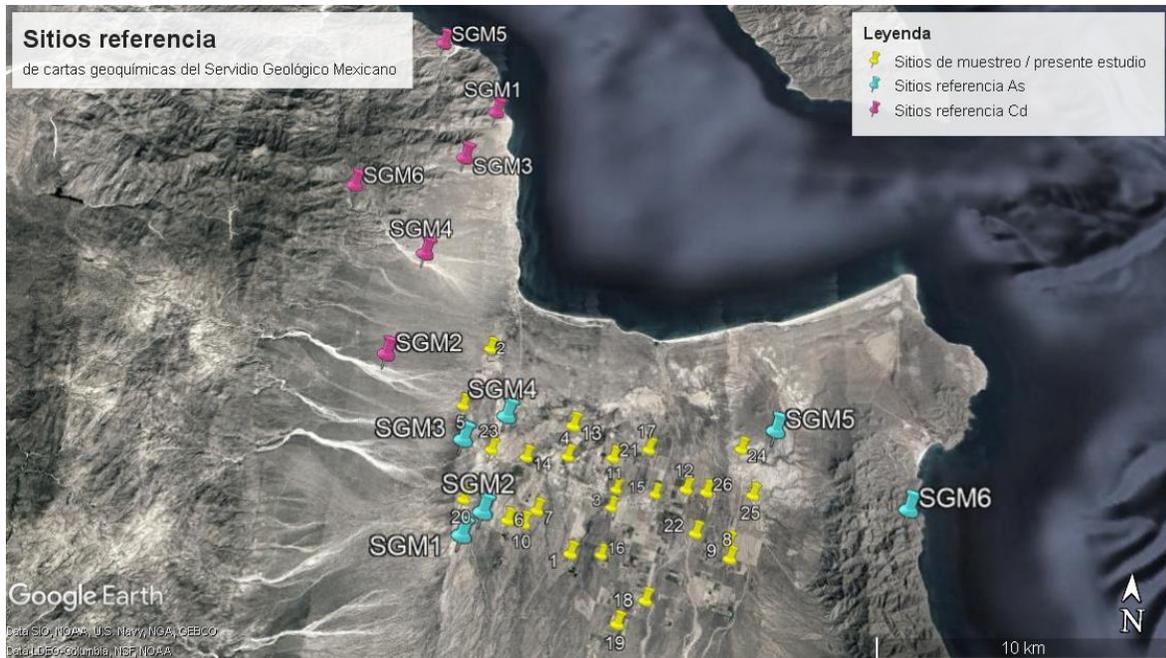


Figura 7.4 Sitios de referencia para obtener las concentraciones naturales de As y Cd en la zona. Las marcas azules y rosas representan los datos de referencia en las cartas geoquímicas, y las marcas amarillas son los sitios de muestreo de este estudio.

$$I_{geo} = \log_2 ([EPT]_m / 1.5[EPT]_r) \quad (\text{Ec. 7.2})$$

Donde  $[EPT]_m$ : concentración del EPT en la muestra,  
 $[EPT]_r$ : concentración de referencia del EPT.

- El factor de contaminación ( $C_f$ ; Ec. 7.3) fue propuesto por Hakanson (1980) y, a diferencia de los índices anteriores, evalúa la contaminación de toda la zona de estudio para un solo elemento.

$$C_f = \text{Promedio}([EPT]_m / [EPT]_r) \quad (\text{Ec. 7.3})$$

Donde  $[EPT]_m$ : concentración de EPT en las muestras,  
 $[EPT]_r$ : concentración de referencia del EPT.

Tabla 7.2 Índices geoquímicos para evaluar las condiciones de contaminación de suelos y sedimentos

ÍNDICE	CLASIFICACIÓN	MATRIZ	SITIO / REGIONAL	METAL / POLIMETAL	REFERENCIA
Factor de Enriquecimiento	FE < 1 indica no enriquecimiento; <3 bajo; 3-5 moderado; 5-10 moderadamente severo; 10-25 severo; 25-50 muy severo; y >50 es extremadamente severo.	-Sedimento -Suelo	Sitio	Metal	Buat-Ménard y Chesselet (1979)
Índice de geoacumulación	Igeo < 0 no contaminado; 0-1 no contaminado a moderadamente contaminado; 1-2 moderadamente contaminado; 2-3 moderadamente a fuertemente contaminado; 3-4 fuertemente contaminado; 4-5 fuertemente a muy fuertemente contaminado; >5 muy fuertemente contaminado.	-Sedimento -Suelo	Sitio	Metal	Müller (1969)
Factor de contaminación	Cf < 1 baja contaminación; 1-3 moderada contaminación; 3-6 considerable contaminación; Cf > 6 contaminación muy fuerte.	-Sedimento -Suelo	Regional	Metal	Hakanson (1980)
Grado de contaminación modificado	mCD < 1.5 grado de contaminación nulo a muy bajo; 1.5-2 bajo grado; 2-4 grado moderado; 4-8 grado alto; 8-16 grado muy alto; 16-32 grado extremadamente alto; mCD > 32 grado de contaminación ultra alto.	-Sedimento -Suelo	Regional	Polimetal	Abraham y Parker (2008)
Índice de carga de contaminación	PLI = 0 concentración background; 0 -1 no contaminado; 1-2 no contaminado a moderadamente; 2-3 moderadamente contaminado 3-4 moderadamente a fuertemente contaminado; 4-5 fuertemente contaminado; PLI > 5 muy fuertemente contaminado.	-Sedimento -Suelo	Sitio	Polimetal	Tomlinson et al. (1980)

- El grado de contaminación modificado (mCD; Ec. 7.4) es una modificación al grado de contaminación (CD) propuesto por Hakanson (1980). Abraham y Parker (2008) propusieron dividir el grado de contaminación entre el número de elementos considerados en el estudio (n). Este promedio evalúa también la contaminación de manera regional y multielemental.

$$mCD = \frac{CD}{n} = \frac{(\text{Sum Cf})}{n} \quad (\text{Ec. 7.4})$$

- A diferencia de los índices anteriormente mencionados, el índice de carga de contaminación (PLI; Ec. 7.5) es el único que sirve para definir la contaminación de cada sitio tomando en cuenta todos los elementos analizados en los suelos y sedimentos de arroyo y marinos, usando los índices de contaminación de cada EPT (Ec. 7.6).

$$PLI = \sqrt[n]{PI_1 \times PI_2 \times PI_3 \dots PI_n} \quad (\text{Ec. 7.5})$$

$$PI = [EPT]_m / [EPT]_r \quad (\text{Ec. 7.6})$$

Donde PI: índice de contaminación,  
 n: número de elementos analizados,  
 [EPT]<sub>m</sub>: concentración de EPT en la muestra,  
 [EPT]<sub>r</sub>: concentración base del EPT.

### **Índices ecotoxicológicos usados en suelos, sedimentos de arroyos y marinos**

- ✓ El factor potencial de riesgo ecológico (Er; Ec. 7.7) fue propuesto por Hakanson (1980), con la intención de evaluar los riesgos tóxicos de los elementos en la biota que está en contacto con estos (tabla 7.4). La ecuación toma en cuenta la toxicidad específica para cada elemento, definida por Hakanson.

$$Er = Tr \times PI \quad (\text{Ec. 7.7})$$

Donde Tr: respuesta tóxica al elemento (10 para arsénico y 30 para cadmio)

PI: índice de contaminación (Ec. 7.6).

✓ El índice potencial de riesgo ecológico (Rlec; Ec. 7.8) es la suma de todos los valores de Er, definiendo el riesgo potencial de la biota a la exposición del conjunto de elementos estudiados.

$$R_{lec} = \text{Sum}(E_r) \quad (\text{Ec. 7.8})$$

Donde Er: factor potencial de riesgo ecológico (Ec. 7.7).

### **Índices de riesgo a la salud, usados en suelos y sedimentos de arroyos**

▪ El índice de riesgo carcinogénico (RI; Ec. 7.8), propuesto por la USEPA (1989a), evalúa el riesgo de la población de desarrollar cáncer. Este se enfoca en la toxicidad de cada elemento y se calcula por sitio de muestreo; la toxicidad del elemento es especificada por la USEPA con un valor denominado factor de pendiente, el cual se define también por elemento y por vía de exposición (ingesta, inhalación y dérmica). Para el cálculo, se determina una dosis diaria promedio dependiendo de la vía de exposición ( $ADD_i$ ), las cuales se detallan a partir de la ecuación 7.11.

$$RI = \text{Sum}(ADD_i \times SF_i) \quad (\text{Ec. 7.8})$$

Donde  $ADD_i$ : dosis promedio diaria para cada ruta de exposición,  $SF_i$ : factor de pendiente, que es la toxicidad definida para cada elemento por cada ruta de exposición,

$i$ : ruta de exposición.

▪ Por último, el índice de riesgo no carcinogénico (HI; Ec. 7.9) ayuda a evaluar los posibles riesgos de afectaciones a la salud humana, sin ser carcinogénicos. Es importante mencionar que estos últimos dos índices se calculan con diferentes constantes, dependiendo de si la población es infantil o adulta; para el presente

trabajo solo se determinaron los peligros en la población adulta. Los cálculos de  $ADD_i$  se detallan a partir de la ecuación 7.11.

$$HI = \text{Sum}(HQ_i) \quad \text{Ec. 7.9}$$

$$HQ_i = \left( \frac{ADD_i}{RfD_i} \right) \quad \text{Ec. 7.10}$$

Donde  $HQ_i$ : coeficiente de riesgo, calculado para cada ruta de exposición,  
 $ADD_i$ : dosis promedio diaria para cada ruta de exposición,  
 $RfD_i$ : valor dosis de referencia por ruta de exposición (establecido por USEPA, 1989b).

La dosis diaria promedio ( $ADD_i$ ) se calcula dependiendo de las rutas de exposición, que pueden ser por ingestión, inhalación y contacto dérmico. Los factores utilizados para los cálculos se especifican en el anexo 2, y las ecuaciones, establecidas por la EPA (1992), son las siguientes:

$$ADD_{ing} = \frac{[EPT]_m \times IngR \times EF \times ED \times CF}{BW \times AT} \quad \text{Ec. 7.11}$$

Donde  $ADD_{ing}$ : dosis promedio diaria por medio de ingesta,  
 $[EPT]_m$ : concentración de EPT en la muestra,  
 $IngR$ : tasa de ingestión,  
 $EF$ : frecuencia de exposición,  
 $ED$ : duración de exposición,  
 $BW$ : peso corporal,  
 $AT$ : tiempo promedio (días por año)  
 $CF$ : factor de corrección = 0.000001 kg/mg

$$ADD_{inh} = \frac{[EPT]_m \times InhR \times EF \times ED}{PEF \times BW \times AT} \quad \text{Ec. 7.12}$$

Donde  $ADD_{inh}$ : dosis promedio diaria por inhalación,

[EPT]<sub>m</sub>: concentración de EPT en la muestra,

InhR: tasa de inhalación,

EF: frecuencia de exposición,

ED: duración de exposición,

PEF: factor de emisión de partículas,

BW: peso corporal,

AT: tiempo promedio de exposición. LT: tiempo para cálculos carcinogénicos.

$$ADD_{\text{derm}} = \frac{DA_{\text{event}} \times EV \times SA \times EF \times ED}{BW \times AT} \quad \text{Ec. 7.13}$$

$$DA_{\text{event}} = AF \times ABS \times [EPT]_m \times CF \quad \text{Ec. 7.14}$$

Donde ADD<sub>derm</sub>: dosis absorbida por contacto dérmico,

EV: frecuencia de eventos,

SA: superficie de piel expuesta,

EF: frecuencia de exposición,

ED: duración de exposición,

BW: peso corporal,

AT: tiempo promedio de exposición,

DA<sub>event</sub>: dosis absorbida por evento,

[EPT]<sub>m</sub>: concentración de EPT en la muestra,

t<sub>event</sub>: duración del evento,

CF: factor de corrección del agua, de µg/L a mg/cm<sup>3</sup>

AF: factor de adherencia en la piel

ABS: factor de absorción dérmica. Específico por elemento.

Tabla 7.3 Índices para evaluar los riesgos ecotoxicológicos y a la salud humana.

ÍNDICE	CLASIFICACIÓN	MATRIZ	SITIO / REGIONAL	METAL / POLIMETAL	REFERENCIA
Factor potencial de riesgo ecológico	Er<40 bajo potencial de riesgo ecológico; 40-80 potencial moderado; 80-160 potencial considerable; 160-320 alto potencial; Er>320 muy alto potencial de riesgo ecológico.	-Sedimento -Suelo	Sitio	Metal	Hakanson (1980)
Índice potencial de riesgo ecológico	Rlec<150 bajo riesgo ecológico; 150-300 riesgo moderado; 300-600 riesgo considerable; Rlec>600 riesgo ecológico muy alto.	-Sedimento -Suelo	Regional	Metal	Hakanson (1980)
Índice de riesgo (carcinogénico)	RI< 1x10 <sup>-6</sup> riesgo carcinogénico despreciable; 1x10 <sup>-6</sup> – 1x10 <sup>-4</sup> riesgo tolerable; RI>1x10 <sup>-4</sup> alto riesgo de desarrollar cáncer.	-Sedimento -Suelo -Agua subterránea -Agua marina	Sitio	Metal	USEPA (1989a)
Índice de riesgo (no carcinogénico)	HI<1 puede ocurrir un riesgo no carcinogénico; HI>1 el riesgo de un efecto no carcinogénico existe.	-Sedimento -Suelo -Agua subterránea -Agua marina	Sitio	Metal	USEPA (1989a)
Índice de contaminación por metales	HPI < 100 permisible para consumo humano; HPI > 100 crítico para consumo humano.	-Agua subterránea	Sitio	Polimetal	Mohan et al. (1996)

## Índices hidroquímicos usados en agua subterránea

Algunos índices geoquímicos han sido modificados para poder utilizarlos en evaluación de muestras de agua; por ejemplo, usando valores de límites permisibles de EPTs en agua de consumo humano, en lugar de utilizar valores de EPTs en la corteza terrestre (Tabla 7.4). A continuación se detallan los índices utilizados para la evaluación de aguas subterráneas:

- El grado de contaminación para agua subterránea ( $CD_{GW}$ ; Ec. 7.15) fue propuesto por Backman et al. (1998), es un índice similar al grado de contaminación de Hakanson (CD; 1980) propuesto para suelos y sedimentos. La diferencia es que este índice ( $CD_{GW}$ ) utiliza el valor máximo permisible de los EPTs en el agua de consumo humano, en lugar de una concentración base del elemento. Al usarlo para evaluar aguas marinas se utilizaron los valores propuestos por Buchman (2008) en las tablas de SQuiRTs para agua marina.

$$CD_{GW} = \text{Sum } Cf_{GW} \quad \text{Ec. 7.15}$$

$$Cf_{GW} = \frac{[EPT]_m}{MAC} \quad \text{Ec. 7.16}$$

Donde  $Cf_{GW}$ : factor de contaminación,

$[EPT]_m$ : concentración de EPT en la muestra,

MAC: valor máximo permisible para agua de consumo.

- $Pn_{GW}$  (Ec. 7.17) este índice evalúa la contaminación causada por un solo elemento en toda la zona de estudio; en esta ecuación, el  $PI_{GW}$  (Ec. 7.18) es determinado por la concentración del EPT en la muestra y el valor estándar del EPT en muestras de agua de consumo humano ( $S_i$ ).

$$Pn_{GW} = \sqrt{\frac{\text{Max } (PI_{GW})^2 + (\bar{PI}_{GW})^2}{2}} \quad \text{Ec. 7.17}$$

$$PI_{GW} = [EPT]_m / S_i \quad \text{Ec. 7.18}$$

Donde  $P_{NGW}$ : índice de contaminación global,  
 $PI_{GW}$ : índice de contaminación,  
 $[EPT]_m$ : concentración de EPT en la muestra,  
 $S_i$ : valor estándar del EPT en muestras de agua de consumo.

### Índices de riesgo a la salud usados en agua subterránea

▪ El índice de contaminación por metales (HPI; Ec. 7.19) fue propuesto por Mohan et al. (1996), con el fin de evaluar la calidad del agua para consumo humano en función de su contenido de metales. Este índice se basa en darle un peso a cada elemento ( $W_i$ ; Ec. 7.20), dependiendo de la importancia que tenga este en afectaciones a la salud, este peso es calculado como la inversa de la concentración máxima permitida de cada elemento. Además, se toman en cuenta los valores de concentración estándar de cada metal en agua de consumo humano, así como los valores ideales de concentración en estas aguas. Estos valores se obtuvieron de la NOM-127-SSA-1994 y de la OMS (2017).

$$HPI = \frac{\sum W_i * Q_i}{\sum W_i} \quad \text{Ec. 7.19}$$

$$W_i = \frac{1}{MAC_i} \quad \text{Ec. 7.20}$$

$$Q_i = \frac{[EPT]_m - I}{S_i - I} \times 100 \quad \text{Ec. 7.21}$$

Donde HPI: índice de contaminación por metales,  
 $W_i$ : unidad de peso para cada elemento,  
 $Q_i$ : subíndice de cada elemento,  
 $MAC_i$ : valor máximo permisible para agua de consumo,  
 $[EPT]_m$ : concentración de EPT en la muestra,  
 $I$ : valor ideal del elemento en agua de consumo humano,  
 $S_i$ : valor estándar del elemento en agua de consumo.

Tabla 7.4 Índices hidroquímicos para evaluar las condiciones de contaminación de agua subterránea y marina

Grado de contaminación para aguas	$CD_{GW} < 1$ baja contaminación; 1-3 contaminación media; $CD_{GW} > 3$ contaminación alta.	-Agua subterránea -Agua marina	Sitio	Polimetal	Backman et al. (1998)
Índice de contaminación global para aguas	$Pn_W < 1$ sin efectos; 1-2 ligeramente afectado; 2-3 moderadamente afectado; 3-5: altamente afectado; $Pn_W > 5$ seriamente afectados.	-Agua subterránea -Agua marina	Regional	Metal	Gad y El-Hattab (2019)

Además, también se determinaron los índices RI (riesgo carcinogénico; Ec. 7.8) y HI (riesgo no carcinogénico; Ec. 7.9), tomando en cuenta las rutas de exposición por consumo humano y por contacto dérmico al tomar baños con esa agua.

En el caso de contacto con aguas (dérmico), el valor de factor de corrección  $CF=0.001$ , y la ecuación 7.14 cambia a  $DA_{event}=[EPT]_m \times CF \times K_p$ , donde  $K_p$ : coeficiente de permeabilidad dérmica.

### **Índices de riesgo a la salud usados en sedimento marino**

Se calcularon los índices RI (riesgo carcinogénico; Ec. 7.8) y HI (riesgo no carcinogénico; Ec. 7.9), utilizando solamente la ruta de exposición por contacto dérmico ( $ADD_{derm}$ ).

### **Índices hidroquímicos usados en agua marina**

- En el grado de contaminación ( $CD_{sw}$ ) aplicado para evaluar aguas marinas se utilizaron los valores máximos recomendables para exposición aguda (AV), propuestos por Buchman (2008) en las tablas de SQiRTs, en lugar de utilizar valores permisibles para aguas de consumo humano, que se usaron al evaluar las aguas subterráneas.

$$CD_{sw} = \text{Sum } C_{fsw} \quad \text{Ec. 7.22}$$

$$C_{fsw} = \frac{[EPT]_m}{AV} \quad \text{Ec. 7.23}$$

Donde  $CD_{sw}$ : grado de contaminación,

$C_{fsw}$ : factor de contaminación,

$[EPT]_m$ : concentración de EPT en la muestra,

AV: valores máximos recomendables para exposición aguda.

- En el índice de contaminación global ( $P_{nsw}$ ; Ec. 7.24) usado para evaluar aguas marinas, el  $PI_{sw}$  (Ec. 7.25) es determinado por la concentración del EPT en

la muestra y los valores máximos recomendables para exposición crónica de los EPTs en aguas marinas, de acuerdo con las tablas de SQuiRTs (Buchman, 2008).

$$P_{nsw} = \sqrt{\frac{\text{Max } (PI_{sw})^2 + (\bar{PI}_{sw})^2}{2}} \quad \text{Ec. 7.24}$$

$$PI_{sw} = [EPT]_m / CV \quad \text{Ec. 7.25}$$

Donde  $P_{nsw}$ : índice de contaminación global,

$PI_{sw}$ : índice de contaminación,

$[EPT]_m$ : concentración de EPT en la muestra,

CV: valores máximos recomendables para exposición crónica en aguas marinas.

### Índices de riesgo a la salud usados en agua marina

Se calcularon los índices RI (riesgo carcinogénico; Ec. 7.8) y HI (riesgo no carcinogénico; Ec. 7.9), explicados anteriormente en la sección de suelos y sedimentos de arroyos. Sin considerar la ruta de exposición por inhalación, incluyendo solamente la ingestión accidental ( $ADD_{ing/nado}$ ; Ec. 7.26) y contacto dérmico ( $ADD_{derm/nado}$ ; Ecs. 7.13 y 7.14), ambos debidos a la actividad de natación.

$$ADD_{ing/nado} = \frac{[EPT]_m \times CF \times CR \times t_{event} \times EF \times ED \times EV}{BW \times AT} \quad \text{Ec. 7.26}$$

Donde  $ADD_{ing/nado}$ : dosis promedio de ingesta accidental durante el nado,

$[EPT]_m$ : concentración de EPT en la muestra,

CF: factor de conversión del agua, de  $\mu\text{g/L}$  a  $\text{g/L} = 0.001$ ,

CR: tasa de contacto,

$t_{event}$ : duración del evento,

EF: frecuencia de exposición por natación,

ED: duración de exposición,

EV: frecuencia de eventos,

BW: peso corporal,

AT: tiempo promedio de exposición.

## 7.5 Estado de contaminación por nutrientes

Se utilizó un indicador para conocer el estado de contaminación en términos de nutrientes. La proporción de Redfield, que está basada en la concentración de nutrientes de fitoplancton cultivado en condiciones óptimas de crecimiento. Esta relación establece que las concentraciones de N y P deben estar en una proporción 16:1, en concentración molar. Si existen desviaciones de esta medida, estas pueden indicar limitación por nutrientes (Dodds, 2002). Esta proporción fue usada para las aguas subterráneas y marinas.

Además, se hizo una comparación de resultados promedio con valores guía internacionales y normas oficiales mexicanas.

## 7.6 Control de calidad

Durante los análisis de EPTs se utilizaron materiales certificados de referencia (MCR) para verificar la exactitud. Los diferentes materiales usados se especifican más adelante. También se analizaron blancos de campo y blancos de laboratorio para verificar si se presentó contaminación ajena a la muestra durante el muestreo o durante el procesamiento en el laboratorio; esto se hizo para los análisis de EPTs y de nutrientes. Con la medición séxtuple del blanco de laboratorio se calcularon los límites de detección (LD), siguiendo la ecuación 8.1. Los límites de detección determinados para cada matriz de estudio se muestran en la tabla 7.5.

$$LD = \bar{x} \cdot 3 SD \quad \text{Ec. 7.27}$$

Donde  $\bar{x}$ : promedio de la concentración,

SD: desviación estándar.

Tabla 7.5 Límites de detección (ppb) para las diferentes matrices de estudio.

Matriz	Elemento	LD (ppb)	Método de análisis
Suelo	As	0.4	ICP-MS
	Cd	0.01	ICP-MS
	Fe	0.3	EAA
Agua subterránea	As	0.13	ICP-MS
	Cd	0.003	ICP-MS
	N	1	E-UV
	P	0.09	E-UV
Sedimento	As	0.04	ICP-MS
	Cd	0.2	EAA
	Fe	0.3	EAA
Agua marina	As	0.02	EFA
	Cd	0.003	ICP-MS
	N	1	E-UV
	P	0.09	E-UV
Fracciones suelo/sedimento	As	0.34	EFA
	Cd	0.09	EAA
	Fe	0.01	EAA

En cuanto a los materiales certificados de referencia, durante el análisis en suelos, se utilizó el MCR 2584 Trace elements in indoor dust, del National Institute of Standards and Technology (NIST). Para el agua subterránea se usó el MCR 1640a Trace elements in natural water, de NIST. Con los análisis de sedimento se utilizó en MCR PACS-2 Marine sediment for trace metal and other constituents, del National Research Council of Canada (NRC), y por último, para el agua de mar se utilizó el SLEW-3 Estuarine water for trace metals, del NRC. Los resultados de los porcentajes de recuperación se muestran en la tabla 7.6.

Tabla 7.6 Porcentajes de recuperación en los diferentes materiales certificados de referencia.

MCR	Elemento	Valor certificado	Unidad	Recuperación (%)
NIST 2584	As	17.4	mg/kg	117.9
	Cd	10	mg/kg	97.2
	Fe	16, 400	mg/kg	93
NIST 1640a	As	8.075	µg/L	97
	Cd	3.992	µg/L	112
PACS-2	As	26.2	mg/kg	69
	Cd	2.11	mg/kg	121
	Fe	4.09	%	90
SLEW-3	As	1.36	µg/L	97
	Cd	0.048	µg/L	96
PACS-2 (fraccionamiento)	As	26.2	mg/kg	111
	Cd	2.11	mg/kg	62
	Fe	4.09	%	83

## 7.7 Análisis estadísticos

Para conocer si la distribución de datos tenía una distribución paramétrica o no paramétrica, se realizó la prueba de Shapiro-Wilk. Una vez confirmada la distribución no paramétrica de los datos se aplicaron análisis de correlación de Spearman y análisis factoriales con extracción de componentes principales, para conocer las posibles relaciones entre las concentraciones de EPTs y diversos parámetros fisicoquímicos en los suelos, aguas y sedimentos. Así como una prueba de Kruskal-Wallis para conocer si existían diferencias significativas en las muestras de agua que se tomaron en las tres temporadas de muestreo.

El análisis factorial se realizó utilizando el software Statistica®, utilizando un método de extracción de componentes principales con rotación varimax; los valores significativos de las cargas en los factores se encuentran por encima de 0.7. Este análisis se hizo con el fin de poder conocer cuáles son las variables que influyen en

los factores que mejor explican el comportamiento o dinámica de las diferentes matrices analizadas, en términos del contenido de EPTs.

## **7.8 Elaboración de mapas**

Se utilizó el sistema de información geográfica QGIS<sup>®</sup>, el cual es un sistema libre y de código abierto, para la elaboración de los mapas de distribución espacial de los parámetros fisicoquímicos, de las concentraciones de EPTs y nutrientes, así como de la descripción geológica de la zona de estudio.

Los resultados se muestran con apoyo de isolíneas, calculadas con el método de interpolación de distancia inversa ponderada (IDW por sus siglas en inglés); este método presupone que la variable que se representa disminuye su influencia a mayor distancia desde el punto de la muestra (ArcGIS, 2020).

## 8. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 8.1 Sedimentos de arroyos

#### 8.1.1 Caracterización del sedimento

Con el objetivo de conocer las características fisicoquímicas del sedimento de los arroyos, se hicieron análisis de tamaño de grano, contenido de carbono inorgánico, de carbono orgánico y de pH. Es importante conocer estos datos porque con ellos se puede interpretar de mejor manera las concentraciones y la movilidad de los EPTs que se encuentran en las muestras.

En la figura 8.1 se muestran los resultados del tamaño de grano de las 9 muestras de sedimento de arroyos. En promedio, las muestras son arenosas con  $86.8 \% \pm 31 \%$ , le sigue el contenido de limos con  $11.5 \% \pm 30.9 \%$  y  $1.3 \% \pm 0.7 \%$  de arcillas. Los sedimentos de los cauces de los arroyos están casi completamente compuestos de arenas debido a la energía que ocurre cuando hay flujo de agua. Estas muestras se tomaron cuando los arroyos estaban secos.

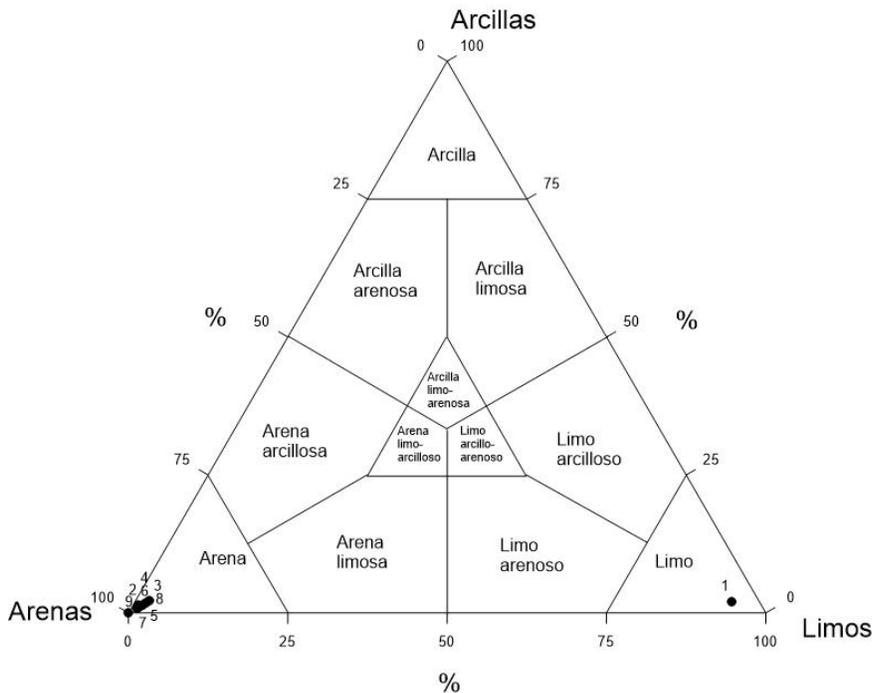


Figura 8.1 Distribución del tamaño de grano de sedimentos de arroyos del valle agrícola SJP.

El sitio SA1 es el único clasificado como limoso con 93.8 % de limos; el resto de las muestras son clasificadas como arenosas, lo que se debe a la energía cinética del agua que de manera intermitente circula por los cauces, dejando al fondo las arenas que sedimentan.

El contenido de carbonatos en los sedimentos de arroyos varió entre 2.6 % y 19.3 % (figura 8.2), con un promedio de 8.8 %  $\pm$  4.9 %. Estos sedimentos carbonatados provienen de rocas sedimentarias de origen marino que corresponden a areniscas calcáreas (coquinas) de la Formación Salada que se presenta en la región (CNA, 2003).

Por otro lado, está el contenido de carbono orgánico (figura 8.3), con un mínimo y máximo de 0.1 % y 2.3 %, el promedio fue de 0.3 %  $\pm$  0.1 %. Estos niveles bajos de carbono orgánico eran de esperarse, debido al tamaño de partícula, a que no hay presencia de cultivos ni de vegetación, y a que se encuentran secos la mayor parte del tiempo, por lo que no puede haber presencia de organismos acuáticos.

Finalmente, los valores de pH de estos sedimentos variaron entre 7.9 y 8.7, con un promedio de 8.3  $\pm$  0.3 (figura 8.4). Según la NOM-021-RECNAT-2000 (suelos), estos sedimentos se clasifican como medianamente alcalinos.

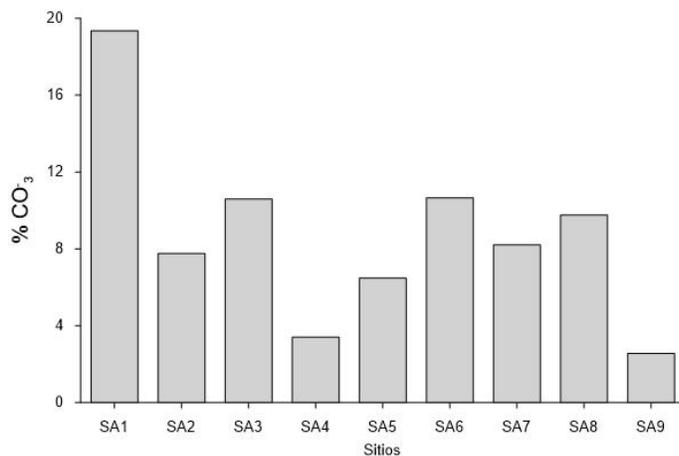


Figura 8.2 Contenido de carbonatos en sedimentos de arroyos del valle agrícola de SJP.

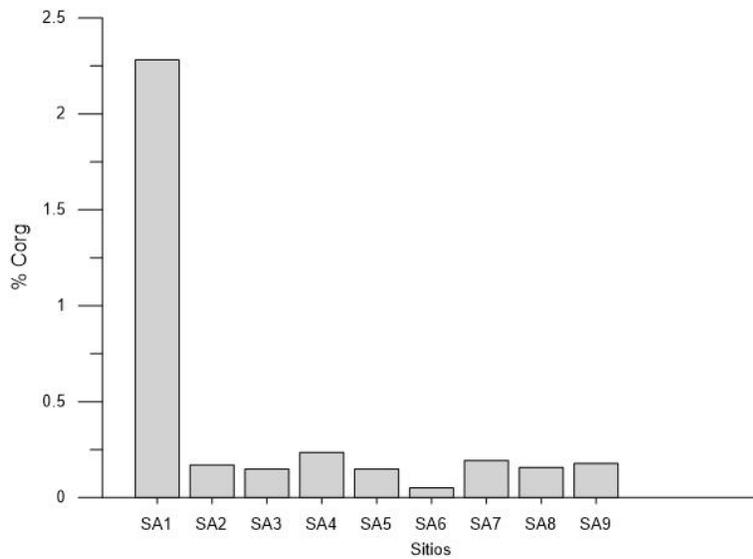


Figura 8.3 Contenido de carbono orgánico en sedimentos de arroyos del valle agrícola de San Juan de Los Planes.

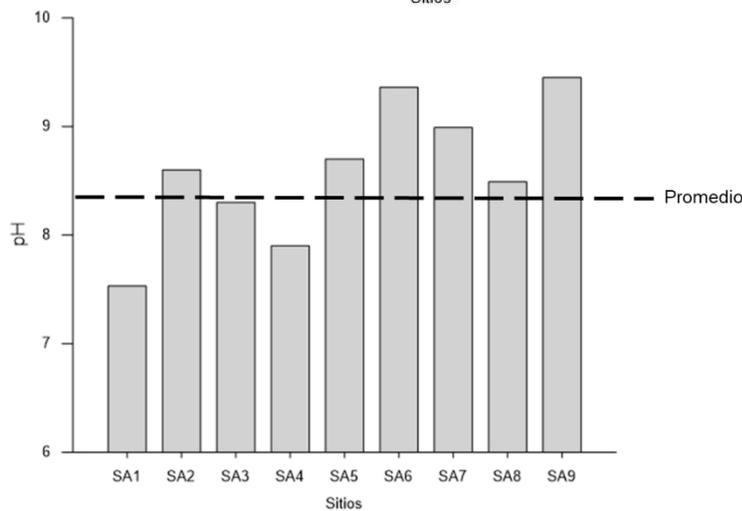


Figura 8.4 Valores de pH de muestras de sedimentos de arroyos del valle agrícola de SJP.

### 8.1.2 Concentración total de elementos potencialmente tóxicos

Se determinaron las concentraciones totales de As, Cd y Fe en las muestras de sedimentos fluviales de arroyos en el valle. La distribución de dichas concentraciones se puede observar en la figura 8.5; se modificó la nomenclatura usada en los mapas, debido al espacio en las figuras, pero cada uno de los sitios lleva las letras SA como prefijo (como se vio en las gráficas anteriores). Los resultados en extenso se muestran en el anexo 3.

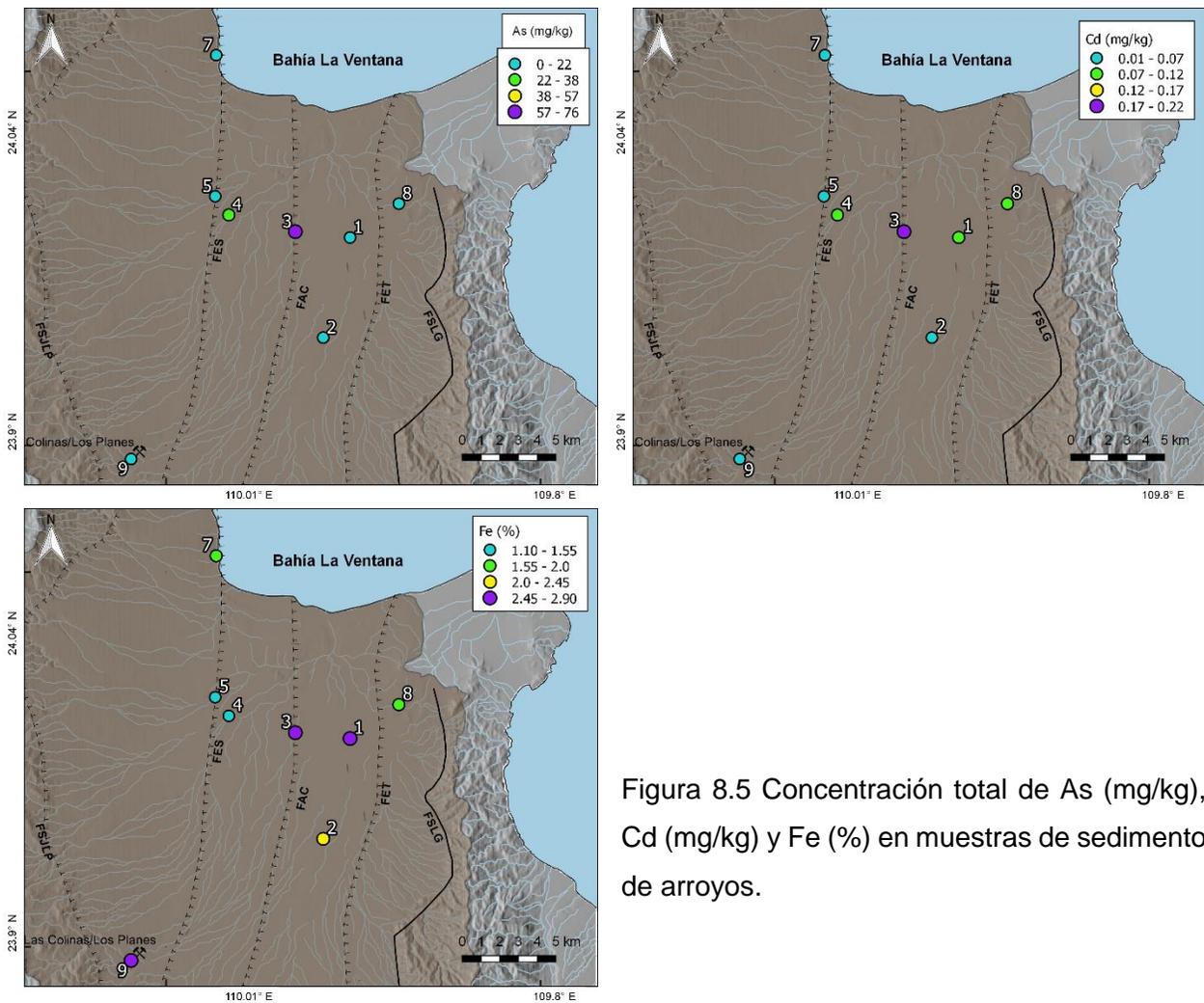


Figura 8.5 Concentración total de As (mg/kg), Cd (mg/kg) y Fe (%) en muestras de sedimento de arroyos.

En general, las concentraciones de ambos elementos fueron bajas, el As entre 2.4 – 74.2 mg/kg, con un promedio de  $15.9 \pm 23.7$  y el Cd entre 0.02 – 0.2 mg/kg, promedio de  $0.1 \pm 0.1$ .

El As rebasó la concentración base de la zona (3.2 mg/kg), a excepción de dos sitios (SA7 y SA8), mientras que solo dos sitios (SA3 y SA4) rebasaron el límite indicado en la NOM-147-SEMARNAT-SSA1-2004 (22 mg/kg), estos últimos sitios están localizados en arroyos ubicados en la zona centro del valle. Dicha norma establece los límites de concentración de elementos, en suelos de uso agrícola, que indican la necesidad de aplicar un método de remediación. Esta zona con concentraciones altas de los EPTs

coincide con los resultados obtenidos para muestras de suelo (ver sección 8.2.2) y al parecer es un área enriquecida debido al aporte del arroyo San Antonio, el cual viene desde las montañas donde existe actividad minera. Otra prueba de esto, es que el sedimento del arroyo A9 (con origen en la parte alta de la sierra) es el que se sitúa en tercer lugar de altas concentraciones de EPTs, indicando que desde aquella zona viene sedimento enriquecido con estos elementos.

Resultados similares fueron reportados por Posada-Ayala (2011; tabla 8.1) para sedimentos localizados en la parte baja del arroyo San Antonio, localizado en esta zona central del valle. La concentración más alta encontrada en este estudio (10, 754 mg/kg) pertenece a sedimento del arroyo San Antonio, localizado a 400 m al norte (aguas abajo) de la antigua planta de fundición de San Antonio; entre otras cosas, este estudio concluye que los sedimentos del arroyo San Antonio están enriquecidos con EPTs provenientes de esta planta de fundición y desechos mineros.

Por su parte, el Cd con concentraciones tan pequeñas no rebasó ni el valor base ni el límite permisible por la norma antes mencionada. Aún con estas bajas concentraciones, se puede ver que el sitio con concentraciones más altas de Cd (SA3) concuerda con los resultados de As.

Se realizó un análisis de correlación (tabla 8.2), en el que se muestra una correlación positiva significativa entre el contenido de carbonatos y carbono orgánico ( $r= 0.78$ ), contenido de limos ( $r= 0.82$ ) y contenido de arcillas ( $r=0.72$ ), lo que puede deberse a la erosión de conglomerados carbonatados que incorporan materia orgánica (Golchin et al. 1994); también resultó una correlación significativa en As y Cd ( $r=0.88$ ), esta relación puede estar mostrando la fuente natural en común que tienen el As y Cd en la zona, como se explica en la sección 8.2.2, una de las posibles fuentes de As en la zona es natural y el Cd es de origen natural.

Tabla 8.1 Comparación de intervalos de concentración de elementos potencialmente tóxicos (mg/kg) con estudios de sedimentos de arroyos en esta zona, norma mexicana y límites de guías internacionales.

Sitio	As	Cd	Referencia
Arroyo San Antonio	7.6 – 10,754	0.03 - 610	Posada-Ayala (2011)
Arroyo San Antonio (fracción fina)	231 - 270	1.1 – 4.3	Shumilin et al. (2015)
<b>Arroyos del valle SJP</b>	<b>2.4 - 74</b>	<b>0.02 – 0.2</b>	<b>Este estudio</b>
Norma oficial mexicana 147 (suelos agrícolas)	22	37	NOM-147-SEMARNAT (2004)
CEQGs (Guía Canadiense de calidad ambiental - suelos)	12	1.4	CCME (2019)

Tabla 8.2 Coeficientes de correlación entre el As, Cd y los parámetros fisicoquímicos evaluados en las muestras de sedimentos de arroyos.

	CO <sub>3</sub>	Corg	Arena	Limo	Arcilla	pH	As	Cd	Fe
CO <sub>3</sub>	1.00								
Corg	0.78**	1.00							
Arena	-0.83*	-1.00*	1.00						
Limo	0.82*	1.00*	-1.00*	1.00					
Arcilla	0.75**	0.36	-0.41	0.39	1.00				
pH	-0.50	-0.66	0.64	-0.63	-0.50	1.00			
As	-0.02	-0.13	0.13	-0.13	0.33	-0.33	1.00		
Cd	0.40	0.23	-0.25	0.25	0.60	-0.57	0.88*	1.00	
Fe	0.40	0.42	-0.43	0.42	0.25	-0.16	0.33	0.39	1.00

\* P ≤ 0.01

\*\* P ≤ 0.05

Se hizo también un análisis factorial con método de extracción de componentes principales (figura 8.6), utilizando el software Statistica®. Este análisis arrojó dos componentes principales, con una varianza acumulada de 79 %, el primer factor explica el 55.2 % y está conformado por los carbonatos, carbono orgánico y limos, mientras que

el factor 2, que explica el 23.8 %, agrupa al As y Cd, confirmando las fuentes antes descritas para estos elementos.

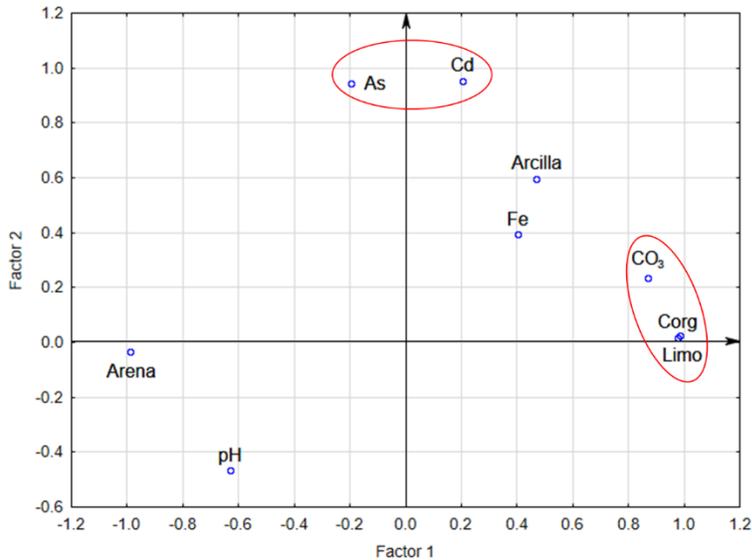


Figura 8.6 Gráfica de análisis factorial, con extracción de componentes principales.

### 8.1.3 Índices geoquímicos

Los sedimentos de arroyos comprenden un sistema de drenaje fluvial, que pueden llegar a enriquecerse con EPTs debido a las actividades agrícolas que se realizan en los alrededores o con carga proveniente de la zona montañosa (donde hay presencia de jales mineros), esto ayudado por los eventos de lluvia que pueden provocar transporte por escurrimiento superficial, o por aire cuando se encuentran secos. Algunos de estos arroyos llegan a descargar en la zona costera, por lo que es importante conocer las concentraciones de EPTs en estos sedimentos.

Se calcularon factores de enriquecimiento para los sedimentos de arroyos en el valle para determinar si existía un incremento relativo de As y Cd, ya sea de origen natural o antropogénico, los resultados se muestran en la figura 8.7.

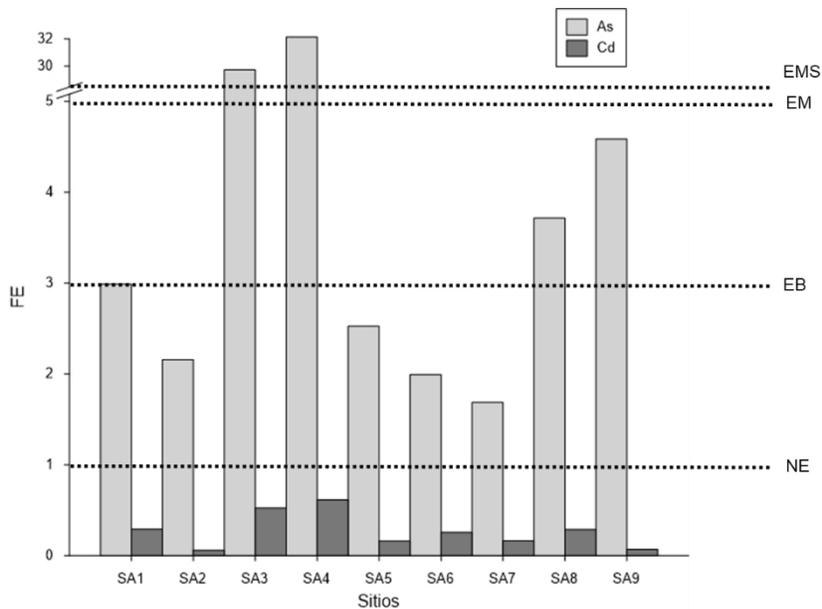


Figura 8.7 Factores de enriquecimiento para As y Cd en arroyos de SJP. La línea punteada representa las diferentes clasificaciones: EMS: enriquecimiento muy severo, EM: moderado EB: enriquecimiento bajo, NE: no enriquecido.

El Cd, al ser de origen natural, no presenta enriquecimiento en ninguno de los sitios. El As, con su potencial fuente antropogénica (minería), sí presenta un enriquecimiento moderadamente severo en dos de los sitios (SA3 y SA4), así como enriquecimiento bajo a moderado en otros dos sitios (SA8 y SA9), todos ellos localizados al centro y este del valle, zona en la que se han observado altas concentraciones de EPTs, tanto en sedimentos como en suelos (sección 8.2.2).

Se calculó también el índice de geoacumulación, los resultados mostraron (figura 8.8) que los sitios SA3 y SA4 presentaron alta a moderada contaminación con As; mientras que los sitios restantes mostraron un Igeo menor a 1, lo que significa que su estado es de no contaminado a moderadamente contaminado para ambos elementos.

En la figura 8.9 se muestran los resultados de los factores de contaminación (Cf) para As y Cd, el cual define la contaminación para cada elemento en toda la zona; así como el grado de contaminación modificado (mCD). Se observó que los sedimentos de los arroyos presentaron una contaminación considerable de As y baja de Cd y en términos del mCD, el cual considera ambos elementos, un grado moderado de contaminación.

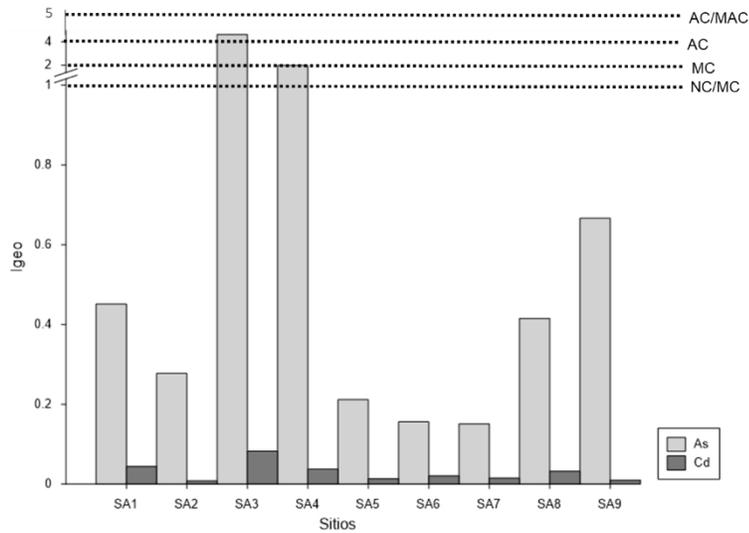


Figura 8.8 Índices de geoacumulación en arroyos de SJP. La línea punteada representa las diferentes clasificaciones: AC/MAC: altamente contaminado a muy altamente contaminado, AC: altamente contaminado, MC: moderadamente contaminado NC/MC: no contaminado a moderadamente contaminado.

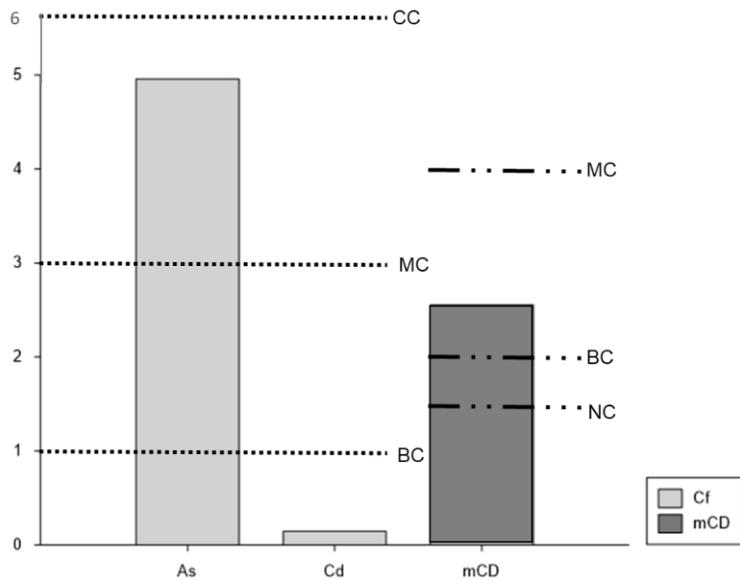


Figura 8.9 Factores de contaminación (Cf) para As y Cd en los arroyos de SJP, y grado de contaminación modificado (mCD). Las líneas representan las clasificaciones: BC: baja contaminación, MC: moderada, CC: considerable contaminación. NC: nula contaminación.

Se calculó también el índice de carga de contaminación (PLI), que indica el estado de toda la zona, tomando en cuenta todos los EPTs analizados. En este caso, a excepción de los sitios SA3 (moderado a fuertemente contaminado) y SA4 (no contaminado a moderadamente contaminado), la zona conformada por los arroyos presenta un estado de no contaminación (figura 8.10).

Como se puede observar en los índices geoquímicos estimados, en general, los sedimentos de los arroyos del valle de SJP no indican contaminación por As ni Cd; sin embargo, los sedimentos de los sitios SA3 y SA4, localizados al centro de la zona agrícola, muestran contaminación por As y, tal como se mencionó en la sección 8.1.2, se considera que estos sitios deben someterse a un proceso de remediación.

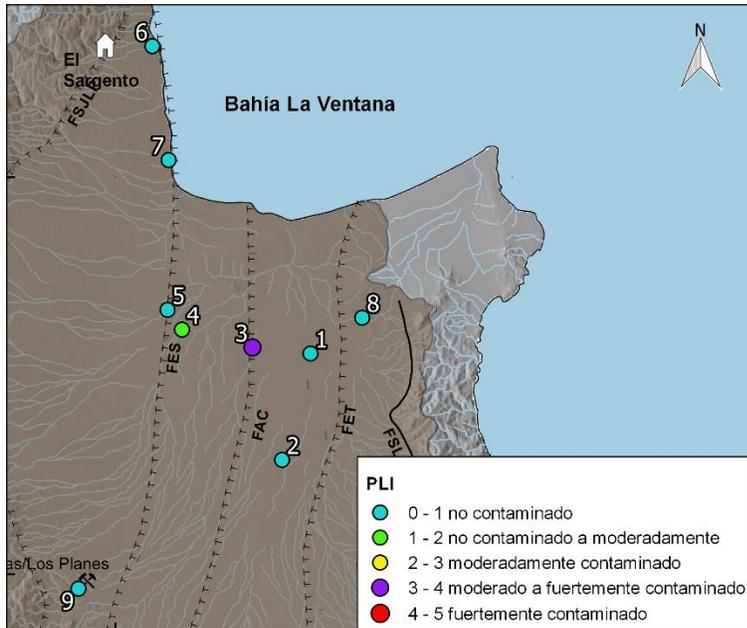


Figura 8.10 Mapa que muestra la distribución del índice de carga de contaminación (PLI) en los sedimentos de arroyos de SJP.

#### 8.1.4 Índices ecotoxicológicos

Se calcularon dos índices para determinar el posible impacto ecológico, el primero es el factor potencial de riesgo ecológico (Er) que se calcula tomando en cuenta un factor de respuesta de organismos a los tóxicos. En la figura 8.11 se presentan los resultados para As y Cd, ambos elementos se encuentran ubicados en la misma clasificación ( $Er < 40$ ), con un potencial de riesgo ecológico bajo.

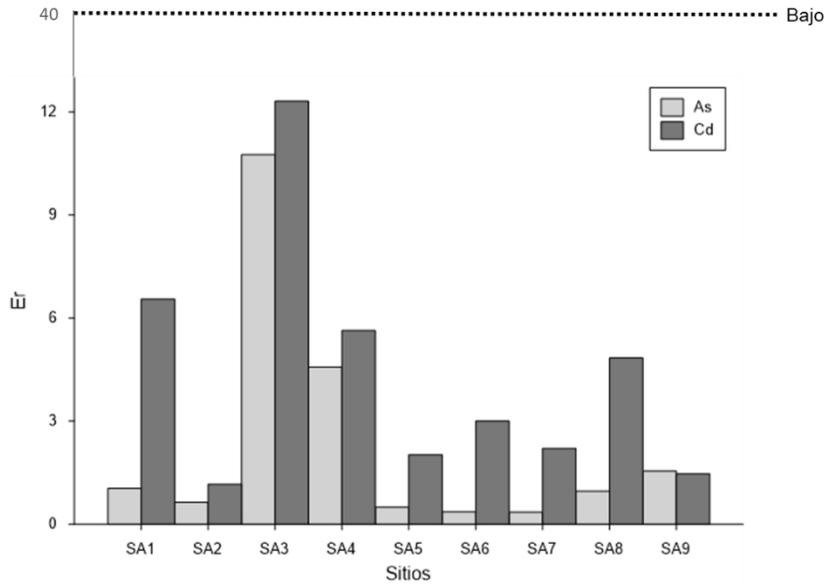


Figura 8.11 Factor potencial de riesgo ecológico (Er) de As y Cd en sedimentos de arroyos de SJP.

Después se presenta el índice potencial de riesgo ecológico, que es la suma de los Er que se hayan determinado, en este caso, para As y Cd. El resultado arrojó (figura 8.12) que el potencial de riesgo en la zona para los EPTs contemplados, es bajo ( $R_{lec} < 150$ ).

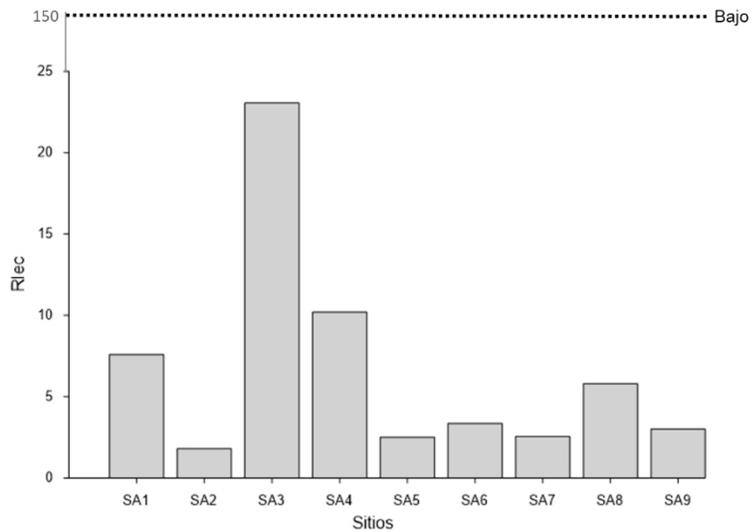


Figura 8.12 Índice potencial de riesgo ecológico (R<sub>lec</sub>) en sedimentos de arroyos de SJP.

### 8.1.5 Índices de riesgo a la salud

Se calcularon dos índices de riesgo a la salud humana, uno que indica el riesgo de padecer cáncer (RI) y el otro que indica riesgos de padecer otras enfermedades (HI), relacionadas con cada elemento en específico. Los resultados del índice de riesgo carcinogénico para As y Cd se muestran en la figura 8.13.

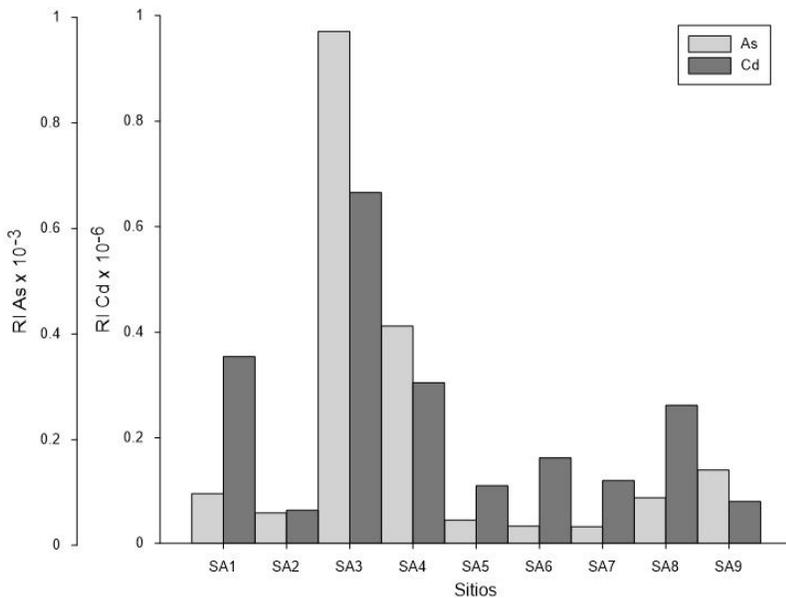


Figura 8.13 Índices de riesgo carcinogénicos por As y Cd, en sedimentos de arroyos de SJP.

El As presentó un riesgo tolerable de desarrollo de cáncer en las personas, para todos los sitios, quedando arriba del valor  $1 \times 10^{-6}$ , los mayores valores se presentaron en la zona alta de la sierra (SA3), cercano a la zona donde nace el arroyo San Antonio, seguidos de SA4 y SA9, ubicados en la parte baja central del valle, que es la zona donde confluyen otros escurrimientos con el San Antonio, mostrando la influencia que tiene el mismo en el contenido de As en sedimentos y suelos del valle. El Cd, por su parte, presenta un riesgo despreciable de causar cáncer en todos los sitios. Es importante recordar que estos índices se calcularon para vías de exposición de ingesta, inhalación y contacto dérmico; lo mismo para suelos.

Por otro lado, están los resultados para HI (figura 8.14), en donde se puede observar que ninguno de los sitios representa un riesgo no carcinogénico para los habitantes y agricultores de la zona.

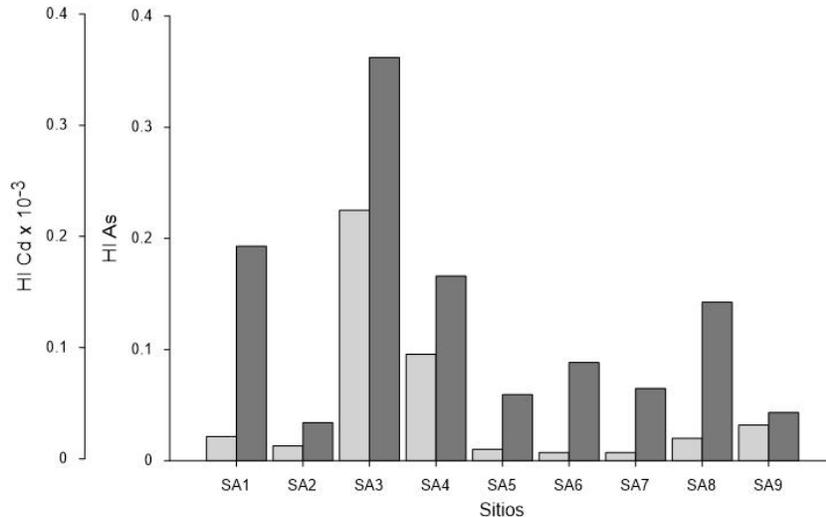


Figura 8.14 Índice de riesgo no carcinogénico (HI) para As y Cd en los sedimentos de arroyos de SJP.

### 8.1.6 Fraccionamiento geoquímico y biodisponibilidad

Se realizó un procedimiento de extracción secuencial con el fin de conocer el fraccionamiento del As y Cd en las muestras de arroyos. Se calculó el porcentaje correspondiente a las concentraciones en cada fracción respecto a la suma de todas las fracciones. La distribución en las siete diferentes fracciones se muestra en la figura 8.15 para As y 8.16 para Cd, observándose que la concentración de As fue relativamente distribuida en todas las fracciones, en comparación con el Cd, que solo se encuentra presente en 4 de las 7 fracciones.

La fracción soluble (F1) representa un porcentaje entre 0.4 % y 36.4 % de As, con un promedio de  $5.7 \pm 11.6$  %; el As adsorbido en superficies minerales carbonatadas (F2) varió de 3.7 % y 15.2 %, con un promedio de  $8.8 \pm 3.7$  %; la F3 (asociado con oxihidróxido de Al) tuvo un promedio de  $16.8 \pm 13.8$  %, con un mínimo de 3.9 % y máximo de 41.4 %; la F4, que contiene el As asociado a la materia orgánica, fue la fracción que en promedio ( $2.5 \pm 1.4$  %) se extrajo menos, variando de 1.3 % a 6.2 %; la F5 (incorporado a

oxihidróxidos de Fe amorfos) mostró un mínimo y máximo de 2.3 % y 68.8 %, con un promedio de  $29 \pm 23.3$  %, fue la segunda fracción con mayor contenido de As; la F6 tuvo bajas recuperaciones de As, variando de 2.5 a 4.8 %, con promedio de  $3.2 \pm 0.7$  %; por último, la F7 fue la que tuvo mayores concentraciones de As con  $33.9 \pm 12.8$  % en promedio, y 17.3 % 54.6 % como mínimo y máximo.

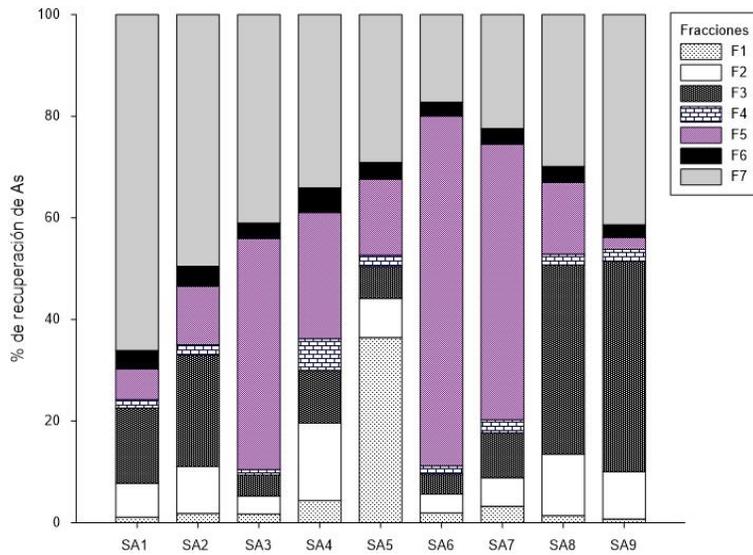


Figura 8.15 Distribución de As en las diferentes fracciones de los sedimentos de arroyos de SJP.

Para el Cd, las F2 y F6 tuvieron concentraciones por debajo del límite de detección. La concentración extraída en la F1 varió entre 0.04 y 21.1 %, y con promedio de  $3.1 \pm 0.04$  % es la fracción con menor concentración; la F3 tuvo un promedio de  $3.4 \pm 0.7$  %, variando de 0.7 a 4.9 %; la F4 (ligado a materia orgánica) fue la segunda fracción con mayor concentración de Cd, con  $21 \pm 13.7$  %, variando de 13.7 a 31.8 %; la F5 varió de 13.7 a 31.8 %, con un promedio de  $9.3 \pm 1.2$  %; y finalmente la F7 fue la fracción con mayor concentración, con un promedio de  $63.1 \pm 39.7$  %, y un mínimo y máximo de 39.7 y 78.1 %, además el Cd de esta fracción tuvo una correlación significativa con el Fe de esa fracción (tabla 8.3), condición que confirma la fuente natural del Cd en estas muestras.

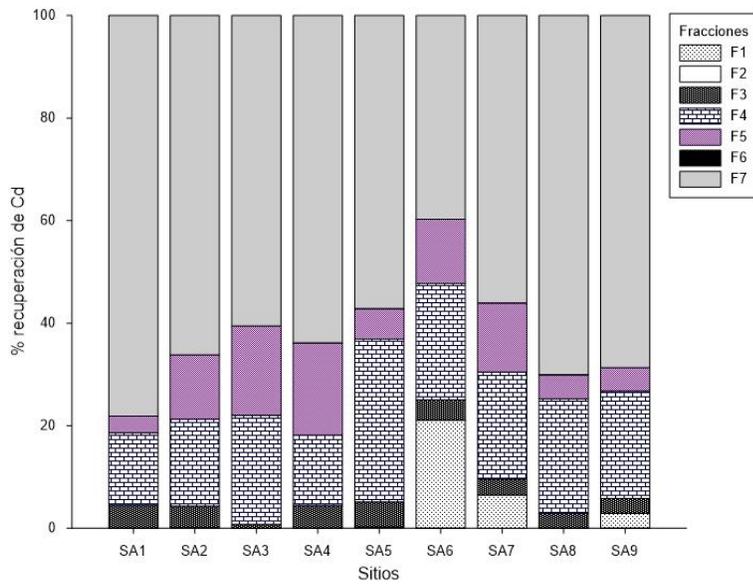


Figura 8.16 Distribución de Cd en las diferentes fracciones de sedimentos de arroyos de SJP.

Tabla 8.3 Coeficientes de correlación entre los contenidos de As y Cd con los contenidos de Fe en cada una de las fracciones.

Fracciones	As	Cd
F1	0.486	-0.487
F2	0.033	-0.487
F3	0.211	0.492
Fe F4	0.612	0.048
F5	0.147	0.188
F6	0.273	0.579
F7	0.642	<b>0.847*</b>

\* $p \leq 0.01$

La fracción biodisponible de los EPTs se determinó sumando las dos primeras fracciones del método de Larios (2012). La primera fracción es la que se encuentra inmediatamente disponible (soluble en agua) y la segunda es potencialmente biodisponible si existe un proceso de desorción por competencia, por ejemplo, en presencia de aniones fosfatos, los EPTs adsorbidos en los carbonatos, se pondrán en solución.

Las concentraciones de As y Cd biodisponible se muestran en la figura 8.17. El porcentaje de As biodisponible varió entre 5.6 y 44.2 %, con un promedio de  $14.5 \pm 11.9$  %; en el mapa se puede ver que las mayores concentraciones disponibles se encuentran al centro del valle, para las muestras SA3 y SA4, que no tienen porcentajes de disponibilidad altos pero sí son las muestras con mayores concentraciones de As.

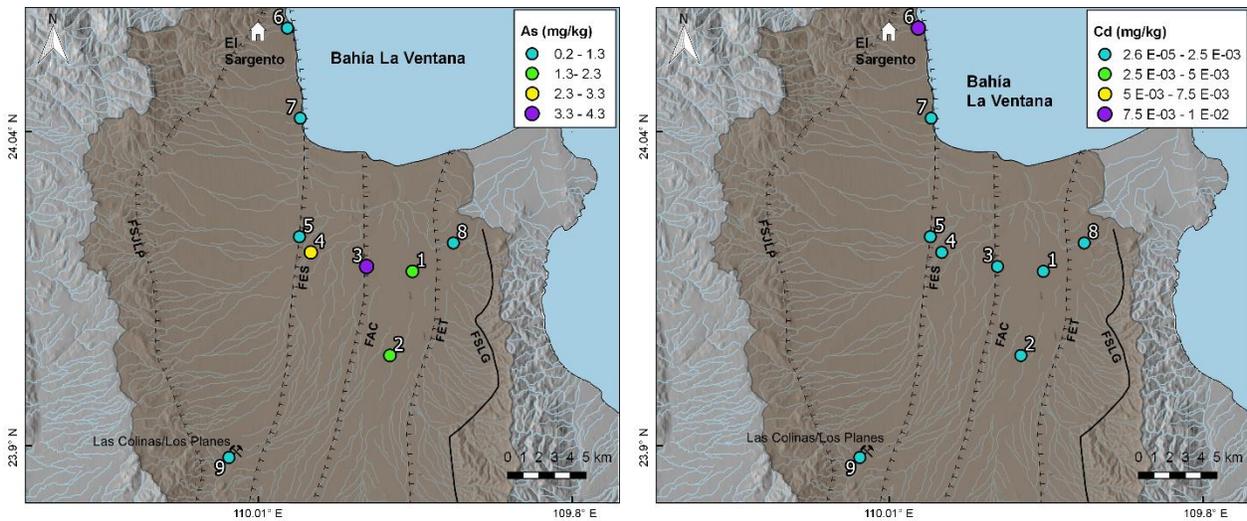


Figura 8.17 Biodisponibilidad de As y Cd en muestras de arroyos del valle SJP.

Los porcentajes del Cd variaron entre 0.04 – 21.1 %, con un promedio de  $3.5 \pm 7$  %. La muestra SA6 fue la que tuvo el porcentaje más alto, dejando disponible una concentración de 0.01 mg/kg de Cd. Las concentraciones disponibles son bajas, ya que como se muestra en la figura 8.16, la mayor parte del Cd está ligado a la fracción residual.

## 8.2 Suelos

### 8.2.1 Caracterización de suelos

Para caracterizar las muestras de suelo se realizaron varios análisis, entre ellos, el análisis granulométrico. Los resultados muestran que la mayoría de los sitios son arenosos, exceptuando los sitios 3, 4, 11, 14 y 17 que son predominantemente limosos, lo que puede deberse a que estos sitios están localizados hacia la zona de la base del

abanico aluvial (Figura 8.18). En toda la zona se tiene documentada la presencia de arenas que provienen de la erosión de la arenisca (zona cercana a la bahía) y conglomerados de origen aluvial (zona central del valle) (Del Rosal-Pardo, 2003; CNA, 2003). En promedio, el porcentaje de contenido de arena fue del  $66.6 \pm 21.4 \%$ ,  $24.9 \pm 20.8 \%$  de limos y  $4.6 \pm 3.4 \%$  de arcillas.

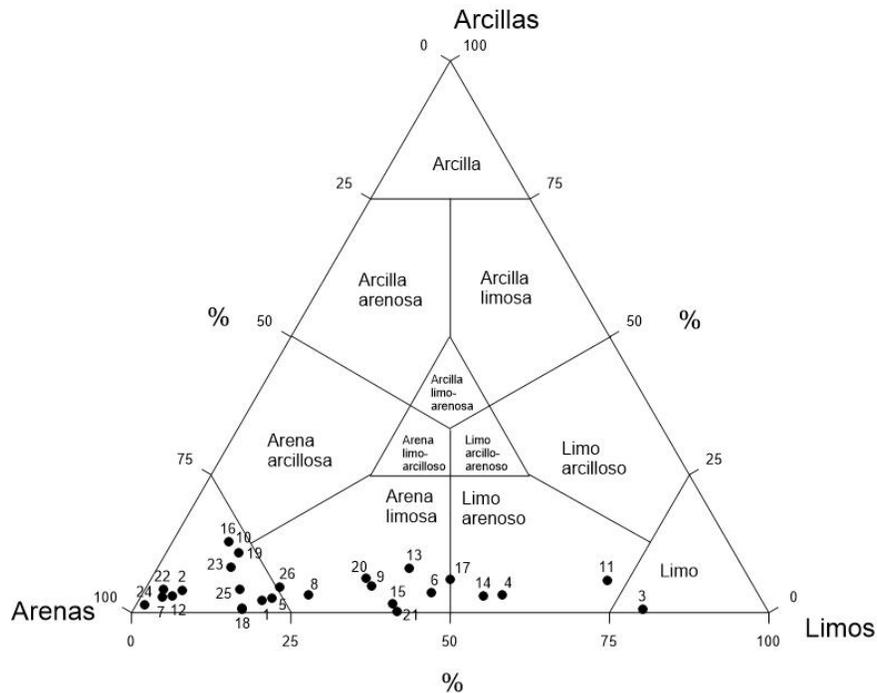


Figura 8.18 Distribución del tamaño de grano de suelos agrícolas del valle de SJP.

El promedio del contenido de carbonatos (figura 8.19) en el valle osciló entre 1.3 y 16.2 %, con un promedio de  $9.3 \pm 3.5 \%$ , estas condiciones podrían requerir de la aplicación de hierro, cobre, y zinc para la realización de actividades agrícolas, debido a que la disponibilidad de estos nutrientes es muy baja en suelos calcáreos.

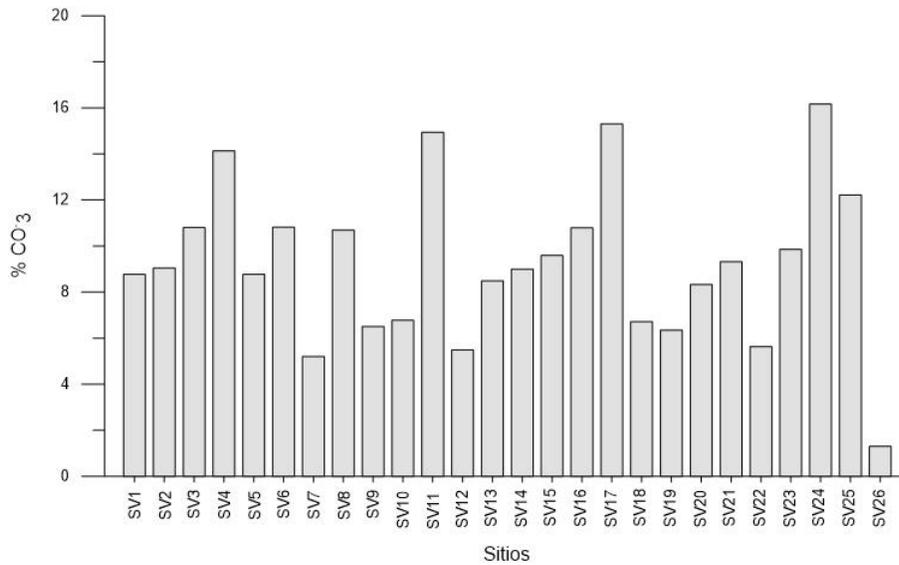


Figura 8.19 Contenido de carbonatos en suelos agrícolas del valle de SJP.

Por otra parte, el contenido de carbono orgánico (Corg; figura 8.20) varió entre 0.1 % a 3 %, con un promedio de  $0.8 \% \pm 0.7 \%$ . Estos niveles bajos a medios se deben al tamaño de partícula que existe en la zona, ya que en las arenas no se forman agregados que acumulen a la materia orgánica (NRCS, 2009), además que favorecen a aireación que facilita la descomposición aeróbica de la materia orgánica. De acuerdo con la NOM-021-RECNAT-2000, estos contenidos de Corg son clasificados como bajos a medios. Los contenidos de Corg son mayores que en los sedimentos de arroyos del valle, lo que se atribuye a los residuos agrícolas.

El valor promedio de pH fue de  $7.6 \pm 0.4$ , variando entre 6.6 y 8.6, según la NOM-021-RECNAT-2000, los suelos del valle agrícola de Los Planes son considerados como neutros a ligeramente alcalinos (Figura 8.21); los cuales son comúnmente ricos en carbonato de calcio (condición que sí se observó en estos suelos), que sirve como amortiguador de pH. Además, esto es común en zonas áridas donde la meteorización y lixiviación son menos intensas que en áreas húmedas, de manera que los cationes se acumulan en el suelo y los iones  $H^+$  se compensan con los iones  $OH^-$ , formando suelos neutros o alcalinos (NRCS, 2011); además estos suelos, que están estrechamente relacionados con los sedimentos de los arroyos, son ligeramente más ácidos que estos, debido al riego, fertilización y a la presencia de cultivos, donde las plantas absorben

cationes del suelo ( $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{K}^{+1}$ ,  $\text{Na}^{+1}$ ) y en su lugar quedan cationes de H, bajando el pH.

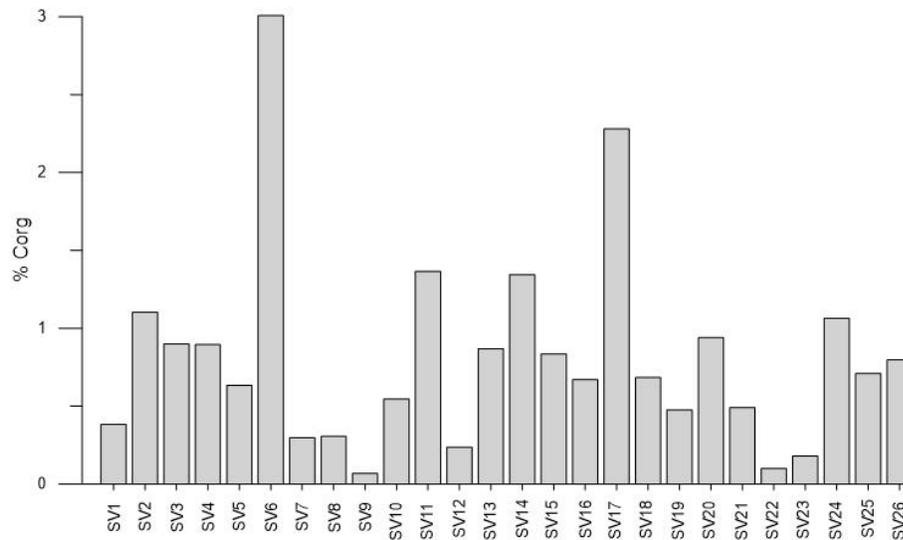


Figura 8.20 Contenido de carbono orgánico en suelos agrícolas del valle de SJP.

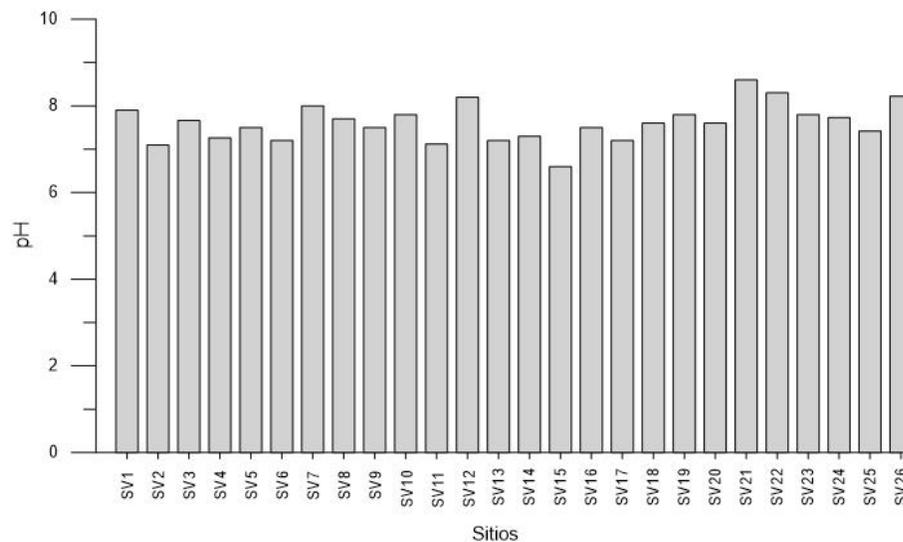


Figura 8.21 pH de muestras de suelos agrícolas del valle de SJP.

### 8.2.2 Concentración total de elementos potencialmente tóxicos

En la figura 8.22 se presenta la distribución de las concentraciones totales de As, Cd y Fe en muestras de suelos agrícolas suprayacentes al acuífero Los Planes (ver anexo 4). En promedio, las concentraciones de As fueron mayores que las de Cd; el 85% de las muestras rebasó el valor base promedio de As en la región y el 27 % de las muestras rebasaron este valor de Cd.

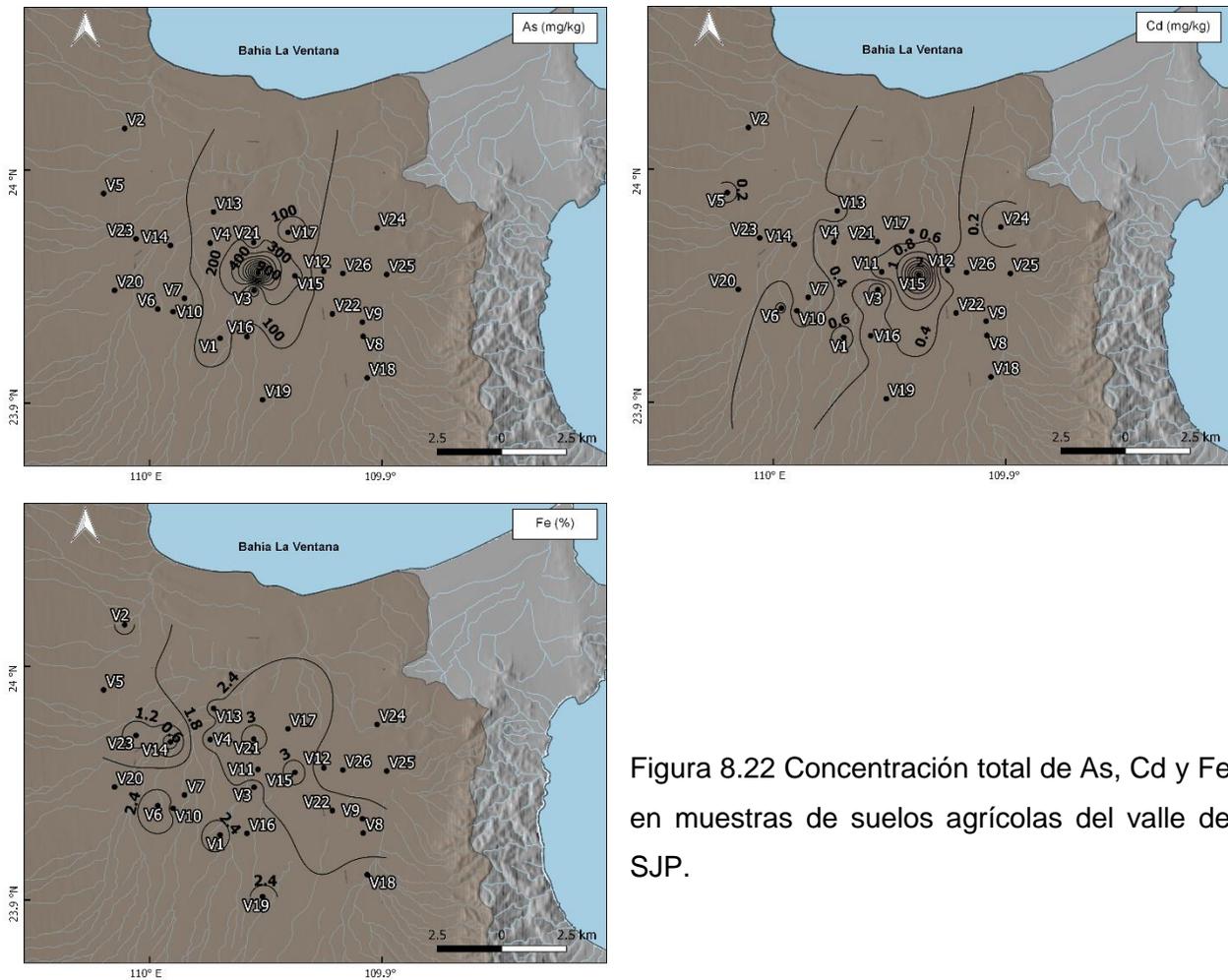


Figura 8.22 Concentración total de As, Cd y Fe en muestras de suelos agrícolas del valle de SJP.

Considerando la distribución espacial, los sitios que tienen las mayores concentraciones son el 11, 15 y 21, los cuáles están localizados al centro del valle y separados por menos de 2 km entre sí. Resalta el sitio 11 (El Milagro) debido a la alta concentración de As encontrada (1,126 mg/kg). Este sitio es una parcela agrícola rodeada por 3 casas habitación inmediatas al campo.

En términos de As, el 46 % de los sitios se encuentran por encima del límite establecido (22 mg/kg) por la NOM-147-SEMARNAT-SSA1-2004. En el caso del Cd, la misma norma establece una concentración de referencia de 37 mg/kg, concentración que ninguna muestra superó, por el contrario, se encontraron bajas concentraciones (<3 mg/kg).

En promedio, la concentración de cadmio en suelos de SJP es similar o menor que aquellas encontradas en otros casos de estudio en campos agrícolas ubicados en México y alrededor de mundo (tabla 8.4); mientras que la concentración de As es mayor que en todos los estudios de campos agrícolas incluidos en dicha tabla; sin embargo, similar a datos encontrados en suelos mineros de China.

Tabla 8.4 Comparación de elementos potencialmente tóxicos (mg/kg) con otros estudios de suelos alrededor del mundo, norma mexicana y límites de guías internacionales.

Sitio	As	Cd	Referencia
China (38 suelos agrícolas sin cultivos)	6.8	0.6	Huang y Jin (2008)
China (72 suelos mineros)	195.5	11.0	Li et al (2014)
España (54 suelos agrícolas)		0.3	Micó et al (2016)
México (16 suelos agrícolas)	5.3	1.2	Castro-González et al (2017)
China (40 suelos agrícolas)		0.2	Jaffar et al (2017)
Turquía (15 suelos agrícolas)		2.0	Sungur et al (2019)
India (22 suelos agrícolas)		1.1	Kaur et al (2019)
San Juan de los Planes (25 suelos agrícolas)	87.9	0.4	Este estudio
Norma oficial mexicana 147	22.0	37.0	NOM-147-SEMARNAT (2004)
CEQGs (Guía Canadiense de calidad ambiental)	12.0	1.4	CCME (2019)
SQuiRTs (plantas)	18.0	40	Buchman (2008)

Posada-Ayala (2011) reportó altas concentraciones de As (de 613 hasta 10,754 mg/kg) y Cd (hasta 10 mg/kg), en una zona minera ubicada en la zona serrana aledaña a SJP. Estas altas concentraciones de As y Cd pueden estar llegando al valle agrícola a través del arroyo San Antonio, provocando un incremento en la sección baja del mismo. La zona baja de este arroyo está ubicada en la zona centro del valle, que es donde en promedio se pueden observar las mayores concentraciones de estos elementos. A su vez, los suelos del valle se mezclan con sedimentos provenientes de otros arroyos que ahí

convergen y finalmente también se ven afectados por el uso de fertilizantes en los campos.

Se realizó un análisis de correlación (tabla 8.5) para revisar la información obtenida de las muestras de suelos. Se muestra una correlación significativa ( $p \leq 0.05$ ;  $r = 0.43$  y  $r = 0.38$ ) entre el contenido de limos en las muestras y las concentraciones de As y Cd; esta relación era de esperarse, debido al bajo contenido de arcillas en las muestras, por lo que los limos son la fracción con mayor área superficial disponible para la asociación con EPTs.

Tabla 8.5 Coeficientes de correlación entre el As, Cd y los parámetros fisicoquímicos evaluados en las muestras de suelo del valle.

	CaCO <sub>3</sub>	COrg	Arena	Limo	Arcilla	pH	As	Cd	Fe
CaCO <sub>3</sub>	1.00								
COrg	0.78*	1.00							
Arena	-0.23	-0.25	1.00						
Limo	0.20	0.16	-0.97*	1.00					
Arcilla	0.27	0.32	-0.10	-0.04	1.00				
pH	-0.34	-0.32	0.46**	-0.45	-0.25	1.00			
As	0.22	0.05	-0.40**	0.43**	0.29	-0.25	1.00		
Cd	0.26	0.05	-0.37**	0.38**	-0.16	-0.28	0.34	1.00	
Fe	0.20	0.15	-0.22	0.20	0.04	0.06	0.27	0.44**	1.00

\*  $P \leq 0.01$

\*\*  $P \leq 0.05$

Por otro lado, la correlación significativa ( $r = 0.44$ ;  $p \leq 0.05$ ) entre el Fe y Cd es un indicador de que este elemento se encuentra ligado al material parental de la zona, la biotita.

Además, para poder determinar la probable fuente común de los EPTs en los suelos del valle, se realizó un análisis factorial, con rotación varimax y método de extracción de componentes principales (Figura 8.23). La varianza acumulada fue de 69.9 %, explicada en 3 componentes principales; el factor 1 explica el 37.5 % y está representado por los limos y As, esta relación se había presentado anteriormente en el análisis de correlación, mostrando una posible parcial fuente antropogénica del As en la zona, debido a las

actividades mineras; a continuación, el factor 2 que explica el 18.7 % y está representado por el carbono orgánico, carbonatos y arcillas, resultados comparables a los obtenidos en los sedimentos de arroyos, que confirma la presencia de conglomerados carbonatados con presencia de materia orgánica; y por último el factor 3 que explica el 13.8 % y está representado por el Cd y Fe, resultado que confirma que la principal fuente de Cd en estos suelos es natural.

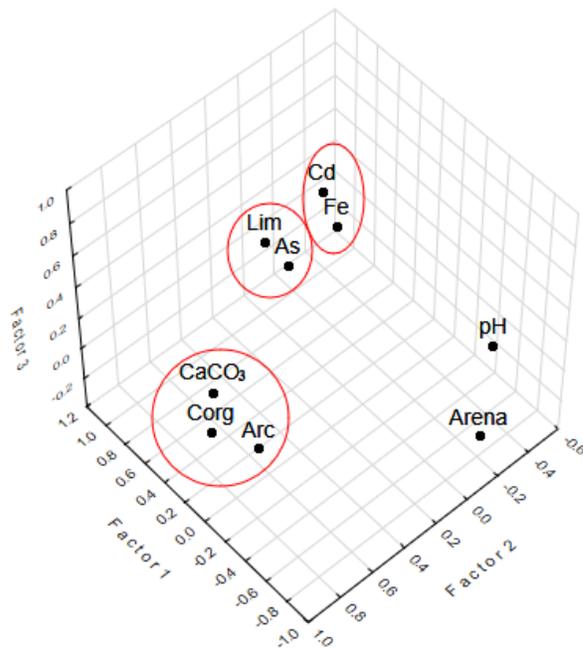


Figura 8.23 Gráfica 3-D de análisis factorial, con extracción de componentes principales.

### 8.2.3 Índices geoquímicos

El primer índice determinado fue el factor de enriquecimiento, cuyos resultados se muestran en la figura 8.24. Los resultados indican suelos no enriquecidos hasta enriquecimientos extremadamente severos.

El As es el elemento que manifiesta enriquecimiento bajo a moderado en solo 23 % de las muestras; el 27 % de los sitios presentaron enriquecimiento moderadamente severo, un 35 % con enriquecimiento severo a muy severo, y sobresalen con un enriquecimiento

extremadamente severo cinco sitios ubicados al centro de la zona agrícola (SV11 > SV15 > SV4 > SV21 > SV1).

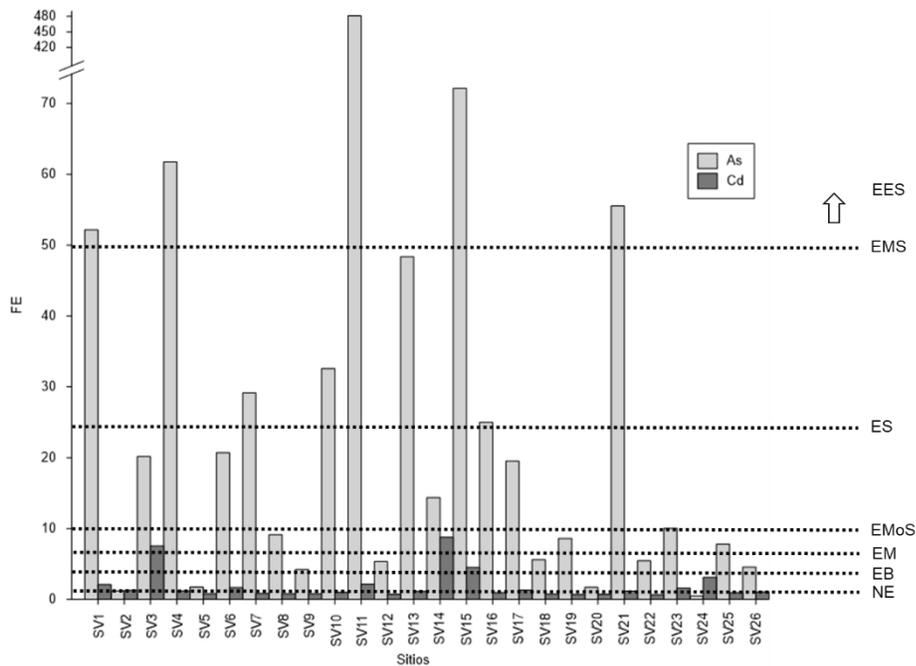


Figura 8.24 Factores de enriquecimiento para As y Cd en suelos de SJP. La línea punteada representa las diferentes clasificaciones: EES: enriquecimiento extremadamente severo, EMS: enriquecimiento muy severo, ES: enriquecimiento severo, EMoS: enriquecimiento moderadamente severo, EM: enriquecimiento moderado, EB: enriquecimiento bajo, NE: no enriquecido.

En términos de Cd, 2 sitios (SV3 San Rafael y SV14 El Porvenir) presentaron un enriquecimiento moderadamente severo, localizados en la parte centro y occidente del valle. Le siguen los sitios SV15 (Técnica 8) y SV24 (Agua Amarga) con enriquecimiento moderado. Después el 46 % de los sitios presentan un enriquecimiento bajo y el 38 % no presenta enriquecimiento.

El índice de geoacumulación (figura 8.25) de As clasifica al 54 % de los sitios como no contaminados a moderadamente contaminados, seguido del 20 % con una

contaminación de moderada a fuerte y el restante 26 % se clasifica como muy fuertemente contaminado (los mismos 5 sitios mencionados en el factor de enriquecimiento). En el caso del Cd, todos los valores se encuentran por debajo de 1, lo que representa que no están contaminados o que lo están de manera moderada.

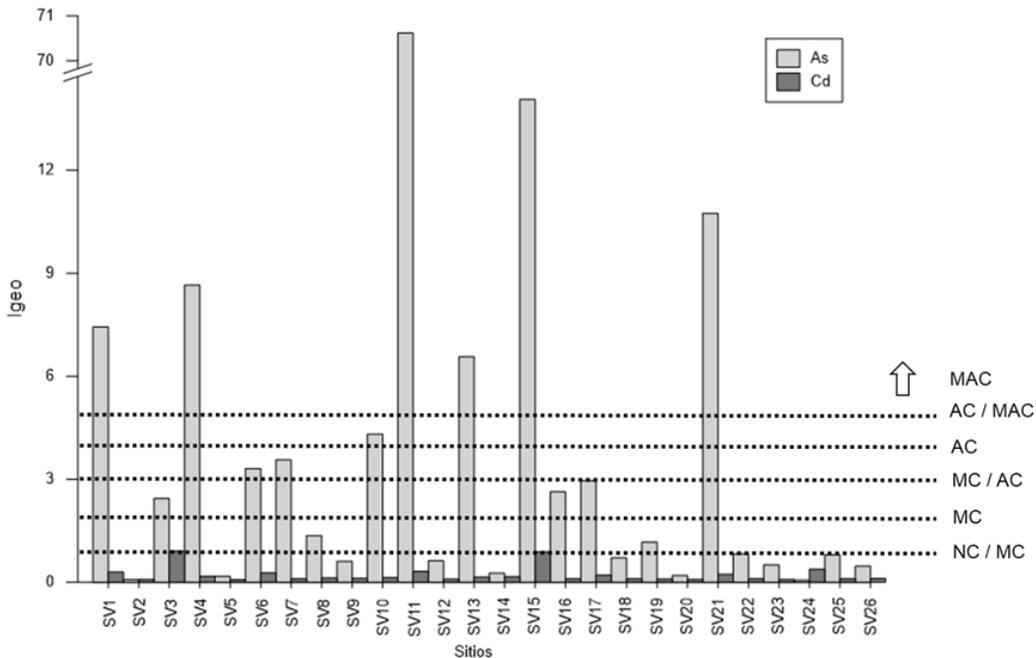


Figura 8.25 Índices de geoacumulación para los suelos de SJP. La línea punteada representa las diferentes clasificaciones: MAC: muy altamente contaminado, AC/MAC: altamente contaminado a muy altamente contaminado, AC: altamente contaminado, MC/AC: moderadamente a altamente contaminado, MC: moderadamente contaminado, NC/MC: no contaminado a moderadamente contaminado.

Los factores de contaminación (figura 8.26), que determinan la contaminación por elemento en toda la zona, muestran que se tiene una contaminación muy fuerte por As en la zona, mientras que se tiene una contaminación moderada por Cd. En la misma figura, se presentan los resultados del grado de contaminación modificado (mCD). Recordando que este índice arroja solo un resultado, ya que toma en cuenta la contaminación causada por todos los elementos estudiados, en toda la zona. El mCD fue igual a 16.2 y designa a la zona con un grado de contaminación extremadamente alto.

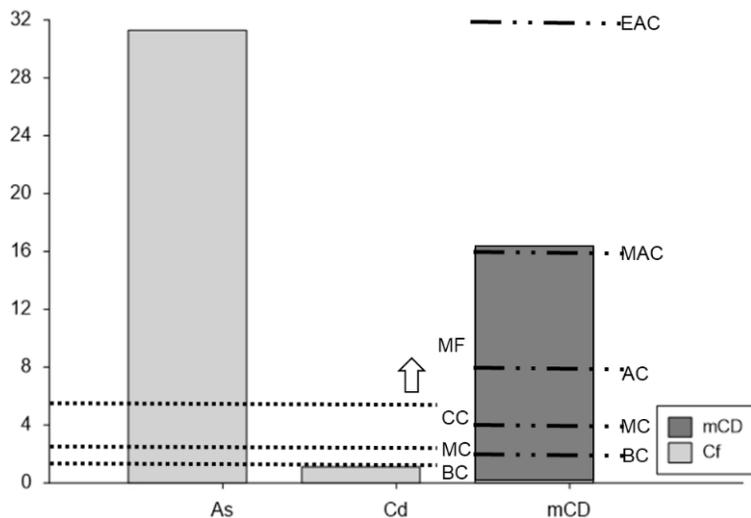


Figura 8.26 Factores de contaminación (Cf) para As y Cd en toda la zona de SJP y grado de contaminación modificado (mCD). Las líneas representan las clasificaciones: BC: baja contaminación, MC: moderada, CC: considerable, MF: contaminación muy fuerte. AC: alta contaminación, MAC: muy alta, EAC: extremadamente alta contaminación.

La figura 8.27 presenta la distribución espacial de los resultados del índice de carga de contaminación (PLI) con sus respectivas clases. Este índice toma en cuenta el As y Cd en cada sitio; se observa nuevamente al sitio SV11 como el más afectado, y junto con los sitios SV15, SV21, SV3, SV1, SV4 y SV13, al centro del valle agrícola, caen en la categoría de muy fuertemente contaminado. Seguidos del 19 % de sitios con una contaminación moderada a fuerte, y el restante 50 % se encuentra no contaminado a moderadamente contaminado.

Los sitios SV11, SV15 y SV21 han resultado afectados evaluándolos con el FE, Igeo y el PLI. Mientras que para Cd, sobresalen los sitios SV3 y el SV15.

### 8.2.4 Índices ecotoxicológicos

Es importante medir los potenciales riesgos ecológicos en esta zona, debido a la liberación constante de EPTs por parte de los residuos mineros que ahí se localizan, como la liberación de As (Carrillo et al., 2000).

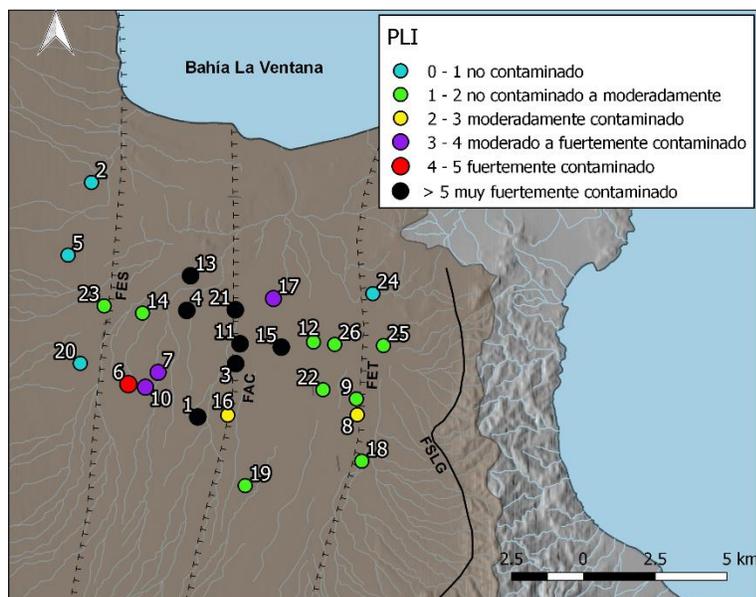


Figura 8.27 Mapa que muestra la distribución del índice de carga de contaminación (PLI).

A pesar de que el As es el elemento que representa la mayor contaminación en los suelos (sección 8.2.3), en el primer índice ecotoxicológico (Er, factor potencial de riesgo ecológico), en promedio los valores más altos los presenta el Cd. Esto se debe a que, de acuerdo con Hakanson (1980), la respuesta de los organismos a los tóxicos es 3 veces mayor para el Cd (30) que para el As (10). Estos valores han sido usados convencionalmente para el cálculo del factor potencial de riesgo ecológico en diferente literatura (Jaffar et al., 2017; Nguyen et al., 2017).

En la figura 8.28 se muestran los resultados del Er, y se puede observar que para As solamente existe un sitio (SV11) con un alto potencial de riesgo ecológico, y el resto de los sitios están clasificados con un bajo potencial de riesgo ecológico.

Por otro lado, para el Cd (figura 8.28), los sitios SV3 y SV15 representan un considerable potencial de riesgo; SV1 y SV11 representan un moderado potencial y finalmente el 85 % de los sitios representan un bajo potencial de riesgo ecológico.

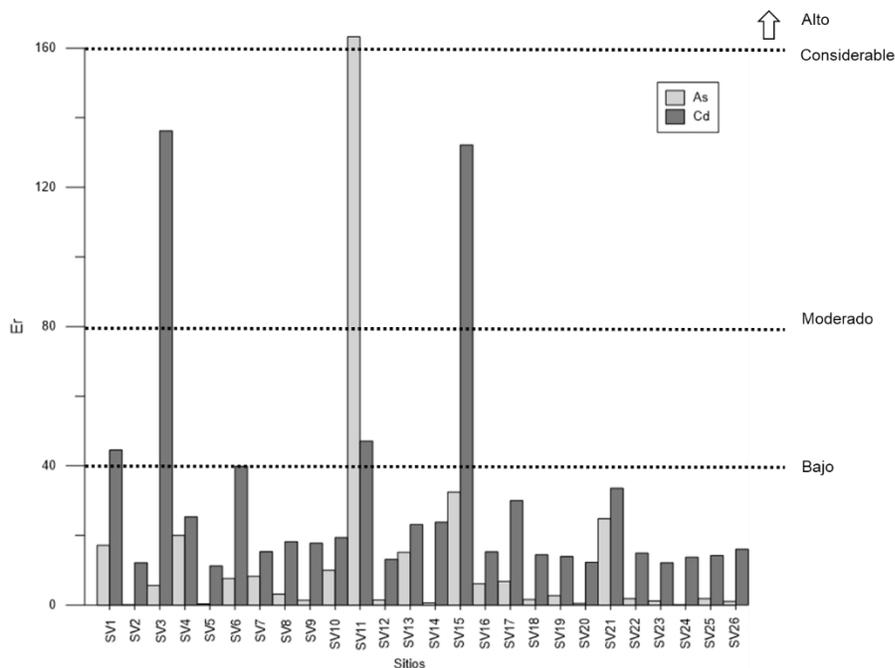


Figura 8.28 Factor potencial de riesgo ecológico (Er) de As y Cd en los suelos de SJP.

El Índice potencial de riesgo ecológico ( $R_{Iec}$ ) se calcula por sitio y determina el riesgo ecológico causado por todos los elementos estudiados. En la figura 8.29 se puede apreciar que solamente los sitios SV11 y SV15 se encuentran con un riesgo ecológico moderado, el resto de los sitios representan un riesgo bajo. Confirmado lo visto en los índices geoquímicos, el sitio SV3 tiene un valor cercano al límite de moderado, ese sitio posee una alta concentración de Cd, metal que tiene gran peso en el cálculo de riesgos ecológicos.

### 8.2.5 Índices de riesgo a la salud

En la figura 8.30 se muestran los índices de riesgo carcinogénico (RI) para As y Cd, los cuales se calcularon para las rutas de exposición de ingesta, inhalación y contacto dérmico. El Cd, presenta un riesgo carcinogénico despreciable en todos los sitios. Por otro lado, el As representa un alto riesgo carcinogénico en el 23 % de los sitios, con valores por encima de  $1 \times 10^{-4}$ , dichos sitios se encuentran ubicados al centro del valle, donde existe la influencia del arroyo San Antonio.

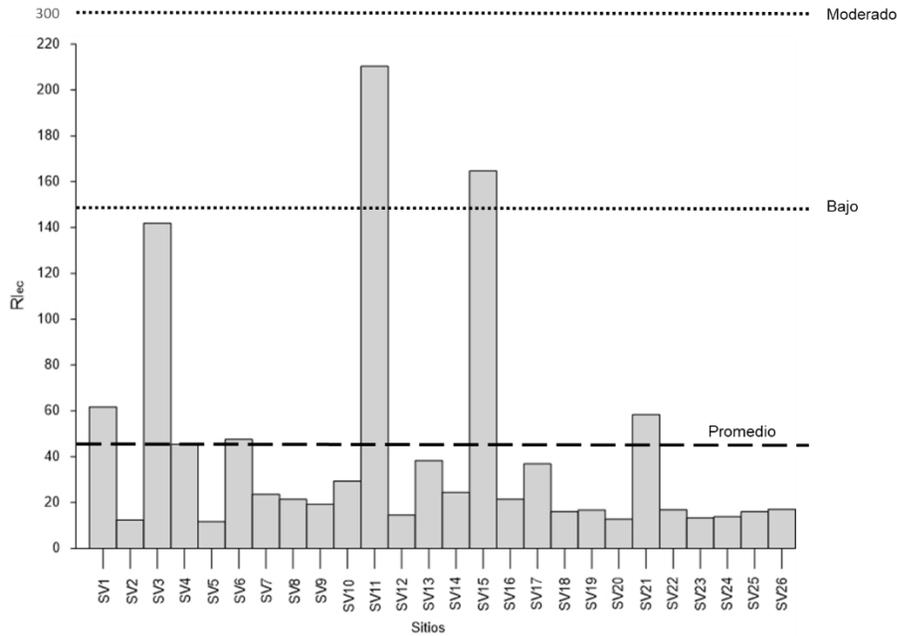


Figura 8.29 Índice potencial de riesgo ecológico en los suelos de SJP.

El índice de riesgo no carcinogénico (HI) de As y Cd se presenta en la figura 8.31. Este índice establece que cualquier valor arriba de 1 representa un riesgo de padecer enfermedades no carcinogénicas, provocadas por la presencia de los EPTs. En el caso del As, solamente un sitio (SV11) se encuentra por arriba de este valor. Por su parte, el Cd no representa riesgo en ninguno de los sitios estudiados.

Es importante recordar que estos cálculos se hacen en base a concentraciones totales del elemento; sin embargo, puede ser que dicha concentración total no esté completamente disponible para las personas.

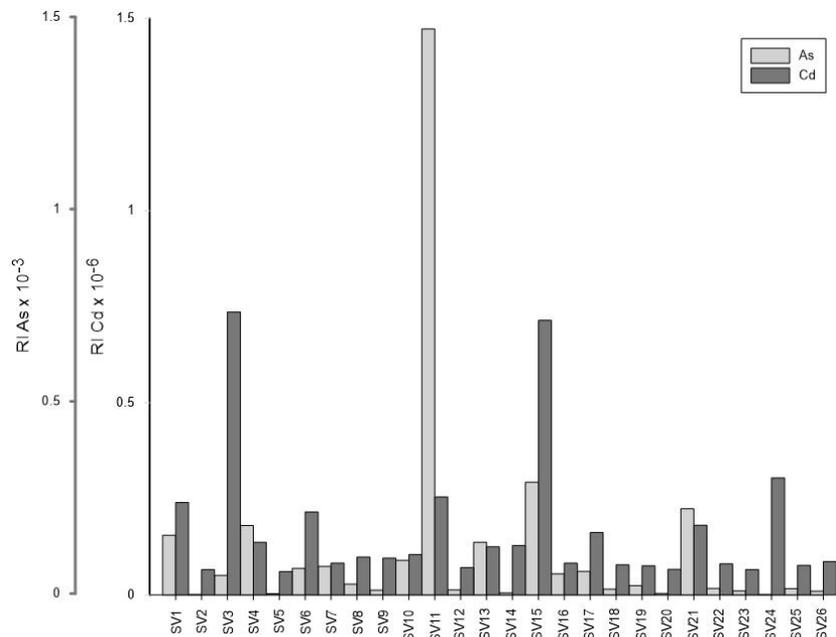


Figura 8.30 Índices de riesgo carcinogénicos por As y Cd, en suelos de SJP.

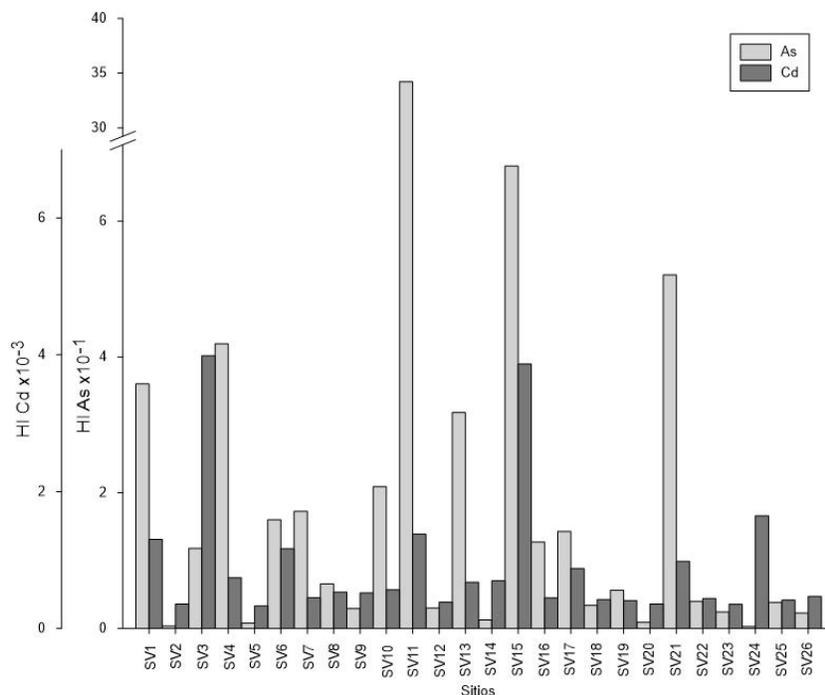


Figura 8.31 Índice de riesgo no carcinogénico (HI) para As en los suelos de SJP.

## 8.2.6 Fraccionamiento geoquímico y biodisponibilidad

Se realizó un procedimiento de extracción secuencial para conocer el fraccionamiento del As y Cd en las muestras de suelo; es importante conocer el fraccionamiento porque de esta manera se puede saber acerca de la movilidad de los EPTs en los suelos (Larios et al., 2011).

El fraccionamiento del As se muestra en la figura 8.32, la concentración (expresada en porcentaje de la suma total de las fracciones) de la fracción 1(soluble) varió de 0.4 % a 11.4 %, con un promedio de  $3 \pm 2.7$  %, es la fracción en la que, en promedio, se encontró menos As; para la fracción 2 (adsorbido en superficies de minerales carbonatados) se encontraron concentraciones de 2.8 % a 24.2 % con promedio de  $8.4 \pm 4.5$  %; en la fracción 3 (asociado con oxihidróxido de Al) los valores fueron de 5.3 % a 42.7 %, con un promedio de  $15.4 \pm 8.5$  %; la fracción 4 (asociado a materia orgánica) tuvo en promedio  $3.4 \pm 2.1$  %, con mínimo de 1 % y máximo de 11.5 %, estos porcentajes son bajos y pueden deberse a las bajas cantidades de carbono orgánico presente en los suelos,

además se presentó una correlación significativa ( $r = 0.78$ ; tabla 8.6) con el contenido de Fe en esa misma fracción; la fracción 5 (incorporado a oxihidróxidos de Fe amorfos) es en promedio, la segunda fracción con mayor contenido de As, con una extracción promedio de  $21.4 \pm 13.5 \%$ , y  $1.5 \%$  -  $87.5 \%$  como mínimo y máximo; el As asociado con hidróxidos de Fe pobremente cristalizado presentó recuperaciones de  $0.1 \%$  a  $29.4 \%$ , con promedio de  $4.1 \pm 5.5 \%$ ; finalmente la fracción residual es la que presentó las mayores concentraciones de As con  $44.3 \pm 19.7 \%$  de promedio, un mínimo de  $11.9 \%$  y un máximo de  $72.4 \%$ , además resultó con una correlación positiva ( $r = 0.59$ ;  $p \leq 0.05$ ) con el Fe de esta fracción, estos dos resultados indican que existe una fuente de origen natural de As en la zona, aunque existe una parte de origen antropogénico (ver sección 9.2.2). Esta fuente natural/antropogénica del As en la zona también fue descrita por Posada-Ayala et al., (2016), que explica que las concentraciones encontradas reflejan las características naturales de las rocas locales mineralizadas (menas), de donde se liberó As por parte de actividades de fundición cuando se extraía oro en la zona, lo que resultó en una contaminación antropogénica por la distribución de los residuos.

El fraccionamiento de Cd se muestra en la figura 8.33; la extracción en la fracción 1 fue de  $0.3 \%$  a  $36.9 \%$  con un promedio de  $10 \%$ ; el Cd adsorbido en superficies de minerales carbonatados (fracción 2) fue no detectable; la fracción 3 varió entre  $0.1 \%$  y  $64.3 \%$  con

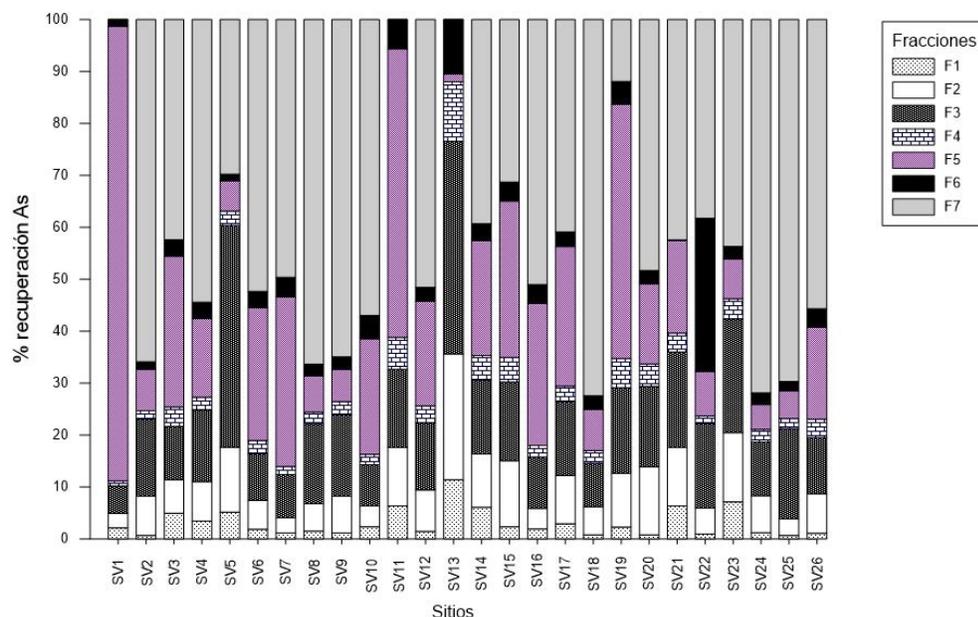


Figura 8.32  
Distribución de As  
en las diferentes  
fracciones en los  
suelos de SJP.

un promedio de 13.3 %; la fracción 4 fue la segunda fracción con mayores recuperaciones, variando de 8.9 % a 62.4 % con un promedio de 29.1 %, aunque se encuentran grandes cantidades de Cd en esta fracción, estas no juegan un papel importante en la movilidad del metal debido a que el contenido de materia orgánica en las muestras es muy bajo, además este presentó correlación significativa ( $r= 0.81$ ) con el contenido de Fe en la misma fracción (tabla 8.6); el Cd incorporado a oxihidróxidos de Fe amorfos (fracción 5) varió entre 1.2 % y 31.6 % con un promedio de 12.7 %; en la fracción 6 las concentraciones fueron no detectables; la fracción residual (F7) fue la que tuvo mayores recuperaciones de Cd con un promedio de 34.8 %, con variación de 6 % a 65 %; mostrando una correlación positiva ( $r= 0.75$ ) con el contenido de Fe, esta correlación confirma lo establecido en la sección 8.2.2, una parte del Cd presente está asociado a la biotita, mineral primario en la zona. Se puede considerar que el Cd ligado a esta fracción es de origen litogénico.

En general, se puede notar que la distribución del Cd es mucho más heterogénea que la del As, que tiene principalmente una acumulación en la fracción residual.

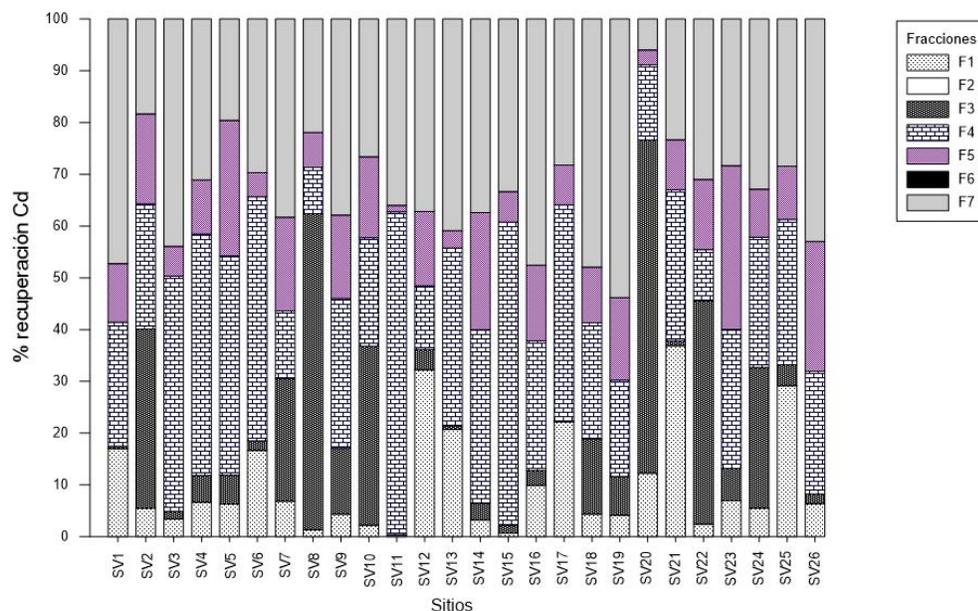


Figura 8.33 Distribución de Cd en las diferentes fracciones en los suelos de SJP.

Tabla 8.6 Coeficientes de correlación entre los contenidos de As y Cd con los contenidos de Fe en cada una de las fracciones.

Fases	Cd	As
F1	-0.031	0.340
F2	0	<b>-0.536*</b>
F3	0.368	<b>-0.569*</b>
Fe F4	<b>0.810*</b>	<b>0.784*</b>
F5	0.009	0.021
F6	0.180	0.361
F7	<b>0.753*</b>	<b>0.588*</b>

\* $p \leq 0.05$

De las diferentes fracciones en el suelo, las sumas de las dos primeras (soluble y adsorbida en superficie mineral) conforman la fracción del suelo que se puede volver biodisponible (Larios et al., 2012) debido a cambios fisicoquímicos que pueden presentarse fácilmente en condiciones ambientales. En la figura 8.34 se presentan las concentraciones de As y Cd que pueden estar bajo estas condiciones.

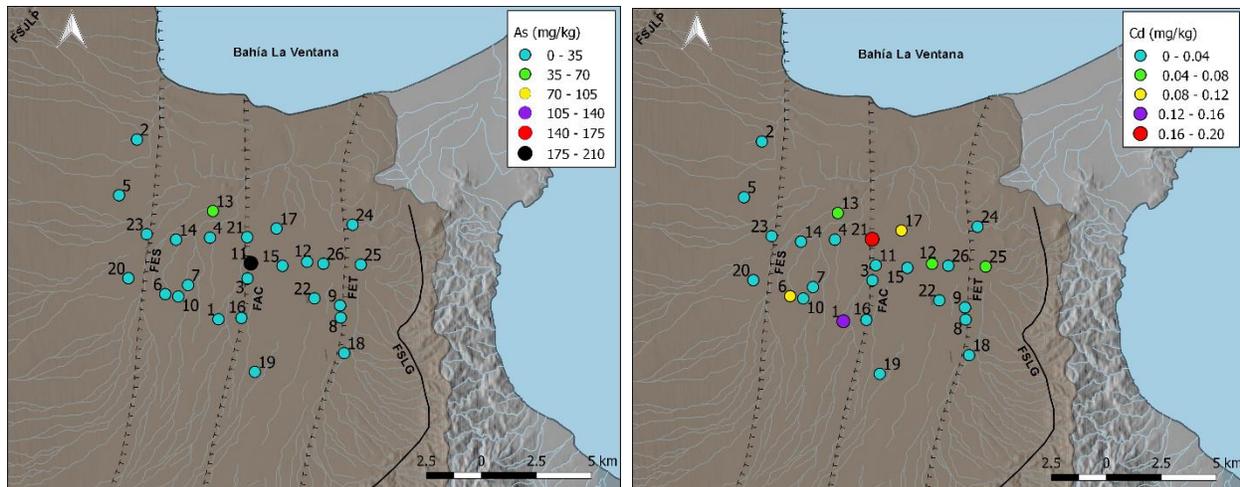


Figura 8.34 Biodisponibilidad de As y Cd en muestras de suelo del Valle de Los Planes.

La fracción disponible de As es de 3.9 % a 35.6 %, con un promedio de 11.4 %. En términos de distribución espacial para el As, nuevamente aparece el sitio SV11, debido a

la alta concentración de este, ya que el porcentaje de disponibilidad (17.6 %) apenas rebasa el promedio; el sitio SV13, por otro lado aunque presenta un enriquecimiento menor con As, tiene el mayor porcentaje de disponibilidad (35.6 %), por lo que figura entre los sitios más altos y por ende, de interés para la población.

El porcentaje mínimo de disponibilidad para el Cd es de 0.3 % y el máximo de 36.9 %, con promedio de 9.8 %. Al igual que sucedió en los sedimentos de arroyos es, en términos generales, menos biodisponible que el As, encontrándose mayormente ligado a la fracción residual de los suelos. Los sitios SV1 y SV21 son los que figuran con mayores concentraciones biodisponibles. Aun cuando existen sitios con mayores concentraciones de Cd, como el SV3 y SV14, estos no se encuentran biodisponibles.

### **8.3 Aguas subterráneas**

#### **8.3.1 Caracterización fisicoquímica**

Uno de los parámetros evaluados en las aguas del acuífero Los Planes fue la temperatura, la cual se midió in situ al momento del muestreo, y los resultados para las 3 temporadas se muestran en la figura 8.35 y en el anexo 5. Se modificó la nomenclatura usada en los mapas, debido al espacio en las figuras, cada uno de los sitios lleva la letra V como prefijo (como se vio en las gráficas anteriores).

Para la temporada de secas (abril 2016), los resultados variaron entre 28 °C en el sitio V21 (El Pino) y 54.8 °C (Descarga agua caliente), con un promedio de 33.4 °C y el sitio V23 (La Alambrada) ocupando el segundo lugar de altas temperaturas (42.7 °C). En la temporada de lluvias cálidas (octubre 2016) se obtuvo un promedio de 32.4 °C, con un mínimo de 29.2 °C en el pozo V11 (El Milagro) y un máximo de 44.2 °C, nuevamente en el sitio V23 (La Alambrada); es importante resaltar que en esta temporada no se tiene una muestra del sitio DSAS. Por último, la temperatura en la temporada de lluvias frías (febrero 2017) varió entre 26.3-75 °C para los sitios V11 (El Milagro) y DSAS (Descarga agua caliente), respectivamente. El promedio fue el menor de las 3 temporadas, con 32 °C.

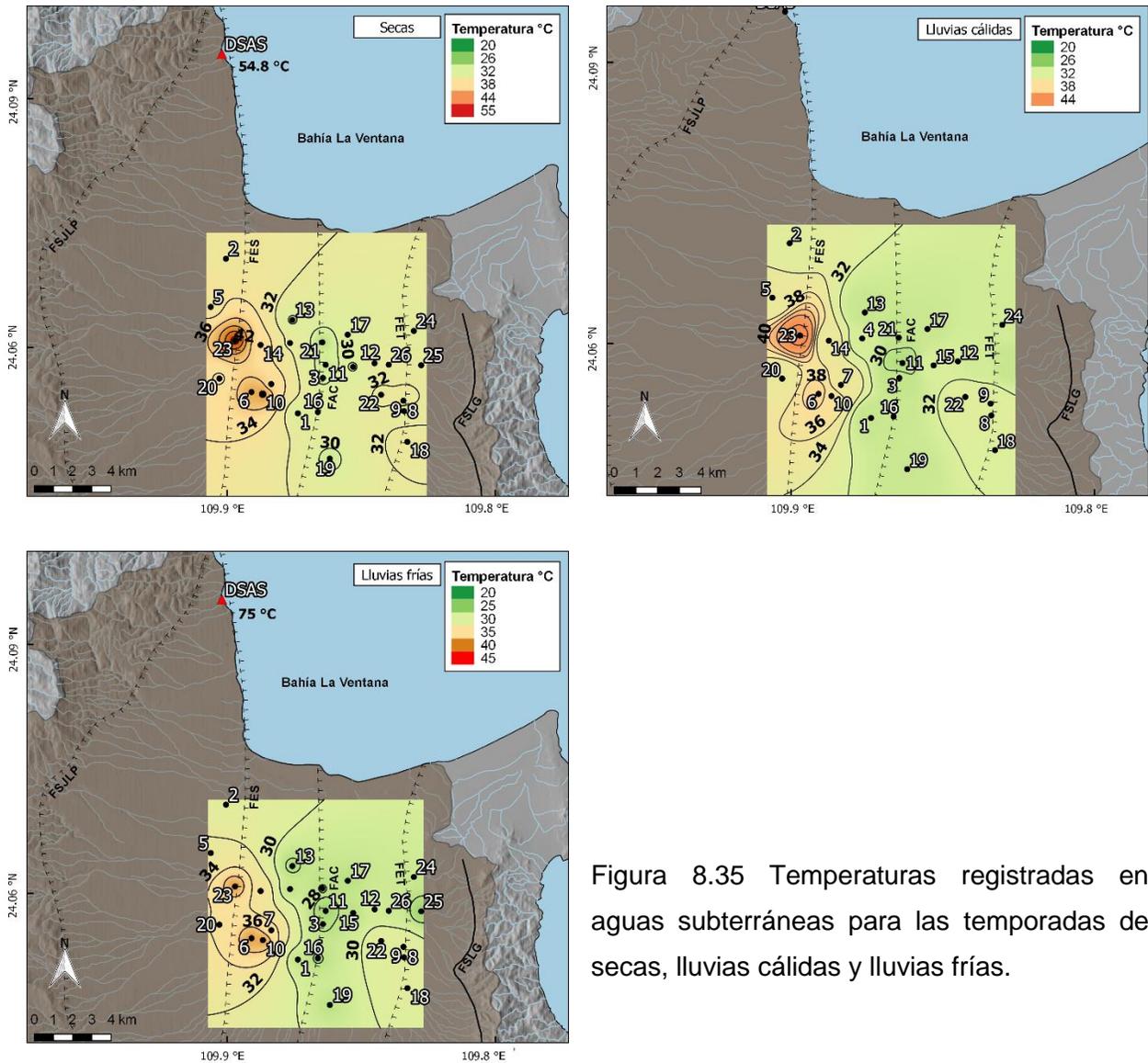


Figura 8.35 Temperaturas registradas en aguas subterráneas para las temporadas de secas, lluvias cálidas y lluvias frías.

Aunque estadísticamente (prueba Kruskal Wallis) no existe diferencia entre las 3 temporadas, sí se pueden ver temperaturas ligeramente más altas en la temporada de lluvias cálidas.

El sitio DSAS es el que presenta las temperaturas más altas, a excepción de lluvias cálidas en que no se tiene disponible esta muestra, lo cual se puede explicar con la actividad de la falla El Sargento, que pasa por ese sitio y que también da energía a otro

sitio que resalta por sus altas temperaturas, el V23. Los valores encontrados en el sitio DSAS se presentan como *outliers* en la escala mostrada en los mapas de temperatura.

Además, el sitio V6 también aparece como uno de los sitios con temperaturas altas, ambos pozos están ubicados en la parte oeste de la zona del valle, datos que coinciden con los publicados por CONAGUA (1997), en donde también ubican altas temperaturas (45- 50°C) en la parte oeste del valle y otro trabajo de CONAGUA (2003) que ubican en la misma porción del valle temperaturas de aproximadamente 38 °C.

Otro de los parámetros que se midieron en las aguas subterráneas fue la conductividad eléctrica (CE), que de manera indirecta determina la salinidad de las aguas. En la temporada de secas, se presentaron intervalos de 0.5 a 38.4 mS/cm, con un promedio de 4.52 mS/cm (figura 8.36), siendo la temporada que en promedio presentó mayores valores. Por su parte, la temporada de lluvias cálidas presentó un intervalo de 0.5 a 18.8 mS/cm, con un promedio de 3.4 mS/cm.

Finalmente, la temporada de lluvias frías tuvo un promedio de 4.5 mS/cm, variando de 0.5 a 25.1 mS/cm. En los mapas de la figura 8.38 también se presentan los datos *outliers* de conductividad eléctrica como el último intervalo de clase cuando así lo amerita.

En términos espaciales, el sitio que repetidamente presentó los valores más altos de CE fue el DSAS (descarga agua caliente), que es un agua que mezcla agua subterránea con agua marina. Los registros solo se tienen para dos temporadas, con valores de 38.4 y 25.1 mS/cm, en secas y lluvias frías respectivamente. Además de este sitio, resalta el sitio V24 (Agua Amarga), con registros de 17.6, 18.8 y 16.5 mS/cm para las tres temporadas.

Este sitio se encuentra en la parte noreste del valle, en donde se tiene registrado, por parte de CONAGUA (2003), un cono de abatimiento (ver fig. 4.7 en sección 4.4) probablemente provocado por el constante bombeo y explotación del acuífero; esta situación provoca la intrusión salina en esa zona. Esta información también fue reportada por CONAGUA (2017), en donde definen que en el acuífero de Los Planes se presentan los fenómenos de intrusión salina y salinización de suelos. De acuerdo con dicho reporte,

en el país solo existen dos acuíferos que presentan estos dos fenómenos simultáneos, y los dos están localizados en Baja California Sur.

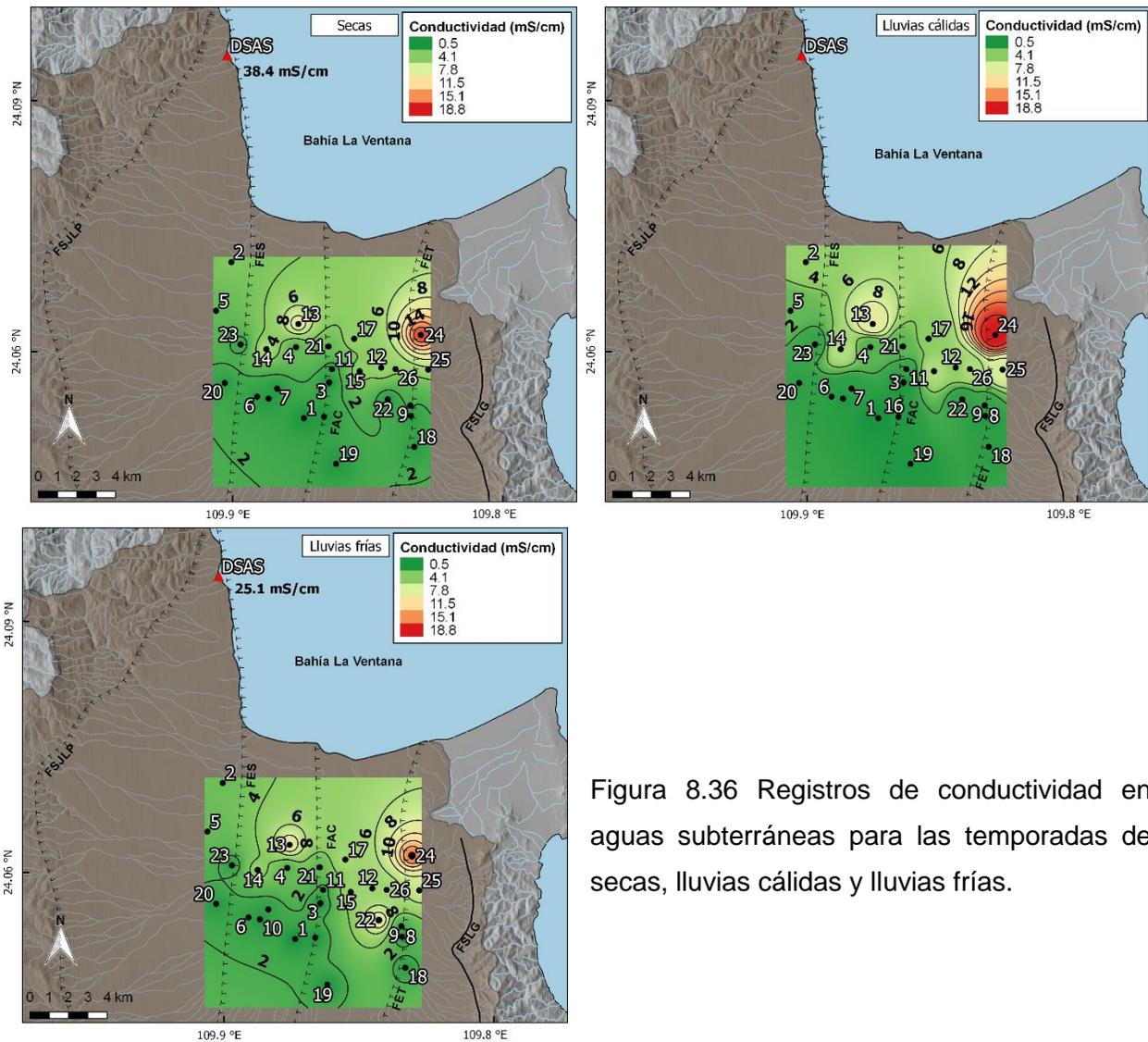


Figura 8.36 Registros de conductividad en aguas subterráneas para las temporadas de secas, lluvias cálidas y lluvias frías.

Otros de los sitios que presentan altos valores de CE son el V12, V13, V15, V17, V25 y V26; este frente salino ubicado al norte del valle fue también reportado por CONAGUA (2003), donde también señalan que los valores de salinidad han ido aumentando año con año desde que se tienen registros en 1970. En este mismo reporte del año 2003, se presenta un valor de 2.6 mS/cm en el pozo de Agua Amarga, mientras que para el 2017 se registró un intervalo de 16.5 a 18.8 mS/cm.

Por último, la conductividad también es un parámetro útil para determinar la viabilidad de usar el agua con objetivos de riego de campos agrícolas, ya que altos valores de CE pueden afectar a los cultivos y provocar salinización del suelo. En la tabla 8.7 se presenta la clasificación de estas aguas, de acuerdo a lo propuesto por la Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (FAO, por sus siglas en inglés). Los sitios DSAS, V2, V12, V13, V14, V15, V17, V22, V24, V25 y V26 ubicados en la porción norte del valle se consideran no aptos para usarse en el riego de cultivos. El 52 % de los pozos se clasifican con una restricción moderada para su uso en riego y solo el 7 % no presentan restricciones.

Tabla 8.7 Clasificación de las aguas subterráneas del valle de SJP, en base a la conductividad eléctrica y su viabilidad de uso como agua de riego (FAO, 1985).

Sitio	Clave	Conductividad (mS/cm)			Promedio	Restricción de uso
		Secas	Lluvia fría	Lluvia cálida		
Descarga agua caliente	DSAS	38.4	nd	25.1	31.8	S
La Yuquita	V1	0.53	0.47	0.48	0.50	N
La Noria	V2	3.80	4.62	3.16	3.86	S
San Rafael	V3	0.56	0.70	0.63	0.63	N
Pozo 1	V4	2.53	2.49	2.5	2.51	M
San Ignacio	V5	2.90	2.89	3.02	2.94	M
El Bajío	V6	1.16	1.18	1.22	1.19	M
Las 400	V7	0.94	1.20	1.23	1.12	M
La Fortuna	V8	0.93	0.90	0.93	0.92	M
Rancho Fundador	V9	2.12	1.55	1.92	1.86	M
Geraldo Geraldo	V10	0.76	0.82	0.78	0.79	M
El Milagro	V11	1.54	1.61	1.64	1.60	M
Pozo 41 CNA	V12	4.90	4.57	5.03	4.83	S
San Alejandro	V13	9.61	8.90	10.06	9.52	S
El Porvenir	V14	5.74	5.90	4.75	5.46	S
Técnica 8	V15	4.81	5.74	5.15	5.23	S
Las 3 palmas	V16	0.74	0.76	0.77	0.76	M
El Carmen	V17	4.74	4.29	5.61	4.88	S
El Gordo	V18	1.15	1.15	1.18	1.16	M
La Pimientilla	V19	0.80	0.72	0.83	0.78	M
El Mezcalito	V20	1.20	1.23	0.9	1.11	M
El Pino	V21	3.08	2.78	2.91	2.92	M

Tabla 8.7 (Continuación) Clasificación de las aguas subterráneas del valle de SJP, en base a la conductividad eléctrica y su viabilidad de uso como agua de riego (FAO, 1985).

San Vicente	V22	1.02	1.31	10.5	4.28	S
La Alambrada	V23	1.52	1.46	1.31	1.43	M
Agua Amarga	V24	17.60	18.80	16.45	17.62	S
San Pedro México	V25	nd	7.58	7.11	7.35	S
Sergas de Sta. Ma.	V26	nd	5.66	5.01	5.34	S

N: ninguna restricción (<0.7 mS/cm), M: moderada restricción (0.7 – 3 mS/cm), S: severa restricción (>3 mS/cm).

El contenido de sólidos totales disueltos (STD) fue otro de los parámetros analizados en campo y los resultados se muestran en la tabla 8.8. En esta tabla también se presenta la clasificación de estas aguas para su posible consumo humano en términos de este parámetro. Se encontró que, si bien existen variaciones entre temporada, en promedio el 19 % de los pozos tienen aguas con los niveles deseados de SDT para el consumo humano, el 27 % tienen niveles permisibles para beberse, el 31 % tienen niveles altos de SDT, por lo que no pueden usarse para consumo humano, pero sí son aptas para riego, finalmente el 23 % de los sitios presentan aguas que no son aptas ni para consumo humano ni para riego.

La Organización Mundial de la Salud (2006) marca que el límite de SDT para poder consumirse es de 500 mg/L, por lo que siguiendo esta guía, solo el 19 % de los pozos podrían usarse con este fin. Tomando en cuenta el límite permisible establecido por la NOM-127-SSA1-1994 (1,000 mg/L), el 46 % de los pozos pueden usarse como fuente para consumo humano.

También se hicieron mediciones de pH y la estadística descriptiva de los resultados se muestra en la tabla 8.9. No existen valores guía para clasificar la peligrosidad de las aguas de acuerdo al pH, debido a que es un parámetro que no preocupa en términos de salud, sin embargo la OMS recomienda valores óptimos entre 6.5 y 8.5. Los resultados

Tabla 8.8 Clasificación de aguas subterráneas basada en el contenido de STD (mg/L) (Davis y De Wiest, 1966).

Sitio	Clave	Secas	Tipo	Lluvia fría	Tipo	Lluvia cálida	Tipo
Descarga caliente	agua DSAS	23,400	↓	nd	nd	15,600	↓
La Yuquita	V1	342	■	308	■	248	■
La Noria	V2	2430	↑	2960	↑	1730	↑
San Rafael	V3	356	■	447	■	332	■
Pozo 1	V4	1620	↑	1590	↑	1220	↑
San Ignacio	V5	1860	↑	1850	↑	1590	↑
El Bajío	V6	7410	↓	754	●	670	●
Las 400	V7	604	●	766	●	642	●
La Fortuna	V8	596	●	578	●	477	■
Rancho Fundador	V9	1360	↑	991	●	1010	↑
Geraldo Geraldo	V10	489	■	524	●	300	■
El Milagro	V11	984	●	1030	↑	863	●
Pozo 41 CNA	V12	3130	↓	2920	↑	2600	↑
San Alejandro	V13	6050	↓	5600	↓	5630	↓
El Porvenir	V14	3610	↓	3720	↓	2570	↑
Técnica 8	V15	3080	↓	3610	↓	2710	↑
Las 3 palmas	V16	473	■	488	■	406	■
El Carmen	V17	3030	↓	2750	↑	3020	↓
El Gordo	V18	735	●	738	●	609	●
La Pimientilla	V19	513	●	458	■	473	■
El Mezcalito	V20	770	●	789	●	502	●
El Pino	V21	1970	↑	1780	↑	1580	↑
San Vicente	V22	653	●	841	●	554	●
La Alambrada	V23	973	●	932	●	718	●
Agua Amarga	V24	10900	↓	11700	↓	9610	↓
San Pedro México	V25	nd	nd	4770	↓	3600	↑
Sergas de Sta. Ma.	V26	nd	nd	3570	↓	2980	↓

■ Deseable para beber (< 500 mg/L), ● Permisible para beber (500 – 1000 mg/L), ↑ Útil para riego (< 3000 mg/L), ↓ No apto para beber o regar (> 3000 mg/L)

se muestran en un intervalo común encontrado en las aguas subterráneas, de 6.7 a 8.9, lo cual las clasifica como neutras a básicas. Por medio de una prueba t Student, se determinó que entre las dos temporadas reportadas existen diferencias significativas, con valores mayores en temporada de secas, lo cual puede deberse a que existe una mayor

influencia de la intrusión salina en esa temporada debido a la falta de lluvias, o por el contrario, durante la temporada de lluvias puede deberse a la infiltración y consecuente dilución en los pozos de agua.

Tabla 8.9 Valores de pH para el agua subterránea del valle de SJP.

Temporada		pH
Secas	Min	7.1
	Max	8.9
	Prom	8.1
Lluvias cálidas	Min	Nd
	Max	Nd
	Prom	Nd
Lluvias frías	Min	6.9
	Max	8.9
	Prom	7.6

### 8.3.2 Elementos potencialmente tóxicos

Se determinaron las concentraciones de As y Cd en la fracción disuelta ( $As_{dis}$ ,  $Cd_{dis}$ ) y total ( $As_{tot}$  y  $Cd_{tot}$ ) de las aguas subterráneas del acuífero Los Planes. Para poder determinar la concentración total, se sumaron las concentraciones en la fracción disuelta y particulada (con el análisis del material particulado obtenido por filtración). En algunos sitios de muestreo durante la temporada de secas y lluvias frías, se obtuvieron valores de Cd disuelto y particulado por debajo del límite de detección (LD  $Cd_{dis}$ : 0.003  $\mu\text{g/L}$ ; LD Cd particulado: 0.18  $\mu\text{g/L}$ ), por lo que en dichos casos, con fines estadísticos y para poder determinar la concentración total de estas muestras, se utilizó el valor medio de los correspondientes límites de detección.

En la figura 8.37 se muestra la distribución espacial de las concentraciones de  $As_{dis}$  para las tres temporadas. Las concentraciones desglosadas de todos los sitios pueden verse en el anexo 6; en la tabla 8.10 se muestra la estadística descriptiva para las concentraciones disueltas y totales de As. Las concentraciones de As más altas para las tres temporadas se obtuvieron en el sitio V23 (La Alambrada), que es un pozo con

registros de actividad hidrotermal (de 38 a 44.2 °C) ocasionada por la energía de la falla El Sargento (FES); la relación entre estos parámetros se puede ver más adelante en la sección de correlaciones. CONAGUA (2003) reportó este pozo con características hidrogeoquímicas anómalas y elevadas concentraciones de As, que asocian a la presencia de la falla y a las rocas graníticas subyacentes. El sitio V20 (El Mezquital) tiene de las concentraciones más altas de As, tanto disuelto como total, y este pozo se ubica también en la zona oeste del valle, asociado a la FES. En promedio, las concentraciones más altas se presentaron en la temporada de lluvias cálidas.

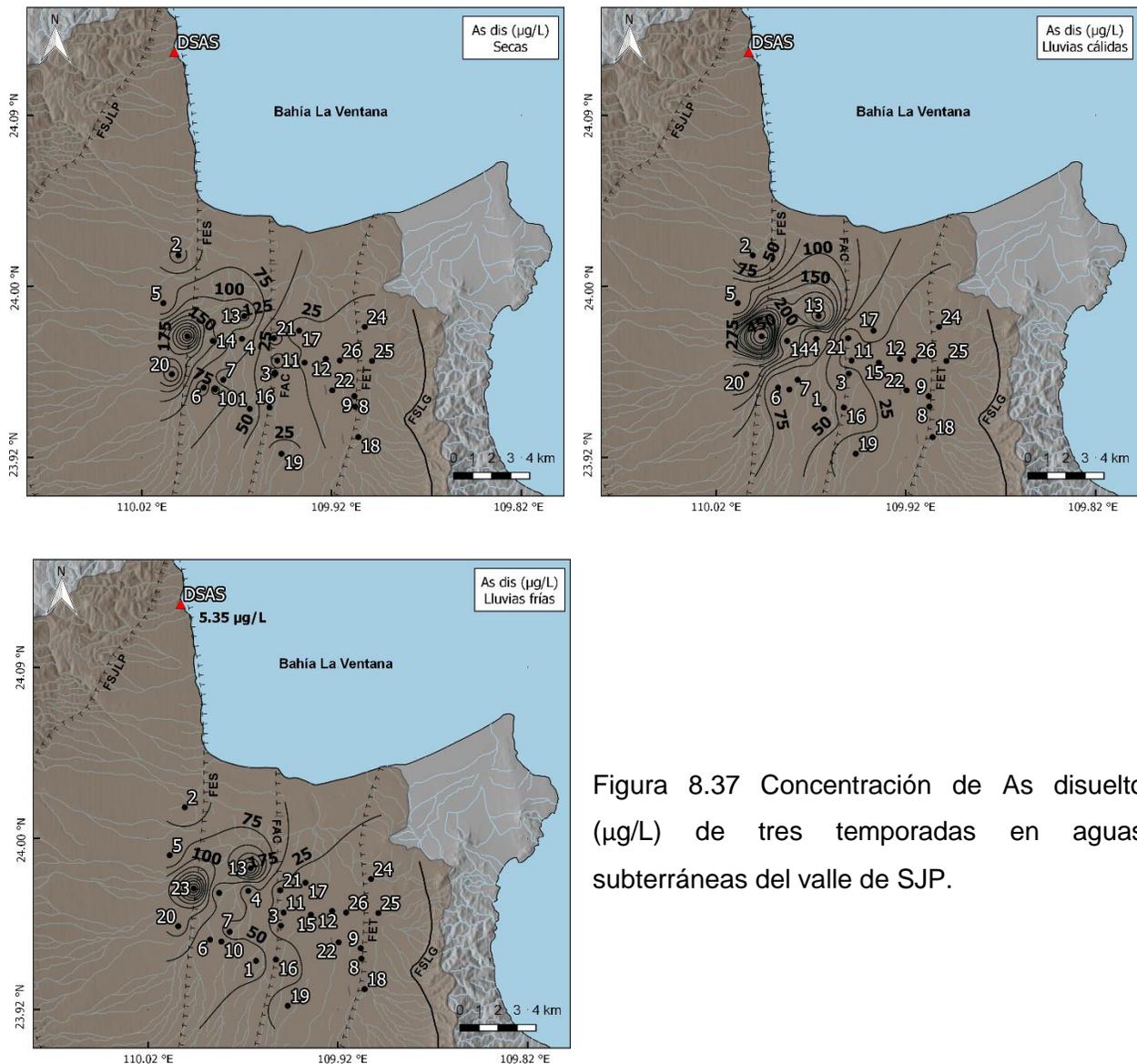


Figura 8.37 Concentración de As disuelto (µg/L) de tres temporadas en aguas subterráneas del valle de SJP.

Por otro lado, entre las concentraciones más bajas encontradas en el estudio, están las obtenidas en los sitios S1 y S4, ubicados en la sierra (figura 7.1) y tomados como puntos de referencia, ya que en esa zona no existen actividades agrícolas; además el sitio S4 está situado en un lugar en el que no se explotaron recursos mineros. Esto indica que el agua que inicialmente se infiltra en la zona alta, no se encuentra todavía afectada por actividad antropogénica o enriquecimiento natural, sino que esto sucede en el transcurso del transporte del agua subterránea hacia el valle.

Tabla 8.10 Estadística descriptiva de las concentraciones disueltas y totales de As en muestras de agua subterránea.

Temporada	Secas	As <sub>dis</sub> (µg/L)		Secas	As <sub>tot</sub> (µg/L)	
		LI - cálida	LI - fría		LI - cálida	LI - fría
Min	3.76	0.49	0.88	18.99	41.12	60.78
Max	296.51	491.76	272.06	682.62	969.13	855.38

Hablando de la concentración total de As en las aguas subterráneas (figura 8.38), los máximos para las 3 temporadas fueron presentados por los sitios V23 (secas y lluvias cálidas) y V13 (San Alejandro; lluvias frías); la temporada de lluvias cálidas es la que en promedio presenta mayores concentraciones (tabla 8.10). Otros de los sitios que presentó altas concentraciones en las tres temporadas es V13, condición que puede estar relacionada con la lixiviación del As contenido en los suelos suprayacentes, ya que este sitio también se encuentra entre los 5 más altos de concentración de este elemento en los suelos, además que tiene un contenido relativamente alto de As en la fracción 1, lo que lo hace más propenso al proceso de lixiviación

Estos resultados fueron comparados con otros resultados de concentración de As en diferentes estudios de aguas subterráneas alrededor del mundo (tabla 8.11), en donde se puede ver que los resultados de As disuelto en este estudio son más altos que en el resto de los sitios, incluyendo los datos reportados por Carrillo et al. (2000) para la zona de San Juan de Los Planes, probablemente debido a que en su trabajo solo se colectaron

3 muestras de pozos en dicha zona; sin embargo las concentraciones son similares a las encontradas en el mismo trabajo en la zona de San Antonio (41  $\mu\text{g/L}$ ), que es el poblado que se encuentra cuesta arriba, y en donde está ubicada la zona de actividad minera. CONAGUA reportó en 2003 una base de datos con varios elementos y parámetros fisicoquímicos analizados en la zona, y en comparación con las concentraciones de los sitios coincidentes en los dos estudios (ver anexo 7), las concentraciones de As disuelto registradas en el presente estudio se encuentran en niveles similares o mayores a los encontrados en 2003.

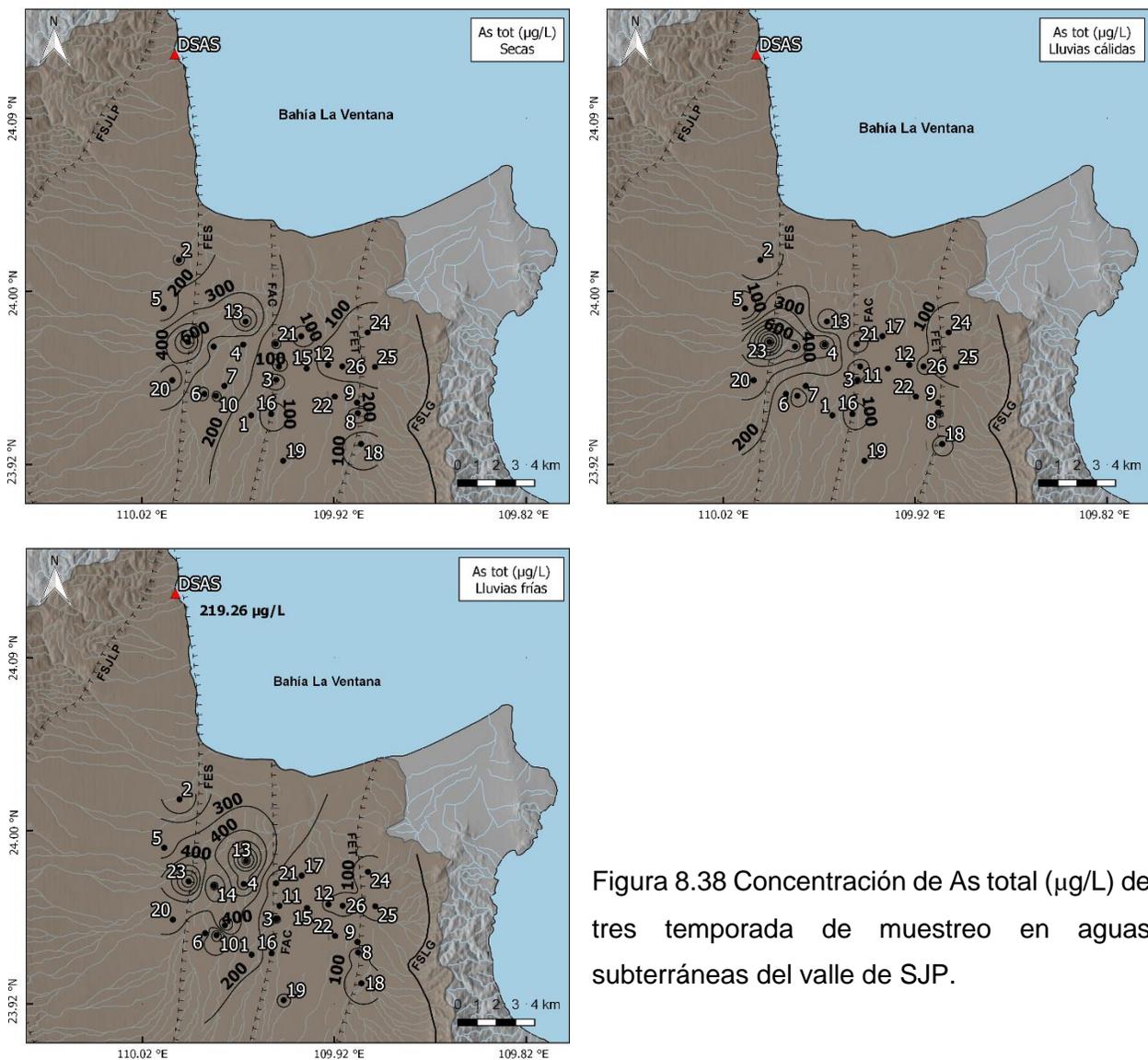


Figura 8.38 Concentración de As total ( $\mu\text{g/L}$ ) de tres temporada de muestreo en aguas subterráneas del valle de SJP.

La norma oficial mexicana 127 dicta que el límite permisible de As (concentración total) en agua de consumo humano es de 25  $\mu\text{g/L}$ , y en este estudio, las concentraciones disueltas rebasaron el límite en el 46 % de los sitios; pero cuando se toma en cuenta las concentraciones totales, el 100 % de los sitios rebasan esta norma.

La OMS, NOAA, y el CCME establecen límites permisibles menores que la norma mexicana para el contenido de As, por lo que las muestras de San Juan de Los Planes rebasan todos estos límites internacionales.

Por otro lado, en la figura 8.39 se presentan las concentraciones de Cd disuelto en las muestras del acuífero. Las concentraciones más altas en las tres temporadas se presentaron en el sitio V24 (Agua Amarga) ubicado en la zona este del valle. Se puede notar que, además de este sitio, en esa zona es donde se encuentran las mayores concentraciones de  $\text{Cd}_{\text{dis}}$ . En ninguno de los sitios, la concentración de  $\text{Cd}_{\text{dis}}$  sobrepasa los 5  $\mu\text{g/L}$  estipulados por la NOM-127 o los 3  $\mu\text{g/L}$  definidos por la OMS (tabla 8.11). En cambio, en promedio, el 23 % de los sitios sobrepasan los límites establecidos por la guía canadiense del CCME. En comparación con los datos reportados por CONAGUA (2003) para los mismos sitios, los niveles de  $\text{Cd}_{\text{dis}}$  en el presente estudio se encuentran, en general, en niveles más bajos. Por otro lado, en términos de  $\text{Cd}_{\text{tot}}$ , el 25 % de los sitios rebasan lo estipulado por la NOM-127.

Las concentraciones de  $\text{Cd}_{\text{dis}}$  y  $\text{Cd}_{\text{tot}}$  son comparables con otros estudios de aguas subterráneas citados en las tablas 8.11 y 8.12. Siguiendo con la concentración total (figura 8.40), el patrón de encontrar los valores más altos en un solo sitio no se cumple, en este caso las concentraciones más altas para la temporada de secas, lluvias cálidas y lluvias frías fueron encontradas en V3 (San Rafael con 16.5  $\mu\text{g/L}$ ), V8 (La Fortuna con 8.3  $\mu\text{g/L}$ ) y V7 (Las 400 con 23.3  $\mu\text{g/L}$ ). Al igual que en la fracción disuelta, las concentraciones más altas se encontraron en la temporada de secas (tabla 8.13).

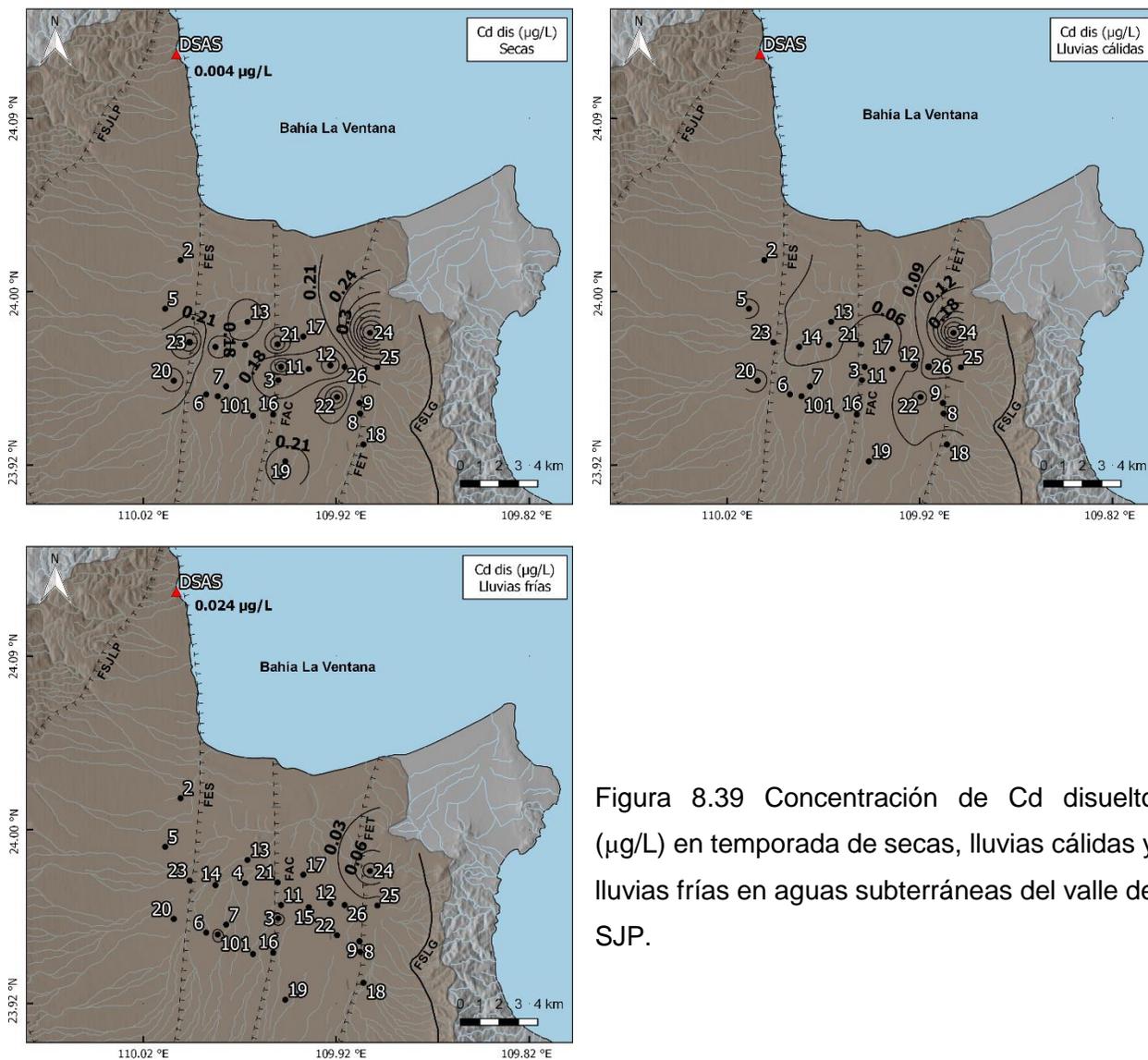


Figura 8.39 Concentración de Cd disuelto ( $\mu\text{g/L}$ ) en temporada de secas, lluvias cálidas y lluvias frías en aguas subterráneas del valle de SJP.

Tabla 8.11 Comparación de concentraciones disueltas de elementos potencialmente tóxicos ( $\mu\text{g/L}$ ) con otros estudios de agua subterránea alrededor del mundo, norma mexicana y límites de guías internacionales.

Sitio	n	As	Cd	Referencia
San Juan de Los Planes	3	10	-	Carrillo et al. (2000)
Irán	67	15.5	-	Rezaei et al. (2019)
Chandigarh, India	80	1 – 2.99	-	Ravindra y Mor (2019)
Suecia	34	5.3	0.07	Söderberg (2019)
<b>San Juan de Los Planes</b>	<b>26</b>	<b>53.1</b>	<b>0.07</b>	<b>Este estudio</b>
SQuiRTs		<10	5	Buchman (2008)

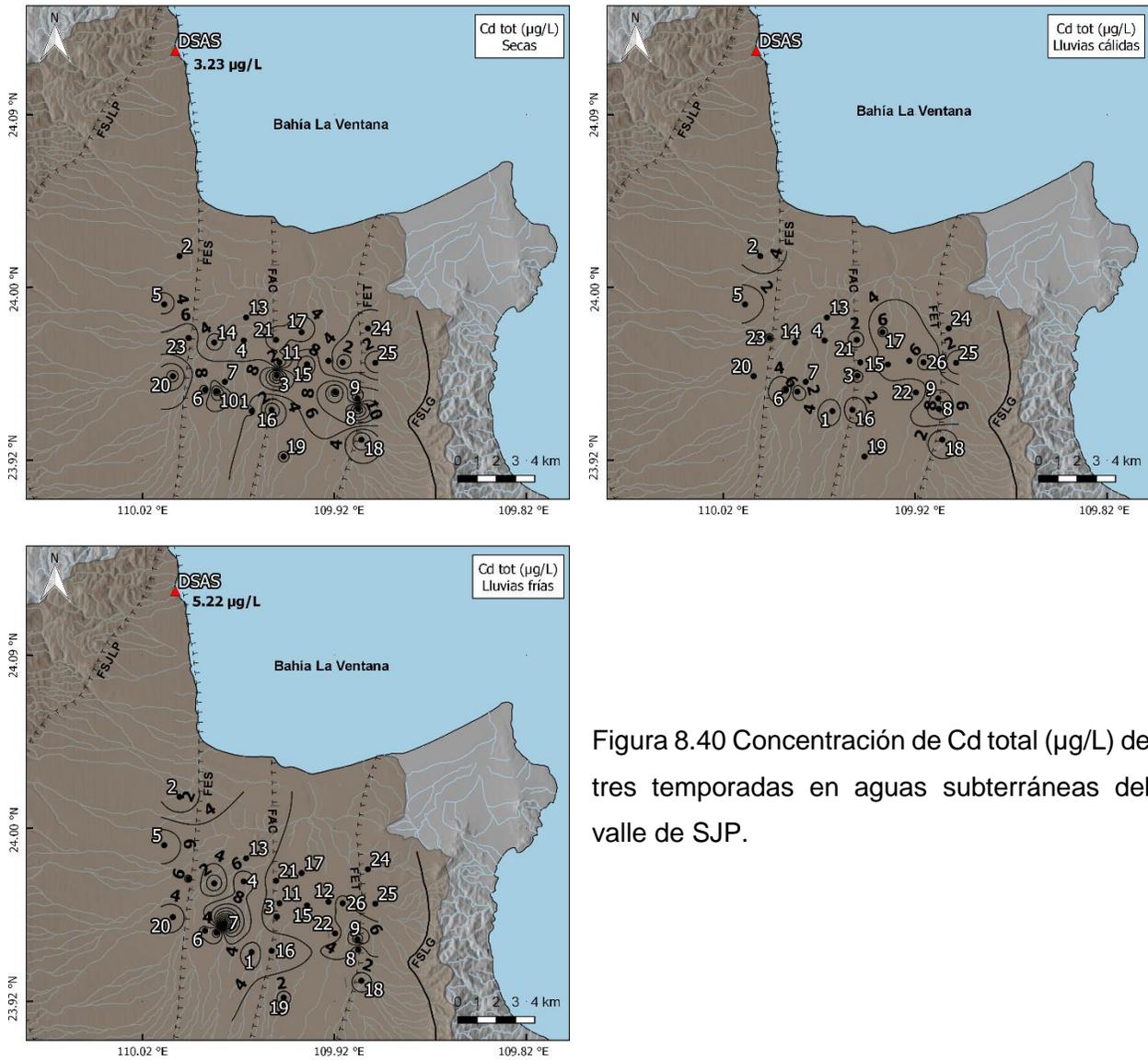


Figura 8.40 Concentración de Cd total ( $\mu\text{g/L}$ ) de tres temporadas en aguas subterráneas del valle de SJP.

Por otra parte, se realizó una prueba de Shapiro-Wilk con el fin de determinar si el As y Cd presentaban distribución normal, y así determinar qué tipo de prueba estadística se usaría para conocer si existen diferencias significativas entre el comportamiento del conjunto de variables para las tres temporadas de muestreo.

Tabla 8.12 Comparación de concentraciones totales de elementos potencialmente tóxicos ( $\mu\text{g/L}$ ) con otros estudios de agua subterránea alrededor del mundo, norma mexicana y límites de guías internacionales.

Sitio	n	As	Cd	Referencia
Cuenca del río Guadamar, España	6	-	8	Santos et al. (2002)
México	32	>14	-	Armienta et al. (1997)
<b>San Juan de Los Planes</b>	<b>26</b>	<b>220.4</b>	<b>5.3</b>	<b>Este estudio</b>
Norma oficial mexicana 127 (consumo humano)		25	5	NOM-127-SSA (1994)
Organización Mundial de la Salud (consumo humano)		10	3	OMS (2017)
CEQGs (Guía Canadiense de calidad ambiental)		5	0.09	CCME (2019)

Tabla 8.13 Estadística descriptiva de las concentraciones disueltas y totales de Cd en muestras de agua subterránea.

Temporada	$\text{Cd}_{\text{dis}}$ ( $\mu\text{g/L}$ )			$\text{Cd}_{\text{tot}}$ ( $\mu\text{g/L}$ )		
	Secas	LI - cálida	LI - fría	Secas	LI - cálida	LI - fría
Min	0.003	0.04	0.003	0.30	1.00	0.10
Max	0.45	0.30	0.10	16.47	8.25	23.30
Prom	0.12	0.07	0.02	6.52	4.28	4.57

Se observó una distribución no paramétrica, por lo que se realizó una prueba Kruskal-Wallis para determinar si existían diferencias significativas entre las tres temporadas. El  $\text{As}_{\text{dis}}$  y  $\text{As}_{\text{tot}}$  no presentaron diferencias significativas. El  $\text{Cd}_{\text{tot}}$  no presentó diferencias significativas entre las tres temporadas; por su parte el  $\text{Cd}_{\text{dis}}$  sí presentó diferencias significativas, por lo que se realizó una prueba de comparaciones múltiples, en donde destacó la temporada de lluvias frías al presentar una mediana significativamente menor a las otras temporadas (figura 8.41), esto puede deberse a la recarga de agua del acuífero, que esté diluyendo las concentraciones de  $\text{Cd}_{\text{dis}}$ .

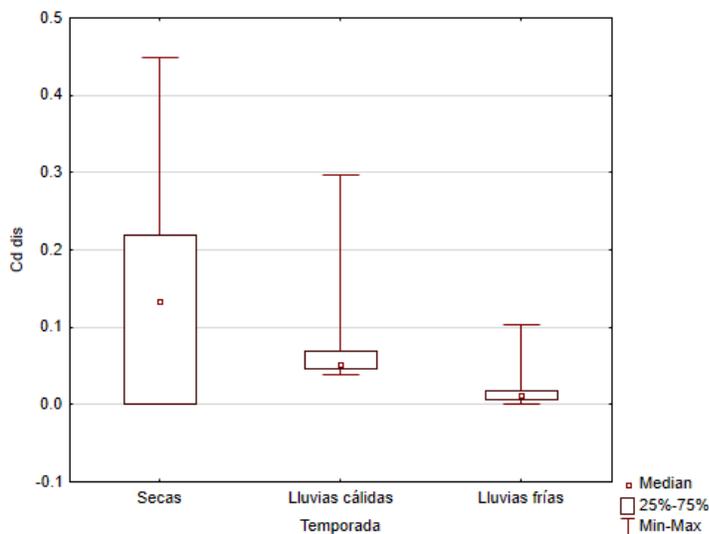


Figura 8.41 Gráfica de caja y bigotes de las concentraciones de Cd<sub>dis</sub> en las tres temporadas.

El Departamento de Agricultura de Estados Unidos (USDA, por sus siglas en inglés) tiene una lista con concentraciones límite recomendadas para el uso de aguas subterráneas con el fin de irrigación de campos agrícolas y con el fin de consumo para ganado (NRCS, 2011). En la figura 8.42 se muestran mapas que marcan con color rojo los pozos que rebasan dichas concentraciones con el fin de irrigación. En estos mapas no se muestra el sitio DSAS, debido a que es una muestra tomada en la zona intermareal, por lo que desde su origen, no es un agua que se contemple para la irrigación. Para el As el límite recomendable es de 100 µg/L y para el Cd son 10 µg/L. Estas concentraciones se basan en la toxicidad de los elementos y los efectos negativos, que usualmente se relacionan a la forma química de los elementos.

Se calcularon coeficientes de partición (K<sub>d</sub>) para conocer la proporción en que se encuentran las concentraciones disueltas de EPTs y las concentraciones encontradas en el material particulado. En el anexo 8 se muestran los resultados de estos coeficientes, los cuales se calcularon con:

$$Kd = \frac{Cp}{Ca}$$

Donde  $K_d$  es el coeficiente de partición,  $C_p$  es la concentración del elemento en la fase particulada y  $C_d$  es la concentración del mismo elemento en la fase disuelta.

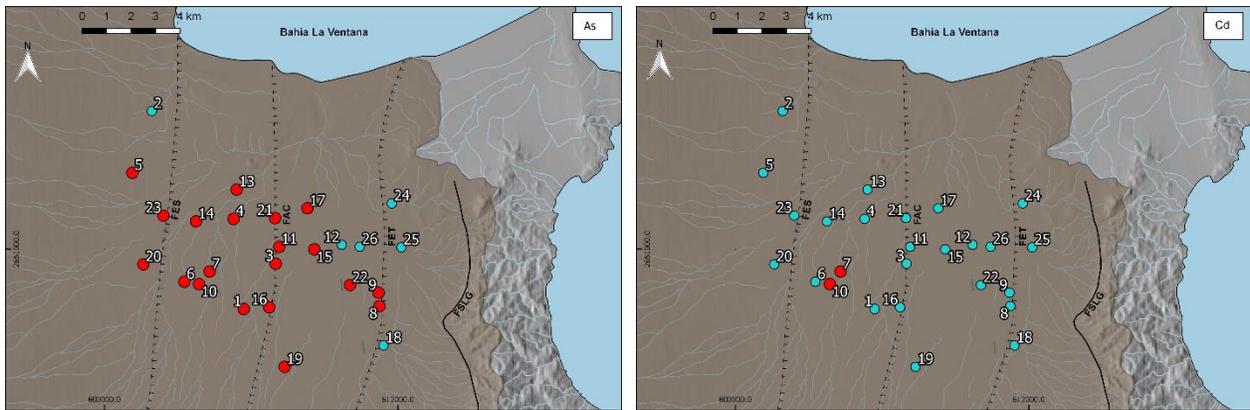


Figura 8.42 Límites de As y Cd recomendados para aguas de irrigación. Los sitios marcados en rojo rebasan las recomendaciones de la USDA (NRCS, 2011).

En la figura 8.43 se observan valores altos de  $K_d$ , lo que significa que las mayores concentraciones de los EPTs estudiados se encuentran en la fase particulada de la muestra de agua. En promedio, el As fue el que presentó menores valores, lo que puede deberse a la fuente hidrotermal de este elemento, lo que hace que una cantidad significativa se encuentre en forma disuelta.

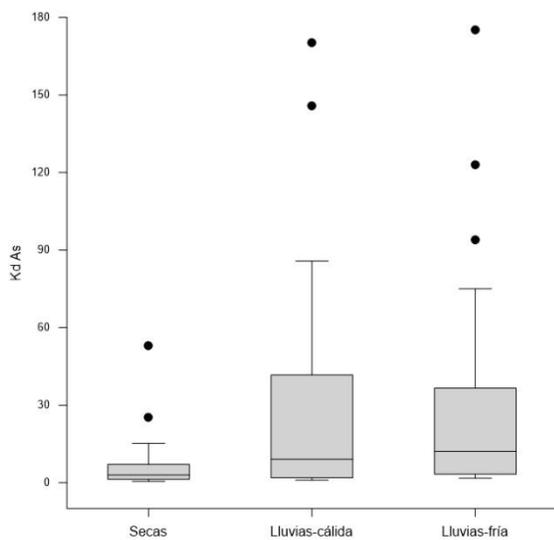


Figura 8.43 Coeficientes de partición ( $K_d$ ) de las concentraciones de As en agua subterránea durante las tres temporadas.

Por su parte, el Cd tuvo valores de  $K_d$  muy altos (figura 8.44), lo que muestra su afinidad por el material particulado, esto puede deberse a que el pH de las aguas es de neutro a básico y en ese ambiente los elementos tienden a adsorberse en el material sólido. Además, se observaron mayores valores en la época de secas, lo que puede deberse a la no recarga del acuífero, provocando la adsorción/precipitación del Cd presente.

Se realizaron análisis de correlación entre las concentraciones de EPTs y los parámetros fisicoquímicos del agua subterránea para poder comprobar si existe la influencia de algún parámetro en las concentraciones de As y Cd encontradas (tabla 8.14); así como correlaciones entre las concentraciones de EPTs y las concentraciones de iones mayoritarios en el agua subterránea (anexo 9), estos últimos obtenidos de Gutiérrez-Tirado (2020).

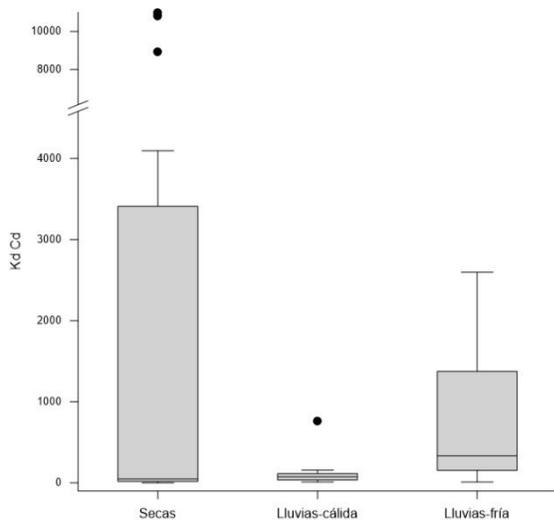


Figura 8.44 Coeficientes de partición ( $K_d$ ) de las concentraciones de Cd en agua subterránea durante las tres temporadas.

Se puede ver que existe una correlación significativa positiva entre el contenido de  $As_{dis}$  y  $As_{tot}$ , con la temperatura del agua, lo cual se debe al aporte de As por parte de las aguas hidrotermales que se presentan al oeste de la zona de estudio, influenciadas por la actividad de la falla El Sargento. También se presenta una correlación positiva del  $As_{dis}$  con el contenido de  $Fe_{dis}$ , lo que puede deberse a la disolución de Fe presente en los suelos, y consecuentemente el As ligado a él. En cuanto al  $Cd_{dis}$ , este presenta correlaciones positivas con los valores de conductividad y sólidos disueltos totales, lo que

indica la presencia de Cd en forma de sales, ya que como se mencionó en la sección 2.6, los sulfatos y cloruros de Cd son las especies químicas principales del Cd en el agua; con respecto a esto, en la tabla 8.15 se presentan correlaciones entre el contenido de  $Cd_{dis}$  y los iones mayoritarios, en el que se puede ver una significativa correlación entre estos.

Se realizaron también análisis factoriales en las aguas subterráneas por cada temporada de muestreo. En la figura 8.45 se presentan los resultados para la temporada de secas, en donde se extrajeron 3 factores con una varianza acumulada de 70.2 %. El factor 1 está representado por el  $Cd_{dis}$ , conductividad y los SDT, relación que se había mostrado previamente en los análisis de correlación, indicando la presencia de Cd en forma de sales cloruradas y sulfatadas; en ese mismo factor se encuentran el pH y el  $Kd_{Cd}$ , relación esperada debido a la desorción del Cd causado por la presencia de iones  $H^+$ , a menor pH, mayor disolución/desorción de EPTs (Horowitz, 1985; Town y Filella, 2002), por lo que en este caso a mayor pH, se tienen mayores concentraciones de Cd en la fase particulada ( $Kd_{Cd}$ ). El factor 2 es dominado por la temperatura,  $As_{dis}$  y  $As_{tot}$ , relación que confirma nuevamente la fuente hidrotermal del As en estas aguas.

Tabla 8.14 Coeficientes de correlación de las concentraciones de As y Cd (disuelto y total) con parámetros fisicoquímicos del agua subterránea durante las tres temporadas

	Temporada	pH	Temp	Cond	STD	As dis	Cd dis	Fe dis	As tot	Cd tot	Kd As	Kd Cd
As dis	Secas	0.12	0.66**	-0.07	-0.07	1	0.18	0.16	0.87**	0.15	-0.33	-0.12
	Lluvias-cálida	-	0.83**	-0.18	-0.18	1	-0.17	0.11	0.93**	-0.15	-0.35	0.00
	Lluvias-fría	0.06	0.44	0.04	0.19	1	-0.12	0.51*	0.85**	0.08	-0.41	0.55*
As tot	Secas	0.21	0.53**	-0.08	-0.11	0.87**	0.08	0.22	1	0.44*	-0.02	0.14
	Lluvias-cálida	-	0.71**	-0.22	-0.22	0.93**	-0.24	0.21	1	-0.21	-0.33	-0.06
	Lluvias-fría	-0.03	0.31	0.12	0.25	0.85**	-0.20	0.60**	1	0.45	-0.33	0.56
	Temporada	pH	Temp	Cond	SdT	As dis	Cd dis	Fe dis	As tot	Cd tot	Kd As	Kd Cd
Cd dis	Secas	-0.41	-0.04	0.51*	0.35	0.18	1	0.14	0.08	-0.18	0.11	-0.66**
	Lluvias-cálida	-	-0.12	0.91**	0.91**	-0.17	1	-0.13	-0.24	0.00	0.11	-0.47
	Lluvias-fría	0.11	-0.05	-0.08	-0.02	-0.12	1	0.06	-0.20	-0.11	0.15	-0.55
Cd tot	Secas	0.47*	0.12	-0.30	-0.31	0.15	-0.18	0.23	0.44*	1	0.47*	0.67**
	Lluvias-cálida	-	0.05	-0.05	-0.05	-0.15	0.00	-0.31	-0.21	1	0.42	0.75**
	Lluvias-fría	0.09	0.27	-0.14	-0.14	0.08	-0.11	-0.01	0.45	1	0.10	0.39

\*\*  $P \leq 0.01$

\*  $P \leq 0.05$

Tabla 8.15 Coeficientes de correlación entre la concentración de Cd<sub>dis</sub> y los iones mayoritarios del agua subterránea (estos últimos tomados de Gutiérrez-Tirado, 2020)

	Secas Cd <sub>dis</sub>	Lluvias cálidas Cd <sub>dis</sub>
Ca <sup>2+</sup>	0.49*	0.88*
Mg <sup>2+</sup>	0.54*	0.99*
Na <sup>+</sup>	0.49*	0.91*
K <sup>+</sup>	0.32	-0.09
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.03	0.95*
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-0.06	0.99*
Cl <sup>-</sup>	0.54*	0.85*

\*p<0.05

Figura 8.45 Análisis factorial con extracción de componentes principales para aguas subterráneas en temporada de secas. Los grupos en línea punteada pertenecen al factor 1 y el grupo de línea sólida pertenece al factor 2.

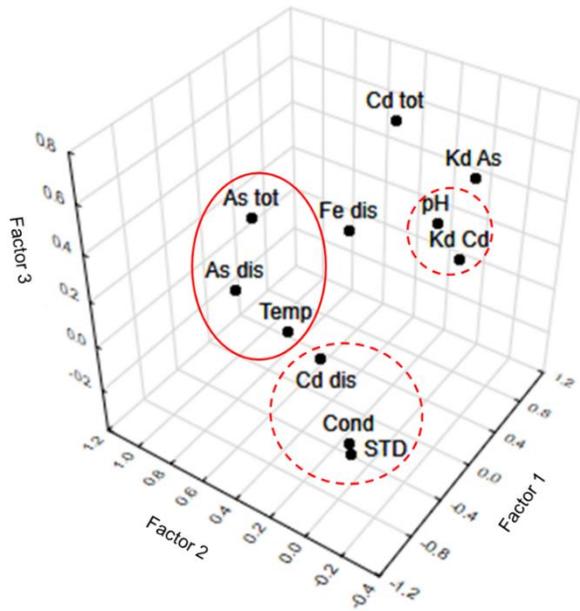
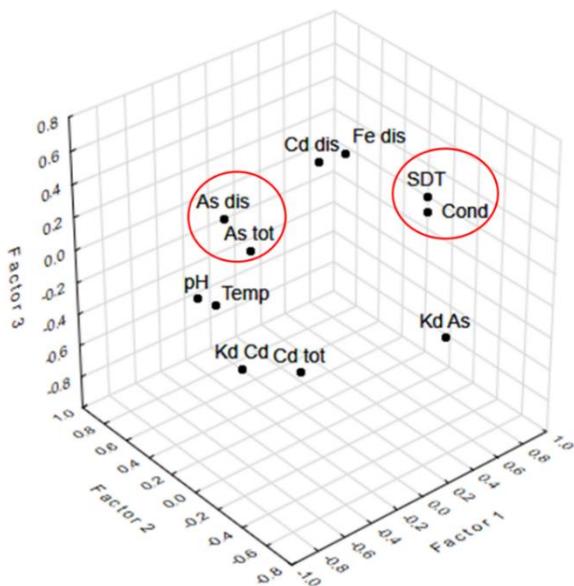


Figura 8.46 Análisis factorial con extracción de componentes principales para aguas subterráneas en temporada de lluvias cálidas.

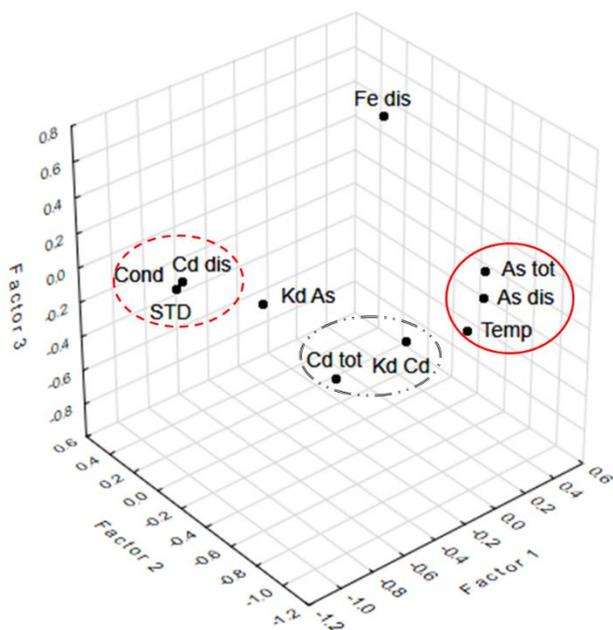


Figura 8.47 Análisis factorial con extracción de componentes principales para aguas subterráneas en temporada de lluvias frías.

En la temporada de lluvias frías se obtuvieron 3 factores (figura 8.47), con una varianza acumulada de 79.9 %. El factor 1 está dominado nuevamente por el  $Cd_{dis}$ , conductividad y SDT, relación explicada anteriormente. En el factor 2 se presentan nuevamente la temperatura,  $As_{dis}$  y  $As_{tot}$ . Esta vez el factor 3 presenta influencia del  $Cd_{tot}$  y el  $Kd Cd$ , que tiene que ver con las dominantes concentraciones de Cd en la fase particulada.

### 8.3.3 Índices de contaminación

Se utilizaron tres índices para evaluar el estado de contaminación en las aguas subterráneas, empleando las concentraciones totales de los EPTs; el primero es el  $CD_{GW}$  (grado de contaminación), cuyos resultados se muestran en la figura 8.48. Este índice evalúa la contaminación de cada sitio tomando en cuenta todos los EPTs analizados y, en esta zona, el 81 % de los sitios presentan un grado de contaminación alto ( $CD_{GW} > 3$ ), el resto presenta un grado de contaminación media. Para calcular este índice se toma en cuenta el valor máximo admisible en aguas (MAC) de consumo humano, por lo que estos niveles de contaminación se dictan con respecto a este uso del agua. Dichos valores máximos fueron tomados de la OMS (2006), que enlistan un MAC de As de  $50 \mu g/L$  y un MAC de Cd de  $3 \mu g/L$ .

Los pozos con mayores valores de  $CD_{GW}$  son el V23 (La Alambrada) y V20 (El Mezquital), relacionados con la falla El Sargento así como el V13 (San Alejandro) localizado en un campo agrícola con altas concentraciones de As lixiviando hacia el acuífero.

Otro de los índices calculados fue el índice de contaminación ( $Pn_{GW}$ ), que es muy similar al  $Pn$  calculado para las matrices sólidas, la diferencia es que aquí se utiliza el valor estándar de cada elemento para aguas de consumo humano ( $Si$ ), en lugar de concentraciones base de los elementos en la corteza terrestre. En este caso, los valores de  $Si$  se tomaron en conformidad con lo que establece la NOM-127-SSA-1994,  $Si$  de As= 25  $\mu\text{g/L}$  y  $Si$  de Cd= 5  $\mu\text{g/L}$ . De acuerdo con este índice, que clasifica la contaminación causada por cada elemento en la totalidad de la zona, esta se encuentra seriamente afectada con As, con un valor de  $Pn_{GW}$  As= 23.8 y está moderadamente afectada por las concentraciones de Cd, con  $Pn_{GW}$  Cd= 2.0. Estas clasificaciones son para tomarse en cuenta cuando el agua es para consumo humano.

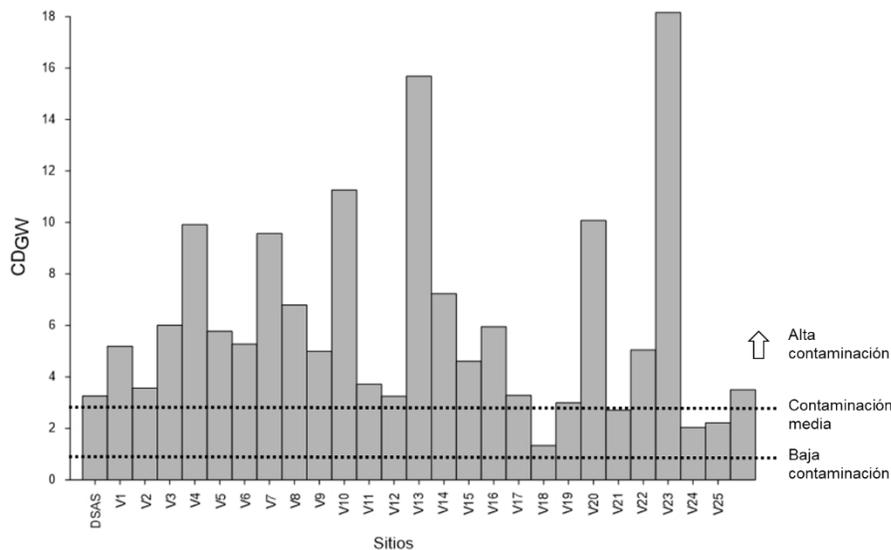


Figura 8.48 Grado de contaminación para los pozos de agua subterránea del valle SJP.

### 8.3.4 Índices de riesgo a la salud

En diversos estudios alrededor del mundo se ha demostrado la relación que existe entre la presencia de elementos como el As y Cd, con diversas enfermedades en la población, como puede ser hipertensión, diabetes, disfunción renal y cáncer (Jin et al., 2002; Del Razo et al., 2011; Colín-Torres et al., 2014).

Por esta razón, determinar los riesgos a la salud por consumo de agua subterránea en esta zona es de vital importancia ya que, al ser una zona de escasas lluvias, estas aguas representan la única fuente para la población que ahí habita, y si no se tienen procesos correctos de potabilización y/o purificación, esto puede representar un grave problema si se utilizan para consumo humano. La ingestión de agua contaminada es una de las principales rutas de exposición al As (Mazumder 2008).

Colín-Torres et al. (2014) realizaron un estudio para evaluar los niveles de As en los habitantes de San Juan de Los Planes, entre otras zonas cercanas. Estudiaron la orina de 275 individuos y concluyeron que el 33 % de las personas tuvieron niveles de As por encima del índice de exposición biológica (BEI), que es el límite permisible para exposición ocupacional. También encontraron que las principales especies químicas fueron el ácido dimetil arsénico (DMA), seguido del ácido monometil arsénico (MMA). Estas especies suceden después de una biotransformación enzimática del As inorgánico, consumido por las personas a través del agua subterránea contaminada, que a su vez tiene un origen geogénico o antropogénico. El MMA ha sido fuertemente ligado a riesgos de enfermedades como cáncer de vejiga y de piel, así como lesiones en la piel (Del Razo et al. 1997; Steinmaus et al. 2006).

Los índices de riesgo a la salud que se muestran a continuación fueron calculados con concentraciones totales de As y Cd, por lo que representan los riesgos causados por estas aguas sin tener un tratamiento de filtración.

El primer índice es el de riesgo carcinogénico (RI), en el que se tomaron en cuenta dos diferentes rutas de exposición, la ingesta o consumo humano ( $ADD_{ing}$ ) y el contacto

dérmico a través del baño ( $ADD_{\text{derm}}$ ). Los resultados (figura 8.49) muestran que en el caso de As, todos los pozos representan un alto riesgo para la población de desarrollar cáncer. La USEPA marca un umbral de  $1 \times 10^{-4}$  para clasificar las aguas como con alto riesgo, y en este caso el valor mínimo de RI fue de  $2.7 \times 10^{-4}$  para el sitio de Agua Amarga; es importante recalcar que este último valor de As, en este sitio, representa el doble de la concentración que marca la norma mexicana para agua de consumo humano.

Los resultados del índice RI para Cd también se presentan en la figura 8.49. En este caso, el 96 % de los sitios se clasifican con un riesgo cancerígeno tolerable, en términos de concentración de Cd, con valores que van de  $2.5 \times 10^{-6}$  a  $1.7 \times 10^{-5}$ . El sitio V18 es el único que presenta un riesgo despreciable en cuanto a la concentración de Cd, con un RI de  $9.98 \times 10^{-7}$ .

El segundo índice para determinar riesgos a la salud es el índice de riesgo no carcinogénico (HI), que como su nombre lo dice, evalúa los posibles riesgos existentes a dañar la salud humana de diferentes maneras, excluyendo el cáncer. Las diferentes afectaciones a la salud dependerán de cada elemento, por ejemplo la hiperqueratosis o hiperpigmentación causadas por la exposición constante al As. El umbral de la clasificación de este índice dice que un  $HI < 1$  indica que existe la posibilidad de padecer alguna enfermedad, pero esta posibilidad es baja, por otro lado un valor de  $HI > 1$  indica que definitivamente existe la posibilidad de padecer alguna enfermedad causada por los EPTs en el agua.

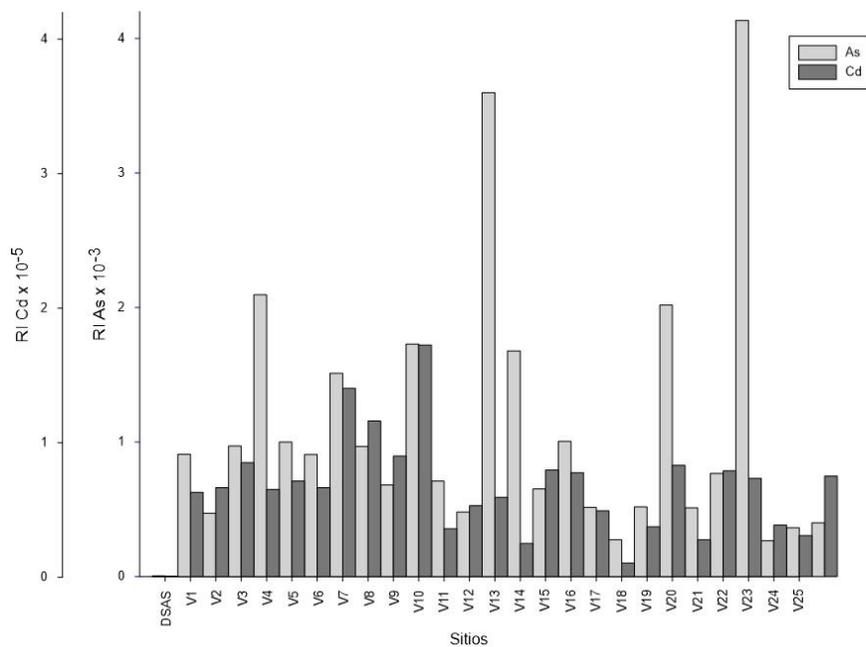


Figura 8.49 Índices de riesgo carcinogénicos por As y Cd en agua subterránea del valle de SJP.

En el caso del contenido de As, el 96 % de los sitios se encuentran por arriba de 1 (figura 8.50), por lo que existe el riesgo de padecer enfermedades causadas por este elemento. La excepción (restante 4 %) es el sitio DSAS. Los resultados van de 0.05 a 57.7, este último en el sitio “La Alambrada”, donde se presenta el fenómeno de hidrotermalismo. Por otro lado, los valores de Cd se encuentran por debajo de 1 (figura 8.50), lo que significa que existe una baja posibilidad de padecer enfermedades causadas por este metal.

El último índice de riesgo a la salud es el índice de contaminación por metales (HPI) que toma en cuenta la concentración estándar de los EPTs en el agua (Si), la concentración ideal que debería haber en el agua (I), y un peso que da a cada elemento dependiendo de su toxicidad (el cual es calculado como la inversa del límite máximo permisible MAC), estos valores se especifican en el anexo 2. Este índice evalúa cada pozo contemplando la concentración de todos los EPTs estudiados. En la figura 8.51 se presentan los resultados para estas aguas subterráneas. El 73 % de los sitios se presentan con un estado crítico para ser aguas de consumo humano (con un valor de HPI > 100), el resto de los pozos presentan un estado permisible para consumo humano.

Un dato importante de resaltar es que estos índices son calculados con los contenidos de As y Cd en las aguas de consumo, por lo que los resultados reflejan el riesgo a estas aguas si son consumidas diariamente por las personas; otro dato importante es que los habitantes de la zona también se encuentran expuestos a la inhalación de cenizas abandonadas en las zonas mineras aledañas, por lo que estos índices habrían de aplicarse también en un estudio de estas cenizas disponibles en el ambiente.

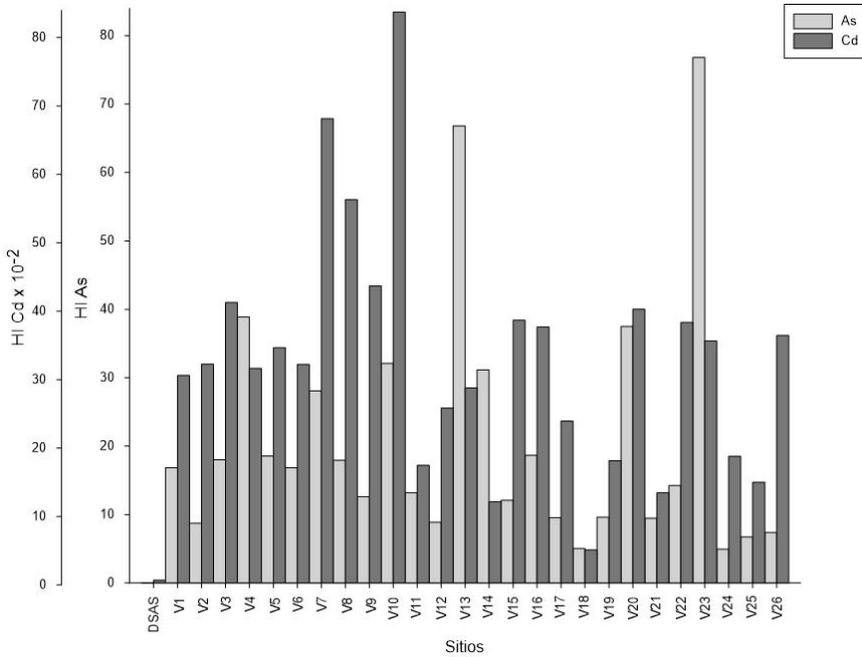


Figura 8.50 Índice de riesgo no carcinogénico (HI) para As y Cd en los pozos de agua subterránea del valle SJP.

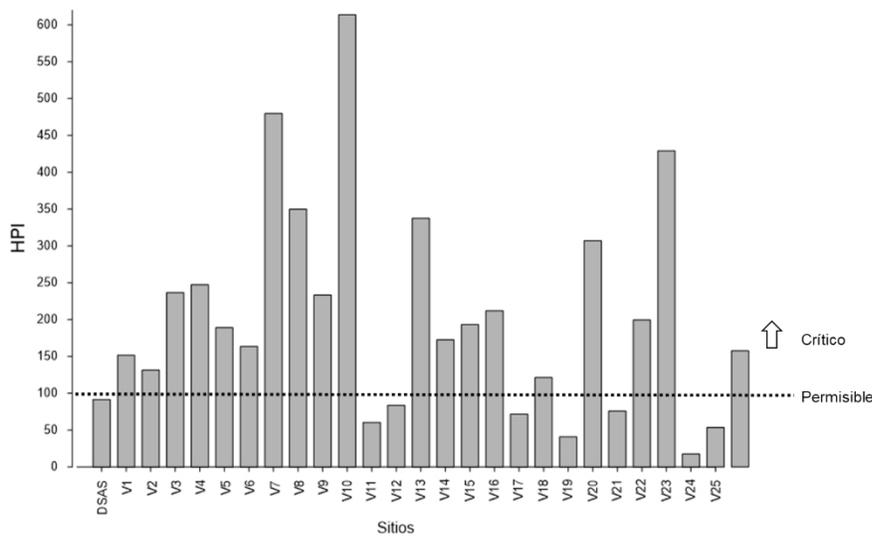


Figura 8.51 Índice de contaminación por metales para los pozos de agua subterránea del valle SJP.

### 8.3.5 Nutrientes

Se determinaron las concentraciones de las especies nitrogenadas: amonio, nitritos y nitratos, además de las concentraciones de ortofosfatos en las aguas subterráneas, con el fin de conocer el estado de contaminación en términos del contenido de nutrientes.

#### 8.3.5.1 Amonio, nitritos y nitratos

Las concentraciones de amonio ( $\text{N-NH}_4^+$ ) en las tres temporadas estudiadas se presentan en la figura 8.52, así como en el anexo 10. El intervalo de concentraciones encontrado durante las tres temporadas fue de <LD (0.004 mg/L) a 3.51 mg/L, con un promedio de 0.25 mg/L. Se realizó una prueba de Kruskal-Wallis, determinando que no existen diferencias significativas de las concentraciones de amonio en las tres temporadas de muestreo; en general, las concentraciones más altas se presentaron en la temporada de lluvias cálidas, lo que puede deberse a que el aumento de la temperatura del agua esté creando un ambiente ligeramente más reducido y de esa manera favorecer la presencia del amonio.

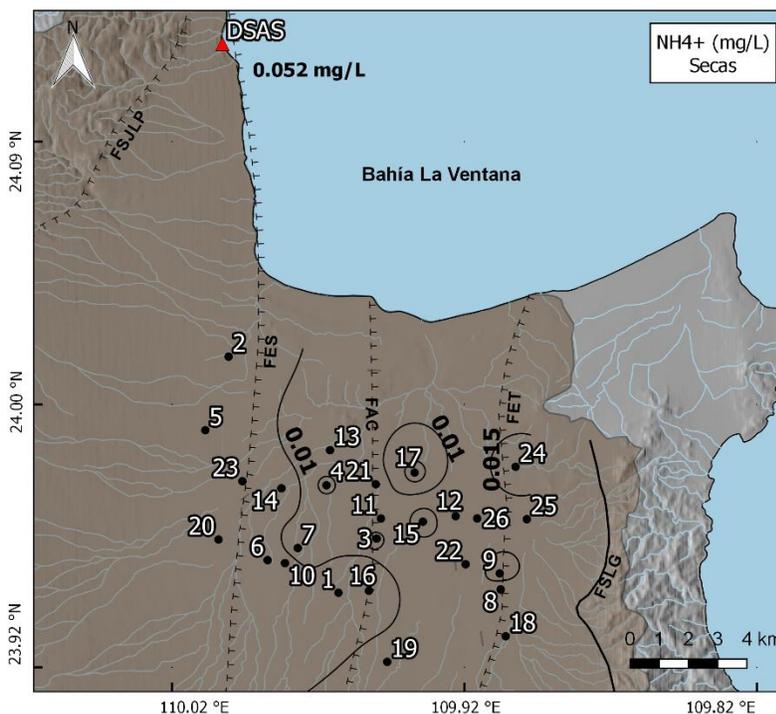


Figura 8.52 Concentración de amonio (mg/L) en aguas subterráneas del valle de SJP, durante las tres temporadas.

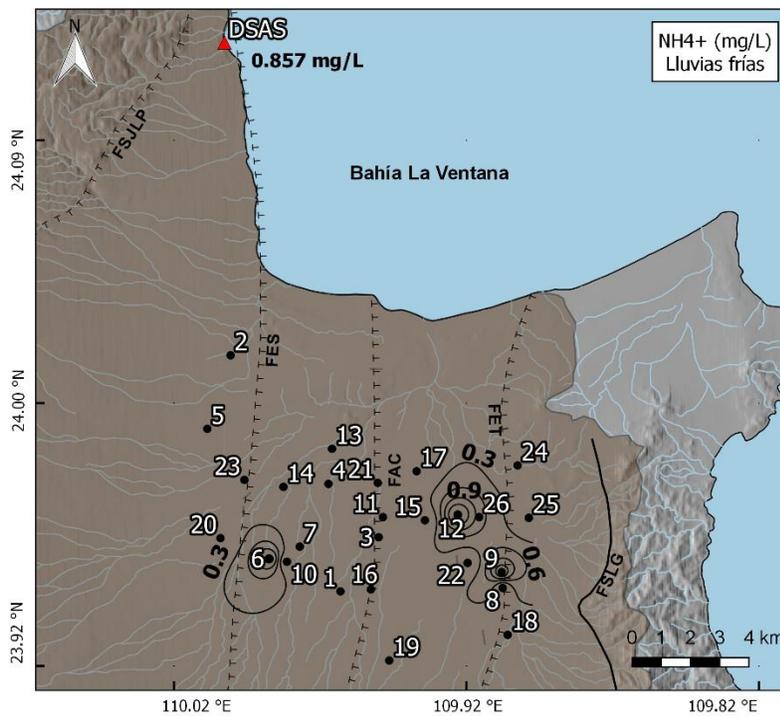
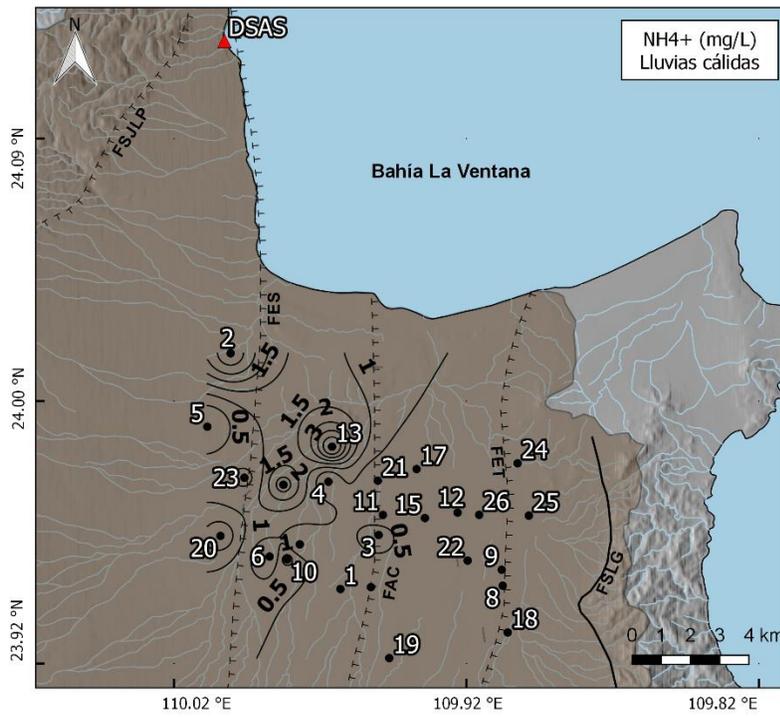


Figura 8.52 Continuación. Concentración de amonio (mg/L) en aguas subterráneas del valle de SJP, durante las tres temporadas.

Estas concentraciones son, en general, más bajas que las reportadas por otros estudios de aguas subterráneas, algunas con influencia de actividad agrícola (tabla 8.16). En promedio, los sitios con mayores concentraciones en orden decreciente fueron: sitio V13 (La Noria), V2 (San Rafael), V14 (Pozo 1), V20 (El Mezquital), estos sitios están ubicados al oeste del valle y se encuentran relativamente cercanos entre ellos. De acuerdo con las direcciones de flujo que suceden en la zona (figura 4.7), estas mayores concentraciones de amonio pueden deberse a un enriquecimiento a lo largo del recorrido del agua subterránea, debido a la acumulación de la entrada de amonio a través de la zona de flujo.

El quinto sitio en orden decreciente de concentración es el V12 (Pozo 41 CNA), ubicado en la zona este, que junto con los primeros cuatro representan el 19 % del total y rebasaron el límite estipulado por la NOM-127-SSA que establece un valor de 0.5 mg/L N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, para agua de consumo humano.

Por su parte, las concentraciones de nitritos durante las tres temporadas de muestreo variaron entre <LD (4 µg/L) a 55.8 µg/L de N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup> (figura 8.53 y anexo 11). Se determinó con una prueba de Kruskal-Wallis que no existen diferencias significativas entre las concentraciones obtenidas en las tres temporadas de muestreo, sin embargo, las concentraciones más altas se presentan en temporada de lluvias frías.

Con fines estadísticos, las concentraciones de nitritos que estuvieron por debajo del límite de detección, se reportaron como la mitad del valor límite, es decir, 2 µg/L.

La concentración promedio de esta especie nitrogenada es más baja que otros estudios enlistados en la tabla 8.16, y comparables con el intervalo encontrado por Fonseca-Montes de Oca et al. (2019) en un área industrial en el Valle de Toluca, México.

En promedio, durante las tres temporadas, ninguno de los sitios rebasa lo estipulado por la norma mexicana para agua de consumo humano (50 µg/L). Solamente un pozo, V14 (El Porvenir) rebasó la norma en la temporada de lluvias frías, alcanzando un valor de 55.8 µg/L N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup>. Este pozo fue el que tuvo mayores concentraciones en promedio;

presentando también el valor máximo durante la temporada de lluvias cálidas (31.2  $\mu\text{g/L}$ ). Los cinco sitios con concentraciones más altas fueron, en orden decreciente: V14 (El Porvenir), V23 (La Alambrada), V13 (San Alejandro), V26 (Sergas de Sta. María) y V2 (La Noria); a excepción del sitio V26, todos estos sitios se ubican en el extremo oeste del valle, misma distribución que presentaron las concentraciones de amonio.

Por último, en la figura 8.54 y anexo 12 se presentan las concentraciones de  $\text{N-NO}_3^-$ , que se consideran la forma más usual y estable del nitrógeno en las aguas subterráneas (Freeze y Cherry, 1979). El intervalo encontrado fue de 0.002 mg/L a 53.6 mg/L, con un promedio de 7.2 mg/L, y no se presentaron diferencias significativas entre las tres temporadas de muestreo. Los valores obtenidos son comparables o más altos que los reportados por otros estudios de aguas subterráneas (tabla 8.16).

En promedio, solo el 19 % de los pozos rebasa lo estipulado por la NOM-127-SSA-1994 (10 mg/L), que fueron los sitios V12 (Pozo 41), V8 (La Fortuna), V21 (El Pino), V18 (El Gordo), y V15 (Técnica 8), todos localizados en la zona centro-este del valle. Los únicos dos pozos que rebasaron el valor límite durante las tres temporadas fueron el V21 y V18.

El departamento de agricultura de Estados Unidos (NRCS, 2011) ha planteado límites del contenido de nitratos en el agua que se usa para la cría de ganado y aves de corral, debido a que es la especie más abundante en las aguas naturales; aunque la cría de ganado no representa una actividad relevante en la zona de estudio, es importante mencionar que los sitios V21 y V18 se consideran como no aptos para usarse con estos fines, debido a que sus concentraciones rebasaron repetidamente el valor límite de 10 mg/L de  $\text{N-NO}_3^-$ . El uso continuo de estas aguas podría representar un leve riesgo para estos animales, haciéndolos más susceptibles a enfermedades, limitando su producción y crecimiento.

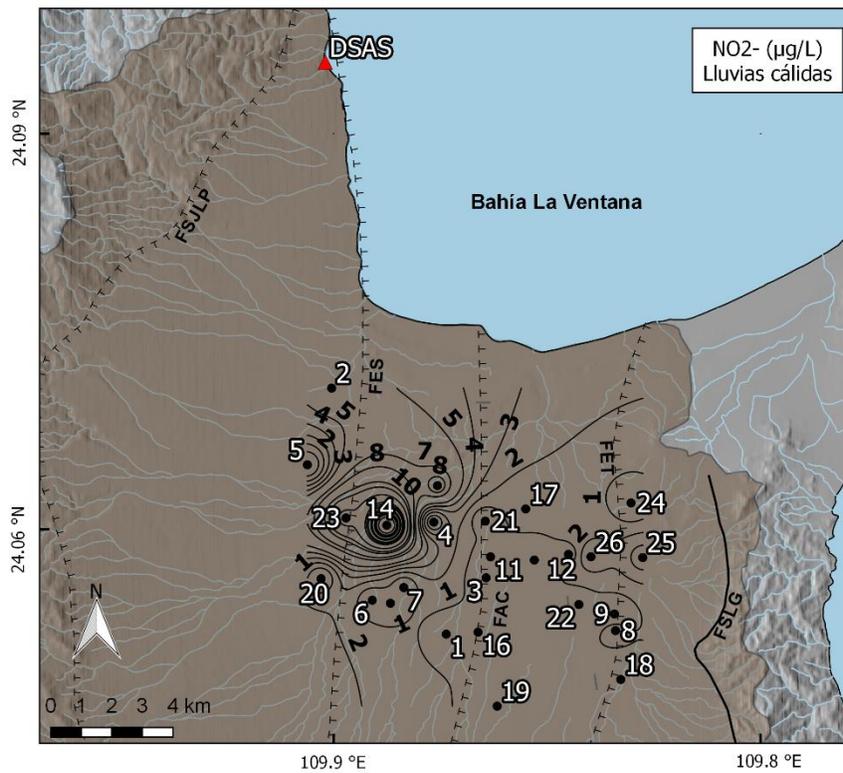
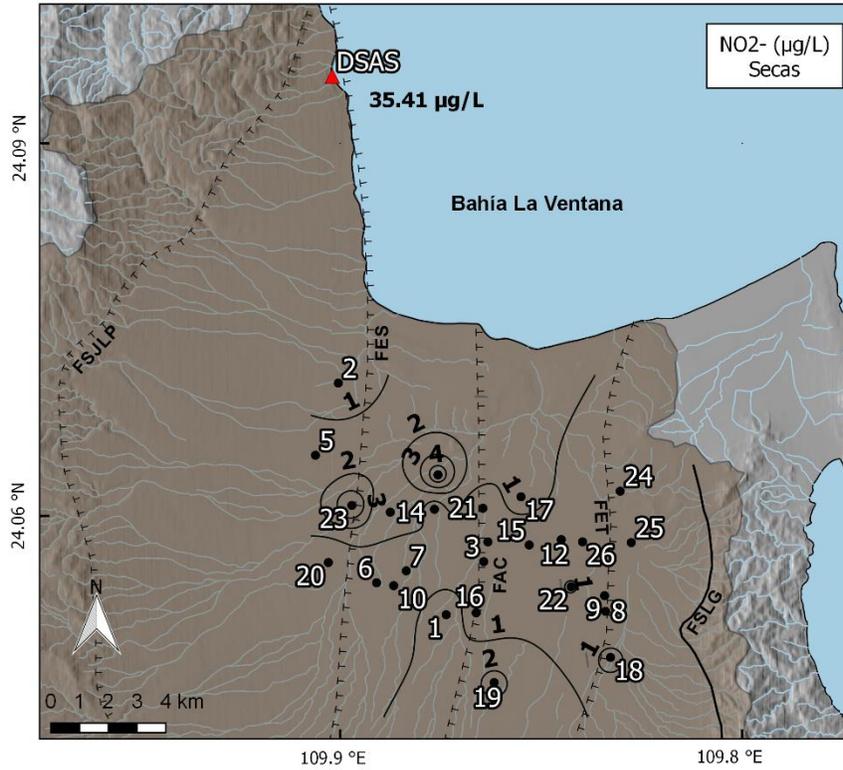


Figura 8.53 Concentración de nitritos (µg/L) en aguas subterráneas del valle de SJP, durante las tres temporadas.

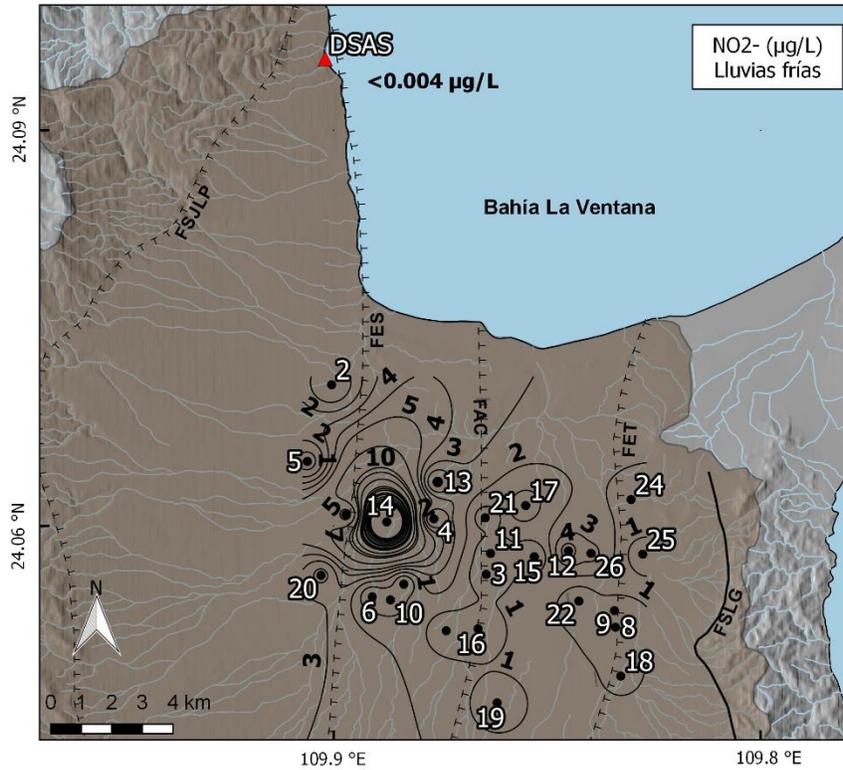


Figura 8.53 Continuación Concentración de nitritos ( $\mu\text{g/L}$ ) en aguas subterráneas del valle de SJP, durante las tres temporadas.

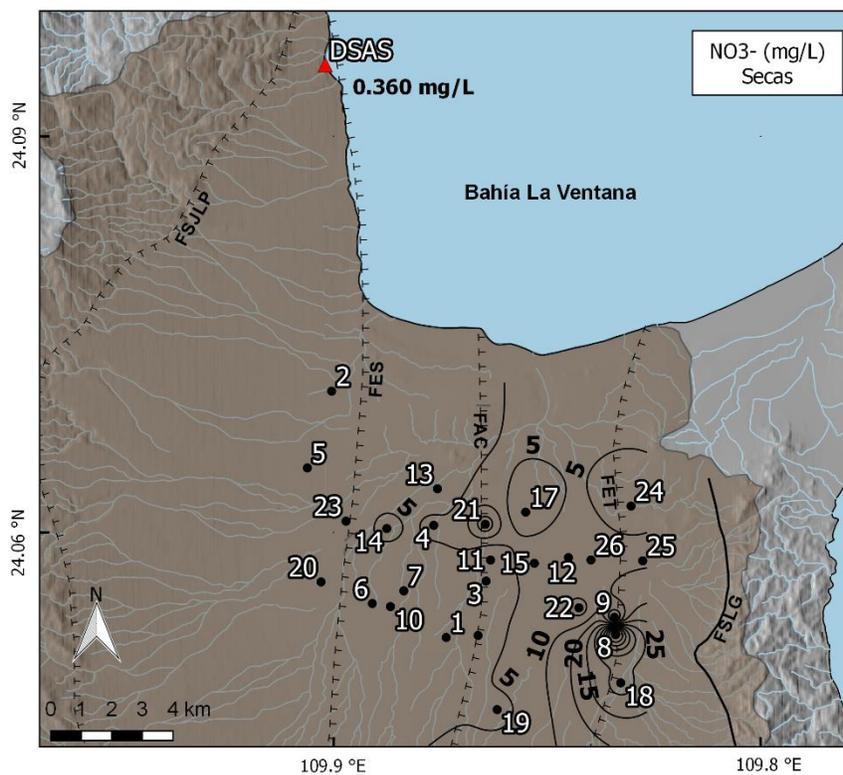


Figura 8.54 Concentración de nitratos ( $\text{mg/L}$ ) en aguas subterráneas del valle de SJP, durante las tres temporadas.

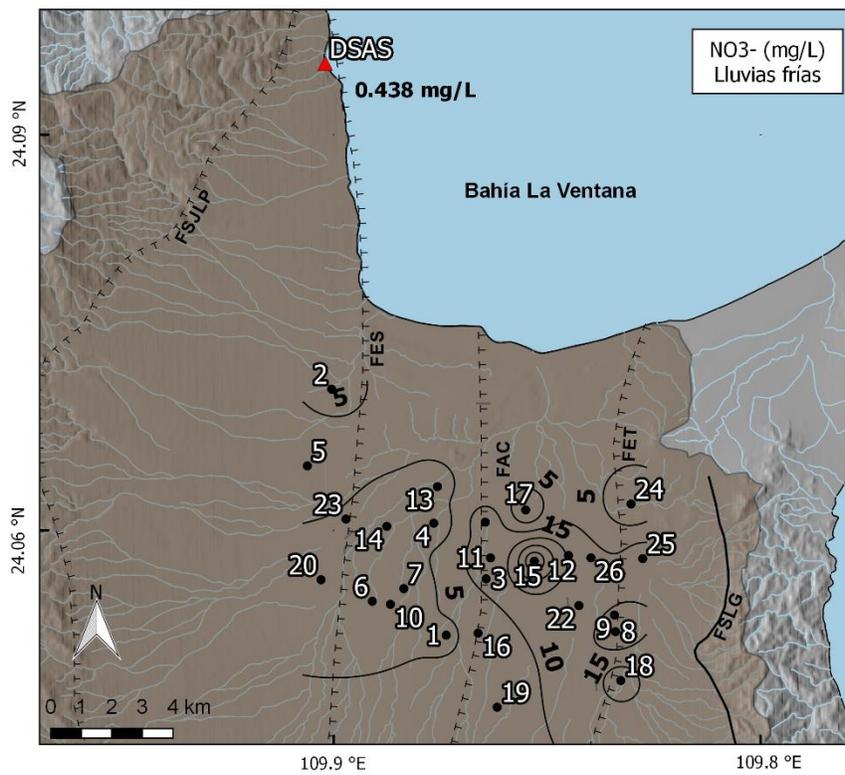
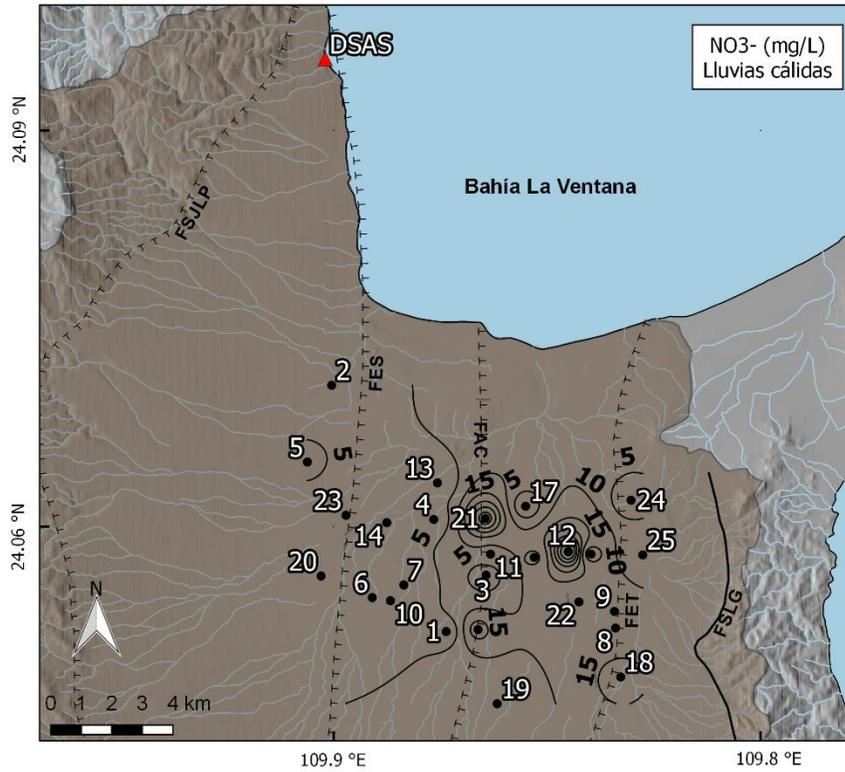


Figura 8.54 Continuación  
Concentración de nitratos  
(mg/L) en aguas  
subterráneas del valle de  
SJP, durante las tres  
temporadas.

Tabla 8.16 Comparación de concentraciones de diferentes especies de nutrientes nitrogenados (mg/L) con otros estudios de agua subterránea alrededor del mundo, norma mexicana y límites de guías internacionales.

Sitio	N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Referencia
Norte de China (n=69)*			0-40.6	Zhang et al. (1996)
Uruguay (n=355)*		9.1		Perdomo et al. (2001)
Polinesia Francesa	1.29			Knee et al. (2016)
China (n=38)**	3.76	8.39	0.74	Wu et al. (2019)
Valle de Toluca, México (n=69) <sup>o</sup>	0.2-12.7	0.89-30.8		Fonseca-Montes de Oca et al. (2019)
<b>San Juan de Los Planes (n= 26)</b>	<b>0.25</b>	<b>0.002</b>	<b>7.2</b>	<b>Este estudio</b>
Norma oficial mexicana 127 (consumo humano)	0.5	0.05	10	NOM-127-SSA (1997)
Organización Mundial de la Salud (consumo humano)	-	0.9	11.3	OMS (2017)
CEQGs (Guía Canadiense de calidad ambiental)		0.06	13	CCME (2019)

\*Zona de agricultura, \*\*Zona minera, <sup>o</sup>Zona industrial

La suma de la concentración disuelta de nitratos, nitritos y amonio es comúnmente llamada nitrógeno inorgánico disuelto (NID). Este NID se presenta con el fin de conocer la especiación presente en cada uno de los sitios.

A continuación se presentan diferentes gráficas con la concentración de NID (mg/L) y el porcentaje de las especies del NID en temporada de secas (figura 8.55), lluvias cálidas (figura 8.56) y lluvias frías (figura 8.57). Como era de esperarse, la especie química que predomina durante las tres temporadas es el nitrato (95.9 %), seguido del amonio (4 %) y finalmente el nitrito (0.1 %). Al respecto, Dodds (2002) menciona que en aguas naturales, los nitratos y amonio son las especies nitrogenadas más importantes, y por otro lado, las bajas concentraciones de nitritos también eran de esperarse debido a que el NO<sub>2</sub><sup>-</sup> se considera una especie intermedia de la reacción de nitrificación y desnitrificación.

En la temporada de secas, los sitios con mayor concentración de NID fueron el V8 (La Fortuna) con 53.7 mg/L, V18 (El Gordo) con 26.3 mg/L y el V21 (El Pino) con 17.4 mg/L.

Los demás sitios se encuentran por debajo de 8 mg/L de NID. En promedio (6.2 mg/L) en esta temporada se presentan las menores concentraciones de NID.

También se puede ver que se presentan porcentajes anómalos de amonio en los sitios V3, V9, V11 y V1, lo que se debe a que en estos sitios la concentración de  $\text{NO}_3^-$  obtenidos fueron las más bajas de la temporada, lo cual hace que la proporción del contenido de amonio en esos sitios sea mayor.

La temporada de lluvias cálidas fue la que en promedio (9.6 mg/L) presentó mayores concentraciones de NID, lo que comparado con la temporada de secas, puede deberse a un incremento en procesos de lixiviación que ocurren con la llegada de las lluvias. Los sitios más altos fueron el V12 (Pozo 41; 42.5 mg/L), V21 (El Pino; 33.3 mg/L), V18 (El Gordo; 18.5 mg/L) y V16 (Las 3 palmas 17.3 mg/L), el resto de los sitios se encuentra por debajo de 12 mg/L.

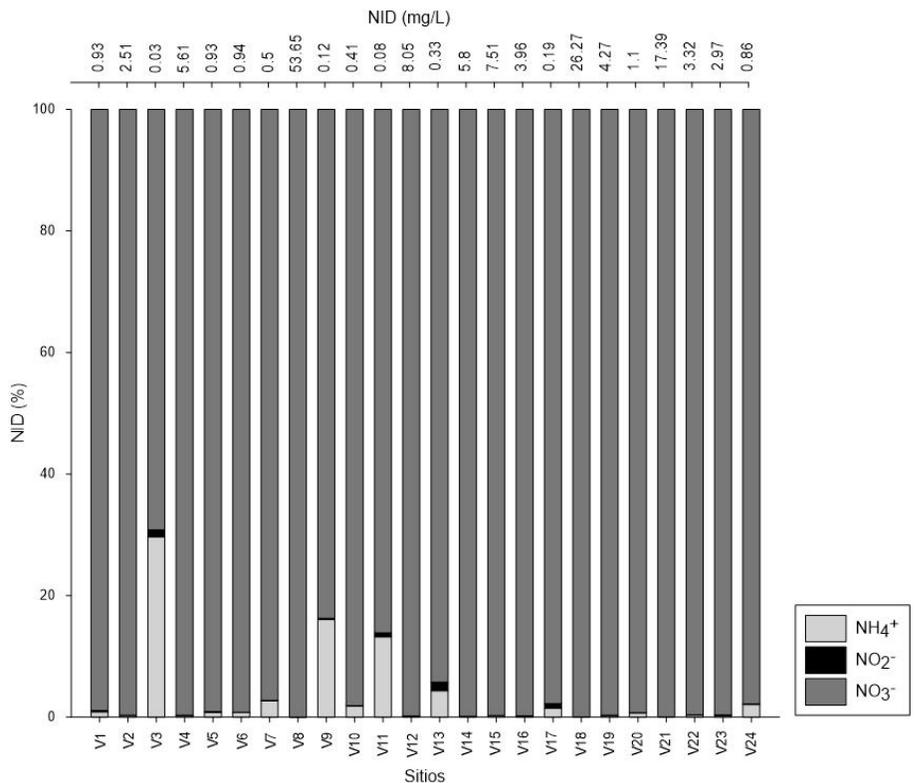


Figura 8.55 Contenido de NID (mg/L) y distribución (%) de las diferentes especies nitrogenadas en agua subterránea del valle SJP en temporada de secas.

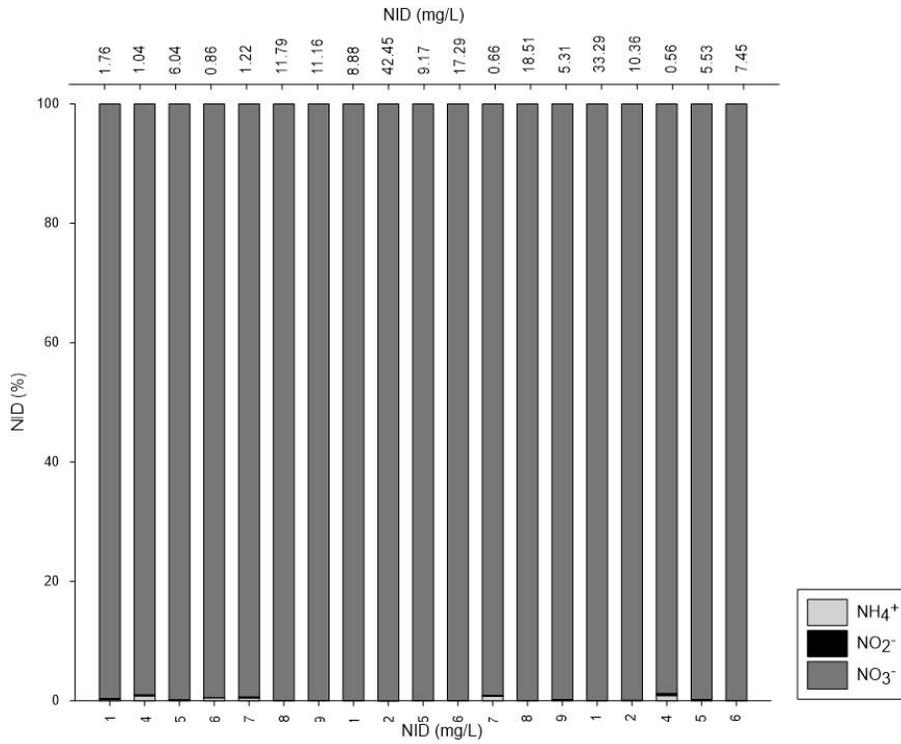


Figura 8.56 Contenido de NID (mg/L) y distribución (%) de las diferentes especies nitrogenadas en agua subterránea del valle SJP en temporada de lluvias cálidas.

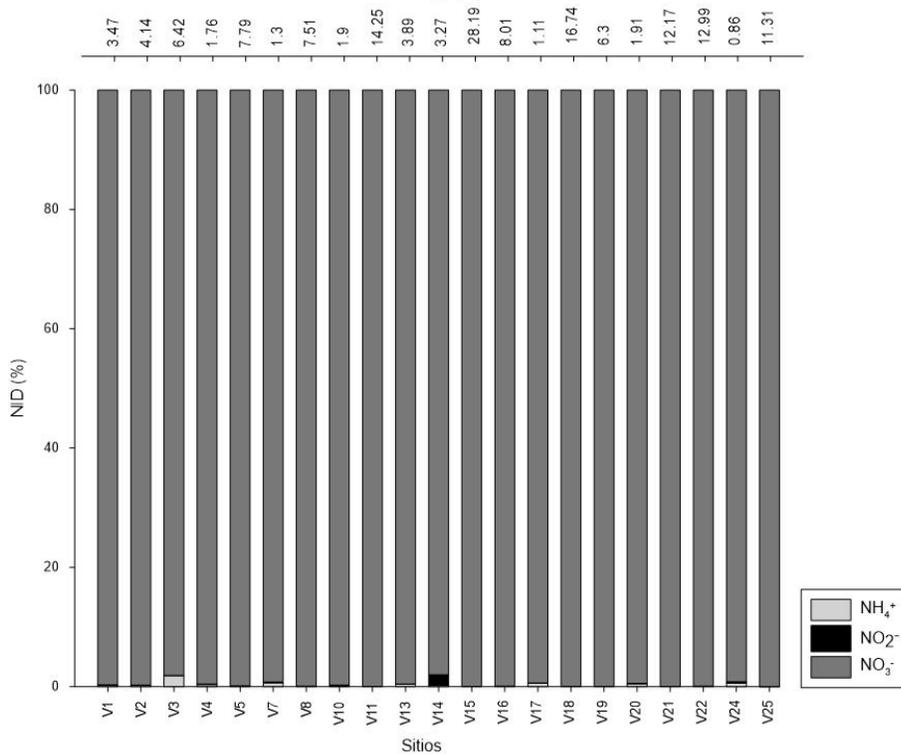


Figura 8.57 Contenido de NID (mg/L) y distribución (%) de las diferentes especies nitrogenadas en agua subterránea del valle SJP en temporada de lluvias frías.

Por último, en la temporada de lluvias frías se presentó una concentración promedio de 6.9 mg/L. Los sitios más altos en esta temporada fueron el V15 (Técnica 8; 28.2 mg/L), V18 (El Gordo; 16.7 mg/L), V11 (El Milagro; 14.3 mg/L), V22 (San Vicente; 13 mg/L) y V21 (El Pino; 12.2 mg/L); el resto de los sitios presentaron concentraciones por debajo de 12 mg/L. Como se había resaltado en la discusión del contenido de nitratos, los sitios V18 y V21 son los que destacan por presentar altas concentraciones de NID durante las tres temporadas.

### **8.3.5.2 Ortofosfatos**

Las concentraciones de ortofosfatos ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) en las aguas subterráneas del valle SJP se presentaron en un intervalo de  $8.2 \times 10^{-5}$  a 0.01 mg/L, con un promedio de 0.003 mg/L durante las tres temporadas. Las concentraciones de las tres temporadas se detallan en el anexo 13 y también se muestran en la figura 8.58. La prueba de Kruskal-Wallis arrojó que los datos no presentan diferencias significativas durante las tres temporadas.

Estos datos son considerablemente más bajos que los reportados por otros estudios de aguas subterráneas (tabla 8.17), debido a que estos se han presentado en áreas enriquecidas con minerales como la hidroxiapatita y fluorapatita (minerales fosfatados) o de zonas altamente industrializadas. Además, en ninguna ocasión algún sitio rebasa lo estipulado por los criterios de calidad del agua (SEMARNAT, 2009) para aguas como fuentes de abastecimiento para agua potable, con un valor de 5 mg/L  $\text{PO}_4^{3-}$ .

Estas bajas concentraciones de  $\text{PO}_4^{3-}$  se deben a que es una especie con una solubilidad muy baja (se asocia fuertemente a los óxidos de Fe), por lo que no pasa por un proceso de lixiviación fácilmente, a menos que se presente una saturación o que se den condiciones ácidas en los suelos, formando así especies solubles de ortofosfatos como  $\text{HPO}_4^{2-}$  y  $\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}$  (Dodds, 2002; Fonseca-Montes de Oca, 2019). Estas condiciones pueden presentarse con la presencia importante de materia orgánica en el suelo, condición que no sucede en esta zona.

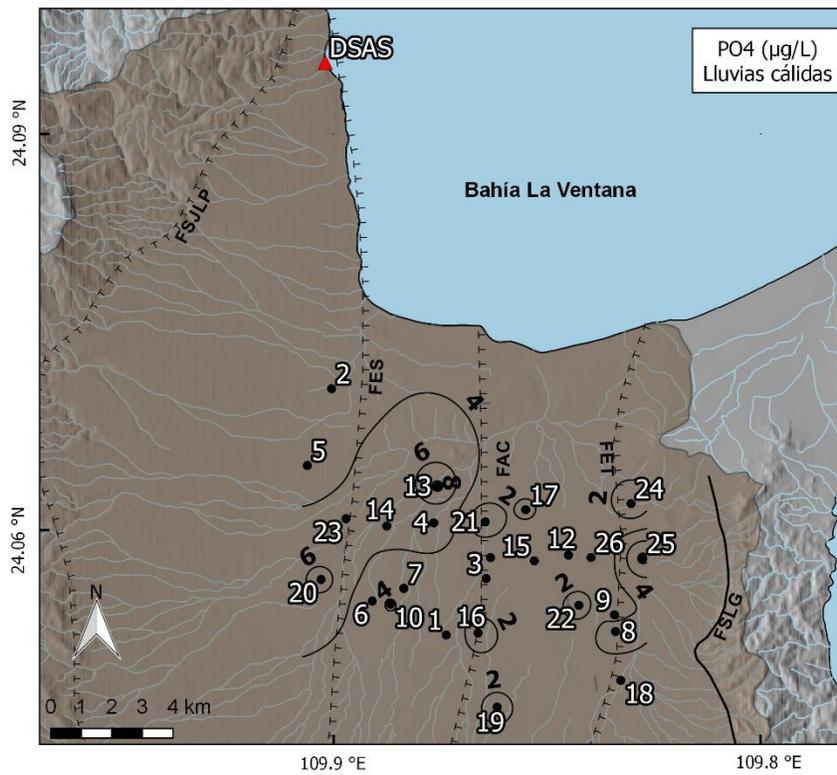
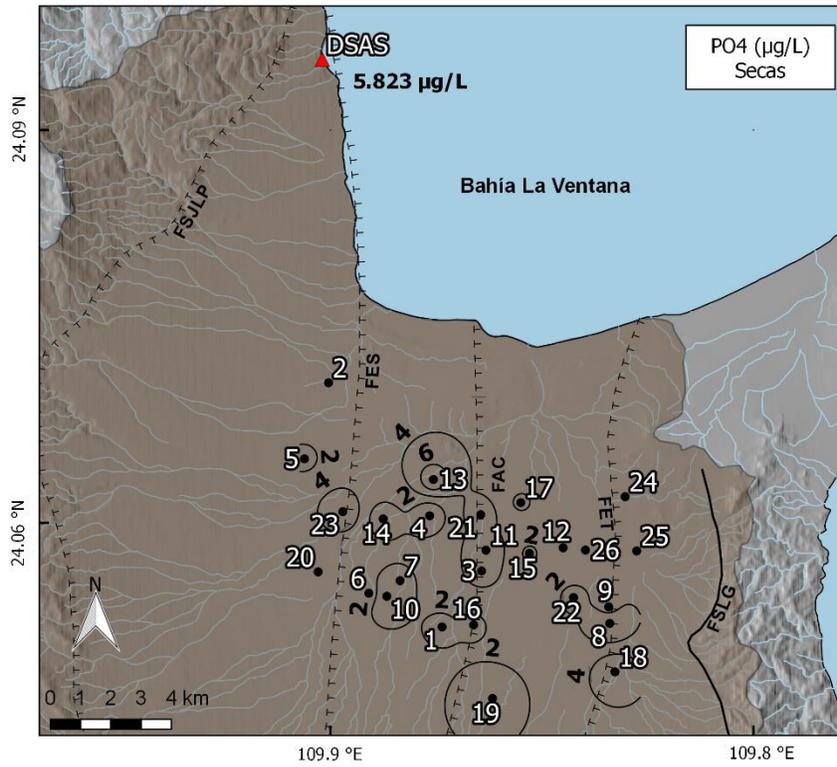


Figura 8.58 Concentración de ortofosfatos ( $\mu\text{g/L}$ ) en aguas subterráneas del valle de SJP, durante las tres temporadas.

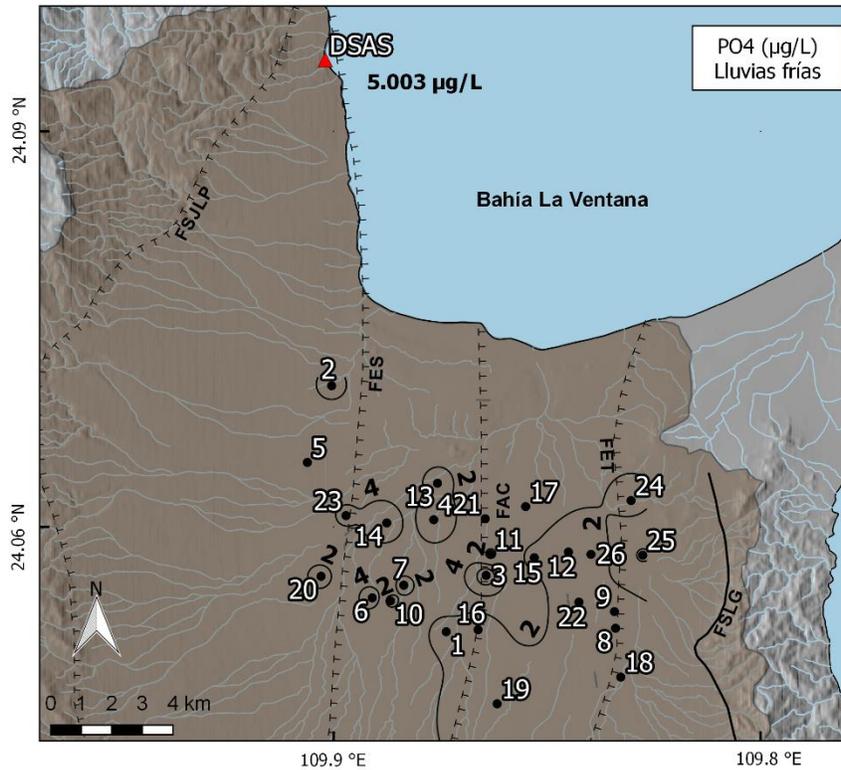


Figura 8.58 Continuación Concentración de ortofosfatos ( $\mu\text{g/L}$ ) en aguas subterráneas del valle de SJP, durante las tres temporadas.

Tabla 8.17 Comparación de concentraciones de fosfatos ( $\text{mg/L}$ ) con otros estudios de agua subterránea alrededor del mundo, y límites de guía mexicana.

Sitio	$\text{PO}_4^{3-}$	Referencia
India	0.02-23	Rao y Prasad (1997)
Polinesia Francesa	0.5	Knee et al. (2016)
Valle de Toluca, México (n=69)	0.8-10.5	Fonseca-Montes de Oca et al. (2019)
<b>San Juan de Los Planes (n= 26)</b>	<b><math>8.2 \times 10^{-5}</math>-0.01</b>	<b>Este estudio</b>
Criterios ecológicos de calidad del agua (agua potable)	5	SEMARNAT (2009)

Se realizó un análisis de correlación entre los contenidos de nutrientes nitrogenados y fosfatados, las diferentes propiedades fisicoquímicas del agua y las concentraciones de

EPTs, con el objetivo de conocer: 1. Qué parámetros pueden estar influyendo en las concentraciones de los nutrientes y 2. Si la presencia de nutrientes puede estar influyendo la disponibilidad de EPTs en el agua.

Los resultados en la tabla 8.18 muestran una correlación significativa positiva ( $r= 0.64$ ) entre la concentración de  $As_{dis}$  y  $NH_4^+$ , y al mismo tiempo una correlación significativa negativa ( $r= -0.48$ ) con el contenido de  $NO_3^-$ , lo que indica que en esa temporada, se pudieron presentar condiciones reductoras que movilizaron al As ligado a compuestos ferrosos, lo cual se refuerza con la correlación positiva ( $r= 0.79$ ) que se presentó entre el  $NH_4^+$  y  $Fe_{dis}$ . En la temporada de secas se presentó una correlación significativa ( $r= 0.46$ ) entre el  $As_{dis}$  y el  $NO_2^-$ , lo que confirma que estas especies reducidas pueden estar presentando un papel importante en la movilización del As de los suelos hacia el agua subterránea.

Tabla 8.18 Coeficientes de correlación de las concentraciones de especies nitrogenadas y ortofosfato, con parámetros fisicoquímicos y contenidos de EPTs del agua subterránea del valle SJP durante las tres temporadas.

	Temporada	pH	Temp	Cond	STD	$As_{dis}$	$Cd_{dis}$	$Fe_{dis}$	$NO_2^-$	$NO_3^-$	$NH_4^+$	$PO_4^{3-}$
$NH_4^+$	Secas	-0.27	-0.33	0.39	0.26	-0.28	0.09	<b>0.45*</b>	-0.14	-0.02	1.00	0.02
	Lluvias-cálida	-	-0.11	-0.15	-0.15	0.03	-0.24	0.30	0.02	0.33	1.00	0.08
	Lluvias-fría	-0.44	-0.08	0.44	0.41	<b>0.64*</b>	-0.37	<b>0.79*</b>	0.10	-0.10	1.00	0.02
$NO_2^-$	Secas	-0.08	0.13	0.18	0.08	<b>0.46*</b>	0.27	0.05	1.00	-0.10	-0.14	0.41
	Lluvias-cálida	-	-0.44	0.16	0.16	0.02	0.26	-0.16	1.00	-0.16	0.02	0.27
	Lluvias-fría	-0.26	0.28	0.06	0.15	0.07	-0.08	-0.06	1.00	-0.17	0.10	<b>0.61*</b>
$NO_3^-$	Secas	-0.08	-0.15	-0.16	-0.19	-0.22	-0.03	-0.12	-0.10	1.00	-0.02	-0.12
	Lluvias-cálida	-	-0.25	-0.13	-0.13	-0.38	-0.25	-0.17	-0.16	1.00	0.33	-0.21
	Lluvias-fría	-0.09	-0.38	0.18	0.05	<b>-0.48*</b>	-0.17	-0.21	-0.17	1.00	-0.10	-0.08
$PO_4^{3-}$	Secas	-0.21	-0.07	0.14	0.11	0.18	0.25	0.02	0.41	-0.12	0.02	1.00
	Lluvias-cálida	-	0.05	-0.05	-0.04	0.07	-0.10	0.00	0.27	-0.21	0.08	1.00
	Lluvias-fría	-0.45	0.06	0.29	0.41	-0.09	-0.07	-0.05	<b>0.61*</b>	-0.08	0.02	1.00

\*  $P \leq 0.05$

### 8.3.5.3 Relación N: P

A continuación se presenta la relación N:P como medida para conocer el nutriente que está presente en mayor cantidad. Esta relación es comúnmente usada en aguas superficiales (con incidencia de luz solar) para conocer cuál de los dos elementos se define como limitante de la producción primaria; en este caso, solamente se utilizó para conocer la proporción de los elementos y su posible procedencia. Es importante mencionar que esta relación fue calculada con las concentraciones molares de ambos elementos, en acuerdo con el origen de la misma (Redfield, 1934,1958).

En las figuras 8.59, 8.60 y 8.61 se presenta esta relación para las aguas subterráneas en temporada de secas, lluvias cálidas y lluvias frías, respectivamente; se pueden ver valores altos, mostrando que el elemento nutriente predominante es el nitrógeno.

Los valores de N:P tan altos se deben a las altas y dominantes concentraciones de nitratos presentes en el agua; por otra parte, el fósforo proveniente de los agroquímicos, como se mencionó anteriormente, a diferencia del nitrato, tiene muy baja solubilidad, por lo que difícilmente pasa por un proceso de lixiviación, situación que se vuelve a reflejar en estas altas proporciones de N:P.

Otro motivo de encontrar relaciones tan altas pueden ser los cálculos hechos a partir de la concentración de ortofosfatos y no a partir de la concentración de fósforo total. Las concentraciones de fósforo total son mayores (lo que resultaría en una menor relación N:P), ya que este incluye formas químicas como fosfatos condensados y orgánicos que no se tomaron en cuenta en los presentes cálculos.

Se realizó también una prueba de Kruskal-Wallis con la que se pudo confirmar que no se presentaron diferencias significativas de estas proporciones durante las tres temporadas de muestreo.

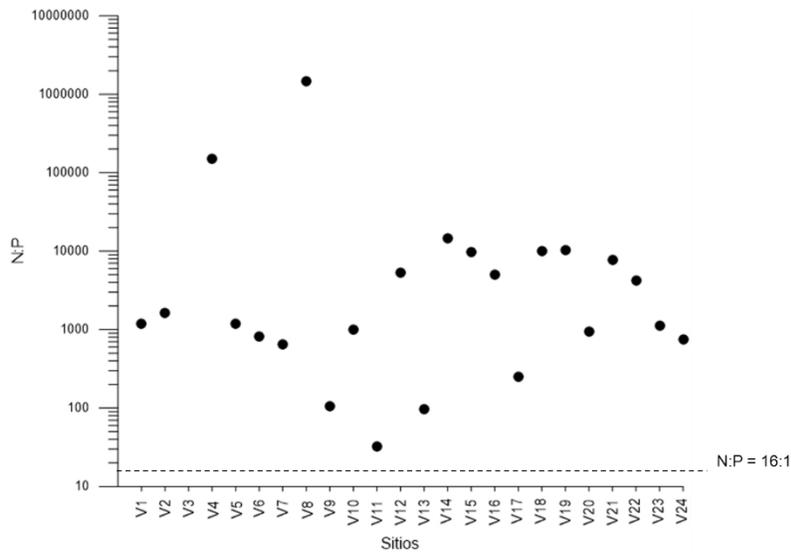


Figura 8.59 Relación N:P en las aguas subterráneas del valle de SJP. Temporada de secas.

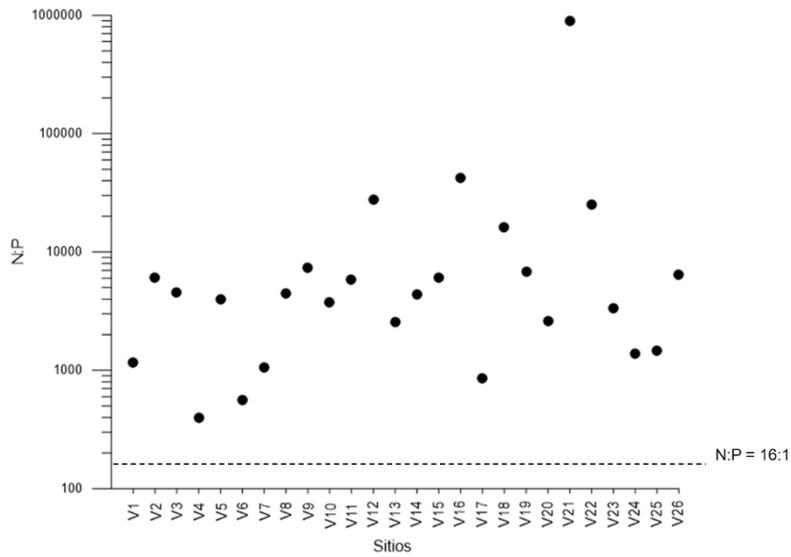


Figura 8.60 Relación N:P en las aguas subterráneas del valle de SJP. Temporada de lluvias cálidas.

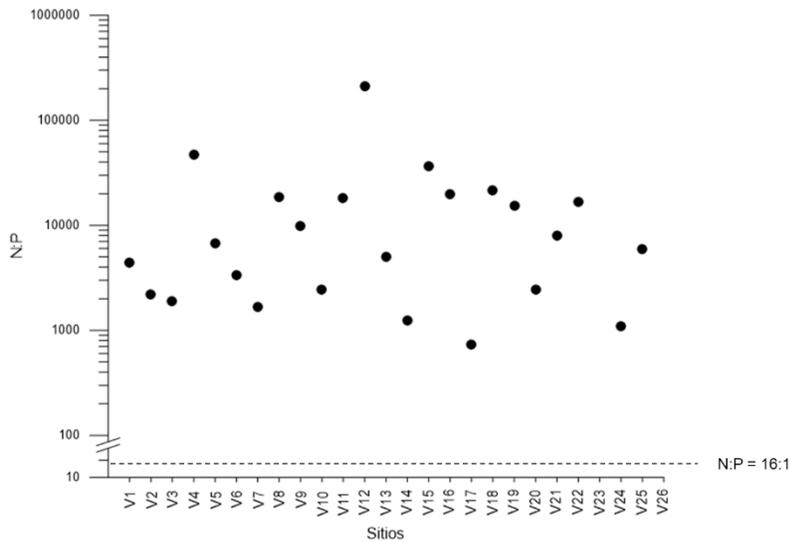


Figura 8.61 Relación N:P en las aguas subterráneas del valle de SJP. Temporada de lluvias frías.

## 8.4 Sedimentos marinos

### 8.4.1 Caracterización del sedimento

En términos de la caracterización de los sedimentos superficiales de la bahía La Ventana, la distribución del tamaño de grano (figura 8.62) demostró que todos los sitios son considerados como arenosos, con un porcentaje de arenas > 95%. La determinación de limos y arcillas no se realizó, debido al porcentaje tan bajo (< 5 %) que representan en estas muestras.

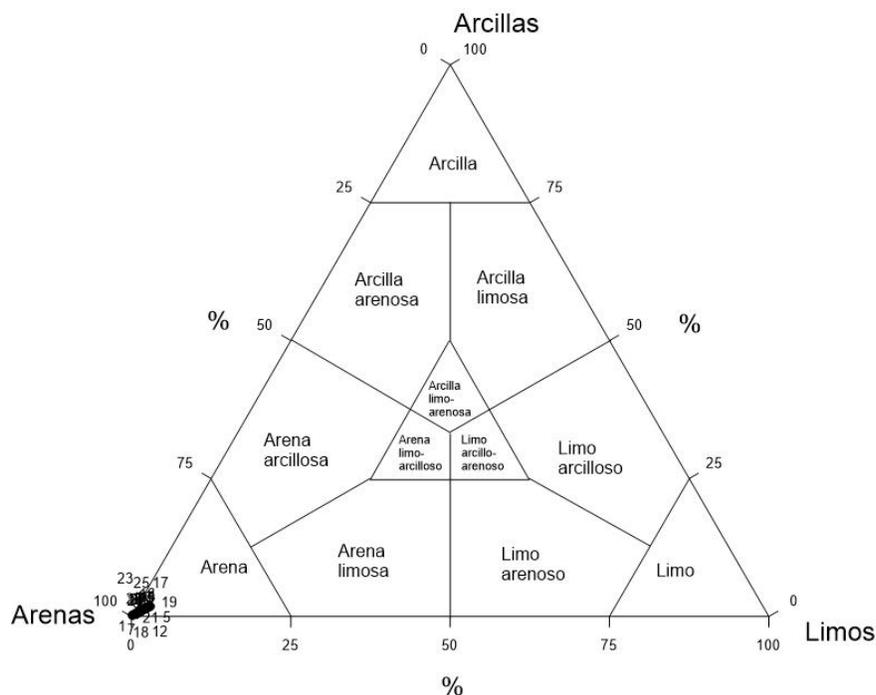


Figura 8.62 Distribución del tamaño de grano de sedimentos de la bahía La Ventana.

El contenido de carbonatos varió entre 3.8 y 63.8 %, con promedio de  $23.7 \pm 22.4$  % (figura 8.63). Estos altos contenidos, con respecto al área continental, son típicos en zonas marinas debido a los restos de organismos calcáreos que se depositan al fondo. Además de que en la zona continental hay la presencia de rocas sedimentarias de origen marino que corresponden a una arenisca calcárea.

Por otro lado, el contenido de carbono orgánico fue bajo, oscilando entre 0.02 y 0.32 %, con promedio de  $0.02 \pm 0.08$  % (figura 8.64). Estas bajas concentraciones se deben a que es una zona con alta energía y las arenas difícilmente acumularán materia orgánica en ellas; además es una zona bien oxigenada, lo que ayuda a la rápida descomposición de la materia orgánica.

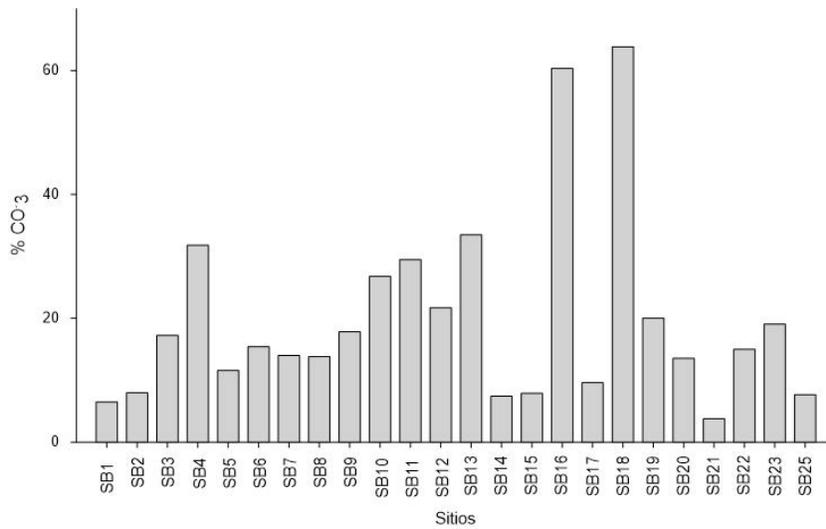


Figura 8.63 Contenido de carbonatos en sedimentos de la bahía La Ventana.

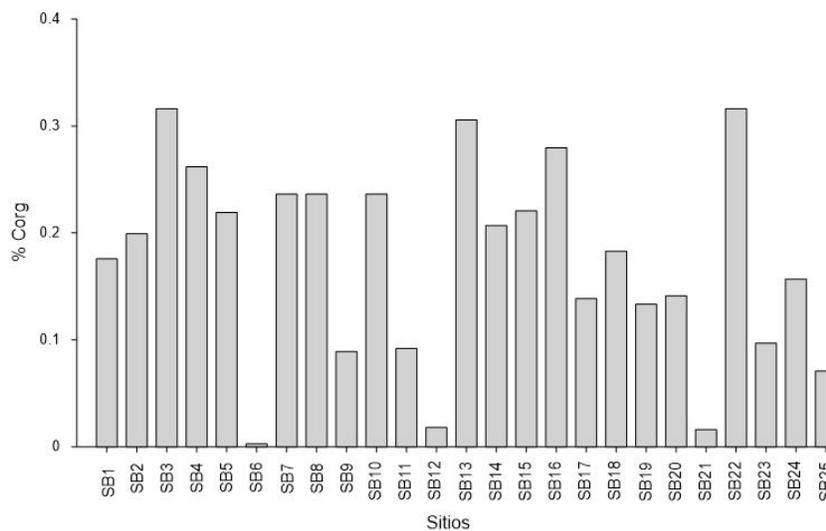


Figura 8.64 Contenido de carbono orgánico en sedimentos de la Bahía La Ventana.

También se presentan los valores de pH obtenidos en estos sedimentos (figura 8.65), los cuáles fueron bastante homogéneos en toda la bahía, con un promedio de  $7.6 \pm 0.4$  y variando de 7 a 8.5.

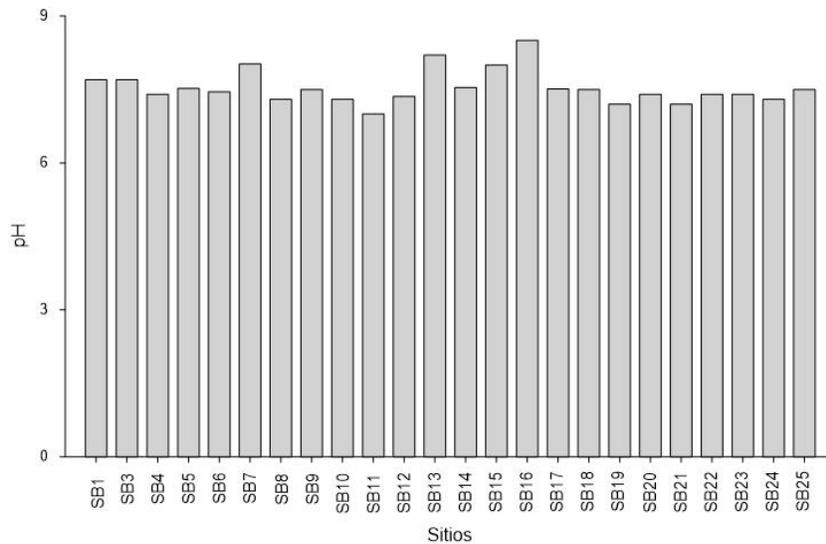


Figura 8.65 pH de muestras de sedimentos de la Bahía La Ventana.

#### 8.4.2 Concentración total de elementos potencialmente tóxicos

La distribución espacial de las concentraciones totales de As, Cd y Fe en sedimentos de la bahía se presenta en la figuras 8.66, 8.67 y 8.68. Se modificó la nomenclatura usada en los mapas, debido al espacio en las figuras, cada uno de los sitios lleva las letras SB como prefijo (como se vio en las gráficas anteriores).

Al igual que en las otras matrices sólidas estudiadas, el As presenta mayores concentraciones que el Cd. Los intervalos de As fueron de 1.2 – 4.6 mg/kg, con promedio de 2.7 mg/kg, y de Cd de 0.02 a 0.2 mg/kg, y un promedio de 0.1 mg/kg. Estas concentraciones son similares o más bajas, en comparación con otros sedimentos marinos alrededor del mundo (tabla 8.19).

Por sitios, el que resultó con concentraciones más altas de As fue el SB19 (La Cucaracha 1), el cual está localizado en la desembocadura del arroyo El León, proveniente de la Sierra Las Cruces al oeste del valle. El segundo sitio con altas concentraciones es el DSAS (Agua Caliente Playa), que es una muestra localizada en la zona intermareal de una descarga hidrotermal que ocurre en la playa cercana al poblado El Sargento, este es un resultado interesante, debido a que esta relación es un indicador del transporte de

EPTs que sucede por parte de aguas subterráneas que llegan a descargar en esta zona de la playa, proceso conocido como descarga submarina de aguas subterráneas (DSAS).

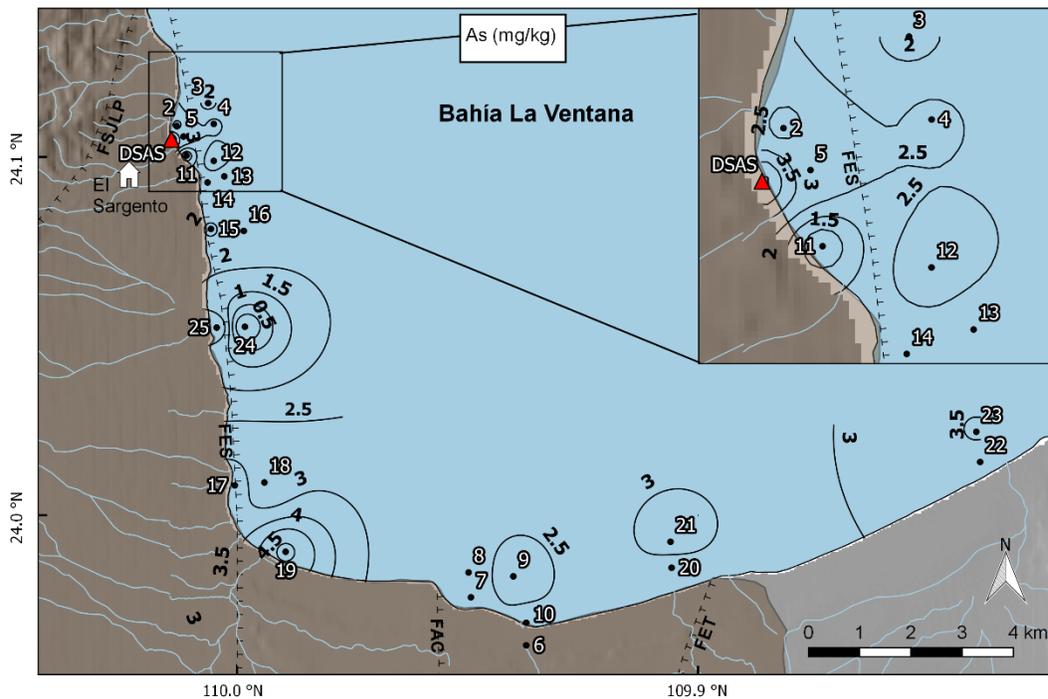


Figura 8.66 Concentración total de As en muestras de sedimento marino de la bahía La Ventana.

Por otro lado, se esperaba encontrar mayores concentraciones de As en el sitio 6 (laguna intermitente La Bocana), debido a que es el punto de descarga del arroyo San Antonio hacia la bahía, sin embargo, el As en los sedimentos de este arroyo se encuentra en forma de arsenolita y otras sulfosales que son altamente solubles en agua (Carrillo, 1996; Shumilin et al., 2015), por lo que puede ser que estas concentraciones se encuentren disueltas. En la sección 8.5.2 se puede notar que se presentan altas concentraciones de As disuelto y total en las muestras de agua de este sitio. Además, el muestreo de sedimentos se realizó en temporada de secas, por lo que el transporte de sedimentos por parte del arroyo San Antonio no estaba sucediendo.

Las mayores concentraciones de Cd (figura 8.67) resultaron en los sitios SB16, SB18 y SB4, lo que puede deberse a que se encuentran en zonas más profundas y con menor

energía, lo que puede provocar la acumulación de sedimento más fino al que se puede asociar el Cd, situación que se puede observar más adelante en los análisis de correlación.

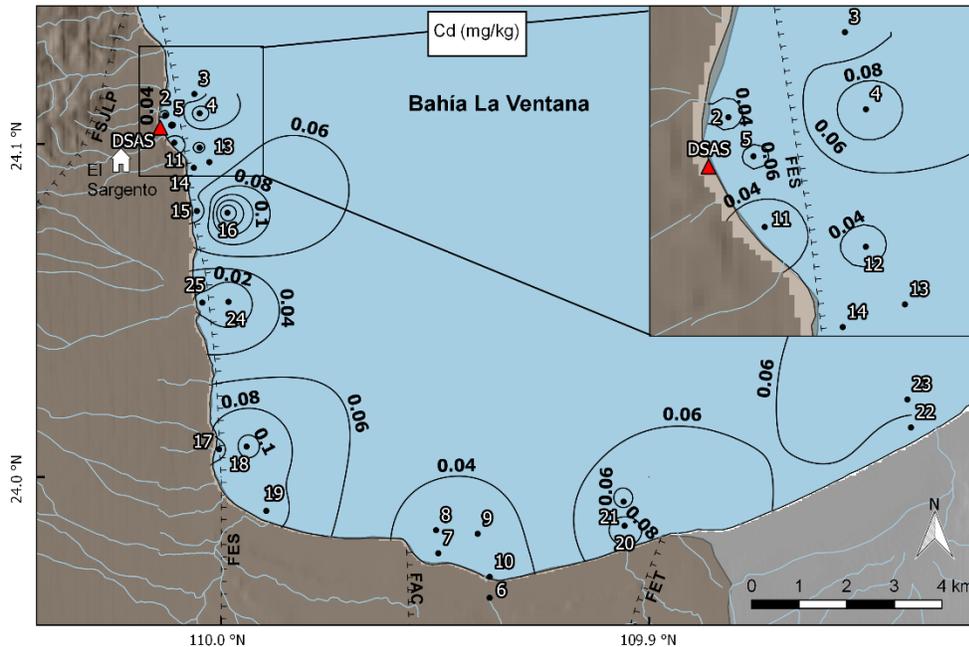


Figura 8.67  
Concentración  
total de Cd en  
muestras de  
sedimento marino  
de la bahía La  
Ventana.

Pasando a la concentración total de Fe en los sedimentos (figura 8.68), se puede notar que los dos sitios con mayores concentraciones fueron el DSAS y el SB19, el primero, como se detalló anteriormente, está ubicado en la descarga de agua hidrotermal ubicada en la playa, lo que puede estar transportando este Fe y posteriormente precipitar en el agua ; por otro lado está el sitio SB19 que corresponde a la salida del arroyo El León, en donde puede ocurrir esta acumulación de Fe, provocada por el transporte de sedimentos de este arroyo. Otro de los sitios ubicados entre los 5 más altos es del SB14, localizado en la descarga de un arroyo (muestreado aquí como SA6), y aunque este arroyo no presentó altas concentraciones de Fe, se puede asumir que esta acumulación en el sedimento se debe al constante aporte de sedimento por parte del arroyo.

En México no se tiene una norma oficial que especifique niveles de EPTs permisibles en sedimentos marinos, por lo que, tomando como referencia la norma de suelos, las

concentraciones de los elementos no la rebasan en ningún sitio. Tampoco sobrepasaron niveles internacionales establecidos para sedimentos marinos (tabla 8.19).

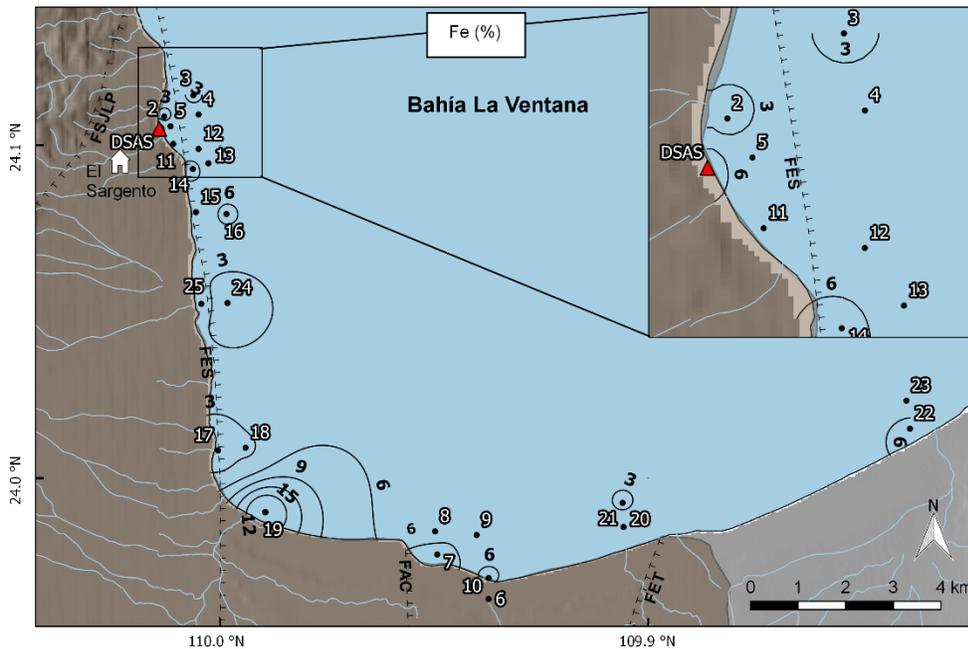


Figura 8.68  
Concentración total de Fe en muestras de sedimento marino de la bahía La Ventana.

Tabla 8.19 Comparación de elementos potencialmente tóxicos (mg/kg) con otros estudios de sedimentos marinos alrededor del mundo, Norma Mexicana y límites de guías internacionales.

Sitio	As	Cd	Referencia	
La Paz, México (n=81)	0.8 – 44.4	1.96 – 5.7	Shumilin et al. (2001)	
Brasil (n= 60)	<1 – 5.2	<2	Rocha et al. (2016)	
Bahía La Ventana (n= 25)	0.05 – 9		Posada-Ayala et al. (2016)	
México (n= 32)	12	1	Marmolejo et al. (2017)	
China (n= 34)	4.4 - 52.3		Zhou et al. (2018)	
Golfo pérsico (n= 25)	4.5	0.29	Reza et al. (2019)	
Mar adriático, Italia (n= 18)	4.7 – 12.8	0.34 - 0.44	Surrichio et al. (2019)	
<b>Bahía La Ventana (n= 24)</b>	<b>1.2 – 5</b>	<b>0.02 – 0.2</b>	<b>Este estudio</b>	
Norma oficial mexicana (suelos)	147	22.0	37.0	NOM-147-SEMARNAT (2007)
CEQGs (Guía Canadiense de calidad ambiental)	7.24 / 41.6	0.7 / 4.2		CCME (2019)
SQuiRTs (TEL / PEL)	7.24 / 41.6	0.68 / 4.21		Buchman (2008)

Al realizar un análisis de correlación (tabla 8.20), se encontró una relación significativa ( $r= 0.49$ ;  $p\leq 0.05$ ) entre el contenido de Cd y el tamaño de grano fino, situación que es ampliamente mostrada en este tipo de estudios, además se muestra un correlación significativa ( $r= 0.65$ ) del Cd con el contenido de  $CO_3$ , relación que también se dio en las muestras de suelos, por lo que puede deberse al mismo tipo de conglomerados carbonatados que incorporan materia orgánica y Cd, además de que en sedimentos óxicos marinos, alrededor del 50 – 70 % del Cd se encuentra ligado a los carbonatos y/u óxidos de Fe y Mn (Neff, 2002); también resultó una correlación significativa ( $r=0.46$ ) entre el As y Fe, que puede estar mostrando la entrada de As desde la zona continental por medio de las descargas de aguas subterráneas. El Fe en estas aguas precipita y generalmente se encuentra enriquecido con diversos elementos (Canet et al. 2005).

También se hizo un análisis factorial, en el que se obtuvieron resultados similares al de la correlación (figura 8.69). Resultaron 3 factores con una varianza total acumulada del 73.3 %, el primer factor (F1) explica el 42.8 % y está conformado por el contenido de limos y arcillas, el F2 explica el 17.3 % y está conformado por el contenido de As y Fe; el F3 está conformado por el contenido de carbonatos y Cd, y explica el 13.2 % de la varianza, este último factor puede estar explicando al Cd en forma de carbonatos en los sedimentos.

Tabla 8.20 Coeficientes de correlación entre el As, Cd y los parámetros fisicoquímicos evaluados en las muestras de suelo del valle.

	$CO_3$	Corg	Arena	Limo	Arcilla	pH	As	Cd	Fe
$CO_3$	1.00								
Corg	0.26	1.00							
Arena	-0.33	-0.26	1.00						
Limo	0.33	0.26	-1.00*	1.00					
Arcilla	0.33	0.26	-1.00*	1.00*	1.00				
pH	-0.29	-0.17	0.36	-0.36	-0.36	1.00			
As	-0.24	-0.18	0.07	-0.07	-0.07	-0.12	1.00		
Cd	0.65*	0.27	-0.49**	0.49**	0.49**	-0.19	0.19	1.00	
Fe	0.01	0.00	0.02	-0.02	-0.02	-0.07	0.46**	0.08	1.00

\*  $P \leq 0.01$

\*\*  $P \leq 0.05$

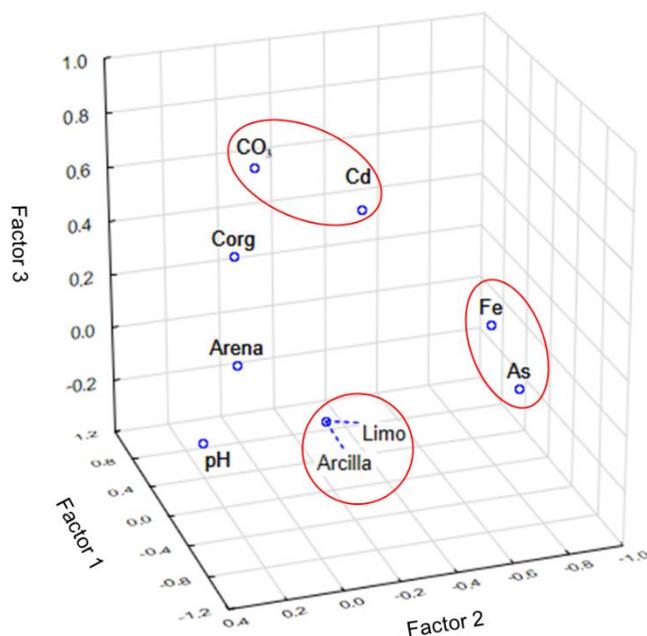


Figura 8.69 Gráfica 3-D de análisis factorial, con extracción de componentes principales.

### 8.4.3 Índices geoquímicos

Se calculó el factor de enriquecimiento para conocer si existe una fuente antropogénica de EPTs en la zona, y los resultados muestran que para As solamente un sitio (SB17) tiene un enriquecimiento moderado, y el resto de los sitios presentan un enriquecimiento bajo o no enriquecimiento. Para el Cd, en ninguno de los sitios se presenta enriquecimiento (figura 8.70), por lo que se deduce que las concentraciones ahí presentes son de origen natural.

También se determinó el índice de geoacumulación (figura 8.71), en donde todas las muestras, para ambos elementos, se ubicaron en la clasificación  $0 \leq I_{geo} \leq 1$ , que significa que se encuentran en un estado de no contaminación a contaminación moderada.

La contaminación de toda la zona de la bahía, causada por cada elemento en específico, es evaluada con los factores de contaminación ( $F_c$ ), los cuales fueron menores a 1, lo que significa que tanto As como Cd se encuentran en un estado de baja contaminación (figura 8.72). En la misma figura se presenta el resultado del grado de contaminación

modificado ( $mCD= 0.48$ ), que indica que la bahía se encuentra en un estado de contaminación nulo a muy bajo.

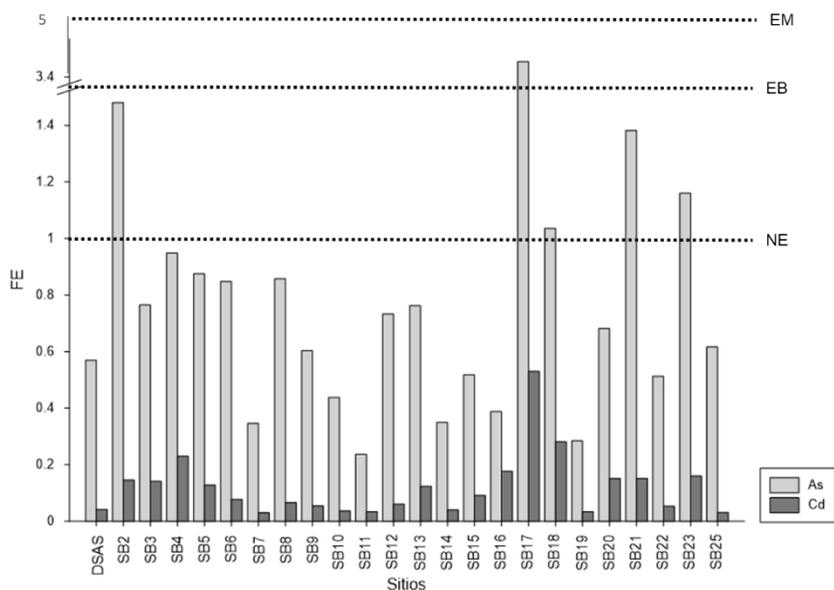


Figura 8.70 Factores de enriquecimiento para As y Cd en sedimentos de la bahía La Ventana. La línea punteada representa las diferentes clasificaciones: EM: enriquecimiento moderado, EB: bajo y NE: no enriquecido.

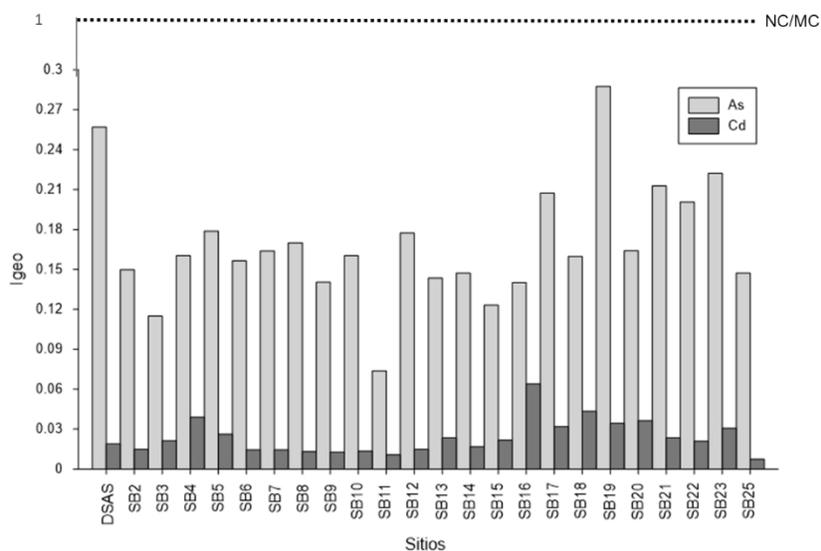


Figura 8.71 Índices de geoacumulación para los sedimentos de la bahía La Ventana. La línea punteada representa las diferentes clasificaciones: NC/MC: no contaminado a moderadamente contaminado.

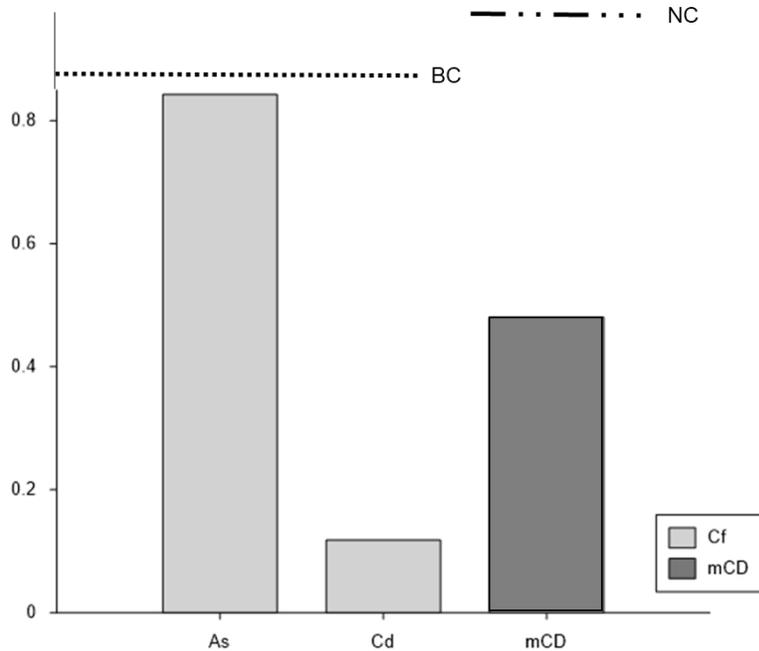


Figura 8.72 Factores de contaminación (Cf) para As y Cd para la bahía La Ventana y grado de contaminación modificado (mCD). Las líneas representan las clasificaciones: BC: baja contaminación. NC: contaminación nula.

Para evaluar la contaminación de cada sitio, tomando en cuenta los dos EPTs, se calculó el índice de carga de contaminación (PLI; figura 8.73). Todos los sitios resultaron como no contaminados.

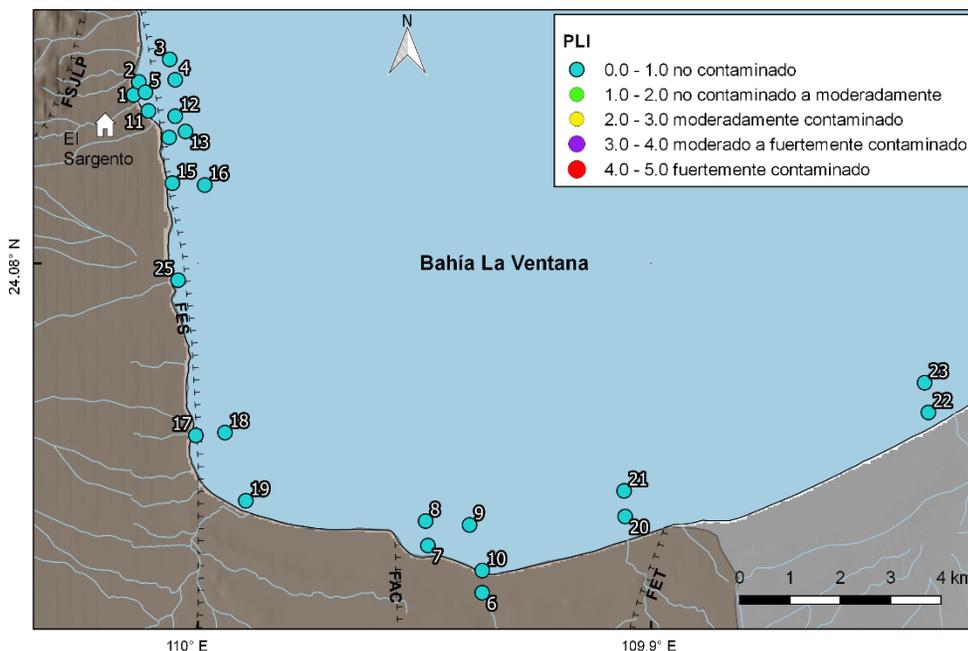


Figura 8.73 Mapa que muestra la distribución del índice de carga de contaminación (PLI) en los sedimentos de la bahía La Ventana.

Con base en estos resultados, se puede determinar que el alto grado de contaminación por As, observado en la zona agrícola del valle de SJP, no se ve reflejado en los sedimentos superficiales de bahía La Ventana.

#### 8.4.4 Índices ecotoxicológicos

Es de gran importancia conocer el peligro potencial que puede representar la presencia de algunos EPTs en la biota de esta bahía, para lo cual se utilizaron dos índices ecotoxicológicos.

Primero se enlista el Er, que expone en peligro causado por cada elemento en cada sitio; este resultó para todos los sitios un bajo potencial de riesgo ecológico (figura 8.74).

Posada-Ayala et al. (2016) analizó concentraciones de As en sedimentos superficiales de esta bahía y concluyó, basándose en concentraciones totales de guías internacionales, que estas concentraciones no representaban un riesgo para la biota, evaluación confirmada también por el uso de estos índices.

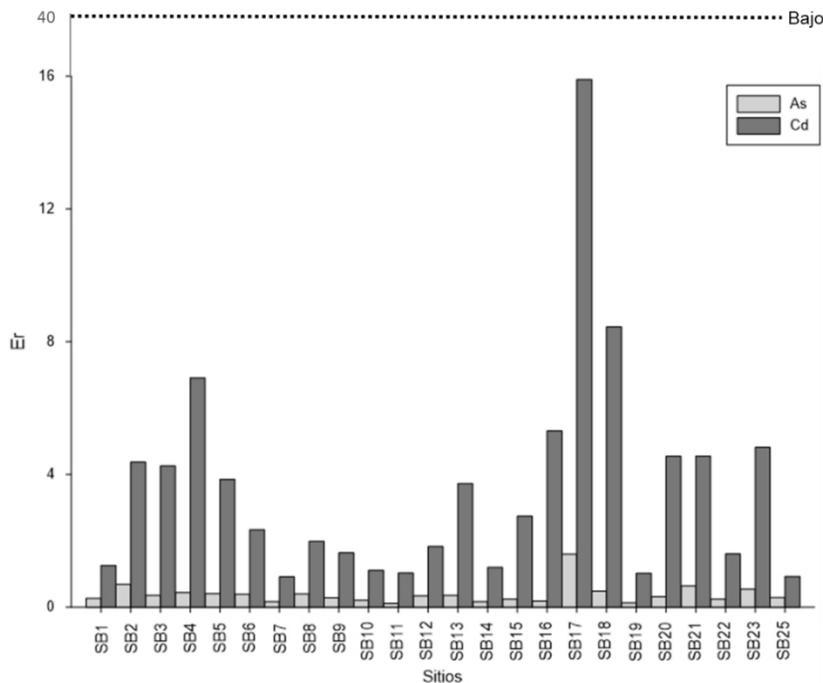


Figura 8.74 Factor potencial de riesgo ecológico (Er) de As y Cd en la bahía de La Ventana.

### 8.4.5 Índices de riesgo a la salud

Para determinar los posibles riesgos a la salud humana, se deben contemplar cuáles son las posibles rutas de exposición (inhalación, ingesta y dérmico) a los EPTs contenidos en el compartimento ambiental que se está estudiando. En el caso de los sedimentos de la bahía, se tomaron en cuenta la ingesta accidental y contacto dérmico. Con estos datos, se calcularon las dosis promedio diarias, para después poder determinar los riesgos cancerígenos (RI) y los riesgos a padecer enfermedades diferentes del cáncer (HI).

Los resultados de RI As y RI Cd se muestran en la figura 8.75; en donde se puede observar que todos los valores se encuentran por debajo de  $1 \times 10^{-6}$ , lo que significa que existe un riesgo carcinogénico despreciable por el contacto con estos sedimentos.

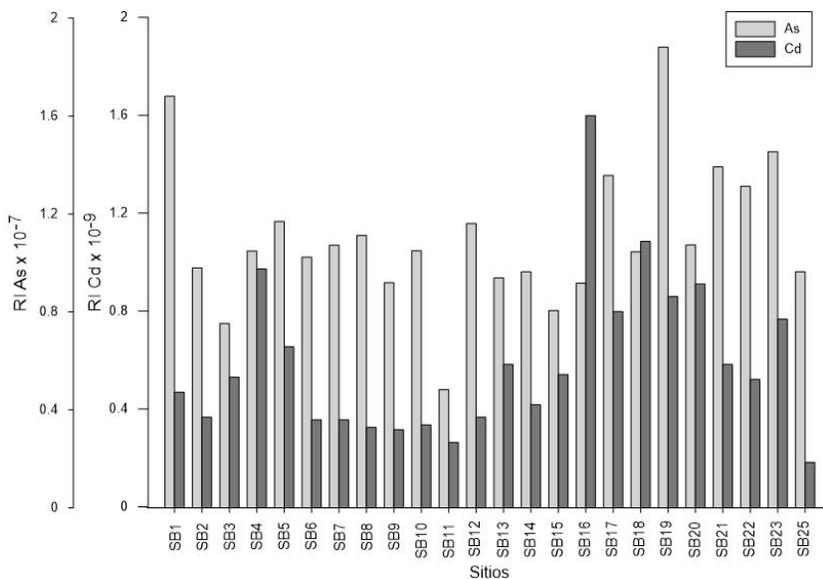


Figura 8.75 Índices de riesgo carcinogénicos por As y Cd, en sedimentos de la bahía La Ventana.

En la figura 8.76 se presentan los resultados de los índices de riesgo no carcinogénicos; en este caso, con valores  $HI < 1$ , tampoco se presenta un riesgo no carcinogénico por estar en contacto con los sedimentos.

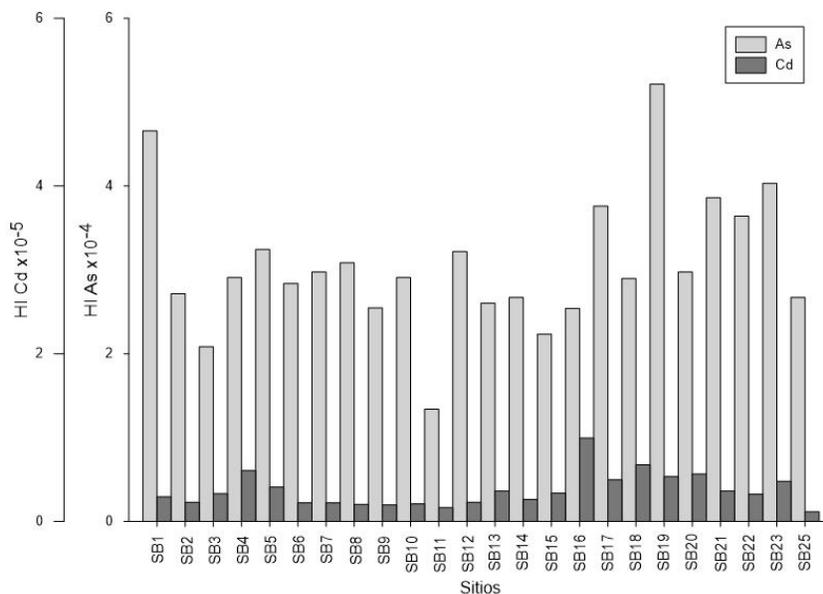


Figura 8.76 Índice de riesgo no carcinogénico (HI) para As y Cd en los sedimentos de la bahía La Ventana.

#### 8.4.6 Fraccionamiento geoquímico y biodisponibilidad

Para poder determinar la movilidad de los EPTs contenidos en los sedimentos, se analizó el fraccionamiento de estos; los resultados para As se muestran en la figura 8.77 y los del Cd aparecen en la figura 8.78.

La concentración de As en la F1 varió de 0.6 – 5.2 %, con promedio de 2.7 %, fue la segunda fracción con menor cantidad de As asociado; la F2 (adsorbido en la superficie mineral) tuvo un promedio de 18.1 %, variando de 10.4 a 27.4 %; el As asociado a oxihidróxidos de Al (F3) tuvo una concentración promedio de 23.6 %, variando de 8.7 - 42 % fue a segunda fracción con mayor contenido de As; la F4 varió de 1.4 – 10.5, con promedio de 3.4; la F5 pasó de un límite no detectable a un máximo de 53.2 %, con un promedio de 17.8 %; la F6 (asociado con hidróxido de Fe pobremente cristalizado) fue la que tuvo menor concentración de As, con un promedio de 2.4 %, variando de 1.3 – 3.7 %; finalmente la fracción residual fue la que tenía más As incorporado, con un promedio de 31.9 %, variando de una muestra con límite no detectable a 58.1 %, lo que puede estar representando el As de origen natural presente en la zona.

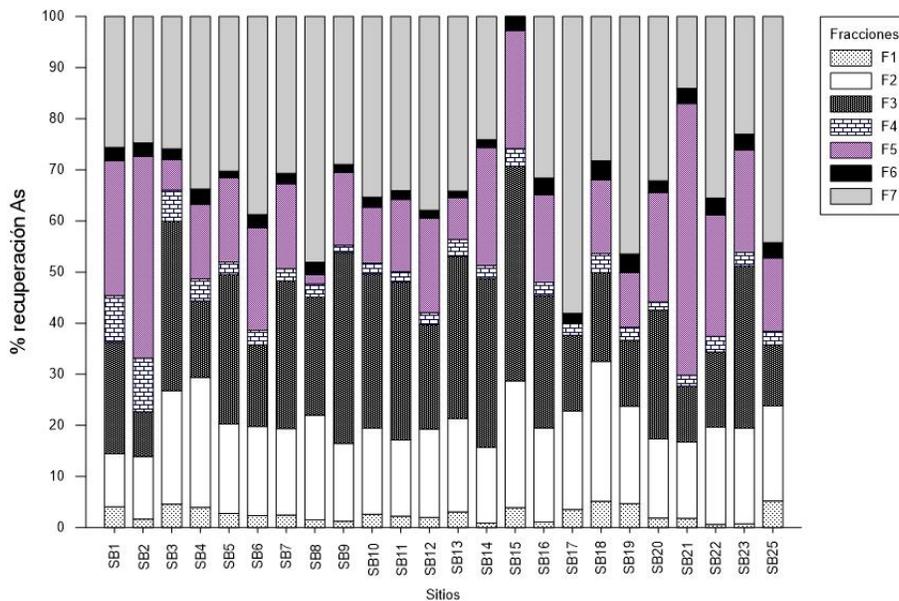


Figura 8.77 Distribución de As en las diferentes fracciones del sedimento de la Bahía de La Ventana.

Las recuperaciones del Cd en sus diferentes fracciones, fueron como sigue: F1 varió de 1 – 69.5 %, con promedio de 13 %; la F2 tuvo la concentración más baja con un mínimo no detectable y un máximo de 0.15 %; la F3 presentó una concentración de 8 % en promedio, variando de 2.4 – 18.3 %; el Cd ligado a la materia orgánica (F4) presentó recuperaciones de 10.1 a 54.6 %, y con un promedio de 25.6 %, fue la segunda fracción con mayor concentración de Cd; la F5 pasó de 0.1 % a 12.1 %, con un promedio de 4.8 %; seguida de la F6 con un promedio de 0.1 % y variando entre un valor no detectable a 0.2 %; finalmente la fracción residual (F7) fue la que mayor concentración presentó para el Cd, con un promedio de 48.5 %, yendo de 15.7 a 73.8 % como mínimo y máximo.

La concentración de Cd en las fracciones 2 y 6 en todas las matrices sólidas estudiadas, fueron de las más bajas.

Por otro lado, se hicieron mapas (figura 8.79) en los que se muestra la distribución de la parte biodisponible que hay en estos sedimentos. La concentración biodisponible se obtuvo sumando las dos primeras fracciones de la extracción secuencial.

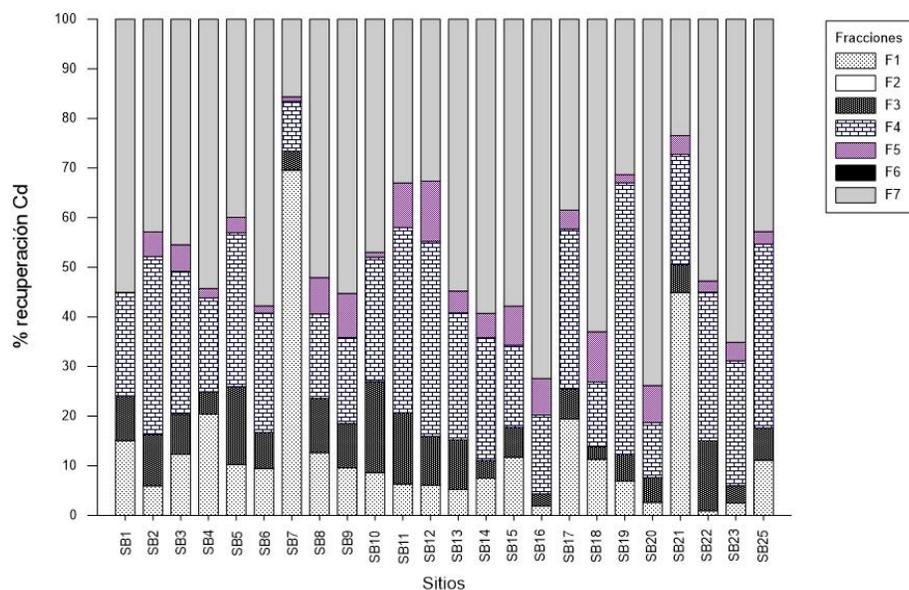


Figura 8.78 Distribución de Cd en las diferentes fracciones del sedimento de la Bahía de La Ventana.

Tabla 8.21 Coeficientes de correlación entre los contenidos de Cd y As con los contenidos de Fe en cada una de las fracciones.

Fases	Cd	As
F1	0	0
F2	-0.12	<b>-0.59*</b>
F3	-0.33	0.16
Fe F4	0.32	-0.12
F5	-0.04	0.08
F6	0.31	0.11
F7	-0.20	0.38

\*p<0.05

Para el As, la fracción disponible en promedio es del 20.8 %, variando de 13.9 a 32.5 %; en términos de concentraciones, la mínima biodisponible es de 0.2 y la máxima de 1.1 mg/kg, ubicada en el sitio SB19, a la salida del arroyo El León.

El Cd presenta en promedio, 12.6 % de fracción biodisponible, lo que representa 0.01 mg/kg. Las concentraciones de Cd biodisponible en estos sedimentos son muy bajas, variando de  $5 \times 10^{-4}$  a  $2.6 \times 10^{-2}$  mg/kg. Esto se debe a que el Cd se encuentra mayormente asociado a la fracción residual del sedimento.

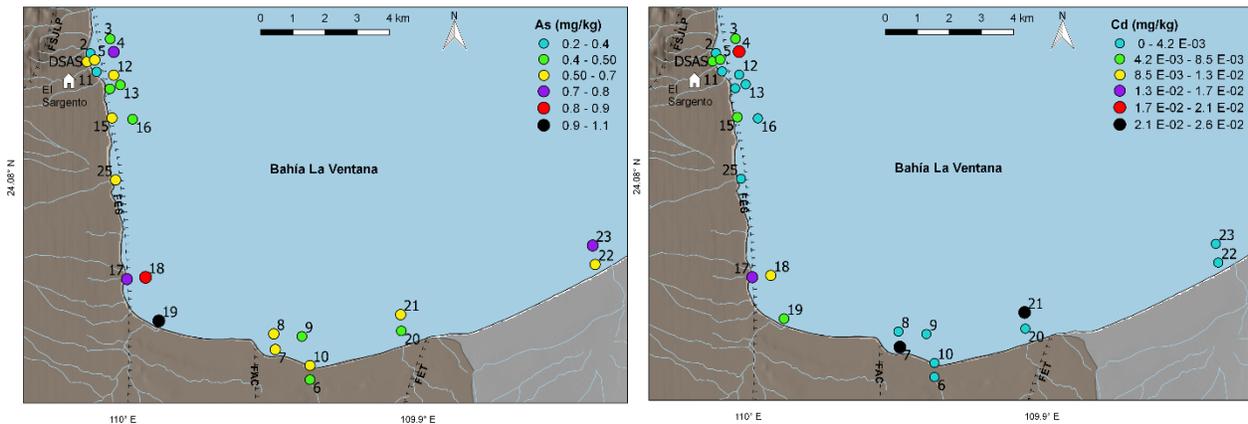


Figura 8.79 Biodisponibilidad de As y Cd en muestras de sedimentos de la bahía La Ventana.

## 8.5 Aguas marinas

### 8.5.1 Caracterización fisicoquímica

Como se mencionó en la sección 7.1, al momento del muestreo se midieron diversos parámetros fisicoquímicos en el agua de la bahía. Estos parámetros fueron: temperatura, salinidad, sólidos disueltos totales, densidad y pH.

En la figura 8.80 y anexo 14 se muestran los resultados de las temperaturas registradas en la bahía durante las tres temporadas de muestreo. Se modificó la nomenclatura usada en los mapas, debido al espacio en las figuras, cada uno de los sitios lleva la letra B como prefijo (como se vio en las gráficas anteriores).

Se puede notar en temporada de secas y lluvias frías una zona con altas temperaturas al norte de la bahía, con temperaturas de 54.8 y 75 °C, respectivamente. Esto no se

presenta en la temporada de lluvias cálidas debido a que no se tiene muestra del sitio que origina esta condición. La muestra (DSAS) que principalmente representa estas altas temperaturas (54.8°C y 75 °C en secas y lluvias frías, respectivamente) fue tomada en la zona intermareal de la playa cercana a la comunidad El Sargento; en este lugar es donde ocurre la descarga submarina de aguas subterráneas con actividad hidrotermal, las cuales son directamente influenciadas por la energía proveniente de la falla El Sargento (FES), misma falla que provoca hidrotermalismo en aguas subterráneas del valle.

Las temperaturas en dos de las temporadas se presentaron bastante similares; en la temporada de secas se presentó un intervalo de 22.1 a 25.8 °C con un promedio de 23.8 °C, sin tomar en cuenta el dato anómalo del sitio DSAS (54.8 °C); por otro lado, en la temporada de lluvias frías se presentaron temperaturas desde 21.1 a 25.4 °C con un promedio de 22 °C, igualmente sin tomar en cuenta la temperatura del sitio DSAS (75 °C).

Finalmente, se realizó un análisis Kruskal-Wallis para determinar diferencias significativas entre temporadas, con el que se detectó que sí existen diferencias, principalmente representadas por la temporada de lluvias cálidas, donde se midió un intervalo de 29.9 a 30.9 °C con un promedio de 30.3 °C. Estas temperaturas son significativamente más altas y con un intervalo menor que las encontradas en las otras dos temporadas, lo cual está directamente relacionado con las altas temperaturas ambientales que se presentan en esa temporada, representada por el mes de octubre (ver sección 4.1).

El segundo parámetro que se presenta es la salinidad, la cual se muestra en la figura 8.81 y anexo 14 para las tres temporadas de muestreo. La prueba de Kruskal-Wallis arrojó que sí existen diferencias significativas entre las temporadas, sobre todo representadas por la temporada de lluvias cálidas, en donde se presentaron condiciones de mayor salinidad, con un intervalo de 36.7 a 37.2 ‰ y un promedio de 37 ‰. Estos valores significativamente más altos de salinidad se deben a las altas temperaturas que se registran en esa temporada, lo que provoca una mayor evaporación en las aguas y consecuentemente la concentración de sales.

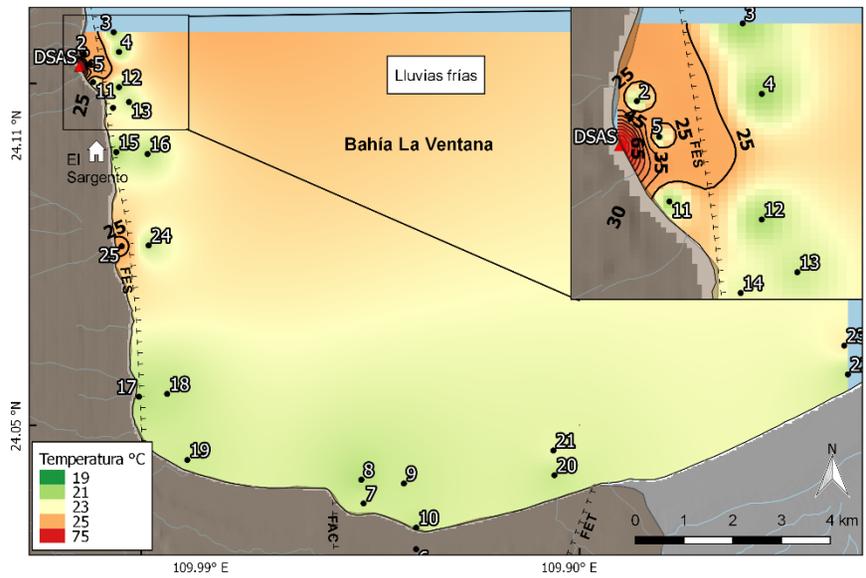
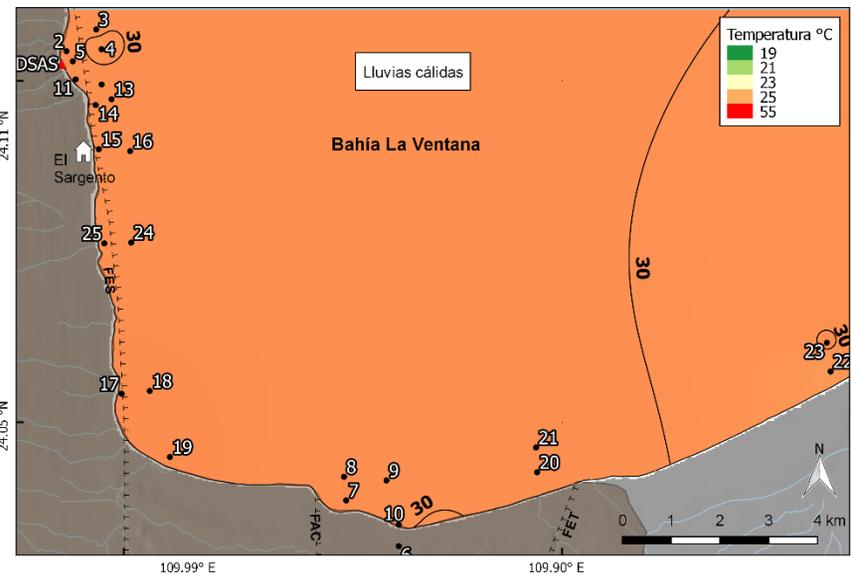
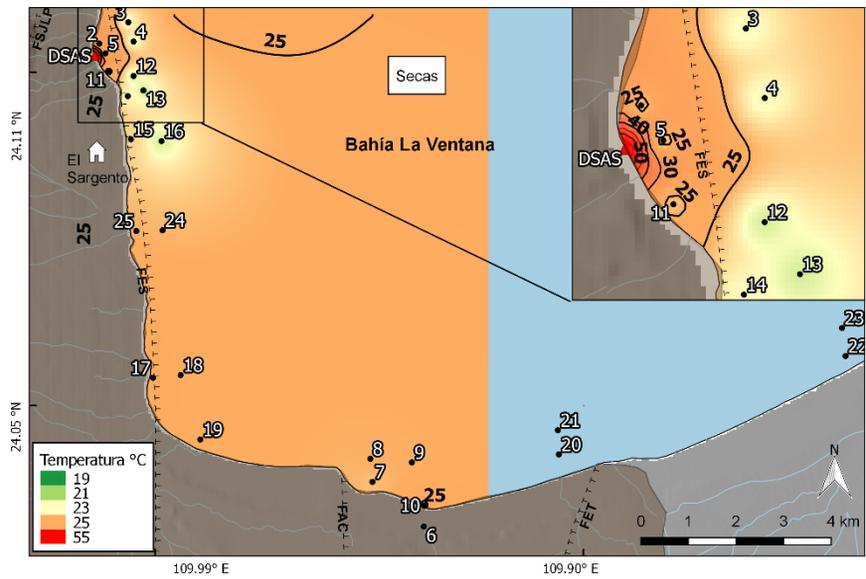


Figura 8.80 Temperaturas registradas en aguas marinas de la bahía La Ventana, para las temporadas de secas, lluvias cálidas y lluvias frías.

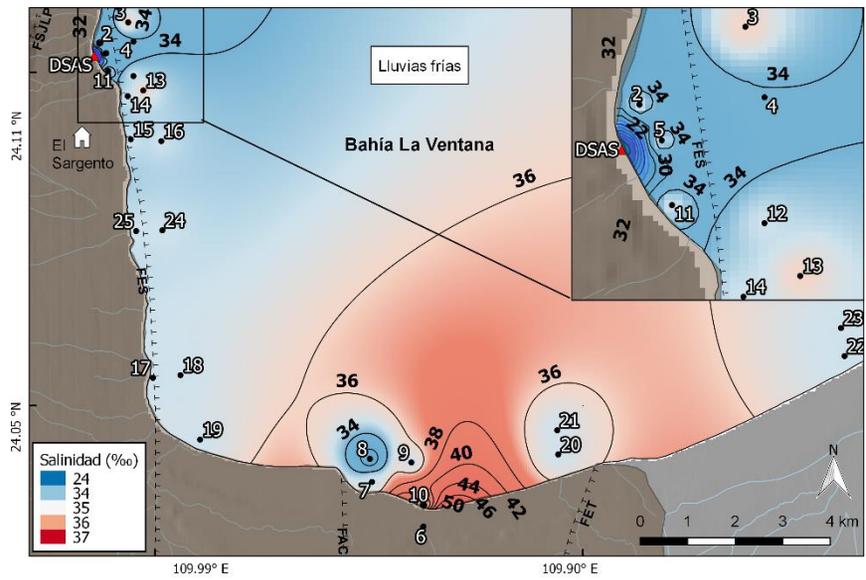
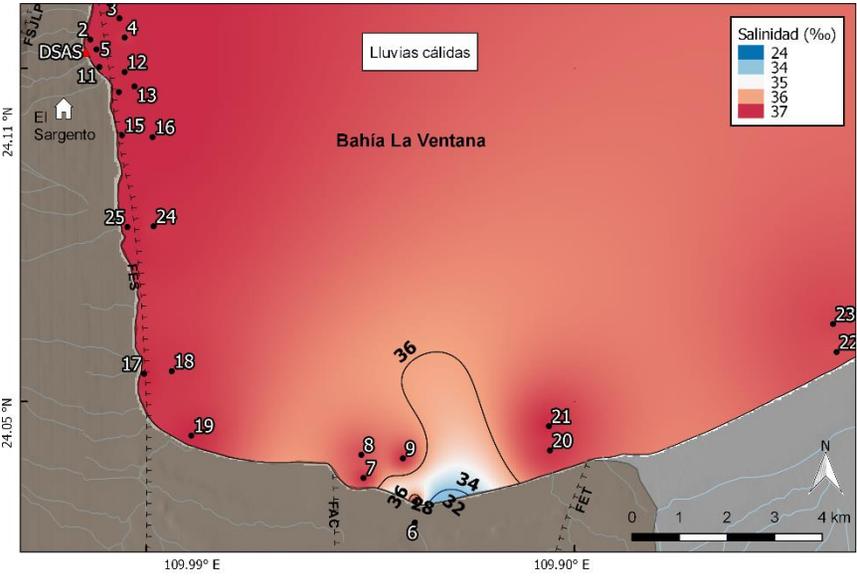
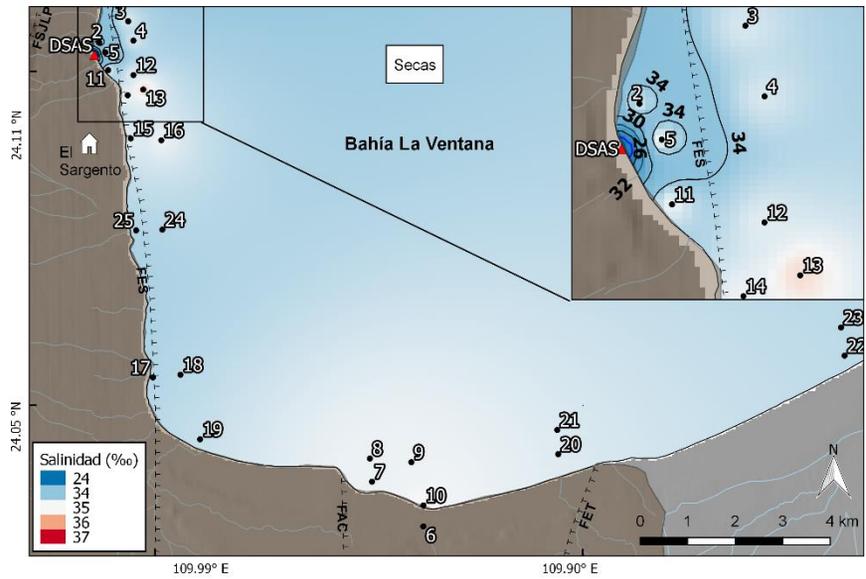


Figura 8.81 Salinidad (‰) registrada en aguas marinas de la bahía La Ventana, para las tres temporadas.

Por su parte, las temporadas de secas y lluvias frías presentaron salinidades similares variando de 34.6 a 35 ‰ y 34 a 36 ‰, respectivamente.

En temporada de lluvias cálidas se presenta un sitio (B6; figura 8.81) con baja salinidad en la parte sur de la bahía, este sitio es la laguna intermitente La Bocana, la cual en esta temporada se recarga con el agua de lluvia, bajando así su salinidad. Lo contrario sucede en el mismo sitio en temporada de lluvias frías, lo cual puede deberse a la alta presencia de sólidos disueltos totales que causan interferencia en la medición, más que a la presencia de cloruros.

Cabe resaltar también los datos de baja salinidad que se presentan al norte de la bahía, específicamente, en el sitio DSAS, en donde se presenta la descarga submarina de agua subterránea; aquí se presentan salinidades de 24 ‰ y 13 ‰ en temporada de secas y lluvias frías, respectivamente, lo cual indica la mezcla de agua subterránea dulce con el agua marina de la bahía, previo a su descarga en la zona intermareal.

Otros de los parámetros analizados in situ, fueron el pH, sólidos disueltos totales, y densidad. En la tabla 8.22 se presentan los promedios de estos parámetros obtenidos para cada temporada de muestreo, los resultados en extenso se muestran en el anexo 14.

Tabla 8.22 Promedio de valores pH, SDT y densidad de las aguas de la bahía La Ventana, durante las tres temporadas.

	pH	SDT (g/L)	Densidad
Secas	8.7 ± 0.05	31.8 ± 0.16	23.7 ± 0.38
Lluvias cálidas	-	33.4 ± 0.11	23.3 ± 0.17
Lluvias frías	8 ± 0.15	27.4 ± 0.09	19.9 ± 0.35

### 8.5.2 Elementos potencialmente tóxicos

Se consideró analizar las concentraciones de EPTs en la bahía de La Ventana debido a que los escurrimientos intermitentes que suceden en la cuenca de SJP, ocasionalmente fluyen hasta desembocar en el Golfo de California (CONAGUA, 2003), lo que puede estar transportando contaminantes desde la zona continental. Otra de las razones son las descargas submarinas de aguas subterráneas, que ya se han identificado en una zona de la bahía, y que de igual manera pueden estar transportando contaminantes.

Al igual que en el resto de las matrices, se analizó el contenido de As y Cd en el agua marina de la bahía La Ventana. En este caso, se analizaron la fase disuelta y particulada de cada elemento. Las concentraciones de  $As_{dis}$  y su distribución espacial para dos temporadas se muestran en la figura 8.82 y en el anexo 15.

Los datos de  $As_{dis}$  para la temporada de lluvias cálidas se encontraron entre 0.02  $\mu\text{g/L}$  y 81.59  $\mu\text{g/L}$ , con un promedio de  $6.43 \pm 20.8 \mu\text{g/L}$ . Durante la temporada de lluvias frías se encontraron concentraciones de 1.23  $\mu\text{g/L}$  a 56.67  $\mu\text{g/L}$ , con promedio de  $4.54 \pm 12.66 \mu\text{g/L}$ . Los valores de máximas concentraciones que se presentaron en las dos temporadas corresponden a una muestra tomada en una laguna intermitente localizada en la playa, la cual corresponde al sitio B6 (laguna La Bocana).

El sitio B6 corresponde a la parte final del Arroyo San Antonio, que transporta material continental desde la zona más alta del valle; por esta misma razón, puede observarse una mayor concentración de  $As_{dis}$  en la temporada de lluvias cálidas, que es la temporada con mayor abundancia de lluvias, transportando así mayores concentraciones de As.

En la temporada de lluvias frías, los sitios que se presentaron en segundo y tercer lugar en términos de mayor concentración fueron el DSAS (5.35  $\mu\text{g/L}$ ) y B2 (2.31  $\mu\text{g/L}$ ); recordando que el sitio DSAS pertenece a la descarga submarina de agua subterránea ubicada en la zona norte de la bahía y el sitio B2 se encuentra cercano a esta descarga. Estos resultados, al igual que los obtenidos en muestras de sedimento marino, comprueban el aporte de EPTs que sucede por parte de las descargas de agua

subterránea que se presentan en esta bahía. Esta situación no se pudo corroborar en la temporada de lluvias cálidas debido a que no se cuenta con dicha muestra.

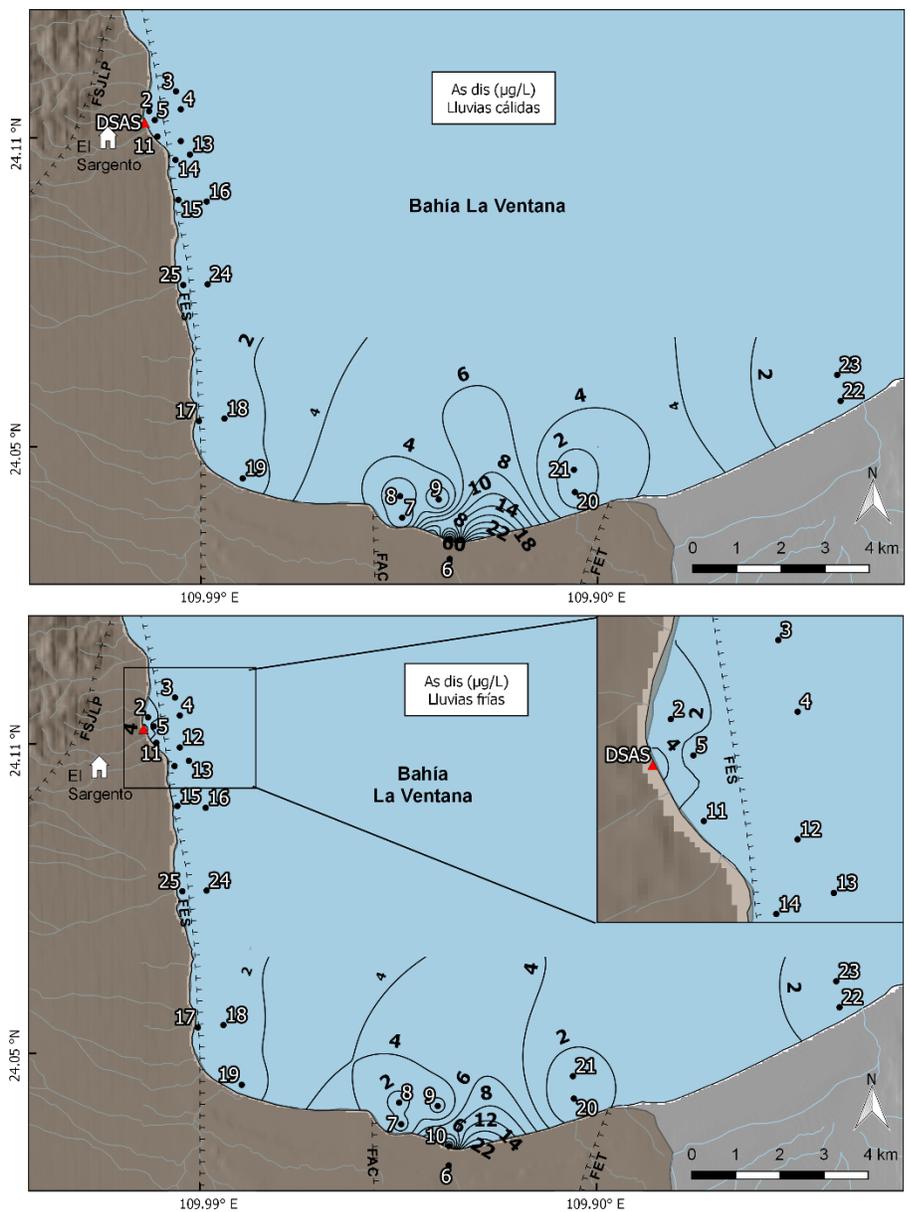


Figura 8.82  
Concentración en  $\mu\text{g/L}$   
de As disuelto en  
temporada de lluvias  
cálidas, y lluvias frías en  
aguas de la bahía La  
Ventana.

En comparación con otros estudios a nivel mundial (tabla 8.23), estas concentraciones de  $\text{As}_{\text{dis}}$  son bastante bajas, ya que dichos estudios se han realizado en zonas altamente industrializadas o con impacto de efluentes urbanos, como en la investigación de Jonathan et al. (2011). Además, de acuerdo con Fifiield y Haines (2000), la concentración

promedio de  $As_{dis}$  en el agua de mar es de  $3 \mu\text{g/L}$ ; concentración que solo fue rebasada en los sitios B6 y DSAS, el resto de los sitios, para las dos temporadas se encuentran por debajo de  $2 \mu\text{g/L}$ .

Finalmente, la NOAA en sus tablas SQuiRTs propone un valor guía máximo para la exposición crónica de la biota marina al  $As_{dis}$  en el agua de mar, este valor es de  $36 \mu\text{g/L}$ , el cual solo es rebasado por el sitio B6 (laguna intermitente); sin embargo, en el área de la bahía esta concentración no se rebasa en ningún sitio

De acuerdo con Mandal y Suzuki (2002), solo una mínima fracción del  $As_{tot}$  en los océanos se mantiene en solución en el agua de mar, ya que la mayor parte se encuentra sorbida en el material particulado suspendido. Dicha situación se ve reflejada en los presentes resultados, en el que las concentraciones de As encontrado en el material particulado se encuentran de dos a tres unidades de magnitud por encima de los datos de  $As_{dis}$ . Con la determinación del As asociado al material particulado se pudo obtener la concentración de  $As_{tot}$  en las muestras, cuyos resultados se presentan en la figura 8.83 para las temporadas de lluvias cálidas y lluvias frías.

En temporada de lluvias cálidas, las concentraciones variaron entre  $15.20 \mu\text{g/L}$  y  $1,369.89 \mu\text{g/L}$ . Al igual que sucedió con el As presente en la fracción disuelta, esta máxima concentración se presentó en el sitio B6 (Laguna La Bocana), lo que se explica de la siguiente manera, en presencia de mayor cantidad de lluvias, el arroyo San Antonio transporta mayor cantidad de agua y, por lo tanto, más material continental en suspensión enriquecido con As.

En la temporada de lluvias frías se presentaron concentraciones de  $23.74 \mu\text{g/L}$  a  $219.26 \mu\text{g/L}$ , siendo el sitio más alto el DSAS, que corresponde a la descarga ubicada en la playa.

Tomando en cuenta el promedio de las dos temporadas, las concentraciones más altas de  $As_{tot}$  se encontraron en los sitios B6 (La Bocana) > DSAS (Descarga de Agua Caliente)

>B5 (Agua Caliente 4), lo cual confirma el aporte de As a la bahía por parte de descargas superficiales y submarinas

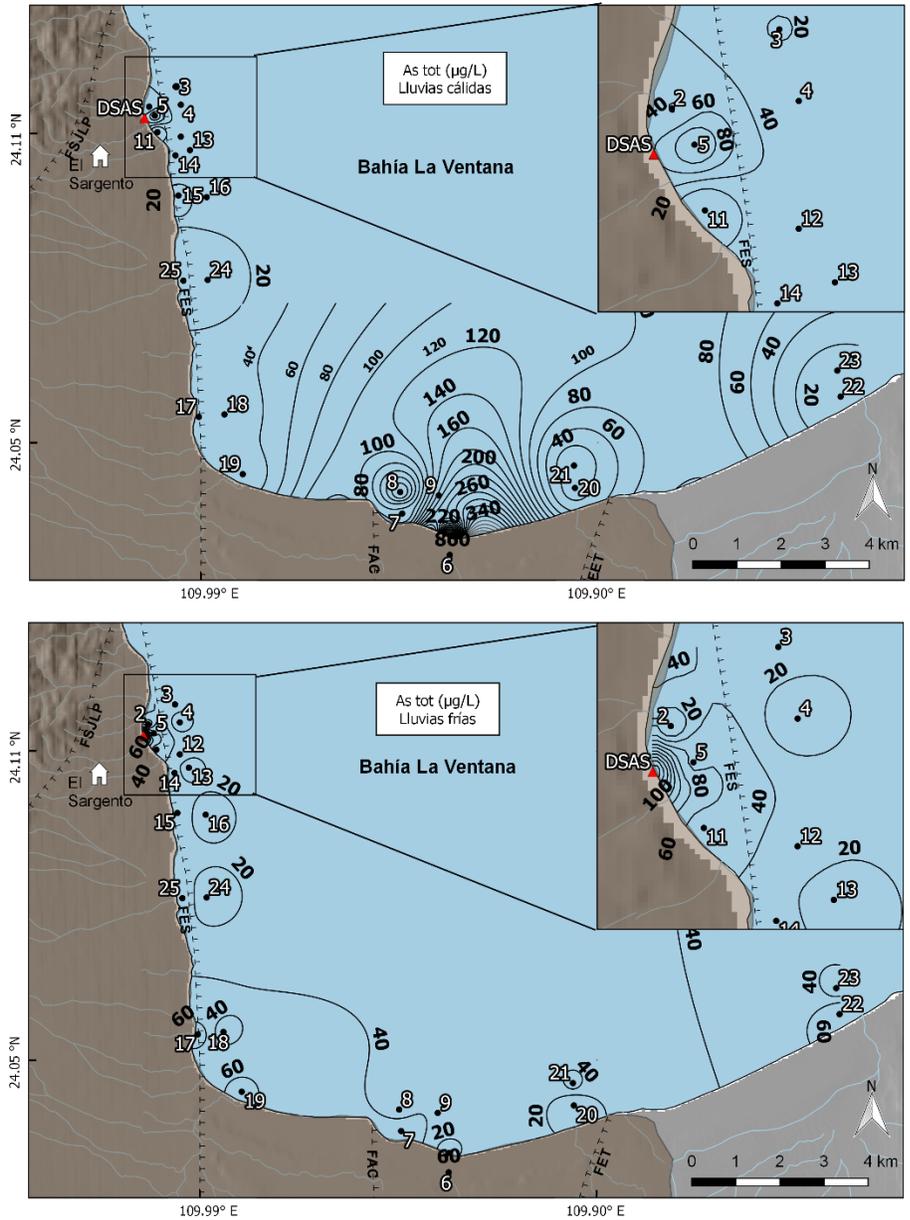


Figura 8.83  
Concentración de As total (µg/L) en temporada de lluvias cálidas, y lluvias frías en aguas de la bahía La Ventana.

Tabla 8.23 Concentración disuelta de As y Cd ( $\mu\text{g/L}$ ) en otros estudios de agua marina a nivel mundial, además de normatividad nacional y guías de calidad internacionales.

Sitio	n	As	Cd	Referencia
Golfo pérsico	29	62.78	0.35	Reza et al. (2019)
Bahía Sandu, China	34	37.3-173.9	0.08-0.28	Zhou et al. (2018)
México	29	0.5 – 21.9	0.06 – 4.9	Jonathan et al. (2011)
<b>Bahía La Ventana</b>	<b>25</b>	<b>4.39</b>	<b>0.02</b>	<b>Este estudio</b>
SQuiRTs	-	36	8.8	Buchman (2008)

Tabla 8.24 Concentración total de As y Cd ( $\mu\text{g/L}$ ) en otros estudios de agua marina a nivel mundial, además de normatividad nacional y guías de calidad internacionales.

Sitio	n	As	Cd	Referencia
Bahía Todos os Santos, Brasil	60	<8	<30	Rocha et al. (2016)
<b>Bahía La Ventana</b>	<b>25</b>	<b>76.53</b>	<b>1.53</b>	<b>Este estudio</b>
Norma Oficial Mexicana (agua de recreación)	-	200	200	NOM-001-SEMARNAT (1996)
Concentración disuelta promedio en agua de mar	-	3 <sup>a</sup>	0.07-0.11 <sup>b</sup>	<sup>a</sup> Fifield y Haines (2000); <sup>b</sup> Reimann y De Caritat (2012)

Reportar las concentraciones de  $As_{\text{tot}}$  es menos común en la literatura que los reportes de  $As_{\text{dis}}$ ; en la tabla 8.24 se presentan los resultados de un estudio que reporta concentraciones por debajo de los 8  $\mu\text{g/L}$  de  $As_{\text{tot}}$ , valor rebasado significativamente por los resultados de este estudio.

La NOM-001-SEMARNAT-1996, que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales, establece que para aguas de recreación el límite máximo de  $As_{\text{tot}}$  es de 200  $\mu\text{g/L}$ , valores que son superados por los sitios B6 y DSAS en diferentes temporadas. Aun así, dentro de la zona de la bahía existe un efecto de dilución que no permite que se alcancen estos niveles máximos permisibles.

Por otra parte, en la figura 8.84 y en el anexo 15 se presentan las concentraciones de  $Cd_{dis}$  en la bahía, durante las tres temporadas de muestreo. El intervalo de concentraciones encontrado durante las tres temporadas fue de 0.004  $\mu\text{g/L}$  a 0.053  $\mu\text{g/L}$ , que son en promedio más bajas que las que reportan diversos estudios en agua de mar alrededor del mundo (tabla 8.23); además, también son concentraciones más bajas que la concentración promedio de Cd en el agua de mar (0.11  $\mu\text{g/L}$ ) propuesta por Reimann y De Caritat (2012).

Estas bajas concentraciones de  $Cd_{dis}$  no rebasan lo estipulado por la NOM-001-SEMARNAT (1996), que establece límites permisibles para aguas de recreación, con un valor límite de 200  $\mu\text{g/L}$ ; además que tampoco representan un peligro para la biota marina, de acuerdo con los valores propuestos por Buchman (2008) en las tablas de SQuiRTs (8.8  $\mu\text{g/L}$ ).

La temporada de secas fue la que presentó menores concentraciones de  $Cd_{dis}$ , con un intervalo de 0.004  $\mu\text{g/L}$  a 0.014  $\mu\text{g/L}$ , con un promedio de 0.007  $\mu\text{g/L}$ . Seguida de la temporada de lluvias cálidas, con concentraciones de 0.008  $\mu\text{g/L}$  a 0.032  $\mu\text{g/L}$  y promedio de 0.01  $\mu\text{g/L}$ , en donde encontramos la mayor concentración en el sitio B6 (Laguna La Bocana). Por último, la temporada de lluvias frías presentó un intervalo de 0.009  $\mu\text{g/L}$  a 0.053  $\mu\text{g/L}$  con un promedio de 0.04  $\mu\text{g/L}$ , siendo esta la temporada con mayores concentraciones en general. También en esta temporada se presenta la concentración más alta en el sitio B6, superando a la concentración de la temporada anterior debido a que en esta bajó el efecto de dilución provocado por lluvias. En promedio para las tres temporadas, el sitio con concentraciones más altas fue el B6, lo que se debe a la influencia de agua dulce que sucede en esta laguna intermitente y al efecto de evaporación más fuerte al que está sujeto esta laguna en comparación con el resto de las aguas de la bahía.

Por otro lado, en la figura 8.85 se presentan las concentraciones de  $Cd_{tot}$  en las aguas de la bahía. Las concentraciones encontradas durante las tres temporadas están entre un mínimo de 0.03  $\mu\text{g/L}$  y máximo de 7.23  $\mu\text{g/L}$ .

La temporada con concentraciones más altas fue la de secas, variando de 0.03  $\mu\text{g/L}$  a 7.23  $\mu\text{g/L}$  con un promedio de 2.07  $\mu\text{g/L}$ . Las concentraciones más altas se presentan en la zona norte de la bahía, donde se encuentra la descarga de agua subterránea. Esta tendencia también se presenta en la temporada de lluvias frías, con concentraciones que variaron entre 0.1  $\mu\text{g/L}$  y 5.22  $\mu\text{g/L}$  con promedio de 0.95  $\mu\text{g/L}$ . A diferencia de estas temporadas, durante las lluvias cálidas, las concentraciones más altas se presentan en la zona de la laguna intermitente La Bocana (sitio B6), lo que se debe al mayor aporte de agua dulce que sucede debido a las lluvias, transportando mayor cantidad de material particulado y EPTs de la zona continental. Las concentraciones encontradas variaron entre 0.62  $\mu\text{g/L}$  y 4.92  $\mu\text{g/L}$ , con un promedio de 1.72  $\mu\text{g/L}$ .

Las concentraciones de  $\text{Cd}_{\text{tot}}$  son bajas en comparación con las reportadas por Rocha et al. (2016) en aguas de Brasil (tabla 8.24), y aunque la concentración total de este elemento no se encuentra regulada en las normas, las concentraciones encontradas en este estudio, al igual que la fracción disuelta, tampoco rebasan los valores recomendados por las tablas de SQuiRTs de 8.8  $\mu\text{g/L}$ , ni las establecidas por la NOM-001-SEMARNAT (1996) para aguas de recreación.

Se realizó una prueba Shapiro-Wilk para determinar el tipo de distribución de los datos; una vez que se determinó que los datos presentan una distribución no paramétrica, se realizó una prueba Kruskal-Wallis para determinar si se presentaron diferencias significativas entre las concentraciones de los EPTs a lo largo de las tres temporadas de muestreo. Las concentraciones disueltas y totales de As presentaron diferencias significativas, siendo las concentraciones en lluvias frías significativamente más altas que en lluvias cálidas. Las concentraciones de  $\text{Cd}_{\text{dis}}$  y  $\text{Cd}_{\text{tot}}$  también presentaron diferencias significativas, siendo la temporada de lluvias frías la que presentó mayor diferencia, con concentraciones más bajas que el resto.

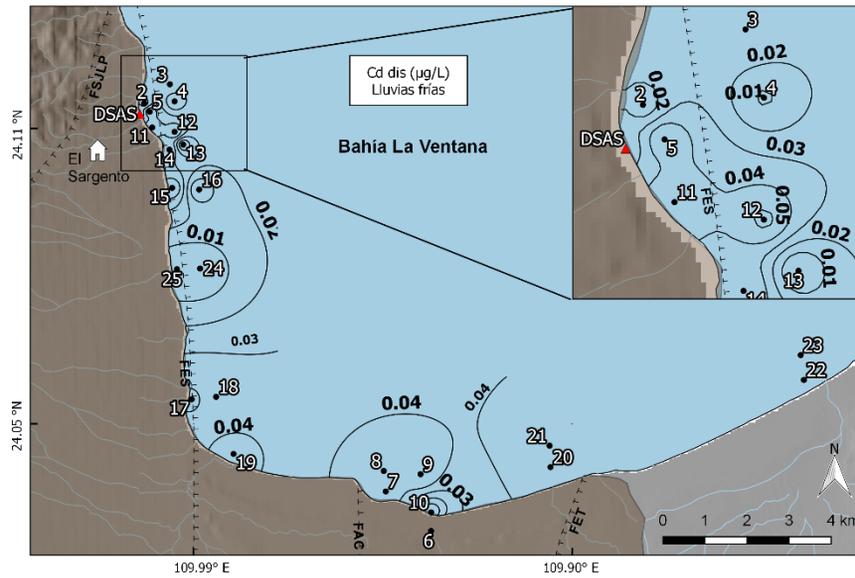
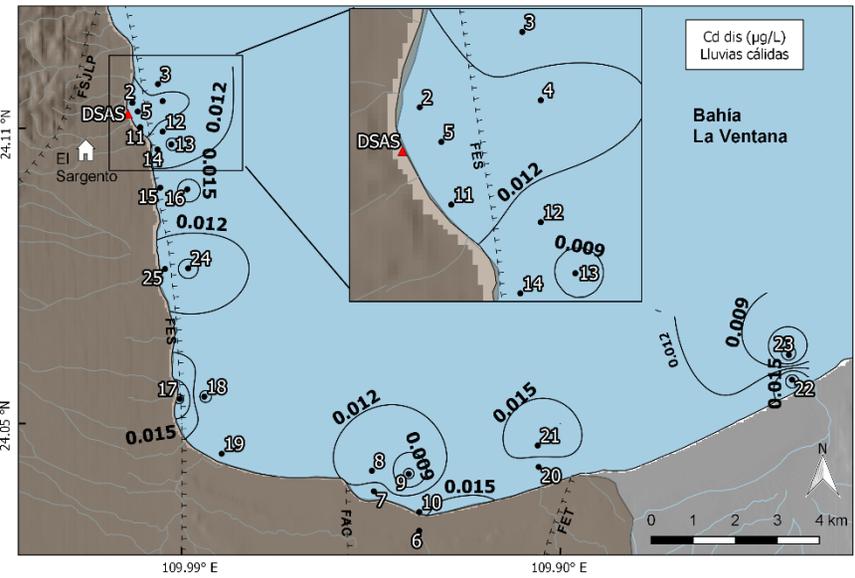
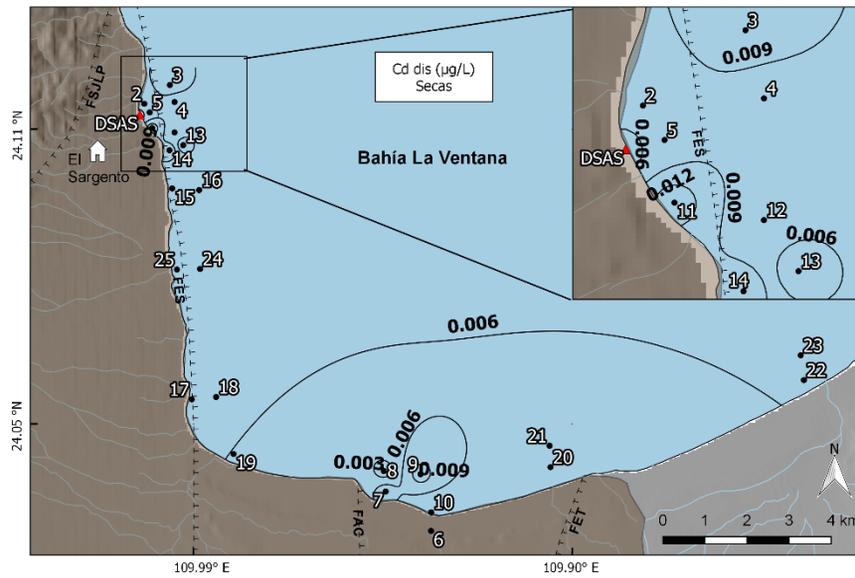


Figura 8.84 Concentración en  $\mu\text{g/L}$  de Cd disuelto en temporada de secas, lluvias cálidas, y lluvias frías en aguas de la bahía La Ventana.

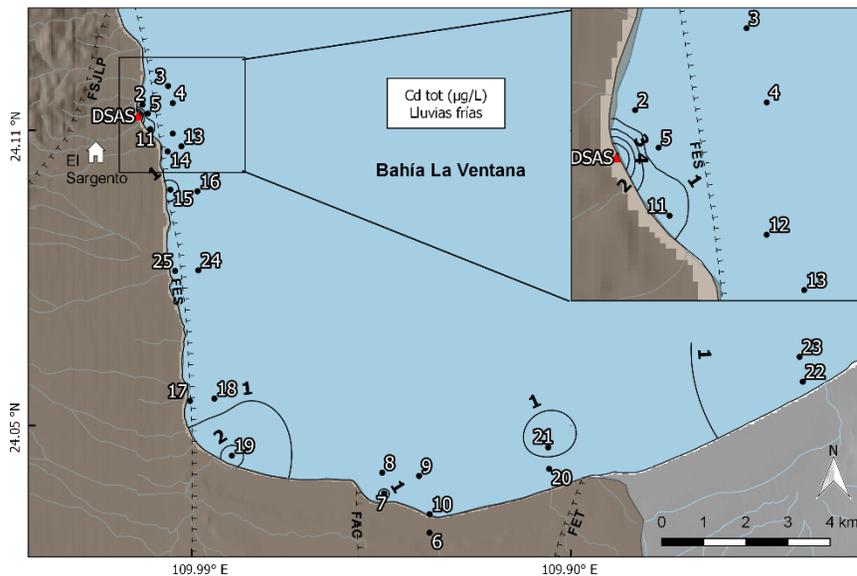
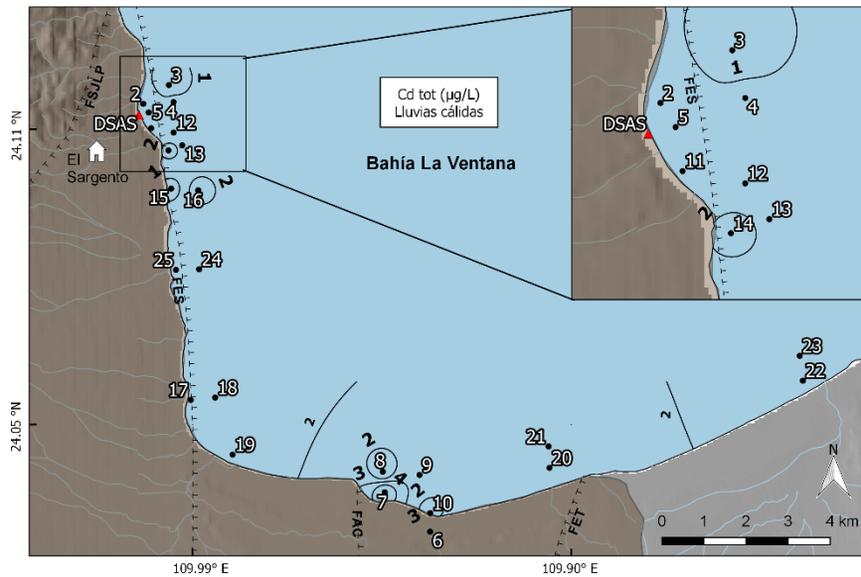
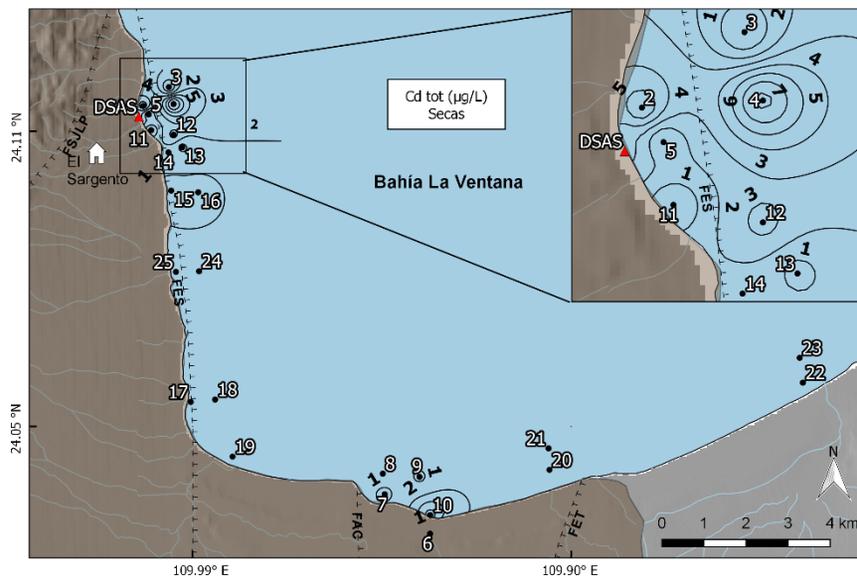


Figura 8.85 Concentración en  $\mu\text{g/L}$  de Cd total en temporada de secas, lluvias cálidas, y lluvias frías en aguas de la bahía La Ventana.

Por otro lado, se determinaron los coeficientes de partición ( $K_d$ ) para mostrar la proporción de los contenidos de los EPTs en las fracciones disuelta y particulada, las que finalmente representan las concentraciones totales aquí reportadas (anexo 16). En general, el Cd presentó mayores valores de  $K_d$  que el As (figura 8.86). Los valores mayores de  $K_d$  de Cd se presentaron en la temporada de secas lo que podría deberse a la complejación del Cd con el material particulado en las aguas, mientras no sucedan lluvias que causen un efecto de disolución. En el caso del As, los valores son bastante uniformes durante las dos temporadas.

Se realizó un análisis de correlación entre las diferentes propiedades fisicoquímicas del agua y los contenidos de EPTs. Se puede ver (tabla 8.25) que en temporada de lluvias cálidas existe una correlación significativa negativa entre la concentración de  $As_{dis}$  y  $Cd_{tot}$  con la temperatura, salinidad, SDT y densidad, lo cual se puede explicar por el transporte de  $As_{dis}$  y  $Cd_{tot}$  que sucede por el escurrimiento de agua dulce hacia la laguna La Bocana (sitio B6).

Por el contrario, en la temporada de lluvias frías se presenta una correlación significativa positiva entre la concentración de  $As_{dis}$  y la temperatura, salinidad, SDT, densidad y pH, situación que también refleja las altas concentraciones de As en la laguna La Bocana, la cual en esta temporada presenta evaporación y por lo tanto altas concentración de sales y As.

Por último, se realizaron análisis factoriales con el método de extracción de componentes principales, donde el único factor que puede explicar el comportamiento de alguno de los EPTs es el que resultó en la temporada de lluvias frías (figura 8.87); el factor 1, que explica una varianza del 53.2 %, está representado por la temperatura, salinidad, sólidos disueltos totales, densidad, y las concentraciones de  $As_{dis}$  y  $As_{tot}$ , situación que representa la evaporación del agua que sucede sobre todo en el área de la laguna La Bocana, aumentando el nivel de salinidad y la presencia de arsénico. El factor 2 está representado por el contenido de  $Cd_{tot}$  y el  $K_d$  de Cd, teniendo en total una varianza acumulada de 76.2 %.

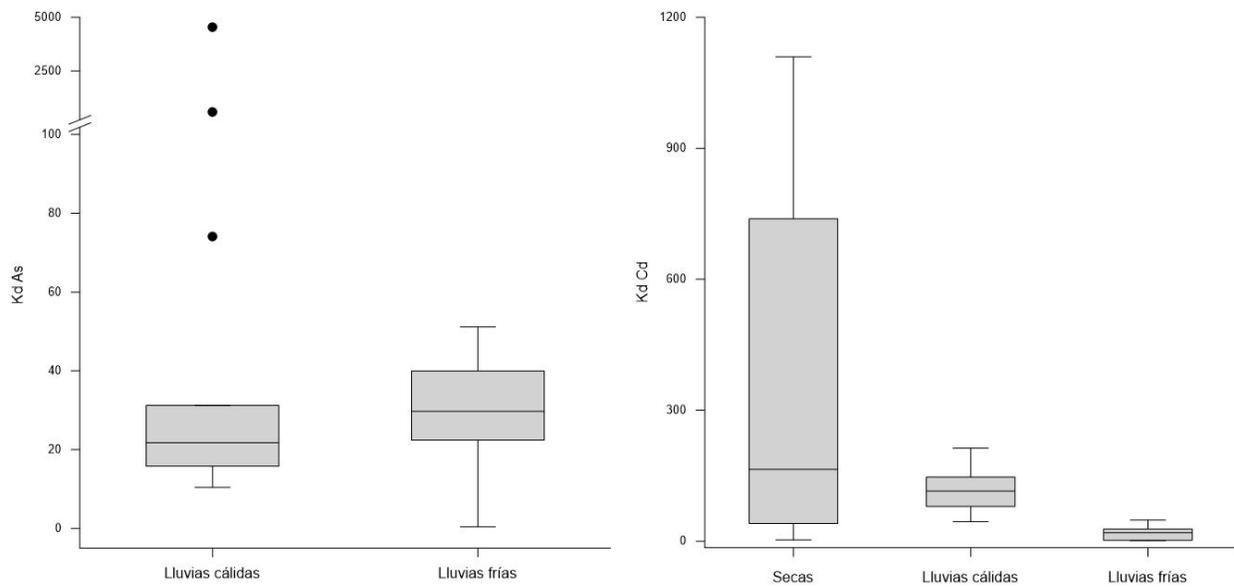


Figura 8.86 Coeficientes de partición de las concentraciones de As y Cd en aguas de la bahía La Ventana durante las tres temporadas de muestreo.

El resto de las temporadas no presentaron factores que expliquen la presencia de los EPTs en las aguas, siendo influenciados principalmente por el contenido de sales, sólidos disueltos totales y densidad.

Tabla 8.25 Coeficientes de correlación de las concentraciones de As y Cd (disuelto y total) con parámetros fisicoquímicos del agua de la bahía La Ventana durante las tres temporadas.

	Temporada	pH	Temp	Sal	SDT	Dens	As dis	As tot	Cd dis	Cd tot	Kd As	Kd Cd
As dis	Secas	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Lluvias-cálidas	-	-0.85**	-1.00**	-1.00**	-1.00**	1.00	1.00**	-0.09	0.75**	-0.10	-0.06
	Lluvias-frías	0.52*	0.72**	0.99**	1.00**	1.00**	1.00	0.56*	0.33	-0.25	-0.60*	-0.26
As tot	Secas	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Lluvias-cálidas	-	-0.85**	-1.00**	-1.00**	-0.99**	1.00**	1.00	-0.07	0.77**	-0.05	-0.01
	Lluvias-frías	0.50	0.52*	0.56*	0.55*	0.55*	0.56*	1.00	0.48	0.25	0.32	0.21
Cd dis	Temporada	pH	Temp	Sal	SDT	Dens	As dis	As tot	Cd dis	Cd tot	Kd As	Kd Cd
	Secas	0.23	-0.26	0.23	0.22	0.22	-	-	1.00	-0.22	-	-0.54*
	Lluvias-cálidas	-	-0.03	0.12	0.12	0.12	-0.09	-0.07	1.00	0.47	-0.28	-0.26
Cd tot	Lluvias-frías	0.21	0.50	0.31	0.34	0.34	0.33	0.48	1.00	-0.01	0.10	-0.12
	Secas	-0.13	0.15	-0.17	-0.18	0.11	-	-	-0.22	1.00	-	0.86**
	Lluvias-cálidas	-	-0.67**	-0.74**	-0.74**	-0.74**	0.75**	0.77**	0.47	1.00	-0.19	-0.06
	Lluvias-frías	-0.36	0.13	-0.24	-0.26	-0.26	-0.25	0.25	-0.01	1.00	0.53*	0.99**

\*\*  $P \leq 0.01$

\*  $P \leq 0.05$

- no disponible

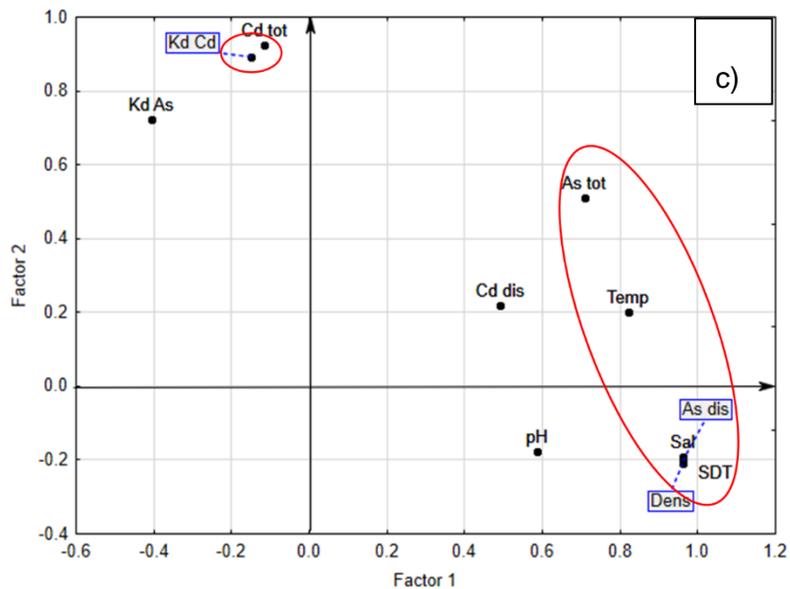
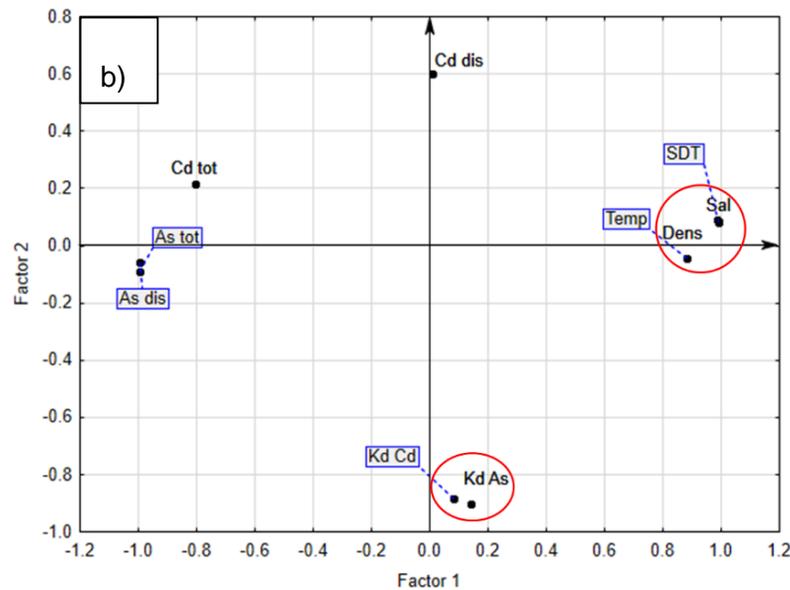
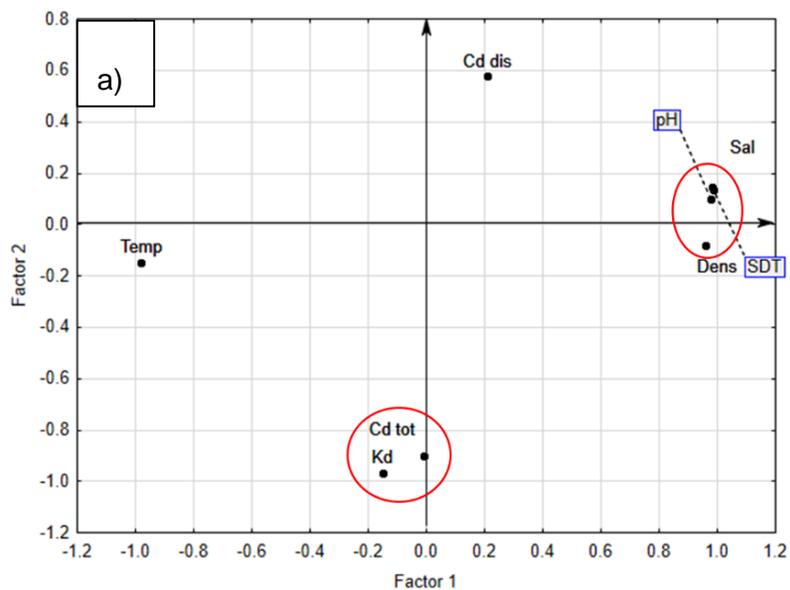


Figura 8.87 Análisis factorial con extracción de componentes principales para aguas de la bahía La Ventana durante las temporadas de a) secas, b) lluvias cálidas y c) lluvias frías

### 8.5.3 Índices de contaminación

Se utilizaron tres diferentes índices para evaluar el estado de contaminación de las aguas de la bahía La Ventana (tabla 7.4). El primero de ellos es el grado de contaminación ( $CD_{SW}$ ; figura 8.88), que sirve para evaluar la contaminación del agua tomando en cuenta todos los EPTs analizados. En este caso, solo dos sitios resultaron con contaminación alta, DSAS y B6, que están ubicados en la descarga de aguas subterráneas al norte de la bahía y en la laguna intermitente La Bocana, ubicada en la zona continental al centro de la bahía. Estos resultados confirman el transporte de EPTs que está sucediendo por las aguas dulces que descargan en las aguas de la bahía. Aunque llegando a la bahía probablemente pasan por un efecto de dilución que evita que se reflejen estas altas concentraciones en el resto de la bahía, lo que se confirma con el 80 % de los sitios que se categorizan como con baja contaminación. Por otra parte, los sitios B5, B7 y B22 resultaron con un nivel de contaminación media, B5 y B7 son vecinos de la descarga de agua subterránea y la laguna La Bocana respectivamente, y B22 se encuentra asociado a una descarga superficial que sucede al sur de la bahía.

El siguiente índice fue utilizado para conocer el estado de contaminación causado por cada uno de los dos EPTs en toda la bahía. El índice de contaminación global  $Pn_{SW}$  para As resultó en un valor de 14.3, lo que significa que la bahía se encuentra severamente afectada con As; para poder tener un panorama más adecuado de la situación de la bahía, se calculó el mismo índice descartando los valores obtenidos en los sitios DSAS y B6, teniendo como resultado que la bahía se encuentra ligeramente afectada por As. El  $Pn_{SW}$  de Cd resultó con un valor de 0.29, lo que significa que la bahía no está siendo afectada por la presencia de Cd. Para calcular este índice en aguas se utilizan los valores regulados para aguas de consumo humano, en este caso, para el agua de mar se utilizaron los valores de exposición crónica en agua de mar, establecidos en las tablas de SQuiRTs, con valores de  $As=36 \mu\text{g/L}$  y  $Cd=8.8 \mu\text{g/L}$  (Buchman, 2008).

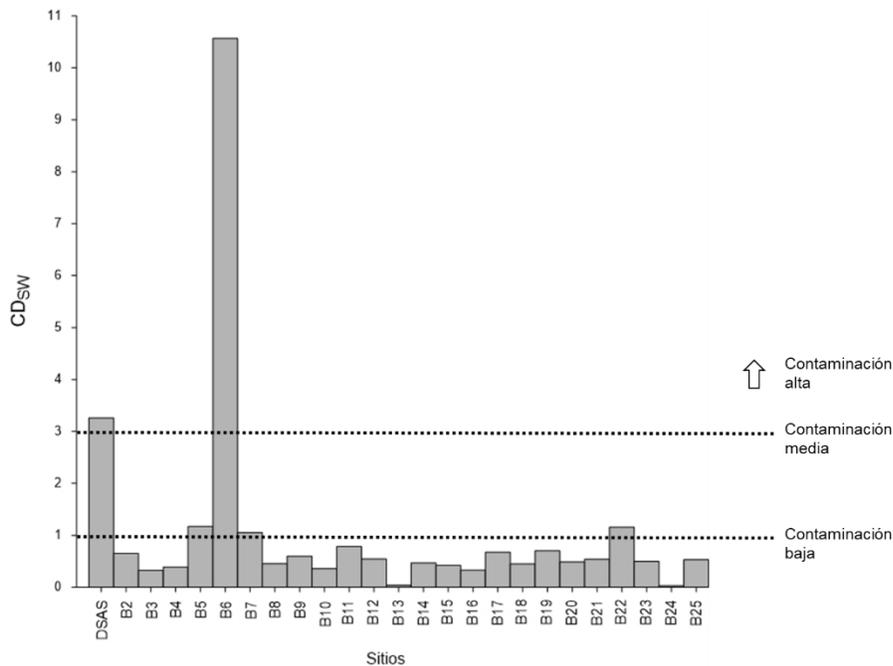


Figura 8.88 Grado de contaminación para el agua marina de la bahía La Ventana.

### 8.5.4 índices de riesgo a la salud

Se calcularon dos índices para determinar los probables riesgos a la salud humana que pueda causar el contacto recreativo con estas aguas de la bahía.

El primero de ellos es el índice de riesgo carcinogénico (RI), el cual se calculó utilizando dos rutas de exposición durante actividades recreativas: 1) ingesta accidental y 2) contacto dérmico. Los resultados en la figura 8.89 muestran que, en el caso de As, solamente el 9 % de los sitios representan un riesgo de causar efectos carcinogénicos en la población que se expone constantemente (calculado para una exposición de 7 eventos por año, con 2.6 horas de exposición por evento) al contacto con estas aguas. Los dos sitios que presentan estas características son el B6 (La Bocana) y DSAS; el agua en estos dos sitios presenta una alta influencia por parte de las aguas subterráneas que ahí desembocan.

Por otro lado, en el caso del Cd, ninguno de los sitios representa un riesgo carcinogénico (figura 8.89).

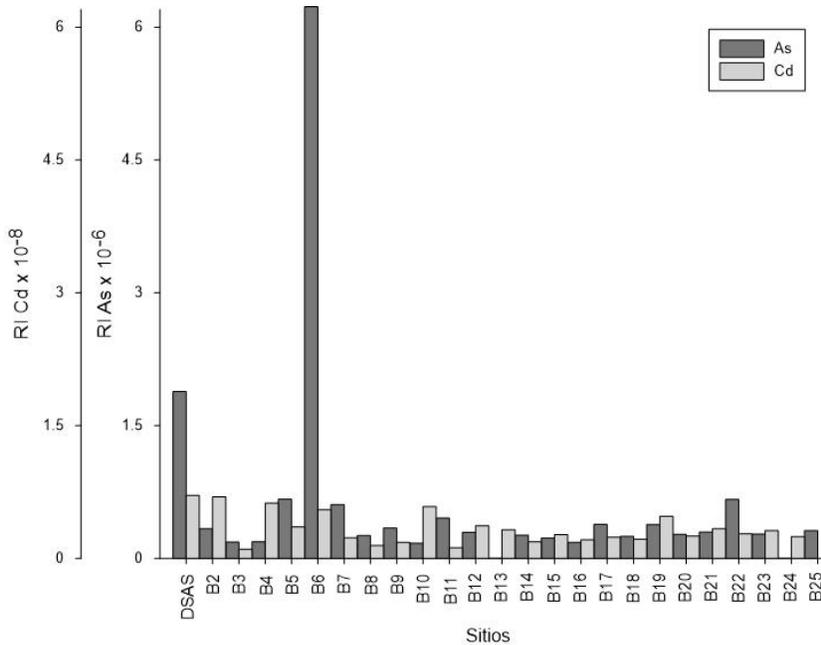


Figura 8.89 Índices de riesgo carcinogénicos por As y Cd en aguas de la bahía La Ventana.

El segundo índice se utilizó para determinar posibles afectaciones a la salud humana, cualquiera de tipo no carcinogénico. Para este índice se utilizaron las mismas dos rutas de exposición que para el cálculo de RI. Los resultados en la figura 8.90 muestran que, con valores por debajo de 1, ni el As ni el Cd representan algún peligro de causar enfermedades en la población.

### 8.5.5 Nutrientes

Se analizaron las concentraciones de nutrientes nitrogenados y ortofosfatos en las aguas de la bahía, debido a que existen pruebas de que en la zona se presenta el transporte de aguas continentales, a través de escurrimiento superficiales y por descargas submarinas de agua subterránea, hacia la bahía; dado que en el valle se llevan a cabo actividades agrícolas, se puede esperar que los nutrientes usados en dichas actividades puedan estar llegando al agua de mar.

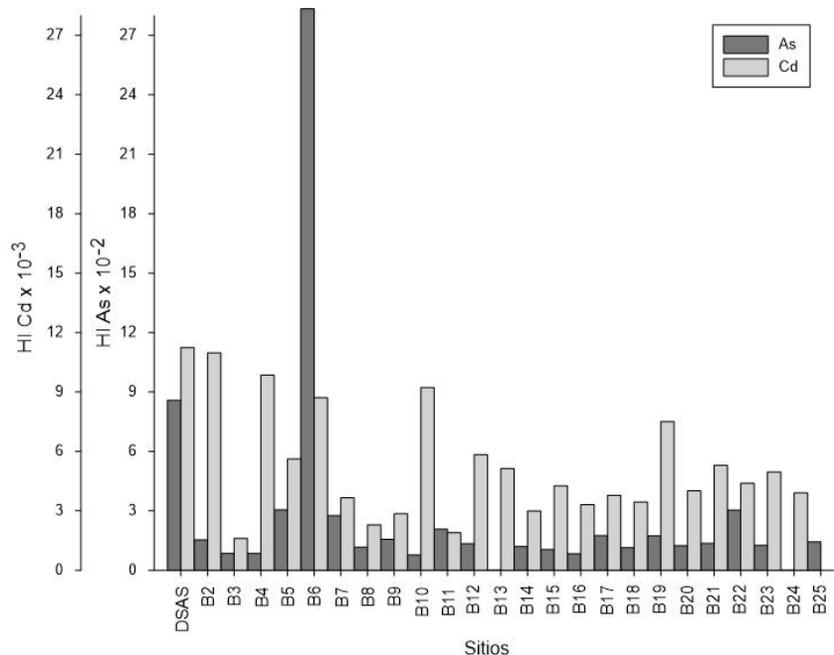


Figura 8.90 Índice de riesgo no carcinogénico (HI) para As y Cd en las aguas de la bahía La Ventana.

### 8.5.5.1 Amonio, nitritos y nitratos

El nitrógeno es considerado el nutriente que mayormente limita la producción primaria en aguas costeras (Nixon, 1995), y las principales formas químicas inorgánicas del N presentes en el agua de mar son el amonio, nitrito y nitrato; la variación de estas especies dependerá de las fuentes y los procesos biogeoquímicos del sistema (Ochoa-Izaguirre y Soto-Jiménez, 2013).

Se analizaron las concentraciones de estas especies nitrogenadas en las muestras de agua de la bahía La Ventana. Las concentraciones de  $N-NH_4^+$  durante las tres temporadas de muestreo se muestran en la figura 8.91 (además del anexo 17). Las concentraciones variaron entre  $<LD$  ( $0.071 \mu M$ ) y  $196.4 \mu M$ . Se realizó una prueba Kruskal-Wallis para conocer si existían diferencias significativas entre las tres temporadas, la cual resultó positiva. Posteriormente se realizó una prueba de

comparaciones múltiples para conocer que la temporada de lluvias cálidas era la que representaba la mayor diferencia, al ser más alta que las otras temporadas.

Aunque algunos lineamientos internacionales no lo contemplen en las guías de calidad del agua, el amonio es uno de los compuestos inorgánicos del nitrógeno que resulta tóxico para los organismos en altas concentraciones (Chien, 1992). Los criterios ecológicos de calidad del agua (CE-CCA 001/1989) especifican un valor seguro para la protección de la vida acuática en México (tabla 8.26). Estos criterios establecen un valor de 0.01 mg/L de  $\text{N-NH}_4^+$  en agua de mar, los cuales son rebasados en el 44 % de los sitios aquí estudiados. Estos sitios son los que se encuentran asociados a la descarga de agua subterránea que sucede al norte de la bahía y los que se asocian a la laguna La Bocana ubicada al centro de la bahía. En comparación con otros estudios en aguas marinas, estas concentraciones son más altas, sobre todo representadas por los sitios DSAS y B6, que más bien son aguas dulces en condiciones más reductoras que el agua de mar a donde están llegando y tienen concentraciones más representativas de aguas subterráneas. Si no se toman en cuenta este tipo de muestras, las concentraciones de  $\text{N-NH}_4^+$  varían entre <LD y 17.9  $\mu\text{M}$ , que son similares a las reportadas por Ochoa-Izaguirre y Soto-Jiménez (2013) en el Estero de Urías. Dentro de este intervalo, los sitios que en promedio presentan las más altas concentraciones de  $\text{N-NH}_4^+$  son el B20, B23 y B2; estas concentraciones se relacionan directamente con las más altas cantidades de SDT y densidad en esas muestras, lo cual puede estar indicando alta presencia de materia orgánica que al descomponerse está produciendo amonio.

Por otro lado, en la figura 8.92 y en el anexo 18 se muestra la distribución de las concentraciones de  $\text{NO}_2^-$  durante las tres temporadas de muestreo. El intervalo de concentraciones que se presentó varió entre <LD (0.071  $\mu\text{M}$ ) y 2.53  $\mu\text{M}$ , siendo el valor máximo un dato atípico que pertenece al sitio DSAS (descarga de agua caliente), dejando de lado este valor, el valor máximo encontrado fue de 1.76  $\mu\text{M}$ .

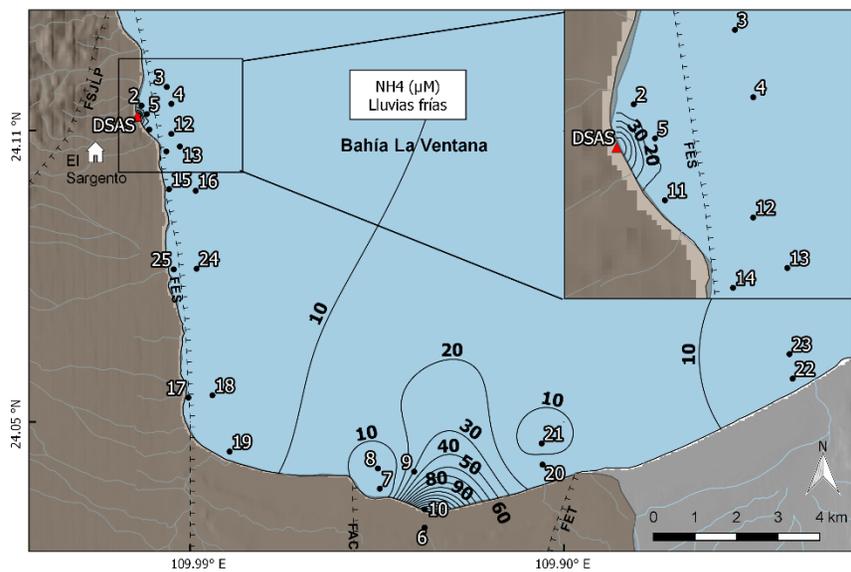
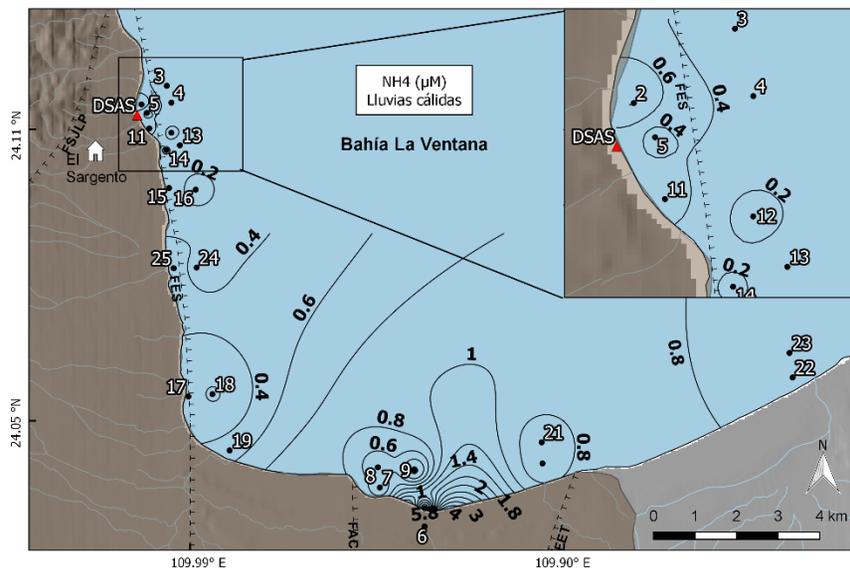
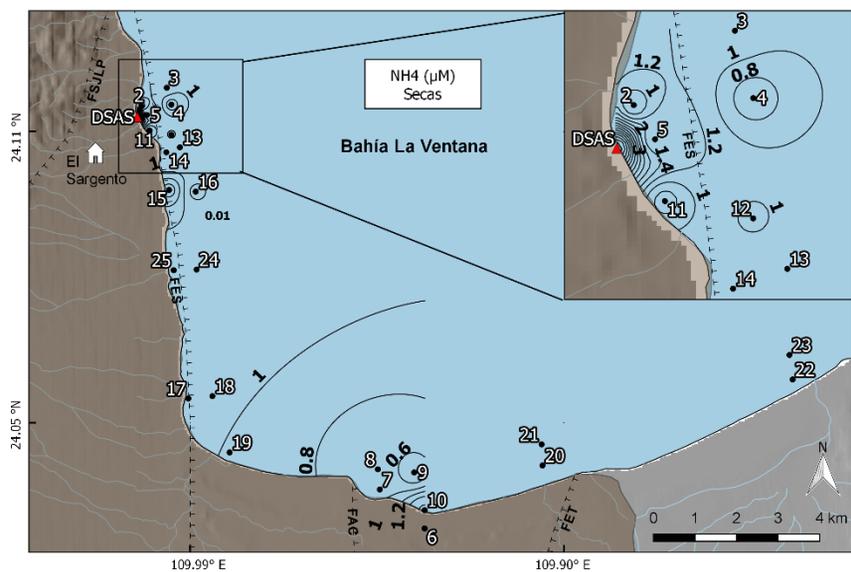


Figura 8.91 Concentración de amonio ( $\mu\text{M}$ ) en aguas de la bahía La Ventana, durante las tres temporadas.

Tabla 8.26 Comparación de concentraciones de diferentes especies de nutrientes nitrogenados ( $\mu\text{M}$ ) con otros estudios de agua marina alrededor del mundo y límites de guías mexicanas.

Sitio	N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Referencia
Estero Urías, México	0.94-17.5	--	0.44-14.57	Ochoa-Izaguirre y Soto-Jiménez (2013)
Malvan, India (n=6)	0.044-0.125	0.004-0.025	0.054-0.221	Hardikar et al. (2017)
Bahía de Bizerta, Túnez	0.22-1.52	0.04-0.23	0.62-3.26	Bancon-Montigny et al. (2019)
Fiordo de Odense, Dinamarca (n=19)	~0-8.6		~0-96.1	Kristensen et al. (2019)
<b>Bahía La Ventana (n=25)</b>	<b>&lt;0.071-196.43</b>	<b>&lt;0.071-2.53</b>	<b>0.55-31.32</b>	<b>Este estudio</b>
Criterios Ecológicos de la Calidad del Agua	0.71	0.14	2.9	CE-CCA 001/1989
Criterios de calidad del agua	0.71	--	2.9	SEMARNAT (2009)

Con fines estadísticos, las concentraciones de nitritos que estuvieron por debajo del límite de detección ( $0.071 \mu\text{M}$ ), se reportaron como la mitad del valor límite, es decir,  $0.035 \mu\text{M}$ .

Se hizo una prueba de Kruskal-Wallis con la que se determinó que no existen diferencias significativas entre las concentraciones de nitritos en las tres temporadas. La temporada de secas presentó concentraciones entre  $<0.071$  y  $2.53 \mu\text{M}$ , mientras que la temporada de lluvias cálidas presentó valores entre  $<0.071$  y  $0.26 \mu\text{M}$ , y finalmente la temporada de lluvias frías presentó valores  $<0.071$  y  $1.76 \mu\text{M}$ . Dejando de lado el valor “outlier” perteneciente a la muestra DSAS, estos valores son comparables a los presentados por otros estudios en agua de mar a nivel mundial (tabla 8.26). El valor atípico de  $2.53 \mu\text{M}$  en la temporada de secas pudo deberse que el agua subterránea que descarga en esa zona se estaba enfrentando a condiciones aeróbicas en el mar, oxidando así el N presente como NH<sub>4</sub><sup>+</sup> a nitritos.

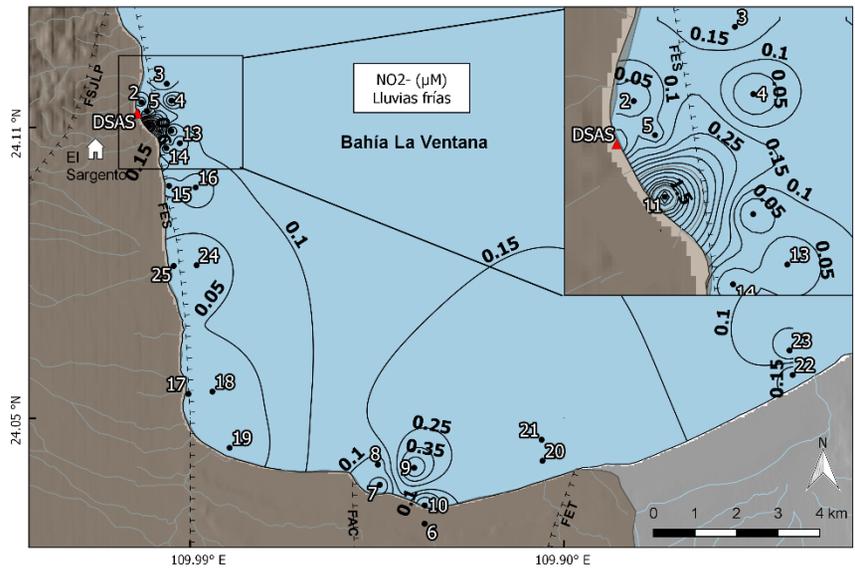
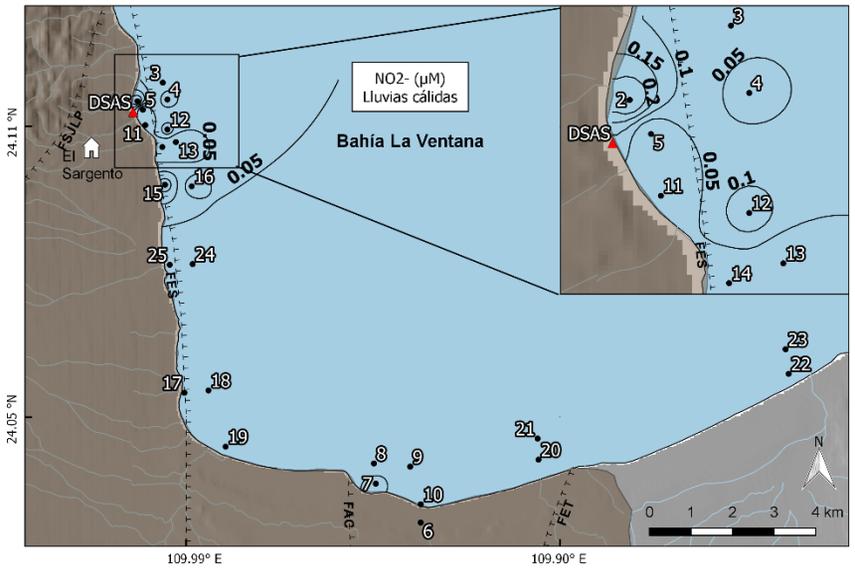
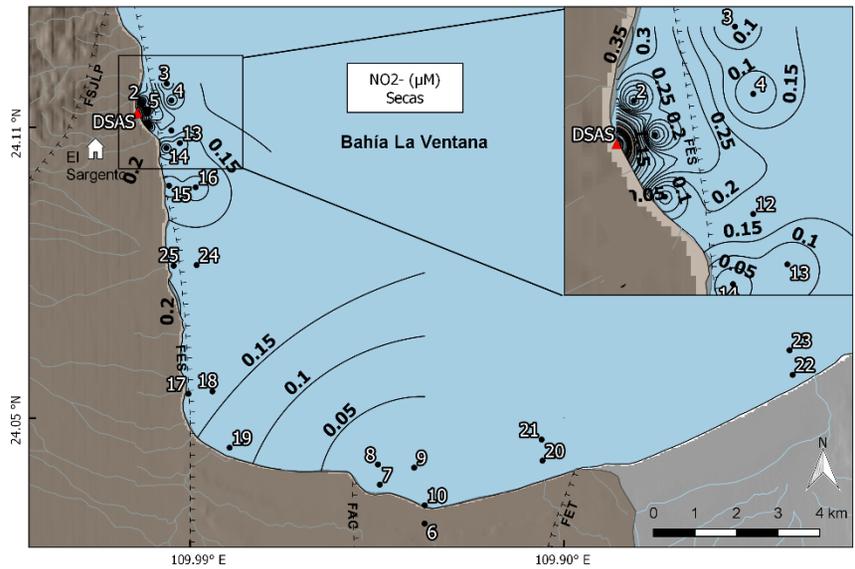


Figura 8.92 Concentración de nitritos ( $\mu\text{M}$ ) en aguas de la bahía La Ventana, durante las tres temporadas.

En términos de límites, los criterios ecológicos de calidad del agua (CE-CCA 001/1989), establecen un valor para la protección de la vida acuática de  $0.14 \mu\text{M}$  de  $\text{NO}_2^-$  (tabla 8.26), valor que es rebasado por el 40 % de los sitios.

Por último, en la figura 8.93 (además del anexo 19) se presentan las concentraciones de  $\text{N-NO}_3^-$ . Las concentraciones encontradas variaron entre  $0.55$  y  $31.32 \mu\text{M}$ . Los dos valores más altos durante las tres temporadas se presentaron en el sitio DSAS, esto debido a que no se tiene muestra de ese sitio durante una de las temporadas, de lo contrario se hubiera esperado el mismo resultado. Este sitio presentó los valores máximos durante la temporada de secas ( $25.73 \mu\text{M}$ ) y lluvias frías ( $31.32 \mu\text{M}$ ). Dejando de lado estos altos valores (ya que tienen más influencia de agua dulce), se tiene un intervalo de  $0.55$  y  $23.62 \mu\text{M}$ , concentraciones similares a las reportadas Ochoa-Izaguirre y Soto-Jimenez (2013) en la boca del estero de Urías, una zona con alto recambio de agua (tabla 8.26).

Los criterios ecológicos de calidad del agua (CE-CCA 001/1989) establecen un valor límite de  $2.9 \mu\text{M}$ , valor que es rebasado en el 68 % de los sitios de la bahía, resaltando los sitios que se encuentran asociados a la descarga de agua subterránea, lo que revela el transporte de  $\text{NO}_3^-$  que sucede de parte de aguas continentales hacia la bahía.

Con un análisis Kruskal-Wallis se determinó que no se presentaron diferencias significativas entre las concentraciones obtenidas en las tres temporadas.

Finalmente, en las figuras 8.94, 8.95 y 8.96 se muestran los resultados de la especiación del N encontrada en estas aguas, además de las concentraciones totales del nitrógeno inorgánico disuelto (NID), que es la suma de las tres especies analizadas. Se puede observar que, en general, es un ambiente en el que predomina la nitrificación, ya que las principales especies presentes son en orden decreciente:  $\text{NO}_3^- > \text{NH}_4^+ > \text{NO}_2^-$ . Este comportamiento de los nitritos es típico en aguas marinas; son la especie menos abundante debido a que se considera una especie intermedia en las reacciones de nitrificación y desnitrificación (Lam et al., 2011).

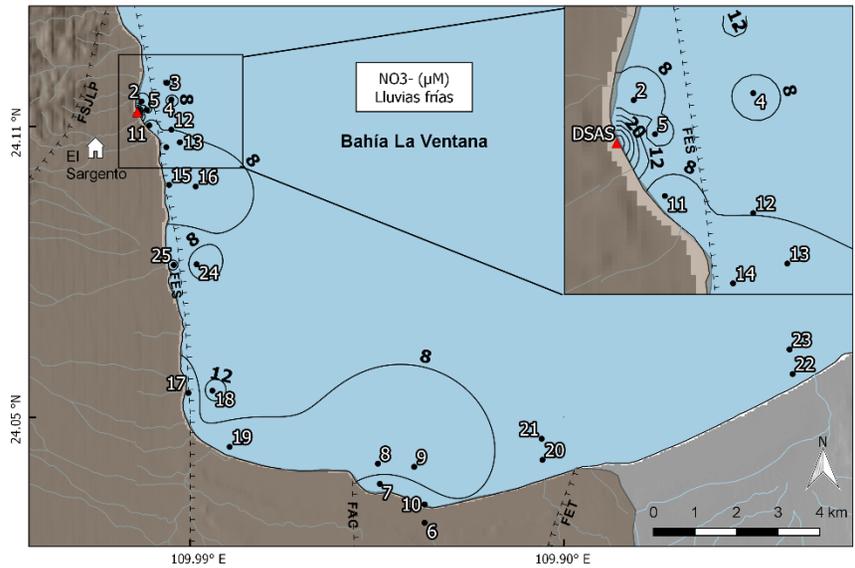
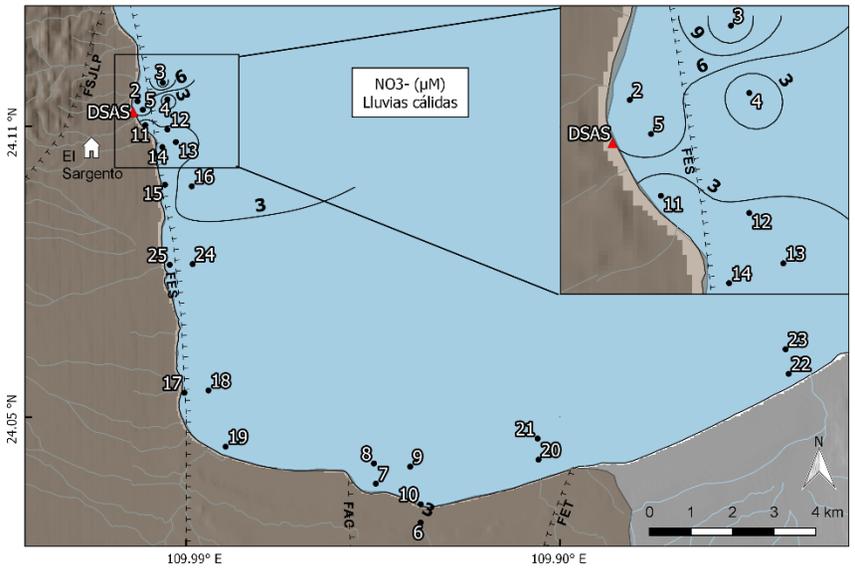
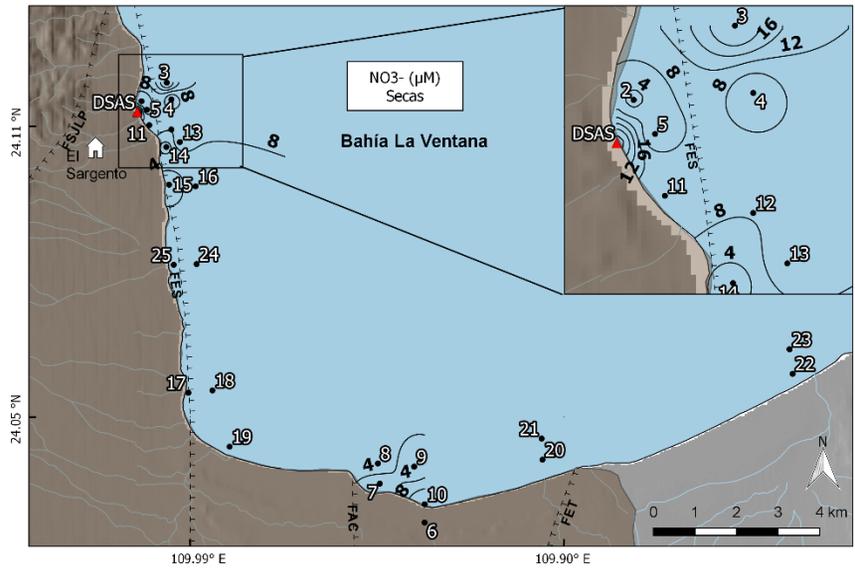


Figura 8.93 Concentración de nitratos ( $\mu\text{M}$ ) en aguas de la bahía La Ventana, durante las tres temporadas.

Los sitios que presentaron mayores concentraciones de NID fueron el B6 con 104.4  $\mu\text{M}$  y el DSAS con 62.3  $\mu\text{M}$ , en promedio de las tres temporadas. Estos altos valores se presentan debido a las características de agua dulce que tienen estos dos sitios, y una vez más comprobando el aporte que existe por parte de estas aguas hacia la bahía.

Con la prueba Kruskal-Wallis se determinó que existen diferencias significativas entre las temporadas; la temporada de lluvias frías presenta concentraciones más altas que las otras dos temporadas, con un promedio de 23  $\mu\text{M}$ . El promedio en secas fue de 9.34  $\mu\text{M}$  y en lluvias cálidas fue de 3.54  $\mu\text{M}$ . Este último dato puede deberse a un efecto de dilución causado por las lluvias en esa temporada, que son las más intensas de las dos temporadas lluviosas tomadas en cuenta en este trabajo.

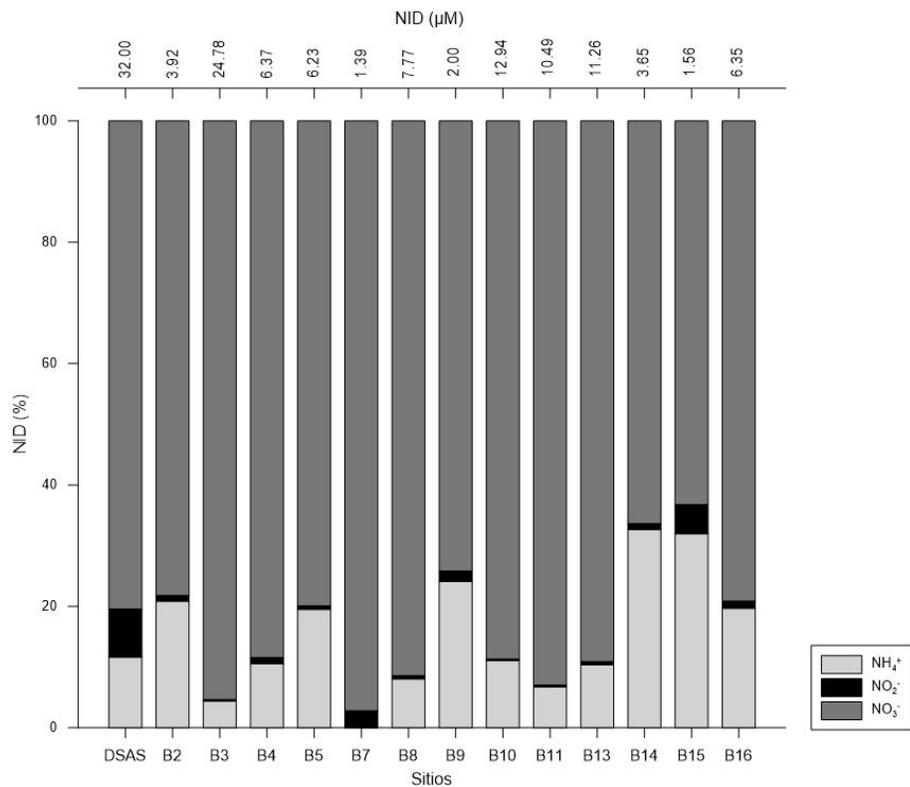


Figura 8.94 Contenido de NID ( $\mu\text{M}$ ) y distribución (%) de las diferentes especies nitrogenadas en agua de la bahía La Ventana en temporada de secas.

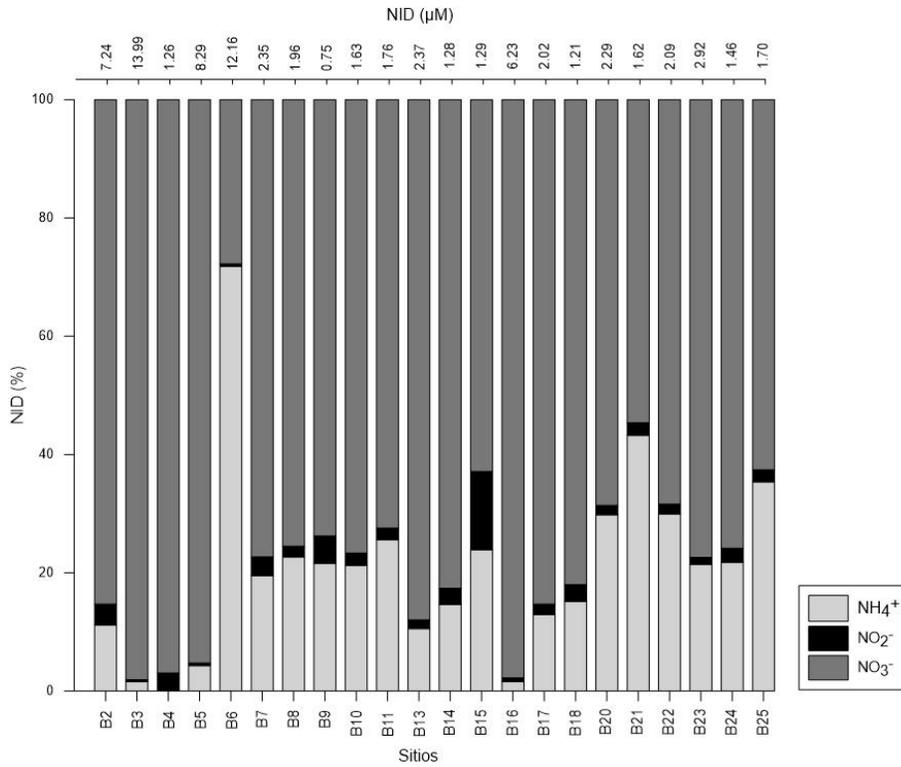


Figura 8.95 Contenido de NID ( $\mu\text{M}$ ) y distribución (%) de las diferentes especies nitrogenadas en agua de la bahía La Ventana en temporada de lluvias cálidas.

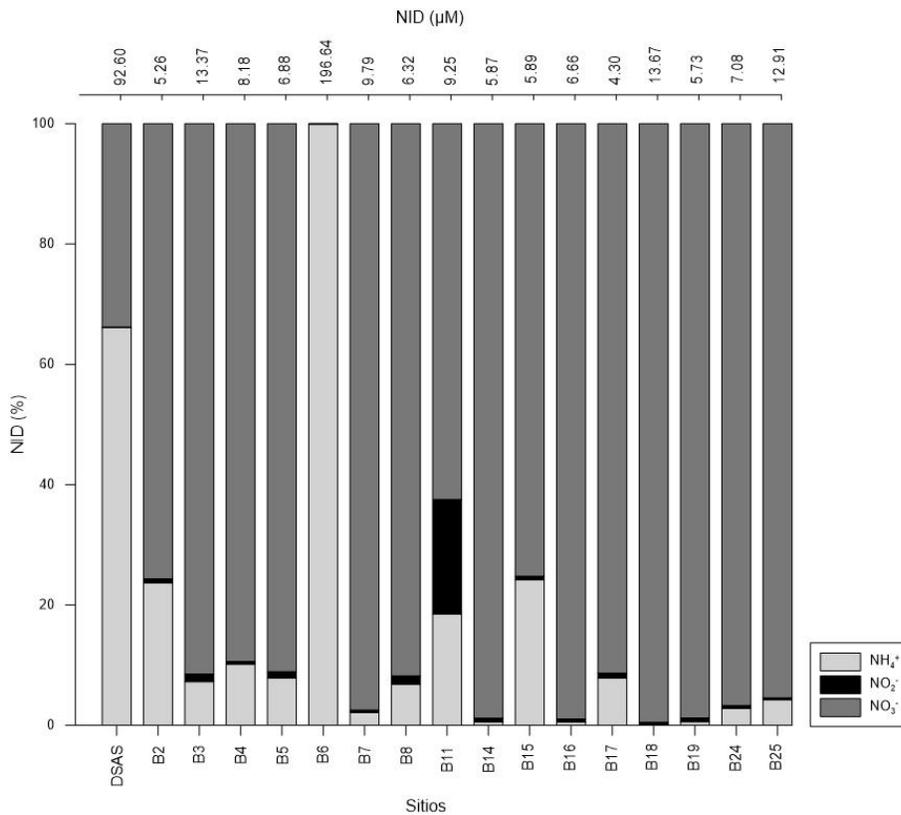


Figura 8.96 Contenido de NID ( $\mu\text{M}$ ) y distribución (%) de las diferentes especies nitrogenadas en agua de la bahía La Ventana en temporada de lluvias frías.

### 8.5.5.2 Ortofosfatos

Los ortofosfatos son la principal forma química del fósforo en aguas naturales (Dodds y Whiles, 2010). Es importante estudiarlos porque la contaminación con fósforo puede estimular la producción de toxinas algales y eutrofización, lo que puede llevar a la muerte de peces (Dodds y Whiles, 2010).

En este estudio, las concentraciones de  $\text{PO}_4^{3-}$  durante las tres temporadas se encontraron entre <LD ( $0.003 \mu\text{M}$ ) y  $0.21 \mu\text{M}$  (figura 8.97 y anexo 20). Las concentraciones más altas se encontraron en los sitios B6 y DSAS, al igual que sucedió con las especies del N, lo que se debe igualmente al aporte de agua dulce en estos sitios, que contiene mayores cantidades de nutrientes; cabe recordar que estas aguas dulces provienen de una zona agrícola en el valle de San Juan de Los Planes.

Con un análisis Kruskal-Wallis y una prueba de comparaciones múltiples se determinó que la temporada de lluvias frías es significativamente diferente. En esta temporada se presentan valores mayores a los encontrados en las otras dos temporadas, lo que podría deberse a la liberación del nutriente desde los sedimentos del fondo hacia la columna de agua, debido al aumento de turbulencia y mezcla causada por las lluvias. Sobre esto, Dodds y Whiles (2010) mencionan que la precipitación del fósforo con Fe y/o Ca (formando apatita) es un importante proceso de remoción de fósforo de la columna de agua, el cual puede ser liberado por efectos de mezcla. Después de los sitios B6 y DSAS, los sitios más contaminados son el B24 (Embarcadero 1) y B25 (Embarcadero 2), los cuales se ubican en la zona donde las pequeñas embarcaciones locales salen al mar, lo que crea un área de alta energía que puede tener en circulación el fósforo contenido en los sedimentos.

Las concentraciones obtenidas en este estudio son comparables con los estudios enlistados en la tabla 8.27 que corresponden a mar abierto y a una laguna costera, siendo sobre todo más similares a esta última, debido al mismo efecto del aporte de aguas dulces. En comparación con el valor propuesto por SEMARNAT (2009), los resultados no rebasan el valor límite de  $0.65 \mu\text{M}$  en ningún sitio.

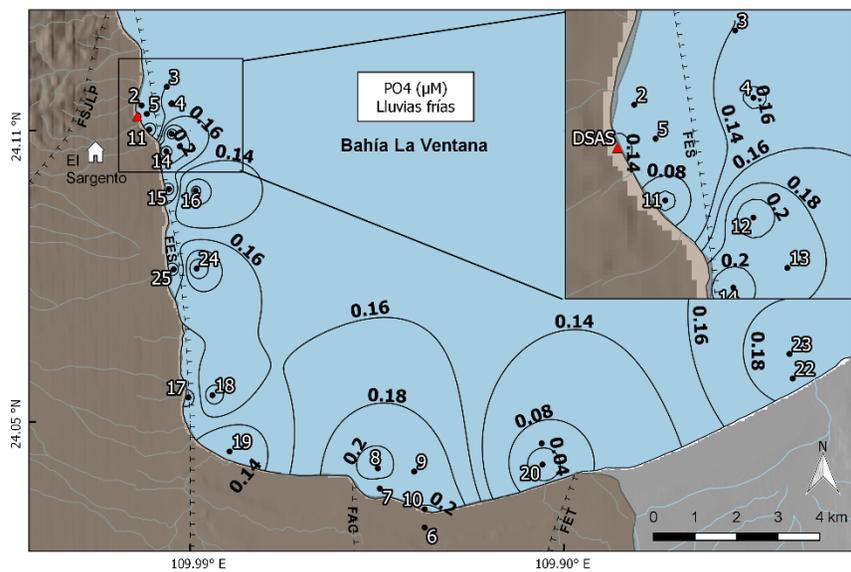
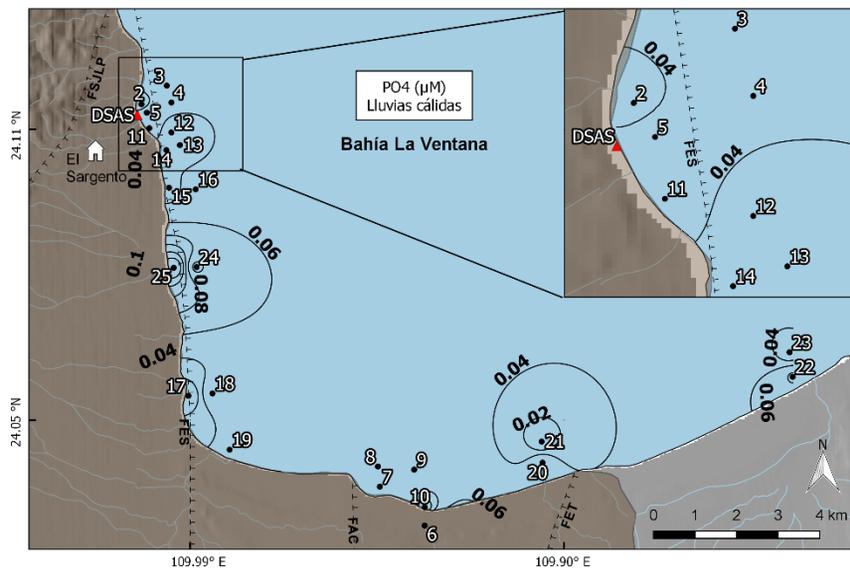
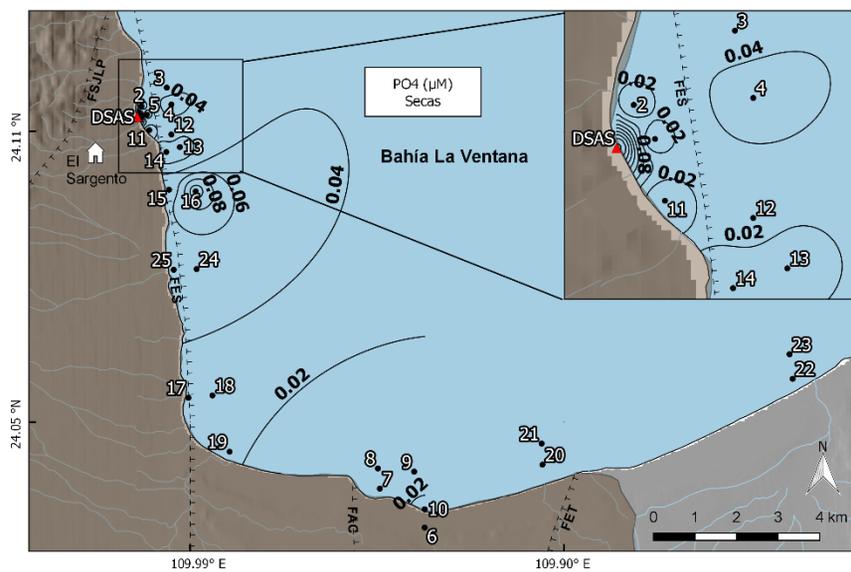


Figura 8.97 Concentración de ortofosfatos ( $\mu\text{M}$ ) en aguas de la bahía La Ventana, durante las tres temporadas.

Tabla 8.27 Comparación de concentraciones mínimas y máximas de fosfatos ( $\mu\text{M}$ ) con otros estudios de agua marina alrededor del mundo y límites de guías mexicanas.

Sitio	$\text{PO}_4^{3-}$	Referencia
Estuario Humber, Reino Unido	0.30-1.70	Uncles et al. (1999)
Malvan, India (n=6)	0.01-0.06	Hardikar et al. (2017)
Bahía de Bizerta, Túnez	0.05-0.27	Bancon-Montigny et al. (2019)
Golfo San Jorge, Argentina (n=111)	<0.42-0.95	Verga et al. (2020)
<b>Bahía La Ventana (n= 25)</b>	<b>&lt;0.003-0.21</b>	<b>Este estudio</b>
Criterios Ecológicos de la Calidad del Agua	0.65	SEMARNAT (2009)

Se realizó un análisis de correlación entre las propiedades fisicoquímicas del agua y el contenido de nutrientes (tabla 8.28). Se muestra una correlación significativa entre el contenido de  $\text{NH}_4^+$  y pH ( $r=-0.93$ ), temperatura ( $r=0.92$ ), salinidad ( $r=-0.92$ ), sólidos disueltos totales ( $r=-0.92$ ) y densidad ( $r=-0.88$ ). El mismo patrón se muestra con los  $\text{NO}_2^-$  y  $\text{PO}_4^{3-}$  en esta temporada, lo que representa que estas concentraciones, al estar relacionadas a un menor pH, salinidad, SDT y densidad, así como a mayor temperatura, pueden estar siendo influenciadas por los aportes de agua dulce que ocurren en el sitio. Con los nitratos sucede el mismo patrón pero no se alcanzaron correlaciones significativas.

### 8.5.5.3 Relación N: P

Los nutrientes, como el N y P, funcionan como la base de la cadena alimenticia, por lo que su deficiencia puede limitar la producción primaria, por lo cual es importante conocer la relación que existe entre las concentraciones de estos nutrientes, conocida como relación de Redfield (N:P = 16:1).

Comúnmente el N es el nutriente limitante en el océano (Sze 1993; Lobban y Harrison 1994); situación que solo se presentó en tres sitios durante las diferentes temporadas. El resto de los sitios presentan al fósforo como nutriente limitante. Estos resultados pueden

deberse a la alta tendencia del fósforo de formar complejos con el Fe y el Ca, y eventualmente precipitar al sedimento.

Tabla 8.28 Coeficientes de correlación de las concentraciones de especies nitrogenadas y ortofosfatos, con parámetros fisicoquímicos del agua marina de la bahía La Ventana, durante las tres temporadas.

	Temporada	pH	Temp	Sal	STD	Dens	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Secas	<b>-0.93**</b>	<b>0.92**</b>	<b>-0.92**</b>	<b>-0.92**</b>	<b>-0.88**</b>	1.00	<b>0.93**</b>	0.63	<b>0.77**</b>
	Lluvias-cálida	-	-0.67	<b>-1.00**</b>	<b>-1.00**</b>	<b>-0.99**</b>	1.00	-0.06	-0.05	<b>0.84**</b>
	Lluvias-fría	-0.14	-0.04	-0.02	0.38	-0.12	1.00	0.62	-0.36	-0.37
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Secas	<b>-0.99**</b>	<b>0.99**</b>	<b>-1.00**</b>	<b>-1.00**</b>	<b>-0.91**</b>	<b>0.93**</b>	1.00	0.63	<b>0.83**</b>
	Lluvias-cálida	-	0.08	0.09	0.09	0.09	-0.06	1.00	0.15	-0.23
	Lluvias-fría	-0.09	-0.03	0.03	0.20	0.10	0.62	1.00	-0.14	-0.50
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Secas	-0.65	0.63	-0.65	-0.65	-0.61	0.63	0.66	1.00	0.54
	Lluvias-cálida	-	0.01	0.04	0.04	0.04	-0.05	0.15	1.00	0.04
	Lluvias-fría	0.25	0.00	0.08	0.13	-0.04	-0.36	-0.14	1.00	0.22
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	Secas	<b>-0.85**</b>	<b>0.77**</b>	<b>-0.82**</b>	<b>-0.82**</b>	<b>-0.67**</b>	<b>0.77**</b>	<b>0.83**</b>	0.54	1.00
	Lluvias-cálida	-	<b>-0.77**</b>	<b>-0.87**</b>	<b>-0.86**</b>	<b>-0.85**</b>	<b>0.84**</b>	-0.23	0.04	1.00
	Lluvias-fría	0.12	0.45	-0.25	-0.15	-0.10	-0.37	-0.50	0.22	1.00

\*\* P ≤ 0.01

Aunado a esto, esta es una zona que no presenta descargas de efluentes domésticos y/o industriales, por lo que no se tiene un aporte significativo de fósforo desde la zona continental.

En la temporada de secas todos los sitios presentaron una relación N:P > 16 (figura 8.98), por lo que de acuerdo con la relación de Redfield, el elemento limitante de la producción primaria es el fósforo.

En cambio, en la temporadas de lluvias cálidas (figura 8.99) sí se presentaron dos sitios (B9 y B25) que presentaron al N como el nutriente limitante. El sitio B25 (Embarcadero 2) puede deberse a la liberación de P contenido en los sedimentos, a causa de la energía provocada por embarcaciones que ahí circulan.

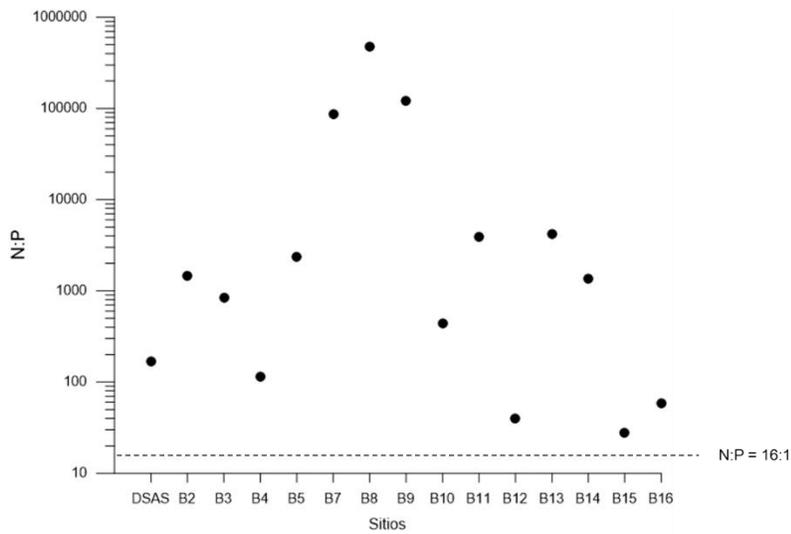


Figura 8.98 Relación N:P en las aguas de la bahía La Ventana. Temporada de secas.

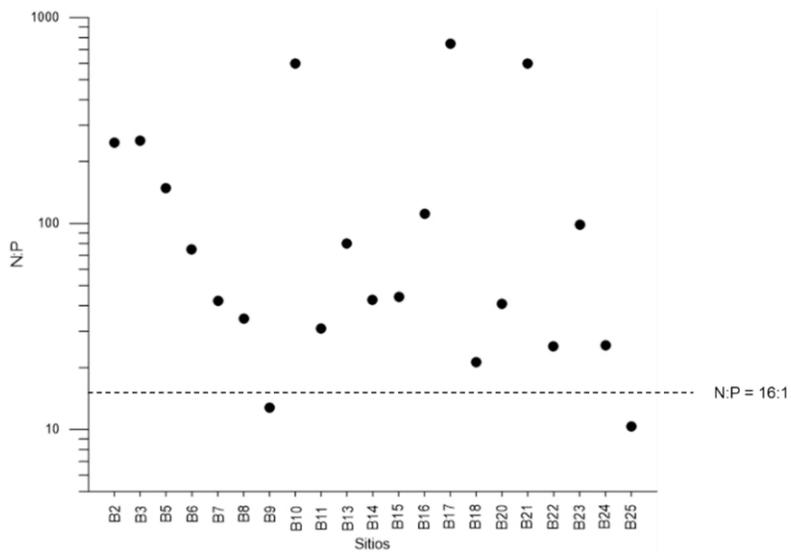


Figura 8.99 Relación N:P en las aguas de la bahía La Ventana. Temporada de lluvias cálidas.

Finalmente en la temporada de lluvias frías también se presenta el sitio B9 con el N como nutriente limitante (figura 8.100). En ambas temporadas, las concentraciones de nitrato fueron especialmente bajas, causando esta deficiencia de N.

Una prueba de Kruskal-Wallis mostró que existen diferencias significativas entre las temporadas, resaltando la de secas con valores mayores a las otras dos.

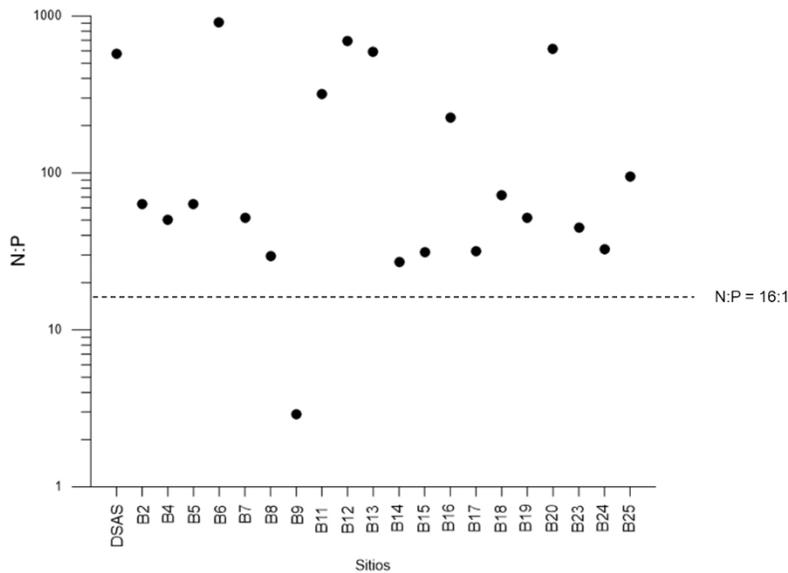


Figura 8.100 Relación N:P en las aguas de la bahía La Ventana. Temporada de lluvias frías.

### 8.6 Modelo conceptual de la movilidad de los elementos potencialmente tóxicos y nutrientes entre las diversas matrices.

Los elementos potencialmente tóxicos (As y Cd), estudiados en cinco diferentes matrices ambientales, en la zona de San Juan de Los Planes (SJP), tienen origen tanto natural como antropogénico.

Los sedimentos de arroyos y sedimentos marinos presentan mayormente un origen natural, con lo que se puede crear una conexión entre estas dos matrices; sugiriendo que el sedimento marino está formado principalmente por material continental erosionado en las partes altas de la sierra (proceso intensificado por la actividad minera), y a lo largo de todo el valle. Estos sedimentos son transportados hacia la bahía por las escorrentías superficiales ubicadas en el valle, que también tienen un efecto erosivo en su trayecto.

Respecto al transporte por escorrentías superficiales, cabe resaltar que el principal arroyo de la zona (San Antonio) presenta un enriquecimiento de As y Cd provocado en su lugar de origen, la zona minera ubicada montaña arriba del valle de SJP. Este arroyo atraviesa todo el valle agrícola, desembocando en la laguna intermitente La Bocana, ubicada en la playa, la cual presentó altas concentraciones de estos contaminantes. Además, esta

laguna también presenta un enriquecimiento de nutrientes como amonio, nitritos, nitratos y ortofosfatos, que es causado por el mismo transporte superficial del arroyo a través del valle.

Por otro lado, los suelos también muestran ese origen natural de los EPTs, aunado a un origen antropogénico causado por las actividades mineras y agrícolas de la zona.

La interacción agua/roca es una condición muy importante en los suelos, debido a que es ahí donde se presentan procesos como el intercambio catiónico, adsorción, desorción, precipitación y/o lixiviación, que ayudan a incentivar o frenar el transporte de contaminantes a través de diversas matrices ambientales. De ahí que, los EPTs en las aguas del acuífero Los Planes presentan un origen antropogénico, debido a la lixiviación que sucede desde sitios contaminados por las actividades de la zona, principalmente la minería. Aunque la precipitación es baja en la zona, la infiltración de esta agua también puede provocar la lixiviación de los contaminantes presentes en el suelo durante el proceso de recarga del acuífero.

Las aguas subterráneas también son enriquecidas con EPTs de manera natural debido a la actividad hidrotermal que se presenta en la región. La presencia del hidrotermalismo en la zona es provocada por la energía que libera la falla El Sargento (FES). Esta condición propicia una mayor disolución del material parental de la zona, incrementando así las concentraciones de los EPTs analizados, en los sitios con dichas características (figura 8.101).

Finalmente, los EPTs que se presentan en aguas de la bahía, reflejan el origen natural y antropogénico que presentan las aguas subterráneas y superficiales que finalmente descargan ahí.

En los suelos agrícolas del valle, la presencia de N y P se debe a un aporte antropogénico debido al uso de fertilizantes. Una vez en el suelo, estos nutrientes tienen un transporte por escorrentía superficial hacia la laguna La Bocana, como se mencionó anteriormente,

y hacia la bahía La Ventana. Además estos también son transportados hacia las aguas subterráneas por el proceso de infiltración (ver sección 8.3.5.1).

Dado que estas diferentes matrices forman parte de un sistema abierto, es de esperarse que ocurra un transporte de EPTs y nutrientes entre ellas. En la figura 8.102 se plantea un esquema en el que se muestran los diferentes compartimentos ambientales estudiados, así como las concentraciones promedio de los EPTs y nutrientes en cada uno de ellos.

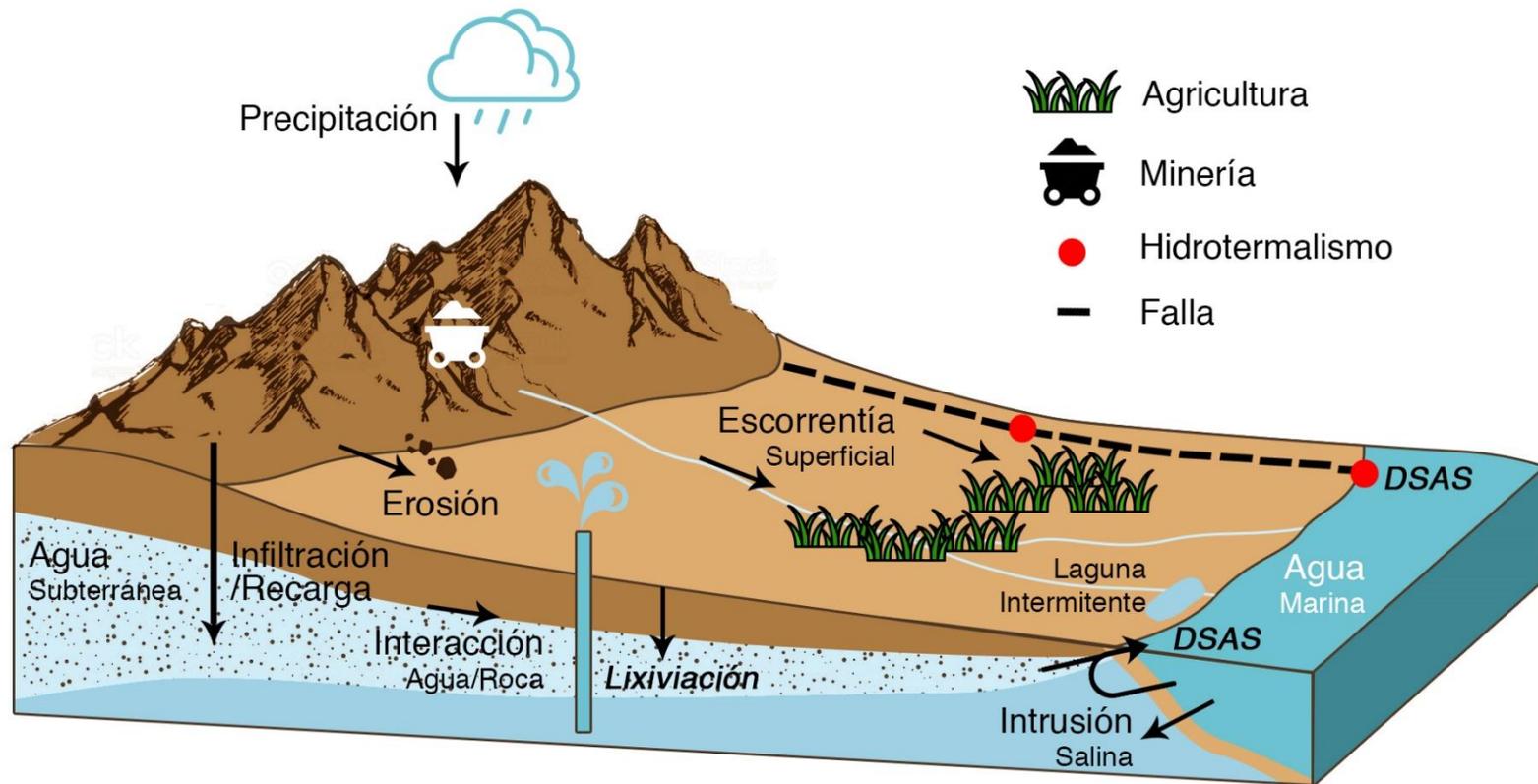


Figura 8.101 Procesos de transporte que se presentan en la zona del valle de SJP y la bahía La Ventana.

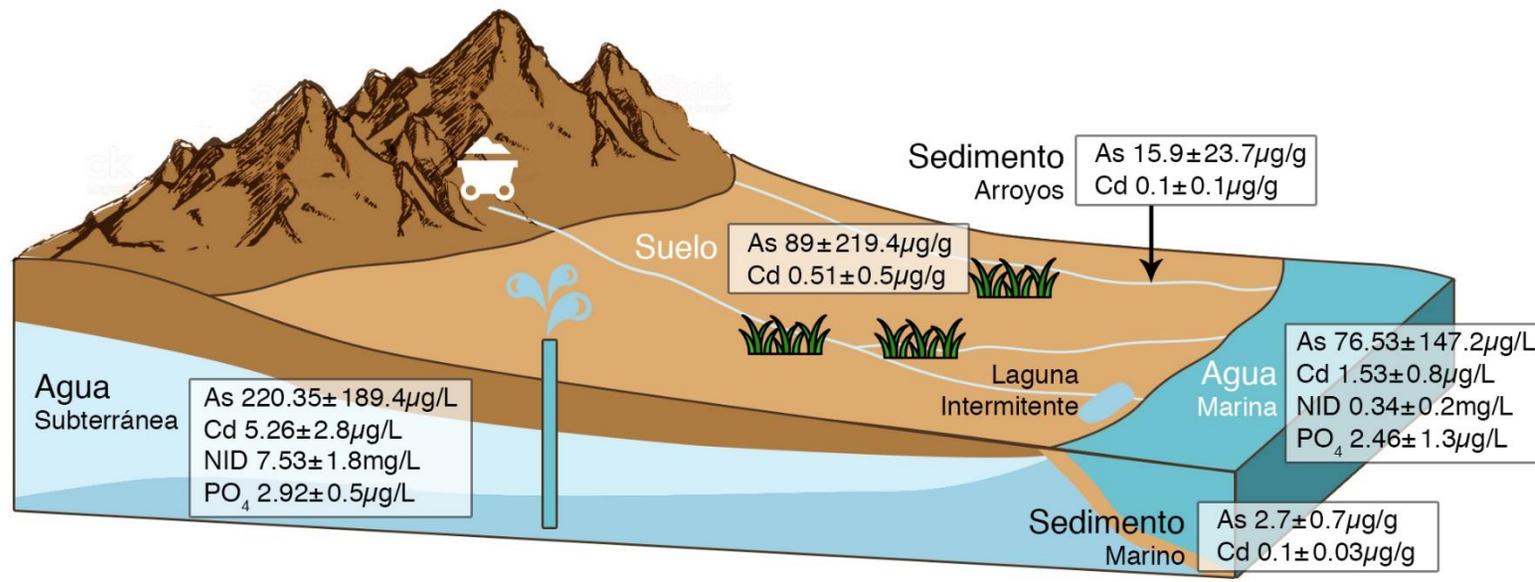


Figura 8.102 Esquema representativo de concentraciones totales promedio de As y Cd en los diferentes compartimentos ambientales del valle de SJP.

Uno de los procesos más importantes que se presentan en la zona de estudio es la descarga submarina de agua subterránea hidrotermal (DSAS) que sucede en la zona norte de la bahía, la cual es una posible conexión directa entre las aguas subterráneas del valle de SJP y las aguas marinas de la bahía La Ventana. Esta descarga (muestra “DSAS”) fue identificada utilizando diversos indicadores, como son la temperatura (54.8 °C y 75°C; ver sección 8.3.1), salinidad (24 ‰ y 13 ‰; sección 8.3.1), y la actividad del isótopo  $^{222}\text{Rn}$ .

Los datos de presión se encuentran graficados en la figura 8.103, en donde se observa que la marea es de tipo semidiurna. En dicha figura, se presenta un acercamiento a la presión registrada desde las 4:20 am hasta las 8:05 am del día 28 de junio, esto para efectos de comparación con los datos de la actividad de  $^{222}\text{Rn}$  obtenidos en la zona, en ese mismo lapso de tiempo (figura 8.104).

En dichas figuras se observa que, mientras la presión baja (disminución de la marea), la actividad del  $^{222}\text{Rn}$  aumenta, lo que demuestra la salida de agua dulce hacia el mar, cuando la presión del agua marina desciende.

Los resultados (figura 8.104) muestran que las actividades que se presentan en ambos puntos, V23 correspondiente al agua subterránea y DSAS correspondiente a la descarga que sucede en la bahía, son similares; esta situación no es común en aguas de superficiales marinas, donde la actividad debería ser de 2 a 3 unidades de magnitud menor que en el agua subterránea (Urquide-Gaume et al. 2016).

Como se mencionó anteriormente, en el sitio DSAS (Descarga agua caliente) es evidente la mezcla de agua de mar proveniente de la bahía y agua subterránea del acuífero Los Planes. Con base en esto y asumiendo que solamente participan dos tipos de agua en dicha mezcla (subterránea y marina), se formuló una ecuación para estimar la fracción de agua subterránea y agua marina que se mezclan en la DSAS. Se hizo para cada una de las temporadas de muestreo, utilizando los datos promedio de salinidad obtenidos en el agua subterránea del acuífero Los Planes, en agua de la bahía La Ventana y en la descarga.

En la temporada de secas (Ec. 8.1), la mezcla de aguas se estimó en 32 % agua subterránea y 68 % agua marina; en la temporada de lluvias frías (Ec. 8.2) se calculó una mezcla de 66 % agua subterránea y 34 % de agua marina.

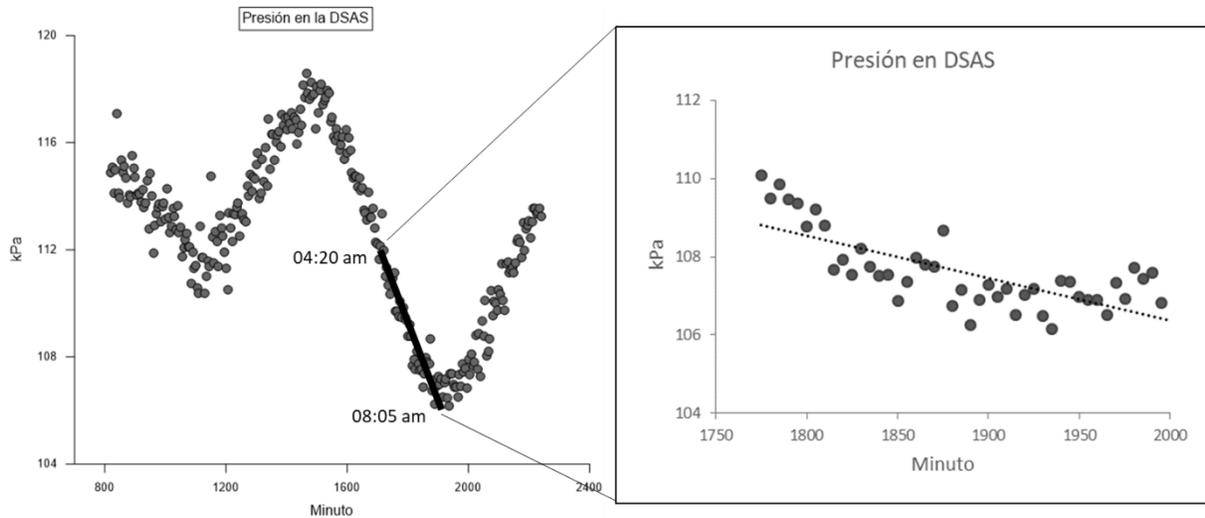


Figura 8.103 Datos de presión registrados en la descarga submarina de agua subterránea, en la bahía La Ventana entre las 12:35 pm del 27 de junio de 2017 y las 11:45 am del 28 de junio de 2017.

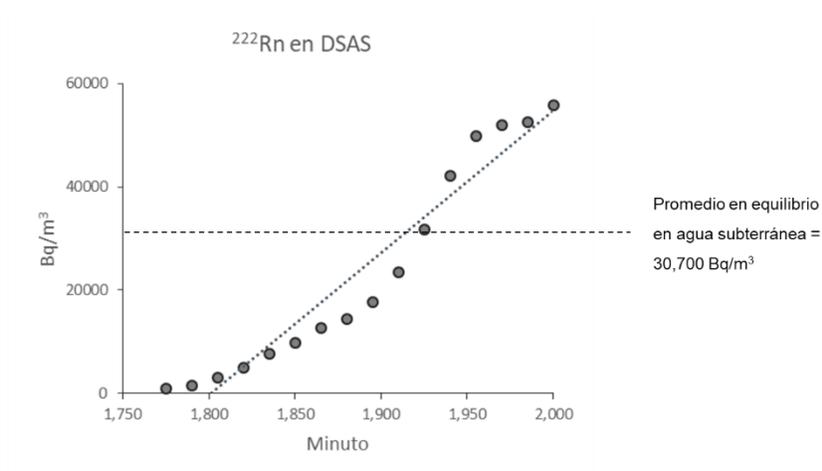


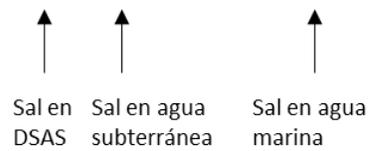
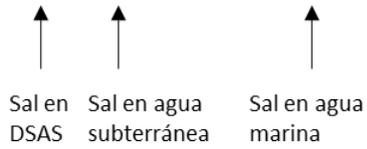
Figura 8.104 Actividad del  $^{222}\text{Rn}$  registrada en la descarga submarina de agua subterránea, en la bahía La Ventana.

$$24 = 1.3x + (1 - x)34.8$$

Ec. 8.1

$$13 = 1.5x + (1 - x)35$$

Ec. 8.2



En la temporada de secas se presenta una mayor proporción de agua marina en la mezcla, debido a que el flujo de agua subterránea hacia la bahía disminuye al no presentarse la recarga del acuífero con las lluvias; lo contrario sucede en la temporada de lluvias frías, donde se ve una mayor proporción de agua dulce.

## 9. CONCLUSIONES

### Sedimentos de arroyos

1. Los sedimentos de arroyos ubicados en la cuenca hidrográfica de San Juan de Los Planes presentaron, en general, concentraciones bajas de As (entre 2.4 – 74.2 mg/kg), y de Cd (entre 0.02 – 0.2 mg/kg). Solo dos de los nueve sitios rebasaron el límite de As establecido por la NOM-147-SEMARNAT-SSA1-2004 para remediación de suelos; estos sitios se encuentran sobre o cercanos al Arroyo San Antonio, el cual se ha mencionado como una importante ruta de transporte de EPTs. Por otra parte, en ningún sitio se rebasó el límite de Cd establecido por la norma.
2. Las concentraciones más altas de As en los sedimentos de arroyos se encuentran en la zona central del valle, que coincide con altas concentraciones de As encontradas en los suelos. En esta zona descarga el arroyo San Antonio, el cual proviene de la zona montañosa circundante y en donde hay presencia de actividad minera, transportando sedimentos con altas concentraciones de As.
3. Con base en los análisis de correlación, análisis factorial, cálculos de factor de enriquecimiento y fraccionamiento geoquímico, se infiere que, además del aporte de As y Cd a través de la erosión natural en la región, en el área del valle SJP, se reconoce a la minería como la principal fuente antrópica de As, debido a la erosión de jales así como a los procesos de lixiviación y escorrentías hacia el valle.
4. En general, los resultados de diferentes índices geoquímicos clasifican a estos arroyos como no contaminados por As y Cd, lo que conlleva a tener riesgos ecotoxicológicos muy bajos; en cuanto a los riesgos carcinogénicos, se presentó un riesgo tolerable en cuanto al As y un riesgo despreciable en cuanto al Cd; y finalmente no existen riesgos no carcinogénicos a la salud. Sin embargo, se debe dar atención especial a la zona centro del valle donde los sitios SA3 y SA4 requieren un proceso de remediación.

## Suelos agrícolas

5. Los suelos suprayacentes al acuífero Los Planes, que son usados con fines agrícolas, tuvieron contrastantes concentraciones de As, variando de 0.95 a 1,126 mg/kg, encontrando las mayores concentraciones en la zona centro del valle. Esta zona es influenciada por el principal escurrimiento superficial del valle, el Arroyo San Antonio. El 46 % de los suelos muestreados rebasan el límite establecido por la NOM-147-SEMARNAT-SSA1-2004 para suelos de uso agrícola/residencial/comercial, por lo que en estos sitios es necesario aplicar técnicas de remediación de suelo. El Cd presentó concentraciones bajas, entre 0.18 a 2.22 mg/kg, por lo que ningún sitio rebasa lo estipulado por la norma 147, que es 3 mg/kg.
6. Con ayuda de los análisis de correlación, análisis factorial, cálculos de factor de enriquecimiento y fraccionamiento geoquímico, similar a lo observado en los sedimentos de arroyos, se deduce que, además del aporte de As y Cd a través de la erosión natural en la región, en el área del valle SJP, se reconoce a la minería como la principal fuente antrópica de As, debido a la erosión de jales así como a los procesos de lixiviación y escorrentías hacia el valle.
7. Los índices de contaminación calculados permiten clasificar a un porcentaje alto de estos suelos como severamente contaminados por As, pero no así en el caso de Cd. Los índices usados para evaluar el efecto conjunto de dichos elementos en cada sitio indican contaminación en la zona centro del valle. En general, los riesgos ecotoxicológicos son bajos, a excepción de los valores altos localizados en el centro del valle.
8. En cuanto a riesgos cancerígenos, el Cd representa un riesgo despreciable en todos los sitios, mientras que el As representa un riesgo alto en el 23 % de los sitios, ubicados al centro del valle. Finalmente, no existe un riesgo de padecer otras enfermedades provocadas por la exposición a estos dos EPTs.

## Agua subterránea

9. Los intervalos de concentraciones de  $As_{dis}$  y  $As_{tot}$  en el agua subterránea del acuífero Los Planes, para las tres temporadas de muestreo fueron 0.49 - 491.76  $\mu\text{g/L}$ , y 18.99 - 969.13  $\mu\text{g/L}$ , respectivamente. Por otro lado, las concentraciones de  $Cd_{dis}$  y  $Cd_{tot}$  variaron de 0.003 - 0.45  $\mu\text{g/L}$ , y 0.3 - 23.3  $\mu\text{g/L}$ , respectivamente.
10. Con estos valores de  $As$ , el 99 % de los sitios se encuentran por encima de lo estipulado por la NOM-127-SSA1-1994, que regula las concentraciones de EPTs en las aguas de consumo humano. En el caso del  $Cd$ , el 25 % de los pozos tienen aguas que rebasan dichos límites.
11. Con base en la distribución espacial, análisis de correlación y factoriales, se concluye que, además de la posible lixiviación de  $As$  desde los suelos agrícolas y sedimentos de arroyos transportados desde la zona montañosa, existe una asociación entre el contenido de  $As$  y la actividad hidrotermal en la zona, la cual es causada por la energía derivada de la falla El Sargento, localizada al este del valle. En el sitio V23 (La Alambrada), en especial, es donde se han visto estas características hidrotermales (38 a 44 °C) y las mayores concentraciones de  $As_{dis}$  y  $As_{tot}$ .
12. Las concentraciones altas de  $Cd$  disuelto se encuentran ubicadas en la zona este del valle, y se encuentran asociadas a los iones mayores, es decir, está presente en forma de sales como sulfatos y cloruros de  $Cd$ .
13. Los resultados de índices hidroquímicos indican que en la zona existen problemas de alta contaminación por  $As$ , y una contaminación media provocada por el  $Cd$ .
14. Esto, a la vez, representa riesgos carcinogénicos por exposición al  $As$  para la población que ahí habita. Los riesgos carcinogénicos por exposición al  $Cd$  son tolerables. En cuanto a los riesgos no carcinogénicos, el  $As$  nuevamente es un riesgo en todos los sitios estudiados, mientras que el  $Cd$  no representa ningún riesgo.
15. En términos de nutrientes, se observó que el limitante es el  $P$ , y que la principal especie química encontrada fueron los nitratos. Los valores de nitrito encontrados no rebasan el valor estipulado por la norma para aguas de consumo humano, pero

en los casos de nitratos y amonio, este valor de la norma es rebasado en el 19 % de los sitios.

### **Sedimentos marinos**

16. Al igual que en las otras matrices, los EPTs analizados en los sedimentos presentaron mayores concentraciones de As que de Cd, variando entre 1.2 a 4.6 mg/kg de As, mientras que el Cd presentó concentraciones entre 0.02 y 0.2 mg/kg.
17. Las mayores concentraciones de contaminantes en los sedimentos se encontraron asociadas a descargas superficiales y descargas submarinas en la bahía; sin embargo, estas concentraciones no rebasan lineamientos internacionales establecidos para sedimentos marinos. El alto grado de contaminación por As observado en la zona agrícola no se ve reflejado en los sedimentos de la bahía.
18. Con base en diversos indicadores (correlación, análisis factorial), se infiere que los sedimentos tienen un importante aporte de material continental que transporta los EPTs. Además, los diversos índices geoquímicos y ecotoxicológicos muestran que los contenidos de EPTs son principalmente de origen natural y que no representan problemas de contaminación o de riesgo para la biota marina.
19. Finalmente, no existen riesgos carcinogénicos o no carcinogénicos asociados al contenido de As y Cd en los sedimentos marinos.

### **Aguas marinas**

20. Con ayuda de mediciones de temperatura, salinidad y actividad del  $^{222}\text{Rn}$  se logró identificar la zona donde ocurre una descarga submarina de agua subterránea, en la bahía La Ventana. Se obtuvieron ecuaciones lineales con las que se estimó la mezcla de agua subterránea y marina al momento del muestreo.
21. Los intervalos de concentraciones de  $\text{As}_{\text{dis}}$  y  $\text{As}_{\text{tot}}$  en el agua marina durante todas las temporadas de muestreo fueron: 0.02 a 81.59  $\mu\text{g/L}$  y de 15.20 a 1,369.89  $\mu\text{g/L}$ , respectivamente. Por su parte, el Cd presentó concentraciones de 0.004  $\mu\text{g/L}$  a 0.053  $\mu\text{g/L}$  y de 0.03  $\mu\text{g/L}$  a 7.23  $\mu\text{g/L}$ , para las fases disueltas y totales, respectivamente.

22. Al igual que sucedió con los sedimentos marinos, las concentraciones elevadas de EPTs se encuentran asociadas a la descarga submarina de agua subterránea (DSAS) y al transporte superficial que desemboca finalmente en la laguna intermitente La Bocana (B6) ubicada en la playa.
23. Exceptuando dos sitios (DSAS y B6), con importante influencia de agua dulce, las aguas de la bahía son clasificadas como con baja contaminación, dado el contenido de As y Cd. Las concentraciones de As y Cd encontradas no rebasan ninguna norma, guía internacional o el contenido promedio de estos EPTs en agua de mar.
24. Por otro lado, en términos de salud, solamente se presentan los sitios “Descarga de agua caliente (DSAS)” y “La Bocana (B6)” con un riesgo tolerable al cáncer. Mientras que el resto de los sitios no representan un riesgo carcinogénico o no carcinogénico por la presencia de As y Cd en el agua de mar.
25. Finalmente, en términos de nutrientes, se concluye que los nitratos son la principal especie química inorgánica del N y que el P es el nutriente limitante en estas aguas; además, las altas concentraciones de nutrientes, tanto nitrogenados como fosfatados, están relacionadas con las descargas submarinas de aguas subterráneas DSAS y con el transporte superficial que desemboca en la laguna intermitente localizada en la playa.

Con base en estas conclusiones, se presentan las siguientes recomendaciones:

1. El 46 % de los suelos muestreados, localizados principalmente al centro del valle, necesitan aplicar técnicas de remediación de acuerdo con lo estipulado por la NOM-147-SEMARNAT-SSA1-2004 para suelos de uso agrícola/residencial/comercial, debido a las altas concentraciones de As.  
Con la intención de alcanzar un nivel seguro para la salud y el ambiente, se recomienda el uso de técnicas de remediación biológica (biorremediación con plantas, hongos, bacterias) para esta zona, ya que se realizan in situ y son efectivas en términos de costos.

2. El 99 % y el 25 % de las aguas subterráneas analizadas sobrepasan el límite estipulado por la NOM-127-SSA1-1994 para aguas de consumo humano, esto en cuanto al contenido de As y Cd, respectivamente. Estas aguas deben tener un tratamiento adecuado, como filtración, coagulación con hidróxidos metálicos, adsorción sobre carbón activado, intercambio iónico, u ósmosis inversa (CONAGUA, 2007), con el fin de evitar que estos contaminantes lleguen a ser consumidos por los habitantes y representen un riesgo de salud.
3. En las aguas de la bahía, los sitios DSAS (descarga agua caliente) y B6 (laguna La Bocana) son los únicos que representan un riesgo a la salud. Resaltando que los cálculos están hecho para una exposición de 7 veces al año, durante 2.6 h cada vez, se recomiendan tiempos de exposición menores a los citados.

## 10. BIBLIOGRAFÍA

**Abraham, G. M., y Parker, R.J., 2008.** Assessment of heavy metal enrichment factors and the degree of contamination in marine sediments from Tamaki Estuary, Auckland, New Zealand. *Environmental Monitoring and Assessment*, 136(1–3): 227–238.

**Aguayo-Hurtado, D.P., 2011.** Manifestación de Impacto Ambiental “Proyecto minero San Antonio”. Modalidad Particular. Sitio: [http://www.argonautgold.com/\\_resources/espanol/Resumen-ejecutivo.pdf](http://www.argonautgold.com/_resources/espanol/Resumen-ejecutivo.pdf)

**Alvarado-Zambrano, D., y Green-Ruiz, C., 2019.** Assessment of the Pollution Status and Human Health Risk in Soils from an Agricultural Valley in Northwest Mexico. *Water Air and Soil Pollution*, 230 (9): 212.

**American Public Health Association, 2012.** Standard methods for the examination of water and wastewater. Washington: American Public Health Association.

**Appelo, C.A.J., y Postma, D., 2005.** Geochemistry, groundwater and pollution. Segunda edición. A.A. Balkema Publishers, Amsterdam.

**ArcGIS, 2020.** Cómo funciona IDW. Recuperado el 21/03/2020: <https://desktop.arcgis.com/es/arcmap/10.3/tools/spatial-analyst-toolbox/how-idw-works.htm>

**Armienta, M.A., Rodríguez, R., Aguayo, A., Cenicerros, N., Villaseñor, G., y Cruz, O., 1997.** Arsenic contamination of groundwater at Zimapán, Mexico. *Hidrogeology Journal*, 5 (2): 39-46.

**Assubaie, F.N., 2011.** Assessment of the levels of some heavy metals in water in Alahsa Oasis farms, Saudi Arabia, with analysis by atomic absorption spectrophotometry. *Arabian Journal of Chemistry*, 8 (2): 240-245.

**ATSDR - Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 2015.** Resumen de salud pública Cadmio CAS# 1306-19-0. Recuperado el 02-11-19: [https://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es\\_phs5.pdf](https://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es_phs5.pdf)

**ATSDR – Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 2017.** ATSDR’s Substance Priority List. Recuperado el 13/09/19. Sitio: <https://www.atsdr.cdc.gov/SPL/#2017spl>

**Baird, C., 2001.** Química Ambiental. Barcelona, España: Reverté.

**Bancon-Montigny, C., Gonzalez, C., Delpoux, S., Avenzac, M., Spinelli, S., Mhadhbi, T.,... y Pringault, O., 2019.** Seasonal changes of chemical contamination in coastal waters during sediment resuspension. *Chemosphere*, 235: 651-661.

**Bastani, M., y Harter, T., 2019.** Source area management practices as remediation tool to address groundwater nitrate pollution in drinking supply wells. *Journal of contaminant hydrology*, 226: 103521.

**Briseño-Arellano, Á.D., 2014.** Evaluación de la evolución hidrogeoquímica del agua subterránea en la Cuenca de San Juan de los Planes, Baja California Sur. CDMX: Tesis de Licenciatura. Universidad Nacional Autónoma de México.

**Bodrud-Doza, M., Islam, S. D. U., Hasan, M. T., Alam, F., Haque, M. M., Rakib, M. A., Asad, M.A., y Rahman, M. A., 2019.** Groundwater pollution by trace metals and human health risk assessment in central west part of Bangladesh. *Groundwater for Sustainable Development*, 9: 100219.

**Bonilla, J., Márquez, A., y Gamboa, B., 1985.** Características geoquímicas en núcleos de sedimentos de la región nororiental y río Orinoco Venezuela. *Boletín del Instituto Oceanográfico de Venezuela*, 24 (1-2): 43-61.

**Bounouira, H., Choukri, A., Cherkaoui El Moursli R., Chakiri, S., Said, F., Bounakhla, M., y Embarch, K., 2013.** Geochemical behaviour of major and trace elements in dissolved and particulate phases of the Bouregreg river (Morocco). *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 295: 1067-1083.

**Brady, J. P., Ayoko, G. A., Martens, W. N., y Goonetilleke, A., 2015.** Development of a hybrid pollution index for heavy metals in marine and estuarine sediments. *Environmental monitoring and assessment*, 187(5): 306.

**Buat Menard, P., y Chesselet, R., 1979.** Variable influence of the atmospheric flux on the trace metal chemistry of oceanic suspended matter. *Earth and Planetary Science Letters*, 42:399-411.

**Buchman, M.F., 2008.** NOAA Screening Quick Reference Tables, NOAA OR&R Report 08-1, Seattle WA, Office of Response and Restoration Division, National Oceanic and Atmospheric Administration, pp 34.

**Bundschuh, J., Pérez Carrera, A., y Litter, M., 2008.** Introducción: Distribución del arsénico en las regiones Ibérica e Iberoamericana. En: J. Bundschuh, A. Pérez Carrera y M. Litter, ed., *Distribución del arsénico en las regiones Ibérica e Iberoamericana*, 1ra ed. Argentina, pp.230.

**Burnett, W., Bokuniewicz, H., Huettel, M., Moore, W., y Taniguchi, M. 2003.** Groundwater and pore water inputs to the coastal zone. *Biogeochemistry*, 66: 3–33.

**Burnett, W.C., Aggarwal, P.K., Aureli, A., Bokuniewicz, H., Cable, J.E., Charette, M.A., Kontar, E., Krupa, S., Kulkarni, K.M., Loveless, A., Moore, W.S., Oberdorfer, J.A., Oliveira, J., Ozyurt, N., Povinec, P., Privitera, A.M.G., Rajar, R, Ramessur, R.T., Scholten, J., Stieglitz, T., Taniguchi, M. y Turner, J.V. 2006.** Quantifying submarine groundwater discharge in the coastal zone via multiple methods. *Science of the Total Environment*, 367: 498–543.

**Callender, E., 2005.** Heavy metals in the environment – Historical trends. En *Environmental Geochemistry* (ed. B.S. Lollar) Vol. 9 *Treatise on Geochemistry* (eds. H.D. Holland y K.K.Turekian), Elsevier-Pergamon, Oxford.

**Canet, C., Prol-Ledesma, R. M., Proenza, J. A., Rubio-Ramos, M. A., Forrest, M. J., Torres-Vera, M. A., y Rodríguez-Díaz, A. A., 2005.** Mn–Ba–Hg mineralization at shallow submarine hydrothermal vents in bahía Concepción, Baja California Sur, México. *Chemical Geology*, 224(1-3): 96-112.

**Carrillo A., y Drever, J.I., 1998a.** Environmental assessment of the potential for arsenic leaching into groundwater from mine wastes in Baja California Sur, Mexico. *Geofísica Internacional*, 37: 35–39.

**Carrillo, A., y Drever, J.I., y Martínez, M., 2000.** Arsenic content and groundwater geochemistry of the San Antonio-El Triunfo, Carrizal and Los Planes aquifers in southernmost Baja California, Mexico. *Environmental Geology*, 39 (11): 1295-1303.

**Carver, R. E., 1971.** *Procedures in sedimentary petrology*. Wiley Interscience, New York, pp. 653.

**Castro, M.S., y Driscoll, C.T., 2002.** Atmospheric Nitrogen Deposition to Estuaries in the Mid-Atlantic and Northeastern United States. *Environmental Science and Technology*, 36 (15): 3242-3249.

**CCME, Canadian Council of Ministers of the Environment, 2019.** Soil Quality Guidelines for the Protection of Environmental and Human Health, en *Canadian Environmental Quality Guidelines*. Sitio: <http://st-ts.ccme.ca/en/index.html>

**CE-CCA 001/1989, Criterios ecológicos de calidad del agua, 1989.** Acuerdo por el que se establecen los criterios ecológicos de calidad del agua. *Diario Oficial de la Federación*. Publicado el 13 de diciembre de 1989.

**Centro Panamericano de Ingeniería Sanitaria y Ciencias del Ambiente, 2011.** Determinación del riesgo de contaminación de aguas subterráneas. Organización Panamericana de la Salud. Sitio: <http://www.semarnat.gob.mx/archivosanteriores/temas/gestionambiental/Materiales%20y%20Actividades%20Riesgosas/sitioscontaminados/CEPIZGTZ/EDeterminacion%20del%20riesgo%20de%20contaminacion%20para%20aguas%20subterraneas.pdf>

**Chester, R., 2000.** Marine Geochemistry. Segunda edición. Blackwell Science Ltd., Oxford.

**CICEANA, Centro de Información y Comunicación Ambiental de Norte América, A.C. (sf).** Ciclo del nitrógeno. Recuperado el 29/05/2016 de CICEANA. Sitio web [http://www.divulgacion.ccg.unam.mx/webfm\\_send/109](http://www.divulgacion.ccg.unam.mx/webfm_send/109).

**Clark, D.R., Widdicombe, C.E., Rees, A.P., y Woodward, E.M., 2016.** The significance of nitrogen regeneration for new production within a filament of the Mauritanian upwelling system. *Biogeosciences*, 13:2873-2888.

**Colín-Torres, C.G., Murillo-Jiménez, J.M., Del Razo, L.M., Sánchez-Peña, L.C., Becerra-Rueda, O.F., Marmolejo-Rodríguez, A.J., 2014.** Urinary As levels influenced by abandoned mine tailings in the southernmost Baja California Peninsula Mexico. *Environmental Geochemistry and Health*, 36:845–854.

**Comans, R. N., y van Dijk, C. P., 1988.** Role of complexation processes in cadmium mobilization during estuarine mixing. *Nature*, 336(6195): 151-154.

**CONAGUA - Comisión Nacional del Agua, 1997.** Estudio hidrogeológico y simulación hidrodinámica del acuífero del valle de San Juan de los Planes. B.C.S. Gerencia de Aguas Subterráneas.

**CONAGUA – Comisión Nacional del Agua, 2003.** Estudio de caracterización de la intrusión salina en el acuífero de Los Planes, B.C.S. Sitio: <http://defiendelasierra.org/wp-content/uploads/Estudio-CNA-Intrusion-Salina-y-Metales-Pesados-Los-Planes.pdf>

**CONAGUA – Comisión Nacional del Agua, 2007.** Diseño de plantas potabilizadoras tipo de tecnología simplificada. En: Manual de agua potable, alcantarillado y saneamiento. Recuperado el 15/10/2020: <http://www.conagua.gob.mx/CONAGUA07/Publicaciones/Publicaciones/Libros/11DiseñoDePlantasPotabilizadorasTipoDeTecnologíaSimplificada.pdf>

**CONAGUA – Comisión Nacional del Agua, 2012.** Consulta estadística del agua. Recuperado el 11/03/2019. <http://www.conagua.gob.mx/CONAGUA07/Contenido/Documentos/>

**CONAGUA - Comisión Nacional del Agua, 2017.** Estadísticas del agua en México. CDMX: Comisión Nacional del Agua. Recuperado el 03/11/2019. [http://sina.conagua.gob.mx/publicaciones/EAM\\_2017.pdf](http://sina.conagua.gob.mx/publicaciones/EAM_2017.pdf)

**CONAGUA – Comisión Nacional del Agua, 2018.** Actualización de la disponibilidad media anual de agua en el acuífero Los Planes (0323), estado de Baja California Sur. Diario Oficial de la Federación. Publicada el 4 de enero de 2018.

**CONAGUA - Comisión Nacional del Agua, 2019.** Estadísticas agrícolas de las unidades de riego. Año agrícola 2017-2018. Recuperado el 30/06/2020. <https://www.gob.mx/conagua/documentos/estadisticas-agricolas-de-unidades-de-riego>

**Charette, M.A., y Buesseler, K.O., 2004.** Submarine groundwater discharge of nutrients and copper to an urban subestuary of Chesapeake Bay (Elizabeth River). *Limnology and Oceanography*, 49 (2): 376–385.

**Chien, Y. H., 1992.** Water quality requirements and management for marine shrimp culture. In *Proceedings of the special session on shrimp farming* (pp. 144-156). World Aquaculture Society Baton Rouge, LA, USA.

**Church, T.M., 1996.** An underground route for the water cycle. *Nature*, 6 (380): 579–80.

**Crotwell, A.M., y Moore, W.S., 2003.** Nutrient and radium fluxes from submarine groundwater discharge to Port Royal Sound, South Carolina. *Aquatic Geochemistry*, 9:191-208.

**Davis, S.N., y De Wiest, R.J.M., 1996.** *Hydrogeology*. Nueva York: Jhon Willey & Sons.

**Del Razo, L. M., García-Vargas, G. G., Vargas, H., Albores, A., Gonsebatt, M. E., Montero, R., 1997.** Altered profile of urinary arsenic metabolites in adults with chronic arsenicism: A pilot study. *Archives of Toxicology*, 71(4): 211–217.

**Del Razo, L.M., García-Vargas, G., Valenzuela, O.L., Hernández-Castellanos, E., Sánchez-Peña, L.C., Currier, J.M., Drobná, Z., Loomis, D., y Styblo, M., 2011.** Exposure to As in drinking water is associated with increased prevalence of diabetes: a cross-sectional study in the Zimapán and Lagunera regions in Mexico. *Environmental Health*, 10:1–11.

**Del Rosal-Pardo, A., 2003.** Recarga natural de la Cuenca de San Juan de Los Planes, Baja California Sur, México. Tesis de licenciatura. Universidad Autónoma de Baja California Sur; La Paz, Baja California Sur, México.

**Dodds, W. K., 2002.** Freshwater Ecology. San Diego: Academic Press.

**Dodds, W. K., y Whiles, M. R., 2010.** Chapter 14-Nitrogen, sulfur, phosphorus, and other nutrients. Freshwater ecology, 345-373.

**Douglas, R.T., Erler, D.V., Santos, I.R., Cyronak, T.J., Morgenstern, U., y Eyre, B.D., 2014.** The influence of groundwater inputs and age on nutrient dynamics in a coral reef lagoon. Marine Chemistry, 166: 36-47.

**Drever, J.I., 1988.** The geochemistry of natural water, segunda edición. Prentice-Hall, Nueva York.

**Edet, A. E., y Offiong, O. E., 2002.** Evaluation of water quality pollution indices for heavy metal contamination monitoring. A study case from Akpabuyo-Odukpani area, Lower Cross River Basin (southeastern Nigeria). GeoJournal, 57(4): 295-304.

**FAO – Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura, 1985.** Water Quality for Agriculture, by R.S. Ayers and D.W. Westcot. Acceso el 02/10/2019 <http://www.fao.org/3/T0234E/T0234E00.htm>

**Fifield, F. W., y Haines, P. J. (Eds.), 2000.** Environmental analytical chemistry. Wiley-Blackwell.

**Fletcher, J. M., Kohn, B. P., Foster, D. A., y Gleadow, A. J., 2000.** Heterogeneous Neogene cooling and exhumation of the Los Cabos block, southern Baja California: Evidence from fission-track thermochronology. Geology, 28(2):107-110.

**Folk, R.L., 1974.** Petrology of sedimentary rocks. Hemphills Publications Co., Austin, Texas, pp. 182.

**Fonseca-Montes de Oca, R. M. G., Martínez-Miranda, V., Solache-Ríos Marcos, J., Ramos-Leal, J. A., Álvarez-Bastida, C., y Fuentes-Rivas, R. M., 2019.** Chemical activity relation of phosphorus and nitrogen presence in trace elements incorporation into underground water. Environmental Monitoring and Assessment, 191, 93.

**Freeze, R. A. y Cherry, J. A., 1979.** Groundwater. Prentice-Hall, Englewood, Cliffs, New Jersey, pp. 604.

**Gaillardet, J., Viers, J., y Dupré, B., 2004.** Trace elements in river waters, pp. 225-272. En *Surface and groundwater, weathering, and soils* (ed. J.I. Drever) vol. 5 *Treatise on geochemistry* (ed. H.D. Holland y K.K. Turekian), Elsevier- Pergamon, Oxford.

**García, E., 2004.** Modificaciones al sistema de clasificación climática de Köppen. Universidad Nacional Autónoma de México.

**Gardiner, J., 1974.** The chemistry of cadmium in natural water: II. The adsorption of cadmium on river muds and naturally occurring solids. *Water Research*, 8:157-164.

**Gobierno del Estado de Baja California Sur, 2013.** La Paz, Información estratégica. Secretaría de Promoción y Desarrollo Económico. Dirección de Informática y Estadística. Sitio: <http://spyde.bcs.gob.mx/files/die/ESTRATEGICOLAPAZ2013DIGITAL.pdf>

**Godt, J., Scheidig, F., Grosse-Siestrup, C., Esche, V., Brandenburg, P., Reich, A., y Groneberg, D.A., 2006.** The toxicity of cadmium and resulting hazards for human health. *Journal of Occupational Medicine and Toxicology*, 1(22).

**Golchin, A., Oades, J. M., Skjemstad, J. O., y Clarke, P. 1994.** Soil structure and carbon cycling. *Australian Journal of Soil Research*, 32:1043–1068.

**Griffioen, J., 2006.** Extent of immobilisation of phosphate during aeration of nutrient-rich, anoxic groundwater. *Journal of Hydrology*, 320:359–369.

**Gu, H., Chi, B., Li, H., Jiang, G. Qin, W., y Wang, H., 2014.** Assessment of groundwater quality and identification of contaminant sources of Liujiang basin in Qinhuangdao, North China. *Environmental Earth Sciences*, 73(10): 6477-6493.

**Gutiérrez-Camínero, L., 2013.** Isótopos de Pb como trazadores de fuentes de metales y metaloides en el Distrito Minero San Antonio-El Triunfo, Baja California Sur. Tesis de Maestría. Centro de Investigación Científica y de Educación Superior, Ensenada, Baja California.

**Gutiérrez-Tirado R. M., 2019.** Niveles de cromo en aguas subterráneas de una zona costera asociada a actividad minera y agrícola en San Juan de los Planes, B.C.S., México. Tesis de Maestría. Posgrado en Ciencias del Mar y Limnología. ICMYL-UNAM, México.

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

**Hardikar, R., Haridevi, C. K., Chowdhury, M., Shinde, N., Ram, A., Rokade, M. A., y Rakesh, P. S., 2017.** Seasonal distribution of phytoplankton and its association with physico-chemical parameters in coastal waters of Malvan, west coast of India. *Environmental monitoring and assessment*, 189(4), 151.

**Hernández-Mendiola, E., Romero, F.M., Gutiérrez-Ruiz, M., y Magdaleno-Rico, C.A., 2016.** Solid phases controlling the mobility of potentially toxic elements and the generation of acid drainage in abandoned mine gold wastes from San Antonio–El Triunfo mining district, Baja California Sur, México. *Environmental Earth Sciences*, 75: 969.

**Hernández-Terrones, L., Rebolledo-Vieyra, M., Merino-Ibarra, M., Soto, M., Le-Cossec, A., y Monroy-Ríos, E., 2011.** Groundwater Pollution in a Karstic Region (NE Yucatan): Baseline Nutrient Content and Flux to Coastal Ecosystems. *Water, Air and Soil Pollution*, 218:517–528.

**Horowitz, A.J., 1985.** A primer on trace metal-sediment chemistry. U.S. Geological Survey Water Supply Paper-2277, pp 67.

**IAEA – Organismo Internacional de Energía Atómica, 2020.** Aguas subterráneas. Recuperado el 18/05/2020. <https://www.iaea.org/es/temas/aguas-subterranas>

**IDRC – The International Development Research Center, 1989.** Análisis epidemiológico de la frecuencia del envenenamiento agudo en países en desarrollo. Ed. Gilles Forget. Canadá.

**INEGI – Instituto Nacional de Estadística y Geografía, 2020.** Mapa interactivo de datos de edafología nacional. Recuperado el 06/05/2020. <https://www.inegi.org.mx/temas/edafologia/default.html#Mapa>

**Jaffar, S.T.A., Luo, F., Ye, R., Younas, H., Hu, X., y Chen, L., 2017.** The extent of heavy metal pollution and their potential health risk in top soils of the massively urbanized district of Shanghai. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 73(3): 362–376.

**Jensen, A., y Bro-Rasmussen, F., 1992.** Environmental cadmium in Europe, pp. 101-181. En *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*. Springer, New York, NY.

**Jin, T., Nordberg, M., Frech, W., Dumont, X., Bernard, A., Ye, T. T., Kong, Q., Wang, Z., Li, P., Lundström, N.G., Li, Y., y Nordberg, G.F., 2002.** Cadmium biomonitoring and renal dysfunction among a population environmentally exposed to cadmium from smelting in China (ChinaCad). *Biometals*, 15(4): 397-410.

**Jonathan, M. P., Roy, P. D., Thangadurai, N., Srinivasalu, S., Rodríguez-Espinosa, P. F., Sarkar, S. K., y Muñoz-Sevilla, N. P., 2011.** Metal concentrations in water and sediments from tourist beaches of Acapulco, Mexico. *Marine pollution bulletin*, 62(4): 845-850.

**Knee, K. L., Crook, E. D., Hensch, J. L., Leichter, J. J., y Paytan, A., 2016.** Assessment of submarine groundwater discharge (SGD) as a source of dissolved radium and nutrients to Moorea (French Polynesia) coastal waters. *Estuaries and coasts*, 39(6): 1651-1668.

**Kristensen, E., Quintana, C. O., y Valdemarsen, T., 2019.** Stable C and N Isotope Composition of Primary Producers and Consumers along an Estuarine Salinity Gradient: Tracing Mixing Patterns and Trophic Discrimination. *Estuaries and coasts*, 42(1): 144-156.

**Lam, P., Jensen, M. M., Kock, A., Lettmann, K. A., Plancherel, Y., Lavik, G., y Kuypers, M. M., 2011.** Origin and fate of the secondary nitrite maximum in the Arabian Sea. *Biogeosciences*, 8: 1565-1577.

**Larios, R., Fernández, R., y Rucandio, M.I., 2011.** Movilidad y disponibilidad de arsénico en sedimentos mediante la aplicación del método de extracciones secuenciales BCR. *Informes técnicos CIEMAT*. Ed. CIEMAT, pp. 42.

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

**LaRoche, J., Nuzzi, R., Waters, R., Wyman, K., Falkowski, P.G. y Wallace, D.W.R., 1997.** Brown tide blooms in Long Island's coastal waters linked to interannual variability in groundwater flow. *Global Change Biology*, 3:397-410.

**Lenntech (sf).** Fósforo, P. Recuperado el 29/05/2016, de Lenntech, Tratamiento y purificación del agua Sitio: <http://www.lenntech.es/periodica/elementos/p.htm>

**Li, L., Barry, D.A., Stagnitti, F. J., y Parlange, Y., 1999.** Submarine groundwater discharge and associated chemical input to a coastal sea. *Water Resources Research*, 35 (11): 3253-3259.

**Li, Y.H., 2000.** A compendium of geochemistry. Princeton University Press, Princeton.

**Li, Z., Ma, Z., van der Kuijp, T. J., Yuan, Z., & Huang, L., 2014.** A review of soil heavy metal pollution from mines in China: pollution and health risk assessment. *Science of the total environment*, 468: 843-853.

**Lillo, J., 2003.** Peligros geoquímicos arsénico de origen natural en las aguas. Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología. Universidad Rey Juan Carlos.

**Litter, M., Morgada, M. E., y Bundschuh, J., 2010.** Possible treatments for arsenic removal in Latin American waters for human consumption. *Environmental pollution*, 158: 1105-1118.

**Ma, Y., Liu, Z. H., Xi, B. D., He, X. S., Li, Q. L., Qi, Y. J., ... y Guo, Y., 2019.** Characteristics of groundwater pollution in a vegetable cultivation area of typical facility agriculture in a developed city. *Ecological Indicators*, 105: 709-716.

**Manahan, S. E., 2006.** Contaminación del agua. En S. E. Manahan, *Introducción a la química ambiental* (pág. 725). México, D.F.: Reverté Ediciones.

**Manahan, S. E., 2006.** El suelo y la producción de alimentos. En S. E. Manahan, *Introducción a la química ambiental* (pág. 725). México, D.F.: Reverté Ediciones.

**Mandal, B.K., y Suzuki, K.T., 2002.** Arsenic round the world: a review. *Talanta*. 58: 201-235.

**Marmolejo-Rodríguez, A.J., Morales-Blake, A.R., Gonzalez-Chavarín, I., Hernandez-Becerril, D., Alonso-Rodríguez, R., Rodríguez-Palacio, M.C., Sanchez-Gonzalez, A., y Magallanes-Ordoñez, V.R., 2017.** Trace elements from the Central Pacific Mexican Shelf: Geochemical associations and anthropogenic influences. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 198:461-470.

**Martin, J. M., y Meybeck, M., 1979.** Elemental mass-balance of material carried by major world rivers. *Marine Chemistry*, 7:173- 206.

**Mazumder, G., 2008.** Chronic arsenic toxicity and human health. *Indian Journal of Medical Research*, 128: 436- 447.

**McLauchlan, K., 2006.** The nature and longevity of agricultural impacts on soil carbon and nutrients: a review. *Ecosystems*, 9(8): 1364-1382.

**McLaughlin, M.J., y Singh, B.R., 1999.** Cadmium in soil and plants, a global perspective. En *Cadmium in soil and plants* (eds M.J. McLaughlin y B.R. Singh). Kluwer Academic Publishers, Países Bajos.

**Meza-Montenegro, M. M., Kopplin, M. J., Burgess, J. L., y Jay Gandolfi, A., 2008.** Urinary arsenic methylation profile in children exposed to low arsenic levels through drinking water. *Toxicological and Environmental Chemistry*, 90(5): 957-970.

**Moody, J.R., y Lindstrom, R.M., 1977.** Selection and cleaning of plastic containers for storage of trace elements samples. *Analysis Chemical*, 49: 2264-2267.

**Moore, W.S., 2010.** The Effect of Submarine Groundwater Discharge on the Ocean. *Annual Review of Marine Science*, 2:59–88.

**Müller, G., 1969.** Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River. *Journal of Geology*, 2(3):108–118.

**Nagajyoti, P. C., Lee, K. D., y Sreekanth, T. V. M., 2010.** Heavy metals, occurrence and toxicity for plants: a review. *Environmental chemistry letters*, 8(3): 199-216.

**Neff, J.M., 2002.** Bioaccumulation in marine organisms: effect of contaminants from oil well produced water. Elsevier.

**Nixon, S.W., 1995.** Coastal eutrophication: A definition, social causes, and future concerns. *Ophelia* 41: 199–220.

**NOM-001-SEMARNAT-1996 Norma Oficial Mexicana.** Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales. Diario oficial de la federación. Publicado el 6 de enero de 1997.

**NOM-021-RECNAT-2000 Norma Oficial Mexicana.** Que establece las especificaciones de fertilidad, salinidad y clasificación de suelos, estudio, muestreo y análisis. Diario oficial de la federación. Publicado el 31 de diciembre de 2002.

**NOM-127-SSA-1994. Norma Oficial Mexicana.** 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. Publicado el 18 de enero de 1996.

**NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004. Norma Oficial Mexicana.** 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. Diario oficial de la federación. Publicado el 13 de septiembre de 2016.

**Nouri, J. Mahvi, A.H., Jahed, G.R., y Babaei, A.A., 2008.** Regional distribution pattern of groundwater heavy metals resulting from agricultural activities. *Environmental Geology*, 5 (6): 1337-1343.

**NRCS, Natural Resources Conservation Service, 2009.** Soil quality indicators. Sitio: [https://www.nrcs.usda.gov/Internet/FSE\\_DOCUMENTS/nrcs143\\_019177.pdf](https://www.nrcs.usda.gov/Internet/FSE_DOCUMENTS/nrcs143_019177.pdf)

**NRCS, Natural Resources Conservation Service, 2011.** Assessing Water Quality for Human Consumption, Agriculture, and Aquatic Life Uses. Environment Technical Note No. MT-1 (Rev. 2). Recuperado el 30-10-19: [https://www.nrcs.usda.gov/Internet/FSE\\_DOCUMENTS/nrcs144p2\\_051302.pdf](https://www.nrcs.usda.gov/Internet/FSE_DOCUMENTS/nrcs144p2_051302.pdf)

**NRCS, Natural Resources Conservation Service, 2011.** Soil quality indicators. Sitio: [https://www.nrcs.usda.gov/wps/PA\\_NRCSCconsumption/download?cid=nrcs142p2\\_052474&ext=pdf](https://www.nrcs.usda.gov/wps/PA_NRCSCconsumption/download?cid=nrcs142p2_052474&ext=pdf)

**Ochoa-Izaguirre, M. J. y Soto-Jiménez, M. F., 2013.** Evaluation of nitrogen sources in the Urías lagoon system, Gulf of California, based on stable isotopes in macroalgae. *Ciencias Marinas*, 39(4): 413-430.

**OMS - Organización Mundial de la Salud, 2006.** Guidelines for Drinking Water Quality. In: Recommendations, third ed., vol. 1. WHO, Ginebra, Suiza.

**OMS - Organización Mundial de la Salud, 2017.** Guidelines for drinking-water quality: fourth edition incorporating the first addendum. Ginebra: World Health Organization.

**Pérez-Briceño, A., 2009.** Elaboración de un modelo hidrogeológico de la cuenca de San Juan de los Planes, B.C.S., mediante el uso de un sistema de información geográfica (SIG) y un modelo digital de elevación (MDE). Universidad Autónoma de Baja California Sur.

**Perdomo, C. H., Casanova, O. N., y Ciganda, V. S., 2001.** Contaminación de aguas subterráneas con nitratos y coliformes en el litoral sudoeste del Uruguay. *Agrociencia-Sitio en Reparación*, 5(1): 10-22.

**Plant, J.A., Kinniburgh D.G., Smedley, P.L., Fordyce, F.M., y Klinck B.A., 2003.** Arsenic and Selenium, pp. 17-66. En *Environmental Chemistry* (ed. Lollar, B.S.), *Treatise on Geochemistry* (eds. Holland, H.D. y Turekian, K.K.), Oxford: Elsevier-Pergamon.

**Posada Ayala, I. H., 2011.** Geoquímica ambiental del distrito minero San Antonio, sedimentos de los arroyos de la cuenca de San Juan de los Planes y plataforma continental de Bahía La Ventana, BCS, México. Tesis de Doctorado. Instituto Politécnico Nacional, Centro Interdisciplinario de Ciencias Marinas, 211 pp.

**Posada-Ayala, I.H., Murillo-Jiménez, J.M., Shumilin, E., Marmolejo-Rodríguez, A.J., y Nava-Sánchez, E.H., 2016.** Arsenic from gold mining in marine and stream sediments in Baja California Sur, Mexico. *Environmental Earth Sciences*, 75: 996.

**Povinec, P.P., Aggarwa, P.K., Aureli, A., Burnett, W.C., Kontar, E.A., Kulkarni, K.M., Moore, W.S., Rajar, R., Taniguchi, M., Comanducci, J.-F., Cusimano, G., Dulaiova, H., Gatto, L., Groening, M., Hauser, S., Levy-Palomo, I., Oregioni, B., Ozorovich, Y.R., Privitera, A.M.G., y Schiavo, M.A. 2006.** Characterisation of submarine groundwater discharge offshore south-eastern Sicily. *Journal of Environmental Radioactivity*, 89: 81-101.

**Prepas, E.E., y Charette, T., 2003.** Worldwide eutrophication of water bodies: causes, concerns and controls pp. 311-333. En *Environmental Geochemistry* (ed. B.S. Lollar) Vol. 9 *Treatise on Geochemistry* (eds. H.D.Holland y K.K. Turekian), Elsevier-Pergamon, Oxford.

**Prol-Ledesma, R.M., Canet, C., Torres-Vera, M.A., Forrest, M.J., y Armienta, M.A. 2004.** Vent fluid chemistry in Bahía Concepción coastal submarine hydrothermal system, Baja California Sur, Mexico. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 137: 311–328.

**Puy Alquiza M. De J. 1992.** Caracterización geológico-estructural del sistema de falla San Juan de Los Planes y su relación con las unidades litológicas adyacentes, B.C.S., México. Tesis de licenciatura. Universidad Autónoma de Baja California Sur, 112 pp.

**Ramírez, J.J. y Noreña, J.F., 2004.** Characterization of the sediment in a tropical shallow lake. *Caldasia*, 26(1): 173-184.

**Ramos, R., y Pajares, S., 2018.** Reviews and syntheses: Processes and functional genes involved in nitrogen cycling in marine environments. *Biogeosciences Discussions*, 1-50.

**Rao, N. S., y Prasad, P. R., 1997.** Phosphate pollution in the groundwater of lower Vamsadhara river basin, India. *Environmental Geology*, 31(1-2): 117-122.

**Rauret, G., Rubio, R., López-Sánchez, J.F., y Casassas, E., 1988.** Determination and speciation of copper and lead in sediments of a mediterranean river (River Tenes, Catalonia, Spain). *Water resources*, 22 (4); 449-455.

**Ravindra, K., y Mor, S. 2019.** Distribution and health risk assessment of arsenic and selected heavy metals in Groundwater of Chandigarh, India. *Environmental Pollution*, 250: 820-830.

**Reddy, D.V., Nagabhushanam, P., Madhav, T., Chandrakala, P., y Reddy, A.G.S., 2015.** Characterization of groundwater contaminant sources in the coastal sand dune aquifer, Prakasam district, A.P. India. *Environmental Earth Sciences*.

**Redfield, A.C., 1934.** On the proportion of organic derivatives in sea water and their relation to the composition of plankton. En James Johnstone Memorial Volume. Liverpool University Press, Liverpool.

**Redfield, A.C., 1958.** The biological control of chemical factors in the environment. *American Journal of Science*, 46:205-221.

**Reimann, C., y De Caritat, P., 2012.** Chemical elements in the environment: factsheets for the geochemist and environmental scientist. Springer Science & Business Media.

**Lahijanzadeh, A. R., Rouzbahani, M. M., Sabzalipour, S., y Nabavi, S. M. B., 2019.** Ecological risk of potentially toxic elements (PTEs) in sediments, seawater, wastewater, and benthic macroinvertebrates, Persian Gulf. *Marine pollution bulletin*, 145: 377-389.

**Rezaei, H., Zarei, A., Kamarehie, B., Jafari, A., Fakhri, Y., Bidarpoor, F., Amin Karami, M., Farhang, M., Ghaderpoori, M., Sadeghi, H. y Shalyari, N., 2019.** Levels, Distributions and Health Risk Assessment of Lead, Cadmium and Arsenic Found in Drinking Groundwater of Dehgolan's Villages, Iran. *Toxicology and Environmental Health Sciences*, 11(1): 54-62.

**Rocha, T. S., Sales, E. A., Beretta, M., y Oliveira, I. B., 2016.** Effects of dredging at Aratu port in All Saints Bay, Brazil: monitoring the metal content in water and sediments. *Environmental monitoring and assessment*, 188(7): 394.

**Santos, A., Alonso, E., Callejón, M., y Jiménez, J. C. 2002.** Distribution of zn, cd, pb and cu metals in groundwater of the guadamar river basin. *Water, Air, and Soil Pollution*, 134: 275–286.

**SEDESOL – Secretaría de Desarrollo Social, 2012.** Atlas de riesgos y peligros naturales del municipio de La Paz, BCS 2012. Gobierno Federal, México D.F. 271 pp.

**SEMARNAT- Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales, 2009.** Criterios de calidad del agua. En Compendio de estadísticas ambientales. Edición 2009. Recuperado el 10/10/2020. [https://apps1.semarnat.gob.mx:8443/dgeia/compendio\\_2009/compendio\\_2009/10.100.8.236\\_8080/ibi\\_apps/WFServleta0c5.html](https://apps1.semarnat.gob.mx:8443/dgeia/compendio_2009/compendio_2009/10.100.8.236_8080/ibi_apps/WFServleta0c5.html)

**SEMARNAT- Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales, 2012.** Suelo. En Informe de la situación del medio ambiente en México. Compendio de estadísticas ambientales, indicadores clave y de desempeño ambiental. Edición 2012. Recuperado el 05/05/2020.

[https://apps1.semarnat.gob.mx:8443/dgeia/informe\\_12/03\\_suelos/cap3\\_1.html](https://apps1.semarnat.gob.mx:8443/dgeia/informe_12/03_suelos/cap3_1.html)

**SEMARNAT- Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales, 2015.** Agua. En Informe de la situación del medio ambiente en México. Compendio de estadísticas ambientales, indicadores clave y de desempeño ambiental. Edición 2015. Recuperado el 18/05/2020.

**SGM – Servicio Geológico Mexicano, 1996.** Carta Geológico-Minera San Juan de Los Planes F12-B14.

**SGM - Servicio Geológico Mexicano, 1999.** Carta geoquímica por Cd, La Paz G12-10-11.

**SGM- Servicio Geológico Mexicano, 2002.** Carta geoquímica por arsénico, San José del Cabo F12-2-3-5-6.

**SGM- Servicio Geológico Mexicano, 2018.** Programa Minero del Estado de Baja California Sur. Recuperado el 18/03/2020.  
[http://www.sgm.gob.mx/pdfs/BAJA\\_CALIFORNIA\\_SUR.pdf](http://www.sgm.gob.mx/pdfs/BAJA_CALIFORNIA_SUR.pdf)

**Shumilin, E., Mirlean, N., Choumiline, K., & Ostrooumov, M., 2015.** Increasing arsenic mobility in the fine fraction of the dry stream sediments of the semi-arid San Antonio gold mining district (Baja California peninsula, Mexico). Environmental earth sciences, 73(8): 4689-4700.

**Shumilin, E., Páez-Osuna, F., Green-Ruiz, C. Sapozhnikov, D., Rodríguez-Meza, G.D., y Godínez-Orta, L., 2001.** Arsenic, Antimony, Selenium and other Trace Elements in Sediments of the La Paz Lagoon, Peninsula of Baja California, Mexico. Marine Pollution Bulletin, 42(3): 174-178.

**SIAP- Servicio de Información Agroalimentaria y Pesquera, 2020.** Estadística de la población agrícola de 2018. Recuperado el 25/06/2020.  
<http://infosiap.siap.gob.mx/gobmx/datosAbiertos.php>

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

**SMN – Servicio Meteorológico Nacional, 2019.** Información de estaciones climatológicas. Recuperado el 23/09/2018. <https://smn.conagua.gob.mx/es/climatologia/informacion-climatologica/informacion-estadistica-climatologica>

**Söderberg, T. U., Kleja, D. B., Åström, M., Jarsjö, J., Fröberg, M., Svensson, A., y Augustsson, A. 2019.** Metal solubility and transport at a contaminated landfill site—From the source zone into the groundwater. *Science of the Total Environment*, 668: 1064-1076.

**Steinmaus, C., Bates, M. N., Yuan, Y., Kalman, D., Atallah, R., Rey, O. A., 2006.** Arsenic methylation and bladder cancer risk in case–control studies in Argentina and the United States. *Journal Occupational Environmental Medicine*, 48(5): 478–488.

**Stewart, B. T., Bryan, K. R., Pilditch, C. A., y Santos, I. R., 2018.** Submarine groundwater discharge estimates using radium isotopes and related nutrient inputs into Tauranga Harbour (New Zealand). *Estuaries and coasts*, 41(2): 384-403.

**Strickland, J.D.H, y Parsons, T.R., 1972.** A practical handbook of seawater analysis. Fisheries research board of Canada, Ottawa, pp. 310.

**Surricchio, G., Pompilio, L., Novelli, A. A., Scamosci, E., Marinangeli, L., Tonucci, L., y Tangari, A. C., 2019.** Evaluation of heavy metals background in the Adriatic Sea sediments of Abruzzo region, Italy. *Science of The Total Environment*, 684: 445-457.

**Sze, P., 1993.** A Biology of the Algae. Wm. C. Brown Publishers.

**Thorburn, P. J., Biggs, J. S., Weier, K. L., & Keating, B. A., 2003.** Nitrate in groundwaters of intensive agricultural areas in coastal Northeastern Australia. *Agriculture, ecosystems & environment*, 94(1): 49-58.

**Tomlinson, D.L., Wilson, J.G., Harris, C.R., y Jeffrey, D.W., 1980.** Problems in the assessment of heavy-metal levels in estuaries and the formation of a pollution index. *Helgoländer Meeresunters*, 33: 566–575.

**Town, R. M., y Filella, M., 2002.** Size fractionation of trace metal species in freshwaters: implications for understanding their behaviour and fate. *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, 1(4): 277-297.

**Turner, D. R., 1981.** The equilibrium speciation of dissolved components in freshwater and seawater at 25°C and 1 atm. Pressure. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54:1093-1103.

**Uncles, R. J., Wood, R. G., Stephens, J. A., & Howland, R. J. M., 1999.** Estuarine nutrient fluxes to the Humber coastal zone, UK, during June 1995. *Marine Pollution Bulletin*, 37(3-7): 225-233.

**Urquidi-Gaume, M., Santos, I. R., & Lechuga-Deveze, C., 2016.** Submarine groundwater discharge as a source of dissolved nutrients to an arid coastal embayment (La Paz, Mexico). *Environmental earth sciences*, 75(2): 154.

**USEPA- United States Environmental Protection Agency, 1989a.** Risk assessment guidance for superfund. Human health evaluation manual, (part a) (Vol. 1). Washington, D.C.: Office of emergency and remedial response.

**USEPA- United States Environmental Protection Agency, 1989b.** Integrated risk information system (IRIS). Cadmium. Chemical Assessment Summary. Washington, D.C.

**USEPA- United States Environmental Protection Agency, 1991.** Integrated risk information system (IRIS). Arsenic, inorganic. Chemical Assessment Summary. Washington, D.C.

**USEPA- United States Environmental Protection Agency, 1992.** Guidelines for exposure assessment. Risk Assessment Forum, Washington, D.C.

**USEPA - United States Environmental Protection Agency, 2002.** Supplemental guidance for developing soil screening levels for superfund sites. Office of Solid Waste and Emergency Response, Washington, D.C. Recuperado el 03/11/2018. <https://semspub.epa.gov/work/HQ/175878.pdf>

**USEPA - United States Environmental Protection Agency, 2004.** Risk Assessment Guidance for Superfund. Volume I: Human Health Evaluation Manual (Part E, Supplemental Guidance for Dermal Risk Assessment) (Vol. 5). EPA/540/R/99. Recuperado el 10/09/19. <https://www.epa.gov/risk/risk-assessment-guidance-superfund-rags-part-e>

**USEPA - United States Environmental Protection Agency, 2019.** The risk assessment information system, en Chemical Toxicity Values. Recuperado el 20/10/2018. [https://rais.ornl.gov/cgi-bin/tools/TOX\\_search?select=chemtox](https://rais.ornl.gov/cgi-bin/tools/TOX_search?select=chemtox)

**Van de Graaf, A. A., Mulder, A., de Bruijn, P., Jetten, M. S., Robertson, L. A., y Kuenen, J. G., 1995.** Anaerobic oxidation of ammonium is a biologically mediated process. *Applied and Environmental Microbiology*, 61(4): 1246-1251.

**Verga, R. N., Tolosano, J. A., Cazzaniga, N. J., & Gil, D. G., 2020.** Assessment of seawater quality and bacteriological pollution of rocky shores in the central coast of San Jorge Gulf (Patagonia, Argentina). *Marine pollution bulletin*, 110749.

**Walkley, A., 1947.** A critical examination of a rapid method for determining organic carbon in soil. *Soil Science*, 63 (4); 251-264.

**Watts, R.J., y Teel, A.L., 2005.** Groundwater and air contamination: risk, toxicity, exposure assessment, policy and regulation. En *Environmental Geochemistry* (ed. B.S. Lollar) Vol. 9 *Treatise on Geochemistry* (eds. H.D. Holland y K.K.Turekian), Elsevier-Pergamon, Oxford.

**Wolfe, A.H., y Patz, J.A., 2002.** Reactive Nitrogen and Human Health: Acute and Long-term Implications. *AMBIO: A Journal of the Human Environment*, 31 (2): 120-125.

**Wu, J., Zhou, H., He, S., y Zhang, Y., 2019.** Comprehensive understanding of groundwater quality for domestic and agricultural purposes in terms of health risks in a coal mine area of the Ordos basin, north of the Chinese Loess Plateau. *Environmental Earth Sciences*, 78(15): 446.

**Young, M.B., Eagle Gonneea, M., Fong, D.A., Moore, W.S., Herrera-Silveira, J., y Paytan, A., 2008.** Characterizing sources of groundwater to a tropical coastal lagoon in a karstic area using radium isotopes and water chemistry. *Marine Chemistry*, 109: 377–394.

**Zhang, W. L., Tian, Z. X., Zhang, N., y Li, X. Q., 1996.** Nitrate pollution of groundwater in northern China. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 59(3): 223-231.

**Zhou, S., Kang, R., Ji, C., y Kaufmann, H., 2018.** Heavy metal distribution, contamination and analysis of sources - Intertidal zones of Sandu Bay, Ningde, China. *Marine Pollution Bulletin*, 135: 1138-1144.

**Ziegler-Rivera, F.R.A., 2014.** Ocurrencia natural del arsénico en el distrito minero San Antonio-El Triunfo, Baja California Sur. Tesis de Licenciatura. Universidad Nacional Autónoma de México Facultad de Ingeniería.

## 11. ANEXOS

### Anexo 1 Coordenadas geográficas del perímetro del acuífero Los Planes.

Vértices	Longitud Oeste			Latitud Norte		
	Grados	Minutos	Segundos	Grados	Minutos	Segundos
1	109	53	51.3	24	2	10.4
2	109	53	26.7	24	0	16.4
3	109	51	41	23	58	58
4	109	51	43.2	23	56	7.5
5	109	51	17.1	23	50	35.5
6	109	52	10.9	23	49	14.4
7	109	50	47.6	23	47	17
8	109	55	48.2	23	45	33.4
9	109	56	5.9	23	43	39.7
10	109	57	3.7	23	43	5.1
11	109	56	56.4	23	41	57.3
12	109	59	49.5	23	39	54.8
13	110	2	1.7	23	42	45.9
14	110	3	44	23	44	47.1
15	110	5	53.4	23	52	57.9
16	110	7	50.9	24	2	13.8
17	110	5	15.1	24	3	40.9
18	110	5	3.3	24	5	8
19	110	7	40.1	24	5	41.7
20	110	8	12.3	24	9	44.9
21*	110	6	4.6	24	13	0.2
1*	109	53	51.3	24	2	10.4

\*Del 21 al 1 por la línea de Bajamar a lo largo de la costa.

**Anexo 2** Factores utilizados en los cálculos de índices de riesgo a la salud.

Factor	Definición	Unidad	Valor	Referencia
IngR	Tasa de ingestión de sólidos	mg día <sup>-1</sup>	100	USEPA (2002)
IngR	Tasa de ingestión de líquidos	L día <sup>-1</sup>	2	USEPA (2004)
EF	Frecuencia de exposición	días año <sup>-1</sup>	225	USEPA (2002)
			219 (dérmico suelos y arroyos)	USEPA (2004)
			7 (en agua y sedimento marino)	Liu et al. (2018)
			365 (ingesta agua subterránea)	USEPA (2004)
			350 (dérmico agua subterránea)	USEPA (2004)
ED	Duración de exposición	años	9	USEPA (2004)
BW	Peso corporal	kg	71	
AT	Tiempo promedio	días	3,285 (no cancerígeno) 27,375 (cancerígeno)	USEPA (1992)
InhR	Tasa de inhalación	m <sup>3</sup> día <sup>-1</sup>	20	USEPA (2002)
PEF	Factor de emisión de partículas	m <sup>3</sup> kg <sup>-1</sup>	1.36 x 10 <sup>9</sup>	USEPA (2002)
SA	Área superficial de piel expuesta	cm <sup>2</sup>	3,300	USEPA (2004)
AF	Factor de adherencia en la piel	mg cm <sup>-2</sup>	0.02	USEPA (2004)
ABS	Factor de absorción dérmica	Adimensional	As= 0.03 Cd= 0.001	USEPA (2004)
RfD <sub>ing</sub>	Dosis de referencia por ingesta	mg kg <sup>-1</sup> día <sup>-1</sup>	As= 0.0003 Cd= 0.0005	USEPA (1991) USEPA (1989)

RfD <sub>inh</sub>	Dosis de referencia por inhalación	mg kg <sup>-1</sup> día <sup>-1</sup>	As= 1.5 x 10 <sup>-5</sup> Cd= 1 x 10 <sup>-5</sup>	USEPA (2019) USEPA (2019)
RfD <sub>derm</sub>	Dosis de referencia por contacto	mg kg <sup>-1</sup> día <sup>-1</sup>	As= 0.000123 Cd= 0.00001	
Sf <sub>ing</sub>	Factor de pendiente por ingesta	mg kg <sup>-1</sup> día <sup>-1</sup>	As= 1.5 Cd= 0.38	USEPA (1991) Bodrud-Doza et al. (2019)
Sf <sub>inh</sub>	Factor de pendiente por inhalación	mg kg <sup>-1</sup> día <sup>-1</sup>	As=15.1 Cd= 6.3	
Sf <sub>derm</sub>	Factor de pendiente por contacto	mg kg <sup>-1</sup> día <sup>-1</sup>	As= 1.5 Cd= 0.38	USEPA (1991) Bodrud-Doza et al. (2019)
CR	Tasa de contacto	L h <sup>-1</sup>	0.05	
ET <sub>D</sub>	Tiempo de exposición por evento	h evento <sup>-1</sup>	2.6 0.25	Liu et al. (2018) Liu et al. (2018)
CF	Factor de conversión volumétrico/ agua	1 L / 10 <sup>3</sup> cm <sup>3</sup>		
SA <sub>D</sub>	Superficie de piel disponible para contacto	cm <sup>2</sup>	18,000 (suelo y arroyos) 3,300 (aguas)	USEPA (2004) USEPA (2004)
Kp	Coefficiente de permeabilidad dérmica	cm h <sup>-1</sup>	As= 0.001 Cd= 0.001	

---

**Anexo 3** Concentración total de elementos en muestras de sedimentos de arroyos del valle de San Juan de Los Planes, B.C.S.

<b>Siito</b>	<b>Muestra</b>	<b>As</b> <b>mg/kg</b>	<b>Cd</b>	<b>Fe</b> <b>%</b>
Arroyo 1	SA1	7.19	0.11	2.7
Arroyo 2	SA2	4.42	0.02	2.3
Arroyo 3	SA3	74.19	0.20	2.8
Arroyo 4	SA4	31.51	0.09	1.1
Arroyo 5	SA5	3.38	0.03	1.5
Arroyo 6	SA6	2.49	0.05	1.4
Arroyo 7	SA7	2.41	0.04	1.6
Arroyo 8	SA8	6.62	0.08	2
Arroyo 9	SA9	10.63	0.02	2.6
	Mínimo	2.41	0.02	1.10
	Máximo	74.19	0.20	2.80
	Promedio	15.87	0.07	2.00

**Anexo 4** Concentración total de elementos en muestras de suelos del valle de San Juan de Los Planes, B.C.S.

Sitio	Muestra	As	Cd	Fe
		mg/kg		%
La Yuquita	SV1	118.53	0.73	2.55
La Noria	SV2	1.19	0.20	1.13
San Rafael	SV3	38.85	2.22	2.16
Pozo 1	SV4	138.00	0.41	2.51
San Ignacio	SV5	2.66	0.18	1.70
El Bajío	SV6	52.75	0.65	2.86
Las 400	SV7	56.85	0.25	2.19
La Fortuna	SV8	21.65	0.30	2.66
Rancho El fundador	SV9	9.71	0.29	2.58
Geraldo Geraldo	SV10	68.73	0.32	2.37
El Milagro	SV11	1,126.0	0.77	2.63
Pozo 41 CNA	SV12	9.93	0.21	2.09
Don Alejandro	SV13	104.68	0.38	2.43
El Porvenir	SV14	4.16	0.39	0.32
Técnica 8	SV15	224.19	2.16	3.49
Las 3 palmas	SV16	41.96	0.25	1.88
El Carmen	SV17	47.09	0.49	2.71
El Gordo	SV18	11.26	0.24	2.25
La Pimientilla	SV19	18.60	0.23	2.42
El Mezquital	SV20	3.04	0.20	2.00
El Pino	SV21	171.35	0.55	3.46
San Vicente	SV22	13.10	0.24	2.69
La Alambrada	SV23	8.04	0.20	0.90
Agua amarga	SV24	0.95	0.92	2.16
San Pedro México	SV25	12.62	0.23	1.81
Sergas de Sta. María	SV26	7.43	0.26	1.82
	Mínimo	0.95	0.18	0.32
	Máximo	1,126.0	2.22	3.49
	Promedio	88.97	0.51	2.22

**Anexo 5** Tablas de parámetros fisicoquímicos de aguas subterráneas en el valle de San Juan de Los Planes, B.C.S. para diferentes épocas climáticas.

Anexo 5.1 Temporada secas (Abril de 2016).

Estación	Clave	pH	Temperatura (°C)	Conductividad (mS/cm)	Salinidad (‰)	Turbidez (NTU)	SDT (g/L)	Densidad (σt)
La Yuquita	V1	8.9	30.16	0.534	0.3	3.08	0.342	0
La Noria	V2	7.93	32.47	3.8	2	1.42	2.43	0
San Rafael	V3	8.54	29.63	0.556	0.3	3.91	0.356	0
Pozo 1	V4	8.4	31.87	2.53	1.3	0.49	1.62	0
San Ignacio	V5	7.75	33.28	2.9	1.5	2.39	1.86	0
El Bajío	V6	8.38	37.75	1.16	0.6	3.34	7.41	0
Las 400	V7	8.5	35.03	0.943	0.5	13.8	0.604	0
La Fortuna	V8	8.17	31.29	0.926	0.5	62.4	0.596	0
Rancho Fundador	V9	7.94	32.59	2.12	1.1	0.14	1.36	0
Geraldo Geraldo	V10	8.57	38.45	0.764	0.4	6.29	0.489	0
El Milagro	V11	8.16	28.92	1.54	0.8	0.64	0.984	0
Pozo 41 CNA	V12	7.68	31.94	4.9	2.6	1.2	3.13	0
San Alejandro	V13	7.76	29.75	9.61	5.4	13.4	6.05	0
El Porvenir	V14	7.7	35.11	5.74	3.1	1.5	3.61	0
Técnica 8	V15	7.9	29.83	4.81	2.6	1.78	3.08	0
Las 3 palmas	V16	8.43	31.08	0.739	0.4	2.33	0.473	0
El Carmen	V17	7.94	30.45	4.74	2.5	0	3.03	0
El Gordo	V18	7.78	32.67	1.15	0.6	606	0.735	0
La Pimientilla	V19	8.29	29.35	0.802	0.4	2.37	0.513	0
El Mezcalito	V20	8.25	33.78	1.2	0.6	2.29	0.77	0
El Pino	V21	8.17	27.99	3.08	1.6	0.27	1.97	0
San Vicente	V22	8.65	32.32	1.02	0.5	2.42	0.653	0
La Alambrada	V23	8.2	42.65	1.52	0.7	1.95	0.973	0
Agua Amarga	V24	7.14	31.19	17.6	10.4	8.2	10.9	3.2

Anexo 5.2 Temporada de lluvias cálidas (Octubre de 2016).

Estación	Clave	Temperatura (°C)	Conductividad (ms/cm)	Salinidad (ppt)	Turbidez (NTU)	SDT (g/L)	Densidad ( $\sigma$ )
La Yuquita	V1	30.51	0.473	0.2	0	0.308	0
La Noria	V2	33.12	4.62	2.5	7.89	2.96	0
San Rafael	V3	30.3	0.698	0.3	5	0.447	1
Pozo 1	V4	31.54	2.49	1.3	0	1.59	0
San Ignacio	V5	34.61	2.89	1.5	9.19	1.85	0
El Bajío	V6	38.63	1.18	0.6	2.6	0.754	0
Las 400	V7	35.14	1.2	0.6	0	0.766	0
La Fortuna	V8	32.7	0.903	0.4	0	0.578	0
Rancho Fundador	V9	32.33	1.55	0.8	4.41	0.991	0
Geraldo Geraldo	V10	36.78	0.819	0.4	0	0.524	0
El Milagro	V11	29.24	1.61	0.8	0.69	1.03	0
Pozo 41 CNA	V12	31.64	4.57	2.4	1.77	2.92	0
Don Alejandro	V13	30.62	8.9	4.9	11.7	5.6	0
El Porvenir	V14	34.43	5.9	3.2	0	3.72	0
Técnica 8	V15	31.75	5.74	3.1	6.93	3.61	0
Las 3 palmas	V16	30.71	0.763	0.4	0	0.488	0
El Carmen	V17	30.77	4.29	2.3	0	2.75	0
El Gordo	V18	32.09	1.15	0.6	17.5	0.738	0
La Pimientilla	V19	30.72	0.715	0.3	0	0.458	0
El Mezcalito	V20	34.59	1.23	0.6	1.46	0.789	0
El Pino	V21	30.18	2.78	1.4	0.88	1.78	0
San Vicente	V22	32.83	1.31	0.7	0	0.841	0
La Alambrada	V23	44.2	1.46	0.7	0	0.932	0
Agua Amarga	V24	31.33	18.8	11.1	0.13	11.7	3.7
San Pedro México	V25	30.47	7.58	4.2	nd	4.77	0
Sergas de Sta. Ma.	V26	31.25	5.66	3.1	3.36	3.57	0

nd: no disponible

Anexo 5.3 Temporada lluvias frías (Febrero de 2017).

Estación	Clave	pH	Temperatura (°C)	Conductividad (ms/cm)	Salinidad (ppt)	Turbidez (NTU)	SDT (g/L)	Densidad ( $\sigma_t$ )
La Yuquita	V1	8.08	28.5	0.48	0.2	0	0.248	0
La Noria	V2	7.43	31	3.16	1.4	0	1.73	0
San Rafael	V3	7.94	27.5	0.63	0.2	0	0.332	0
Pozo 1	V4	7.80	28.5	2.5	1.0	0	1.22	0
San Ignacio	V5	7.58	32	3.02	1.3	0	1.59	0
El Bajío	V6	7.91	38.2	1.22	0.5	0	0.67	0
Las 400	V7	7.80	34.2	1.23	0.5	0	0.642	0
La Fortuna	V8	7.75	31.5	0.93	0.4	0	0.477	0
Rancho Fundador	V9	7.29	31.3	1.92	0.8	0	1.01	0
Geraldo Geraldo	V10	7.80	38.2	0.78	0.394	0	0.3	0
El Milagro	V11	7.54	26.3	1.64	0.7	0	0.863	0
Pozo 41 CNA	V12	7.24	29.7	5.03	2.1	0	2.6	0
Don Alejandro	V13	6.96	27.3	10.06	5	0	5.63	0
El Porvenir	V14	7.31	33.9	4.75	2.1	0	2.57	0
Técnica 8	V15	7.50	28.1	5.15	2.2	0	2.71	0
Las 3 palmas	V16	7.8	27.7	0.77	0.3	0	0.406	0
El Carmen	V17	7.35	28	5.61	2.5	0	3.02	0
El Gordo	V18	7.43	31	1.18	0.5	0	0.609	0
La Pimientilla	V19	7.89	28.3	0.83	0.4	0	0.473	0
El Mezquital	V20	7.75	34.1	0.90	0.04	0	0.502	0
El Pino	V21	7.46	27.9	2.91	1.3	0	1.58	0
San Vicente	V22	7.97	31.7	10.5	0.4	0	0.554	0
La Alambrada	V23	7.99	38	1.31	0.5	0	0.718	0
Agua Amarga	V24	6.94	nd	16.45	9	0.53	9.61	1.33
San Pedro México	V25	7.64	26.5	7.11	3.1	0	3.6	0
Sergas de Sta. Ma.	V26	7.21	29	5.01	2.5	0	2.98	0

**Anexo 6** Concentración de elementos en muestras de agua subterránea del valle de San Juan de Los Planes, B.C.S. para diferentes épocas climáticas.

Anexo 6.1 Concentración disuelta.

Sitio	Muestra	As	Cd	As	Cd	As	Cd
		Secas ( $\mu\text{g/L}$ )		Lluvias cálidas ( $\mu\text{g/L}$ )		Lluvias frías ( $\mu\text{g/L}$ )	
La Yuquita	V1	58.21	0.002	70.30	0.047	76.61	0.013
La Noria	V2	18.09	0.002	8.78	0.039	24.87	0.009
San Rafael	V3	23.82	0.002	29.04	0.046	14.81	0.038
Pozo 1	V4	97.51	0.002	78.76	0.064	35.58	0.004
San Ignacio	V5	49.80	0.002	86.69	0.061	54.00	0.013
El Bajío	V6	57.35	0.002	56.52	0.057	60.28	0.017
Las 400	V7	58.77	0.002	63.61	0.052	34.34	0.009
La Fortuna	V8	10.91	0.002	3.10	0.068	1.86	0.018
Rancho Fundador	V9	6.07	0.002	4.44	0.069	0.88	0.017
Geraldo	V10	110.51	0.002	58.21	0.039	75.24	0.040
El Milagro	V11	18.79	0.088	14.57	0.045	8.59	0.002
Pozo 41 CNA	V12	10.25	0.118	1.27	0.050	0.94	0.010
San Alejandro	V13	133.15	0.149	231.18	0.078	199.73	0.014
El Porvenir	V14	126.34	0.160	134.96	0.077	55.39	0.009
Técnica 8	V15	24.26	0.161	1.18	0.048	0.88	0.010
Las 3 palmas	V16	38.80	0.181	43.14	0.052	27.21	0.014
El Carmen	V17	12.18	0.193	29.07	0.041	12.31	0.002
El Gordo	V18	12.79	0.209	1.96	0.045	1.78	0.012
La Pimientilla	V19	10.34	0.228	11.32	0.041	8.04	0.001
El Mezcalito	V20	221.28	0.259	170.82	0.062	109.87	0.019
El Pino	V21	17.33	0.273	18.56	0.048	11.17	0.002
San Vicente	V22	3.76	0.295	2.81	0.055	2.03	0.007
La Alambrada	V23	296.51	0.305	491.76	0.046	272.06	0.001
Agua Amarga	V24	13.86	0.449	2.22	0.296	2.48	0.103
San Pedro México	V25	nd	nd	1.79	0.095	1.99	0.026
Sergas de Sta. María	V26	nd	nd	0.49	0.125	0.96	0.027

Anexo 6.2 Concentración total.

Sitio	Muestra	As	Cd	As	Cd	As	Cd
		Secas (µg/L)		Lluvias cálidas (µg/L)		Lluvias frías (µg/L)	
La Yuquita	V1	124.67	6.11	203.14	5.93	208.11	2.54
La Noria	V2	92.62	4.93	nd	5.33	nd	nd
San Rafael	V3	281.69	16.47	203.58	1.45	86.99	1.79
Pozo 1	V4	252.49	4.83	431.29	2.25	552.46	8.00
San Ignacio	V5	121.23	3.36	nd	nd	272.09	7.67
El Bajío	V6	149.12	5.12	162.19	6.63	224.41	3.61
Las 400	V7	232.64	6.15	139.84	3.18	519.76	23.30
La Fortuna	V8	286.45	16.20	213.97	8.25	69.87	2.48
Rancho Fundador	V9	98.35	4.11	148.26	7.08	154.50	9.68
Geraldo	V10	340.15	13.37	nd	nd	nd	nd
El Milagro	V11	40.04	1.51	245.25	3.37	133.74	3.39
Pozo 41 CNA	V12	83.04	4.31	110.45	4.05	89.28	3.94
San Alejandro	V13	560.62	5.42	nd	3.63	855.38	4.67
El Porvenir	V14	278.97	2.86	537.38	2.76	173.77	0.10
Técnica 8	V15	101.87	10.38	172.64	5.21	109.49	2.87
Las 3 palmas	V16	nd	nd	nd	nd	197.70	5.99
El Carmen	V17	70.52	2.50	136.06	6.45	96.43	2.44
El Gordo	V18	18.99	0.30	81.19	nd	60.78	1.25
La Pimientilla	V19	101.78	3.86	113.81	3.05	89.94	1.69
El Mezcalito	V20	466.12	12.77	402.27	3.41	323.06	3.06
El Pino	V21	86.86	2.41	nd	1.00	113.79	2.94
San Vicente	V22	202.74	12.80	119.82	1.96	129.87	3.55
La Alambrada	V23	682.62	6.75	969.13	4.11	789.13	6.14
Agua Amarga	V24	47.51	3.43	41.12	3.36	68.61	2.12
San Pedro	V25	nd	nd	nd	nd	71.50	2.36
México	V26	nd	nd	84.20	7.44	72.77	4.15
Sergas de Sta. María							

**Anexo 7** Información obtenida por la Comisión Nacional del Agua (2003), sobre la red de pozos en la cuenca de San Juan de los Planes.

Nombres	Coordenadas		Temp. (°C)	pH	Eh (V)	C. E. μS/cm	S.T.D.
	Lat N	Long O					
La Ventana	24° 1' 59.0"	109° 59' 34.1"	32.3	7.1	NR	3600	2340
Ejido El Sargento	24° 1' 1"	109° 59' 48.9"	32.6	7.2	NR	3260	2119
Rancho San Ignacio	23° 59' 38.1"	109° 58' 32.6"	33.4	7.1	NR	3230	2100
Ejido Juan Domínguez Cota	23° 59' 15.6"	109° 57' 47.6"	30.2	7.1	0.3	1620	1053
Pozo 104R - Juan Domínguez Cota	23° 58' 36.3"	109° 57' 52.8"	30.5	7.9	0.3	1345	874
Pozo 123R-San Juan de los Planes	23° 58' 4.4"	109° 57' 51"	31.1	8.2	0.3	465	302
Rancho El Milagro	23° 58' 0.1"	109° 56' 47.9"	29.1	7.4	NR	1421	924
Pozo 64-San Juan de los Planes	23° 57' 54.8"	109° 55' 54.1"	30.2	7.5	0.3	3520	2288
Rancho El Mezquital	23° 57' 51.2"	109° 55' 32.8"	29.6	7.1	0.4	4540	2951
Rancho El Bajío	23° 57' 13.6"	109° 59' 3.7"	38.6	7.7	NR	874	568
San Vicente de los Planes	23° 57' 7.4"	109° 55' 5"	32.6	8.0	0.3	954	620
Rancho San Angel	23° 57' 4.2"	109° 52' 55.4"	34.5	8.2	0.3	1718	1117
Rancho Elpidia Polanco Olguin	23° 57' 1.7"	109° 55' 50"	30.2	7.3	0.4	1275	829
3 Palmas	23° 56' 51.8"	109° 56' 44.8"	29.4	7.8	0.3	1179	766
Rancho La Fortuna	23° 56' 39.6"	109° 54' 22.5"	32.2	7.5	0.4	929	604
Rancho el Pirul	23° 56' 39.1"	109° 59' 5.1"	31.6	7.2	NR	2350	1528
San Marcos-La Yuquita	23° 56' 37.0"	109° 57' 39.2"	30	7.9	0.3	489	318
Rancho Rodolfo Cota Araujo	23° 55' 56.2"	109° 54' 54"	32.2	7.5	0.4	968	629
San Fernando	23° 55' 40.3"	109° 53' 40.2"	31.1	6.9	0.3	2100	1365
Rancho El Retiro	23° 55' 38.5"	109° 58' 25.8"	30.7	7.6	0.3	567	369
Rancho San Luis	23° 55' 33.8"	109° 55' 34.7"	32.6	7.7	0.4	517	336
San Martín	23° 55' 20.2"	109° 54' 4.8"	31.9	7.3	0.4	1634	1062
Rancho La Pimientilla	23° 55' 20.3"	109° 56' 40.5"	30.3	7.4	0.3	893	580
El Huatamote	23° 51' 13.4"	110° 2' 55.8"	28.1	6.9	0.4	2280	1482
Rancho Texcalama	23° 51' 5.5"	110° 2' 19.1"	28.8	7.3	0.3	1901	1236
San Antonio, Tiro San José	23° 48' 4.9"	110° 3' 52.4"	30.8	7.0	0.1	1277	830

**Anexo 8** Coeficientes de partición para las concentraciones de As y Cd en agua subterráneas del valle de SJP.

Muestra	Sitio	Kd As	Kd Cd	Kd As	Kd Cd	Kd As	Kd Cd
		Secas		Lluvias-cálida		Lluvias-fría	
La Yuquita	V1	1.14	4073.47	1.89	125.17	1.72	189.85
La Noria	V2	4.12	3283.30	nd	135.73	nd	nd
San Rafael	V3	10.83	10977.66	6.01	30.60	4.87	46.28
Pozo 1	V4	1.59	3218.08	4.48	33.87	14.53	1862.05
San Ignacio	V5	1.43	2237.40	nd	nd	nd	nd
El Bajío	V6	1.60	3411.18	1.87	114.95	2.72	206.11
Las 400	V7	2.96	4096.24	1.20	60.00	14.14	2596.28
La Fortuna	V8	25.25	10796.54	68.08	119.67	36.55	140.62
Rancho El fundador	V9	15.19	2740.31	32.42	101.85	175.10	555.44
Geraldo Geraldo	V10	2.08	8911.41	nd	nd	nd	nd
El Milagro	V11	1.13	16.22	15.84	74.54	14.57	2255.96
Pozo 41 CNA	V12	7.10	35.63	85.79	79.76	94.11	408.58
Don Alejandro	V13	3.21	35.42	nd	45.54	3.28	333.20
El Porvenir	V14	1.21	16.87	2.98	34.64	2.14	9.99
Técnica 8	V15	3.20	63.68	145.91	107.22	122.88	284.30
Las 3 palmas	V16	nd	nd	nd	nd	6.27	nd
El Carmen	V17	4.79	11.93	3.68	156.69	6.83	1623.73
El Gordo	V18	0.48	0.43	40.41	nd	33.21	103.49
La Pimientilla	V19	8.84	15.96	9.05	73.26	10.19	1375.17
El Mezquital	V20	1.11	48.25	1.35	54.31	1.94	158.72
El Pino	V21	4.01	7.83	nd	19.95	9.19	1286.20
San Vicente	V22	52.91	42.35	41.67	34.30	62.99	502.73
La Alambrada	V23	1.30	21.13	0.97	88.78	1.90	6283.34
Agua amarga	V24	2.43	6.64	17.53	10.34	26.72	19.53
San Pedro México	V25	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Sergas de Sta. María	V26	nd	nd	170.14	58.41	75.01	154.31

**Anexo 9** Concentraciones (mg/L) de iones mayoritarios y sus balances iónicos (BI en %) en las aguas subterráneas del valle de SJP, durante las tres temporadas.

Temporada	Claves	Iones mayoritarios								BI
		Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	
Secas	V3	23.2	6.1	63.0	0.1	112.0	<ld	74.8	8.3	4.4
	V5	38.2	29.9	274.0	501.7	480.0	270.2	692.3	<ld	-6.3
	V6	175.5	33.5	108.6	39.4	240.0	211.7	157.9	27.8	14.1
	V7	118.5	23.5	174.8	38.2	112.0	347.6	425.7	<ld	-12.4
	V10	104.0	5.6	49.1	38.1	112.0	76.8	121.7	<ld	12.1
	V11	129.0	54.7	189.3	0.0	240.0	73.8	372.8	<ld	9.0
	V13	1821.6	521.2	210.6	822.8	750.0	518.9	3392.0	<ld	16.0
	V15	332.3	113.1	289.8	48.1	240.0	211.7	869.9	<ld	9.4
	V16	23.9	7.8	24.2	8.5	112.0	19.4	48.2	<ld	-7.5
	V17	<ld	133.5	215.8	1066.2	240.0	39.9	1201.6	<ld	10.4
	V18	56.3	22.0	154.0	<ld	240.0	161.3	145.5	<ld	-0.4
	V19	54.4	21.8	59.6	11.4	86.0	2.6	108.3	<ld	28.7
	V20	48.1	12.7	207.8	0.0	112.0	70.8	202.7	<ld	16.0
	V21	35.9	30.4	255.3	351.1	240.0	42.3	746.5	<ld	-3.0
	V22	46.1	25.8	146.4	0.9	112.0	62.9	267.5	<ld	0.6
	V23	12.2	1.1	106.2	277.0	112.0	105.8	283.4	<ld	1.5
V24	917.3	891.3	837.6	409.4	112.0	<ld	5539.8	<ld	2.6	
Lluvias cálidas	V3	18.7	4.1	62.9	101.4	112.0	44.0	96.6	<ld	9.3
	V5	72.8	36.9	274.9	495.8	480.0	271.3	697.0	<ld	-2.9
	V8	28.7	4.8	98.3	15.3	112.0	126.1	116.9	<ld	-8.9
	V11	133.2	54.4	189.6	<ld	240.0	69.8	336.8	<ld	13.0
	V12	50.1	28.4	162.0	0.8	112.0	63.3	269.9	<ld	5.0
	V13	166.3	39.6	679.7	1904.1	1120.0	287.2	3214.7	<ld	-13.4
	V14	144.9	17.3	666.1	803.3	400.0	261.6	1841.4	<ld	-4.7
	V16	50.9	12.6	123.1	28.2	112.0	193.8	117.0	<ld	2.5
	V17	0.0	137.9	213.9	1037.0	240.0	39.1	1183.4	<ld	10.6
	V18	82.9	18.2	135.7	<Ld	240.0	155.9	114.8	<ld	4.9
	V19	61.4	<ld	103.9	<ld	112.0	46.1	108.2	<ld	11.7
	V20	57.3	19.2	207.1	0.0	112.0	88.2	205.0	<ld	17.4
	V21	57.3	29.0	284.1	350.2	240.0	42.3	849.0	<ld	-4.0
	V22	147.3	45.5	453.1	260.8	860.0	417.9	968.9	<ld	-14.5
V24	257.4	449.3	1244.9	17.9	840.0	1047.1	2692.4	<ld	-3.3	
V25	85.2	111.0	557.0	1153.1	480.0	412.0	2096.5	<ld	-5.9	
V26	89.6	47.6	665.0	30.1	280.0	303.7	664.4	<ld	12.4	

Lluvias frías	V3	20.6	4.5	62.9	103.0	112.0	44.8	96.9	<ld	10.3
	V4	160.0	56.6	442.5	1.9	240.0	84.4	686.0	<ld	12.1
	V5	69.9	36.2	274.4	498.7	480.0	267.5	689.9	<ld	-2.7
	V6	104.0	13.4	49.0	15.9	240.0	93.8	281.7	<ld	-22.1
	V7	104.0	23.4	182.4	35.8	240.0	199.6	434.2	<ld	-12.1
	V8	28.3	8.6	90.9	13.9	112.0	124.1	114.8	6.4	10.4
	V10	104.0	10.3	49.1	37.0	122.0	69.5	121.7	<ld	14.0
	V11	98.8	39.3	189.5	<ld	150.0	69.3	344.5	<ld	9.3
	V12	42.7	20.9	128.1	0.7	112.0	45.2	200.2	<ld	5.7
	V13	166.3	24.8	707.0	1968.8	1170.0	273.6	3067.2	<ld	-9.8
	V14	149.2	14.4	670.5	813.7	400.0	260.8	1600.8	<ld	1.3
	V15	104.0	45.2	49.0	19.3	240.0	211.7	869.9	<ld	-48.1
	V17	<ld	171.0	213.9	1290.6	240.0	41.3	1670.8	<ld	4.1
	V19	36.8	58.5	59.4	206.6	112.0	373.7	211.3	<ld	-3.5
	V20	56.8	19.2	206.9	0.0	112.0	85.9	203.7	<ld	17.7
	V21	66.6	32.7	262.9	351.1	240.0	42.3	849.0	<ld	-4.2
	V22	143.5	42.4	428.5	294.2	860.0	431.7	978.4	<ld	-15.9
	V23	104.0	1.0	49.0	538.5	112.0	211.7	566.9	<ld	-2.4
	V24	313.1	521.5	1216.3	20.1	840.0	1076.4	2654.3	<ld	0.4
	V25	84.7	110.9	552.8	1078.1	480.0	589.1	2118.4	<ld	-10.3
	V26	87.5	47.6	658.4	34.5	280.0	281.7	614.2	<ld	15.3

**Anexo 10** Concentraciones de N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (mg/L) disuelto en muestras de agua subterránea para las diferentes temporadas de muestreo.

Sitio	Clave	N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg/L)		
		Seca	Lluvia- cálida	Lluvia-fría
La Yuquita	V1	0.008	0.005	0.009
La Noria	V2	0.008	3.276	0.010
San Rafael	V3	0.010	0.908	0.118
Pozo 1	V4	0.016	0.008	0.006
San Ignacio	V5	0.008	0.008	0.010
El Bajío	V6	0.007	0.005	1.303
Las 400	V7	0.013	0.006	0.008
La Fortuna	V8	0.010	0.006	0.006
Rancho Fundador	V9	0.020	0.006	1.434
Geraldo Geraldo	V10	0.008	1.171	0.003
El Milagro	V11	0.011	0.005	0.008
Pozo 41 CNA	V12	0.013	0.009	1.566
San Alejandro	V13	0.014	30.513	0.017
El Porvenir	V14	0.007	2.224	0.009
Técnica 8	V15	0.018	0.005	0.008
Las 3 palmas	V16	0.008	0.005	0.005
El Carmen	V17	0.003	0.005	0.006
El Gordo	V18	0.010	0.005	0.005
La Pimientilla	V19	0.010	0.011	<ld
El Mezcalito	V20	0.008	1.829	0.009
El Pino	V21	0.011	0.010	0.007
San Vicente	V22	0.012	0.009	0.010
La Alambrada	V23	0.007	0.382	nd
Agua Amarga	V24	0.018	0.005	0.005
San Pedro México	V25	nd	0.009	<ld
Sergas de Sta. Ma.	V26	nd	<ld	nd

<ld: debajo del límite de detección. Nd: dato no disponible

**Anexo 11** Concentraciones de N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup> (mg/l) disuelto en muestras de agua subterránea para las diferentes temporadas de muestreo.

Sitio	Clave	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>		
		Seca	Lluvia- cálida	Lluvia-fría
La Yuquita	V1	1.9E-03	<ld	<ld
La Noria	V2	2.0E-04	5.8E-03	<ld
San Rafael	V3	3.7E-04	<ld	<ld
Pozo 1	V4	7.1E-04	<ld	1.7E-03
San Ignacio	V5	1.2E-03	<ld	5.4E-04
El Bajío	V6	2.0E-04	3.4E-05	<ld
Las 400	V7	3.7E-04	<ld	<ld
La Fortuna	V8	7.1E-04	1.4E-03	<ld
Rancho Fundador	V9	2.0E-04	<ld	8.8E-04
Geraldo Geraldo	V10	2.0E-04	<ld	<ld
El Milagro	V11	5.4E-04	<ld	<ld
Pozo 41 CNA	V12	7.1E-04	5.4E-04	4.6E-03
San Alejandro	V13	4.6E-03	8.6E-03	7.1E-04
El Porvenir	V14	1.0E-03	3.1E-02	5.6E-02
Técnica 8	V15	3.4E-05	3.4E-05	<ld
Las 3 palmas	V16	3.7E-04	<ld	<ld
El Carmen	V17	1.5E-03	1.0E-03	3.7E-04
El Gordo	V18	1.0E-03	<ld	8.8E-04
La Pimientilla	V19	2.2E-03	<ld	3.7E-04
El Mezcalito	V20	3.4E-05	3.4E-05	1.7E-03
El Pino	V21	2.0E-04	<ld	3.7E-04
San Vicente	V22	1.0E-03	3.7E-04	3.4E-05
La Alambrada	V23	3.9E-03	1.4E-02	4.4E-03
Agua Amarga	V24	7.1E-04	<ld	1.9E-03
San Pedro México	V25	nd	3.6E-03	3.7E-04
Sergas de Sta. Ma.	V26	nd	3.1E-03	3.2E-03

<ld: debajo del límite de detección. Nd: dato no disponible

**Anexo 12** Concentraciones de N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (mg/l) disuelto en muestras de agua subterránea para las diferentes temporadas de muestreo.

Sitio	Clave	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		
		Seca	Lluvia- cálida	Lluvia-fría
La Yuquita	V1	0.917	1.757	3.462
La Noria	V2	2.499	nd	4.125
San Rafael	V3	0.023	nd	nd
Pozo 1	V4	5.593	1.027	1.749
San Ignacio	V5	0.927	6.031	7.785
El Bajío	V6	0.936	0.853	nd
Las 400	V7	0.485	1.210	1.288
La Fortuna	V8	53.640	11.780	7.500
Rancho Fundador	V9	0.102	11.150	nd
Geraldo Geraldo	V10	0.405	nd	1.899
El Milagro	V11	0.073	8.870	14.240
Pozo 41 CNA	V12	8.035	42.440	nd
San Alejandro	V13	0.315	nd	3.875
El Porvenir	V14	5.972	nd	3.256
Técnica 8	V15	7.488	9.170	28.180
Las 3 palmas	V16	3.957	17.280	8.000
El Carmen	V17	0.191	0.658	1.108
El Gordo	V18	26.260	18.500	16.730
La Pimientilla	V19	4.263	5.296	nd
El Mezcalito	V20	1.092	nd	1.903
El Pino	V21	17.380	33.280	12.160
San Vicente	V22	3.309	10.350	12.980
La Alambrada	V23	2.963	nd	nd
Agua Amarga	V24	0.844	0.557	0.851
San Pedro México	V25	nd	5.520	11.310
Sergas de Sta. Ma.	V26	nd	7.450	nd

<ld: debajo del límite de detección. Nd: dato no disponible

**Anexo 13** Concentraciones de  $\text{PO}_4^{3-}$  ( $\mu\text{g/l}$ ) disuelto en muestras de agua subterránea para las diferentes temporadas de muestreo.

Sitio	Clave	$\text{PO}_4^{3-}$ ( $\mu\text{g/L}$ )		
		Seca	Lluvias cálidas	Lluvias frías
La Yuquita	V1	1.722	3.362	1.722
La Noria	V2	3.362	3.362	4.183
San Rafael	V3	5.003	3.362	7.463
Pozo 1	V4	0.082	5.823	0.082
San Ignacio	V5	1.722	3.362	2.542
El Bajío	V6	2.542	3.362	5.003
Las 400	V7	1.722	2.542	1.722
La Fortuna	V8	0.082	5.823	0.902
Rancho Fundador	V9	2.542	3.362	1.722
Geraldo Geraldo	V10	0.902	4.183	1.722
El Milagro	V11	5.823	3.362	1.722
Pozo 41 CNA	V12	3.362	3.362	0.082
San Alejandro	V13	7.463	8.283	1.722
El Porvenir	V14	0.902	4.183	5.823
Técnica 8	V15	1.722	3.362	1.722
Las 3 palmas	V16	1.722	0.902	0.902
El Carmen	V17	1.722	1.722	3.362
El Gordo	V18	5.823	2.542	1.722
La Pimientilla	V19	0.902	1.722	0.902
El Mezcalito	V20	2.542	6.643	1.722
El Pino	V21	5.003	0.082	3.362
San Vicente	V22	1.722	0.902	1.722
La Alambrada	V23	5.823	4.183	4.183
Agua Amarga	V24	2.542	0.902	1.722
San Pedro México	V25	nd	8.283	4.183
Sergas de Sta. María	V26	nd	2.542	1.722

**Anexo 14** Tablas de parámetros fisicoquímicos de aguas marinas en la Bahía de La Ventana, B.C.S. para diferentes épocas climáticas.

Anexo 14.1 Temporada secas (Abril de 2016).

Estación	Clave	pH	Temperatura (°C)	Conductividad (ms/cm)	Salinidad (ppt)	Turbidez (NTU)	STD (g/L)	Densidad ( $\sigma$ )	Profundidad (m)
Descarga caliente	agua DSAS	7.4	54.8	38.4	24	7	23.4	3.2	*nd
Agua Caliente 1	B2	8.67	24.38	52.5	34.6	0	31.5	23.3	3
Agua Caliente 2	B3	8.68	22.87	52.7	34.7	0	31.6	23.8	9.35
Agua caliente 3	B4	8.68	22.81	52.7	34.7	0	31.6	32.8	8.85
Agua caliente 4	B5	8.71	24.23	53.1	35	0	31.8	23.7	5.1
Laguna 2	B7	8.74	24.57	52.9	34.9	0.64	31.7	23.5	4.5
Laguna 3	B8	8.75	24.97	53	34.9	0.64	31.8	23.4	4.5
Laguna 4	B9	8.75	24.93	53	34.9	2.39	31.8	23.4	nd
Laguna 5	B10	8.75	25.78	53	35	1.24	31.8	23.2	1.55
Las Palmas 1	B11	8.68	24.52	53	34.9	0	31.8	23.6	4.9
Las Palmas2	B12	8.63	22.22	52.9	34.8	0	31.7	24.1	8.05
Las Palmas 3	B13	8.62	22.12	53.5	35.3	0	32.2	24.5	
Las Palmas 4	B14	8.65	23.04	52.9	34.9	0	31.8	23.9	6
Blebitto	B15	8.66	24.01	52.8	34.8	0	31.7	23.6	3.9
Blebitto 2	B16	8.59	22.24	53	34.9	1.95	31.8	24.2	4.7

\*nd: no disponible

Anexo 14.2 Temporada lluvias cálidas (Octubre de 2016).

Estación	Clave	Temperatura (°C)	Conductividad (ms/cm)	Salinidad (ppt)	Turbidez (NTU)	STD (g/L)	Densidad ( $\sigma_t$ )	Profundidad (m)
Agua Caliente 1	B2	30.03	55.7	37	0	33.4	23.4	3.8
Agua Caliente 2	B3	30.02	55.8	37.1	0	33.5	23.4	7.75
Agua caliente 3	B4	29.9	55.6	36.9	0	33.4	23.4	8.2
Agua caliente 4	B5	30	55.9	37.2	0	33.6	23.5	3.5
Laguna 1	B6	28.4	37.7	24	72.9	23	14.2	
Laguna 2	B7	30.47	55.6	36.9	0	33.4	23.2	6.35
Laguna 3	B8	30.28	55.3	36.7		33.2	23.1	7.4
Laguna 4	B9	30.31	55.6	36.9	0	33.4	23.2	6.85
Laguna 5	B10	30.58	54.4	36.7	0	33.2	23	4
Las Palmas 1	B11	30.15	55.9	37.1	0	33.5	23.4	3.95
Las Palmas 3	B13	30.16	55.9	37.1	0	33.5	23.4	3.85
Las Palmas 4	B14	30.05	55.9	37.1	0	33.5	23.5	2.05
Blebitto 1	B15	30.16	55.8	37.1	0	33.5	23.4	1.6
Blebitto 2	B16	30.13	55.8	37	0	33.5	23.4	1.55
La Ventana 1	B17	30.91	55.7	37	0	33.4	23.1	4.35
La Ventana 2	B18	30.57	55.6	36.9	0	33.4	23.1	9
La Cucaracha 1	B19	30.79	55.7	37	0	33.4	23.1	4.8
Playa Turquesa 1	B20	30.23	55.6	36.9	0	33.4	23.2	8.75
Playa Turquesa 2	B21	30.36	55.7	37	0	33.4	23.3	9.3
Punta Arenas 1	B22	28.44	55.4	36.7	0	33.2	23.7	6.6
Punta Arenas 2	B23	30.14	55.4	36.8	nd	nd	nd	nd
Embarcadero	B24	30.15	55.6	36.9	0	33.4	23.3	5.25
Embarcadero 2	B25	30.31	55.8	37.1	0	33.5	23.3	2.66

Anexo 14.3 Temporada lluvias frías (Febrero de 2017).

Estación	Clave	pH	Temperatura (°C)	Conductividad (ms/cm)	Salinidad (ppt)	Turbidez (NTU)	STD (g/L)	Densidad ( $\sigma_t$ )	Profundidad (m)
Descarga caliente	agua DSAS	7.1	75	25.1	13	0.89	15.6	nd	nd
Agua Caliente 1	B2	8	21.4	45.1	35	0	27.5	20.1	2.8
Agua Caliente 2	B3	7.9	21.1	44.9	36	0	27.4	20	19.8
Agua caliente 3	B4	8	21.1	45	34	0	27.4	2	19
Agua caliente 4	B5	8	21.7	44.9	35	0	27.4	19.9	4
Laguna 1	B6	8.3	23.2	84.5	76	27.8	50.7	43.2	nd
Laguna 2	B7	8	22.1	45	35	0	27.4	19.9	3.5
Laguna 3	B8	7.9	21.5	45	35	0	27.5	20	13.5
Laguna 4	B9	8	22	44.9	35	0	27.4	20	13.5
Las Palmas 1	B11	8	21.8	45.1	35	0	27.5	20	3.4
Las Palmas 2	B12	8	21.3	45.1	35	0	27.5	20.1	10.9
Las Palmas 3	B13	8	21.3	45	35	0	27.4	20	21
Las Palmas 4	B14	8	22	45	36	0	27.5	20	5.5
Blebitto 1	B15	8	22.6	45.1	35	0	27.5	20	3.3
Blebitto 2	B16	8	21.3	45.7	35	0	27.5	20.1	2.8
La Ventana 1	B17	8	21.7	45	35	0	27.4	19.9	5
La Ventana 2	B18	8	21.6	45.1	35	0	27.5	20	10.5
La Cucaracha 1	B19	8	21.8	44.5	35	0	27.2	19.7	6.5
Playa Turquesa 1	B20	7.9	22	45	35	0	27.5	20	7.3
Playa Turquesa 2	B21	7.8	21.9	44.9	35	0	27.4	20	16.5
Punta Arenas 1	B22	nd	22.6	44.8	35	0	27.3	19.9	nd
Punta Arenas 2	B23	7.4	22	44.9	35	0	27.4	20	13
Embarcadero 1	B24	8.2	23.3	44.6	35	0	27.2	19.1	0.9
Embarcadero 2	B25	8.1	22	45	35	0	27.5	19.8	4

**Anexo 15** Concentración de elementos potencialmente tóxicos en muestras de agua de la bahía La Ventana, B.C.S. para diferentes épocas climáticas.

Anexo 15.1 Concentración disuelta.

Muestra	Sitio	As	Cd	As	Cd	As	Cd
		Secas (µg/L)		Lluvias cálidas (µg/L)		Lluvias-fría (µg/L)	
DSAS	Descarga agua caliente		0.004	nd	nd	5.35	0.024
B2	Agua Caliente 1		0.008	1.29	0.014	2.31	0.014
B3	Agua Caliente 2		0.012	1.15	0.009	1.37	0.028
B4	Agua caliente 3		0.007	1.27	0.014	nd	0.009
B5	Agua caliente 4		0.008	1.33	0.012	1.47	0.050
B6	Laguna 1		nd	81.59	0.032	56.67	0.053
B7	Laguna 2		0.007	0.02	0.013	1.36	0.045
B8	Laguna 3		0.002	nd	0.010	1.28	0.045
B9	Laguna 4		0.010	nd	0.005	1.32	0.049
B10	Laguna 5		0.004	0.03	0.012	nd	nd
B11	Las Palmas 1	No disponible	0.014	nd	0.013	1.34	0.050
B12	Las Palmas 2		0.007	nd	nd	1.27	0.052
B13	Las Palmas 3		0.004	nd	0.008	nd	
B14	Las Palmas 4		0.011	1.16	0.010	1.49	0.039
B15	Blebitto 1		0.007	1.29	0.014	1.23	0.049
B16	Blebitto 2		0.006	1.85	0.016	nd	
B17	La Ventana 1		nd	1.04	0.021	1.28	0.042
B18	La Ventana 2		nd	1.05	0.011	1.36	0.032
B19	La Cucaracha 1		nd	1.11	0.012	1.40	0.044
B20	Playa Turquesa 1		nd	1.18	0.014	nd	0.044
B21	Playa Turquesa 2		nd	1.14	0.017	1.29	0.048
B22	Punta Arenas 1		nd	nd	0.019	1.56	0.048
B23	Punta Arenas 2		nd	nd	nd	1.46	0.044
B24	Embarcadero 1		nd	nd	0.002	nd	nd
B25	Embarcadero 2		nd	nd	0.009	1.42	nd

nd= no disponible

Anexo 15.2 Concentración total.

Muestra	Sitio	Secas (µg/L)		Lluvias cálidas (µg/L)		Lluvias frías (µg/L)		
		As	Cd	As	Cd	As	Cd	
DSAS	Descarga agua caliente		3.23			219.26	5.22	
B2	Agua Caliente 1		5.76	39.20	1.34	nd	nd	
B3	Agua Caliente 2		0.20	19.14	0.62	23.74	0.12	
B4	Agua caliente 3		7.23	21.75	1.08	nd	0.10	
B5	Agua caliente 4		1.10	99.65	1.26	55.99	0.14	
B6	Laguna 1			1369.89	3.65	79.56	0.14	
B7	Laguna 2		0.91	81.28	4.92	60.05	1.09	
B8	Laguna 3		1.20	nd	1.19	29.96	0.14	
B9	Laguna 4		0.94	nd	nd	39.85	0.14	
B10	Laguna 5		4.33	19.86	1.41	nd	nd	
B11	Las Palmas 1	No disponible	0.07	nd	1.04	52.88	1.03	
B12	Las Palmas 2		3.25	nd	nd	34.35	0.14	
B13	Las Palmas 3		0.75	nd	nd	nd	nd	
B14	Las Palmas 4		1.84	37.49	2.23	23.83	0.13	
B15	Blebitto 1		0.03	15.20	0.64	38.33	1.30	
B16	Blebitto 2		0.26	21.11	2.39	nd	nd	
B17	La Ventana 1				22.47	1.67	66.66	0.86
B18	La Ventana 2				24.09	1.34	33.84	0.92
B19	La Cucaracha 1				25.34	1.08	63.67	2.14
B20	Playa Turquesa 1				31.58	2.22	nd	0.13
B21	Playa Turquesa 2				23.55	2.19	45.35	1.54
B22	Punta Arenas 1				nd	1.53	77.48	1.28
B23	Punta Arenas 2				nd	nd	31.84	1.43
B24	Embarcadero 1				nd	1.46	nd	nd
B25	Embarcadero 2				nd	1.14	36.52	nd

nd= no disponible

**Anexo 16** Coeficientes de partición para las concentraciones de As y Cd en agua de la bahía La Ventana, B.C.S. para diferentes épocas climáticas.

Muestra	Sitio	Kd As	Kd Cd	Kd As	Kd Cd	Kd As	Kd Cd
		Secas		Lluvias cálidas		Lluvias frías	
Descarga agua caliente	DSAS		743.41	nd	nd	39.98	220.03
Agua Caliente 1	B2		738.43	29.49	95.98	nd	nd
Agua Caliente 2	B3		15.92	15.68	65.57	16.29	3.16
Agua caliente 3	B4		996.88	16.19	77.80	nd	9.89
Agua caliente 4	B5		136.34	74.21	100.13	37.03	1.79
Laguna 1	B6		nd	15.79	114.05	0.40	1.69
Laguna 2	B7		133.03	4527.68	369.27	43.23	23.34
Laguna 3	B8		680.82	nd	120.45	22.41	1.98
Laguna 4	B9		97.14	nd	nd	29.17	1.83
Laguna 5	B10		1109.36	582.85	119.53	nd	nd
Las Palmas 1	B11	No disponible	4.45	nd	77.58	38.42	19.50
Las Palmas 2	B12		480.80	nd	nd	26.04	1.73
Las Palmas 3	B13		210.00	nd	nd	nd	nd
Las Palmas 4	B14		164.69	31.24	212.75	14.96	2.30
Blebito 1	B15		3.08	10.81	45.03	30.23	25.88
Blebito 2	B16		40.47	10.39	147.04	nd	nd
La Ventana 1	B17		nd	20.58	76.86	51.14	19.38
La Ventana 2	B18		nd	22.00	115.86	23.88	27.67
La Cucaracha 1	B19		nd	21.79	85.91	44.55	48.15
Playa Turquesa 1	B20		nd	25.85	162.66	nd	2.05
Playa Turquesa 2	B21		nd	19.67	129.27	34.12	30.95
Punta Arenas 1	B22		nd	nd	79.56	48.59	25.61
Punta Arenas 2	B23		nd	nd	nd	20.79	31.36
Embarcadero 1	B24		nd	nd	804.33	nd	nd
Embarcadero 2	B25		nd	nd	130.59	24.68	nd

nd= no disponible

**Anexo 17** Concentraciones de N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (μM) disuelto en muestras de agua de la bahía La Ventana, para las diferentes temporadas de muestreo.

Sitio	Clave	N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (μM)		
		Seca	Lluvias cálidas	Lluvias frías
Descarga caliente	agua DSAS	3.732	nd	61.243
Agua Caliente 1	B2	0.818	0.808	1.246
Agua Caliente 2	B3	1.093	0.219	0.972
Agua caliente 3	B4	0.674	nd	0.834
Agua caliente 4	B5	1.218	0.357	0.539
Laguna 1	B6	nd	8.730	196.429
Laguna 2	B7	nd	0.458	0.213
Laguna 3	B8	0.626	0.444	0.434
Laguna 4	B9	0.482	0.161	0.143
Laguna 5	B10	1.429	0.345	nd
Las Palmas 1	B11	0.705	0.451	1.713
Las Palmas2	B12	0.966	0.143	nd
Las Palmas 3	B13	1.168	0.250	nd
Las Palmas 4	B14	1.193	0.187	0.143
Blebito	B15	0.500	0.309	1.423
Blebito 2	B16	1.251	0.101	0.143
La Ventana 1	B17	nd	0.261	0.337
La Ventana 2	B18	nd	0.184	0.143
La Cucaracha 1	B19	nd	nd	0.143
Playa Turquesa 1	B20	nd	0.682	17.857
Playa Turquesa 2	B21	nd	0.699	0.143
Punta Arenas 1	B22	nd	0.627	0.143
Punta Arenas 2	B23	nd	0.624	8.459
Embarcadero 1	B24	nd	0.316	0.197
Embarcadero 2	B25	nd	0.603	0.555

nd= no disponible

**Anexo 18** Concentraciones de NO<sub>2</sub><sup>-</sup> (μM) disuelto en muestras de agua de la bahía La Ventana, para las diferentes temporadas de muestreo.

Sitio	Clave	Secas	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (μM)	
			Lluvias cálidas	Lluvias frías
Descarga caliente	agua DSAS	2.529	nd	0.0001
Agua Caliente 1	B2	0.014	0.255	0.0001
Agua Caliente 2	B3	0.063	0.051	0.171
Agua caliente 3	B4	0.063	0.039	0.000
Agua caliente 4	B5	0.014	0.000	0.075
Laguna 1	B6	nd	0.051	0.207
Laguna 2	B7	0.039	0.075	0.014
Laguna 3	B8	0.039	0.0001	0.087
Laguna 4	B9	0.002	0.0001	0.544
Laguna 5	B10	0.002	0.0001	0.0001
Las Palmas 1	B11	0.026	0.0001	1.759
Las Palmas 2	B12	0.195	0.135	0.0001
Las Palmas 3	B13	0.063	0.0001	0.0001
Las Palmas 4	B14	0.014	0.0001	0.014
Blebito 1	B15	0.075	0.171	0.026
Blebito 2	B16	0.075	0.039	0.0001
La Ventana 1	B17	nd	0.0001	0.026
La Ventana 2	B18	nd	0.002	0.0001
La Cucaracha 1	B19	nd	0.0001	0.0001
Playa Turquesa 1	B20	nd	0.026	0.171
Playa Turquesa 2	B21	nd	0.002	0.243
Punta Arenas 1	B22	nd	0.026	0.183
Punta Arenas 2	B23	nd	0.0001	0.014
Embarcadero 1	B24	nd	0.0001	0.0001
Embarcadero 2	B25	nd	0.0001	0.0001

nd= no disponible

**Anexo 19** Concentraciones de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (μM) disuelto en muestras de agua de la bahía La Ventana, para las diferentes temporadas de muestreo.

Sitio	Clave	Secas	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (μM)	
			Lluvias cálidas	Lluvias frías
Descarga caliente	agua DSAS	25.734	nd	31.320
Agua Caliente 1	B2	3.063	6.18	3.981
Agua Caliente 2	B3	23.624	13.72	12.227
Agua caliente 3	B4	5.635	1.22	7.308
Agua caliente 4	B5	4.980	7.90	6.265
Laguna 1	B6	nd	3.38	nd
Laguna 2	B7	1.347	1.81	9.542
Laguna 3	B8	7.108	1.48	5.802
Laguna 4	B9	1.486	0.55	nd
Laguna 5	B10	11.478	1.25	nd
Las Palmas 1	B11	9.752	1.28	5.782
Las Palmas 2	B12	nd	nd	nd
Las Palmas 3	B13	10.028	2.08	nd
Las Palmas 4	B14	2.423	1.05	5.804
Blebito	B15	0.989	0.81	4.430
Blebito 2	B16	5.028	6.09	6.587
La Ventana 1	B17	nd	1.72	3.932
La Ventana 2	B18	nd	0.99	13.595
La Cucaracha 1	B19	nd	nd	5.660
Playa Turquesa 1	B20	nd	1.57	nd
Playa Turquesa 2	B21	nd	0.88	nd
Punta Arenas 1	B22	nd	1.43	nd
Punta Arenas 2	B23	nd	2.26	nd
Embarcadero 1	B24	nd	1.11	6.849
Embarcadero 2	B25	nd	1.07	12.316

nd= no disponible

**Anexo 20** Concentraciones de  $\text{PO}_4^{3-}$  ( $\mu\text{M}$ ) disuelto en muestras de agua de la bahía La Ventana, para las diferentes temporadas de muestreo.

Sitio	Clave	$\text{PO}_4^{3-}$ ( $\mu\text{M}$ )		
		Seca	Lluvias cálidas	Lluvias frías
Descarga caliente	agua DSAS		nd	
		0.19		0.16
Agua Caliente 1	B2	0.003	0.029	0.08
Agua Caliente 2	B3	0.03	0.056	0.00
Agua caliente 3	B4	0.06	nd	0.16
Agua caliente 4	B5	0.003	0.056	0.11
Laguna 1	B6		0.162	0.21
Laguna 2	B7	0.00002	0.056	0.19
Laguna 3	B8	0.00002	0.056	0.21
Laguna 4	B9	0.00002	0.056	0.19
Laguna 5	B10	0.03	0.003	
Las Palmas 1	B11	0.003	0.056	0.03
Las Palmas 2	B12	0.03	0.029	0.21
Las Palmas 3	B13	0.003	0.029	0.19
Las Palmas 4	B14	0.003	0.029	0.21
Blebitto 1	B15	0.06	0.029	0.19
Blebitto 2	B16	0.11	0.056	0.03
La Ventana 1	B17	nd	0.003	0.14
La Ventana 2	B18	nd	0.056	0.19
La Cucaracha 1	B19	nd	nd	0.11
Playa Turquesa 1	B20	nd	0.056	0.03
Playa Turquesa 2	B21	nd	0.003	
Punta Arenas 1	B22	nd	0.082	
Punta Arenas 2	B23	nd	0.029	0.19
Embarcadero 1	B24	nd	0.056	0.21
Embarcadero 2	B25	nd	0.162	0.14

nd= no disponible