



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA  
DE AGUASCALIENTES

CENTRO DE CIENCIAS BÁSICAS.

MAESTRÍA EN CIENCIAS: TOXICOLOGÍA.

**“ESTUDIO SOBRE LA ESTABILIDAD DE LA  
INMOVILIZACIÓN DE METALES PESADOS, EN  
SEDIMENTOS DEL CAUCE DEL RÍO SAN PEDRO”.**

TESIS PRESENTADA POR

I.B.Q. VÍCTOR DANIEL GARCÍA PORTILLO.

PARA OBTENER EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS EN EL ÁREA DE TOXICOLOGÍA.

TUTOR

Dr. FRANCISCO JAVIER AVELAR GONZÁLEZ.

ASESORES.

Dra. ELSA MARCELA RAMÍREZ LÓPEZ.

Dr. ROBERTO RICO MARTÍNEZ.

AGUASCALIENTES, AGS., MÉXICO, JUNIO DEL 2011.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA  
DE AGUASCALIENTES

Centro de Ciencias Básicas

**I.B.Q. VÍCTOR DANIEL GARCÍA PORTILLO**  
**ALUMNO (A) DE LA MAESTRÍA EN CIENCIAS EN EL**  
**ÁREA TOXICOLOGÍA**  
**PRESENTE.**

Estimado (a) alumno (a) García:

Por medio de este conducto me permito comunicar a Usted que habiendo recibido los votos aprobatorios de los revisores de su trabajo de tesis y/o caso práctico titulado: **"Estudio sobre la estabilidad de la inmovilización de metales pesados en sedimentos del cauce del río San Pedro"**, hago de su conocimiento que puede imprimir dicho documento y continuar con los trámites para la presentación de su examen de grado.

Sin otro particular me permito saludarle muy afectuosamente.

**ATENTAMENTE**  
Aguascalientes, Ags., 16 de junio de 2011  
**"SE LUMEN PROFERRE"**  
**LA DECANO**

M. en C. MARTHA CRISTINA GONZÁLEZ



c.c.p.- Archivo  
MCGD,mjda



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA  
DE AGUASCALIENTES



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA  
DE AGUASCALIENTES  
Comemoración del Bicentenario del Inicio de la Independencia de México  
y del Centenario de la Revolución Mexicana

Aguascalientes, Ags., 15 / Junio / 2011.

**M. EN C. MARTHA CRISTINA GONZÁLEZ DÍAZ**  
DECANO DEL CENTRO DE CIENCIAS BÁSICAS  
PRESENTE.

Por este medio hago constar que el alumno **Víctor Daniel García Portillo** cumplió de forma satisfactoria con todos los requisitos de su trabajo del proyecto de tesis: **“Estudio sobre la estabilidad de la inmovilización de metales pesados, en sedimentos del cauce del río San Pedro”**, de la Maestría en Ciencias, Área Toxicología.

Su documento de tesis ha sido revisado y aprobado por los integrantes del comité tutorial, por lo cual puede procederse a la programación de su Examen de Grado.

ATENTAMENTE  
“SE LUMEN PROFERRE”

DR. FRANCISCO JAVIER AVELAR GONZÁLEZ  
TUTOR DE TESIS

DRA. ELSA MARCELA RAMÍREZ LÓPEZ

ASESOR

DR. ROBERTO RICO MARTÍNEZ

ASESOR



## **AGRADECIMIENTOS.**

---

Quiero agradecer al profesor y tutor el Dr. en C. Francisco Javier Avelar González, por el tiempo y apoyo ofrecido en las breves pero importantes reuniones en el transcurso del proyecto por medio de las cuales logré mejorar en muchos sentidos de manera personal y profesional.

A la Dra. Elsa Marcela Ramírez López y el Dr. Roberto Rico Martínez por el apoyo, conocimiento, y paciencia brindada, lo cual hizo posible el buen término del presente trabajo de tesis.

Quiero destacar de manera importante el apoyo ofrecido por la M. en C. Samanta Ramos Gómez y la I.B.Q Laura Yamamoto Flores, que estuvieron desde el inicio de mi trabajo y sin las cuales no hubiera sido posible los logros obtenidos en el trabajo de laboratorio.

A mi Mamá Graciela Portillo por estar siempre pendiente de mí y ofrecerme su ayuda en todos los aspectos y a toda hora. A mi hermano Carlos y mi cuñada Yolibeth por su constante apoyo incondicional.

Por último, quiero agradecer a mi novia y amiga de la maestría en toxicología, I.Q. Anahí Gutiérrez Cervantes, la cual estuvo conmigo en cada momento de la maestría y que entiende mejor que nadie los sacrificios y logros en cada paso necesario para poder terminar la presente tesis.

**DEDICATORIAS.**

---

A mi padre Alejandro.



## ÍNDICE GENERAL.

CONTENIDO	PÁGINA
<b>RESUMEN</b>	10
<b>CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN.</b>	12
<b>CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO.</b>	15
2.1 Río San Pedro y los metales pesados	16
2.1.1 La contaminación del río San Pedro debida a metales.	16
2.1.2 Efecto tóxico de la biodisponibilidad de los metales dentro de la cadena trófica.	17
2.2 Interacción Sedimentos - Metales.	19
2.3 Factores involucrados en la estabilidad de la inmovilización de los iones metálicos.	20
2.3.1 Efecto del pH.	21
2.3.2 Potencial de óxido – reducción.	22
2.3.3 Capacidad de Intercambio catiónico y salinidad.	23
2.3.4 Contenido de materia orgánica.	24
2.4 La extracción secuencial y su importancia como método, para determinar las especies químicas de metales.	25
2.5 Justificación.	28
2.6 Hipótesis.	29
2.7 Objetivos	29
2.7.1 Objetivo General	29
2.7.2 Objetivos particulares	29
<b>CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA.</b>	30
3.1 Muestreo de sedimentos del río San Pedro.	31
3.2 Caracterización fisicoquímica.	33
3.2.1 Determinación del contenido de humedad y grupos aniónicos; sulfatos, nitratos, nitritos, cianuros y carbonatos.	34
3.2.2 Determinación de pH, ORP y conductividad en sedimentos, empleando métodos electroquímicos.	35

3.2.3	Contenido de materia orgánica, mediante el método modificado de Walkley y Black, (1988).	36
3.2.4	Concentración de nitrógeno amoniacal (NH <sub>4</sub> Ac., pH 7, 1N) en sedimentos, como método para determinar la capacidad de intercambio catiónico (CIC).	37
3.2.5	Determinación de la concentración total de metales (Ag, Cu, Cr, Cd, Pb, Al, Fe, Zn, Ni y Mn), por medio de digestión ácida en horno de microondas.	37
3.2.6	Concentración total de arsénico y mercurio.	38
3.3	Prueba de potencial de lixiviación con variación de pH.	39
3.3.1	Procedimiento experimental para el test de potencial de lixiviación.	39
3.3.2	Determinación del pH, ORP, conductividad, y contenido de metales extractables en lixiviados, utilizando líquidos de prueba a pH 4, 5,5 y 9.	40
3.4	Especiación Química; Extracción secuencial por el método modificado de Tessier et al., (1979) y BCR (2001).	40
3.5	Análisis estadístico de datos.	41
	<b>CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.</b>	42
4.1	Resultados del muestreo realizado al cauce del río San Pedro	43
4.2	Caracterización fisicoquímica.	44
4.2.1	Contenido de humedad y concentración de grupos aniónicos.	45
4.2.2	Contenido de materia orgánica y capacidad de intercambio catiónico (CIC).	49
4.2.3	pH, Conductividad y Potencial Redox.	52
4.2.4	Niveles de contaminación y toxicidad por metales pesados, arsénico y mercurio.	57
4.3	Resultados de los test de potencial de lixiviación; medición de parámetros fisicoquímicos en lechados.	68
4.3.1	pH de lixiviados (SE pH 4, SE pH 5.5 y SE pH 9).	68
4.3.2	Conductividad en lixiviados (SE pH 4, SE pH 5.5, y SE pH 9).	71
4.3.3	Condiciones óxido – reductoras en lixiviados (Soluciones Extractantes a pH 4, 5.5 y 9).	73
4.4	Porcentajes de lixiviación y distribución de los metales entre fracciones sedimentarias.	74
4.4.1	Aluminio.	75
4.4.2	Cobre.	78

4.4.3 Manganeseo.	81
4.4.4 Hierro.	83
4.4.5 Zinc.	86
4.4.6 Níquel.	88
4.4.7 Cromo.	90
4.4.8 Plomo.	92
4.5 Efecto del pH en el sistema acuático sobre el nivel de extracción de metales.	95
4.6 Distribución de los metales entre las fracciones operacionales de los sedimentos y su asociación con el grado de biodisponibilidad.	101
4.7 Probabilidad de riesgo ecotoxicológico por parte de los metales con mayor movilidad.	111
<b>5. CONCLUSIONES.</b>	114
<b>6.- GLOSARIO</b>	117
<b>7. BIBLIOGRAFÍA.</b>	119
<b>8. ANEXOS.</b>	129
<b>Anexo A. Esquemas metodológicos.</b>	130
<b>A1.</b> Esquema metodológico para la determinación electroquímica del pH (Aguilar – Santelises, 1988), conductividad (Rhoades, 1996), y potencial redox (Linares, 2006) de sedimentos del cauce del río San Pedro.	130
<b>A2.</b> Esquema metodológico empleado en la determinación del contenido de materia orgánica por el método de Walkley y Black (1988), en muestras de sedimentos del río San Pedro.	131
<b>A3.</b> Esquema de la técnica de Robledo-Santoyo y Maldonado (1997), y Aguilar-Santelises (1988), empleada para determinar la capacidad de intercambio catiónico de un sedimento.	132
<b>A4.</b> Esquema metodológico empleado para la digestión ácida de sedimentos, blanco y controles de calidad en horno de microondas de alta presión.	134
<b>A5.</b> Diagrama de flujo que muestra los parámetros medidos a lixiviados obtenidos a partir de los test de lixiviación, al utilizar soluciones extractantes con diferente valor de pH.	135
<b>A6.</b> Metodologías empleadas en la extracción secuencial, y nombre de las fracciones sedimentarias obtenidas a partir de cada una de ellas.	136
<b>A7</b> Esquema de Extracción secuencial. Método modificado de <i>Tessier (1979)</i> .	137
<b>A8.</b> Esquema de Extracción secuencial. Método de <i>BCR</i>	139



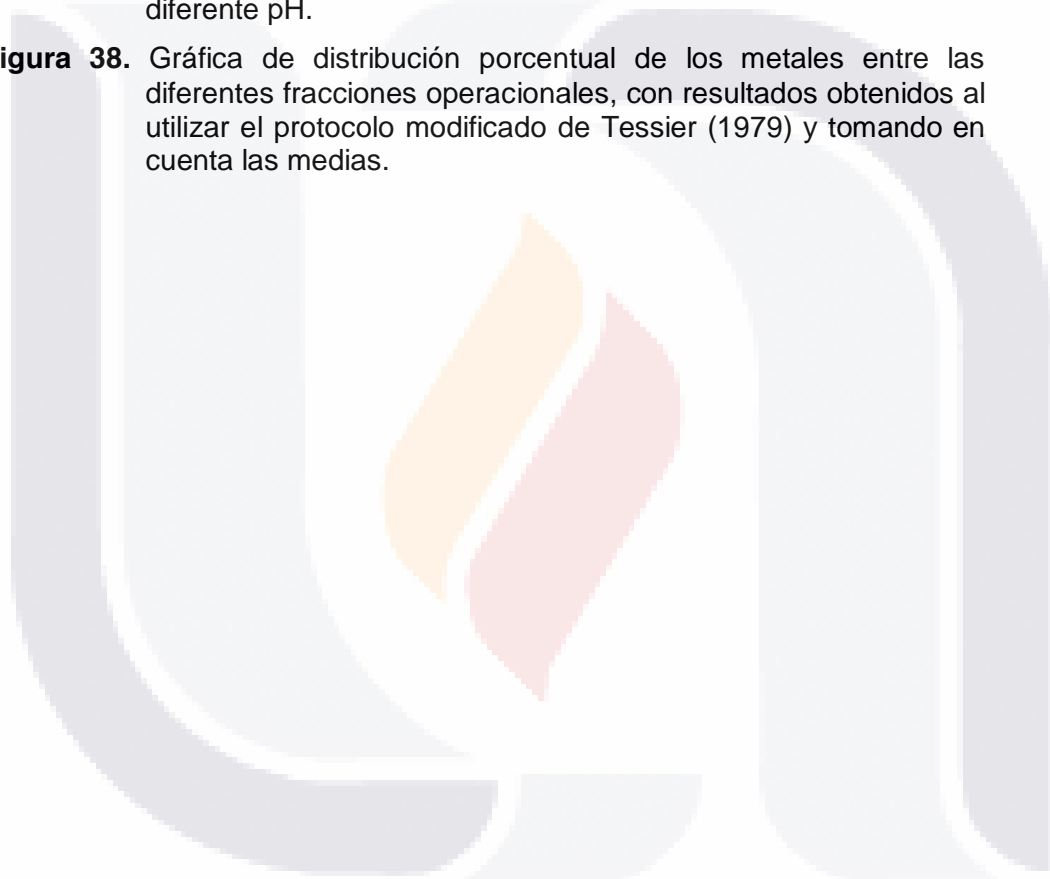
<b>Anexo B. Caracterización Físicoquímica.</b>	141
<b>B1.</b> Contenido de humedad, Nitritos y Nitratos	141
<b>B2.</b> Contenido de Sulfatos, Cianuros y Carbonatos.	141
<b>B3</b> Porcentaje de materia orgánica en sedimentos.	142
<b>B4</b> Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC).	142
<b>B5</b> pH, Conductividad y ORP de sedimentos.	143
<b>B6</b> Concentración total de metales en sedimentos.	143
<b>B7</b> Concentración total de metales.	144
<b>B8</b> Concentración total de Arsénico y Mercurio.	144
<b>Anexo C. Pruebas de potencial de lixiviación.</b>	145
<b>C1.-</b> Pruebas de potencial de lixiviación. (SE pH = 4.0)	145
<b>C2.-</b> Pruebas de potencial de lixiviación. (SE pH = 5.5)	145
<b>C3.-</b> Pruebas de potencial de lixiviación. (SE pH = 9.0)	146
<b>C4.-</b> Concentración de metales en lixiviados (SE pH 4)	146
<b>C5.-</b> Concentración de metales en lixiviados (SE pH 5.5)	147
<b>C6.-</b> Concentración de metales en lixiviados (SE pH 9.0)	147
<b>C7.-</b> Porcentajes de lixiviación (SE pH 4)	148
<b>C8.-</b> Porcentajes de lixiviación (SE pH 5.5)	148
<b>C9.-</b> Porcentajes de lixiviación (SE pH 9)	149
<b>Anexo D. Extracción secuencial (Método Tessier, 1979).</b>	150
<b>D1.-</b> Cobre (mg/Kg de sedimento) <i>Tessier</i>	150
<b>D2.-</b> Aluminio (mg/Kg de sedimento) <i>Tessier</i>	150
<b>D3.-</b> Níquel (mg/Kg de sedimento) <i>Tessier</i>	151
<b>D4.-</b> Cromo (mg/Kg de sedimento) <i>Tessier</i>	152
<b>D5.-</b> Hierro (mg/Kg de sedimento) <i>Tessier</i>	152
<b>D6.-</b> Plomo (mg/Kg de sedimento) <i>Tessier</i>	153
<b>D7.-</b> Zinc (mg/Kg de sedimento) <i>Tessier</i>	154
<b>D8.-</b> Manganeseo (mg/Kg de sedimento) <i>Tessier</i>	154
<b>Anexo E. Imágenes</b>	156
<b>E 1.</b> Secado de sedimentos	156
<b>E 2.</b> Horno de microondas Mars X	156
<b>E 3.</b> Esquema práctico del procedimiento de test de lixiviación	157
<b>E 4.</b> Ubicación de los puntos seleccionados del Río San Pedro	157

## ÍNDICE DE FIGURAS.

CONTENIDO	PÁGINA
<b>Figura 1.</b> Fotografía del lugar denominado Primo Verdad, uno de los 12 puntos de muestreo del río San Pedro donde se llevo a cabo la toma de sedimentos y técnica empleada para la extracción de muestras a lo largo del cauce.	44
<b>Figura 2.</b> Contenido de humedad determinada en muestras de sedimentos del cauce del río San Pedro (n=12).	46
<b>Figura 3.</b> Concentración de nitritos (mg/L), determinado en 12 extractos de sedimentos del cauce del río San Pedro.	45
<b>Figura 4.</b> Concentración de nitratos (mg/L), determinado en 12 extractos de sedimentos del cauce del río San Pedro.	47
<b>Figura 5.</b> Concentración de sulfatos y carbonatos (mg/L), determinado en 12 extractos de sedimentos del cauce del río San Pedro.	48
<b>Figura 6.</b> Concentración de cianuros (mg/L), determinado en 12 extractos de sedimentos del cauce del río San Pedro.	49
<b>Figura 7.</b> Porcentaje de materia orgánica en muestras de sedimentos del río San Pedro.	50
<b>Figura 8.</b> Capacidad de intercambio catiónico (CIC) (Cmol(+)/Kg) determinado en sedimentos del cauce del río San Pedro (n=12).	52
<b>Figura 9.</b> (A) Clasificación de cada muestra en base a su pH, según los criterios establecidos por Robledo – Santoyo et al., (1997). (B) Valores de pH en extractos de sedimentos del río San Pedro (n = 12).	54
<b>Figura 10.</b> (A) Valores puntuales en la medición de conductividad ( $\mu$ S) en sedimentos del río San Pedro (n=12). (B) Conductividad general.	55
<b>Figura 11.</b> Valores de ORP ó Potencial redox en sedimentos del río San Pedro (n=12).	56
<b>Figura 12.</b> Concentración total de aluminio (mg/Kg).	58
<b>Figura 13.</b> Concentración total de hierro (mg/Kg).	59
<b>Figura 14.</b> Concentración total de manganeso (mg/Kg).	60
<b>Figura 15.</b> Concentración total de zinc (mg/Kg).	61
<b>Figura 16.</b> Concentración total de cobre, cromo, níquel y plomo (mg/Kg).	63
<b>Figura 17.</b> Concentración total de arsénico (mg/Kg) en sedimentos del cauce del río San Pedro (n=12).	64
<b>Figura 18.</b> Concentración total de mercurio (mg/Kg) en muestras de sedimentos del cauce del río San Pedro (n=12).	65
<b>Figura 19.</b> Gráfica de barras (A) y diagrama de cajas y barras (B) que muestran los resultados obtenidos al medir pH a lixiviados obtenidos en las pruebas de potencial de lixiviación.	70

<b>Figura 20.</b> Diagrama de puntos (A) y diagrama de cajas y barras (B) que muestran los resultados obtenidos al medir la conductividad en lixiviados obtenidos en las pruebas de potencial de lixiviación.	72
<b>Figura 21.</b> Gráfica de barras (A) y diagrama de caja y barras (B) que muestran los resultados obtenidos al medir el potencial de óxido - reducción en lixiviados obtenidos en las pruebas de potencial de lixiviación.	74
<b>Figura 22.</b> Porcentajes de aluminio extractable cuantificado en lixiviados, utilizado líquidos de prueba a pH 4, 5.5 y 9. Software; Excel 2007.	76
<b>Figura 23.</b> Resultados de las extracciones secuenciales para aluminio, empleando el método modificado de Tessier, 1979 (A) y BCR, 2001 (B).	77
<b>Figura 24.</b> Porcentajes de cobre extractable cuantificado en lixiviados utilizando líquidos de prueba a pH 4, 5.5 y 9. Software; Excel 2007.	78
<b>Figura 25.</b> Resultados de las extracciones secuenciales para cobre, empleando el método modificado de Tessier, 1979 (A) y BCR, 2001 (B).	80
<b>Figura 26.</b> Porcentajes de manganeso extractable cuantificado en lixiviados utilizando líquidos de prueba a pH 4, 5.5 y 9. Software; Excel 2007.	81
<b>Figura 27.</b> Resultados de las extracciones secuenciales para manganeso, empleando el método modificado de Tessier, 1979 (A) y BCR, 2001 (B).	82
<b>Figura 28.</b> Porcentajes de hierro extractable cuantificado en lixiviados utilizando líquidos de prueba a pH 4, 5.5 y 9. Software; Excel 2007.	84
<b>Figura 29.</b> Resultados de las extracciones secuenciales para hierro, empleando el método modificado de Tessier, 1979 (A) y BCR, 2001 (B).	85
<b>Figura 30.</b> Porcentajes de zinc extractable cuantificado en lixiviados utilizando líquidos de prueba a pH 4, 5.5 y 9. Software; Excel 2007.	86
<b>Figura 31.</b> Resultados de las extracciones secuenciales para zinc, empleando el método modificado de Tessier, 1979 (A) y BCR, 2001 (B).	87
<b>Figura 32.</b> Porcentajes de níquel extractable cuantificado en lixiviados utilizando líquidos de prueba a pH 4, 5.5 y 9. Software; Excel 2007.	88
<b>Figura 33.</b> Resultados de las extracciones secuenciales para níquel, empleando el método modificado de Tessier, 1979 (A) y BCR, 2001 (B).	89

<b>Figura 34.</b> Resultados de las extracciones secuenciales para cromo, empleando el método modificado de Tessier, 1979 (A) y BCR, 2001 (B).	91
<b>Figura 35.</b> Porcentajes de plomo extractable cuantificado en lixiviados utilizando líquidos de prueba a pH 4, 5.5 y 9. Software; Excel 2007.	92
<b>Figura 36.</b> Resultados de las extracciones secuenciales para plomo, empleando el método modificado de Tessier, 1979 (A) y BCR, 2001 (B).	94
<b>Figura 37.</b> Muestras con los máximos niveles de extracción de metales en las pruebas de potencial de lixiviación, utilizando extractantes a diferente pH.	99
<b>Figura 38.</b> Gráfica de distribución porcentual de los metales entre las diferentes fracciones operacionales, con resultados obtenidos al utilizar el protocolo modificado de Tessier (1979) y tomando en cuenta las medias.	105

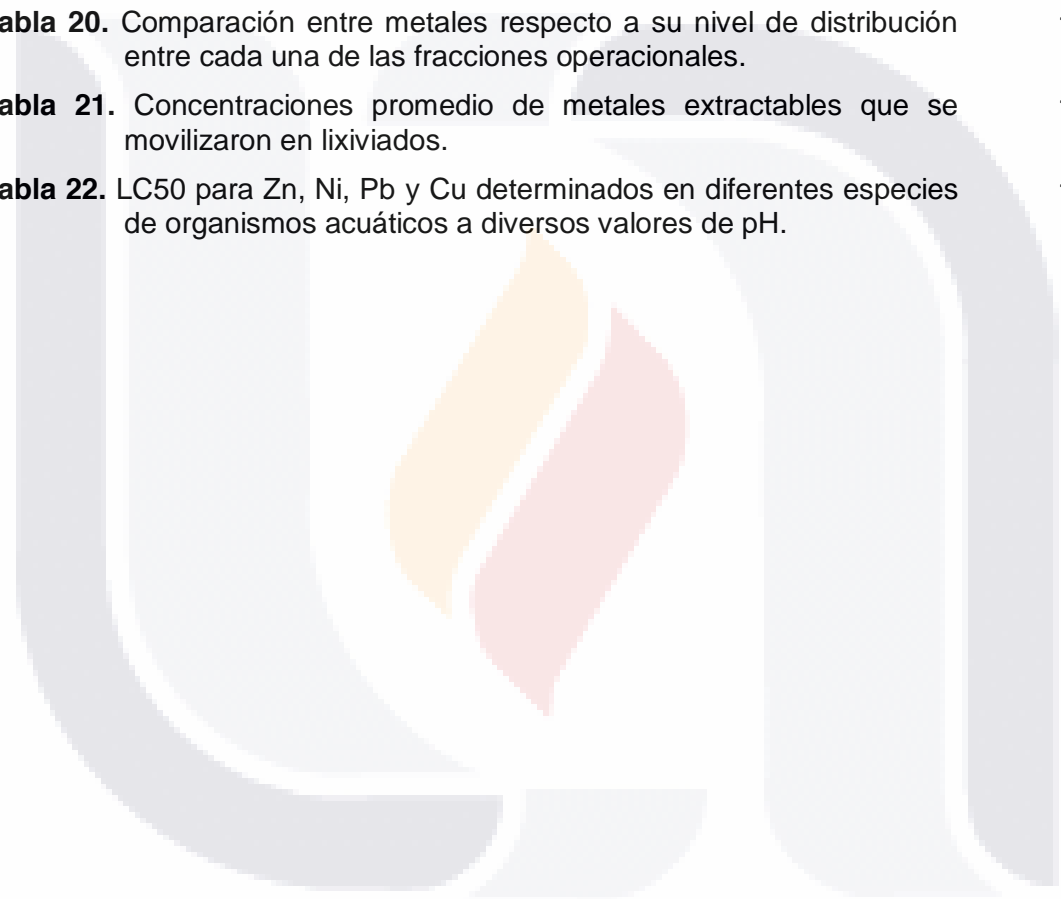


## ÍNDICE DE TABLAS.

CONTENIDO	PÁGINA
<b>Tabla 1.</b> Movilidad relativa de los metales según el Eh y pH del suelo. (Plant y Raiswell, 1983).	23
<b>Tabla 2.</b> Lugaresseleccionados para el muestreo de sedimentos a lo largo del río San Pedro.	32
<b>Tabla 3.</b> Pruebas y metodologías seguidas para la caracterización fisicoquímica de los sedimentos del cauce del río San Pedro.	34
<b>Tabla 4.</b> Clasificación de un sedimento deacuerdo a su contenido de materia orgánica, Santoyo y Torres (1997).	50
<b>Tabla 5.</b> Clasificación de un sedimento deacuerdo a su capacidad de intercambio catiónico (CIC), Santoyo y Torres (1997).	51
<b>Tabla 6.</b> Clasificación de un sedimento por su valor de pH, Santoyo y Torres (1997).	53
<b>Tabla 7.</b> Valores de referencia para clasificar los sedimentos por grado de contaminación y nivel de efecto tóxico, para metales pesados y metaloides. (a y b) USEPA (1977); (c y d) OMEE (1992); (e) Lindsay (1979).	57
<b>Tabla 8.</b> Concentraciones máximas, mínimas, medias y erros estándar de los 8 metales analizados en 12 muestras de sedimentos	65
<b>Tabla 9.</b> Grado de contaminación y toxicidad por metales y metaloides, de cada una de las muestras obtenidas en el muestreo del cauce del río San Pedro.	67
<b>Tabla 10.</b> Resultados de la caracterización fisicoquímica, así como pruebas de movilidad y especiación química para Cu, Zn, Pb, Cr, Fe, Mn, Ni, y Al, para muestras con los máximos porcentajes de lixiviación utilizando solución extractante a pH 4.	96
<b>Tabla 11.</b> Resultados de la caracterización fisicoquímica, así como pruebas de movilidad y especiación química para Cu, Zn, Pb, Cr, Fe, Mn, Ni, y Al, para muestras con los máximos porcentajes de lixiviación utilizando solución extractante a pH 5.5.	97
<b>Tabla 12.</b> Resultados de la caracterización fisicoquímica, así como pruebas de movilidad y especiación química para Cu, Zn, Pb, Cr, Fe, Mn, Ni, y Al, para muestras con los máximos porcentajes de lixiviación utilizando solución extractante a pH 9.	98
<b>Tabla 13.</b> Grado de lixiviación de los metales en orden decreciente en base al pH de las soluciones extractantes..	100
<b>Tabla 14.</b> Porcentajes extraídos de la fracción intercambiable deacuerdo al procedimiento de Tessier.	102



<b>Tabla 15.</b> Porcentajes extraídos de la fracción unida a Carbonatos de acuerdo al procedimiento de Tessier.	102
<b>Tabla 16.</b> Porcentajes extraídos de la fracción unida a Óxidos de Fe – Mn de acuerdo al procedimiento de Tessier.	103
<b>Tabla 17.</b> Porcentajes extraídos de la fracción unida a compuestos orgánicos de acuerdo al procedimiento de Tessier.	103
<b>Tabla 18.</b> Porcentajes en la fracción residual de acuerdo al procedimiento de Tessier.	104
<b>Tabla 19.</b> Medias de los porcentajes obtenidos con cada metal, en cada una de las fracciones.	104
<b>Tabla 20.</b> Comparación entre metales respecto a su nivel de distribución entre cada una de las fracciones operacionales.	109
<b>Tabla 21.</b> Concentraciones promedio de metales extractables que se movilizaron en lixiviados.	112
<b>Tabla 22.</b> LC50 para Zn, Ni, Pb y Cu determinados en diferentes especies de organismos acuáticos a diversos valores de pH.	113

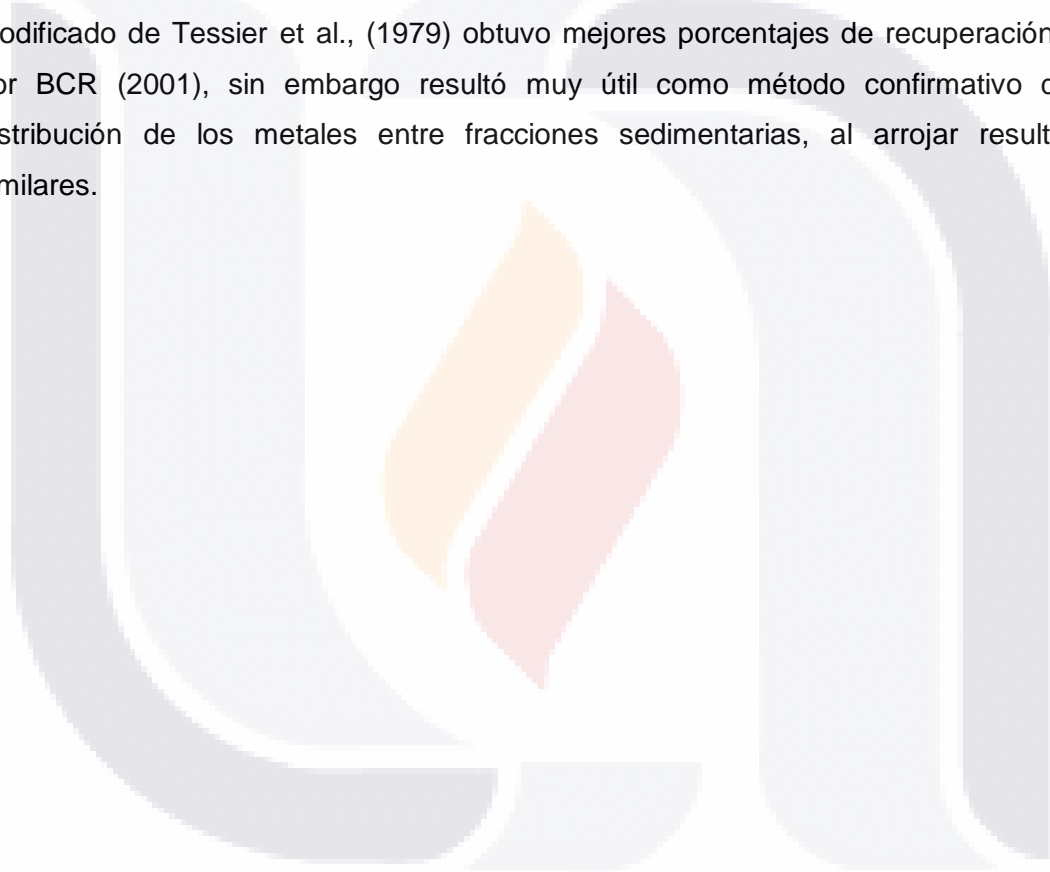


## RESUMEN.

---

Se determinó el nivel de estabilidad de la inmovilización de los metales (Al, Ag, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, y Zn) presentes en sedimentos del río San Pedro, ante cambios en los valores del pH de la columna de agua, además de llevar a cabo una especiación química de dichos metales por medio de extracciones químicas secuenciales, como una forma de determinar su grado de biodisponibilidad y posible riesgo ambiental. Para tal propósito, se tomaron 12 muestras de sedimentos a lo largo del cauce desde el límite sur del estado de Zacatecas con Aguascalientes, hasta la parte central de esta última entidad. Las zonas de muestreo se eligieron con referencia a estudios anteriores los cuales demostraron que estos lugares poseen los niveles más altos de contaminación por metales. Después de realizar un muestreo aleatorio simple en campo, y un pre-tratamiento en laboratorio con la finalidad de obtener características homogéneas, la parte experimental fue dividida en 2 fases. La primera consistió en la caracterización fisicoquímica de cada sedimento mediante la determinación del contenido de humedad, concentración de grupos aniónicos, conductividad, pH, ORP, contenido de materia orgánica, capacidad de intercambio catiónico, además del nivel de contaminación por metales y metaloides. En la segunda fase se llevaron a cabo las pruebas de potencial de lixiviación utilizando diferente pH y una especiación química empleando las extracciones secuenciales por el protocolo modificado de Tessier (1979) y BCR (2001). Los resultados obtenidos en la caracterización mostraron un contenido de humedad menor al 20%, baja presencia de grupos aniónicos, contenido de materia orgánica de un rango bajo (0.8 %) a muy alto (18 %) y similares resultados con la CIC. El pH de los sedimentos se encontró en valores neutros a altamente alcalinos, además de condiciones anóxicas al obtener potenciales redox negativos (-150 a -180 mV), y conductividades que van de 1000 a 7,000  $\mu\text{S}$  aproximadamente. Se encontró una contaminación moderada con Fe, Cr, Mn, Ni, Cu, As y solamente alta contaminación por parte de Zn y Pb en dos de las zonas de estudio. Las concentraciones existentes de Al y Hg no superaron los límites establecidos, mientras que Ag y Cd se encontraron por debajo del límite de detección del equipo de absorción atómica. En las pruebas de lixiviación el pH ligeramente ácido (pH 5.5) movilizó en mayor grado a casi todos los metales, comparado con el pH muy ácido (pH 4) y alcalino (pH 9). El cromo fue el único metal que no se movilizó. La

mayoría de los porcentajes de lixiviación fueron menores del 10%, con excepción de Plomo. De acuerdo a lo obtenido en la extracción secuencial el Al, Fe y Ni pertenecen casi exclusivamente a la fracción residual, para Cr y Cu se observó cierta influencia de la materia orgánica, sin embargo el mayor porcentaje de ambos metales proviene de la fracción litogénica. Zn, Mn y Pb presentaron mayor asociación con las fracciones más inestables como son la intercambiable, la unida a carbonatos y óxidos de Fe–Mn, con una baja unión a la materia orgánica, indicando mayor nivel de biodisponibilidad por parte de estos metales, sobre todo plomo cuya asociación a la fracción intercambiable fue alta, sugiriendo un aporte antropogénico. En el aspecto metodológico, el protocolo modificado de Tessier et al., (1979) obtuvo mejores porcentajes de recuperación que por BCR (2001), sin embargo resultó muy útil como método confirmativo de la distribución de los metales entre fracciones sedimentarias, al arrojar resultados similares.



**1**



# **INTRODUCCIÓN.**

TESIS TESIS TESIS TESIS TESIS

A lo largo de la historia humana, los ríos han representado un papel vital en el desarrollo de diversas civilizaciones, ya que sus características los han convertido en valiosas fuentes de recursos naturales de diversos tipos. Han sido pieza clave en el progreso de la humanidad, pues a partir de ellos se ha obtenido desde el recurso más básico e indispensable como lo es el agua potable, hasta el aprovechamiento de la energía cinética de sus cauces para la producción de energía eléctrica, como se hace en la actualidad. Sin embargo desde hace tiempo, la constante interacción entre los ríos y el cada vez mayor desarrollo humano ha afectado negativamente su naturaleza, pues estos se han convertido indiscriminadamente en un vertedero ideal para los desechos contaminantes derivados de las actividades industriales, agrícolas, mineras, pecuarias y domésticas. La composición de tales desechos varía considerablemente de región a región, y de país a país, sin embargo en la gran mayoría de los casos se trata de materiales o sustancias dañinas, que comúnmente producen efectos indeseables en el ambiente. Respecto a la naturaleza de estos desechos, derivados de la actividad antropogénica, conocidos comúnmente como descargas de aguas residuales, son generalmente de características físicas y químicas muy heterogéneas, es decir, que sus componentes pueden presentar una amplia variación en cuanto a origen, forma y toxicidad se refiere. Buena cantidad de estas sustancias contaminantes ejercen un papel preponderante en la salud y equilibrio de los ecosistemas, al afectar negativamente ya sea de manera directa o indirecta, a los organismos que los componen, e incluso al hombre.

Entre el amplio espectro de sustancias contaminantes vertidas a los ríos, es destacable el papel que desempeñan sobre el sistema los metales como el plomo, cromo, aluminio, hierro, cobre, cadmio, plata, níquel, manganeso, y zinc, así como los metaloides arsénico y mercurio. Cuando los metales son vertidos al cauce del río, estos se movilizan e interactúan con los diversos componentes del sistema, sean bióticos (animales, plantas, microorganismos) o abióticos (columna de agua y sedimentos).

Las características de este último, lo convierte en un sumidero importante para dichos contaminantes, ya que los metales tienden a depositarse y unirse a ellos, lo que conlleva a un fenómeno conocido comúnmente con el término de “inmovilización”. El grado de inmovilización de los metales varía de forma relevante con las características propias del sedimento, así como las condiciones físicas y químicas del medioambiente que lo rodea. La variación de cada uno de los factores, puede provocar dos fenómenos



contrarios, por un lado, una inmovilización muy estable de los metales, y por el otro, puede llevar a una removilización de dichos tóxicos al medio acuático superficial o los cuerpos de agua subterráneos.

Los sedimentos de río pueden actuar como una barrera natural que impide en cierta medida la absorción por parte de los organismos vivos de la concentración total de metales pesados que entran en un cauce, impidiendo un daño más grave a la cadena trófica, siempre y cuando, las condiciones ambientales y las propias del sedimento sean las ideales. Al aplicar los aspectos previamente descritos, en un cauce con las características del río San Pedro, principal afluente del estado de Aguascalientes, nos lleva a plantear las siguientes dos interrogantes; ¿Cuál es el grado de estabilidad con la que se encuentran inmovilizados los metales pesados unidos a los sedimentos de dicho cauce? y ¿Cuáles son los factores claves que provocan esa inmovilización o en su caso, una pobre unión del metal con el sustrato sedimentario?

2

**MARCO TEÓRICO.**

## **2.1 Río San Pedro y los metales pesados.**

### ***2.1.1 La contaminación del río San Pedro debida a metales.***

El aumento en la población y el subsecuente crecimiento de las actividades humanas, ha traído como resultado la generación de una gran cantidad de desechos con alto contenido de metales, provocando la contaminación de suelo, lodos, sedimentos de río, cuerpos de agua superficiales y subterráneos (Morera et al., 2001). La contaminación en los sistemas acuáticos con niveles tóxicos de metales traza, ha sido reportado en muchos países del mundo como Inglaterra, Bolivia, India, Portugal, España, E.U.A., entre otros (Espinoza y Armienta, 2007). El común denominador de los diferentes grados de contaminación que presentan la mayoría de las aguas superficiales en el mundo es el desarrollo urbano, aunado al insuficiente e inadecuado tratamiento de las aguas residuales; las cuales son vertidas a los cuerpos de agua superficial, con poca o nula consideración por las capacidades de asimilación de dichos cuerpos de agua (Longe y Omole, 2008).

En México, menos del 30 % de los cuerpos de agua superficiales del país tienen una calidad clasificada como excelente, mientras el 70 % restante presenta contaminación en algún nivel (CONAGUA, 2006). Muchos de sus principales cauces naturales han sido contaminados con metales como resultado del vertido de desechos derivados de las diversas actividades municipales, industriales, agrícolas y pecuarias, y el río San Pedro, principal sistema fluvial del estado de Aguascalientes no es la excepción. El río San Pedro está localizado en la región hidrológica Lerma – Santiago, atraviesa el estado de Aguascalientes por el centro en dirección Norte - Sur y en su ribera oriental se encuentra la ciudad capital, posee una superficie aproximada de 5658.7 Km<sup>2</sup>, llevando agua de forma intermitente unos meses al año durante la temporada de lluvias, aún así, es el colector de precipitaciones pluviales, aguas tratadas y residuales más importante del estado (Torres Guzmán et al., 2010). Los tres cuerpos de agua superficial de gran importancia que vierten sus aguas en el río San Pedro, son la presa Presidente Calles (municipio de San José de Gracia), Abelardo L. Rodríguez (Jesús María) y El Saucillo (Rincón de Romos). Estas presas se encuentran en el rango de calidad “aceptable” tanto para el ICA (Índice de Calidad del Agua) como para el indicador DBO<sub>5</sub> (Demanda Bioquímica de Oxígeno 5) de acuerdo con el criterio del CONAGUA.

El sistema fluvial del río San Pedro está sometido a gran presión debido a los grandes volúmenes de aguas tratadas y residuales (aproximadamente 70 millones de m<sup>3</sup> anuales) provenientes de fuentes industriales, domésticas, y agrícolas que son descargadas directamente al cauce a lo largo de su trayecto (CNA, 2003).

En Aguascalientes, la afectación ecológica del río San Pedro por metales puede remontarse al siglo XIX, específicamente a 1895 con el inicio de operaciones de la Gran Central Fundidora Mexicana, subsidiaria de la compañía fundidora Guggenheim. Con un periodo de actividades de 34 años, esta compañía se mantuvo como la productora más importante de Plomo y Cobre tanto en México, como en el mundo, provocando la liberación sin control de altas cantidades de metales pesados. Posteriormente en 1990, se establecieron 8 industrias metalmeccánicas aumentando considerablemente a un nivel alto, las concentraciones de Fe en el río San Pedro (Torres Guzmán et al., 2010).

### ***2.1.2 Efecto tóxico de la biodisponibilidad de los metales dentro de la cadena trófica.***

Los metales son componentes naturales de la corteza terrestre. Su papel es muy importante en los organismos al ser parte fundamental de sus funciones bioquímicas y fisiológicas. Algunos son oligoelementos imprescindibles para el mantenimiento de los sistemas bioquímicos de los seres vivos, como por ejemplo el cobre, manganeso o el zinc, los cuales son esenciales en el metabolismo de los mamíferos. Pueden actuar también como potentes tóxicos, tanto para los seres humanos como para los ecosistemas (Ferre – Huguet et al., 2007). La toxicidad de los metales o metales pesados, es muy alta y debido a que no pueden ser degradados o destruidos pueden ser absorbidos por el cuerpo humano a través del agua potable, ya sea por ingestión o absorción dérmica durante el baño (Vullo, 2003; Ferre – Huguet et al., 2007).

Las peculiares características fisicoquímicas de los metales, los ha convertido en un grave problema de contaminación de los ríos debido a su alta toxicidad, persistencia en el medio y su interacción con la biota que habita en sedimentos y la columna de agua. La toxicidad de los metales depende de diversos factores como: 1. La concentración; un elemento indispensable para un ser vivo en concentraciones traza puede llegar a ser tóxico e incluso cancerígeno en concentraciones elevadas, 2. La forma química; la mayoría de los metales se combina con otras estructuras

químicas antes de entrar en los organismos o bien, cuando ya se encuentran en el interior de los mismos. 3. Su persistencia en el ambiente, y el consumo de los diferentes grupos de alimentos que los contienen (Navarro-Aviño et al., 2007).

Entre los mecanismos moleculares generales que determinan la toxicidad de los metales se encuentran los siguientes:

1. El desplazamiento de iones metálicos esenciales de biomoléculas y bloqueo de sus grupos funcionales,
2. Modificación de la conformación activa de biomoléculas, especialmente enzimas y polinucleótidos,
3. Ruptura de la integridad de las biomoléculas,
4. Modificación de otros agentes biológicamente activos.

También tienen efectos tóxicos sobre las células, principalmente como resultado de su capacidad para alterar o desnaturalizar las proteínas (Cañizares-Villanueva, 2000). En general, la mayoría de los metales, pueden provocar un daño a nivel neurológico, desórdenes en riñón e hígado, además de daño en huesos como en el caso del Plomo, por otro lado, se sabe que muchos poseen efectos carcinogénicos (Girard, 2005).

Aún así, el nivel de daño que se puede producir en un órgano o sistema, depende de factores tales como tipo de metal, concentración, medio de absorción (oral, aérea o dérmica), así como tiempo y duración de la exposición a lo largo de la vida del organismo. Algunos de estos daños pueden ser reversibles gracias a reacciones de detoxificación llevadas a cabo por el cuerpo, cuya finalidad es transformar y eliminar los metales absorbidos, mediante reacciones bioquímicas que los “atrapen”, ya que cabe recordar que un metal no puede ser transformado o degradado en otro menos tóxico, solo de esta manera es posible eliminarlo del organismo a través de las excreciones naturales del cuerpo (Girard, 2005).

Otro aspecto importante a considerar es la presencia simultánea de dos o más tipos de metales, ya que sus efectos pueden ser tanto tóxicamente sinérgicos, como antagónicos (la toxicidad se reduce al mezclarse), por lo tanto existe cierta dificultad para predecir los efectos reales de la combinación de dichos contaminantes en el medio. Aunado a los problemas fisiológicos derivados de la absorción de los metales por cualquier organismo individual dentro de un sistema acuático, debemos mencionar el efecto del fenómeno conocido como bioacumulación, el cual se define como un aumento de la concentración de un producto químico (metales), en un organismo biológico en un cierto plazo, y la toxicidad está causada frecuentemente por la imposibilidad del organismo afectado para mantener los niveles necesarios de excreción. Este proceso de acumulación se agrava durante el paso del tóxico por las



distintas cadenas tróficas, debido a que los grados de incorporación sufren un fuerte incremento a lo largo de sus sucesivos eslabones, encontrándose los mayores niveles de metales tóxicos en los organismos, evolutivamente superiores. A dicho proceso se le denomina biomagnificación (Navarro-Aviño et al., 2007).

## **2.2 Interacción sedimentos - metales.**

Numerosos estudios, han demostrado que diversos tipos de contaminantes, entre los que se incluyen los metales, entran en las vías acuáticas de dos formas: La primera proveniente de las descargas de desechos industriales, municipales, pecuarios y agrícolas y la segunda, mediante las partículas atmosféricas que se asientan y son arrastradas por el cauce (Girard, 2005). Entre los campos de la industria que contribuyen principalmente a la liberación de metales, son los procesos de metalización con cadmio y cromo, producción de pinturas (Zn, Cd), producción de pesticidas (Cu) y los procesos fermentativos (Cu y Zn). Debido a la industrialización, cantidades muy grandes de metales como Cu, Hg, Cd, Pb, Ni, Zn, Cr y As han sido liberados al ambiente, llevando a la contaminación del agua y sedimentos de cuerpos de agua (Rouillon et al., 2007).

Los ríos se han convertido en uno de los principales receptáculos de metales, los cuales dependiendo de las condiciones fisicoquímicas y las dinámicas del sistema acuático, son propensos a ser disueltos, suspendidos, precipitados o re- absorbidos entre los diversos compartimentos abióticos del sistema como son el agua superficial, el agua intersticial, material suspendido y los sedimentos principalmente, cambiando en ocasiones su estado de oxidación o incorporándose a los seres vivos (Espinoza y Armienta, 2007).

Los sedimentos se definen como una matriz compleja y heterogénea constituidos por las capas de partículas minerales y orgánicas a menudo muy finas, que se encuentran en el fondo de reservorios de aguas naturales, tales como lagos, ríos y océanos (Wise et al., 2000). En México no existe norma o criterio alguno que regule la calidad ambiental del sedimento, a pesar de su alta tendencia a acumular contaminantes químicos y que su capacidad de recuperación sea más lenta que el agua (Amezcuza-Allieri y Gonzáles - Macías, 2007).

La mayoría de los metales se acumulan en los sólidos en suspensión, reincorporándose posteriormente a los sedimentos donde se presentan los mayores

TESIS TESIS TESIS TESIS TESIS

niveles de concentración para este tipo de contaminantes, motivo por el cual, se han estudiado ampliamente ya que pueden considerarse en ciertos casos una fuente indirecta y potencial de contaminación hacia la biota y la calidad del agua misma (Vullo, 2003; Amezcua – Allieri y Gonzáles - Macías, 2007).

Las concentraciones totales de metales que se pueden encontrar unidos o ligados a los sedimentos, pueden brindar información suficiente acerca del potencial peligro ambiental en cualquier sistema acuático (Espinoza y Armienta, 2007). Sin embargo, tal y como lo declara Abollino et al. (2005), “el impacto ambiental de la contaminación con metales en sedimentos no solo depende de las concentraciones totales de metales presentes, sino además de su movilidad y biodisponibilidad, lo cual influencia su liberación e interacción con otros componentes del ecosistema, tales como agua, plantas y aire”, es decir, de la concentración total de iones metálicos, solo parte de ellos puede ser movilizado del sustrato sedimentario y presentar biodisponibilidad para ser absorbidos por cualquier organismo (Espinoza y Armienta, 2007). El verdadero impacto ambiental de los metales en un sistema fluvial dependerá estrictamente de la capacidad de complejamiento de estos con los componentes del ambiente y su respuesta a condiciones biológicas y fisicoquímicas del entorno (Morera et al, 2001).

### **2.3 Factores involucrados en la estabilidad de la inmovilización de los iones metálicos.**

Para evaluar el verdadero impacto ambiental a corto y largo plazo de un elemento traza presente en un cauce fluvial, uno de los factores más cruciales a considerar es su movilidad en el medio lo cual se refiere a la capacidad de un elemento para interactuar con los diversos componentes de un ecosistema (Sahuquillo et al, 2003). La inmovilización de los metales se refiere a la disminución de la solubilidad, movilidad, y toxicidad de los metales traza en las distintas fases del medio ambiente, básicamente a través de cambios en su estado de valencia (Macnaughton et. al., 1999, Bosecker, 2001). Es importante resaltar el hecho de que la toxicidad no solo depende de los metales en sí mismos, sino también de las características del suelo o sedimento al que se encuentren ligados (Tarradellas et al., 1997). De tal manera varios investigadores han indicado que existen diversos factores medioambientales que

interactúan con la química de los sedimentos, influyendo sobre la solubilidad, movilidad, forma química y toxicidad de los metales que se encuentran unidos a ellos, los cuales se mencionan a continuación;

1. Tipo de suelo o sedimento en base a los parámetros que afectan las interacciones de los metales;  $\text{CaCO}_3$ , estado de los nutrientes (especies competitivas en solución del suelo), capacidad de intercambio catiónico (CIC), contenido de materia orgánica, potencial redox, textura y pH básicamente.

2. La naturaleza de la contaminación en términos de origen y características de la disposición y composición.

3. Las condiciones ambientales como la acidificación, procesos redox, temperatura y régimen de agua (Sahuquillo et al., 2003).

Todo estos factores, presentan gran influencia sobre la movilidad de los metales, aunado a la fracción sedimentaria a la cual se encuentren unidos o ligados los metales (Rana, 2006; Lo, 2009).

### **2.3.1 Efecto del pH.**

Se sabe que la adsorción y por lo tanto solubilidad de los metales y metaloides, está fuertemente condicionada por el pH del suelo. El pH es una de las medidas que se realizan con mayor frecuencia en suelos, sedimentos y lodos, ya que este parámetro regula un gran número de procesos químicos de los macro y micro-nutrientes. Muchas reacciones químicas dependen del pH y este a su vez, puede usarse para predecir la velocidad y el equilibrio de dichas reacciones (Giraldez, 2006). La cantidad de metales presentes en un sedimento pueden estar relacionados con cambios en la acidez o alcalinidad del suelo, ya que en medios con pH moderadamente alto se produce su precipitación como hidróxidos y en medios muy alcalinos, pueden nuevamente pasar a la solución como hidroxicomplejos (Wise et al., 2000). Estudios como el de Harter (1983) demostró que los metales se hallan unidos con mayor fuerza a los constituyentes de los sedimentos a un pH alto al formar carbonatos y fosfatos minerales insolubles, mientras que a un pH bajo los metales son móviles en forma de especies iónicas libres o como órgano – metales solubles. Una fuerte dependencia en la absorción del metal por parte del sedimento a partir de cambios en el pH, también fue observado por Benajmin y Leckie (1981), James y MacNaughton (1977), Farrah y Pickering (1977), O'Conner y Kester (1975), y Forbes et al., (1976) (estudios revisados

por Evangelou et al., 1999). También se sabe que una alta o pobre lixiviación de los metales hacia los cuerpos de agua subterráneos, es dependiente del pH (Malviya y Chaudhary, 2006, Wise et al., 2000). El valor del pH del sedimento no solamente variará conforme la composición del mismo sedimento, sino también con la proporción de agua que contenga el sedimento al practicar la determinación. Un sistema más diluido tenderá a producir valores de pH más altos. Otros valores que influyen el valor determinado del pH del sedimento son: 1. El contenido de sales; a mayor concentración de sales, menor el valor del pH; 2. El contenido de CO<sub>2</sub> en el agua y 3. El efecto de suspensión, que se manifiesta como una diferencia de pH entre el sedimento y el líquido sobrenadante, y que normalmente representa 0.2 -0.3 unidades de pH más alto en el sedimento que en el sobrenadante (Aguilar-Santelises, 1988).

### ***2.3.2 Potencial de óxido – reducción.***

Las reacciones de óxido - reducción regulan el comportamiento de muchos compuestos químicos presentes en cuerpos de agua naturales. La reactividad, solubilidad, y movilidad cíclica de elementos esenciales para los sistemas biológicos como S, N, P, y varios metales en los diversos compartimentos medioambientales de un sistema fluvial, son afectadas de manera significativa por cambios en el potencial redox (ORP). Las reacciones de oxidación y reducción son especialmente importantes en suelos ya que son las responsables de que el metal se encuentre en un estado oxidado o reducido, cambiando el estado de oxidación y por lo tanto su movilidad en el ambiente (Giraldez, 2006). Existen los diagramas Eh-pH los cuales se utilizan para mostrar la estabilidad de los compuestos metálicos y proporciona un método fácil para predecir el comportamiento de los metales frente a un de cambio en las condiciones ambientales.

Como ejemplo tenemos la tabla 1, que Plant y Raiswell, (1983) han desarrollado sobre la movilidad de los metales y elementos asociados en función de las condiciones de pH y Eh.

**Tabla 1.**

Movilidad relativa de los metales según el Eh y pH del suelo. (*Plant y Raiswell, 1983*).

<b>Movilidad</b>	<b>Oxidante</b>	<b>Ácido</b>	<b>Neutro y alcalino</b>	<b>Reductor</b>
Alta	Zn	Zn, Cu, Co, Ni, Hg, Ag, Au		
Media	Cu, Co, Ni, Hg, Ag, Au, Cd	Cd	Cd	
Baja	Pb	Pb	Pb	
Muy baja	Fe, Mn, Al, Sn, Pt, Cr, Zr	Al, Sn, Pt, Cr	Al, Sn, Cr, Zn, Cu, Co, Ni, Hg, Ag, Au	Zn, Cu, Co, Ni, Hg, Ag, Au, Cd, Pb

**2.3.3 Capacidad de Intercambio Catiónico y Salinidad.**

La capacidad de intercambio catiónico que posee un sedimento, es el resultado que se obtiene al medir usualmente mediante procedimientos químicos, los miliequivalentes de carga positiva que neutralizan la carga negativa superficial de la fracción coloidal del sedimento. Se considera que a mayor capacidad de intercambio catiónico, mayor es la capacidad del sedimento para fijar metales, y se dice que esta propiedad se encuentra en función del contenido de materia orgánica y arcillas del sedimento. Por otro lado, la salinidad o conductividad eléctrica proporciona la cantidad de iones solubles totales en el sedimento y sirve principalmente para caracterizar y delimitar áreas afectadas por alta salinidad y así poder llevar a cabo un control de este tipo de problema, ya que un aumento en la salinidad puede incrementar la movilización de metales por medio de dos mecanismos, citados a continuación.

Primeramente los cationes asociados con las sales (Na, K) pueden reemplazar a los metales en lugares de adsorción, y en segundo lugar los aniones cloruro pueden formar complejos solubles estables con metales tales como Cd, Zn y Hg (Aguilar - Santelises, 1988)



### **2.3.4 Contenido de materia orgánica.**

La materia orgánica de un sedimento es el conjunto de materiales alterados químicamente en mayor o menor grado, que poseen una capacidad de complejación de los metales (Craig y Evangelos, 1986; Grousset et al., 1999). La materia orgánica natural (MON) presente en ecosistemas sólido – líquido comprende desde fases solubles ( $< 0.45 \mu\text{m}$ ) hasta varias micras, y es una mezcla muy compleja de gran variedad de ligandos polifuncionales que juegan un papel fundamental en la biodisponibilidad, movilidad, reaccionabilidad y toxicidad de los metales en el medio natural. La proporción de materia orgánica existente en los sedimentos de un río, varía sustancialmente dependiendo del lugar y son de gran importancia desde un punto de vista ambiental, ya que constituyen un sumidero para la gran mayoría de los metales (Wise et al., 2000). El material orgánico presente en suelos, sedimentos y aguas de río, se divide principalmente en Sustancias No Húmicas (SNH) y sustancias Húmicas (SH), diferenciándose entre sí por la estructura molecular de los compuestos orgánicos que constituyen a cada tipo de sustancias.

a) Sustancias no húmicas (SNH): Incluyen el material orgánico cuyas características químicas se reconocen, tales como: carbohidratos, proteínas, aminoácidos, ácidos nucleicos, purinas, pirimidinas, ácidos grasos, ceras, resinas, pigmentos y sustancias orgánicas de bajo peso molecular

b) Sustancias húmicas (SH): Representan los principales constituyentes de la materia orgánica presente en aguas y sedimentos, son el producto de la degradación química y enzimática de los residuos de plantas y animales y de la actividad sintética de microorganismos. Están constituidas por compuestos químicamente complejos, hidrofóbicos, de color oscuro y con un alto número de estructuras aromáticas (Mónaco et. al., 2008).

. Las sustancias húmicas y no húmicas, reaccionan considerablemente con los metales formando complejos de cambio y quelatos. Este proceso de complejación por la materia orgánica, es uno de los principales procesos que gobiernan la solubilidad y la bioasimilación de los metales lábiles. Por otra parte, un aspecto a destacar con respecto a la relación entre la toxicidad de los metales y la materia orgánica, es que el efecto tóxico de estos elementos se potencia en gran medida por su fuerte tendencia a

formar complejos organometálicos, lo que facilita su solubilidad, disponibilidad y dispersión. La estabilidad de muchos de estos complejos frente a la degradación por los organismos del suelo es una causa muy importante de la persistencia de la toxicidad. Pero también la presencia de abundantes quelatos puede reducir la concentración de otros iones tóxicos en la solución del suelo.

## **2.4 La extracción secuencial y su importancia como método, para determinar las especies químicas de metales.**

Existe una gran cantidad de información sobre la contaminación de sedimentos por metales (Lieth y Market, 1990; Merian, 1991), pero los resultados más interesantes sobre esta problemática están basados en un procedimiento de especiación química, el cual es aprovechado para permitir la valoración del comportamiento, toxicidad y biodisponibilidad de los metales ligados a un sedimento en un sistema acuático (Cottenie et al., 1982; Hani, 1990, Rana, 2006).

Actualmente existen dos definiciones del término “especiación”; en el significado tradicional se define como un proceso de identificación y cuantificación de las diferentes especies, formas o fases presentes en el suelo, y más recientemente, la especiación ha sido definida como la determinación de una forma específica atómica o molecular o la configuración en la cual un elemento puede estar presente en diferentes matrices (Ure, 1993). La mayoría de los estudios enfocados a la contaminación en sedimentos por metales se refiere a la especiación en términos de “metales traza extraíbles” relacionados con la elaboración de extracciones químicas simples o secuenciales, las cuales proporcionan información respecto a su biodisponibilidad en determinadas condiciones ambientales (Tarradellas et al., 1997).

Los procedimientos de especiación química son una invaluable fuente de información en sistemas acuáticos acerca de las fracciones de metal definidas operacionalmente en los sedimentos, y su importancia se basa en que estas técnicas proporcionan la distribución de los metales entre las diferentes fases de un suelo o sedimento y ayudan a predecir los potenciales efectos ecotoxicológicos de la contaminación por estos elementos, pues las diferentes especies de metales tienen un comportamiento distinto con respecto a la removilización y la biodisponibilidad (Abollino et al., 2005).

Las técnicas de extracción química secuencial se aplican extensamente en estudios medioambientales, a pesar de que su capacidad para separar metales o definir fracciones geoquímicamente no es perfecto (Usero et al., 1988). En particular, los procedimientos de extracción sucesiva se basan en la reactividad del suelo con una serie de químicos extractantes, que pueden provocar la liberación de los metales de los sitios de sorción con un decremento de reactividad y por lo tanto, decremento de biodisponibilidad. Por medio de éstas técnicas, se puede remover los constituyentes más importantes de los sedimentos, al separar los metales en cinco fracciones importantes, citadas a continuación (Usero et al., 1988).

- Metales en forma de iones intercambiables. Comprenden la fracción del metal que se libera fácilmente a los medios acuáticos, ante el más ligero cambio ambiental.
- Metal ligado a Carbonatos. Los metales unidos a esta fracción, tienden a liberarse al descender el pH, al disolverse los metales precipitados en forma de carbonatos.
- Metal asociado a Óxidos de Hierro - Manganeseo. Los metales unidos a esta fase, pasan al cuerpo de agua en zonas donde el sedimento se encuentre en condiciones reductoras. Los óxidos son sustancias con alto poder de adsorción y son termodinámicamente inestables en condiciones anóxicas (bajos valores de potencial redox).
- Metal ligado a materia orgánica. Son la fracción de metal que se liberaría al medio, al pasar a condiciones oxidantes.
- Fase residual o litogénica. Son los metales ligados a los minerales, formando parte de sus estructuras cristalinas. La liberación de metales de esta fase, en un razonable periodo de tiempo es muy poco probable.

En resumen, los metales liberados después del tratamiento del sedimento con agua o sales débiles son considerados potencialmente móviles, lo que representa un alto riesgo de contaminación debido a la liberación de metales a las aguas bajo condiciones naturales. Otras fracciones son relacionadas como inmóviles a menos que un cambio en las condiciones ambientales favorezca la liberación del metal unido al sedimento (Espinoza y Armienta, 2007, Sahuquillo et al., 2003). Los procedimientos de extracción química utilizados más extensamente son el desarrollado por Tessier y colaboradores en 1979, una de las primeras metodologías de extracción secuencial a partir de la cual se han desarrollado otros esquemas de especiación importantes, y el

también llamado esquema BCR (Ure et al., 1993). Con el protocolo de Tessier el contenido total de metal se divide en cinco fracciones definidas como, intercambiable, unida a carbonatos, unida a óxidos e hidróxidos de Fe – Mn, unido a materia orgánica, y residual ó litogénica. Se han desarrollado muchas modificaciones de este esquema, principalmente para particionar la fracción unida a óxidos de Fe – Mn en fases más específicas (Barona et al., 1999). Por otra parte, con el objetivo de armonizar las metodologías de extracción/ lixiviación, el Community Bureau of Reference (BCR), y posteriormente el Programa de Pruebas y Mediciones Estándar (SM&TP) de la Comunidad Europea, a partir del 2002 desarrolló un esquema de extracción en el cual los metales son divididos en las fracciones i) Intercambiable, agua y ácido - solubles ii) reducible, iii) oxidable y iv) residual. La primera versión del protocolo BCR (2001) ha sido modificado a lo largo del tiempo, para asegurar una alta reproducibilidad (Quevauviller, 2002). Los protocolos aseguran resultados satisfactorios con la mayor parte de los metales y metaloides, sin embargo para As y Se, los cuales se encuentran principalmente en forma aniónicas en suelos y sedimentos, se requiere el uso de diferentes protocolos de extracción, basados principalmente en esquemas de fraccionamiento del fósforo (Van Herreweghe et al., 2003). Debe señalarse que los procedimientos de extracción secuencial sufren de varias desventajas, como la falta de selectividad y redistribución de los elementos durante la extracción, proporcionando resultados definidos operacionalmente (Bermond y Yousfi, 1997; Gomez Ariza et al., 2000). Los procedimientos son ampliamente utilizados para asegurar la movilidad de los metales en suelos y sedimentos contaminados por diferentes causas como las actividades industriales y mineras como se mencionó anteriormente (Abollino et al., 2005), pero también se han utilizado para estudiar la biodisponibilidad de metales nativos y adicionados a plantas (Chlopecka, 1996; Shuman et al., 2001) y la eficiencia de técnicas usadas para la remediación de suelos (Reddy et al., 2001; Sun et al., 2001).

## **2.5 Justificación.**

El sistemático aumento de la mancha urbana en el estado de Aguascalientes, ha provocado que diversos tipos de contaminantes originados por las actividades agrícolas, industriales y domésticas sean vertidos en concentraciones cada vez mayores al cauce de mayor importancia en la entidad, el río San Pedro. La constante contaminación del río y la intermitente presencia de agua en su cauce, lo han transformado negativamente en un importante reservorio para una amplia variedad de desechos con características físicas, químicas y biológicas diversas, entre los cuales, los elementos conocidos como metales representan uno de los mayores riesgos para la flora y fauna debido a su persistencia en el medio, alta toxicidad, y tendencia a bioacumularse. Por otra parte, tomando en cuenta la heterogeneidad de las descargas residuales que llegan al río San Pedro, es posible que se lleven a cabo importantes cambios en las condiciones fisicoquímicas del medio acuático, sobre todo la acidez y alcalinidad de la columna de agua, lo cual podría desencadenar en una alteración de las condiciones que benefician la unión de los metales a los sedimentos, provocando un aumento de la biodisponibilidad de dichos elementos en el entorno, o bien su lixiviación a los cuerpos de agua subterráneos, ambos fenómenos son dependientes en gran medida de la fracción sedimentaria a la cual se encuentren unidos los metales.

En base a lo explicado anteriormente, se considera necesario determinar las características fisicoquímicas del sustrato sedimentario y su posible relación con el grado o nivel de estabilidad de la inmovilización de los metales (Ag, Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, y Zn) en sedimentos del río San Pedro, y el efecto de cambios drásticos en el pH de la columna de agua sobre la cantidad de metales que son capaces de liberarse al medio acuático. Además se considera importante desarrollar un esquema de especiación química que permita valorar el nivel de biodisponibilidad y ecotoxicidad.

## **2.6 Hipótesis.**

La estabilidad de los iones metálicos inmovilizados en sedimentos del río San Pedro, dependerá principalmente de su especie química, así como de las condiciones fisicoquímicas existentes en el cauce, aún con cambios en el potencial de  $H^+$  en la columna de agua.

## **2.7 Objetivos.**

### **2.7.1 Objetivo General.**

Determinar el grado de estabilidad de los metales inmovilizados en sedimentos del cauce del río San Pedro.

### **2.7.2 Objetivos Particulares.**

1. Realizar la caracterización fisicoquímica de los sedimentos del cauce del río San Pedro.
2. Determinar la concentración total de Al, Ag, Pb, Cu, Cr, Mn, Cd, Fe, Ni, Zn, Hg y As, como método para conocer el nivel de contaminación por parte de dichos metales.
3. Conocer los porcentajes de metales extractables, ante variaciones en los valores del pH, mediante la realización de pruebas de potencial de lixiviación.
4. Determinar la distribución de cada uno de las especies metálicas entre las diversas fracciones operacionales que componen un sedimento, mediante el empleo de 2 técnicas de extracción química secuencial diferentes.

**3**

# **METODOLOGÍA.**



Con el objetivo de conocer el nivel de estabilidad con que se encuentran inmovilizados los metales unidos a sedimentos del cauce del río San Pedro, se realizó una serie de análisis cuantitativos a 12 muestras obtenidas directamente del río, en su recorrido desde la zona sur de Zacatecas hasta la región centro de la entidad federativa de Aguascalientes. El trabajo en laboratorio consistió en la determinación de las características fisicoquímicas de cada sedimento (pH, potencial redox, conductividad, contenido de grupo aniónicos y porcentaje de humedad), así como el contenido total de metales (Ag, Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn) y metaloides (As y Hg), con el fin de conocer los niveles de contaminación por dichos elementos. Posteriormente, se realizaron las pruebas de potencial de lixiviación, con el objetivo de conocer las concentraciones de metales tóxicos susceptibles de movilizarse del sustrato sedimentario hacia la columna de agua, ante cambios en los valores de pH del líquido. Por último, se determinaron las formas químicas de los metales con la elaboración de extracciones químicas secuenciales por dos métodos diferentes; el primero basado en una modificación del protocolo de Tessier (1979), y el segundo en el llamado esquema BCR (2001). El principal objetivo de ambas técnicas, fue conocer las proporciones de metal unidos a cada una de las distintas fracciones sedimentarias, como un importante indicador de nivel de biodisponibilidad de los metales, y probable riesgo eco – toxicológico.

### **3.1 Muestreo de sedimentos del río San Pedro.**

La fase experimental comenzó con el muestreo de los sedimentos del río San Pedro en el mes de Septiembre del 2009, a lo largo de una sección delimitada de su cauce. La toma de muestras inicio en la comunidad de Ciudad Cuauhtémoc, al sur del estado de Zacatecas en frontera con el estado de Aguascalientes, y finalizó en la región sur del municipio homónimo. Los lugares de muestreo fueron seleccionados tomando como criterio estudios anteriores llevados a cabo en sedimentos del cauce, los cuales indicaron niveles relevantes de contaminación en estos puntos, originado principalmente por las descargas residuales de tipo pecuario, doméstico e industrial. Cada zona de muestreo fue etiquetada tomando como referencia el lugar geográfico cercano de mayor importancia, como por ejemplo un pueblo, comunidad, ó institución.

Las zonas fueron ubicadas con mayor precisión mediante el uso de un sistema de posicionamiento global (GPS), marca GARMIN, modelo GPS map 60C. La Tabla 2, indica los lugares de muestreo y las características más importantes de los medios sedimentarios en cada zona.

**Tabla 2.**

Lugares seleccionados para el muestreo de sedimentos a lo largo del río San Pedro.

<b>Muestra</b>	<b>Nombre</b>	<b>Ubicación</b>	<b>Características principales.</b>
1	Cd. Cuauhtémoc.	22° 26´ N, 102° 21´ O	Poca presencia de agua en el cauce.
2	La Soledad.	22°21´ N, 102° 14´ O	Agua color verde oscuro, olor muy fétido.
3	El Chayote.	22°17´ N, 102° 14´ O	Sedimento color naranja, alta contaminación con residuos sólidos.
4	FREASA.	22°03´ N, 102° 17´ O	Agua color amarillo, olor fétido, presencia de sangre y residuos orgánicos
5	El Becerro.	21°59´ N, 102° 16´ O	Agua color amarillo, olor fétido, presencia de sangre y residuos orgánicos.
6	Florida I.	21°58´ N, 102° 18´ O	Agua color azul rey, fuerte olor fétido, abundante vegetación.
7	Gómez Portugal – PIVA.	21°58´ N, 102° 17´ O	Agua color azul rey, olor fétido, abundante vegetación.
8	Primo Verdad	21°54´ N, 102° 19´ O	Agua turbia, sedimento muy arenoso, presencia de materia fecal.
9	Los Negritos.	21°52´ N, 102° 20´ O	Sedimento con textura arcillosa, agua incolora.
10	Canteras de San José.	21°51´ N, 102° 19´ O	Sedimento con textura arcillosa, agua incolora.
11	RSP – RSF.	21°50´ N, 102° 19´ O	Sedimento con textura arcillosa, agua incolora.
12	Puente de Bonaterra.	21°49´ N, 102° 19´ O	Sedimento predominantemente arenoso.

En total se obtuvieron 12 muestras de sedimentos, empleando un esquema de muestreo de tipo simple, realizado al azar a lo largo y ancho de los puntos de recolección, y tomando muestras ubicadas a no más de 10 cm de la superficie mediante el uso de una pala de acero inoxidable (USEPA, 1993). Como recipientes de almacenamiento para los sedimentos, se emplearon frascos de plástico de 1 L debidamente identificados, y lavados previamente con HNO<sub>3</sub> al 10 %, HNO<sub>3</sub> al 1.5 % y

agua destilada, con el objetivo de evitar problemas de contaminación. Finalmente los recipientes fueron almacenados en refrigeración a 4° C.

### **3.2 Caracterización fisicoquímica.**

Como paso previo a la caracterización fisicoquímica, una porción representativa de cada muestra se colocó en cápsulas de porcelana con ayuda de una espátula de acero inoxidable y llevada a un secado en estufa a una temperatura de 105° C por un lapso de 24 a 48 h como se muestra en la figura E1 del anexo E, para la determinación de todos los elementos metálicos con excepción de los más volátiles como Hg y As, para los cuales las muestras fueron secadas a 60° C/16 h, previendo pérdidas mínimas (Pillay et al., 1983, Iskandar et al., 1972). Una vez que los sedimentos estuvieron completamente secos, fueron sometidos a un proceso de molienda en morteros de porcelana, para posteriormente ser tamizados en una malla de 2 mm de luz aproximadamente con el fin de obtener un tamaño de partícula homogéneo, en la cual se concentran los metales y materia orgánica según diversos autores (Förstner y Salomons, 1980). Finalizado el procedimiento de estandarización de las muestras, se almacenaron en bolsas de plástico hasta su análisis.

Posteriormente, la fase experimental fue dividida en dos partes; la primera parte comprendió la determinación de los parámetros fisicoquímicos base de los sedimentos en solución, los cuales se hallan enlistados en la Tabla 3, siguiendo siempre los criterios señalados en el Standar Methods (APHA – AWWA – WPCF, 1998) para cada uno de los análisis.

La segunda fase estuvo comprendida por dos importantes pruebas. La primera consistió en la realización de los test de potencial de lixiviación con variación en el pH de la solución extractante (SE), utilizando valores de 4, 5.5, y 9, con la determinación en lixiviados de la concentración de metales extractables, pH, ORP y conductividad, mientras que la segunda prueba consistió en la elaboración de las extracciones secuenciales, empleando el protocolo modificado de Tessier, así como el de BCR (2001).

**Tabla 3.**

Pruebas y metodologías seguidas para la caracterización fisicoquímica de los sedimentos del cauce del río San Pedro.

Prueba	Método
Determinación de pH	Método Potenciométrico (Aguilar-Santelises, 1988)
Determinación de Conductividad.	Método Potenciométrico (Rhoades, 1996).
Determinación de ORP.	Método Potenciométrico (Linares, 1996).
Contenido de Humedad.	Método Gravimétrico (Aguilar-Santelises, 1988).
Contenido de Materia Orgánica.	(Walkley y Black, 1988).
Capacidad de Intercambio Catiónico.	(Robledo-Santoyo, 1997; Aguilar-Santelises, 1988)
Concentración de:	
Nitratos	Espectrofotometría UV-VIS (Hatch).
Nitritos.	Espectrofotometría UV-VIS (Hatch).
Sulfatos.	Espectrofotometría UV-VIS (Hatch).
Carbonatos.	Espectrofotometría UV-VIS (Hatch).
Cianuros.	Espectrofotometría UV-VIS (Hatch).
Contenido total de metales y metaloides.	Espectrofotometría de Absorción Atómica (USEPA, 1993).

**3.2.1 Determinación del contenido de humedad y grupos aniónicos; sulfatos, nitratos, nitritos, cianuros y carbonatos.**

El contenido de humedad en cada una de las muestras se determinó mediante el empleo de la técnica gravimétrica de Aguilar-Santelises, (1988), la cual se basa en la eliminación del agua por desecamiento calentando la muestra a una temperatura de 105° C/ 24 h, los resultados obtenidos se muestran como porcentaje de humedad. El cálculo empleado para determinar este parámetro se muestra a continuación.

Cálculo para la determinación del contenido de humedad.

$$\% \text{ de Humedad} = \frac{\text{Peso sedimento húmedo} - \text{Peso sedimento seco}}{\text{Peso sedimento húmedo}} \times 100$$

Por otro lado, el objetivo de llevar a cabo la determinación de la concentración de nitratos, nitritos, sulfatos, carbonatos y cianuros en los sedimentos, fue el conocer la concentración de los diferentes grupos aniónicos en solución que están teóricamente disponibles para unirse a los cationes metálicos mediante la formación de sales y de esta manera, son susceptibles de precipitar.

No hay referencias de máximos y mínimos permisibles para la concentración de grupos aniónicos en sedimentos, sin embargo conocer sus concentraciones se considera importante dentro del presente proyecto. La concentración obtenida para cada grupo de aniones se muestra en unidades de mg/L, ya que estos valores se determinaron en extractos de sedimentos y no en las muestras en estado sólido y son comparadas con límites establecidos por la NOM y EPA en agua de tipo potable. Para llevar a cabo la cuantificación de los grupos aniónicos, se empleó el método analítico de espectrofotometría UV – VIS con un equipo marca Hatch y los kits analíticos de la misma marca requeridos para llevar a cabo las determinaciones.

### ***3.2.2 Determinación de pH, ORP y conductividad en sedimentos, empleando métodos electroquímicos.***

Se midió el pH, ORP y conductividad de cada sedimento empleando el método de análisis potenciométrico, de acuerdo con las técnicas señaladas por Aguilar – Santelises (1988), Fernández-Linares (2006), y Rhoades (1996). Para las determinaciones se pesaron 50 g de sedimento disuelto en 500 mL de agua destilada. En todos los casos se utilizó una proporción de 1:10 m/v, agitando durante 30 min y reposando la mezcla por 10 min, con lo cual se aseguro una igualdad en las condiciones de operación. Las mediciones potenciométricas se llevaron a cabo en los sobrenadantes de las soluciones, posterior a la agitación y reposo de las mezclas, evitando introducir el electrodo hasta el fondo del recipiente para no hacer contacto con el sedimento precipitado, ya que esto es un factor importante en la obtención de resultados erróneos (Aguilar – Santelises, 1988). (Ver diagrama de flujo A1 en Anexo A).

### **3.2.3 Contenido de materia orgánica mediante el método modificado de Walkley y Black (1988).**

Se determinó el contenido de materia orgánica presente en cada uno de los sedimentos empleando el método modificado de Walkley y Black (1988), técnica basada en la oxidación del carbono orgánico por dicromato de potasio y el calor originado al reaccionar la solución con el ácido sulfúrico concentrado (Ver diagrama de flujo A2 en Anexo A). Es uno de los parámetros más importantes asociados a la inmovilización de los metales pesados. Para la cuantificación del porcentaje de materia orgánica presente en sedimentos, se emplearon los siguientes cálculos.

Cálculo utilizado para obtener el porcentaje de Carbono de origen orgánico:

$$\% \text{ C. O.} = (B - T / g) (N) (0.39)$$

Donde:

B	Volumen de sulfato ferroso utilizado para valorar el blanco.	mL
T	Volumen de sulfato ferroso utilizado para valorar la muestra	mL
N	Normalidad de sulfato ferroso	
g	Masa de la muestra empleada.	g

Una vez obtenido el porcentaje de carbono orgánico, los valores son empleados en la determinación del porcentaje de materia orgánica, mediante el siguiente cálculo matemático.

$$\% \text{ M.O.} = \% \text{ C. O.} \times 1.298$$

### **3.2.4 Concentración de Nitrógeno Amoniacal ( $NH_4Ac.$ , pH 7, 1N) en sedimentos, como método para determinar la capacidad de intercambio catiónico (CIC).**

Para conocer la capacidad de intercambio catiónico de las muestras de sedimentos, se utilizó un método de extracción con una solución de Acetato de Amonio 1N a pH = 7 (pH neutro), procedimiento basado en la metodología descrita por Robledo–Santoyo y Maldonado (1997) y Aguilar – Santelises (1988) (Ver diagrama de flujo A3 en Anexo A).

La cuantificación de este parámetro se determinó empleando el siguiente cálculo.

$$\text{Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC)} = 200 (V) (N)$$

Donde:

V	Volumen de HCl empleada para titular lo destilado en la solución borada.	mL
N	Normalidad del HCl	
CIC	Capacidad de Intercambio Catiónico.	Cmol(+)/Kg

### **3.2.5 Determinación de la concentración total de metales (Ag, Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, y Zn) por medio de digestión ácida en horno de microondas.**

Se determinó la concentración total de plata (Ag), cobre (Cu), cromo (Cr), plomo (Pb), aluminio (Al), hierro (Fe), zinc (Zn), níquel (Ni), manganeso (Mn), y cadmio (Cd) en cada una de las muestras, expresado en miligramos de metal/ kilogramo de sedimento. Con la finalidad de liberar los metales de la matriz sedimentaria, las muestras fueron sometidas a calentamiento con una mezcla de ácidos ( $HNO_3 - HF - HCl$ ) empleando el horno de microondas marca Mars, modelo Mars X (Ver figura E2 del Anexo E) operando a las condiciones de presión y temperatura requeridas por los métodos HF – Sediment y  $H_3BO_3 - Sediment$  del equipo de digestión (Ver diagrama de flujo A4 en Anexo A). El ácido nítrico ( $HNO_3$ ) es uno de los ácidos más utilizados para



TESIS TESIS TESIS TESIS TESIS

digerir los carbonatos, el ácido fluorhídrico (HF) los silicatos, y el ácido clorhídrico (HCl) la materia orgánica presente. El uso de la mezcla consigue una efectiva descomposición de diferentes matrices del sedimento, especialmente cuando en los sedimentos existe una elevada proporción de silicatos y por otro lado, proporciona excelentes niveles de recuperación (Schramel et al., 2000). La digestión en Microondas permite tener seguridad, repetibilidad, y digerir mayor número de muestras cada vez en menor tiempo, mientras que las pérdidas de los elementos volátiles son menores (Sandroni et al., 2003).

Finalizada la digestión ácida de las muestras, la cuantificación del contenido total de metales se llevó a cabo mediante el uso de un espectrofotómetro de absorción atómica marca Perkin Elmer Analyst 100 en la modalidad de flama (USEPA, 1993), ajustado a las características de operación requeridas para cada uno de los metales, según los criterios del Standar Methods (APHA – AWWA – WPFC, 1998). La técnica es muy recomendable, ya que cuenta con muy alta sensibilidad y precisión en cualquiera de sus modalidades (Girard, 2005). Como controles de calidad se realizaron duplicados al azar (C.V. < 20%), una muestra fortificada al azar (porcentaje de recuperación entre 85 – 115%), y un estándar de concentración conocida (porcentaje de recuperación del estándar entre 85 – 115%).

### **3.2.6 Concentración total de Arsénico y Mercurio.**

Para la determinación de los miligramos de arsénico (As) y mercurio (Hg) / kilogramo de sedimento, que se encuentran ligados a cada una de las muestras se empleo el método de digestión ácida por parilla, siguiendo los siguientes procedimientos.

#### ***Arsénico.***

Se colocaron 0.5 g de cada una de las muestras previamente secas y tamizadas, en matraces Erlenmeyer de 125 mL a los cuales se les adicionó 15 mL de una mezcla ácida de extracción, posteriormente se taparon con embudos de vidrio, dejándolos reposar por un período de 24 h. Por otro lado, a los controles de calidad fortificado y estándar se le adicionaron 125 µL de SP1 (Solución Patrón 1) de arsénico con concentración conocida de 1 µg/mL. Tanto muestras como controles de calidad fueron digeridas mediante la adición de una mezcla de HCl y HNO<sub>3</sub> concentrados, así

como persulfato de potasio, agregando energía térmica al proceso. Finalmente, se empleo espectrofotometría de absorción atómica en la modalidad de flama, para la determinación de la concentración de arsénico en extractos (APHA – AWWA –WPFC, 1998).

### ***Mercurio.***

En el caso del mercurio, el método de digestión siguió los mismos parámetros que para el arsénico, solo con leves cambios en pasos previos a la lectura, como el tiempo de reposo de la muestra y la adición de permanganato de potasio previo a la cuantificación del mercurio.

Para la determinación de la concentración total, se utilizó un equipo de espectrofotometría de absorción atómica, en la modalidad de generador de vapor frío. (APHA – AWWA –WPFC, 1998).

## **3.3 Prueba de potencial de lixiviación con variación de pH.**

Una vez concluidas las pruebas correspondientes a la caracterización fisicoquímica, se llevaron a cabo las pruebas de potencial de lixiviación utilizando el método de Robledo-Santoyo y Maldonado, (1997), Cruz – Guzman et al., (2003) y Sahuquillo et al., (2003), con la finalidad de determinar la concentración de metales extractables que son liberados de la matriz sedimentaria al medio acuoso, ante cambios en el pH del medio.

### ***3.3.1 Procedimiento experimental para el test de potencial de lixiviación.***

El fundamento básico de la prueba de potencial de lixiviación (Ver figura E3 del Anexo E) se describe a continuación con mayor claridad. Se pesaron 50 g de sedimento previamente seco y tamizado en un vaso de precipitados, se disolvió en un volumen de 150 mL de agua destilada (solución extractante), siempre guardando una relación 1:3 m/v (sedimento: líquido extractante). Al mismo tiempo, se utilizaron tres diferentes valores de pH para la solución extractante (SE), uno que simuló el pH aproximado del agua de lluvia (pH = 5.5), y dos valores considerados extremos, uno ácido (pH = 4) y otro alcalino (pH = 9). El pH fue ajustado con la ayuda de hidróxido de sodio (NaOH) y ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) concentrados. La solución se sometió a

TESIS TESIS TESIS TESIS TESIS

agitación por un periodo de 2 h, para después ser transferida a un embudo Gooch previamente sellado, donde se dejó reposar por 3 h. Transcurrido este tiempo, se recuperó el mayor volumen posible de líquido lixiviado con la ayuda de una bomba de vacío, en vasos de precipitados de 250 mL.

El líquido extraído se filtró, y en él se midió pH, potencial de óxido - reducción y conductividad. Una vez concluidas las determinaciones, los lixiviados se refrigeraron a 4° C hasta su posterior uso en la medición de la concentración de metales extractables (Robledo-Santoyo y Maldonado, 1997, Cruz – Guzman et al., 2003, Sahuquillo et al., 2003).

### ***3.3.2 Determinación del pH, ORP, conductividad y metales extractables en lixiviados, utilizando líquidos de prueba a pH 4, 5.5, y 9.***

Para la prueba de potencial de lixiviación se utilizaron tres soluciones extractantes a diferente pH, identificadas como; solución ácida (SE pH 4), solución ligeramente ácida (SE pH 5.5) y solución alcalina (SE pH 9). A los lixiviados obtenidos con cada una de las muestras para las tres soluciones extractantes, se les midió el pH, potencial redox, conductividad y concentración de metales extractables (Ver diagrama A5 en Anexo A).

Las determinaciones se realizaron de acuerdo con las metodologías y equipos señalados anteriormente en los puntos 3.2.2 y 3.2.5 respectivamente.

### **3.4 Especiación Química; Extracción secuencial por el método modificado de Tessier et al., (1979) y BCR (2001).**

La determinación de las concentraciones de cada metal entre las diferentes fracciones o sustratos en que se divide un sedimento, se llevó a cabo mediante la realización de dos procedimientos de extracción secuencial. El primero consistió en un método modificado de Tessier et. al. (1979) y el segundo se fundamentó en el método de BCR (2001), empleado por González – Flores et al., (2009). Ambas técnicas fueron empleadas con cada una de las muestras. La nomenclatura de las fracciones obtenidas con cada uno de los métodos de especiación química se menciona a continuación.

1- Extracción secuencial, método modificado de Tessier et al., (1979).

Las fracciones estudiadas por este método de especiación química se clasificaron en: F1. Fracción fácilmente intercambiable; F2. Carbonatos; F3. Óxidos de hierro – manganeso; F4. Materia orgánica; F5. Residual o litogénica.

2- Extracción secuencial, método de BCR (2001).

Este método de especiación química divide las fracciones sedimentarias en: F1. Intercambiable y carbonatos; F2. Reducible; F3. Oxidable. F4. Residual o litogénica.

Es importante destacar que el método BCR (2001) unifica las fracciones intercambiable y unida a carbonatos, a diferencia del esquema modificado de Tessier et. al. (1979), donde ambas fracciones son consideradas independientes (Ver diagrama de flujo A6 en Anexo A).

### **3.5 Análisis estadístico de datos.**

El análisis estadístico de los datos obtenidos durante la fase experimental del proyecto, se llevó a cabo con el empleo del programa estadístico Minitab 15. El manejo de datos fue mediante el uso de Box Plot, para la determinación de la media, los percentiles 25 y 75%, así como los valores extremos obtenidos en cada una de las determinaciones, además de la representación visual de los resultados mediante gráficas de columnas y de proporción porcentual en las pruebas de especiación química con la ayuda del software Excel 2007. Es importante señalar que el cauce no se considera como un continuo, por lo que los resultados obtenidos en las determinaciones y datos recabados en la parte experimental se consideran solo aplicables a cada punto de muestreo individual.

4

**RESULTADOS Y  
DISCUSIÓN.**

#### **4.1 Resultados del muestreo realizado al cauce del río San Pedro.**

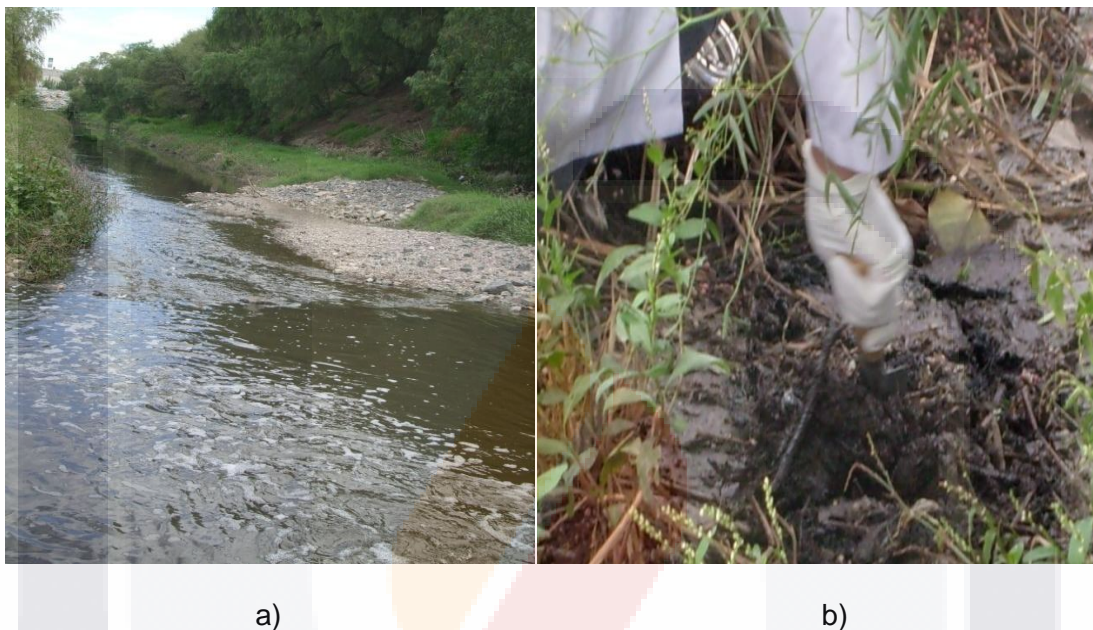
El proyecto de investigación comenzó con la localización de los puntos para la toma de muestras de sedimentos del río San Pedro, basado en resultados obtenidos con anterioridad por Mora, (2007), los cuales indicaban las zonas con más alto nivel de contaminación por metales a lo largo de su trayecto de norte a sur por el estado de Aguascalientes en dirección a Jalisco. Se fijaron 12 diferentes zonas de muestreo con la ayuda de un GPS (ubicación geográfica referenciada en la Tabla 2), de las cuales una se encontró el límite sur del estado de Zacatecas, y las 11 restantes en la parte norte y centro del estado de Aguascalientes. Las 12 muestras se colectaron en el mes de Septiembre del 2009, con la ayuda de una pala de mano de acero inoxidable, de forma aleatoria y en diferentes puntos de la zona de muestreo, para obtener una muestra representativa.

Los lugares fueron denominados en base a su posición geográfica y cercanía con un centro industrial o urbano, con los siguientes nombres; 1. Ciudad Cuauhtémoc (Zacatecas). 2. La Soledad. 3. El Chayote. 4. FREASA. 5. El Becerro. 6. Florida I. 7. Gómez Portugal – PIVA. 8. Primo Verdad. 9. Los Negritos. 10. Canteras de San José. 11. Río San Pedro – Río San Francisco (RSP – RSF) y 12. Puente de Bonaterra (Ver figura E4 del Anexo E).

En todo el trayecto las características naturales del cauce fueron diversas, en algunos lugares la presencia de agua, fauna, y vegetación era abundante, mientras que en otros sitios, estas características fueron prácticamente nulas. Aún así, en todas las zonas se encontró presencia de agua y en el caso de La Soledad, El Chayote y Los Negritos, el agua no tenía flujo, presentando estancamiento y olor desagradable. Una alta cantidad de residuos sólidos solo fue apreciable en el punto denominado El Chayote. Por otro lado, el tipo de descargas residuales recibidas por el cauce fluvial en cada lugar de muestreo presentaron características singulares. En el caso de FREASA y El Becerro eran de características pecuarias provenientes de rastros municipales con una apreciable presencia de sangre y desechos animales. Descargas de origen predominantemente industrial se detectaron en Florida I, Gómez Portugal – PIVA, y Puente de Bonaterra, y de origen municipal para Cd. Cuauhtémoc, La Soledad, El Chayote, Primo Verdad, Los Negritos, Canteras de San José, y RSP – RSF.



Las características granulométricas presentes en la mayoría de los sedimentos fue una textura arcillosa, homogénea, de coloración negro - verdosa, y con material fino a simple vista. La excepción son los sedimentos ubicados en El Chayote, Primo Verdad (Figura 1) y Puente de Bonaterra, donde los sedimentos eran predominantemente arenosos, con una coloración naranja - amarillenta, presencia de rocas y minerales tipo grava.



**Figura 1.** a) Fotografía del lugar denominado Primo Verdad, uno de los 12 puntos de muestreo del río San Pedro donde se llevó a cabo la toma de sedimentos. b) Técnica empleada para la extracción de muestras a lo largo del cauce.

Una vez finalizado el muestreo, los sedimentos se almacenaron en refrigeración a una temperatura de 4° C hasta su tratamiento previo a la fase de caracterización.

#### **4.2 Caracterización fisicoquímica.**

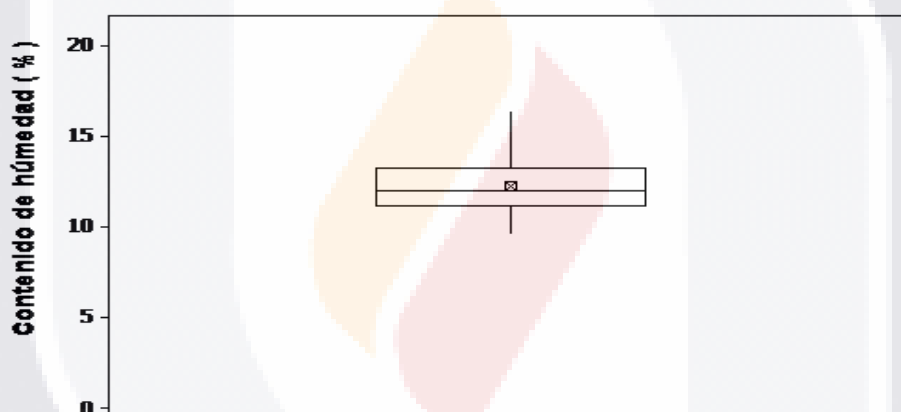
Se caracterizaron los sedimentos con el objetivo de conocer las condiciones fisicoquímicas naturales existentes en cada una de las muestras y cuyos resultados, además de brindar información de las condiciones ambientales existentes en el cauce, son a su vez, factores de relevancia involucrados significativamente en los procesos de inmovilización y removilización de los metales tóxicos hacia la columna de agua. Los resultados obtenidos comprenden la determinación del contenido de materia orgánica,



concentración de grupos aniónicos tales como sulfatos ( $\text{SO}_4^{-2}$ ), cianuros ( $\text{CN}^-$ ), nitratos ( $\text{NO}_3^-$ ), nitritos ( $\text{NO}_2^-$ ) y carbonatos de calcio ( $\text{CaCO}_3$ ), contenido de humedad, pH de los sedimentos, salinidad del medio sedimentario interpretado como conductividad eléctrica, condiciones óxido – reductoras, y finalmente, nivel de contaminación por metales (Ag, Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb y Zn) y metaloides (As y Hg)

**4.2.1 Contenido de humedad y concentración de grupos aniónicos.**

Se determinó el porcentaje de humedad presente en cada una de las muestras, los valores puntuales obtenidos en cada determinación se presentan en la tabla B1 del Anexo B, mientras que la figura 2 muestra los resultados generales.

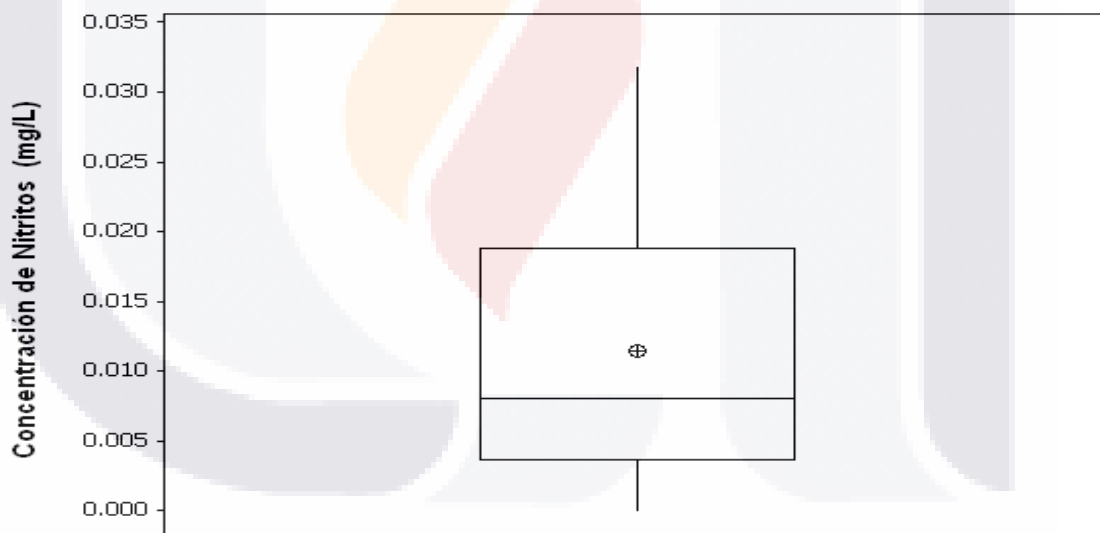


**Figura 2.** Contenido de humedad medido en porcentaje (Media  $\pm$  DS;  $12.2 \pm 4.1$ ) determinada en muestras de sedimentos del cauce del río San Pedro (n=12). En la gráfica se muestra la media, los cuartiles 25 y 75 % y los valores máximos y mínimos. Software; Minitab 15.

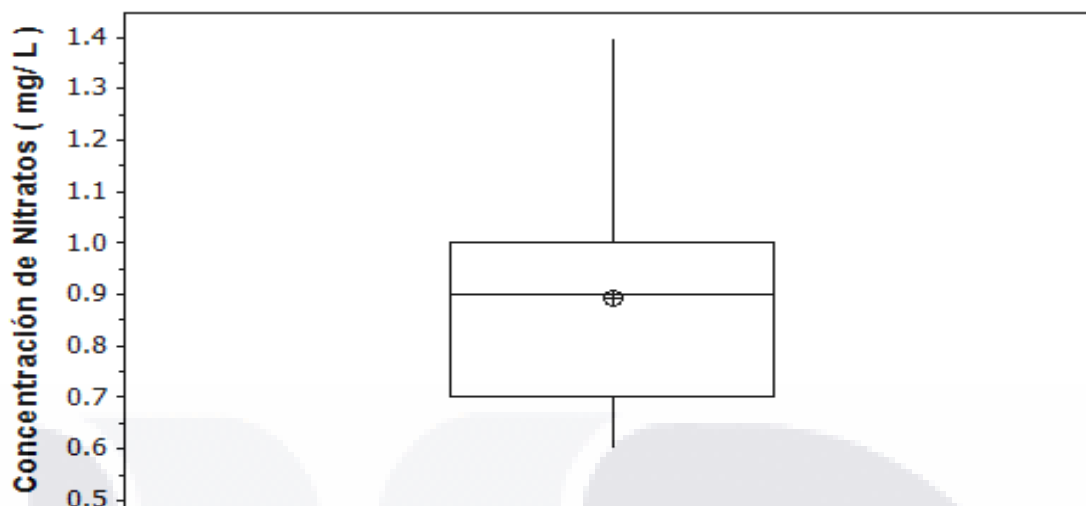
Se determinó el porcentaje de agua ligada a sedimentos del río San Pedro, obteniéndose una media de 12.2%, con valores mínimo y máximo de 9.6 y 16.3 % respectivamente. Lo anterior significa que entre el 80 a 90% de la masa total de los sedimentos, corresponde a material sólido de tipo mineral u orgánico. La variación puede deberse a que en algunas zonas de muestreo, la presencia de agua fue intermitente prácticamente en condiciones de desecación del lecho, mientras que en

otros lugares el flujo era continuo y con un volumen de agua considerablemente grande.

En cuanto a la cuantificación de los grupos aniónicos más importantes, se determinó la concentración de nitratos y nitritos presentes en sedimentos en solución, los valores puntuales para estos dos parámetros en cada sedimento se muestra en la tabla B1 del Anexo B. Para los nitratos se obtuvo una media de 0.89 mg/L, con una concentración máxima de 1.4 mg/L y una mínima de 0.6 mg/L. Para nitritos se obtuvo una media de 0.011 mg/L, sin embargo el 75% de las muestras (n=12) no excede la concentración de 0.018 mg/L, el mayor valor obtenido fue de 0.031 mg/L y no se detectó presencia de este tipo de aniones en FREASA y Florida I. La NOM – 127 – SSA1 – 1994, establece los límites máximos permisibles para concentración de nitritos y nitratos en agua potable, los cuales son de 0.05 y 10 mg/L respectivamente, como lo muestran las figuras 3 y 4 las concentraciones en sedimentos del río San Pedro, no excedieron dichos límites.

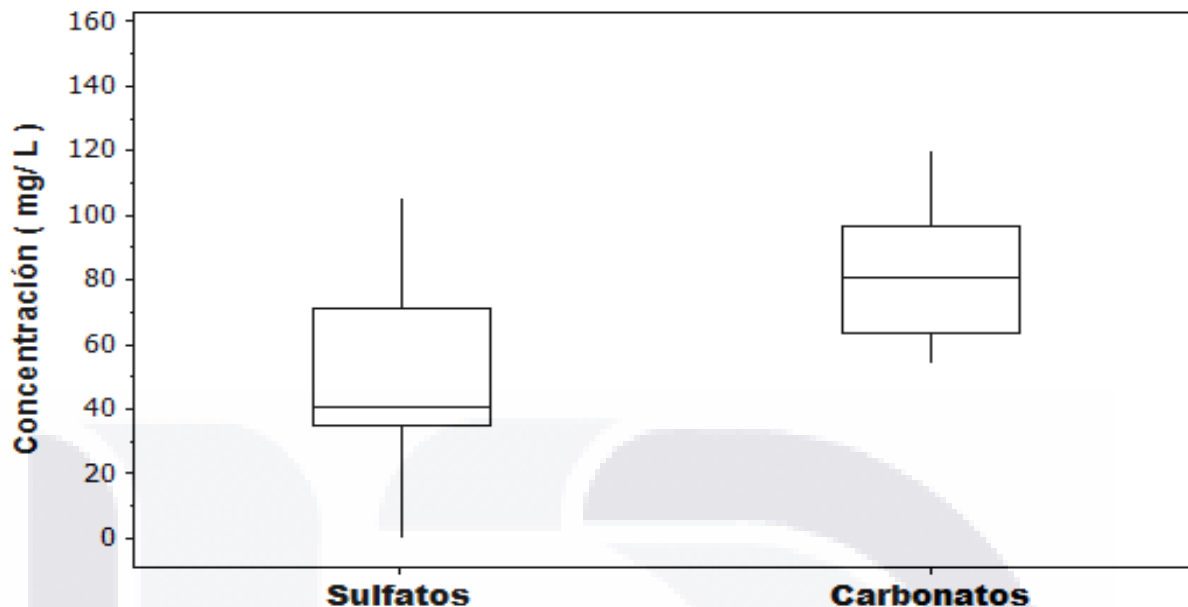


**Figura 3.** Concentración de nitritos (Media ± DS; 0.01 ± 0.01) expresado en mg/L, determinado en 12 extractos de sedimentos del cauce del río San Pedro. En la gráfica se muestra la media, los cuartiles 25 y 75 % y los valores máximos y mínimos. Software; Minitab 15.



**Figura 4.** Concentración de nitratos (Media  $\pm$  DS;  $0.89 \pm 0.23$ ) expresado en mg/L determinado en 12 extractos de sedimentos del cauce del río San Pedro. En la gráfica se muestra la media, los cuartiles 25 y 75 % y los valores máximos y mínimos. Software; Minitab 15.

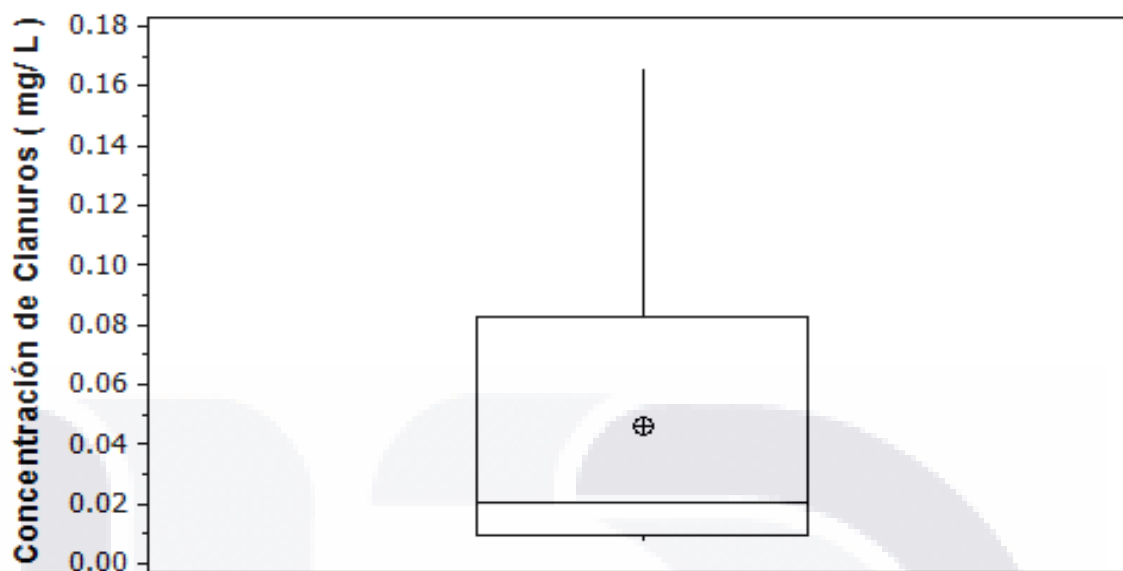
Sulfatos y carbonatos son los dos grupos aniónicos que en general presentaron las mayores concentraciones en el trayecto estudiado, los resultados globales se muestran en la figura 5, mientras que los valores puntuales en cada sedimento para estos dos grupos aniónicos se muestran en tabla B2 del Anexo B. La concentración de Sulfatos fue de 0 mg/L en el caso de Cd. Cuauthémoc y El Chayote, hasta 105.8 mg/L en el caso de Florida I, el valor de sulfatos en agua tiende a ser muy variable, aún así la NOM – 127 – SSA1 – 1994, establece como valor orientador de calidad 250 mg/L y una concentración máxima permisible de 400 mg/L. Las concentraciones de sulfatos presentes en todos los sedimentos se encontraron por debajo de dichos criterios. Por otro lado, el contenido de Carbonatos medido como carbonatos de calcio solubles ( $\text{Ca}_2\text{CO}_3$ ), presentó concentraciones mayores con un rango que va de 54 hasta 120 mg/L. A diferencia de los sulfatos, en todas las muestras se detectó la presencia de carbonatos. Ambos grupos de aniones son factores importantes a tomar en cuenta, debido a que su afinidad de unión a ciertos metales es importante, y su estabilidad se ve influenciada en gran medida por el pH del medio, principalmente en el caso de los carbonatos.



**Figura 5.** Concentración de sulfatos (Media  $\pm$  DS;  $53.7 \pm 42.6$ ) y carbonatos ( $\text{Ca}_2\text{CO}_3$ ) (Media  $\pm$  DS;  $81.2 \pm 19.5$ ) expresado en mg/L, determinado en 12 extractos de sedimentos del cauce del río San Pedro. En la gráfica se muestra la media, los cuartiles 25 y 75 % y los valores máximos y mínimos. Software; Minitab 15.

Los resultados puntuales de la concentración de cianuros se muestran en la tabla B2 del Anexo B, mientras que los resultados generales para la sección del cauce analizada se aprecian en la figura 6.

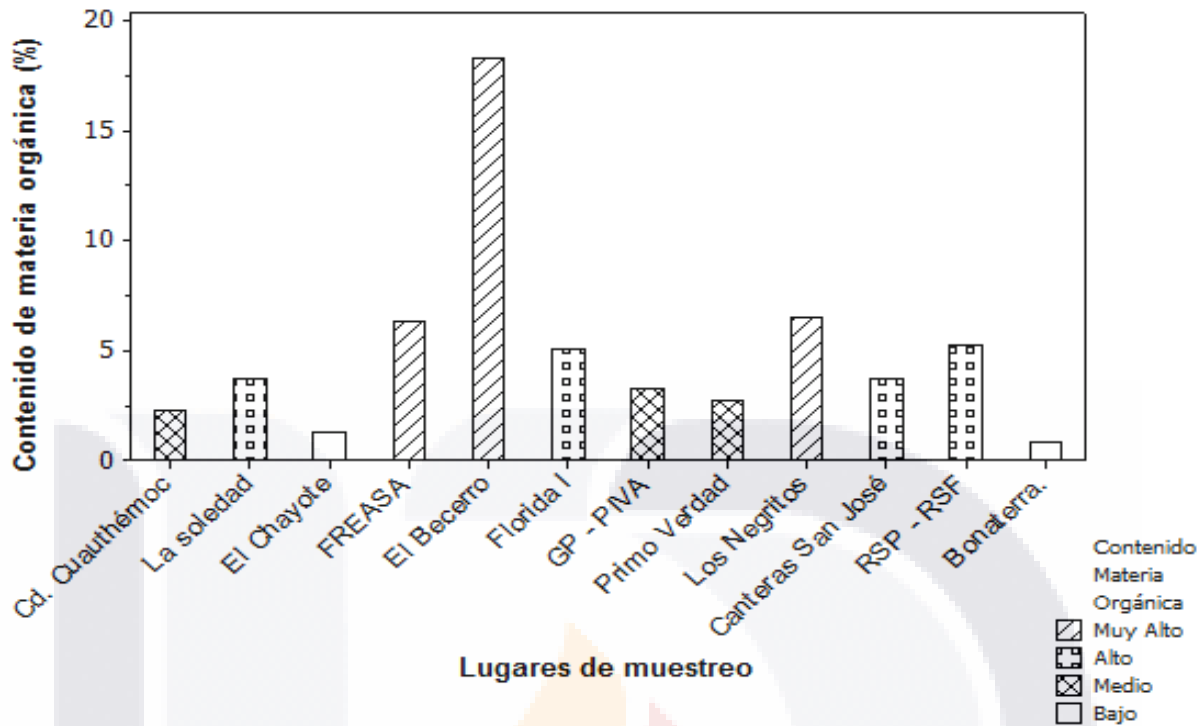
Las concentraciones de cianuros existentes en las muestras no excedieron los 0.2 mg/L, los valores registrados abarcan un rango de 0.007 a 0.166 mg/L. No se tienen valores de referencia para la concentración de cianuros en agua residual, sin embargo, la EPA establece que la cantidad más alta permisible de cianuros en agua potable es de 0.2 ppm (0.2 mg/L), mientras la NOM – 127 – SSA1 – 1994 establece un valor guía de 0.7 mg/L. Los resultados obtenidos a lo largo del cauce indican una presencia normal de cianuros al encontrarse por debajo de los máximos permisibles, lo cual es deseable desde un punto de vista toxicológico, ya que altas presencias de este tipo de aniones son peligrosas por sí mismas, para cualquier organismo que este expuesto a estos.



**Figura 6.** Concentración de cianuros (Media  $\pm$  DS;  $0.046 \pm 0.052$ ) expresado en mg/L determinado en 12 extractos de sedimentos del cauce del río San Pedro. En la gráfica se muestra la media, los cuartiles 25 y 75 % y los valores máximos y mínimos. Software; Minitab 15.

#### **4.2.2 Contenido de materia orgánica y capacidad de intercambio catiónico (CIC).**

La figura 7 presenta la clasificación de los sedimentos en base al porcentaje de su masa total que corresponde a materia de tipo orgánica, apreciándose una variación de resultados entre muestras, lo cual corresponde a las diferencias naturales del medio, así como el tipo de contaminantes que son vertidos y depositados en el fondo del cauce en cada zona. La materia orgánica influye de manera importante en las propiedades físicas y químicas de los sedimentos, su CIC, y sobre todo la capacidad para interactuar con los iones metálicos. Las muestras tomadas en El Becerro, FREASA y Los Negritos presentaron la mayor concentración de materia orgánica, lo cual indica que es muy probable que los metales sean quelados con mayor fuerza en estas zonas, como lo indica Stevenson (1982) en sus estudios con humus, un material con elevado contenido de materia orgánica.



**Figura 7.** Porcentaje de materia orgánica presente en cada una de las muestras de sedimentos (n=12) del río San Pedro, parámetro obtenido a partir de la determinación del porcentaje de carbono orgánico. (Media  $\pm$  DS;  $4.9 \pm 4.5$ ). Software; Minitab 15.

Según los criterios de Robledo - Santoyo y Maldonado, (1997), indicados en la Tabla 4, un sedimento se puede catalogar en 5 clases diferentes en base al porcentaje de su masa total que corresponde a material de tipo orgánico.

**Tabla 4.**

Clasificación de un sedimento de acuerdo a su contenido de materia orgánica, expresado en porcentaje. Robledo – Santoyo y Maldonado, (1997).

Clase	% de Materia Orgánica
Muy Alto.	> 6.0
Alto.	3.6 – 6.0
Medio.	1.6 – 3.5
Bajo.	0.6 – 1.5
Muy Bajo.	< 0.5

De tal manera, la proporción de materia orgánica fue menor al 20% en todas las muestras, encontrándose en mayor cantidad en la muestra identificada como El Becerro, la cual recibe descargas de tipo pecuarias principalmente. De acuerdo a los criterios establecidos por Robledo – Santoyo y Maldonado, (1997), las muestras fueron clasificadas con un contenido de materia orgánica muy alto en el caso de El Becerro, FREASA y Los Negritos, con alto contenido para La Soledad, Florida I, Canteras de San José y RSP –RSF, medio para Cd. Cuauthémoc, GP-PIVA y Primo Verdad, y con un contenido de materia orgánica bajo en el caso de El Chayote y Puente de Bonaterra, valores relacionados con el tipo de sedimento encontrado en estos dos últimos puntos, los cuales tenían características principalmente arenosas y las descargas que reciben no derivan directamente de actividades agrícolas o pecuarias.

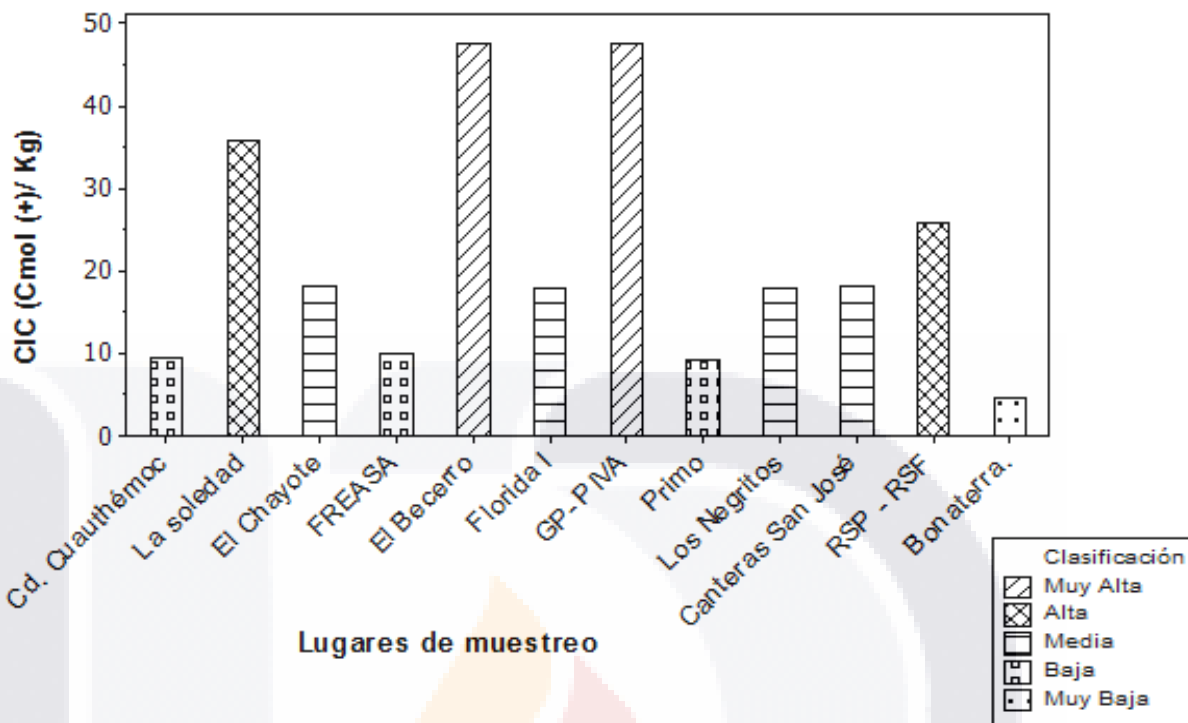
Por otro lado, la capacidad de intercambio catiónico (CIC) se determinó en base a los miligramos de Nitrógeno amoniacal que son necesarios para saturar los sitios de cambio iónico en cada uno de los sedimentos. Al igual que en el caso de la materia orgánica, se utilizaron los criterios establecidos por Robledo – Santoyo y Maldonado, (1997), para clasificar un sedimento en base a su CIC. La Tabla 5 indica los rangos utilizados para la clasificación de los sedimentos en este parámetro, mientras que la figura 8 muestra los resultados obtenidos en cada muestra.

**Tabla 5.**

Clasificación de un sedimento de acuerdo a su capacidad de intercambio catiónico (CIC) expresado en (Cmol+/Kg). Robledo – Santoyo y Maldonado, (1997).

<b>Clase</b>	<b>CIC (Cmol+/Kg)</b>
Muy Alta	>40
Alta	25 – 40
Media	15 – 25
Baja	5 – 15
Muy Baja	> 5





**Figura 8.** Capacidad de intercambio catiónico (CIC) expresado en (Cmol(+)/Kg) determinado en muestras de sedimentos (n=12) del cauce del río San Pedro. (Media  $\pm$  DS;  $21.8 \pm 14.6$ ). Software; Minitab 15.

En las muestras de El Becerro y GP – PIVA, se obtuvieron altas capacidades de intercambio catiónico, mientras que para las locaciones de La Soledad y RSP – RSF caen en un rango alto. El Chayote, Florida I, Los Negritos y Canteras de José poseen valores medios, seguidos de Cd. Cuauhtémoc, FREASA y Primo Verdad con una CIC baja.

Por último, el sedimento ubicado en Puente de Bonaterra fue la única muestra cuya capacidad de intercambio catiónico es considerada muy baja.

#### **4.2.3 pH, Conductividad y Potencial Redox.**

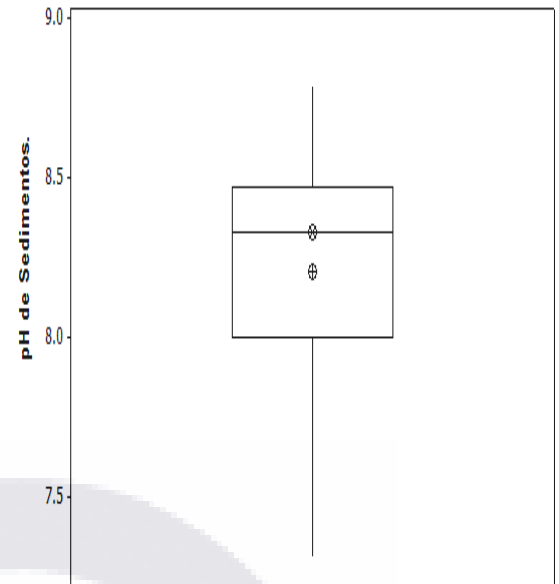
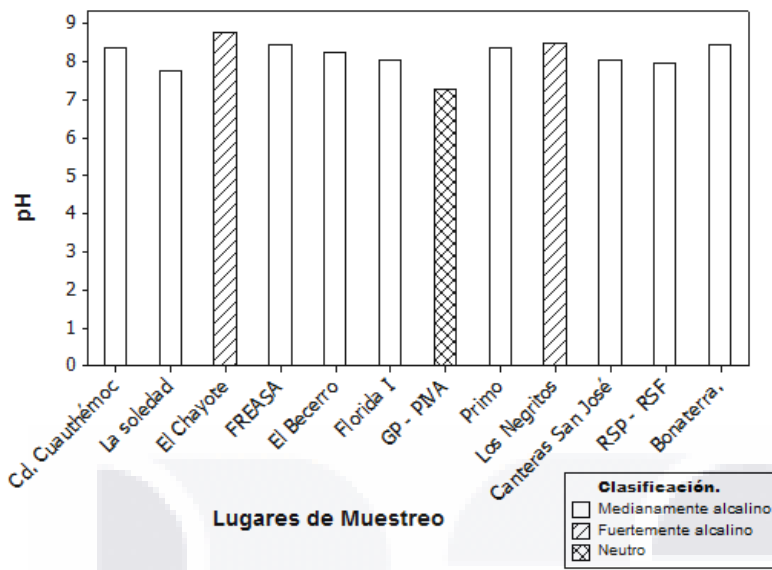
La influencia del pH sobre la dinámica de los metales pesados en un sustrato sedimentario es muy importante desde un punto de vista de estabilidad de inmovilización para este tipo de contaminantes. Cualquier suelo o sedimento posee algún valor de pH que lo introduce dentro de alguna clasificación la cual va de

fuertemente ácido a fuertemente alcalino. La tabla 6 muestra los valores de pH establecidos para cada rango.

**Tabla 6.**  
Clasificación de un sedimento por su valor de pH.  
(Robledo – Santoyo y Maldonado, 1997).

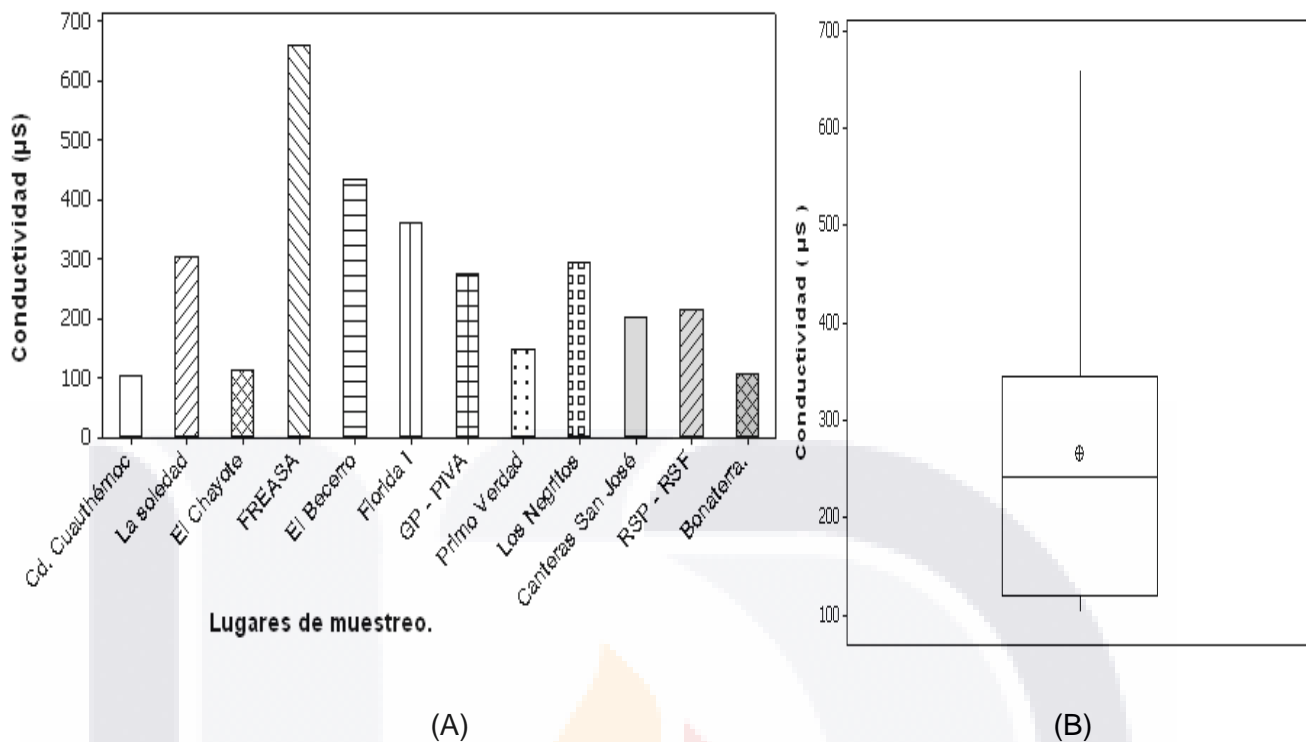
Clasificación	pH
Fuertemente Acido	< 5.0
Moderadamente Acido	5.1 – 6.5
Neutro	6.6 – 7.3
Medianamente Alcalino	7.4 – 8.5
Fuertemente alcalino	> 8.5

Utilizando los criterios de Robledo – Santoyo y Maldonado, (1997) para la clasificación de los sedimentos por su potencial  $H^+$ , los resultados descritos en la figura 9 muestran valores de pH que van de neutros en GP–PIVA a fuertemente alcalinos en el caso de El Chayote y Los Negritos con valores arriba de 8.5 unidades de pH. Los 9 sedimentos restantes tienen un pH en un rango de 7.4 a 8.5, por lo cual son clasificados como moderadamente alcalinos. La adsorción de los metales pesados y por tanto su solubilidad está fuertemente condicionada por el pH del suelo. Los sedimentos tienen carácter neutro a medianamente alcalino, resultados considerados favorables ya que numerosos estudios indican que un pH básico o alcalino del suelo o sedimento favorece la inmovilización de la mayoría de los metales con un importante grado de fuerza, con excepción de As, Mo, Se y Cr. Un pH moderadamente alto produce la precipitación de los cationes metálicos como hidróxidos y en medios altamente alcalinos pueden pasar a la solución en forma de hidroxicomplejos. Por otro lado, los resultados mostraron que la presencia de otros agentes contaminantes con pH ácido, no llevan a la acidificación del fondo del cauce.



**Figura 9.** (A) Clasificación de cada muestra en base a su pH, según los criterios establecidos por Robledo – Santoyo et al., (1997). (B) Valores de pH en extractos de sedimentos del río San Pedro (n = 12), en la gráfica se muestra la media, los cuartiles 25 y 75 %, así como los valores máximos y mínimos (Media  $\pm$  DS;  $8.2 \pm 0.3$ ). Software; Minitab 15.

En cuanto a la conductividad eléctrica o salinidad de los sedimentos, se obtuvo una máxima conductividad en FREASA con  $660 \mu\text{S}$ , mientras que el menor valor se obtuvo en Cd. Cuauhtémoc con  $103.3 \mu\text{S}$ , la media fue de  $266.7 \mu\text{S}$ . Como se observa en la figura 10, los resultados indicaron variaciones entre muestras para dicho parámetro, las conductividades más altas se encontraron en las zonas de muestreo con mayor contenido de materia orgánica, como es FREASA, El Becerro, Florida I y Los Negritos, zonas que reciben aguas derivadas de los procesos de la industria pecuaria. Se sabe que la salinidad es de importancia como parámetro para determinar la cantidad de cationes que son capaces de competir con los metales por los sitios de sorción en la matriz sedimentaria. Este parámetro no solo interfiere en la distribución de los metales, también afecta su estado químico y su consecuente biodisponibilidad y toxicidad (Ahlf, 1983, Warwick, 1986). En base a lo descrito anteriormente, la salinidad puede afectar en mayor medida los niveles de movilidad en los iones metálicos en las zonas de estudio mencionadas.

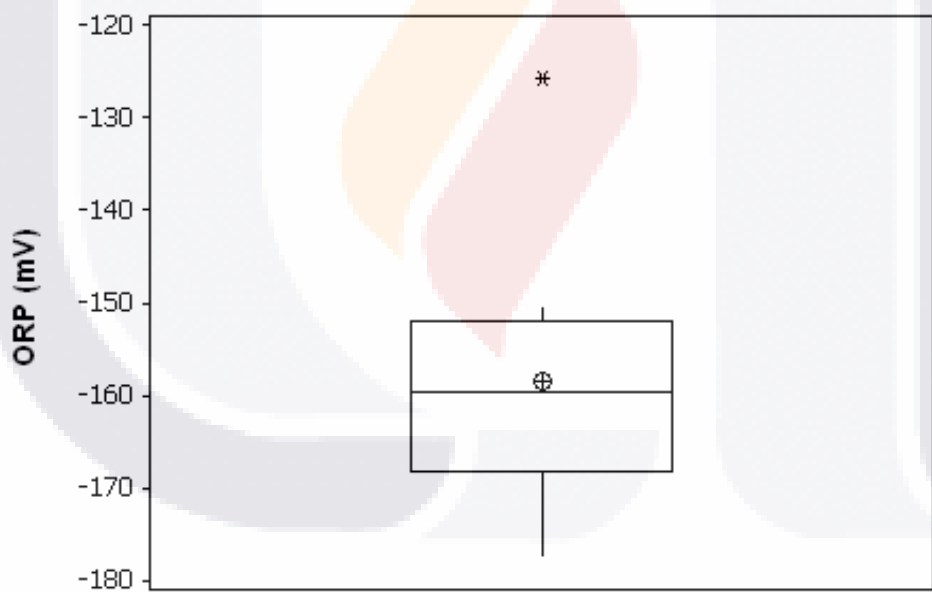


**Figura 10.** (A) Valores puntuales en la medición de conductividad ( $\mu\text{S}$ ) en sedimentos del río San Pedro ( $n=12$ ). (B) Conductividad general, en la gráfica se muestra la media, los cuartiles 25 y 75 %, así como los valores máximos y mínimos (Media  $\pm$  DS;  $266.7 \pm 162.8$ ) Software; Minitab 15.

Por otra parte, en todas las muestras se encontraron valores de potencial redox negativos en un rango que va de  $-177.5$  a  $-125.6$  mV, con una media de  $-158.6$  mV y desviación estándar de 13.5 mV. Los valores negativos indicaron que existe una disminución en la concentración de oxígeno disuelto como aceptor de electrones, llevando a obtener condiciones anóxicas en el fondo del cauce, además de la reducción de iones y moléculas importantes para el metabolismo de los microorganismos. En un perfil sedimentario el potencial redox puede indicarnos cual aceptor inorgánico de electrones está siendo utilizado por la comunidad microbiana del cauce que lleva a cabo respiración anaerobia. Según Lynch y Poole, (1980), según sea el valor obtenido de potencial redox, el aceptor de electrones que esta interactuando será distinto. Para los valores obtenidos mostrados en la figura 11, los aceptadores de electrones son los Sulfatos ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) y Dióxido de Carbono ( $\text{CO}_2$ ), llevándose a cabo reacciones de reducción de sulfuros y probablemente en menor grado metanogénesis.

Ambas reacciones se producen cuando los valores del potencial redox son de aproximadamente -150 y -250 mV respectivamente. Por otra parte, el efecto ejercido por los potenciales redox negativos sobre las especies metálicas, influye principalmente sobre la solubilidad del hierro (Fe) y manganeso (Mn), ambos micronutrientes esenciales en sedimentos.

A potenciales redox altos las formas químicas de hierro y manganeso son trivalente y tetravalente respectivamente ( $Fe^{+3}$ ,  $Mn^{+4}$ ), ambas son insolubles e inaccesibles para ser absorbidas por microorganismos. Cuando el ORP cae a valores bajos, se transforman a sus formas bivalentes ( $Fe^{+2}$ ,  $Mn^{+2}$ ) las cuales son solubles en agua y fáciles de incorporar por los organismos. También se favorece la disolución de algunas especies químicas como  $Fe(OH)_3 \rightarrow Fe^{2+}$ , por lo que las especies metálicas unidas a la fracción sedimentaria de oxihidróxidos de Fe - Mn es susceptible de liberarse con los valores de ORP negativos encontrados en los sedimentos del río San Pedro.



**Figura 11.** Valores de ORP ó potencial redox en sedimentos del río San Pedro (n=12). En la gráfica se muestra la media, los cuartiles 25 y 75 %, así como los valores máximos y mínimos (Media ± DS;  $-158.6 \pm 13.5$ ) Software; Minitab 15.

#### 4.2.4 Niveles de contaminación y toxicidad por metales pesados, Arsénico, y Mercurio.

Se determinó la concentración total de metales y metaloides (arsénico y mercurio), presentes en sedimentos del río San Pedro, proporcionando un parámetro para conocer del grado de contaminación provocado por la actividad humana en el área urbana del estado de Aguascalientes, y determinar la magnitud del riesgo ambiental que puede originarse dentro del sistema acuático por parte de cualquiera de estos elementos.

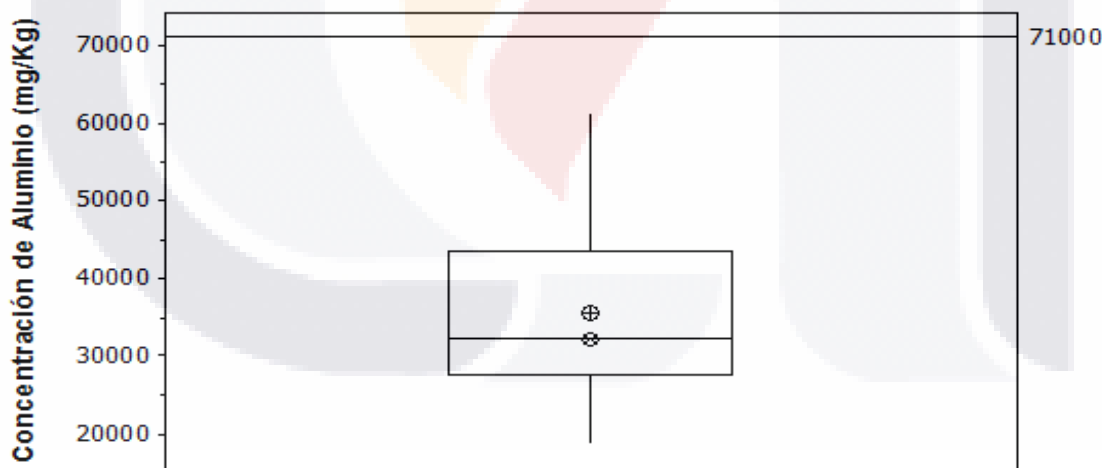
En la actualidad no existen Normas Oficiales Mexicanas que establezcan criterios sobre los niveles máximos o mínimos de metales en sedimentos y suelos, por tal motivo, los resultados obtenidos se comparan con parámetros de referencia de la USEPA y OMEE para metales pesados, Arsénico, Mercurio, y con el criterio propuesto por Lindsay (1979) para aluminio. La Tabla 7 muestra las concentraciones de referencia de Ag, Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, y Zn, además de As y Hg con las cuales se pudo llevar a cabo la clasificación de los sedimentos por su nivel de contaminación y grado de toxicidad

**Tabla 7.** Valores de referencia para clasificar los sedimentos por grado de contaminación y nivel de efecto tóxico, para metales pesados y metaloides (mg de metal/ Kg de sedimento). (a y b) USEPA (1977), (c y d) OMEE (1992), (e) Lindsay (1979). (Mora, 2007).

Metales y Metaloides	Moderadamente Contaminado (a)	Muy Contaminado (b)	Efecto tóxico medio (c)	Efecto tóxico severo (d)
Cadmio	-	> 6	0.6	10
Cobre	25 -50	> 50	16	110
Cromo	25 - 75	> 75	26	110
Manganeso	300 - 500	> 500	460	1100
Níquel	20 - 50	> 50	16	75
Plata	-	-	-	-
Plomo	40 - 60	> 60	31	250
Hierro	17,000 – 25,000	> 25,000	-	-
Zinc	90 - 200	> 200	550	480
Arsénico	02-ago	> 8	6	33
Mercurio	-	1	0.2	2
Aluminio	> 71,000		Contaminación (e)	

Las concentraciones obtenidas dadas en miligramo de metal/ Kilogramo de sedimento en peso seco, se muestran de la figura 12 a la 20, englobando los resultados obtenidos con todas las muestras de sedimentos recolectadas (n=12), mientras que los valores numéricos para cada punto con cada metal pueden referenciarse en las tablas B6 y B7 en el Anexo B.

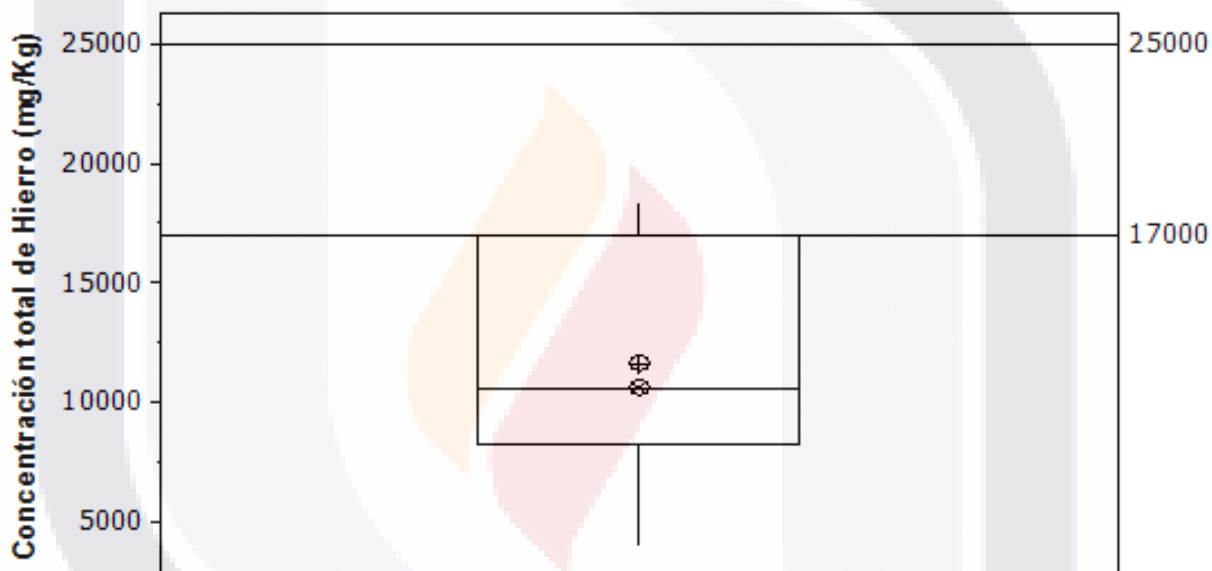
Como lo muestra la figura 12, ninguna de las muestras de sedimentos sobrepasó la concentración límite para considerarse contaminada con aluminio, según el criterio establecido por Lindsay (1979), el cual es de 71,000 mg de aluminio / Kg de sedimento. La media obtuvo un valor de 35,765 mg/Kg, mientras que el valor máximo y mínimo fue de 61,333.3 y 18,666.7 mg/Kg respectivamente. Los resultados globales indicaron que al menos en la sección del cauce estudiada, las cantidades de aluminio vertidas al río derivadas de la manufactura y transformación metalúrgica así como otras fuentes menores, no son lo suficientemente altas para sobrepasar los límites establecidos como normales. Es importante resaltar que Al, junto con Fe, representan los metales más abundantes en suelos y sedimentos, motivo por el cual es de esperar que ambos elementos químicos posean las concentraciones numéricamente más altas.



**Figura 12.** Concentración total de aluminio (mg/Kg) en muestras de sedimentos del cauce del río San Pedro (n=12). En la gráfica se muestra la media, los cuartiles 25 y 75 % y los valores máximos y mínimos. (Media ± DS; 35765 ± 11584). Software; Minitab 15.



En cuanto a hierro, los resultados globales mostrados en la figura 13 indican que el 75% de las muestras se encontró por debajo de la concentración límite para ser consideradas como moderadamente contaminadas, al no exceder el valor de 17,000 mg/Kg (USEPA, 1977), por otro lado, el 25 % de los sedimentos, los cuales incluyeron los lugares denominados La Soledad, El Chayote y Canteras de San José, cayeron levemente en el rango de moderadamente contaminados. La muestra de Cd. Cuauthémoc estuvo muy cerca de este rango al poseer una concentración total de 16,950 mg/Kg. Ninguna de las muestras cayó dentro del criterio de muy contaminado al no exceder la concentración de 25,000 mg/Kg. (USEPA, 1977).

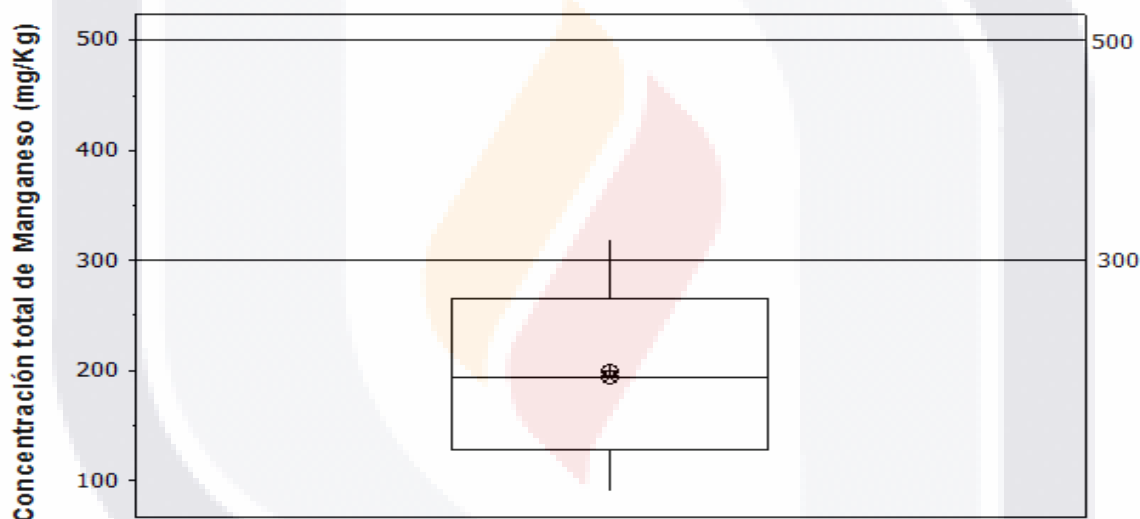


**Figura 13.** Concentración total de hierro (mg/Kg), en muestras de sedimentos del cauce del río San Pedro (n=12). En la gráfica se muestra la media, los cuartiles 25 y 75 % y los valores máximos y mínimos. (Media ± DS; 11578 ± 4922). Software; Minitab 15.

Las concentraciones de los metales cadmio (Cd) y plata (Ag), se encontraron por debajo del límite de detección del equipo de análisis espectrofotométrico en las 12 muestras analizadas, por lo que a partir de este punto se omitió su cuantificación en pruebas posteriores. Estos resultados no indican la ausencia de dichos contaminantes en los sedimentos. Esto puede explicarse por el hecho de que en ninguna de las locaciones de muestreo hay indicios de descargas provenientes de la industria minera,

las cuales por lo general, son las responsables de liberar al ambiente las cantidades más significativas de ambos metales.

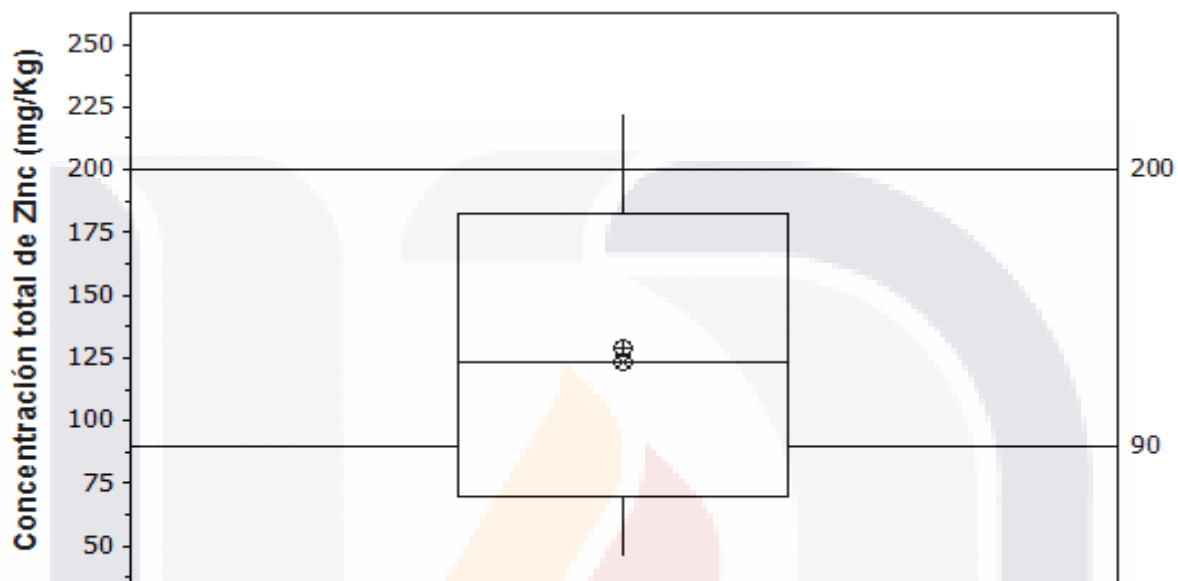
La figura 14 muestra las concentraciones totales de manganeso (mg/Kg) englobando los 12 puntos de muestreo a lo largo del cauce río, en donde 10 de ellos tuvieron una concentración menor de 300 mg/Kg, y solamente dos sedimentos cayeron dentro de la categoría de moderadamente contaminados al superar dicho valor y poseer concentraciones de 320 y 300 mg/Kg (Cd. Cuauhthémoc y La Soledad) (USEPA, 1977). Por otro lado, en ninguna de las zonas estudiadas se esperaría encontrar un efecto tóxico medio (460 mg/Kg) y mucho menos severo (1100 mg/Kg) según los criterios establecidos por la OMEE (1992), al poseer valores muy por debajo de los límites establecidos.



**Figura 14.** Concentración total de manganeso (mg/Kg), en sedimentos del cauce del río San Pedro (n=12). En la gráfica se muestra la media, los cuartiles 25 y 75 % y los valores máximos y mínimos. (Media ± DS; 199.3 ± 73.7). Software; Minitab 15.

Poco más del 25% de los sedimentos se encuentran por debajo del rango de moderadamente contaminado por zinc (90 – 200 mg/Kg), contrario a las muestras de FREASA, El Becerro, GP – PIVA, Florida I, y Canteras de San José las cuales si cayeron dentro de esta categoría. Solamente Primo Verdad y RSP – RSF se

encontraron dentro de la categoría de muy contaminados, al exceder la concentración de 200 mg/Kg (USEPA, 1977). En ninguna de las muestras se obtuvo niveles de contaminación por zinc, que las ubicaran dentro de un posible efecto tóxico medio o severo en el cauce. Los resultados obtenidos para Zn se resumen en la figura 15.



**Figura 15.** Concentración total de zinc (mg/Kg) en muestras de sedimentos del cauce del río San Pedro (n=12). En la gráfica se muestra la media, los cuartiles 25 y 75 %, así como los valores máximos y mínimos. (Media  $\pm$  DS; 128.8  $\pm$  63.4). Software; Minitab 15.

Los metales traza son aquellos elementos que se encuentran en pequeñas proporciones en ambientes y condiciones naturales, tanto en cuerpos de agua, como plantas y animales. En sedimentos del río San Pedro, estos metales son representados por cobre, cromo, níquel y plomo principalmente. En la mayoría de los países Europeos las máximas concentraciones permisibles de metales traza en superficie de suelos son 150, 140, 100, y 300 mg/Kg para Cr, Cu, Ni, y Pb respectivamente. Al observar la figura 16, se aprecia que estos metales se encuentran muy por debajo de dichas concentraciones (Sahuquillo et al., 2003).

Para cobre, el 50% de las muestras (El Becerro, GP – PIVA, Primo Verdad, Los Negritos, Canteras de San José y RSP – RSF) cayó en el rango de moderadamente contaminado, mientras que el 50% restante (Cd. Cuauthémoc, La Soledad, El Chayote,

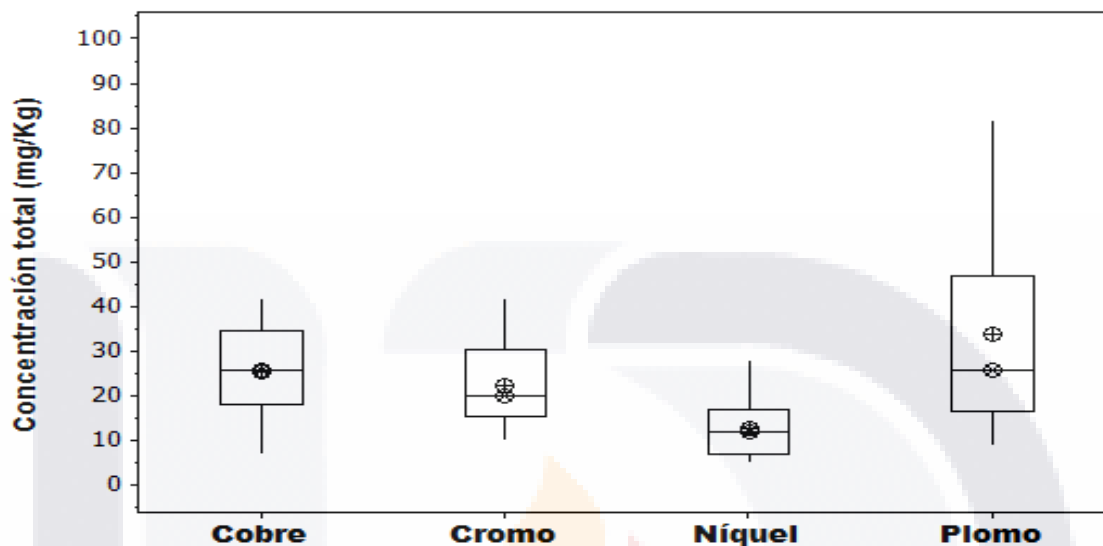
FREASA, Florida I y Puente de Bonaterra) se encuentra por debajo de dicho criterio. Ninguno de los sedimentos presentó un alto grado de contaminación por este metal. Por otra parte, las cantidades de cobre presentes en todas las muestras, provocarían un efecto tóxico de nivel medio, según criterios de la OMEE (1992), al superar en todas las muestras los 16 mg de Cobre/Kg de sedimento, aún así, con las cantidades de cobre encontradas es poco probable se de un efecto tóxico severo.

En cuanto a cromo, la máxima concentración pertenece a la muestra de Gómez Portugal – PIVA con un valor de 42 mg/Kg, junto con este punto los sedimentos de Cd. Cuauthémoc, El Chayote, FREASA y Florida I, están dentro del rango de moderadamente contaminados (25 – 75 mg/Kg) USEPA (1977) y un efecto tóxico medio (26 – 110 mg/Kg) OMEE (1992). El contenido total de cromo en La Soledad, El Becerro, Primo Verdad, Los Negritos, RSP – RSF y Puente de Bonaterra va de 10 a 21 mg/Kg, lo cual no representa un grado de contaminación importante.

El puente Bonaterra presentó la menor concentración de níquel (5 mg/Kg) a lo largo del cauce, mientras GP- PIVA presentó el mayor valor para este metal con 28 mg/Kg. Solamente GP- PIVA cae en el rango de moderadamente contaminado, ya que en las demás localidades la contaminación por Ni no es significativa. En cuanto al posible efecto tóxico provocado por Ni, es relevante en las muestras de Cd. Cuauthémoc, La Soledad, El Chayote, Florida I, y GP – PIVA, al exceder el límite de los 16 mg/Kg establecido por la OMEE (1992). Por su alto poder mutagénico, teratogénico y carcinogénico, el Ni es uno de los metales más tóxicos para los organismos acuáticos y determinar su grado de biodisponibilidad se considera importante (WHO, 1991)

Finalmente, las concentraciones de plomo abarcaron desde 9 mg/kg en el caso de El Becerro, hasta 82 mg/Kg para Primo Verdad (Ver tabla B7 del Anexo B). En el caso de este metal, la variación de concentración entre sedimentos fue mayor que para otros metales traza, probablemente influenciado por la diversidad en las actividades domésticas e industriales desarrolladas a lo largo de su paso por el estado de Aguascalientes en las zonas descritas anteriormente. En las muestras de Florida I, GP – PIVA, Los Negritos y Canteras de San José el nivel de contaminación se considera moderado, mientras que una alta contaminación es evidente en RSP – RSF y Primo Verdad. En las muestras restantes el nivel de contaminación no supera los límites establecidos como normales. En cuanto al probable efecto tóxico causado por plomo,

solamente 5 muestras cayeron en el rango de toxicidad media al exceder los 31 mg/Kg, establecido como valor límite por la OMEE (1992).

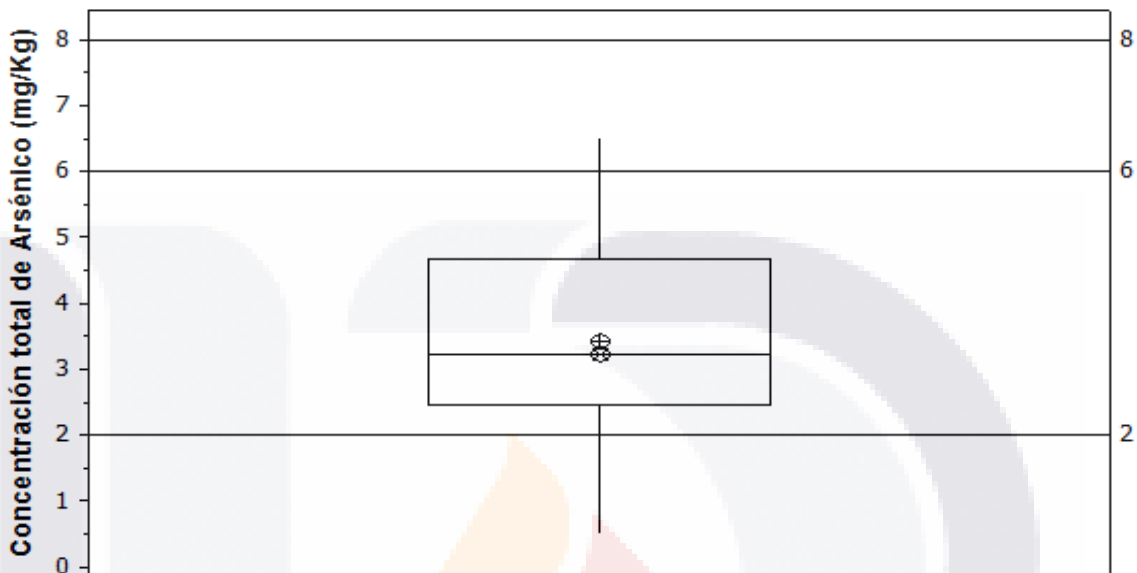


**Figura 16.** Concentración total de elementos traza (cobre, cromo, níquel y plomo) en sedimentos del cauce del río San Pedro (n=12). En la gráfica se muestra la media, los cuartiles 25 y 75 %, así como los valores máximos y mínimos. (Cobre; Media  $\pm$  DS;  $25.5 \pm 10.3$ ), (Cromo; Media  $\pm$  DS;  $22.4 \pm 9.3$ ), (Níquel; Media  $\pm$  DS;  $12.8 \pm 6.8$ ), (Plomo; Media  $\pm$  DS;  $33.9 \pm 22.2$ ). Software; Minitab 15.

En la determinación del nivel de contaminación por arsénico y mercurio, se obtuvieron los siguientes resultados.

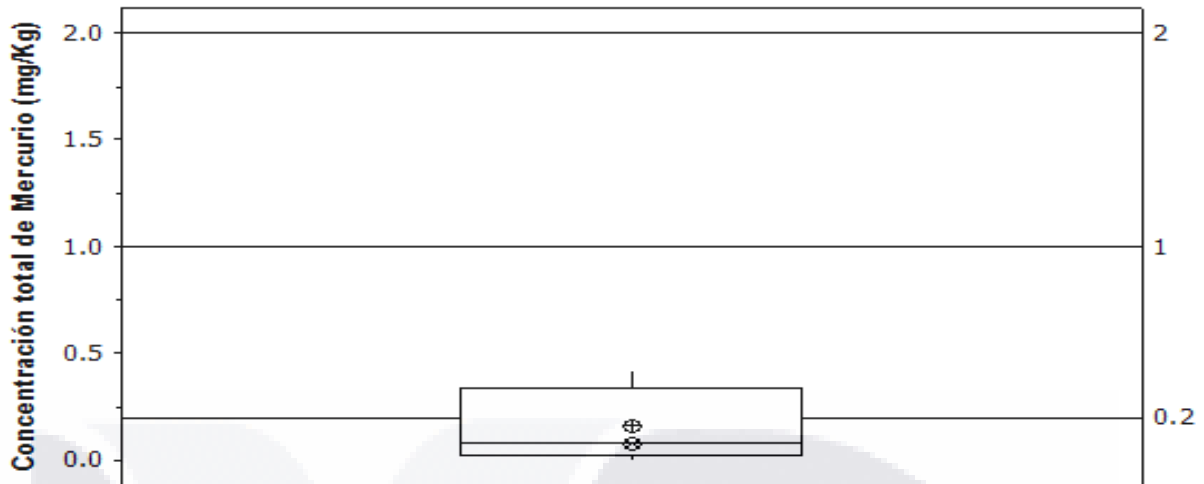
Los resultados globales de la cuantificación de arsénico se muestran en la figura 17, mientras que los valores puntuales en cada sedimento pueden apreciarse en la tabla B8 del Anexo B. Así, se encontró que el nivel de contaminación por arsénico no es alto, sin embargo en el 83.3% de las zonas estudiadas se puede considerar que existe un grado moderado de contaminación por este metaloide al contener entre 2 y 8 mg de arsénico por Kilogramo de sedimento, las concentraciones fueron casi 30 veces inferiores al nivel máximo permisible de la USEPA el cual es de 100 mg/Kg (Monroy et al., 2002). Los lugares con menor presencia de As fueron Puente de Bonaterra (1.14 mg/Kg) y El Becerro principalmente (0.51 mg/Kg). Un efecto moderadamente tóxico es probable en el punto identificado como Primo Verdad.

El arsénico es uno de los elementos químicos más peligrosos para la mayoría de los seres vivos, debido a su alta toxicidad y relativa facilidad para cambiar su estado de oxidación.



**Figura 17.** Concentración total de arsénico en sedimentos del cauce del río San Pedro (n=12). En la gráfica se muestra la media, los cuartiles 25 y 75 %, así como los valores máximos y mínimos. (Media ± DS; 3.4 ± 1.7). Software; Minitab 15.

Al cuantificar el mercurio total en sedimentos empleando absorción atómica mediante la generación de hidruros, resultados mostrados en la figura 18, no se encontró contaminación significativa por parte de dicho metaloide en sedimentos, el máximo valor fue de 0.4 mg/Kg, menos de la mitad de la concentración necesaria para considerarlas zonas muy contaminadas por este elemento. Por otra parte, el probable efecto tóxico se considera medio en algunas de las muestras como La Soledad, Los Negritos, Canteras de San José y RSP – RSF.



**Figura 18.** Concentración total de mercurio en muestras de sedimentos del cauce del río San Pedro (n=12). En la gráfica se muestra la media, los cuartiles 25 y 75 %, así como los valores máximos y mínimos. (Media  $\pm$  DS; 0.159  $\pm$  0.161). Software; Minitab 15.

Al cuantificar el mercurio total por absorción atómica mediante la generación de hidruros, no se encontró contaminación significativa por parte de dicho metaloide en sedimentos, el máximo valor fue de 0.4 mg/Kg, menos de la mitad de la concentración necesaria para considerarlas zonas muy contaminadas por este elemento. Por otra parte, el probable efecto tóxico se considera medio en algunas de las muestras como La Soledad, Los Negritos, Canteras de San José y RSP – RSF.

La Tabla 8 proporciona un panorama general de las concentraciones de metales pesados encontrados en sedimentos del río San Pedro.

**Tabla 8.**

Concentraciones máximas, mínimas, medias y errores estándar de los 8 metales analizados en 12 muestras de sedimentos.

	<i>Metales pesados (mg/Kg)</i>							
	Aluminio	Cobre	Cromo	Hierro	Manganeso	Niquel	Plomo	Zinc
Media	35765	25.58	22.46	11578	199.3	12.88	33.92	128.8
Error Estándar	3344	2.99	2.69	1421	21.3	1.96	6.43	18.3
Máximo	61333	42	42	18323	320	28	82	222
Mínimo	18667	7	10	4000	91	5	9	46



En la tabla 9 se aprecia la existencia de contaminación en cierto grado por metales y Arsénico en el 91.6% de las zonas de estudio, en un rango que va de 2 elementos para El Becerro hasta 6 en GP – PIVA, representando la zona con mayor afectación. Puente de Bonaterra fue la única muestra que no presentó problemas de contaminación con metales o metaloides a pesar de su cercanía con descargas de aguas residuales derivadas de la manufactura automotriz. Cu, Zn y Pb provocaron los mayores niveles de contaminación en más del 50% de las zonas estudiadas, mientras que con Cr, Mn, Ni, Fe, y Al la contaminación es poca o nula en menos de la mitad de los puntos de muestreo.

El nivel de contaminación general por metales es moderado, si bien se encontraron altas concentraciones de plomo y zinc, el fenómeno está focalizado en Primo Verdad y RSP – RSF, haciéndose evidente la necesidad de identificar si el problema es persistente, o bien, sólo es consecuencia de algún factor circunstancial en el momento de la toma de muestra. Al ordenar los metales pesados en orden decreciente por grado de concentración se obtuvo, Al>Fe>Mn>Zn>Pb>Cu>Cr>Ni>As>Hg, mientras que al ordenar los mismos elementos en orden decreciente según su predominancia como agentes contaminantes el orden resultante fue As>Cu>Zn>Pb>Cr>Fe>Mn>Ni>Al y Hg Aunque las concentraciones encontradas para la mayoría de los metales indican una contaminación en mayor o menor grado en sedimentos del río San Pedro, (con excepción de aluminio y mercurio), estas solo se refieren a las cantidades que superan los límites establecidos como aceptables o normales, sin indicar las concentraciones susceptibles de movilizarse e interactuar sobre los organismos por efecto de su solubilización tanto en los cuerpos de agua superficiales como subterráneos. Una manera de conocer las proporciones de metales lábiles y predecir el efecto de las condiciones ambientales sobre el fenómeno de biodisponibilidad es con la elaboración de pruebas de potencial de lixiviación y la especiación química, resultados mencionados a continuación. Arsénico y mercurio se omiten en pruebas posteriores, debido a que los esquemas de pruebas con ambos metaloides difieren de forma importante con los utilizados para los metales. Finalmente, en las zonas muestreadas, existe un rango de 1 a 4 metales diferentes que pueden provocar teóricamente un efecto negativo en los organismos acuáticos y sedimentófagos principalmente, al caer en el rango de “efecto tóxico moderado”. En ninguna de las zonas cabe esperarse un “efecto tóxico de tipo severo”

**Tabla 9.** Grado de contaminación y toxicidad por metales y metaloides, de cada una de las muestras obtenidas en el muestreo del cauce del río San Pedro. (MC = Moderadamente contaminado, AC = Altamente contaminado, ETM = Efecto tóxico medio, ETS = Efecto tóxico severo). Además se muestra el porcentaje de zonas contaminadas con cada uno de los elementos tóxicos. Las filas en blanco indican que la concentración de metal no es suficientemente alta para caer en alguno de los parámetros mencionados. En color rojo se muestran los metales presentes en concentraciones altamente contaminantes.

Metales Detectados	Ca Cuahémoc	La Soledad	El Dajón	FRASA	El Beano	GP-PNA	Rioidal	Primo Verdad	Los Negritos	Catrina Sa. José	RSP-RSF	Puerta Esquivel	Zonas con algún grado de contaminación
	MC AC ETM ETS	MC AC ETM ETS	MC AC ETM ETS	MC AC ETM ETS	MC AC ETM ETS	MC AC ETM ETS	MC AC ETM ETS	MC AC ETM ETS	MC AC ETM ETS	MC AC ETM ETS	MC AC ETM ETS	MC AC ETM ETS	
Aluminio													0.0%
Hierro	X	X	X							X			25.0%
Manganeso	X	X											8.3%
Zinc				X	X		X	X		X	X		58.3%
Plomo					X	X	X	X	X	X	X		50.0%
Cobre	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	66.6%
Cloro	X		X	X	X	X	X						33.3%
Níquel	X	X	X	X	X	X	X	X					8.3%
Arsénico	X		X	X	X	X	X	X	X	X	X		66.6%
Mercurio		X							X	X			0.0%
Metales contaminantes	Mn, Cu, As	Fe, Mn, As	Fe, Cu, As	Zn, Cu, As	Zn, Cu	Zn, Pb, Cu, Ni, As	Zn, Pb, Cu, As	(Cu, Pb), Cu, As	Pb, Cu, As	Fe, Zn, Pb, Cu, As	(Cu, Pb), Cu, As	MM	Preponderancia As, Cu, Zn, Pb, Cr Fe/Mn, Ni, Al, Hg

### **4.3 Resultados de los test de potencial de lixiviación; medición de parámetros fisicoquímicos en lechados.**

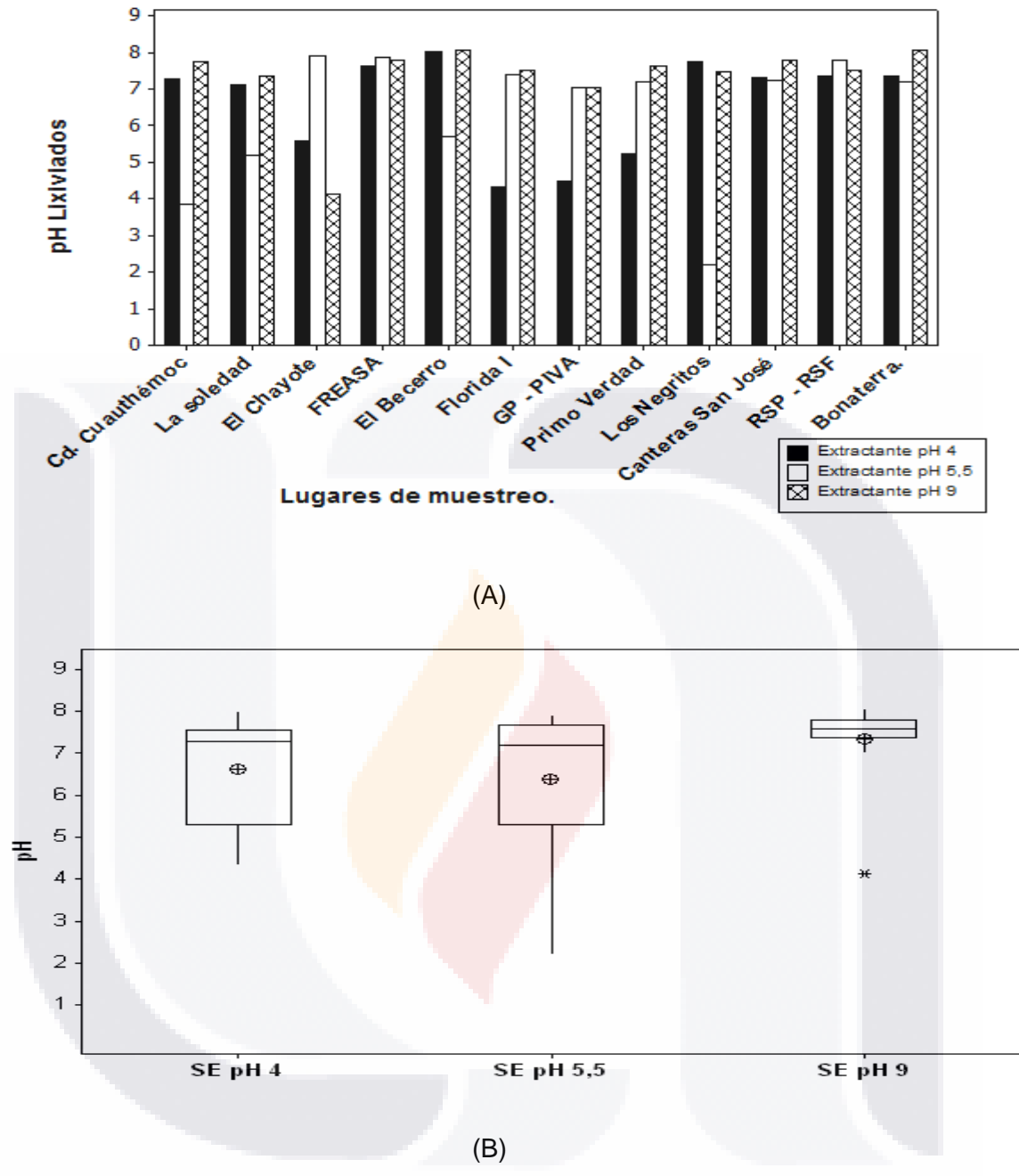
Se realizaron las pruebas de potencial de lixiviación siguiendo los esquemas metodológicos desarrollados por Robledo-Santoyo et al., (1997), Cruz – Gúzman (2003) y Sahuquillo et al., (2003), cuyo procedimiento experimental se explica detalladamente en la sección 3.3.1. El objetivo de la prueba fue conocer la influencia de cambios en el pH de la columna de agua (solución extractante), sobre la cantidad de metales susceptibles de ser extraídos y por lo tanto movilizados de la fase sedimentaria hacia el medio acuoso, mejor conocido como lixiviado. Estas pruebas son un parámetro muy importante para conocer la fuerza de inmovilización de los metales tóxicos ya que en base a los resultados obtenidos, es posible predecir el efecto de los distintos tipos de descargas residuales así como las precipitaciones pluviales sobre los fenómenos de removilización y resuspensión de los metales. La variación del pH, conductividad y las condiciones óxido – reductoras del líquido que se encuentra en contacto con el sustrato sedimentario, son indicadores de la capacidad del sedimento para inhibir o favorecer el cambio drástico en las condiciones ambientales que favorecen la solubilización de los metales.

#### **4.3.1 pH de lixiviados (SE pH 4, SE pH 5.5, SE pH 9)**

Anteriormente se ha mencionado que el pH de un sistema acuático juega un papel fundamental sobre las dinámicas y reacciones químicas de muchos compuestos y elementos presentes en él, por lo que es necesario determinar el efecto en la variación de dicho parámetro sobre otros factores ambientales. En la fase metodológica explicada con anterioridad se indicó el uso de soluciones extractantes de prueba, las cuales están conformadas por agua destilada con pH ajustado a los valores requeridos, así se tiene una solución a pH considerablemente ácido (SE pH 4), otra a pH ligeramente ácido, el cual corresponde al valor que se esperaría teóricamente en el agua proveniente de una precipitación pluvial (SE pH 5.5), y finalmente un líquido de pruebas a pH evidentemente alcalino (SE pH 9). . Probar diversos valores de pH, tiene como finalidad conocer la influencia de teóricos cambios en la acidez o alcalinidad del

medio acuático del río San Pedro Las variables respuesta fueron pH final, conductividad y potencial de óxido - reducción en líquidos lixiviados.

En la figura 19 puede observarse la variación en el pH del líquido que se lixivia a través de los sedimentos principalmente al utilizar SE pH 4, SE pH 5.5 y en mucha menor medida con SE pH 9. Al utilizar la solución extractante a pH ácido (pH = 4), en la mayoría de las muestras el pH del extractante aumentó ligeramente al pasar a través del sedimento, obteniéndose una media de 6.6, y en ciertos casos alcanzó valores neutros y ligeramente alcalinos, resultados considerados favorables al indicar que cuando interactúa el cuerpo de agua con el fondo del río, este tiene la capacidad de “amortiguar” en cierto grado la acidez del agua, cuando menos al valor de pH utilizado. Con SE pH 5.5 el comportamiento fue similar, al aumentar el pH ligeramente con una media de 6.4, aunque con más variación en el pH de los lixiviados, sobre todo en Los Negritos donde el pH descendió drásticamente a un valor muy ácido (pH 2), resultado inesperado del cual no se tienen suficientes datos para explicar satisfactoriamente el fenómeno. Finalmente, al utilizar como extractante agua a pH alcalino (pH = 9), se observó una disminución del pH de líquido a niveles neutros y ligeramente alcalinos, en todas las muestras con excepción de El Chayote donde el pH descendió abruptamente a un valor ácido, tratándose quizá de un valor aberrante. En general los resultados muestran que la mayoría de los sedimentos poseen una capacidad para estabilizar el pH del agua que atraviesa su estructura en forma descendente hacia el subsuelo, a condiciones casi neutras o ligeramente alcalinas, a pesar del pH de la columna de agua.

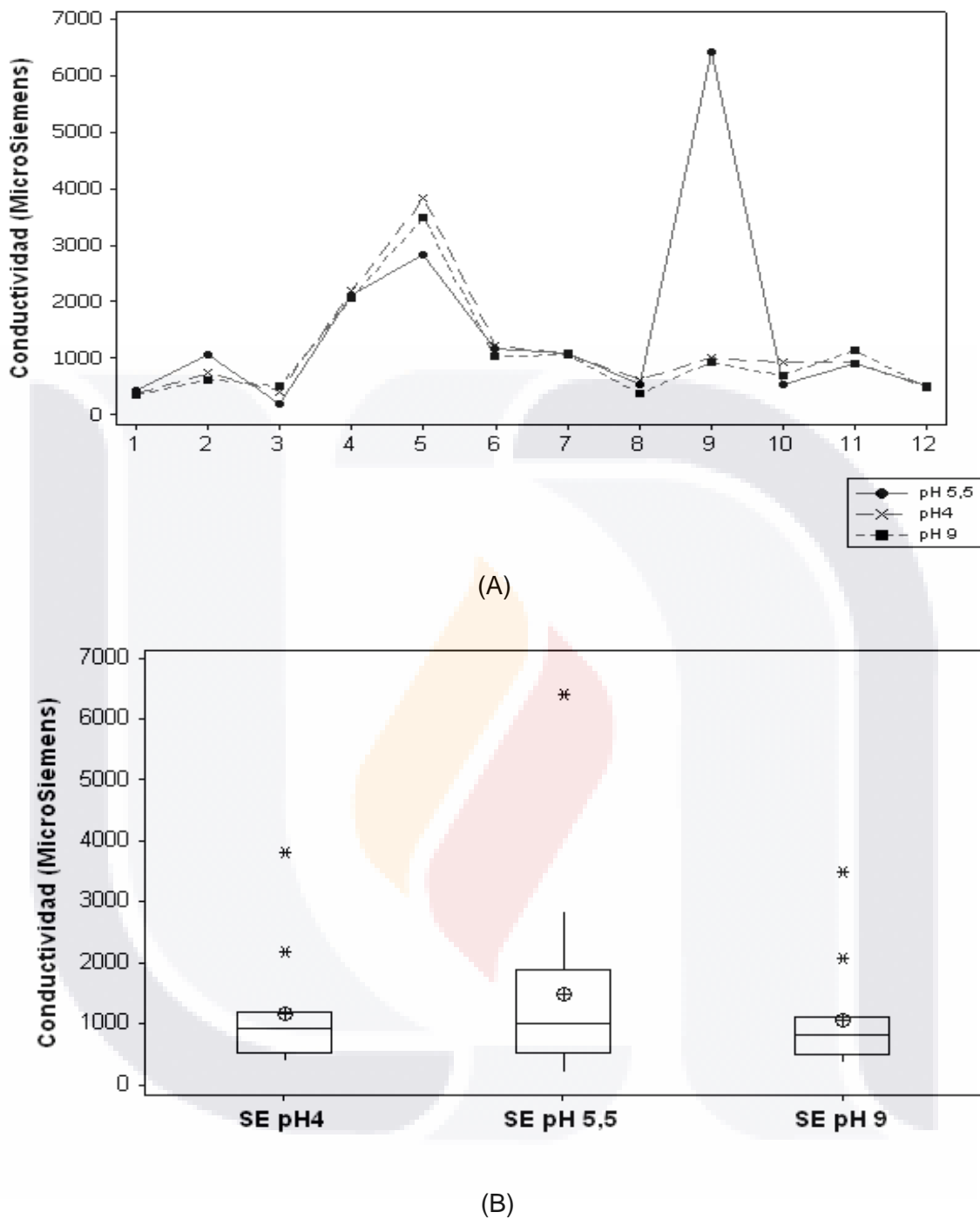


**Figura 19.** Gráfica de barras (A) y diagrama de cajas y barras (B) que muestran los resultados obtenidos al medir pH a lixiviados obtenidos en las pruebas de potencial de lixiviación en sedimentos del río San Pedro, utilizando soluciones extractantes a pH 4 (Media ± DS; 6.61 ± 1.32), pH 5.5 (Media ± DS; 6.38 ± 1.80) y pH 9. (Media ± DS; 7.34 ± 1.05). Software; Minitab 15.

#### 4.3.2. Conductividad en lixiviados (SE pH 4, SE pH 5.5, SE pH 9).

La conductividad en lixiviados es equivalente a su grado de salinidad, y como se observa en la figura 20 A y 20 B, es importante la similitud de resultados con cualquiera de las soluciones extractantes utilizadas, interpretándose que un pH ácido o alcalino de la columna de agua en el río no produce variación en las cantidades de sales que son capaces de solubilizarse al interactuar con el sustrato sedimentario, y las cuales se comportarían de manera similar al estar en contacto con el agua de lluvia. Con el extractante a pH 4 se obtuvo una conductividad media de 1154  $\mu\text{S}$  y un valor máximo de 3820  $\mu\text{S}$  en El Becerro, para SE pH 5.5 la media fue 1486  $\mu\text{S}$  y máximo valor de 6400  $\mu\text{S}$  en Los Negritos, y finalmente para el extractante pH 9 la media fue de 1063  $\mu\text{S}$  con un valor máximo en El Becerro de 3490  $\mu\text{S}$ . Las conductividades más altas con cualquiera de los extractantes las obtuvo El Becerro, seguido de FREASA. Los valores más estables se obtuvieron en GP-PIVA y Bonaterra.

Hay que destacar que nuevamente el mayor valor de salinidad corresponde a muestras que poseen alto contenido de materia orgánica y CIC, resultado observado con anterioridad al medir la conductividad de los sedimentos, siendo plausible la idea de una correlación entre estos dos parámetros con la salinidad del medio. Los valores puntuales para la conductividad en lixiviados se muestran en los tablas C1, C2 y C3 en el Anexo C.

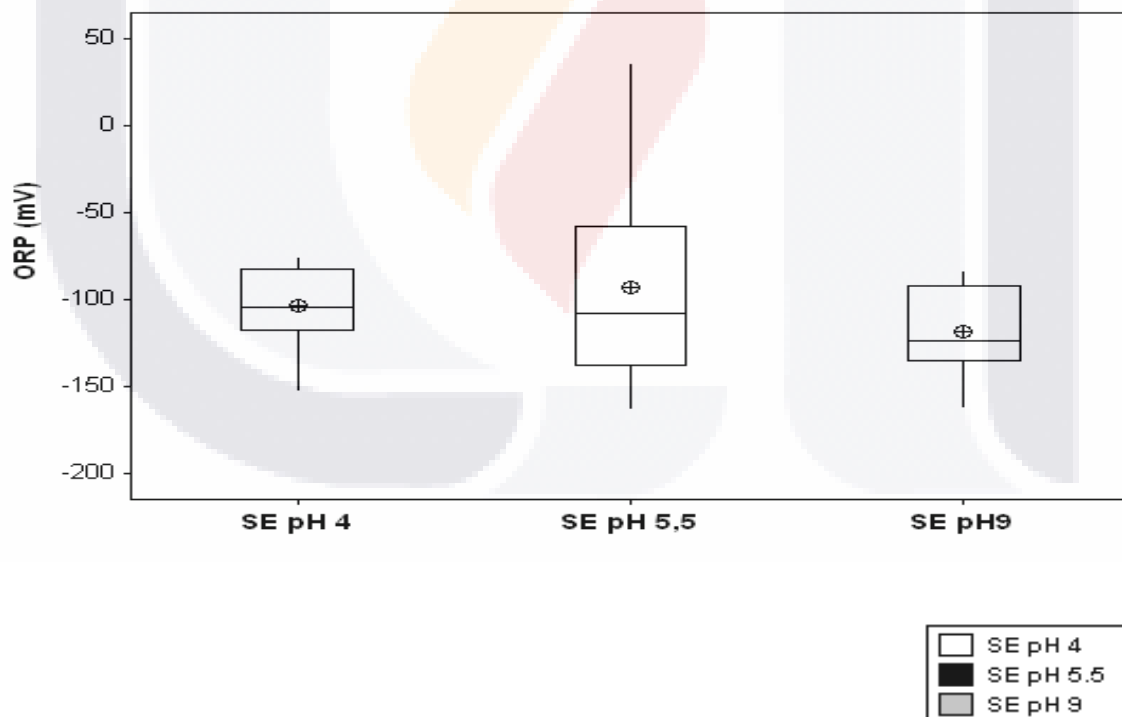


**Figura 20.** Diagrama de puntos (A) y diagrama de cajas y barras (B) que muestran los resultados obtenidos al medir la conductividad en lixiviados obtenidos en las pruebas de potencial de lixiviación utilizando soluciones extractantes a pH 4 (Media  $\pm$  DS; 1151  $\pm$  970  $\mu$ S), pH 5.5 (Media  $\pm$  DS; 1486  $\pm$  1722  $\mu$ S) y pH 9. (Media  $\pm$  DS; 1063  $\pm$  899  $\mu$ S). Software; Minitab 15.

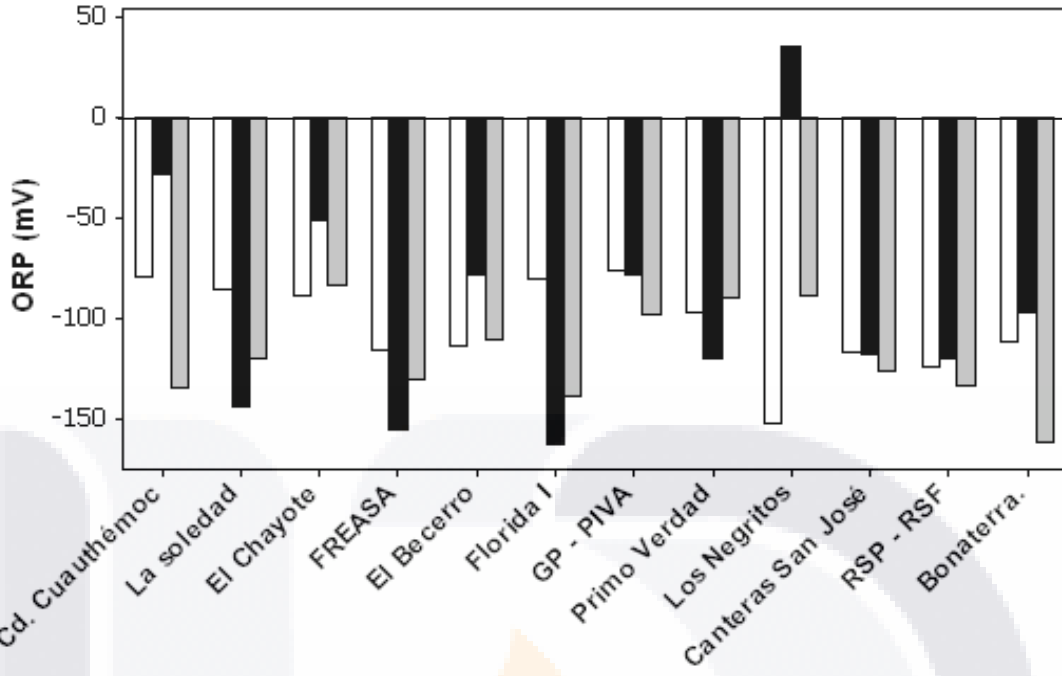


### 4.3.3 Condiciones óxido – reductoras en lixiviados (Soluciones Extractantes a pH 4, 5.5 y 9).

Por último, al determinar el potencial de óxido – reducción en lixiviados se obtuvieron resultados negativos con todas las soluciones extractantes en cada una de las muestras tal y como lo muestra la figura 21 B, con excepción del sedimento identificado como Los Negritos, con el que se obtuvo un ORP positivo (36.1mV) utilizando SE pH 5.5, lo cual significa que dicho pH ejerció un efecto sobre las condiciones redox a diferencia de SE pH 4 y 9. Las medias obtenidas con los diferentes extractantes observables en la figura 21 A, son pH 4 (-103.7mV), pH 5.5 (-93.2) y pH 9 (-118.34), indicando predominancia de condiciones anóxicas. Comparando la media del ORP en sedimentos (-158.6) con los obtenidos en lixiviados se observa un aumento en la aerobiosis de estos últimos, debido probablemente al oxígeno disuelto propio de los líquidos de extracción aunque el aumento de ORP, nunca fue suficientemente alto para obtener valores positivos.



(A)



(B)

**Figura 21.** Gráfica de barras (A) y diagrama de caja y barras (B) que muestran los resultados obtenidos al medir el potencial de óxido - reducción en lixiviados obtenidos en las pruebas de potencial de lixiviación utilizando soluciones extractantes a pH 4 (Media ± DS;  $-103.7 \pm 23.0$ ), pH 5.5 (Media ± DS;  $-93.2 \pm 57.5$ ) y pH 9. (Media ± DS;  $-118.3 \pm 24.3$ ). Software; Minitab 15.

**4.4 Porcentajes de lixiviación y distribución de los metales entre fracciones sedimentarias.**

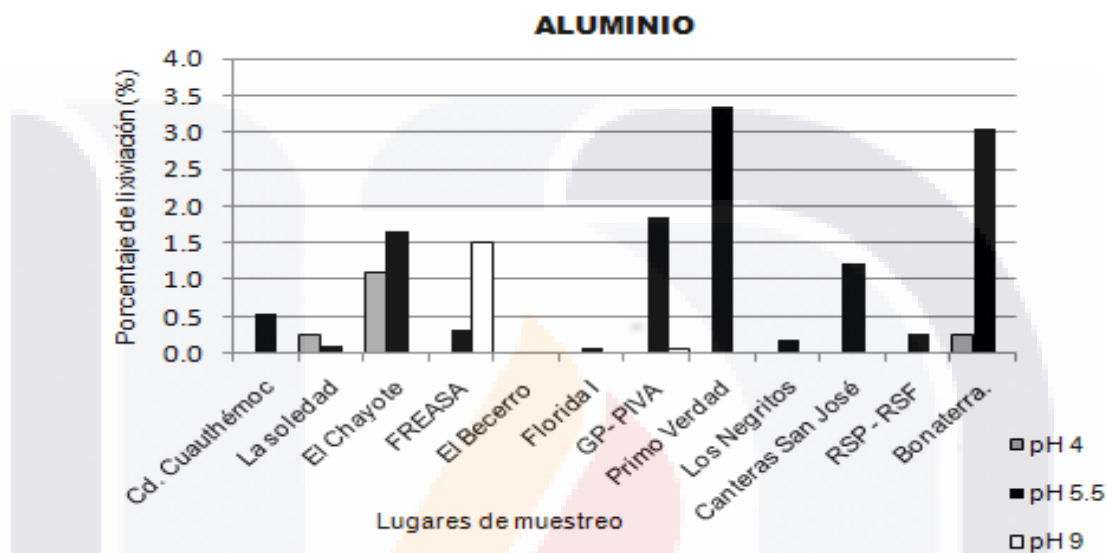
Los resultados más relevantes obtenidos en las pruebas de potencial de lixiviación están relacionados con la determinación de las proporciones de metales extractables, es decir, aquellos que pueden ser separados de la matriz sedimentaria por la acción de diversos factores fisicoquímicos, y que pueden incorporarse fácilmente a los cuerpos de agua, lo cual puede llevar a la lixiviación de los contaminantes de los sedimentos hacia los reservorios de agua subterráneos utilizados para consumo directo o riego agrícola. El mecanismo se expresa como porcentaje de lixiviación, y se refiere a la proporción de metal derivada de una cantidad total que es liberada de su unión con un sedimento y pasa a una forma soluble en su trayectoria descendente

hacia mantos freáticos. La prueba de extracción de compuestos tóxicos (PECT) está basada en la norma NOM – 053 – SEMARNAT – 1993, la cual es una prueba análoga a TCLP, una prueba de lixiviación considerada como criterio internacional para determinar la peligrosidad ambiental de una muestra. Según la prueba, valores de concentración de metales en lixiviado PECT mayores a 5 mg/L, se tipifica como un material peligroso según la norma NOM – 052 – SEMARNAT – 2005. En este punto, es importante mencionar que en ningún lixiviado se encontró una concentración de los metales estudiados que sea igual o mayor a los 5 mg/L mencionados anteriormente. Respecto a la influencia del pH en los fenómenos de movilización de metales, diversos estudios han considerado el proceso de lixiviación dependiente del pH aún en diferentes matrices (Malviya y Chaudhary, 2006). Como ejemplo, se han realizado estudios de lixiviación de metales en hormigón con soluciones de extracción a pH de 4, 7 y 9 unidades, mostrando que a valores inferiores a 5 se tienen las concentraciones con mayor lixiviación de metales (Fernández-Olmo et al., 2007). Resultados similares en sedimentos se reportan por Van der Sloot, (2002) en un rango de pH entre 3 y 13 unidades. Por otra parte, la extracción secuencial se utiliza para estudiar la forma química de los metales y nos permite cuantificar la biodisponibilidad de los contaminantes asociados a sedimentos o suelos, estimar el comportamiento de los elementos traza involucrados en procesos autogénicos y establecer tasas de removilización por resuspensión de elementos depositados en los sedimentos. La técnica también se ha utilizado para establecer la dinámica de los procesos químicos y geoquímicos ocurridos en la interface agua-sedimento, neoformación de minerales, removilización de metales traza y comportamiento de especies químicas (Ahumada et al., 2004).

#### **4.4.1 ALUMINIO.**

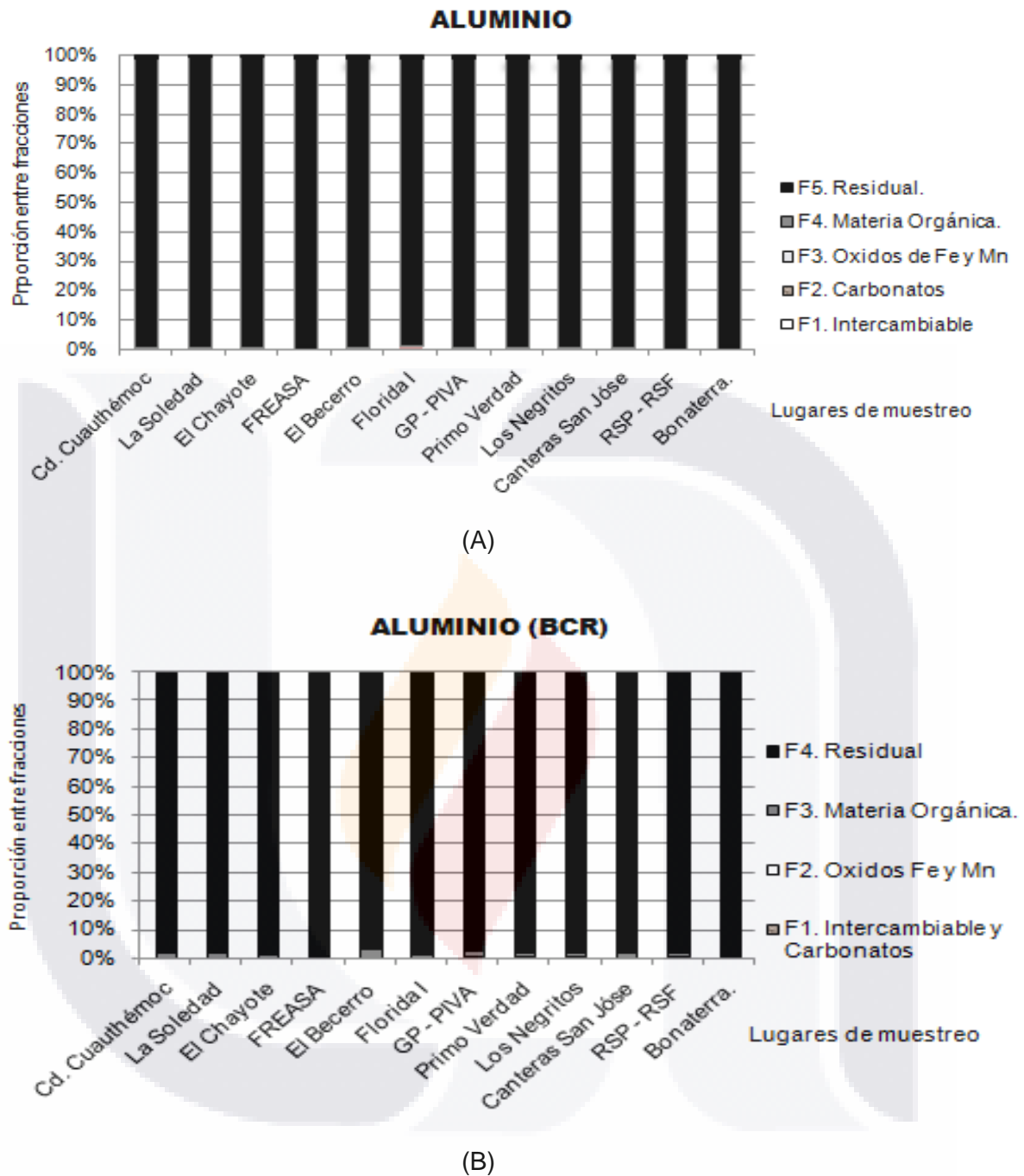
El mayor porcentaje de lixiviación de aluminio se presentó en Primo verdad con aproximadamente un 3.5 % de la concentración total, seguido por Puente de Bonaterra con 3.0 %, ambos al utilizar SE pH 5.5. Utilizando SE pH 4, sólo se presentó lixiviación en El Chayote (1.1 %), La Soledad (0.2 %) y Puente de Bonaterra (0.2 %). Solamente el sedimento de FREASA liberó aluminio al utilizar la solución extractante a pH alcalino (SE pH9) (1.5%). La figura 22 muestra que ningún sedimento liberó más del 5 % del contenido total de aluminio aún con diferente pH. Los resultados indican fuerte unión

de este metal a los sedimentos, y poca influencia del pH sobre la su movilidad. Una manera de explicar los resultados es determinar la naturaleza del aluminio, es decir, conocer si tiene un origen geoquímico o es resultado del aporte humano a las concentraciones naturales del cauce. Para determinarlo se utilizaron las extracciones secuenciales en base a las metodologías modificada de Tessier (1979) y BCR (2001), resultados mostrados en la figura 23.



**Figura 22.** Porcentajes de aluminio extractable cuantificado en lixiviados, utilizado líquidos de prueba a pH 4, 5.5 y 9. Software; Excel 2007.

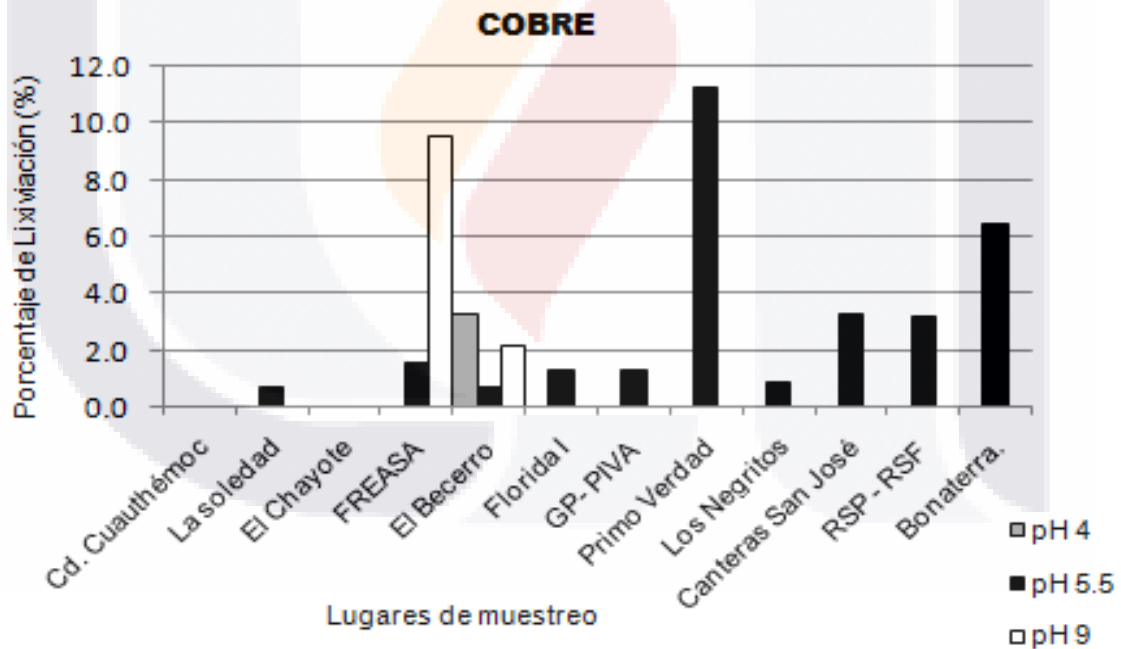
Se encontró una concordancia en los resultados, ya que con las dos técnicas prácticamente el 100% de la concentración total de aluminio en cada sedimento, pertenece a la fracción residual o litogénica lo cual significa que las proporciones más importantes de Al, forman parte de las estructuras cristalinas minerales del cauce resultando en una pobre o nula liberación de aluminio en el medio acuático a un mediano ó largo plazo, aún ante cambios fisicoquímicos bruscos en el medio ambiente. Estos resultados explicarían los bajos porcentajes de lixiviación obtenidos anteriormente. La ausencia de contaminación por aluminio, aunado a su origen y forma química, se consideran favorables desde un punto de vista ecotoxicológico.



**Figura 23.** Resultados de las extracciones secuenciales para aluminio, empleando el método modificado de Tessier, 1979 (A) y BCR (2001) (B). En ambas gráficas se muestran la proporción de Al unido a las distintas fases o fracciones que conforman un sedimento. Los resultados son expresados en por ciento del total. Software; Excel 2007.

#### 4.4.2 COBRE.

En 10 de los sedimentos estudiados del río San Pedro hubo lixiviación de cobre con la SE pH 5.5, representando el 83.3% de las muestras. El extractante SE pH 9 produjo movilización de cobre en 16.6 % de las zonas (FREASA, El Becerro) y solamente en El Becerro la extracción de Cu se presentó al utilizar SE pH 4 (8.3 % de las muestras). Los porcentajes muestran que un pH moderadamente ácido, ejerce mayor efecto sobre los fenómenos de desorción de cobre en comparación con el pH muy ácido o alcalino. Las muestras de Cd. Cuauthémoc y El Chayote no presentaron lixiviación con ninguna de las soluciones extractantes. Al ordenar los porcentajes de lixiviación en orden decreciente, el mayor valor pertenece a Primo Verdad con 11.3 %, FREASA 9.5 % y Puente de Bonaterra 6.1 %, mientras que en las demás muestras los valores fueron menores al 4 %. El Becerro fue la única muestra que presentó liberación de cobre con cada uno de los extractantes. Los resultados gráficos se aprecian en la Figura 24.

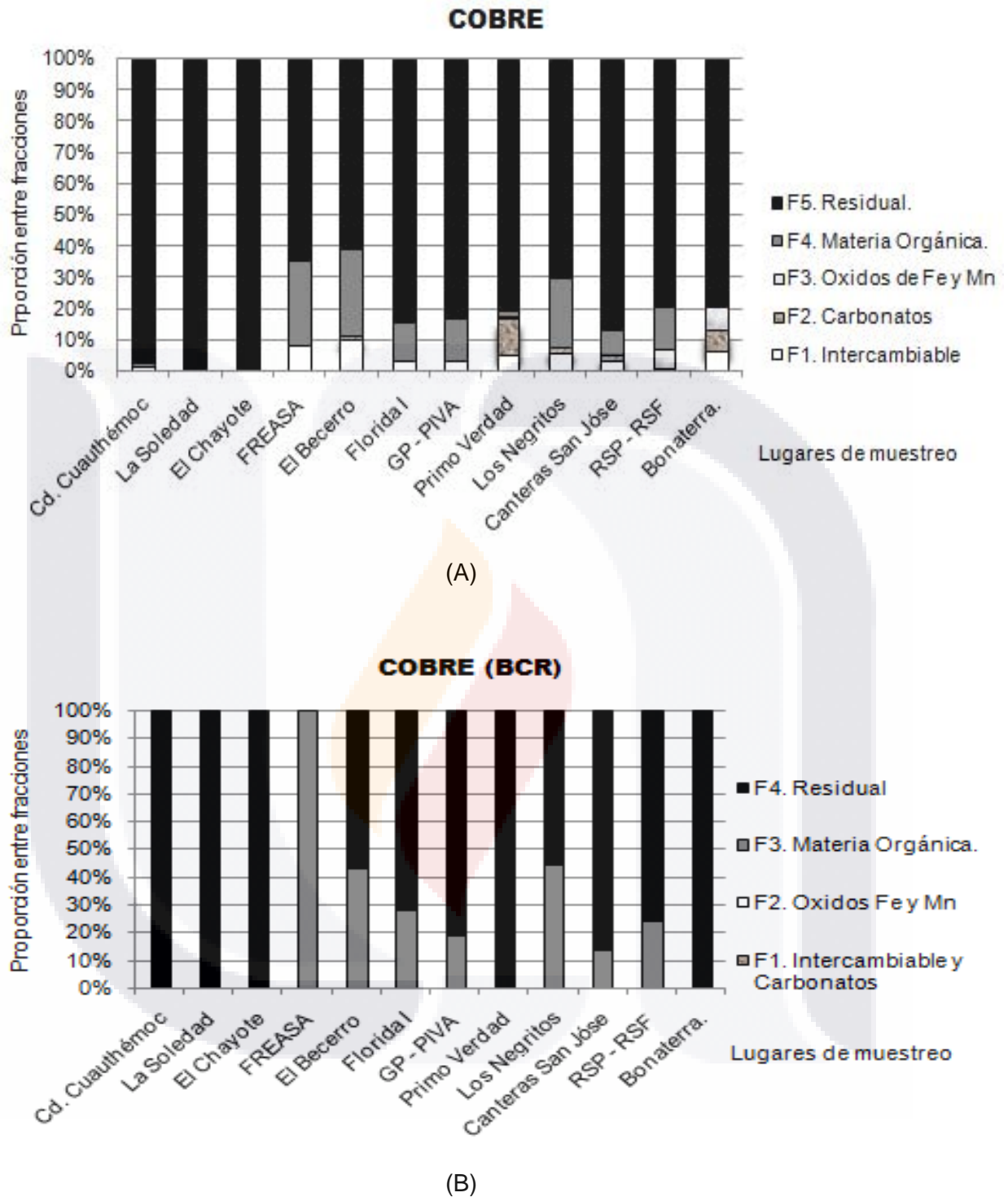


**Figura 24.** Porcentajes de cobre extractable cuantificado en lixiviados utilizando líquidos de prueba a pH 4, 5.5 y 9. Software; Excel 2007.

Los resultados de las extracciones secuenciales (figura 25), indicaron que en Cd. Cuauthémoc y El Chayote la totalidad de cobre pertenece a la fracción residual, lo cual concuerda con la nula lixiviación por parte de este metal en dichas muestras. Un fenómeno muy parecido ocurrió en La Soledad, donde se extrajo menos del 1% del cobre total. En FREASA el cobre se encontró unido a la fracción residual, la materia orgánica y en menor proporción a la fracción fácilmente intercambiable, tomando como criterio el método de Tessier (1979), y solamente en la fracción unida a la materia orgánica si se toma la metodología BCR. Al parecer, las condiciones alcalinas son las que favorecen una mayor removilización de cobre en FREASA, característica distinta a las otras muestras y que puede tener una relación con las características fisicoquímicas peculiares de este sitio (CIC y muy alto contenido de materia orgánica). En 50 % de las muestras (El Becerro, GP – PIVA, Florida I, Los Negritos, Canteras de San José y RSP – RSF) se observó una distribución del cobre entre la fracción litogénica principalmente con el 60 a 80 % del total, la unida a materia orgánica con 10 a 30 % del total, y en menor medida la fracción intercambiable con menos del 10%. Los resultados en estas muestras tienen considerable similitud, aún con métodos de extracción diferentes.

Empleando el protocolo Tessier (1979) se observó la acción de los carbonatos en la fijación de los iones de cobre en Primo Verdad y Bonaterra, mientras que por BCR no se apreció la influencia de esta fracción en los fenómenos de adsorción. Es probable que los mayores niveles de lixiviación de cobre encontrados en ambas muestras, correspondan a la solubilización de las cantidades unidas a carbonatos, al utilizar el líquido a pH ácido (SE pH 5.5).

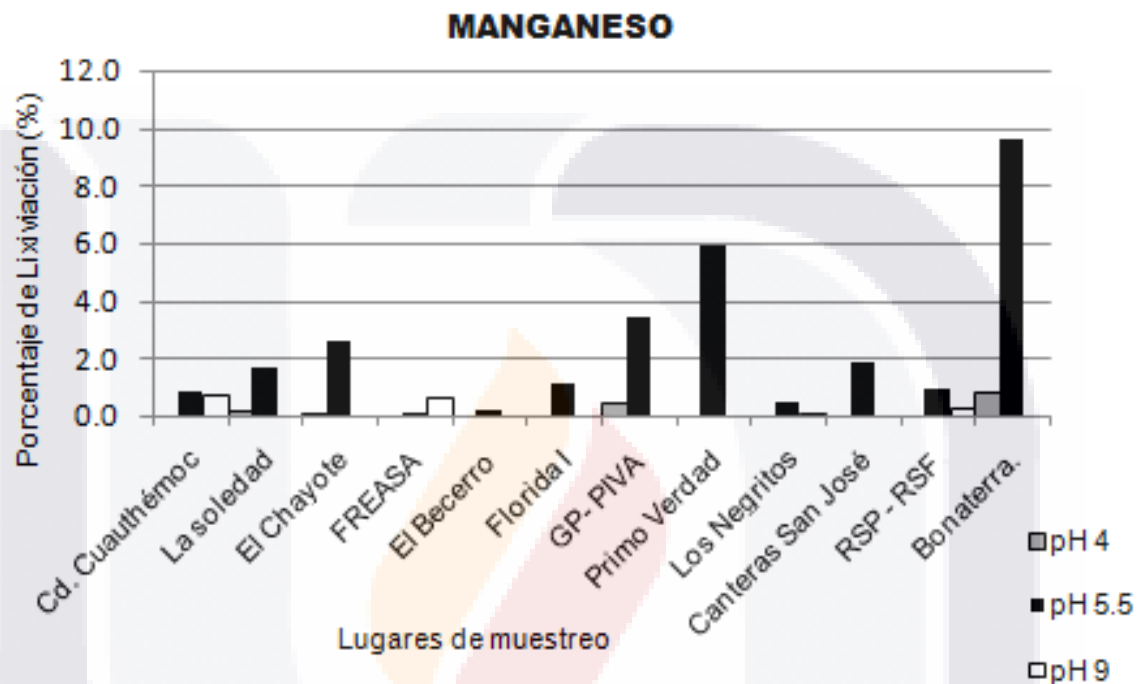




**Figura 25.** Resultados de las extracciones secuenciales para cobre, empleando el método modificado de Tessier, 1979 (A) y BCR (2001) (B). En ambas gráficas se muestra la proporción de Cu unido a las distintas fases o fracciones que conforman un sedimento. Los resultados son expresados en por ciento del total. Software; Excel 2007.

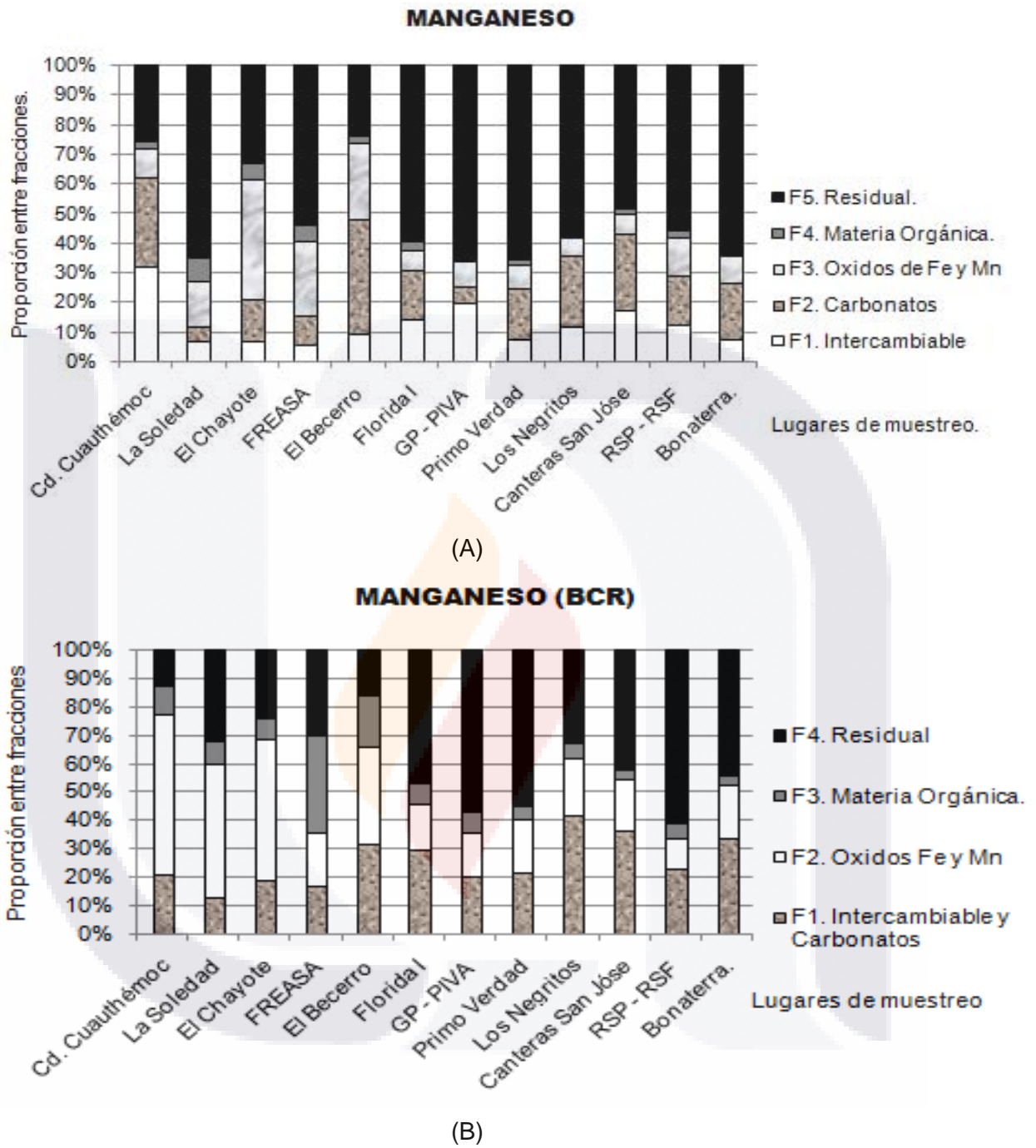
#### 4.4.3 MANGANESO.

En la figura 26 se aprecian los porcentajes de lixiviación obtenidos para manganeso, mientras los resultados de la extracción secuencial pueden observarse detalladamente en la figura 27.



**Figura 26.** Porcentajes de manganeso extractable cuantificado en lixiviados utilizando líquidos de prueba a pH 4, 5.5 y 9. Software; Excel 2007.

La mayor cantidad de manganeso extractable pertenece a Puente de Bonaterra, donde aproximadamente un 10 % de Mn total en dicha muestra fue transferido a la fase soluble. Le siguen Primo Verdad con 6 %, GP – PIVA (3.4 %) y El Chayote (2.6 %). En todos ellos la extracción se presentó al utilizar el líquido de prueba a pH medianamente ácido (SE pH 5.5). En las muestras restantes se presentó lixiviación, sin embargo, en ningún caso superó el valor del 2 % y en ocasiones, fue menor del 1 %. Nuevamente se aprecia un efecto importante del pH ligeramente ácido en los fenómenos de movilización del metal en mayor parte de las muestras, con excepción de Cd. Cuauthémoc y El Becerro donde el pH básico ejerce al parecer mayor influencia.

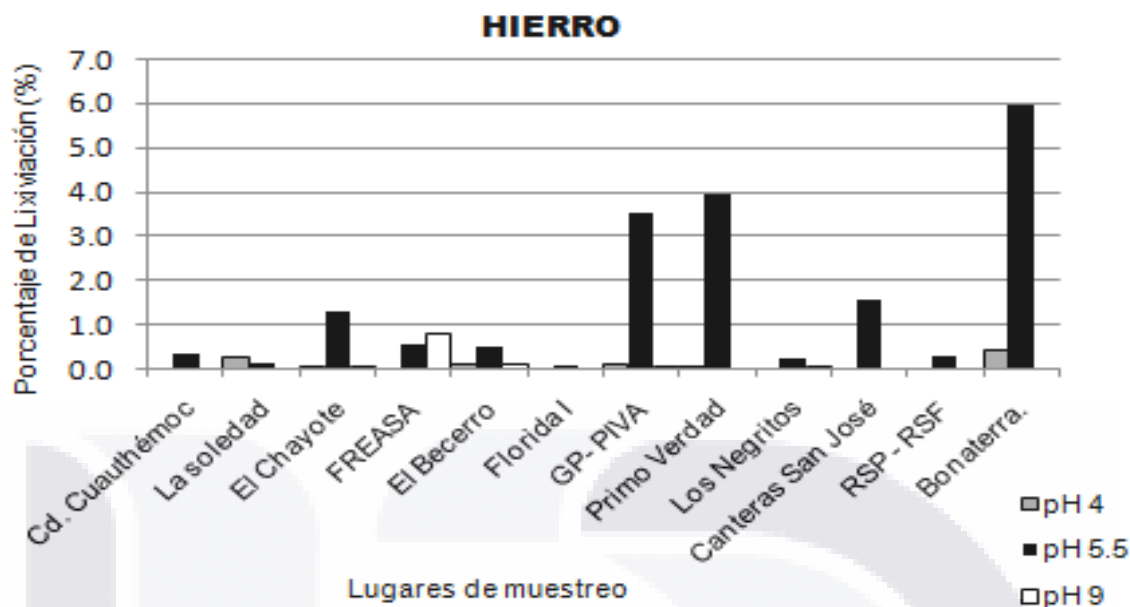


**Figura 27.** Resultados de las extracciones secuenciales para manganeso, empleando el método modificado de Tessier, 1979 (A) y BCR (2001) (B). En ambas gráficas se muestra la proporción de Mn unido a las distintas fases o fracciones que conforman un sedimento. Los resultados son expresados en por ciento del total. Software; Excel 2007.

Los resultados de la extracción secuencial mostraron que las concentraciones totales de manganeso en cada una de las muestras se encuentran distribuidas entre las diferentes fracciones geológicas que los conforman, lo cual indica que la movilidad de este metal es dependiente de las condiciones ambientales predominantes, mecanismo no observado en otros metales pesados. De acuerdo al método de Tessier (1979) poco más del 50% del manganeso total está unido a la fracción litogénica en el 83.3 % de las muestras, sin embargo el 50 % se ve reducido a un rango de 20 a 25 % en Cd. Cuauhtémoc y FREASA, donde el 70 – 75% restante pertenece a la fracción Intercambiable, carbonatos y óxidos de hierro - manganeso principalmente. El aporte de la materia orgánica en estas dos muestras a la fijación de los iones de manganeso se valió como pequeño, en comparación con el papel desempeñado por los óxidos de Fe - Mn y carbonatos. Es importante resaltar que los resultados obtenidos por Tessier (1979) y BCR (2001) presentaron una concordancia importante, resultando un buen parámetro para la confirmación de resultados.

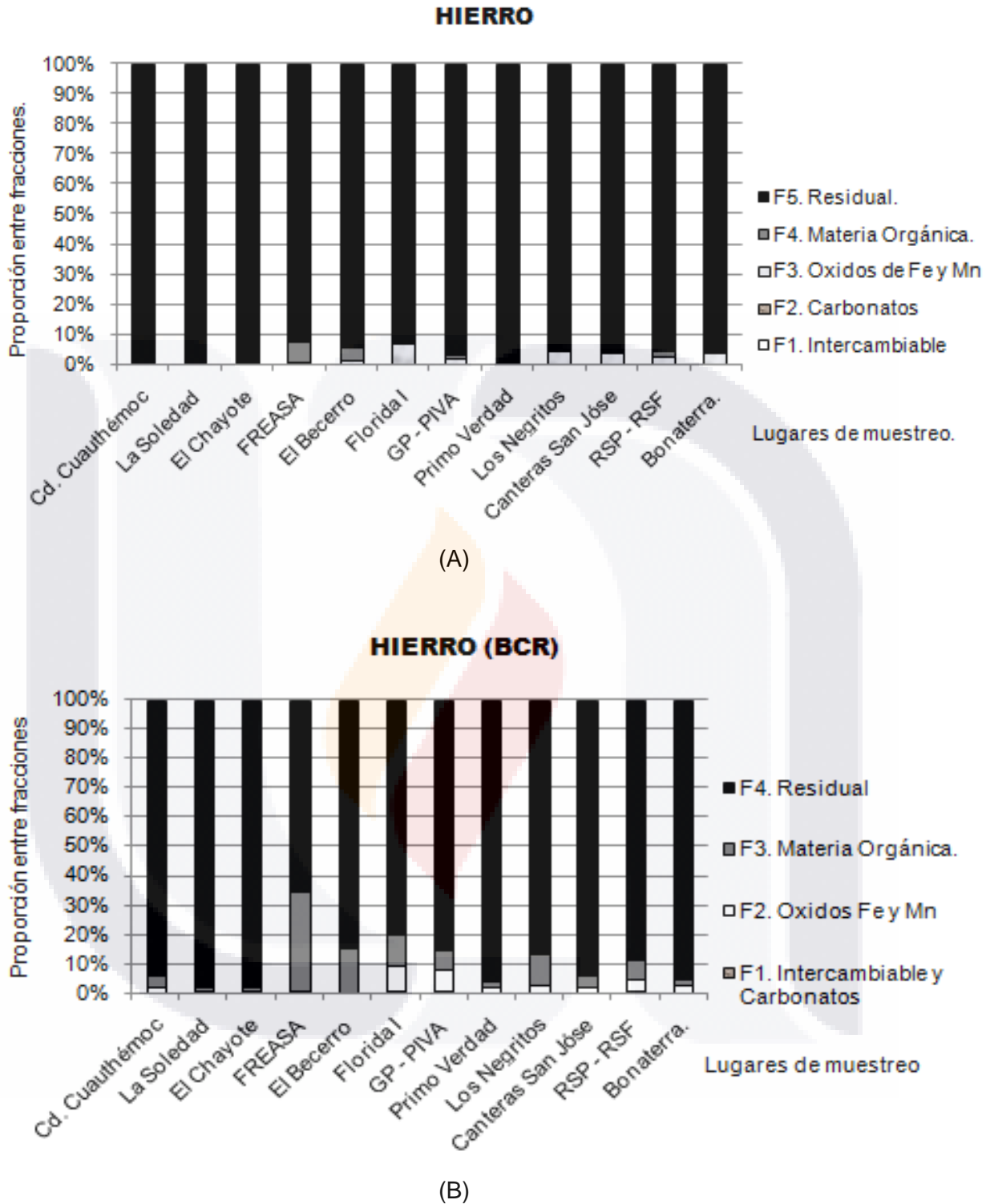
#### **4.4.4 HIERRO.**

Las pruebas para la determinación de hierro extractable arrojaron datos interesantes debido a la similitud que tienen con los obtenidos para manganeso. Al igual que este último metal, la muestra con mayor porcentaje de lixiviación fue Puente de Bonaterra con un 6 %, seguido de Primo Verdad 4 %, GP – PIVA 3.5 %, Canteras de San José 1.5 % y El Chayote 1.3 %. Un orden de lixiviación muy similar se presentó en el caso del manganeso, descrito anteriormente. En los sedimentos restantes los porcentajes de lixiviación de hierro fueron menores al 1 %. En el caso de la SE pH 5.5, promovió la liberación de Fe en todas las muestras, y SE pH 9 ejerce el mayor efecto sobre la muestra denominada FREASA. La representación gráfica de los resultados se muestra en la figura 28.



**Figura 28.** Porcentajes de hierro extractable cuantificado en lixiviados utilizando líquidos de prueba a pH 4, 5.5 y 9. Software; Excel 2007.

La figura 29 muestra los resultados obtenidos en las extracciones secuenciales con los métodos de Tessier (1979) y BCR. En ambas pruebas se observó alta preponderancia de la fracción residual en el aporte de los cationes de Fe, indicando que pertenecen a las fracciones cristalinas del sedimento y por lo tanto se esperaba poca o nula movilización de dicho metal. Se apreció cierta similitud con lo obtenido en las extracciones secuenciales para aluminio, lo cual coincide nuevamente con los bajos porcentajes de lixiviación resultantes. Al igual que con Al y Cu, el Hierro total presente en las tres primeras zonas de muestreo (Cd. Cuauhtémoc, La Soledad y El Chayote) se encontró unido totalmente a la fracción cinco, correspondiente a la fase residual. En las 9 muestras restantes, se observó un pequeño aporte de la materia orgánica y las arcillas (óxidos de Fe y Mn) a la inmovilización del Fe. En la muestra de FREASA se aprecia mayor fijación de hierro por la materia orgánica en comparación con las otras zonas, llegando a casi un 30 %, según lo arrojado por el método BCR (2001).

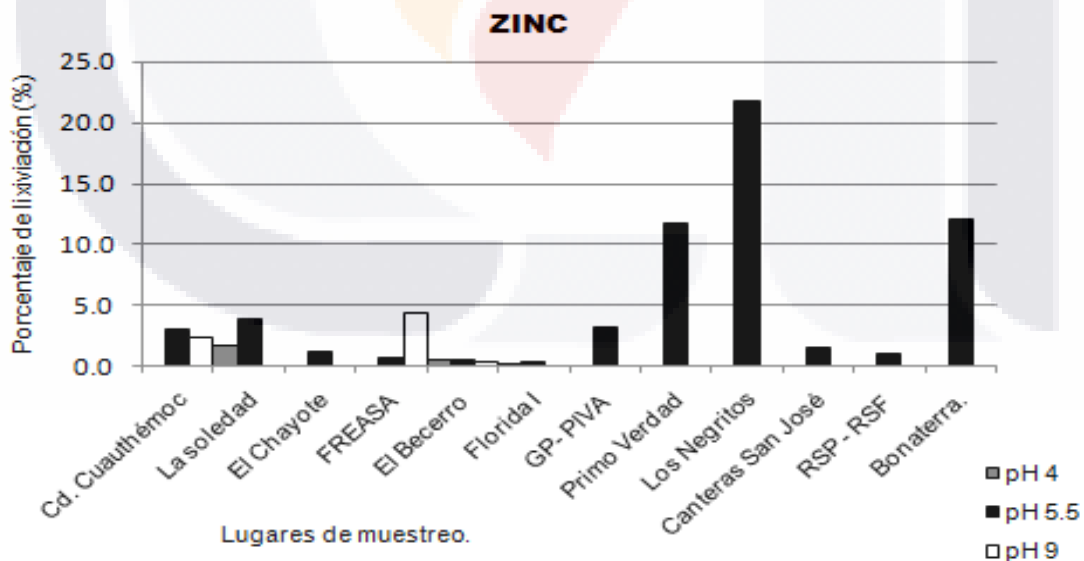


**Figura 29.** Resultados de las extracciones secuenciales para hierro, (A) empleando el método modificado de Tessier, (1979) y (B) BCR (2001) (B). En ambas gráficas se muestra la proporción de Fe unido a las distintas fases o fracciones que conforman un sedimento. Los resultados son expresados en por ciento del total. Software; Excel 2007.



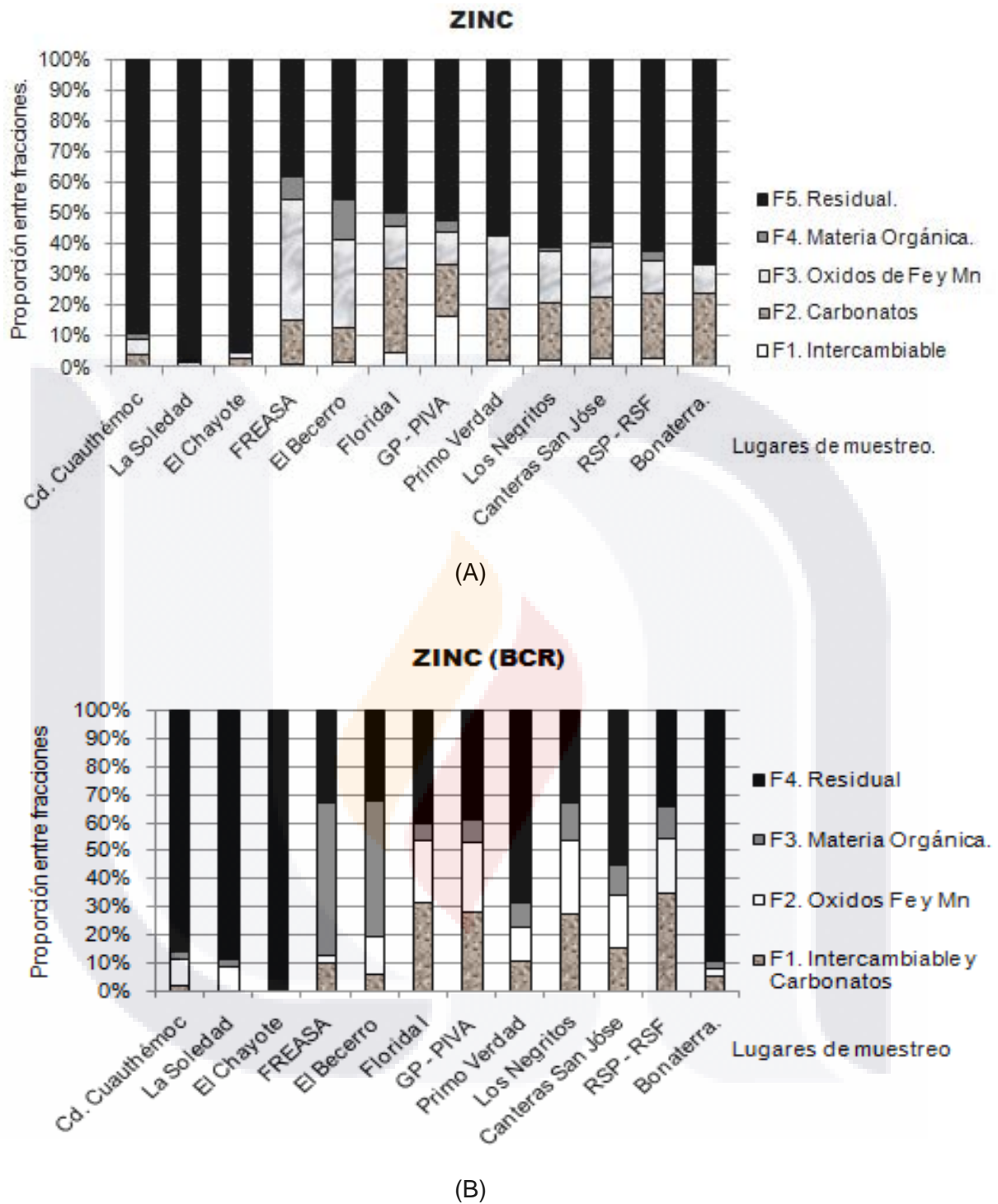
#### 4.4.5 ZINC.

En los resultados para zinc tanto en las extracciones secuenciales como en el test de lixiviación, los cuales se aprecian en las Figura 30 y 31, destacan los porcentajes obtenidos en Los Negritos, Primo Verdad, Bonaterra y FREASA con 21.7, 12.1, 11.8 y 4.4 % respectivamente, los primeros tres con SE pH 5.5 y el cuarto con SE pH 9. En las otras muestras el porcentaje fue mucho menor al 4 %, con cualquiera de las soluciones extractantes. El valor de potencial  $H^+$  alcalino tuvo un leve efecto en Cd. Cuauhtémoc. En la extracción secuencial, destaca la similitud en los resultados arrojados por Tessier (1979) y BCR para las muestras de Cd. Cuauhtémoc, La Soledad y El Chayote, donde el Zn proviene principalmente de la fase residual. En el trayecto de estudio comprendido entre FREASA y Puente de Bonaterra se obtuvo una distribución de Zn entre las fracciones intercambiable, unida a carbonatos, y con mayor predominancia a los óxidos de Fe – Mn y materia orgánica. Según los criterios de la USEPA (1977) en Primo Verdad y RSP-RSF el nivel de contaminación por zinc total fue alto, por lo tanto, el nivel de lixiviación en Primo Verdad hay que considerarlo como un importante factor de riesgo. Afortunadamente, RSP-RSF no presento un problema similar, pues la cantidad de Zn liberada en los líquidos de prueba fue menor al 5% del total.



**Figura 30.** Porcentajes de zinc extractable cuantificado en lixiviados utilizando líquidos de prueba a pH 4, 5.5 y 9. Software; Excel 2007.

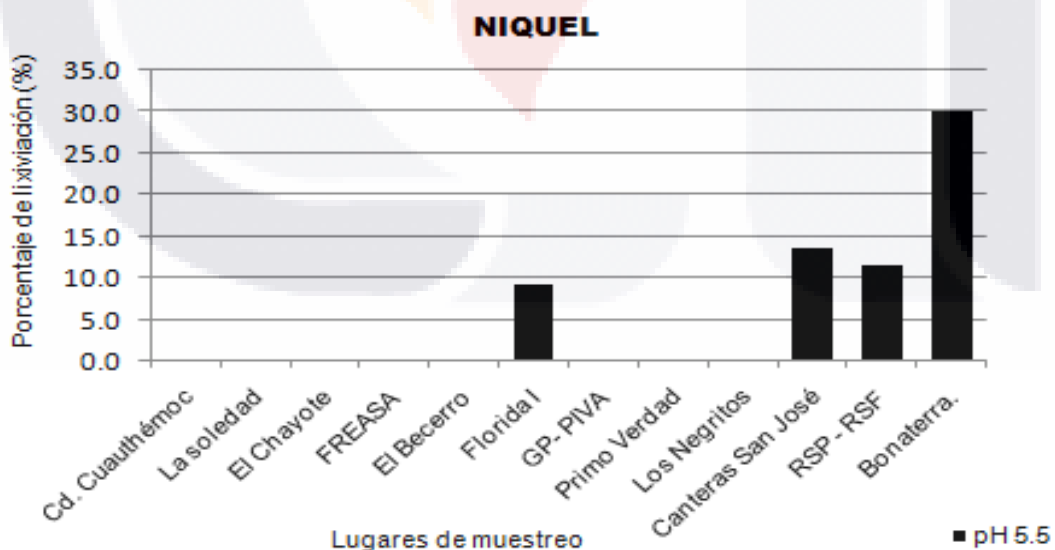




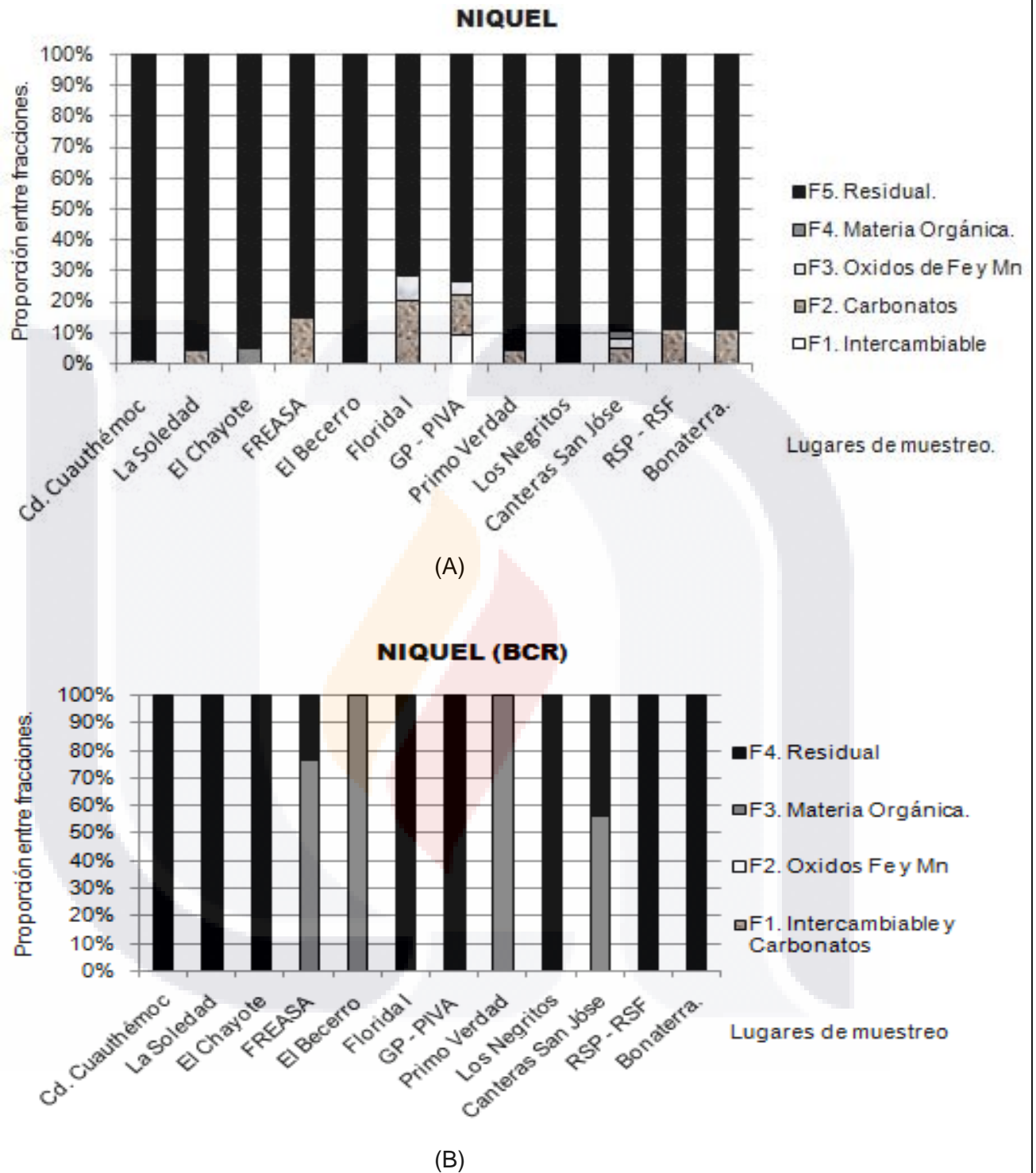
**Figura 31.** Resultados de las extracciones secuenciales para zinc, empleando el método modificado de Tessier, 1979 (A) y BCR (2001) (B). En ambas gráficas se muestra la proporción de Zn unido a las distintas fases o fracciones que conforman un sedimento. Los resultados son expresados en por ciento del total. Software; Excel 2007.

#### 4.4.6 NIQUEL.

En los ensayos realizados para determinar la movilidad del níquel, la prueba de potencial de lixiviación (figura 32), arrojó resultados distintos a los obtenidos con otros metales y en cierto modo no esperados. Fue el único de los metales que no se extrajo al utilizar SE pH 4 ó SE pH 9 en ninguna de las muestras. Con SE pH 5.5 se presentó extrajo Ni en Florida I, Canteras de San José, RS – RSF, y por último Puente de Bonaterra el 30 %. En el 66.6% de las muestras restantes con un pH ligeramente ácido no provocó movilización de Ni. Las extracciones secuenciales (figura 33) mostraron un aporte importante de la fase residual, sin embargo existe una disparidad en los resultados obtenidos en FREASA, El Becerro, Primo Verdad, y Canteras de San José, ya que en estas muestras la fracción correspondiente a materia orgánica y carbonatos no es significativa según lo reportado por Tessier (1979), mientras que los resultados por BCR indicaron que la materia orgánica ocupa un porcentaje bastante importante y llega a tener un 100 % en FREASA y Primo Verdad. Es posible la existencia de problemas de variación al momento de conocer con exactitud la distribución real del níquel entre las diferentes fases geológicas de los sedimentos, lo cual hace factible el uso de otro tipo de esquema de especiación química como una manera de obtener resultados concordantes.



**Figura 32.** Porcentajes de níquel extractable cuantificado en lixiviados utilizando líquidos de prueba a pH 4, 5.5 y 9. Software; Excel 2007.

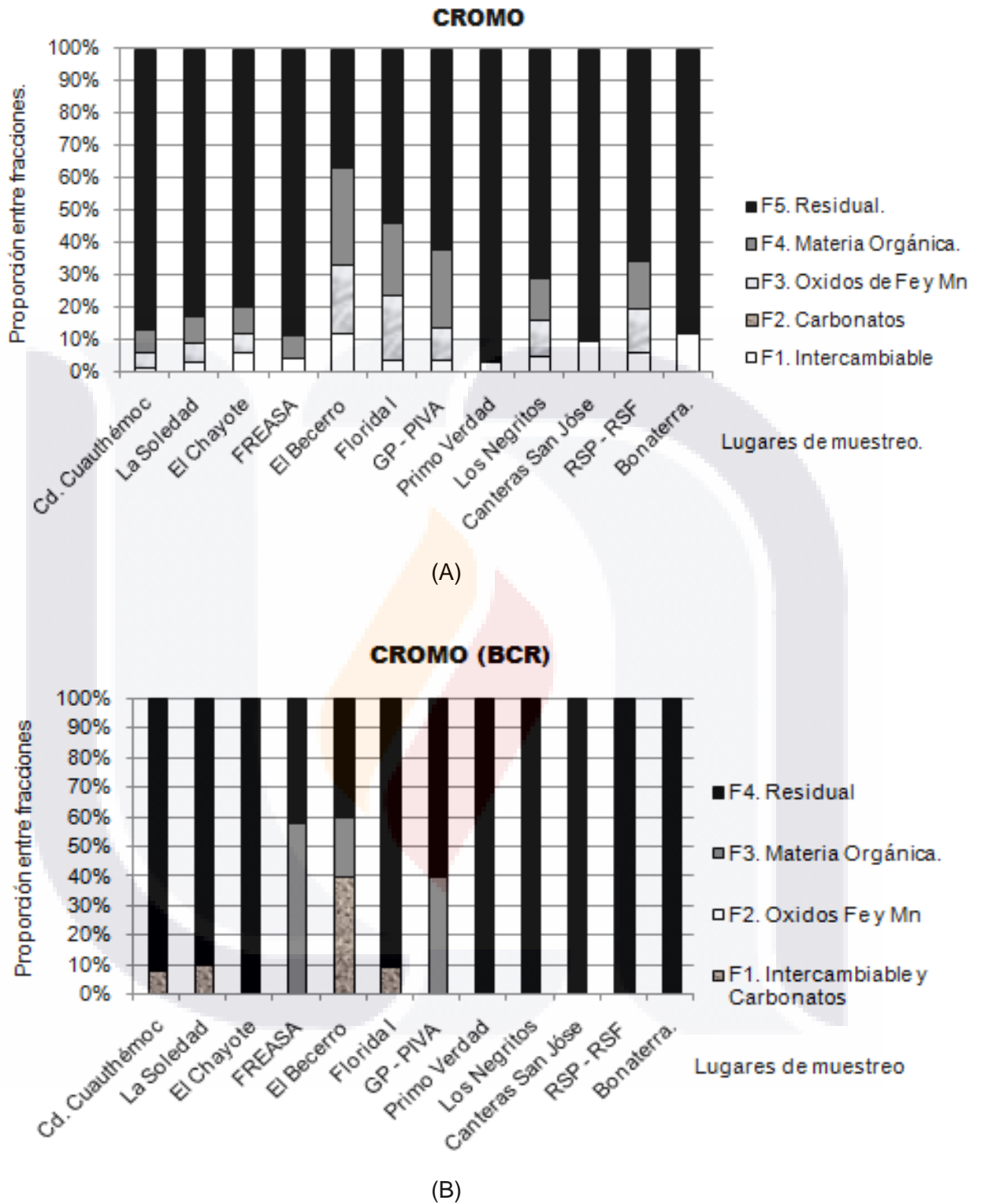


**Figura 33.** Resultados de las extracciones secuenciales para níquel, empleando el método modificado de Tessier, 1979 (A) y BCR (2001) (B). En ambas gráficas se muestra la proporción de Ni unido a las distintas fases o fracciones que conforman un sedimento. Los resultados son expresados en por ciento del total. Software; Excel 2007.

#### **4.4.7 CROMO.**

No se detectó la presencia de cromo en lixiviados al momento de realizar su cuantificación por espectrofotometría de absorción atómica, el resultado indicó que la estabilidad en la unión de este metal con la fase sedimentaria es muy fuerte, ya que ninguna de las soluciones extractantes a las diferentes unidades de pH logró movilizarlo en cantidades apreciables. Es un resultado favorable para la salud del sistema fluvial a lo largo de la región del estado de Aguascalientes, ya que el Cr trivalente ( $\text{Cr}^{+3}$ ), y sobre todo la forma hexavalente ( $\text{Cr}^{+6}$ ), representan un serio riesgo toxicológico para los organismos que habitan el cauce.

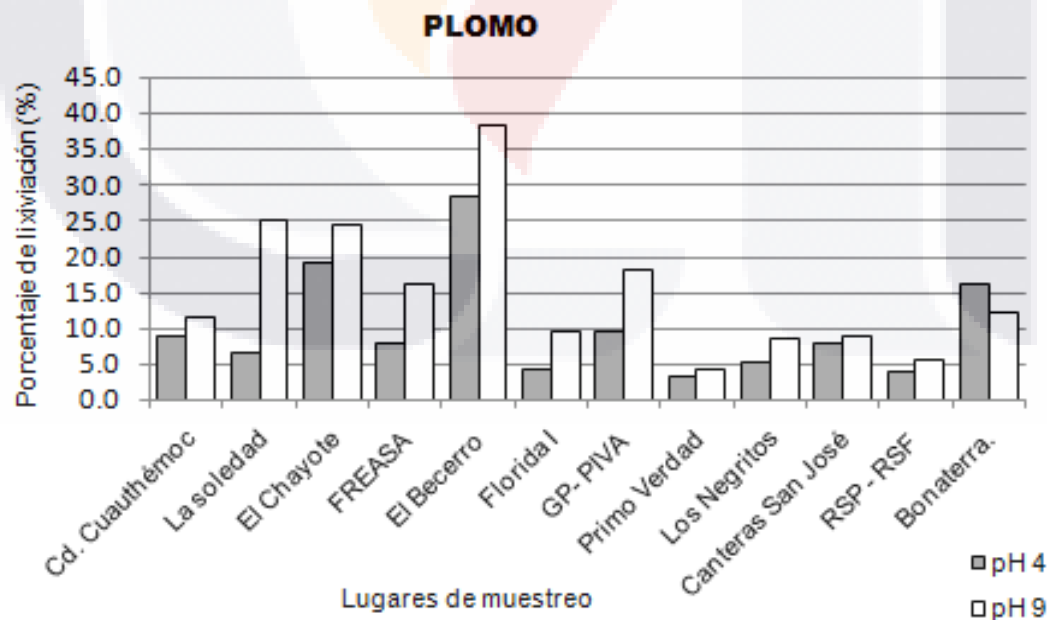
La extracción secuencial mediante Tessier (1979) indicó una distribución del Cr principalmente en la fase residual y en menor porcentaje entre la fase correspondiente a la materia orgánica, óxidos de Fe - Mn, y fácilmente intercambiable (figura 34) . Por el método de Tessier (1979) no se detectó la influencia de los carbonatos en la fijación de los iones de Cromo. En la extracción secuencial por la técnica de BCR, no se detectó el aporte de los óxidos de Fe - Mn en la captación de cromo. Para FREASA y El Becerro el cromo está distribuido en su mayoría entre la fase orgánica y los carbonatos en ambos sedimentos.



**Figura 34.** Resultados de las extracciones secuenciales para cromo, empleando el método modificado de *Tessier, 1979* (A) y *BCR (2001)* (B). En ambas gráficas se muestra la proporción de Cr unido a las distintas fases o fracciones que conforman un sedimento. Los resultados son expresados en por ciento del total. Software; Excel 2007.

#### 4.4.8 PLOMO.

Los resultados obtenidos para plomo requieren especial atención, ya que fue el metal que se extrajo en mayor cantidad de los sedimentos hacia los líquidos de prueba, y guarda diferencias importantes respecto a los otros metales en lo que se refiere a las soluciones extractantes que promueven su movilización, liberándose al utilizar la SE pH 4 y SE pH 9. Como se observa en la figura 35, la solución extractante a pH 5.5 no promovió la extracción de plomo, a diferencia de los resultados obtenidos con otros metales (Al, Fe, Cu, Mn, Ni, Zn) dicha solución provocó los mayores porcentajes de lixiviación y en mayor cantidad de muestras, comparado con los otros dos extractantes estudiados. Es probable que el pH ácido provocara la solubilización del Pb unido a los carbonatos, en cuanto al pH alcalino no existe una explicación clara de su efecto sobre los niveles de movilidad del metal. Se observó que un pH ácido ejerce un efecto menor en la mayoría de las muestras que un pH alcalino, con excepción de Puente de Bonaterra donde el comportamiento se mostró contrario, aún así, ambas soluciones provocaron una notable extracción de plomo. Destacan los porcentajes obtenidos en El Becerro con 37 %, La Soledad y El Chayote con casi el 25 %, GP – PIVA, 18 %, y 16 % en FREASA, todos ellos con el tratamiento SE pH 9. Con SE pH 4 destacan nuevamente El Becerro con el 28 %, El Chayote 19 % y Bonaterra 16 %

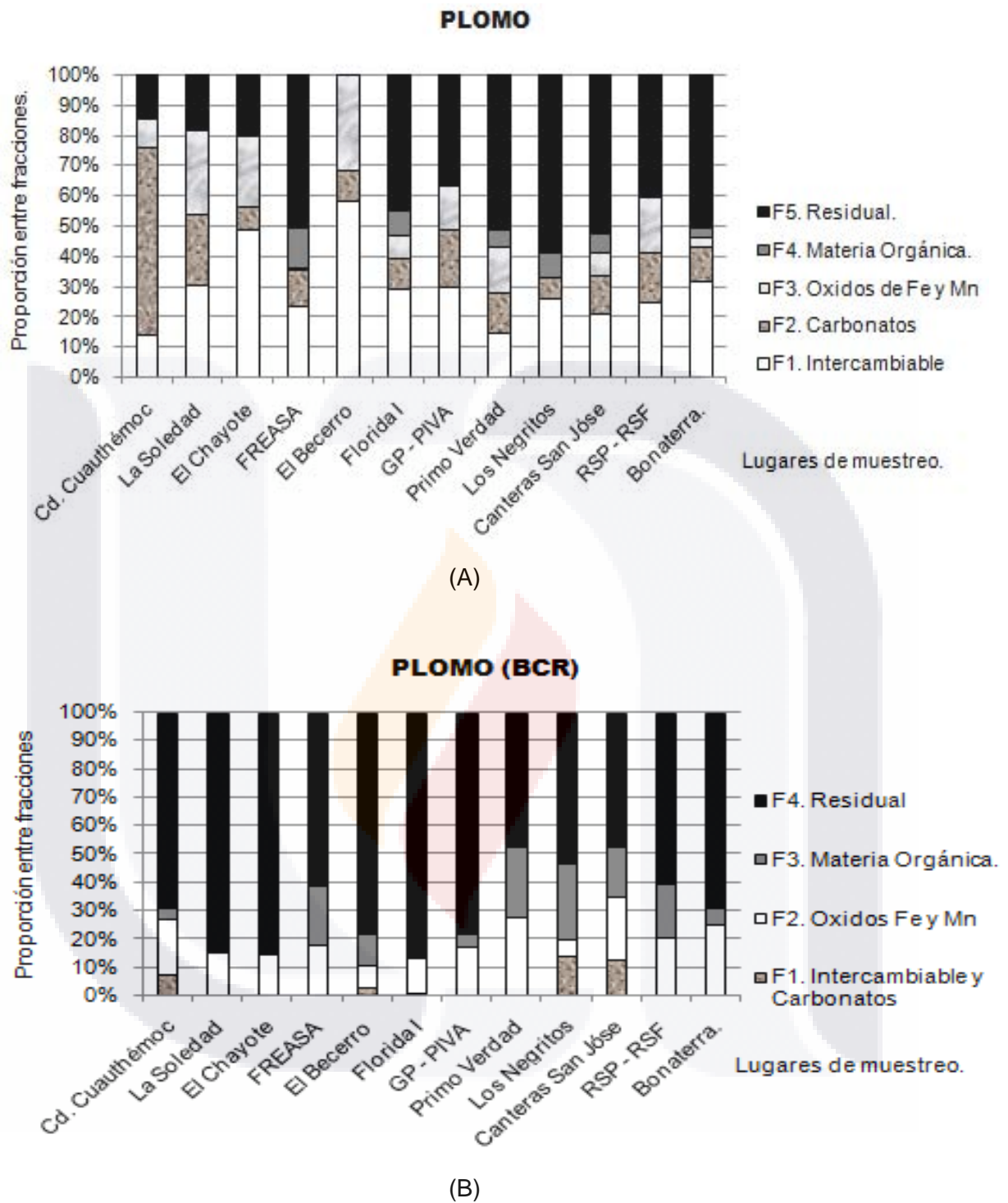


**Figura 35.** Porcentajes de plomo extractable cuantificado en lixiviados utilizando líquidos de prueba a pH 4, 5.5 y 9. Software; Excel 2007.



Se obtuvieron diferencias importantes entre los datos mostrados al emplear el protocolo de Tessier (1979) y el protocolo BCR (2001) (figura 36). Con el primer método se observó una disminución en el porcentaje de plomo correspondiente a la fracción litogénica, a diferencia de las fracciones Intercambiable, unida a carbonatos y óxidos de Fe - Mn, que contienen las mayores concentraciones con aproximadamente 80 a 85 % del total como en el caso de Cd. Cuauhtémoc, La Soledad, El Chayote, y 100% en el caso de El Becerro. Entre todas estas fracciones la que posee mayor relevancia es la fácilmente intercambiable, ya que la proporción de plomo unido a esta fase es considerablemente alto, y está propensa a liberarse ante el más mínimo cambio de las condiciones naturales del cauce. La predominante distribución de plomo entre las primeras 2 fracciones geológicas de los sedimentos, sugiere el aporte de plomo principalmente por la actividad humana que por los fenómenos geoquímicos naturales del río San Pedro, debido a su bajo nivel de estabilidad en la adsorción con la fracción sedimentaria . En Primo Verdad y RSP-RSF el nivel de contaminación por plomo llegó a un nivel de contaminación muy alto según los criterios establecidos por la USEPA, (1977), para la clasificación de un sedimento por su nivel de contaminación con plomo. Sin embargo, la cantidad teóricamente biodisponible en lixiviados en ambas muestras es casi el 5 % del total en condiciones alcalinas y menor al 5 % en condiciones ácidas. Resultados favorables si se compara con los resultados obtenidos en otras muestras. Por último, por el método BCR (2001) el plomo deriva de la fracción residual principalmente, con una regular presencia en la fracción orgánica y las arcillas (óxidos de Fe – Mn). En Cd. Cuauthémoc, El Becerro, Los Negritos y Canteras de San José, se encuentra en los carbonatos y la fracción fácilmente intercambiable. Resulta más lógico poder explicar los grados de lixiviación obtenidos a partir de los resultados obtenidos con Tessier (1979), que por el esquema BCR (2001).





**Figura 36.** Resultados de las extracciones secuenciales para plomo, empleando el método modificado de Tessier, 1979 (A) y BCR (2001) (B). En ambas gráficas se muestra la proporción de Pb unido a las distintas fases o fracciones que conforman un sedimento. Los resultados son expresados en por ciento del total. Software; Excel 2007.

#### **4.5 Efecto del pH en el sistema acuático sobre el nivel de extracción de metales.**

La cantidad y diversidad de resultados correspondientes a las pruebas de potencial de lixiviación y extracción secuencial, complica una evaluación precisa del nivel de inmovilización de los metales presentes en cada una de las muestras.

Ante esta variedad de resultados se consideró importante estudiar las zonas que presentaron la mayor lixiviación con cada uno de los metales a diferente pH del extractante. Tomando en cuenta que la mayoría de las muestras que presentaron los porcentajes de lixiviación más altos, sus valores son inferiores al 10% e incluso del 1%, lo cual implicó que en varias muestras el mayor grado de extracción de metales sea incluso insignificante. Por lo tanto es necesario reducir el fenómeno de lixiviación a muestras como Primo Verdad, Puente de Bonaterra, FREASA, El Becerro principalmente, y en menor grado La Soledad, El Chayote y Los Negritos.

Las Tablas 10, 11 y 12 engloban los resultados más altos de los test de lixiviación al utilizar diferente pH de solución extractante (SE pH 4, 5.5 y 9). Además, se indica la muestra que presentó el mayor porcentaje de extracción, las características fisicoquímicas del sedimento, y la distribución porcentual del metal entre las diferentes fracciones operacionales de dichas muestras.

**Tabla 10.** Resultados de la caracterización fisicoquímica, así como pruebas de movilidad y especiación química para Cu, Zn, Pb, Cr, Fe, Mn, Ni, y Al, para muestras con los máximos porcentajes de lixiviación utilizando solución extractante a pH 4.

METALES	Cu	Zn	Pb	Cr	Fe	Ni	Al	Mn
Máxima Lixiviación (SE pH 4)	3.2%	1.7%	28.3%	0.0%	0.4%	0.0%	1.1%	0.8%
Muestra	El Becerro	La Soledad	El Becerro	Todas	Bonaterra	Todas	El Chayote	Bonaterra
Nivel de contaminación	Medio	No aplica	No aplica		No aplica		No aplica	No aplica
pH sedimento	Alcalino	Alcalino	Alcalino		Alcalino		Muy alcalino	Alcalino
Contenido M. Orgánica	Muy alto	Alto	Muy Alto		Bajo		Bajo	Bajo
CIC	Muy alta	Alta	Muy Alta		Muy baja		Media	Muy Baja
ORP	Negativo	Negativo	Negativo		Negativo		Negativo	Negativo
Distribución porcentual entre fracciones (Tessier)	F1. 10.4	F1. 0.0	F1. 58.3		F1. 0.1		F1. 0.0	F1. 7.7
	F2. 1.3	F2. 0.3	F2. 10.4		F2. 0.4		F2. 0.0	F2. 18.8
	F3. 0.0	F3. 1.7	F3. 31.3		F3. 4.2		F3. 0.0	F3. 9.7
	F4. 27.9	F4. 0.0	F4. 0.0		F4. 0.2		F4. 0.4	F4. 0.6
	F5. 60.4	F5. 97.9	F5. 0.0		F5. 95.1		F5. 99.6	F5. 63.3
	F5>F4>F1>F2	F5>F3>F2	F1>F3>F2		F5>F3>F2>F4>F1		F5>F4	F5>F2>F3>F1>F4
Distribución porcentual entre fracciones (BCR)	F1. 0.0	F1. 0.0	F1. 2.8		F1. 0.2		F1. 0.0	F1. 33.5
	F2. 0.0	F2. 8.7	F2. 8.3		F2. 2.6		F2. 0.3	F2. 19.1
	F3. 43.3	F3. 3.1	F3. 11.1		F3. 1.9		F3. 1.3	F3. 3.3
	F4. 56.7	F4. 88.2	F4. 77.8		F4. 95.4		F4. 98.4	F4. 44
	F4>F3	F4>F2>F3	F4>F3>F2>F1		F4>F2>F3>F1		F4>F3>F2	F4>F1>F2>F3

**Tabla 11.** Resultados de la caracterización fisicoquímica, así como pruebas de movilidad y especiación química para Cu, Zn, Pb, Cr, Fe, Mn, Ni, y Al, para muestras con los máximos porcentajes de lixiviación utilizando solución extractante a pH 5.5.

METALES	Cu	Zn	Pb	Cr	Fe	Ni	Al	Mn
Máxima Lixiviación (SE pH 5.5)	11.3%	21.7%	0.0%	0.0%	5.9%	30.0%	3.3%	9.6%
Muestra	Primo Verdad	Los Negritos	Todas	Todas	Bonaterria	Bonaterria	Primo Verdad	Bonaterria
Nivel de contaminación	Medio	No aplica			No aplica	No aplica	No aplica	No aplica
pH sedimento	Alcalino	Muy alcalino			Alcalino	Alcalino	Alcalino	Alcalino
Contenido M. Orgánica	Medio	Muy Alto			Bajo	Bajo	Medio	Bajo
CIC	Baja	Media			Muy Baja	Muy Baja	Baja	Muy Baja
ORP	Negativo	Positivo			Negativo	Negativo	Negativo	Negativo
Distribución porcentual entre fracciones (Tessier)	F1. 5.7	F1. 2.2			F1. 0.1	F1. 0.0	F1. 0.0	F1. 7.7
	F2. 11.3	F2. 19.1			F2. 0.4	F2. 11.1	F2. 0.0	F2. 18.8
	F3. 0.9	F3. 17.0			F3. 4.2	F3. 0.0	F3. 0.1	F3. 9.7
	F4. 1.9	F4. 1.1			F4. 0.2	F4. 0.0	F4. 0.4	F4. 0.6
	F5. 80.2	F5. 60.6			F5. 95.1	F5. 88.9	F5. 99.5	F5. 63.3
	F5>F2>F1>F4>F3	F5>F2>F3>F1>F4			F5>F3>F2>F4>F1	F5>F2	F5>F4>F3	F5>F2>F3>F1>F4
Distribución porcentual entre fracciones (BCR)	F1. 0	F1. 27.2			F1. 0.2	F1. 0.0	F1. 0.0	F1. 33.5
	F2. 0	F2. 26.5			F2. 2.6	F2. 0.0	F2. 0.3	F2. 19.1
	F3. 0	F3. 12.9			F3. 1.9	F3. 0.0	F3. 1.4	F3. 3.3
	F4. 100	F4. 32.9			F4. 95.4	F4. 100	F4. 98.3	F4. 44
	F4	F4>F1>F2>F3			F4>F2>F3>F1	F4	F4>F3>F2	F4>F1>F2>F3

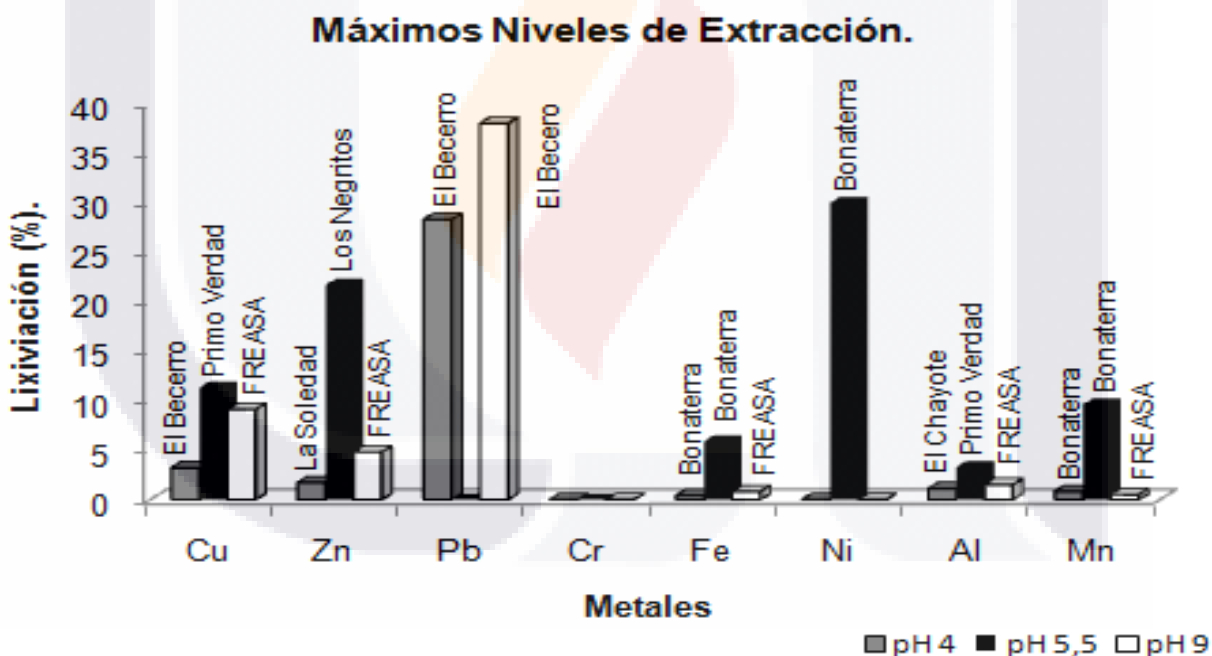


**Tabla 12.** Resultados de la caracterización fisicoquímica, así como pruebas de movilidad y especiación química para Cu, Zn, Pb, Cr, Fe, Mn, Ni, y Al, para muestras con los máximos porcentajes de lixiviación utilizando solución extractante a pH 9.

METALES	Cu	Zn	Pb	Cr	Fe	Ni	Al	Mn
Máxima Lixiviación (SE pH 9)	9.1%	4.8%	38.0%	0.0%	0.8%	0.0%	1.5%	0.5%
Muestra	FREASA	FREASA	El Becerro	Todas	FREASA*	Todas	FREASA*	FREASA
Nivel de contaminación	Medio	Medio	No aplica		No aplica		No aplica	No aplica
pH sedimento	Alcalino	Alcalino	Alcalino		Alcalino		Alcalino	Alcalino
Contenido M. Orgánica	Muy alto	Muy alto	Muy alto		Muy alto		Muy alto	Muy alto
CIC	Baja	Baja	Muy alta		Baja		Baja	Baja
ORP	Negativo	Negativo	Negativo		Negativo		Negativo	Negativo
Distribución porcentual entre fracciones (Tessier)	F1. 8.5	F1. 1.2	F1. 58.3		F1. 0.2		F1. 0.0	F1. 5.5
	F2. 0.0	F2. 14.3	F2. 10.4		F2. 0.0		F2. 0.0	F2. 10.2
	F3. 0.0	F3. 39.9	F3. 31.3		F3. 0.7		F3. 0.0	F3. 24.8
	F4. 27.1	F4. 7.4	F4. 0.0		F4. 7.3		F4. 0.1	F4. 6.0
	F5. 64.4	F5. 37.9	F5. 0.0		F5. 91.8		F5. 99.9	F5. 53.4
	F3>F4>F1	F3>F5>F2>F4>F1	F1>F3>F2		F5>F4>F3>F1		F5>F4	F5>F3>F2>F4>F1
Distribución porcentual entre fracciones (BCR)	F1. 0.0	F1. 10.5	F1. 2.8		F1. 0.3		F1. 0.0	F1. 16.7
	F2. 0.0	F2. 2.6	F2. 8.3		F2. 0.2		F2. 0.0	F2. 18.8
	F3. 100	F3. 54.2	F3. 11.1		F3. 34.4		F3. 0.8	F3. 34.3
	F4. 0.0	F4. 32.7	F4. 77.8		F4. 65.1		F4. 99.2	F4. 30.1
	F3	F3>F4>F1>F2	F4>F3>F2>F1		F4>F3>F1>F2		F4>F3	F3>F4>F2>F1

\*. Se presentó lixiviación solamente en esta muestra, de los 12 sedimentos estudiados.

Las zonas con mayor movilidad de metales fueron variables. El extractante ácido (pH 4) afecto con mayor fuerza en La Soledad, El Chayote, El Becerro y Puente de Bonaterra. La solución a pH 5.5 influyo principalmente en Primo Verdad, Puente de Bonaterra, así como Los Negritos para el caso del zinc. SE pH 9 influyó en mayor grado sobre la movilidad de Cu, Zn y Pb en FREASA y El Becerro. Un hecho favorable es que en 22.2 % de las zonas con mayor movilidad el nivel de contaminación es moderado, y en el 77.8 % restante, las concentraciones de metales no excedieron los límites aceptables (USEPA, 1977). Al ordenar los metales por el máximo grado de lixiviación alcanzado en orden decreciente utilizando un pH ácido (pH = 4), moderadamente ácido (pH = 5.5) y alcalino (pH = 9) se observó que pH extremos influyen sobre la movilidad de Pb, Cu y Zn principalmente. La figura 37, muestra los sedimentos con los máximos niveles de lixiviación con cada uno de los metales, y el máximo efecto alcanzado con los distintos valores de pH.



**Figura 37.** Muestras con los máximos niveles de extracción de metales, obtenidos en las pruebas de potencial de lixiviación utilizando extractantes a diferente pH. Software; Excel 2007.

**Tabla 13.**

Grado de lixiviación de los metales en orden decreciente en base al pH de las soluciones extractantes. Además, se muestra los lugares que fueron afectados con mayor fuerza en la prueba.

Solución Extractante	Nivel de lixiviación	Zonas con mayor afectación
SE pH 4	Pb>Cu>Zn>Al>Mn>Fe>Ni* y Cr*	La Soledad, EL Chayote, El Becerro y Bonaterra.
SE pH 5.5	Ni>Zn>Cu>Mn>Fe>Al>Pb* y Cr*	Primo Verdad y Bonaterra.
SE pH 9	Pb>Cu>Zn>Al>Fe>Mn>Ni* y Cr*	FREASA y El Becerro.
* Metales que no presentaron lixiviación.		

Al obtener un análisis final sobre los máximos grados de movilidad de los metales por efecto del pH de la columna de agua que interactúa con los sedimentos, se obtuvo que el Cr no se pudo solubilizar en los lixiviados con ninguno de los extractantes. Un efecto en grado ligeramente mayor se observó para Al, Fe, y Mn, donde los porcentajes de lixiviación son considerados bajos con liberación menor al 10% de la concentración total. El níquel obtuvo su mayor porcentaje de extracción en Puente de Bonaterra a pH 5.5, con liberación del 30 % de la concentración total de Ni para este punto, resultado que contrasta mucho con la nula movilidad de Ni a otros valores de pH. Aún así, es benéfico que esta zona no presentó contaminación por dicho metal. El cobre, zinc y plomo pueden considerarse como los resultados más relevantes al presentar los mayores niveles de extracción con diferente pH, sobresaliendo la alta liberación de plomo a pH extremos, y el efecto del pH alcalino sobre la extracción de Cu, Zn, y Pb, en zonas que reciben descargas residuales con características predominantemente pecuarias. Las notables diferencias de movilización, y por tanto de biodisponibilidad de los metales, solo pueden explicarse con claridad a través de un sistema de especiación química utilizando una extracción química sucesiva, que defina de forma precisa la naturaleza u origen de cada metal en los sedimentos.



#### **4.6 Distribución de los metales entre las fracciones operacionales de los sedimentos, y su asociación con el grado de biodisponibilidad.**

Las Tablas 14 - 19, muestran la distribución de cada uno de los metales analizados entre las cinco fracciones operativas de los sedimentos siguiendo el esquema de extracción secuencial modificado de Tessier (1979), con el fin de determinar los metales que presentan mayor unión a las fracciones sedimentarias con mayor estabilidad en su nivel de inmovilización, y por lo tanto, propician un menor grado de biodisponibilidad al medio. El criterio para utilizar el protocolo de Tessier en el análisis de datos relacionados con la especiación química y no por el método del BCR (2001), es porque con Tessier se diferencian claramente la fracción intercambiable y la fracción unida a carbonatos, lo cual proporciona un desglose de resultados más detallado y preciso, mientras que en el protocolo BCR estas dos fracciones (F1 y F2) no son diferenciadas y se toman como una fase operacional única. Los porcentajes descritos en las siguientes tablas se refieren al 100 % a partir de la suma de concentraciones cuantificadas en cada una de las fracciones, y no precisamente a la cantidad de metal total, ya que ningún procedimiento de extracción química es capaz de liberar todo el metal presente en una muestra de suelo o sedimento. La eficiencia es variable de método a método, incluso entre técnicas que poseen considerable similitud en su metodología como lo es el caso de Tessier y BCR (Abollino et al., 2005).

Determinar la distribución porcentual de metales como Al, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb y Zn entre las fracciones operacionales de los sedimentos del cauce del río San Pedro, es importante para poder explicar los fenómenos de movilización obtenidos en las pruebas de lixiviación. Se obtuvo un rango con los valores mínimos y máximos, la mediana y la media para cada metal. Como puede verse en las tablas 14 a la 19, en ocasiones el rango entre máximo y mínimo es muy amplio, por tal motivo la media proporciona un valor con el cual se puede diferenciar con mayor claridad la distribución general de los metales entre fases sedimentarias.

**Tabla 14.**  
Porcentajes extraídos de la fracción intercambiable de acuerdo al procedimiento de Tessier (1979).

F1. Fracción Intercambiable								
Muestra	Al	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
Cd. Cuauthémoc	0.00	1.80	1.37	0.01	32.19	0.00	14.43	0.00
La Soledad	0.00	3.34	0.00	0.01	6.85	0.00	30.77	0.00
El Chayote	0.00	6.02	0.00	0.02	6.99	0.00	49.09	0.00
FREASA	0.00	4.71	8.47	0.20	5.54	0.00	23.73	1.23
El Becerro	0.00	12.12	10.39	0.35	9.64	0.00	58.33	2.03
Florida I	0.00	4.12	3.67	0.07	14.29	0.00	29.26	4.68
GP - PIVA	0.00	3.70	3.76	0.06	19.70	9.33	30.00	16.80
Primo Verdad	0.00	3.38	5.66	0.01	7.52	0.00	14.86	2.19
Los Negritos	0.00	4.92	6.21	0.06	12.24	0.00	26.21	2.17
Canteras San José	0.00	9.80	3.54	0.10	17.42	0.00	21.38	2.77
RSP - RSF	0.00	6.06	0.93	0.03	12.72	0.00	25.00	3.24
Bonaterrea.	0.03	12.20	6.85	0.11	7.73	0.00	32.11	0.00
Media	0.00	6.01	4.24	0.09	12.74	0.78	29.6	2.93
Mediana	0.00	4.81	3.71	0.06	10.94	0.00	27.73	2.10
Rango	0.00 - 0.03	1.80 - 12.20	0.00 - 10.39	0.01 - 0.35	5.54 - 32.19	0.00 - 9.33	14.43 - 58.33	0.00 - 16.80

**Tabla 15.**  
Porcentajes extraídos de la fracción unida a carbonatos de acuerdo al procedimiento de Tessier (1979).

F2. Fracción unida a Carbonatos								
Muestra	Al	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
Cd. Cuauthémoc	0.00	0.00	0.00	0.00	30.14	1.45	61.86	4.37
La Soledad	0.00	0.00	0.00	0.00	5.19	4.29	23.08	0.35
El Chayote	0.00	0.00	0.00	0.00	14.16	0.00	7.27	3.13
FREASA	0.00	0.00	0.00	0.01	10.20	14.71	11.86	14.26
El Becerro	0.00	0.00	1.30	0.00	38.56	0.00	10.42	10.76
Florida I	0.00	0.00	0.00	0.32	16.73	20.34	10.11	27.88
GP - PIVA	0.00	0.00	0.00	0.03	5.51	13.33	18.75	16.80
Primo Verdad	0.00	0.00	11.32	0.00	17.54	4.42	13.26	17.21
Los Negritos	0.00	0.00	1.38	0.08	23.67	0.00	6.80	19.13
Canteras San José	0.00	0.00	1.77	0.06	25.76	5.26	12.58	20.55
RSP - RSF	0.00	0.00	0.00	0.01	16.25	11.11	16.30	20.81
Bonaterrea.	0.00	0.00	6.85	0.42	18.78	11.11	11.01	24.04
Media	0.00	0.00	1.88	0.08	18.54	7.17	16.94	14.94
Mediana	0.00	0.00	0.00	0.01	17.14	4.84	12.22	17.00
Rango	0.00	0.00	0.00 - 11.32	0.00 - 0.42	5.19 - 38.56	0.00 - 20.34	6.80 - 61.86	0.35 - 27.88

**Tabla 16.**  
Porcentajes extraídos de la fracción unida a óxidos de Fe – Mn de acuerdo al procedimiento de Tessier (1979).

F3. Fracción unida a óxidos de Fe - Mn								
Muestra	Al	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
Cd. Cuauthémoc	0.08	4.50	0.00	0.67	9.73	0.00	9.28	5.24
La Soledad	0.00	5.97	0.00	0.47	15.25	0.00	28.21	1.74
El Chayote	0.00	6.02	0.00	0.25	<b>40.32</b>	0.00	23.64	1.79
FREASA	0.00	0.00	0.00	0.69	24.83	0.00	0.85	<b>39.26</b>
El Becerro	0.18	<b>21.21</b>	0.00	1.28	25.71	0.00	<b>31.25</b>	29.07
Florida I	<b>0.57</b>	19.59	0.00	<b>6.75</b>	6.94	<b>8.47</b>	7.98	13.65
GP - PIVA	0.09	10.19	0.00	2.08	8.85	4.00	15.00	10.81
Primo Verdad	0.10	0.00	0.94	1.00	7.74	0.00	15.18	23.32
Los Negritos	0.02	11.48	0.00	4.76	5.92	0.00	0.00	16.97
Canteras San José	0.03	0.00	0.00	3.93	6.82	2.63	7.55	16.17
RSP - RSF	0.00	13.64	6.54	3.06	13.07	0.00	18.48	11.08
Bonaterra.	0.00	0.00	<b>6.85</b>	4.17	9.67	0.00	3.67	9.84
Media	0.09	7.72	1.19	2.43	14.57	1.26	13.42	14.91
Mediana	0.02	6.00	0.00	1.68	9.70	0.00	12.14	12.36
Rango	0.00 - 0.57	0.00 - 21.21	0.00 - 6.85	0.25 - 6.75	5.92 - 40.32	0.00 - 8.47	0.00 - 31.25	1.74 - 39.26

**Tabla 17.**  
Porcentajes extraídos de la fracción unida a compuestos orgánicos de acuerdo al procedimiento de Tessier (1979).

F4. Fracción unida a materia orgánica.								
Muestra	Al	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
Cd. Cuauthémoc	0.53	7.21	1.37	0.64	2.33	0.00	0.00	1.75
La Soledad	0.47	8.35	0.00	0.17	<b>7.78</b>	0.00	0.00	0.00
El Chayote	0.39	8.43	0.00	0.30	5.91	<b>5.41</b>	0.00	0.00
FREASA	0.13	7.06	27.12	<b>7.27</b>	5.99	0.00	<b>13.56</b>	7.39
El Becerro	0.54	<b>30.30</b>	<b>27.92</b>	4.40	2.65	0.00	0.00	<b>13.08</b>
Florida I	0.48	22.68	11.93	0.81	2.86	0.00	7.98	4.48
GP - PIVA	<b>0.56</b>	24.07	13.53	1.39	0.83	0.00	0.00	3.67
Primo Verdad	0.38	0.00	1.89	0.83	1.82	0.00	5.59	1.02
Los Negritos	0.31	13.11	22.76	0.68	1.02	0.00	8.74	1.08
Canteras San José	0.54	0.00	7.96	0.41	2.02	2.63	6.29	1.39
RSP - RSF	0.30	15.15	13.08	1.66	2.12	0.00	0.00	2.97
Bonaterra.	0.07	0.00	0.00	0.22	0.55	0.00	2.75	0.00
Media	0.39	11.36	10.63	1.56	2.99	0.67	3.74	3.07
Mediana	0.43	8.39	9.95	0.74	2.22	0.00	1.38	1.57
Rango	0.07 - 0.56	0.00 - 30.30	0.00 - 27.92	0.17 - 7.27	0.55 - 7.78	0.00 - 5.41	0.00 - 13.56	0.00 - 13.08

**Tabla 18.**  
Porcentajes en la fracción residual de acuerdo al procedimiento de Tessier (1979).

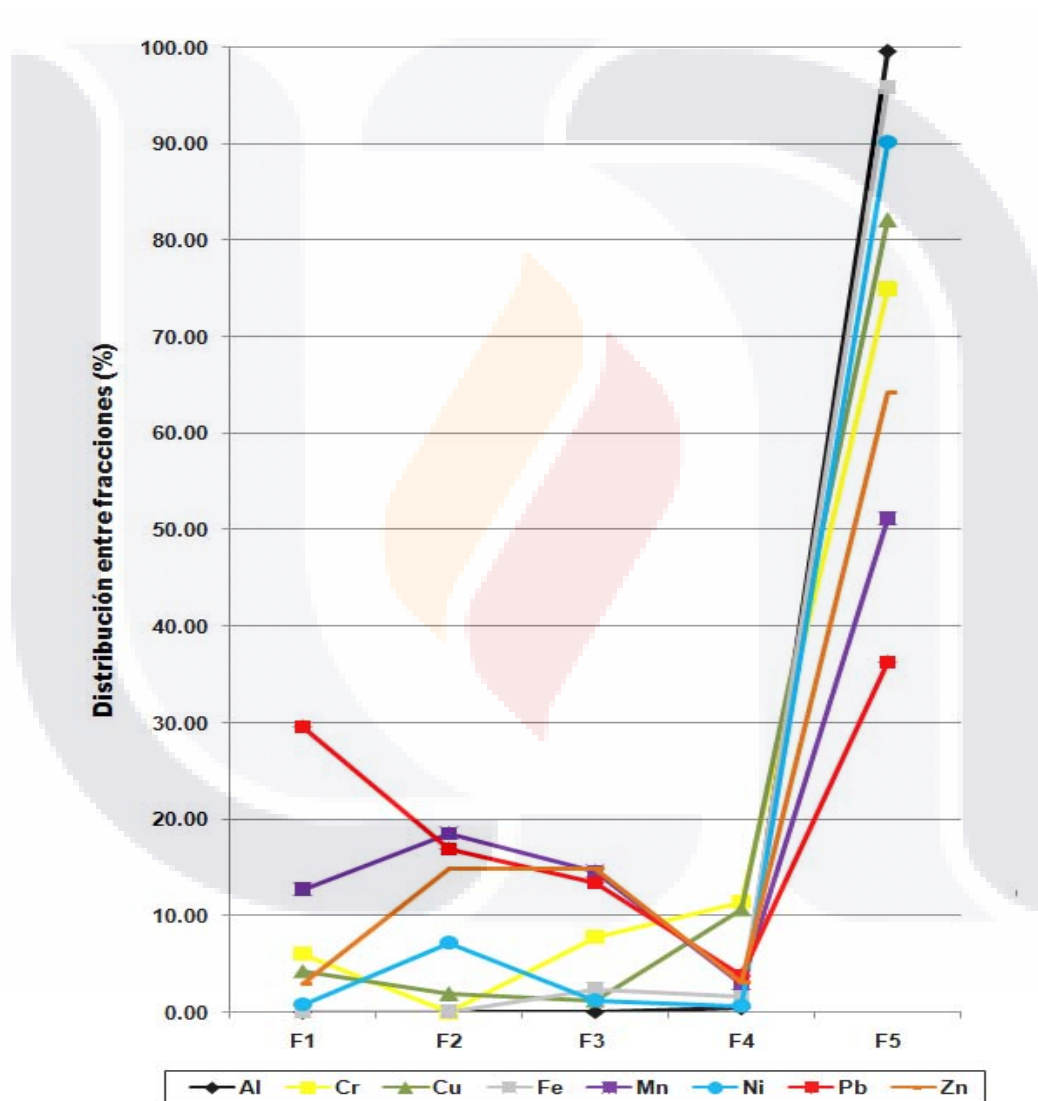
F5. Fracción residual								
Muestra	Al	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
Cd. Cuauthémoc	99.40	86.49	97.26	98.68	25.62	98.55	14.43	88.65
La Soledad	99.53	82.34	100.00	99.36	64.94	95.71	17.95	97.92
El Chayote	99.61	79.52	100.00	99.43	32.62	94.59	20.00	95.09
FREASA	99.87	88.24	64.41	91.83	53.44	85.29	50.00	37.85
El Becerro	99.28	36.36	60.39	93.97	23.44	100.00	0.00	45.06
Florida I	98.95	53.61	84.40	92.05	59.18	71.19	44.68	49.32
GP - PIVA	99.35	62.04	82.71	96.44	65.11	73.33	36.25	51.93
Primo Verdad	99.52	96.62	80.19	98.17	65.38	95.58	51.12	56.26
Los Negritos	99.67	70.49	69.66	94.41	57.14	100.00	58.25	60.65
Canteras San José	99.43	90.20	86.73	95.49	47.98	89.47	52.20	59.12
RSP - RSF	99.70	65.15	79.44	95.24	55.83	88.89	40.22	61.89
Bonaterra.	99.90	87.80	79.45	95.08	63.26	88.89	50.46	66.12
Media	99.52	74.90	82.05	95.85	51.16	90.13	36.30	64.15
Mediana	99.52	80.93	81.45	95.37	56.49	92.03	42.45	59.89
Rango	98.95 - 99.90	36.36 - 96.62	60.39 - 100	91.83 - 99.43	23.44 - 65.38	71.19 - 100.00	0.00 - 58.25	37.85 - 97.92

**Tabla 19.**  
Medias de los porcentajes obtenidos en cada una de las fracciones, para los distintos metales.

Fracciones	Al	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
F1. Intercambiable	0.00	6.01	4.24	0.09	12.74	0.78	29.6	2.93
F2. Carbonatos	0.00	0.00	1.88	0.08	18.54	7.17	16.94	14.94
F3. Óxidos de Fe - Mn	0.09	7.72	1.19	2.43	14.57	1.26	13.42	14.91
F4. Materia Orgánica	0.39	11.36	10.63	1.56	2.99	0.67	3.74	3.07
F5. Residual	99.52	74.90	82.05	95.85	51.16	90.13	36.30	64.15
Sumatoria	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

En la gráfica de distribución porcentual general (figura 38), se muestra claramente que aluminio y hierro derivan prácticamente en su totalidad de la fracción residual o litogénica, con poca influencia de la materia orgánica en la inmovilización de dichos metales, lo cual indica que estos elementos pueden jugar un papel importante en gran variedad de papeles geoquímicos y medioambientales (Tipping, 2002). Su

presencia en otras fracciones es nula, esto desemboca en una baja biodisponibilidad, lo cual proporciona una explicación razonable a los muy bajos grados de lixiviación obtenidos con ambos metales. A partir de esto puede descartarse que la presencia de ambos elementos en sedimentos represente un riesgo toxicológico para el sistema fluvial, ya que no se observó aporte humano al aumento de concentración de ambos elementos químicos y es poco probable su liberación al medio natural para que puedan ser asimilados por los organismos vivos en mediano o largo plazo



**Figura 38.** Gráfica de distribución porcentual de los metales entre las diferentes fracciones operacionales, con resultados obtenidos al utilizar el protocolo modificado de Tessier, (1979) y tomando en cuenta las medias. Software; Excel 2007.

TESIS TESIS TESIS TESIS TESIS

Estudios como el de Adamo et al., (2002) y Li et al., (1995), concuerdan con una recuperación de aluminio casi exclusivamente en la fase residual de sedimentos. Por otra parte, el hierro posee una fuerte tendencia a formar óxidos e hidróxidos, formando parte importante de la fracción 3 (F3), pero en el caso de los sedimentos del río San Pedro este comportamiento no fue muy apreciable, a pesar de tener mayor concentración esta fase que F1, F2, ó F4 aún cuando es sabido que este metal tiene afinidad por la materia orgánica (Adamo et al., 2002). Los resultados obtenidos en el estudio concuerdan con Mossop y Davidson (2003), así como Zhang et al., (1998) quienes demostraron que el Hierro se encontraba principalmente asociado a la fracción residual (>90 %) en diferentes tipos de suelos y sedimentos.

Para níquel se observó una distribución similar a Fe y Al ya que las mayores proporciones derivan de la fracción residual, aunque en este caso, influyó en mayor medida la fracción de níquel unida a carbonatos, siendo probable que la cantidad de este metal que logró liberarse al medio acuático derive de esta fracción. No se detectó proporciones importantes de Ni en forma fácilmente intercambiable, unido a óxidos de Fe – Mn ó material orgánico, al poseer valores medios menores al 2 % en cada fracción. Los resultados obtenidos concuerdan de manera importante con los obtenidos por Abollino et al., (2005) en sedimentos de Italia, donde las concentraciones de Níquel en las fracciones intercambiable y orgánica se encontraron en muchos casos por debajo del límite de detección, mientras que las fracciones unidas a Carbonatos fueron menores al 10 % en la mayoría de las muestras, valor muy similar al 7.27 % global obtenido en este proyecto. Numerosos estudios han demostrado una importante asociación del Níquel a la fracción residual en mayor proporción, que a cualquier otra fracción sedimentaria (Adamo et al., 2002, Davidson et al., 1998, Li et al., 1995)

El cromo es el metal con uso más amplio en la industria del acero, automóviles, equipamiento de hospitales, entre otras. El cromo hexavalente está catalogado como contaminante de prioridad 1 según la EPA, ya que tienen una alta movilidad con potencial mutagénico y carcinogénico. Cuando es biotransformado a Cromo trivalente se produce su inmovilización por precipitación en hidróxidos, reduciendo al mismo tiempo su efecto mutagénico (Vullo, 2003). El cromo representa un caso particular, ya que era de esperarse niveles de movilidad importantes, si se toma en cuenta que en



general casi 25 % de este metal se encontró unido a sustratos donde su movilización se ve favorecida como lo son la fracción fácilmente intercambiable (F1) y los óxidos de Fe – Mn (F3). Aproximadamente el 75 % restante, deriva del cromo que forma parte de las estructuras cristalinas minerales del fondo del cauce, es decir, la fracción residual. A pesar de lo anterior, el cromo no se movilizó a ningún valor de pH. Los datos obtenidos concuerdan con los resultados de otros estudios, los cuales reportaron baja biodisponibilidad de este elemento, tanto en suelos limpios como contaminados, lo cual se interpreta en una tendencia natural del cromo a permanecer unido a suelos o sedimentos (Burt et al., 2003, Lua et al., 2003).

No se encontró una alta distribución de cobre entre las primeras tres fracciones geológicas (F1, F2, y F3) asociadas a contaminación de origen antropogénico y alta biodisponibilidad. En sedimentos sin contaminación este elemento está usualmente presente en muy bajas concentraciones en las fracciones intercambiable y unido a Carbonatos/específicamente adsorbido (Fracciones primera y segunda) o simplemente no es detectable por EAA o ICP- AES (Hall et al., 1996, Wong et al., 2002). En la fracción 4 es donde se encontró un importante nivel de complejación al superar el 10 % general, resultado esperado ya que numerosos estudios han determinado que el Cu tiene alta afinidad por la materia orgánica (Chlopecka, 1996, Wong et al., 2002) y además puede corroborarse en la Tabla 17, donde El Becerro, FREASA y Los Negritos, muestras con contenido de materia orgánica en un rango de alto a muy alto, poseen las mayores concentraciones de cobre. Poco más del 80% del metal proviene nuevamente de la fracción litogénica o residual (Mediana 83 %), resultado favorable desde un punto de vista ambiental y toxicológico, ya que la liberación significativa de Cu al medio es muy poco probable.

Al hablar de manganeso y plomo es importante destacar que estos metales se encontraron enlazados en buena medida a las primeras tres fracciones, mientras que zinc a la fracción unida a carbonatos y óxidos de Fe - Mn, lo cual indica que estos metales pueden ser movilizados con relativa facilidad al cuerpo de agua, bajo cambios en la fuerza iónica ó una caída en el pH y potencial redox.

El zinc se liberó en diferentes proporciones en todos los pasos de la extracción secuencial. El porcentaje de zinc que deriva de la fracción residual es aproximado al 70 % del total. En aproximadamente el 30 % restante, se observó la influencia de los



carbonatos y óxidos de Fe – Mn a la fijación de los cationes de Zn con similar grado de importancia, lo cual hay que considerar seriamente, ya que ciertos cambios físicos y sobre todo químicos en el ambiente pueden llevar la liberación del Zn unido a ambas fracciones. La distribución entre el material de origen orgánico e intercambiable, es menor en comparación con las dos fracciones anteriores. Las muestras con mayor grado de lixiviación son aquellas con alto ó muy alto contenido de materia orgánica como Los Negritos, La Soledad y FREASA, indicando poca influencia de este parámetro en el fenómeno de inmovilización. La presencia de zinc en todas las fracciones, bajo diferentes proporciones, fue observada también en otros suelos contaminados de diferente naturaleza (Adamo et al., 2002, Ahumada et al., 1999), y suelos agrícolas con alta y moderada contaminación utilizando diferentes procedimientos de extracción.

El manganeso se encontró distribuido entre todas las fracciones operacionales, si bien es cierto que poco más de la mitad proviene de la fracción litogénica, no se puede dejar de lado su distribución entre las fases restantes. Así, al iniciar con F1 (Fracción Intercambiable) en donde el 12.7 % del manganeso deriva de esta fracción, indicando que en esta proporción cabría de esperarse una movilización ante pequeños cambios fisicoquímicos del medio natural, resultado muy similar con otros estudios, donde proporciones relevantes (cerca del 10 %) de manganeso intercambiable se encontró en suelos limpios y contaminados (Davidson et al., 1998, Mossop y Davidson, 2003). El porcentaje aumentó casi un 6 % en la fracción unida a carbonatos, para después disminuir un poco en la fracción ligada a óxidos de Fe – Mn, aunque sin dejar de poseer porcentajes mayores al 14 %. Similares valores de asociación del manganeso con los óxidos de Fe - Mn fueron observados por Abollino et al., (2005), con un comportamiento similar en suelos afectados por diferentes fuentes de contaminación antropogénica, como las industrias, la minería y el tráfico (Maíz et al., 2000, Wong et al., 2002). Por último, se observó que la cantidad de metal unido a material orgánico disminuyó drásticamente a menos del 3 %. Indicando la poca afinidad del manganeso con los ácidos húmicos y fúlvicos, sustancias que componen principalmente el material orgánico de los ríos. Al igual que hierro, un incremento del pH bajo condiciones de anoxia, provocaría la precipitación del manganeso soluble e intercambiable en forma de sulfuros insolubles, los cuales se inmovilizarían gradualmente en los sedimentos (Luque et al., 2000). Se encontraron ambas

condiciones ambientales en los sedimentos, por lo que no puede descartarse que sea este, el motivo de la inmovilización de la fracciones de Mn con mayor labilidad.

Finalmente, con plomo existen claras diferencias de distribución entre fracciones en comparación con metales anteriores, ya que es significativa la proporción de metal unido a la fracción fácilmente intercambiable con una media de 29.9 %, casi en la misma proporción que la fracción residual. Ninguno de los 7 metales restantes, está ligado a la fracción intercambiable en tan alta proporción como el plomo. A partir de la fracción intercambiable, la distribución de Pb disminuye sucesivamente en los carbonatos, óxidos de Fe – Mn y cae al valor más bajo en la fracción ligada a materia orgánica. Extracciones químicas en suelos contaminados de Pieve Vergonte, Italia, detectaron baja afinidad de unión del Pb a la materia oxidable (materia orgánica) (Abollino et al., 2005). La presencia significativa de Pb en las primeras dos fracciones más lábiles (Fracción intercambiable y unida a carbonatos) confirma el origen antropogénico del elemento (Zhai et al., 2003), indicando además que su biodisponibilidad tiende a ser mayor en comparación con los otros metales. Por último, el Pb derivado de la fracción residual (F5) aumenta a 36.6 %, solo 6.7 % más que F1. La distribución de este contaminante es heterogénea y es posible la presencia de diferentes fuentes de contaminación. El Pb es el metal que más se ha propagado en el ambiente en las últimas décadas, y toxicológicamente provoca alteraciones neurológicas, nefrotoxicidad, anemia y cáncer de riñón, al aprovechar la metabolización del Ca para sustituirlo y dañar las células (Navarro – Aviño et al., 2007).

**Tabla 20.**

Comparación entre metales respecto a su nivel de distribución entre cada una de las fracciones operacionales, tomando en cuenta la media de los valores obtenidos con las 12 muestras de sedimentos del río San Pedro.

	F1. Intercambiable	F2. Carbonatos	F3. Óxidos de Fe - Mn	F4. Materia Orgánica	F5. Residual
DISTRIBUCIÓN +	Pb	Mn	Zn	Cr	Al
	Mn	Pb	Mn	Cu	Fe
	Cr	Zn	Pb	Pb	Ni
	Cu	Ni	Cr	Zn	Cu
	Zn	Cu	Fe	Mn	Cr
	Ni	Fe	Ni	Fe	Zn
	Fe	Cr	Cu	Ni	Mn
	Al	Al	Al	Al	Pb

El comportamiento de los metales depende en fuerte medida de sus propiedades químicas y puede ser similar en diferentes matrices (Van der Sloot et al., 1996), sin embargo con los resultados obtenidos en la extracción secuencial se puede predecir de forma importante los metales que presentan un mayor riesgo de movilidad en el sistema acuático del río San Pedro (tabla 20). En base a esta prueba, se esperaba las más baja biodisponibilidad para aluminio y hierro, debido a su asociación casi exclusiva con la fracción residual. El níquel presentó un comportamiento similar, aunque la pequeña fracción unida a carbonatos es la que cabe esperar pueda mobilizarse, aún así, esta fracción no representa un problema al ambiente. Aunque el cromo posee una distribución heterogénea entre todas las fracciones, su asociación con materia orgánica coincide con resultados obtenidos en estudios anteriores para dicho metal. Su baja movilidad natural y la ausencia de condiciones oxidantes se ve reflejada en la no detección de Cr en lixiviados, indicando poca o nula disponibilidad en los cuerpos de agua al presentar estabilidad en su inmovilización. El cobre se encontró unido a las fracciones pertenecientes a la materia orgánica y residual principalmente con lo cual su movilidad se ve disminuida de manera relevante, ya que la proporción que deriva de la fase fácilmente intercambiable fue menor al 5 % del total.

La importante distribución de zinc, manganeso y plomo entre las primeras tres fracciones acumulativas de los sedimentos (Ver figura 42), indicó que estos metales derivan de diversas fuentes antropogénica, y por lo tanto su biodisponibilidad es mayor. El zinc presentó asociación importante con carbonatos y óxidos de hierro – manganeso, lo cual provocaría una liberación de este metal al medio bajo ciertas condiciones fisicoquímicas principalmente asociadas al pH y las condiciones reductoras. A pesar de los bajos niveles de lixiviación de manganeso, este metal presentó alta distribución entre las primeras tres fracciones, provocando que su unión con los sedimentos sea inestable y dependiente de cambios en las condiciones ambientales que rijan en el cauce. Por último, el metal con mayor movilidad y por tanto, biológicamente más disponible fue el plomo, resultado reflejado en muchas de las muestras con los altos porcentajes de extracción obtenidos en los potenciales de lixiviación y respaldado por su fuerte distribución entre las fracciones derivadas de los óxidos de Fe - Mn, carbonatos e intercambiable principalmente. La proporción asociada a esta última fracción, se consideró muy susceptible a mobilizarse aún con ligeros cambios ambientales, indicando que este metal representa el problema más

significativo de disponibilidad de metales pesados en el medio natural. Al hacer un análisis del posible riesgo ambiental derivado de los 8 metales en estudio, tenemos que el Pb, así como Mn y Zn quienes a pesar de tener bajos niveles de lixiviación, son los metales pesados que representan los contaminantes con mayor riesgo ecotoxicológico, el cual se analizó en el siguiente apartado.

#### **4.7 Probabilidad de riesgo ecotoxicológico por parte de los metales con mayor movilidad.**

Al igual que algunos cuerpos de agua, los sedimentos del río San Pedro han sido estudiados para determinar su grado de contaminación por metales (Mora, 2007), y nivel de toxicidad. Al respecto, destacan las pruebas realizadas con los organismos *D. magna* y *L. quadridentata* en elutriados de sedimentos de diferentes zonas de muestreo a lo largo del cauce, donde se observó una toxicidad aguda significativamente menor que en las muestras de aguas, en ambos organismos de prueba. Existió toxicidad aguda sobre *L. quadridentata* entre 22.5 y 27.5% de los sitios estudiados. Por su parte, con *D. magna* se observó toxicidad aguda entre el 2.5 y 12.5% de las zonas de estudio. En pruebas de toxicidad llevadas a cabo con *L. quadridentata* para los metales Al, Fe y Zn los valores de la concentración letal media (CL50) fueron de 0.16 mg/L con Al, 0.54 mg/L para Fe y 0.12 mg/L con Zn.

Con todo el riesgo ecotoxicológico real, derivado de la contaminación en sedimentos por metales, proviene de las fracciones metálicas con mayor biodisponibilidad. El estudio sobre el grado de inmovilización de los metales en sedimentos del río San Pedro indicó una importante unión de Al, Fe, Ni, Cr, y Cu a las fracciones residual y materia orgánica, las cuales promueven baja o nula liberación de metales al medio. La suma de ambas fracciones supera el 90 % de la concentración total de dichos metales. Los metales con tendencia a liberarse con mayor facilidad son el plomo, zinc y manganeso, sin embargo, no puede descartarse que los bajos grados de lixiviación encontrados en los metales restantes sean inofensivos.

La concentración de cromo extractable susceptible de movilizarse fue tan pequeña que se encontró por debajo de los límites de detección del equipo de análisis, por lo que el riesgo toxicológico derivado de la movilidad de este metal por variación en

el pH puede considerarse bajo o nulo, a pesar de su distribución en las diversas fracciones sedimentarias.

Los otros metales presentaron movilización en proporciones variables, la Tabla 21 muestra las media, mediana, y desviación estándar, de las concentraciones de metales extractables comparado con los valores toxicológicos de referencia.

**Tabla 21.**

Concentraciones promedio de metales extractables que se movilizaron en lixiviados.

Metal	Concentración (mg/Kg).			Máximo Valor
	pH 4	pH 5,5	pH 9	
Aluminio	45.4 ± 97.7	382 ± 444	36.3 ± 117.9	1417.5
Cobre	0.11 ± 0.39	0.65 ± 0.98	0.22 ± 0.55	3.6
Hierro	11.06 ± 15.59	155.8 ± 172.4	6.73 ± 10.89	463.6
Manganeso	0.17 ± 0.27	3.98 ± 3.68	0.31 ± 0.68	12
Níquel	N/A	0.50 ± 0.73	N/A	1.5
Plomo	2.4 ± 0.89	N/A	3.57 ± 0.54	4.4
Zinc	0.21 ± 0.46	5.37 ± 7.91	0.80 ± 2.06	26.1

La tabla 22 muestra las LC50 para distintos metales a diferentes valores de pH, con diferentes organismos acuáticos de referencia. Tomando en cuenta que los sedimentos analizados en este estudio poseen valores de pH neutros a alcalinos (6.5 – 8.02), se aprecia que las concentraciones de Zn, Ni, Pb, y Cu biodisponibles en lixiviados (Tabla 21), se encuentran por debajo de los criterios de toxicidad establecidos por la EPA, (2007). En base a esto, el nivel de movilidad de los metales no representa un problema de tipo ecotoxicológico, aún así, es necesario la realización de pruebas específicas de toxicidad tomando en cuenta los niveles de movilización encontrados en el río San Pedro, ante la falta de resultados al respecto para metales como Al, Fe, y Cr.

**Tabla 22.**  
LC50 para Zn, Ni, Pb y Cu, determinados en diferentes especies de organismos acuáticos a diversos valores de pH (EPA, 2007).

Metal	Especies	Agua fresca pH	7-7.5	8-8.5	
		6-6.5	LC50	LC50	LC50
		pH Marino	6.5-7.5	7.5-8.5	8.5-9.2
		LC50	LC50	LC50	LC50
Zn	C. dubia	>530	360	95	
	H. azteca	1,200	1,500	289	
	P. promelas	830	333	502	
	C. dubia	>200	137	13	
	M. bahia		340	460	580
	A. abdita		2,860	4,470	1,970
Ni	H. azteca	1,960	1,940	890	
	P. promelas	>4,000	3,360	3,080	
	C. dubia	280	>2,700	>2,700	
	M. bahia		310	610	720
	A. abdita		7,660	>10,100	9,400
Pb	H. azteca	<90	>5,400	>5,400	
	Fathead minnow	1,410	>5,400	>5,400	
	C. dubia	10	28	201	
	M. bahia		17,860	6,090	>2,500
	A. abdita		12,300	11,300	>6,800
Cu	Fathead minnow	15	44	>200	
	H. azteca	17	—	87	
	C. dubia	563	350	121	
	M. bahia		110	250	360
	A. abdita		160	90	30

\*LC50s (expresado como µg/L de metal o mg/L de amonio) fue determinado a las 48 horas para C. dubia y 96 horas para P. promelas, H. azteca, L. variegates, A. bahia, y A. abdita.

**5**

**CONCLUSIONES.**



Las concentraciones totales de metales y metaloides mostraron que los puntos del río San Pedro estudiados en este proyecto comprendidos por Cd. Cuauthémoc, La Soledad, El Chayote, FREASA, El Becerro, GP – PIVA, Florida I, Primo Verdad, Los Negritos, Canteras de San José, RSP – RSF y Puente de Bonaterra, se encontraron contaminados en mayor extensión con Cu, Zn, Pb, y As, en menor grado por Cr, Fe, Mn y Ni, mientras que no se observó afectación por Al y Hg Únicamente en las zonas denominadas como Primo Verdad y Río San Pedro – Río San Francisco (RSP-RSF), se detectó un nivel de contaminación alto por zinc y plomo. Puente de Bonaterra fue el único lugar que no presentó contaminación con ningún metal o metaloide estudiado, mientras que la zona más afectada en este aspecto fue la confluencia Gómez – Portugal – Planta Industrial del Valle de Aguascalientes (GP-PIVA) al presentar contaminación moderada por Zn, Pb, Cu, Cr, Ni y As.

Las características fisicoquímicas como el pH y ORP, de los sedimentos estudiados favorecieron la inmovilización de los metales. Las variaciones en el pH de neutro a altamente alcalino (7 – 8.5) promueven la inmovilización de la mayoría de los metales a excepción de Cr, con potenciales redox negativos (-177 a -125 mV) indicando condiciones anóxicas.

En la muestra de El Becerro se encontró la capacidad de intercambio catiónico más alta (>40Cmol/Kg), así como el mayor contenido de materia orgánica (> 6%). Resultados similares fueron encontrados en zonas que reciben descargas de aguas residuales con origen principalmente pecuario e industrial como FREASA y la confluencia de GP – PIVA. Por otra parte, la zona con menor CIC y contenido de materia orgánica corresponde a Puente de Bonaterra.

El pH de los lixiviados fue variable al obtenerse valores desde ácidos a muy alcalinos (2.2 a 8.06 unidades de pH) con menor variación entre valores para la solución extractante alcalina, el ORP presentó valores negativos en todas las soluciones extractantes (SE pH 4, SE pH 5.5 y SE pH 9). mientras que la salinidad se mantuvo considerablemente constante en gran proporción de muestras, lo cual indica que cambios de pH en la columna de agua del río San Pedro no ejerce influencia sobre la variación de las condiciones óxido – reductoras, pH y salinidad de los sedimentos, lo cual influye en la movilización de los metales.

Los metales cobre, zinc, hierro, aluminio, manganeso y níquel en la SE a 5.5 unidades de pH, presentaron los mayores porcentajes de lixiviación en el 83.3 % de los

sedimentos, con excepción de FREASA y El Becerro, donde se vio mayor efecto por parte de la SE pH 4 y SE pH 9 principalmente, indicando que el pH de la precipitación pluviales si afecta en los mecanismos de movilidad de los metales, en comparación con cambios bruscos en el pH del medio acuático.

El plomo extractable se obtuvo exclusivamente al utilizar SE pH 9 y SE pH 4, el metal pesado no lixivió en ninguna muestra al utilizar SE pH 5.5.

Las mayores concentraciones de Al, Fe, y Ni se encontraron predominantemente en la fracción residual o litogénica, lo cual indica una baja biodisponibilidad al medio acuático de los iones metálicos, aún presentándose cambios drásticos en las condiciones ambientales. El resultado se vió directamente reflejado en los bajos niveles de movilidad presentes en las pruebas de lixiviación. El Cu y Cr presentaron una alta unión a la fracción residual y a la materia orgánica resultado favorable debido a la fuerte capacidad de complejamiento de la materia orgánica y la nula presencia de condiciones oxidantes que promuevan la degradación del material orgánico.

Finalmente, el mayor riesgo al ambiente deriva de las concentraciones de Pb, Mn y Zn unidos a las fracciones intercambiable, carbonatos y óxidos de Fe-Mn, ya que la estabilidad de su inmovilización se vio afectada en mayor medida por cambios en el pH de la columna de agua, y las condiciones reductoras (ORP negativos), las cuales promueven la solubilidad de los oxihidroxidos de Fe – Mn, derivando en la resuspensión de las fracciones metálicas unidos a ellos.

Finalmente los protocolos de Tessier (1979) y BCR (2001) proporcionaron un buen nivel de confianza como metodologías para conocer las formas químicas de los metales y el nivel de estabilidad de su inmovilización en sedimentos.

**6**

**GLOSARIO.**

**Bioacumulación.** Es la acumulación neta de una sustancia por un organismo como resultado de la toma proveniente de todas las fuentes medioambientales.

**Biodisponibilidad.** Fracción del contenido total de metal que es capaz de interactuar con un objetivo biológico.

**Biomagnificación.** Es la acumulación de una sustancia química en los tejidos de un organismo como resultado de una transferencia en el alimento.

**Diagenesis.** Es la suma de los cambios físicos y químicos que tienen lugar en los sedimentos después de su deposición inicial. (antes vienen consolidados dentro de las rocas, excluyendo todos los cambios metamórficos).

**Especiación Química.** Proceso de identificación y cuantificación de diferentes especies, formas o fases químicas presentes en una matriz ambiental.

**Lixiviación.** Proceso de arrastre por el agua de lluvia, de los materiales solubles o coloidales de los horizontes superiores de un suelo o sedimento, a horizontes más profundos.

**Metales pesados.** Son aquellos elementos químicos que presentan un densidad igual o superior a  $5\text{g/cm}^3$  cuando están en su forma química elemental, o cuyo número atómico es superior a 20 (Excluyendo metales alcalinos o alcalinotérreos).

**Micronutrientes.** Elementos conocidos también como Oligoelementos, necesarios en pequeñas cantidades para los organismos, pero tóxicos una vez pasado cierto umbral. Incluyen As, B, Co, Cr, Cu, Mo, Mn, Ni, Se y Zn.

**pH.** Magnitud que expresa el grado de acidez (pH menor que 7) o de alcalinidad (pH mayor de 7) de una solución.

**Sedimento.** Matriz compleja y heterogénea constituida por capas de partículas minerales y orgánicas a menudo muy finas, que se encuentran en el fondo de reservorios de agua naturales, como río, lagos, estuarios, océanos.

**Sedimento contaminado.** Sedimento que contiene sustancias químicas capaces de dañar potencialmente la salud de los organismos sedimentófagos, la vida silvestre, o seres humanos.

7



# **BIBLIOGRAFÍA.**

- Abollino O. Giacomino A. Malandrino N. Mentasti E. Aceto M. Barberis R. (2005). *Assessment of metal availability in a contaminated soil by sequential extraction*. Water, air and soil. Vol. 173, No.1-4, pp. 315 - 338.
- Adamo P. Arienzo M. Bianco M. R. Terribile F. Violante P. (2002). *Heavy metal contamination of soils used for stocking raw materials in the former ILVA iron steel industrial plant of Bagnoli*. Sci. Total Environ. 295, 17 – 34.
- Adams F. Broekaert J. A. C. Gücer S. (1990). *Metal speciation in the environment*. Springer – Verlag. Berlín. Germany. Pág. 645.
- Aguilar – Santelises A. *Métodos de Análisis de Suelos*. Sociedad Mexicana de la Ciencia del Suelo, A.C. (1998). Dirección de Normas para la Tecnificación de manejo, conservación y uso del suelo y del agua. Dirección general de normatividad agrícola. Secretaría de agricultura y recursos hidráulicos.
- Ahlf W. (1983). *The River Elbe: Behavior of Cd and Zn during estuarine mixing*. Env. Technol. Lett. 4: 405 – 410.
- Ahumada I. Mendoza J. Navarrete E. Ascar L. (1999). *Sequential extraction of heavy metals in soils irrigated with wastewater*. Comm. Soil Sci. & Plant analysis. 30, 1507 – 1519.
- Ahumada R. González E. Neira J. (2004). *Especiación de Zinc en sedimentos marinos del fiordo Aysén*. Investigaciones marinas. Vol. 32(1): pp. 3-10.
- Alloway B. J. (1995). *Heavy metals in soils*. Blacklited academic and profesional and imprint of CHATMAN & Hall. Western Cleddens Road. Glasgouu G24 2nz, UKA.
- Amezcua – Allieri M. A. González – Macías C. (2007). *Propuesta de un índice numérico para evaluar la calidad del sedimento influenciado por la industria petrolera*. Interciencia. Vol.32. 7, 453 – 459.
- APHA-AWWA-WPFC. (1998). *Standard Methods for examination of water and wastewater*. American Public Health Association. 20<sup>th</sup> edition. Washington D.C.
- Barona A. Aranguiz I. Elias A. (1999). *Zinc and copper distribution in soils and their removal by chelating extraction*. J. Chem. Technol. & Biotechnol. 74, 700 – 708.
- BCR (Community Bureau of Referente), de la comisión de las comunidades Europeas. (2001). *Protocolo BCR*.
- Benjamin M. M: Leckie J. O. (1981). *Multiple site adsorption of Cd, Cu, Zn, and Pb on amorphous ion oxyhidroxide*. J. Colloid Interface Sci. 79, 209 – 211.

- Bermond A. P. Yosufi I. (1997). *Reliability of comparisons based on sequential extraction procedures applied to soil samples. The thermodynamic point of view.* Environ. Technol. 18, 219 – 224.
- Bosecker K. (2001) *Bacterial metal recovery and detoxification of industrial waste.* Biotechnol. Bioeng. Symp. 16: 105 – 119.
- Burt R. Wilson M. A. Keck T. J. Dougherty B. D. Strom D. E. and Lindahl J. A. (2003). *Trace element speciation in selected smelter – contaminated soils in Anaconda and Deer Lodge Valley, Montana, U.S.A.* Adv. Environ. Res. 8, 51 – 67.
- Cañizares-Villanueva R. O. (2000). *Biosorción de metales pesados mediante el uso de biomasa microbiana.* Revista Latinoamericana de Microbiología. 42: 131-143.
- Chlopecka A. (1996) *Forms of Cd, Cu, Pb and Zn in soils and their uptake by cereal crops when applied jointly as carbonates.* Water, Air & Pollution. 87, 297 – 309.
- CNA (2003) *Programa de reúso del agua en el estado de Aguascalientes.* Comisión Nacional del Agua, México D. F.
- CONAGUA (2006). *Comisión Nacional del Agua. Gerencia de saneamiento y calidad del agua.* SGT. <http://www.cna.gob.mx>
- Cottenie A. M. Verloo L. Kiekens G. Camerlynck R. (1982) *Chemical Analysis of Plants and Soils.* Laboratory of Analytical and Agrochemistry, Thesis, State University-Ghent, Belgium. pp. 63.
- Craig. L. S. Evangelos A. V. (1986) *Hydrocarbon pollution from marinas in estuarine sediments.* Estuarine, Coastal and Shelf Science. 22, 271 – 284.
- Cruz-Guzman. (2003). *Sorption-desorption of lead (II), and mercury (II) by Model Association of Soil Colloids.* Soil Sci Soc Am J. 67, 1378-1387.
- Davidson C. M. Duncan A. L. Littlejohn D. Ure A. M. and Garden L. M. (1998). *A critical evaluation of three – stage BCR sequential extraction procedure to asses the potential mobility and toxicity of heavy metals in industrially – contaminated land.* Analyt. Chim. Acta 363, 45 -55.
- Espinoza E. y. M. Armienta. (2007). *Mobility and fractionation of Fe, Pb and Zn in river sediments from a silver and base – metals mining area: Taxco, México.* Journal of environmental science and Health part A. 42, 1391 -1401.
- Evangelou V. P. Marsi M. Vandiviere M. M. (1999). *Stability of  $Ca^{2+}$  -,  $Cd^{2+}$  -,  $Cu^{2+}$  - [ilite-humic] complexes and pH influence.* Plant and Soil. 213, 63-74.



- Farrah H. Pickering W. P. (1977). *Influence of clay – solute interactions on aqueous heavy metals ion levels*. Water Air Soil Pollut. 8, 189 – 197.
- Fernández – Linares L. C. (2006). *Manual de técnicas de análisis de suelos aplicadas a la remediación de sitios contaminados*. Publicación del instituto nacional de ecología. pp. 57-58.
- Fernández – Olmo I. Lasa C. Irabien A. (2007). *Modeling of zinc solubility in stabilized/ solidified electric arc furnace dust*. Journal of Hazardous Materials. 114, 720 – 724.
- Ferre – Huguet N. Shumacher M. Llobet J M. (2007). *Metales pesados y salud*. MAPFRE seguridad. 108, 50 – 58.
- Forbes E. A. Posner A. M. Quirk J. P. (1976). *The specific adsorption of divalent Cd, Co, Cu, Pb and Zn on goethite*. J, Soil Sci. 27, 154 – 166.
- Förstner U. Salomons W. (1980). *Trace metals analysis on polluted sediments. Part I. Assessment of sources and intensities*. Environ. Technol. Lett. 1, 494 – 504.
- García – Rico L. Soto – Cruz M. S. Jara – Marini M. E. Gómez – Álvarez A. (2004) *Fracciones geoquímicas de Cd, Cu y Pb en sedimentos costeros superficiales de zonas ostrícolas del estado de Sonora, México*. Rev. Int. Contam. Ambient. 4, 159 – 167.
- Giraldez. (2006). *Medidas electroquímicas y determinación del contenido de materia orgánica en suelos*. [http://www.minsa.gob.pa/minsa/tl\\_files/documents/proyectos/sanemamiento\\_bahia/estudios/nippon/volumen8.pdf](http://www.minsa.gob.pa/minsa/tl_files/documents/proyectos/sanemamiento_bahia/estudios/nippon/volumen8.pdf)
- Girard J. E. (2005). *Principles of Environmental Chemistry*. 2a edición.. U.S.A. Ed. Jones and Bartlett Publishers, Inc. Vol. 1, 250 – 255.
- Gomez – Ariza, J. L. Giraldez I. Sanchez – Rodas D. Morales E. (2000). *Selectivity assessment of a sequential extraction procedure for metal mobility characterization using model phases*. Talanta. 52, 545 – 554.
- Gonzáles – Flores E. Tornero – Campante M. A. Ángeles – Cruz Y. Bonilla y Fernández N. (2009) *Concentración total y especiación de metales pesados en biosólidos de origen urbano*. Rev. Int. Contam. Ambient. 25 (1) 15 – 22.
- Grousset F. E. Jouanneau J. M. Castaing G. Lavaux C. (1999). *A 70 year record of contamination from industrial activity along the Garonne River and its tributaries (SW France)*. Estuarine, Coastal and Shelf Science. 48, 401 – 414.

- Hall G. E. E. Gaunthier G. Pelchat P. Vaive J. (1996). *Application of sequential extraction scheme to ten geological certified reference materials for the determination of 20 elements*. J. Spectrom. 11, 787 – 796.
- Hani H. (1990). Int. J. Environ. Anal. Chem. 39,197-208.
- Harter R. D. (1983). *Effect of soil pH on adsorption of lead, copper, zinc, and nickel*. Soil Sci. Soc. Am. J. 47, 47 – 51.
- Iskandar I. K. Syers J. K. Jacobs L. D. Keeny D. R. (1972). *Determination of total mercury in sediments and soils*. Analyst. 97, 388 – 393.
- James R. O. y Macnaughton M. G. (1977). *The adsorption of aqueous heavy metals on inorganic materials*. Geochim. Cosmochim. Acta 41, 1549 – 1555.
- Legret M. (1993). *Speciation of heavy metals in sewage sludge and sludge – amended soil, proceedings of the workshop in the sequential extraction of trace metals in soils and sediments*. Int. J. Environ. Anal. Chem. 51, 161 – 165.
- Li X. Coles B. J. Ramsey M. Thornton I. (1995). *Chemical partitioning of the new National Institute of Standards and Technology Standar Reference Materials (SRM 2709 – 2711) by sequential extraction using Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry*. Analyst. 120, 1415 – 1419.
- Lieth H. Markert B. (1990). *Element Concentration Cadasters in Ecosystems— Methods of Assessment and Evaluation*. Weinheim: VCH.
- Lindsay W. L. (1979). *Chemical equilibring in soils*. Jhon Willey & Sons.
- Lo H.M., Lin K. C., Liu M. H., Pai T. H. (2009). *Solubility of heavy metals added to MSW*. Journal of Hazardous Materials. 161, 294 – 299.
- Longe E. O. Omole O. D. (2008). *An assesment of the impact of Abattoir effluent on river Illo, Ota, Nigeria*. Journal of Environmental Science and Technology 1 (2), 56 – 64.
- López – Sánchez J. F. (1993). *Comparison of two sequential extraction procedures for trace metal partitioning in sediments. En: Proceeding of the workshop on the sequential extraction of trace metals in soils and sediments*. J. Environ. Anal. Chem. 51, 113 – 121.
- Lua Y. Gongga Z. Zhanga G. Burghardt W. (2003). *Concentrations and chemical speciations of Cu, Zn, Pb and Cr of urban soils in Naijing, China*. Geoderma. 115, 101 – 111.
- Luque C. J. Castellanos E. M. Castillo J. M. González M. González Vilches M. C. Figueroa M. E. (2000). *Distribución de metales pesados en sedimentos de las*

*marismas del Odiel. (Huelva, SO España). Cuaternario y Geomorfología. 12 (3-4) pp. 77 – 85.*

- Lynch J. M. Poole N. J. (1980). *Role of substrates and anoxia in the accumulation of soil ethylene.* Soil Biology and Biochemistry. 12, 363 – 367.
- Macnaughton S. J. Stephen J.R. Venosa A. D. Davis G. A. Chang Y. J. and White D. C. (1999). *Microbial population changes during bioremediation of an experimental oil spill.* Appl. Environ Microbiol. 65, 3566–3574.
- Maíz I. Arambarri I. García R. Millan E. (2000) *Evaluation of heavy metal availability in polluted soils by two sequential extraction procedures using factor analysis.* Environ Poll. 110, 3 – 9.
- Malviya R. y Chaudhary R. (2006). *Leaching Behavior and Immobilization of Heavy Metals in Solidified/Stabilized Products.* Journal of Hazardous Materials. B137, 207-217.
- Merian E. (1991). *Metals and their compounds in the environment: occurrence, analysis and biological relevance.* U. S. A.
- Monaco T. A. Johnson D. A. Norton J. M. Jones T. A. Connors K. J. Norton J. B. and Redinbaugh M. B. (2008). *Contrasting responses of Intermountain West grasses to soil nitrogen.* J. Range Manage. 56, 282–290.
- Monroy M. Díaz-Barriga F. Razo I. Carrizales L. (2002). *Evaluación de la contaminación por Arsénico y metales pesados (Pb, Cu, Zn) y análisis de riesgo en salud en Villa de la Paz – Matehuala, S.L.P.* Instituto de Metalurgia U.A.S.L.P.
- Mora S. M. Avelar G. F. J. Yamamoto F. L. López B. J. (2007) *Determinación de metales pesados en suelo y sedimentos del cauce del río San Pedro.* Tesis para obtener el grado de maestro en ciencias: área de toxicología. Universidad Autónoma de Aguascalientes, Aguascalientes, Aguascalientes, México.
- Morera M.T. Echeverria C. J. Mazkieran C. Garrido J. J. (2001). *Isotherms and sequential extraction procedures for evaluating sorption and distribution of heavy metals in soils.* Environmental Pollution. 113, 135 -144.
- Mossop K. F. Davidson C. M. (2003). *Comparison of original and modified BCR sequential extraction procedures for the fractionation of copper, iron, lead, manganese and zinc in soils and sediments.* Analyt. Chim. Acta 478, 111 – 118.
- Navarro-Aviño J. P. Aguilar I., Lopez.Moya J. R. (2007). *Aspectos bioquímicos y genéticos de la tolerancia y acumulación de metales pesados en plantas.* Revista Ecosistemas. 16 (2): pp. 10 -25.

- NOM – 127 – SSA1 – 1994. *Norma oficial mexicana de “Salud ambiental, agua para uso y consumo humano – limites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización”.*
- NOM – 052 – SEMARNAT – 2005. *Norma oficial mexicana que establece las características, el procedimiento de identificación, clasificación y los listados de los residuos peligrosos.*
- NOM – 053 – SEMARNAT – 1993, antes NOM – 053 – ECOL – 1993. *Norma oficial mexicana que establece el procedimiento para llevar a cabo la prueba de extracción para determinar los constituyentes que hacen a un residuo peligroso por su toxicidad en el ambiente.*
- O’Conner T. P. y Kester D. R. (1975) *Adsorption of Cooper and cobalt, form fresh and marine systems.* Geochim. Cosmochim. Acta 39, 1531 – 1543.
- OMEE. (1992). *Sediments Quality of Ontario Ministry of the environment and energy for nutriens and metals.*
- Pillay K. C. Paul A. C. (1983). *Trace metals in a tropical river environment – speciation and biological transfer.* Water, Air & Soil Pollution. 19, 75 – 86.
- Plant J. A. Raiswell R. (1983). *Principles of environmental geochemistry.* Academic Press. London.
- Quevauviller Ph. (2002). *Methodologies in soil and sediment fractionation studies.* Ed. Royal Society of Chemistry. Cambridge.
- Rana S.V.S. (2006). *Environmental Pollution, Health and Toxicology.* Ed. Alpha Science International Ltd. India.
- Reddy, G.B., C.W. Raczkowski, M.R. Reyes, and G.A. Gayle. 2001. *Surface losses of N, P, and herbicides from a long-term tillage study at North Carolina A&T State University.* Pp. 669-672. In: Soil erosion research for the 21st Century. J.C. Ascough and D.C. Flanagan (eds.) American Society of Agricultural Engineers, St. Joseph, Michigan.
- Rhoades J. D. (1996). *Salinity: Electrical conductivity and total dissolved solids, methods of soil analysis.* Part. III - Chemical Methods. 417 – 435.
- Robledo-Santoyo E. y Maldonado R. (1997). *Manual de procedimientos para el análisis de suelo.* Universidad Autónoma de Chapingo.
- Rouillon R. Breton F. Piletska E. Karim k. Guerreiro A. Chianella I. Piletsky S. A. (2007). *Virtual imprinting as a tool to design efficient MIPs for photosynthesis – inhibiting herbicides.* Biosensors and Bioelectronics. 22, 1948 – 1954.

- Ruttens A. Mench M. Colpaert J. V. Boisson J. (2006). *Phytostabilization of a metal contaminated Sandy soil. II: Influence of compost and/or inorganic metal immobilizing soil amendments on metal leaching*. Environmental pollution. pp. 1-7.
- Sahuquillo A. Rigol A. Rauret G. (2003). *Overview of the use of leaching/ extraction test for risk, assessment of trace metals in contaminated soils and sediments*. Trends in Analytical Chemistry. Vol. 22. No. 3, 152 – 159.
- Sandroni V. Smith C. M. M. Donovan A. (2003). *Microwave digestion of sediments, soils and particulate matter for trace metal analysis*. Talanta. 60, 715 – 723.
- Santos – Medrano G. E. Ramírez – López E. M. Hernández – Flores S. Azuara – Medina P. M. Rico – Martínez R. (2007). *Determination of toxicity levels in the San Pedro River Watershed, Aguascalientes, Mexico*. Journal of Environmental Science and Health Part A. 42, 1403 – 1410.
- Schramel O. Michalke B. Kettrup A. (2000). *Study of the copper distribution in contaminated soils of hop fields by single and sequential extraction procedures*. Sci. Tot. Environ. 263, 11.
- Shuman L. M. Dudka S. Das K. (2001). *Zinc forms and plant availability in a compost amended soil*. Water, Air & Soil Pollution. 128, 1 - 11.
- Stevenson F. J. (1982). *Humus Chemistry: Genesis, composition, and reactions*. Wiley, New York. 443 pp.
- Sun B. Zhao F. J. Lombi E. McGrath S. P. (2001). *Leaching of heavy metals from contaminated soils using EDTA*. Environ. 113, 111 – 120.
- Tarradellas J. Bitton G., Rossel D. (1997). *Soil Ecotoxicology*. Ed. CRC Press, Inc. 1a edición. Italia.
- Tessier A. Campbell P. G. C. Bisson M. (1979). *Sequential extraction procedure for the speciation of particulate traces metals*. Chem. 51, 844 – 851.
- Tipping E. Rey – Castro C. Bryan S.E. Hamilton – Taylor J. (2002). *Al (III) y Fe (III) binding by humic substances in freshwaters, and implications for trace metal speciation*. Elsevier Science Ltd. Vol. 66. No. 18, pp. 3211 – 3224.
- Torres Guzmán F. Avelar González F. J. Rico Martínez R. (2010). *Implementing Lecane quadridentata acute toxicity test to asses the toxic effects of selected metals (Al, Fe and Zn)*. Ecotoxicology and Environmental Safety. 73, 287 – 295.
- U. S. Environmental Protection Agency (1993). *Subsurface pollution classification of Great Lakes Harbor Sediments*. Region 5, <http://www.epa.gov/glnpo/sediment/gltem/develop.htm>



- U. S. Environmental Protection Agency. (1977). *Guidelines for pollution classification of Great Lakes Harbor Sediments*. Office of research and development Cincinnati.
- U. S. Environmental Protection Agency. (2007). *Sediment toxicity identification evaluation (TIE); Phases I, II, and III Guidance Document*. Office of research and development Washington, D.C.
- Ure A. M. Quevaullier P. Muntau H. Griepink B. (1993). *Speciation of heavy metals in soils and sediments. An account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the Commission of European Communities*. J. Environ. Chem. 51; 111 – 126.
- Usero J. Gamero M. Morillo J. Gracia I. (1988). *Comparative study of three sequential extraction procedures for metals in marine sediments*. Environ. Int. 24, 487 – 496.
- Van der Sloot H. A. Comans R. N. J. Dijkstra J. J. (2002). *Process identification and model development of contaminant transport in MSWI bottom ash*. Waste Management. 22, 531 – 541.
- Van der Sloot H. A. Comans R. N. J. Hjelmars O. (1996). *Similarities in the leaching behaviour of trace contaminants from waste, stabilized waste, construction materials and soils*. Sci. Total Environ. 178, 111 – 126.
- Van Herreweghe S. Swennen R. Vandecasteele C. Cappuyns V. (2003). *Solid phase speciation of arsenic by sequential extraction in estándar reference materials and industrially contaminated soil samples*. Environ. 122, 323 – 342.
- Vullo D. L. (2003). *Microorganismos y metales pesados; una interacción en beneficio del medio ambiente*. Química Viva. Vol. 2. No. 3. 166 – 171.
- Walkley y Black. (1988). *An examination of the Degtjareff method for, determining soil organic matter and proposed modification of the chromic acid tritration method*. Soil Sci. 34, 29 – 38.
- Warwick R. M. (1986). *A new method for detecting pollution effects on marine macrobenthic communities*. Mar. Biol. 92, 557 – 562.
- WHO (1991) *Nickel*. [www.who.int/peh-emf/faq/2-0-10.htm](http://www.who.int/peh-emf/faq/2-0-10.htm) No. 108.
- Wise D. L. Trantolo D. J. Eichon E. J. Inyang H. Stottmeister U. (2000). *Biorremediation of contaminated soils*. U. S. A. Ed. Marcel Dekker, Inc. Vol. 1, 576 – 598.

- TESIS TESIS TESIS TESIS TESIS
- Wong S. C. Li X. D. Zhang G. Qi S. H. min Y. S. (2002). *Heavy metals in agricultural soils of the Pearl River Delta, South China*. Environ. 119, 33 – 44.
  - Zhai M. Kampunzu H. A. B. Modisi M. P. Totolo O. (2003). *Distribution of heavy metals in Gaborone urban soils (Botswana) and its relationship to soil pollution and bedrock composition*. Environ. Geol. 45, 171 – 180.
  - Zhang T. Shan X. Li F. (1998). *Comparison of two sequential extraction procedures for speciation analysis of metals in soils and plant availability*. Comm. Soil Science & Plant Analysis. 29, 1023 – 1034.



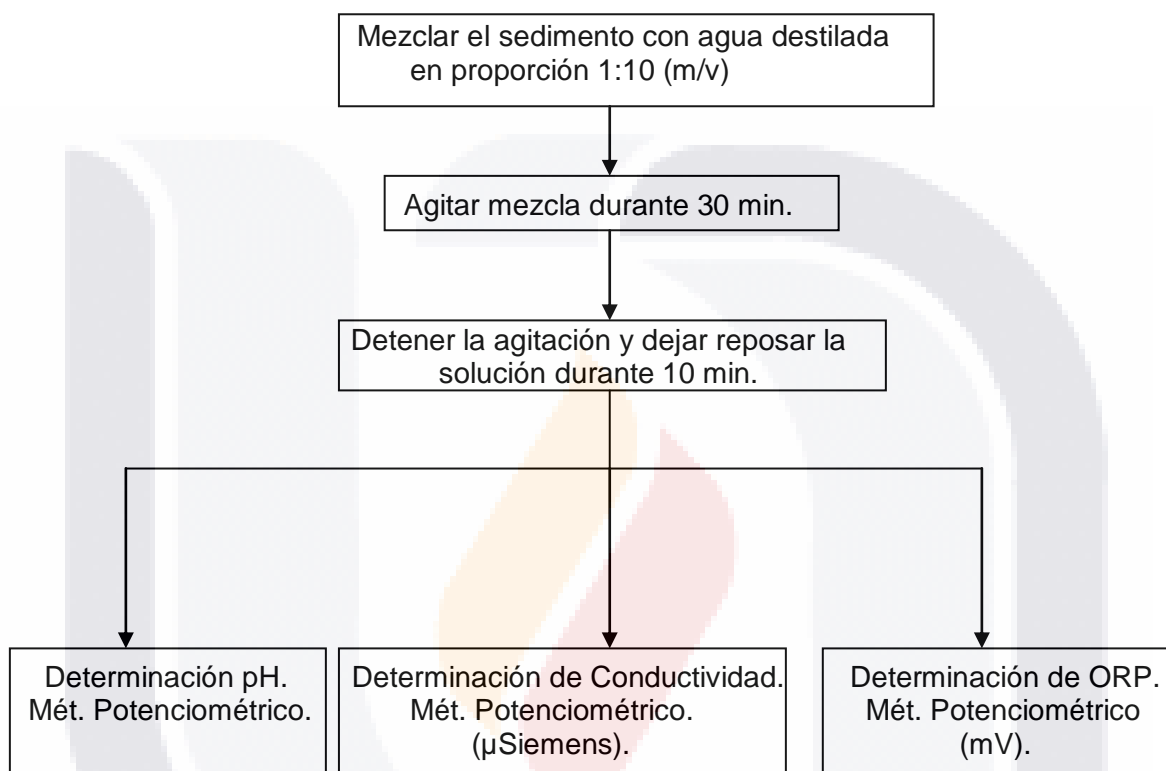


**7**

**ANEXOS.**

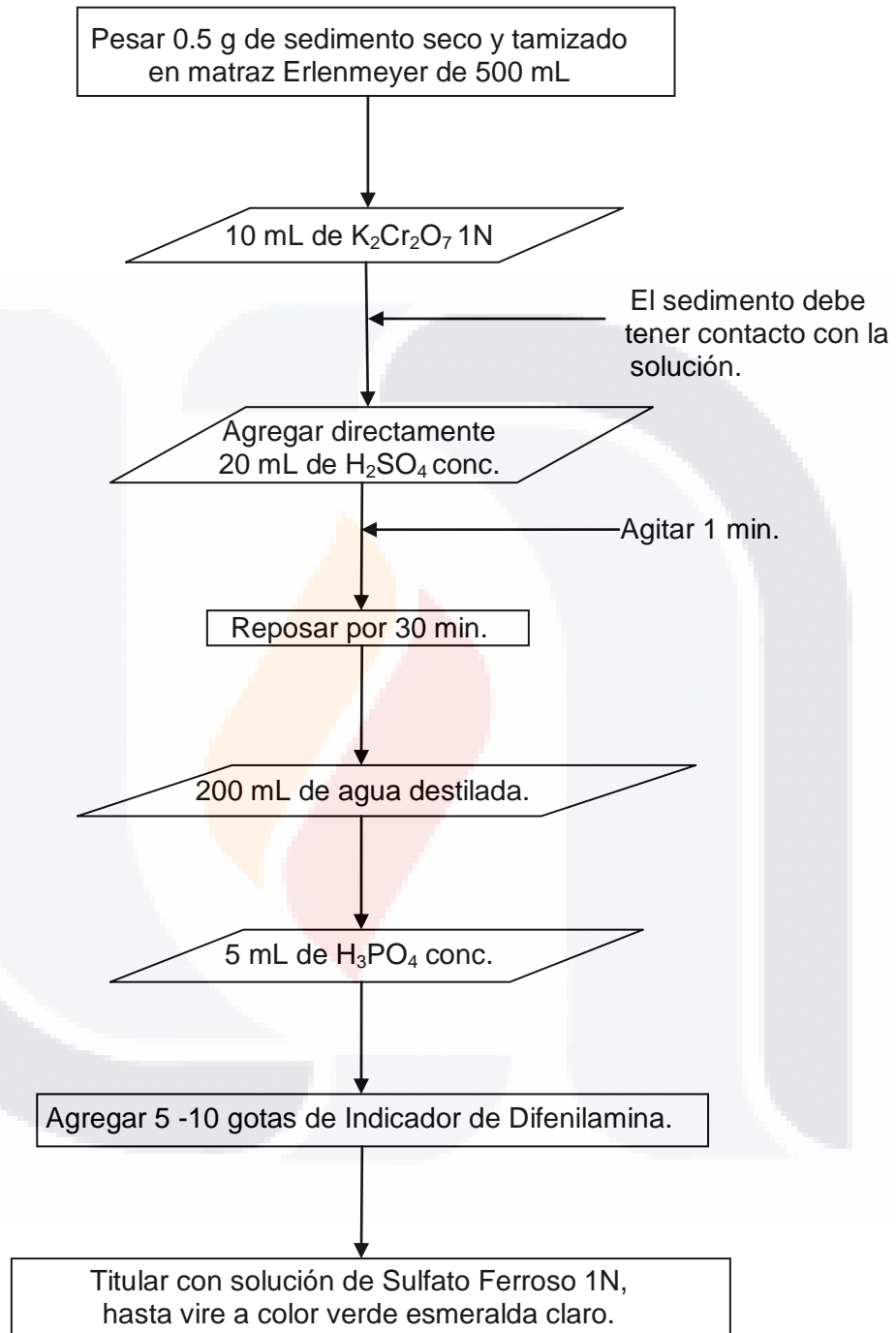
## ANEXO A. ESQUEMAS METODOLÓGICOS.

### DETERMINACIÓN DE pH, CONDUCTIVIDAD, Y ORP.



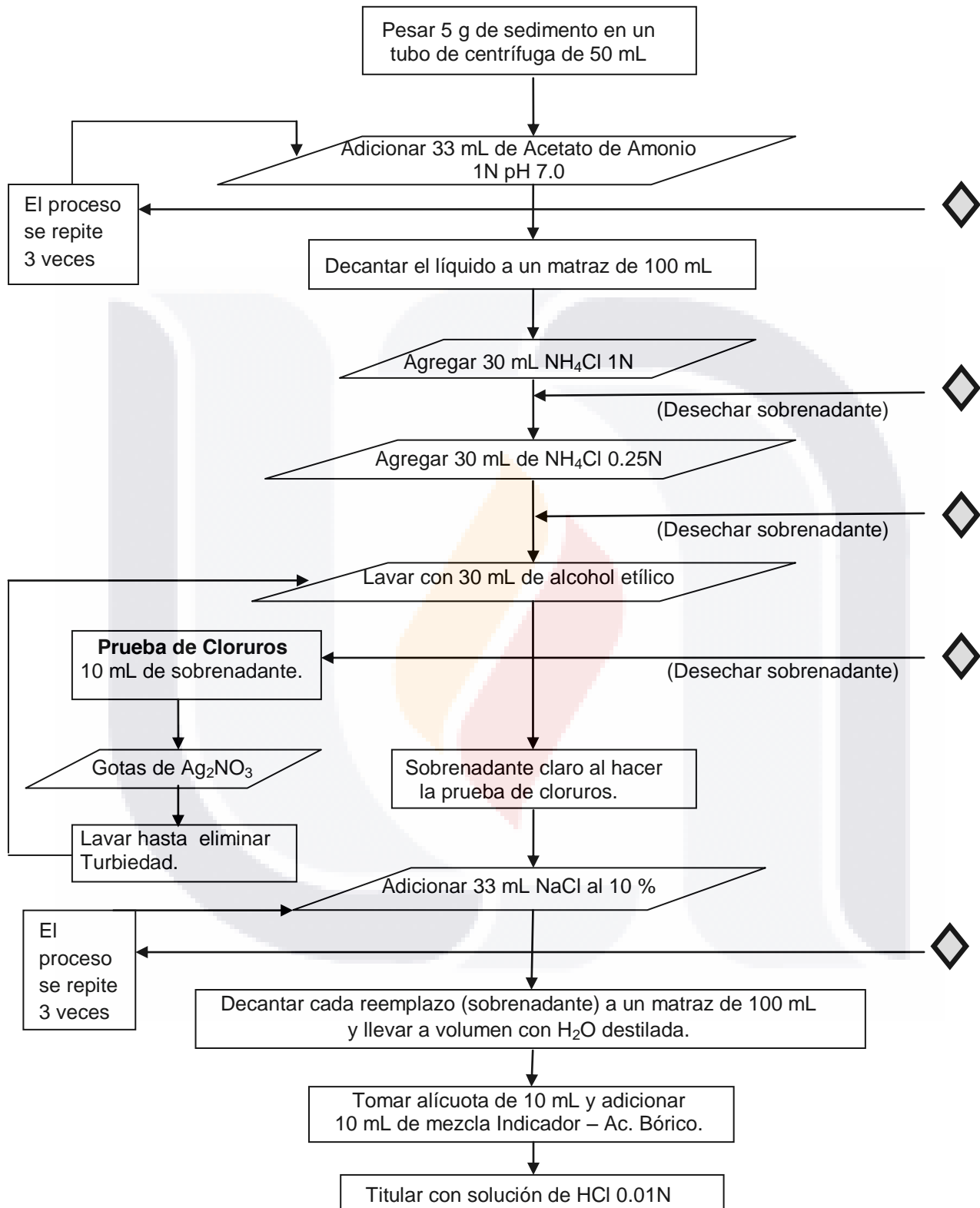
**A1.** Esquema metodológico para la determinación electroquímica del pH (Aguilar – Santelises, 1988), conductividad (Rhoades, 1996), y potencial redox (Linares, 2006) de sedimentos del cauce del río San Pedro.

**CONTENIDO DE MATERIA ORGÁNICA.**




**A2.** Esquema metodológico empleado en la determinación del contenido de materia orgánica por el método de Walkley y Black (1988), en muestras de sedimentos del río San Pedro.

### CAPACIDAD DE INTERCAMBIO CATIONICO.

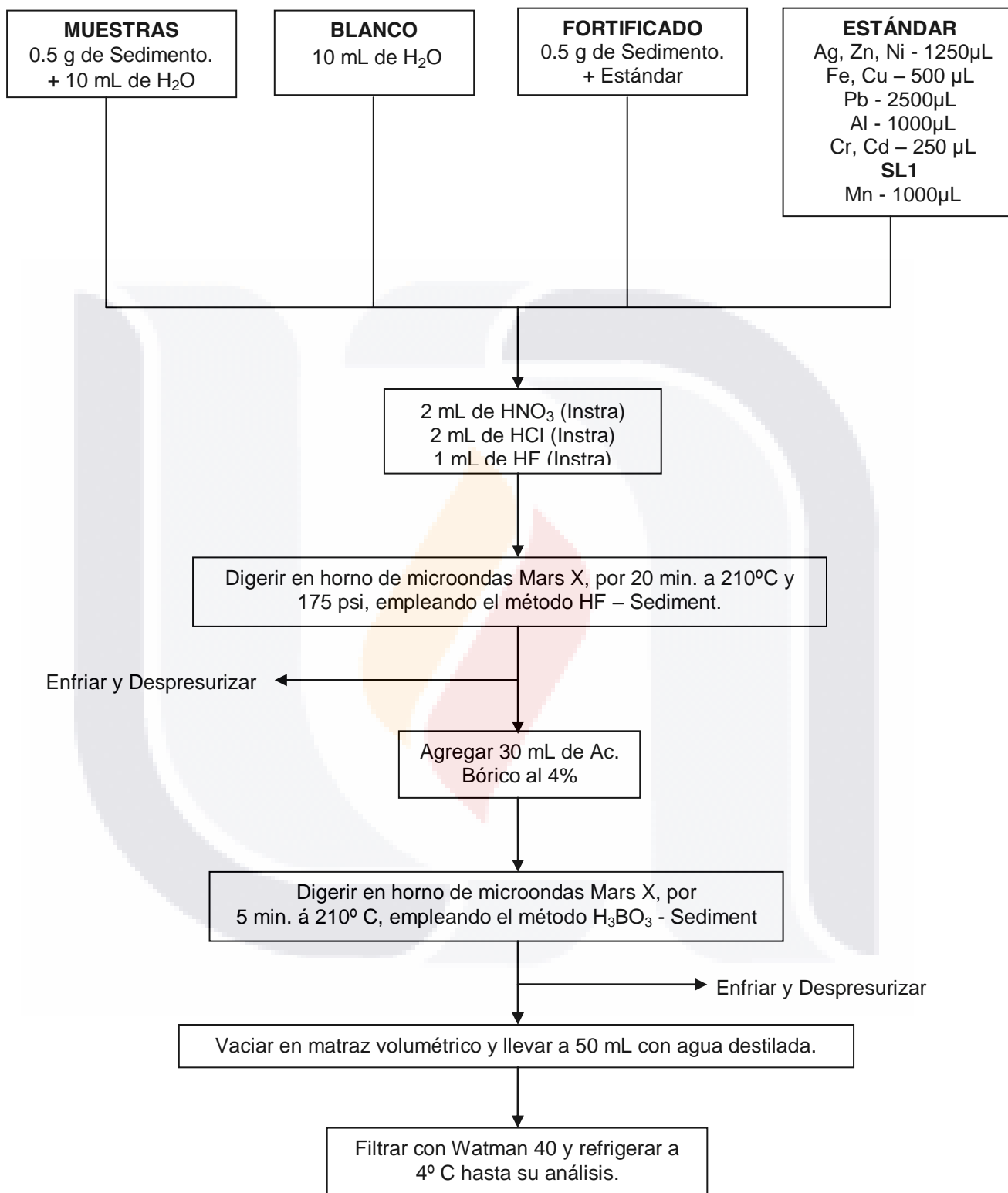


**A3.** Esquema de la técnica de Robledo-Santoyo y Maldonado (1997), y Aguilar-Santelises (1988), empleada para determinar la capacidad de intercambio catiónico de un sedimento.

El símbolo en gris que se muestra en la figura (  ) indica que en este momento del ensayo, el tubo de centrifuga que contiene la muestra debe taparse firmemente, agitarse de forma horizontal durante un lapso de 10 minutos y someterse finalmente a centrifugación a 2500 rpm, hasta lograr que el sobrenadante sea claro y no se detecte la presencia de sólidos en suspensión.

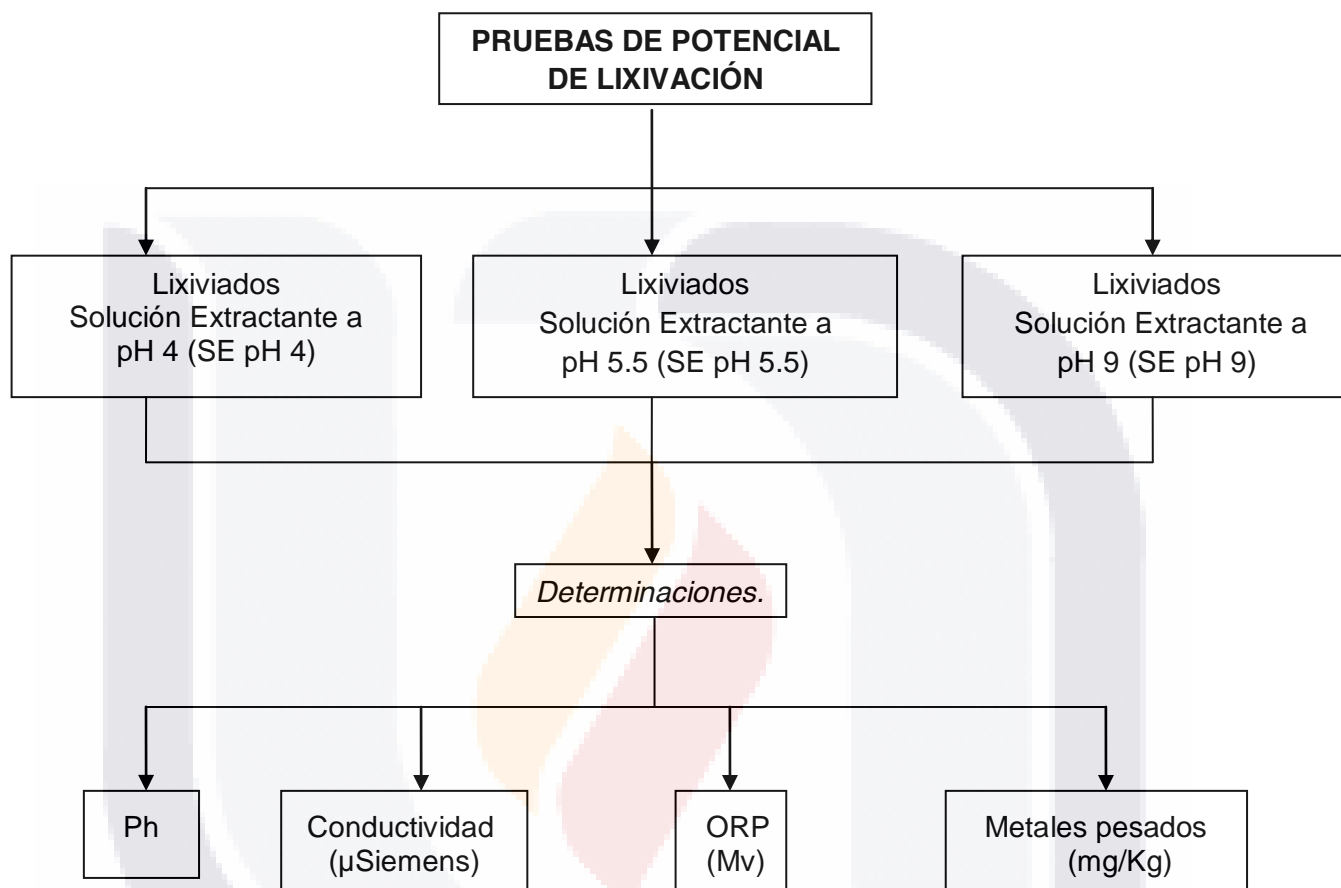


**DIGESTION DE SEDIMENTOS EN HORNO DE MICROONDAS.**



**A4.** Esquema metodológico empleado para la digestión ácida de sedimentos, blanco y controles de calidad en horno de microondas de alta presión.

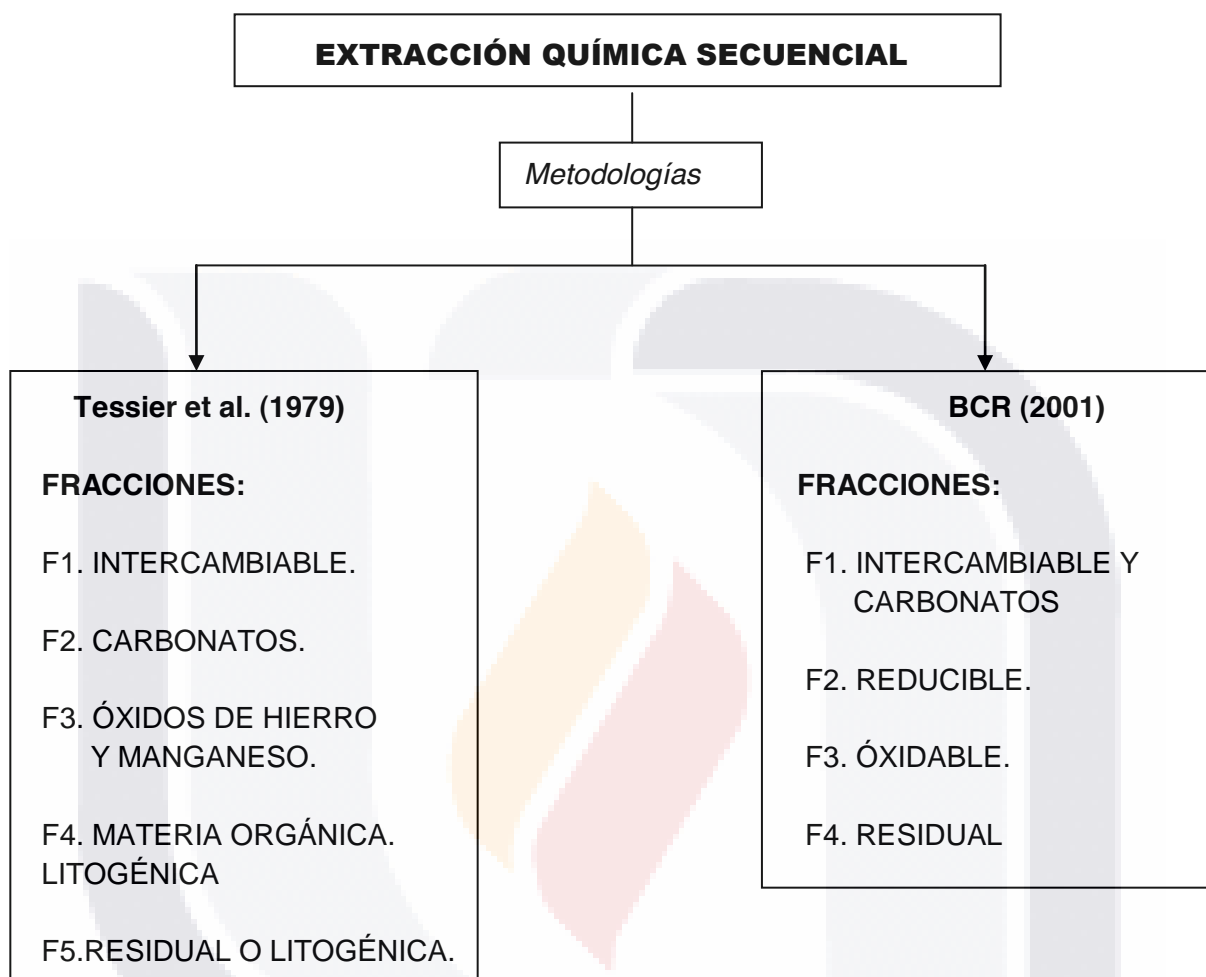
## PRUEBAS DE POTENCIAL DE LIXIVIACIÓN.



**A5.** Diagrama de flujo que muestra los parámetros medidos a lixiviados obtenidos a partir de los test de lixiviación, al utilizar soluciones extractantes con diferente valor de Ph.

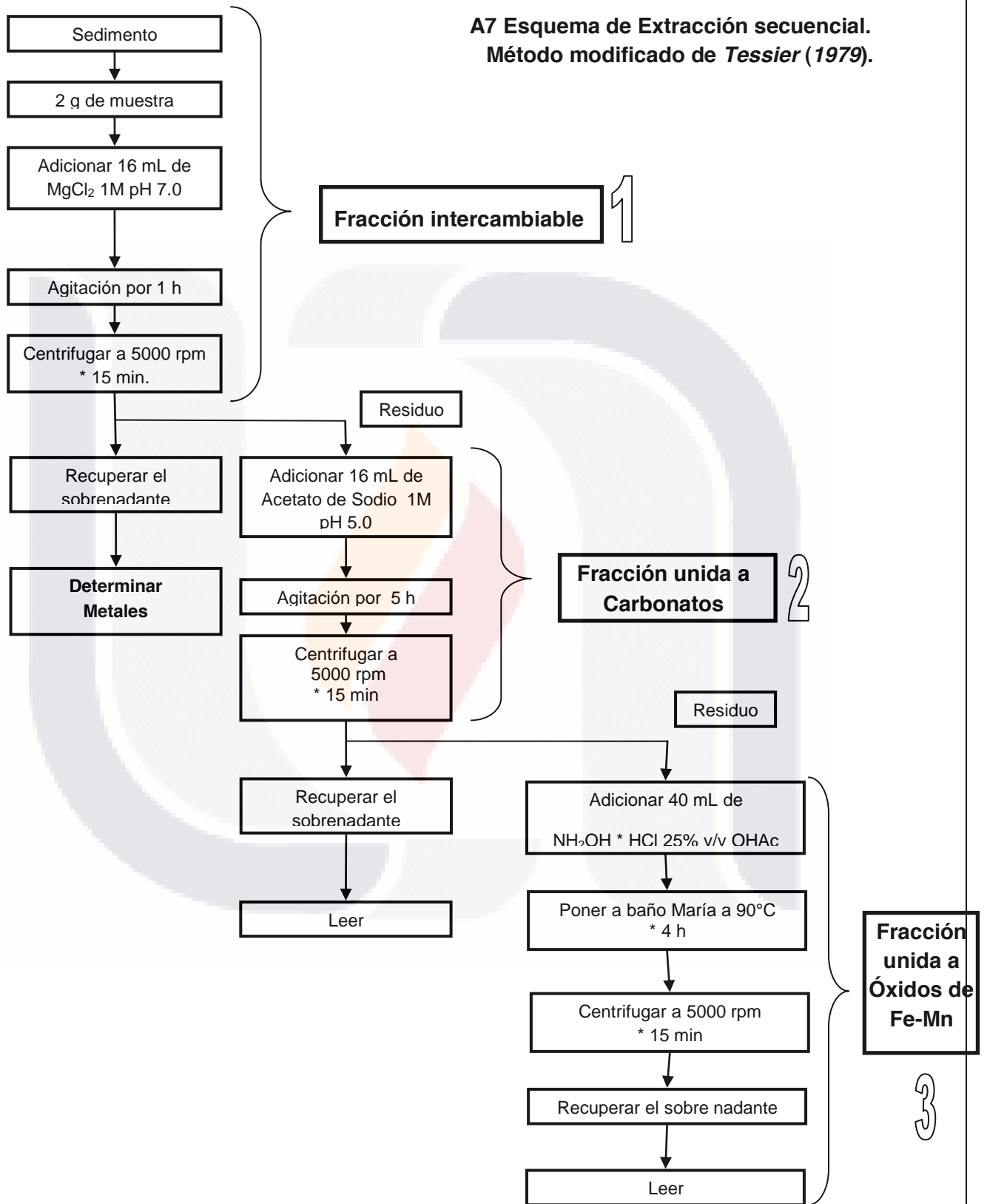


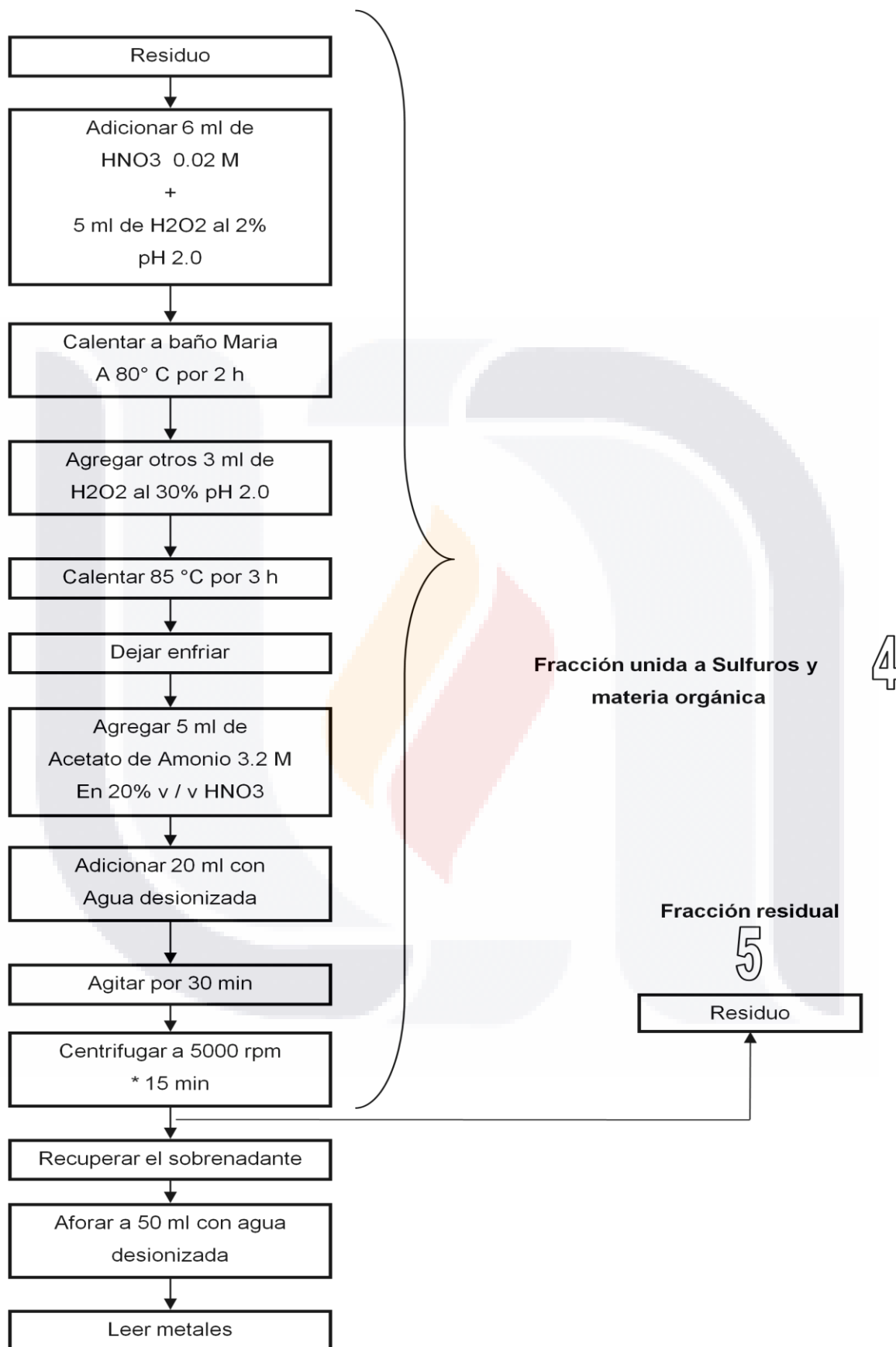
EXTRACCIÓN SECUENCIAL (MÉTODO DE TESSIER ET AL., 1979 Y BCR, 2001).



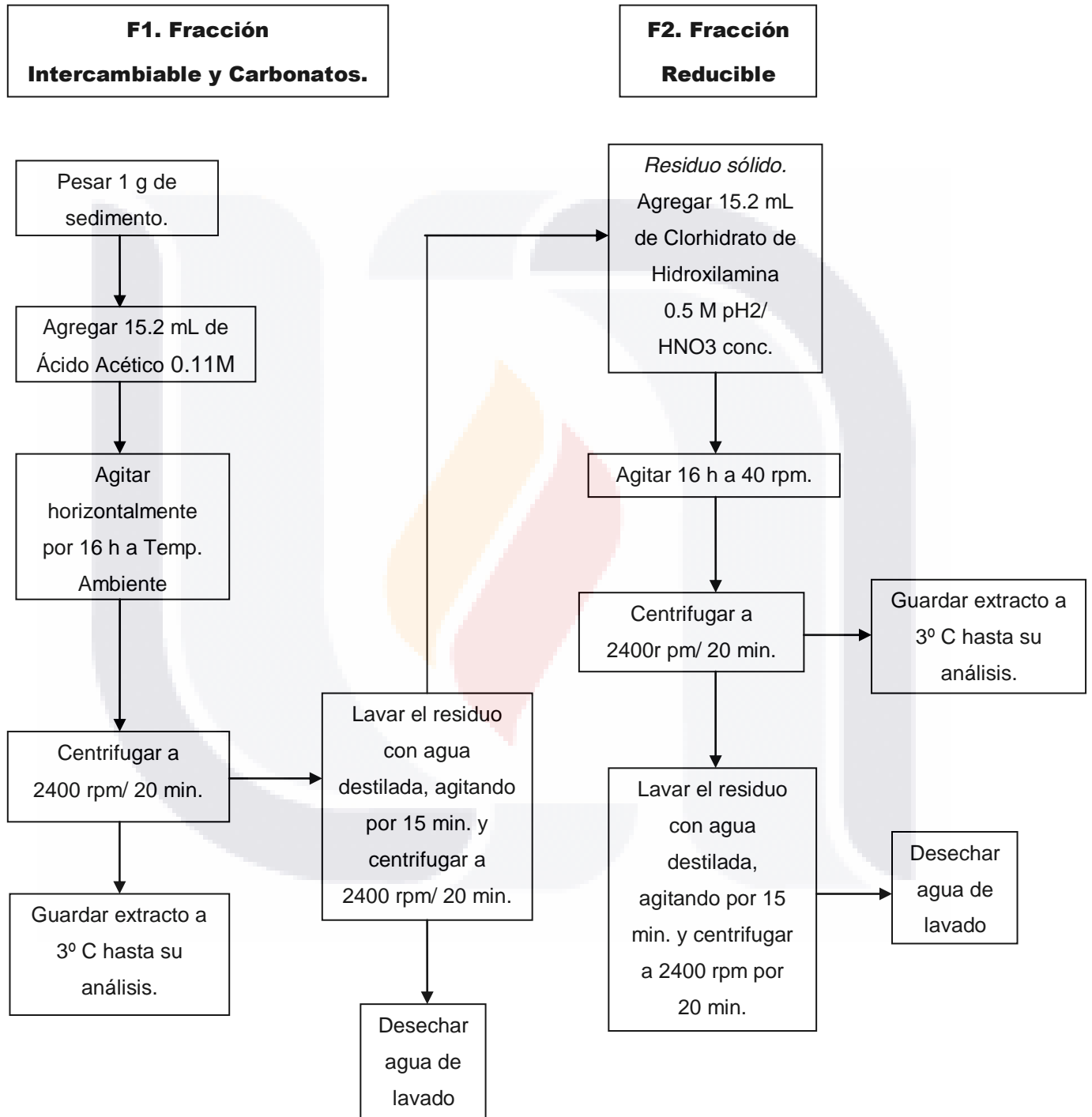
**A6.** Metodologías empleadas en la extracción secuencial, y nombre de las fracciones sedimentarias obtenidas a partir de cada una de ellas. Obsérvese que en el método por BCR la fracción fácilmente intercambiable y la unida a carbonatos, están asociadas en una sola, mientras que por el método modificado de Tessier, estas son divididas en 2 fracciones independientes. (Tessier, 1979; González – Flores et. al., 2009)

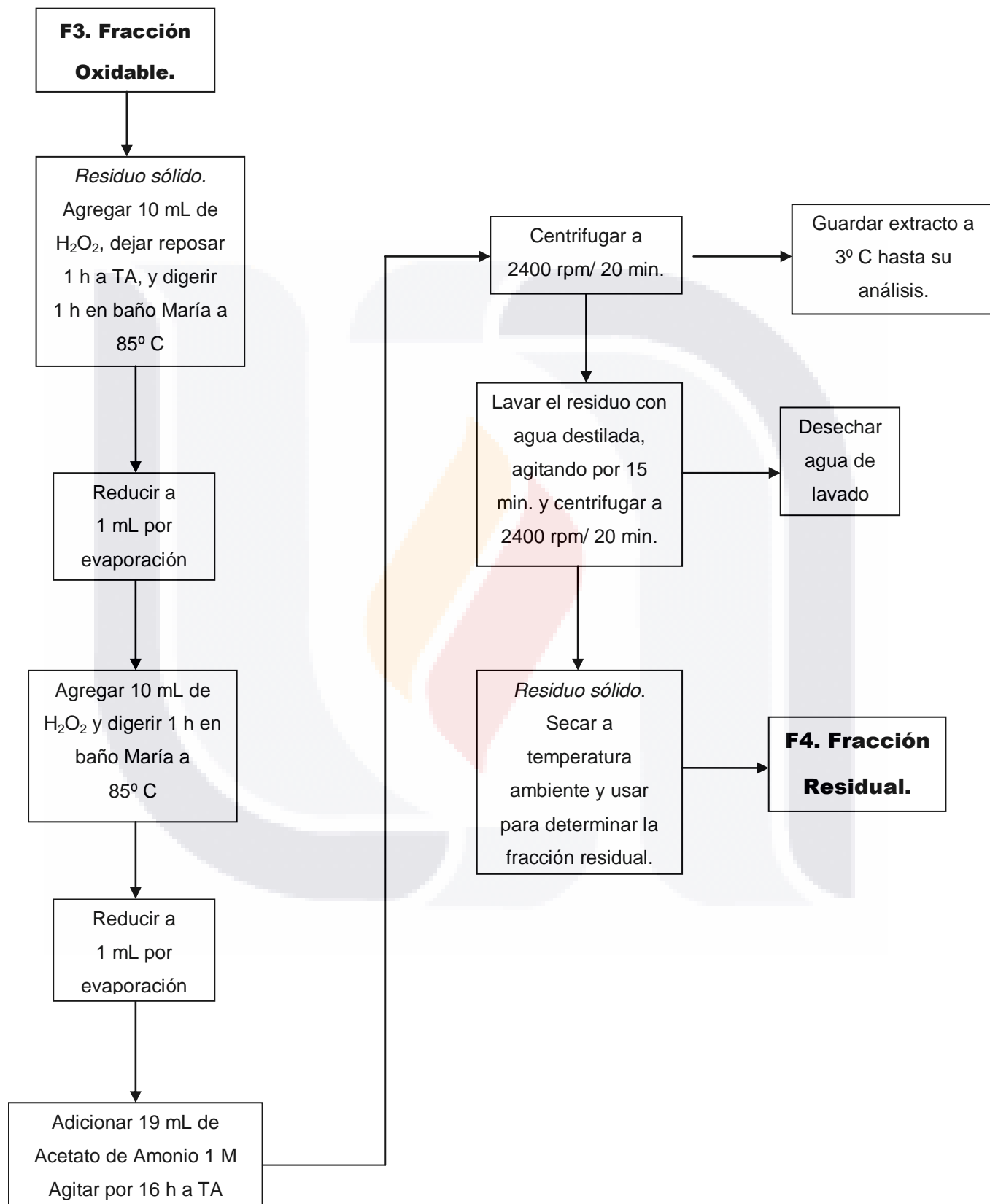
**A7 Esquema de Extracción secuencial.  
Método modificado de Tessier (1979).**





**A8. Esquema de Extracción secuencial.  
Método de BCR**





## ANEXO B. Caracterización Físicoquímica.

### B1. Contenido de humedad, Nitritos y Nitratos

Muestra	% de Humedad.	Nitritos (mg/L)	Nitratos (mg/L)
<b>Cd. Cuauthémoc</b>	9.6	0.0048	0.9
<b>La soledad</b>	13.1	0.0269	1.4
<b>El Chayote</b>	2.6	0.0033	0.6
<b>FREASA</b>	12.0	0	1.1
<b>El Becerro</b>	20.5	0.0319	0.7
<b>Florida I</b>	10.9	0	1
<b>Gómez Portugal - PIVA</b>	12.0	0.0193	1
<b>Primo Verdad</b>	12.0	0.0088	0.9
<b>Los Negritos</b>	12.2	0.0065	1
<b>Canteras de San José</b>	11.9	0.0074	0.6
<b>RSP – RSF</b>	16.4	0.0173	0.7
<b>Puente de Bonaterra.</b>	13.3	0.0113	0.8

### B2. Contenido de Sulfatos, Cianuros y Carbonatos.

Muestra	Sulfatos (mg/L)	Cianuros (mg/L)	Carbonatos (mg/L)
<b>Cd. Cuauthémoc</b>	0	0.008	87
<b>La soledad</b>	36.2	0.045	120
<b>El Chayote</b>	0	0.007	69
<b>FREASA</b>	105.8	0.166	54
<b>El Becerro</b>	38.3	0.124	99
<b>Florida I</b>	151.6	0.095	87
<b>Gómez Portugal - PIVA</b>	59.8	0.014	63
<b>Primo Verdad</b>	37.2	0.018	66
<b>Los Negritos</b>	64.9	0.022	90
<b>Canteras de San José</b>	42.6	0.019	75
<b>RSP – RSF</b>	73.4	0.031	102
<b>Puente de Bonaterra.</b>	34.3	0.007	63

**B3** Porcentaje de materia orgánica en sedimentos.

Muestra	% Carbono Orgánico	% Materia Orgánica
<b>Cd. Cuauthémoc</b>	1.7	2.21
<b>La soledad</b>	2.87	3.72
<b>El Chayote</b>	1	1.3
<b>FREASA</b>	4.83	6.27
<b>El Becerro</b>	14.11	18.31
<b>Florida I</b>	3.88	5.04
<b>Gómez Portugal - PIVA</b>	2.49	3.23
<b>Primo Verdad</b>	2.1	2.72
<b>Los Negritos</b>	4.97	6.45
<b>Canteras de San José</b>	2.86	3.72
<b>RSP – RSF</b>	4.05	5.25
<b>Puente de Bonaterra.</b>	0.62	0.8

**B4** Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC).

Muestra	N-NH3 (mg/L)	Cmol (+)/Kg
<b>Cd. Cuauthémoc</b>	82	9.60
<b>La soledad</b>	303	35.70
<b>El Chayote</b>	154	18.10
<b>FREASA</b>	85	10.00
<b>El Becerro</b>	405	47.70
<b>Florida I</b>	152	17.90
<b>Gómez Portugal - PIVA</b>	404	47.60
<b>Primo Verdad</b>	79.6	9.30
<b>Los Negritos</b>	152.4	17.90
<b>Canteras de San José</b>	154.5	18.20
<b>RSP – RSF</b>	221	26.00
<b>Puente de Bonaterra.</b>	39.8	4.60



**B5** pH, Conductividad y ORP de sedimentos.

Muestra	pH	Conductividad ( $\mu$ S)	ORP (mV)
<b>Cd. Cuauthémoc</b>	8.39	103.3	-150.3
<b>La soledad</b>	7.76	303	-154.5
<b>El Chayote</b>	8.79	110.8	-151.4
<b>FREASA</b>	8.46	660	-153.5
<b>El Becerro</b>	8.27	432	-153.7
<b>Florida I</b>	8.06	360	-125.6
<b>Gómez Portugal – PIVA</b>	7.31	273	-166.2
<b>Primo Verdad</b>	8.4	147.6	-167.6
<b>Los Negritos</b>	8.52	292	-168.6
<b>Canteras de San José</b>	8.07	201	-165
<b>RSP – RSF</b>	7.98	213	-169
<b>Puente de Bonaterra.</b>	8.47	104.4	-177.5

**B6** Concentración total de metales en sedimentos.

Muestra	(mg de metal/Kg de sedimento)				
	Aluminio	Cadmio	Cobre	Cromo	Hierro
<b>Cd. Cuauthémoc</b>	44666.7	ND	18.0	28.0	16950.0
<b>La soledad</b>	61333.3	ND	21.0	21.0	18323.3
<b>El Chayote</b>	29336.0	ND	13.0	25.0	17900.0
<b>FREASA</b>	27333.3	ND	19.0	31.5	5000.0
<b>El Becerro</b>	18666.7	ND	42.0	12.0	4000.0
<b>Florida I</b>	28235.9	ND	24.0	31.0	10490.0
<b>Gómez Portugal – PIVA</b>	42333.3	ND	35.0	42.0	9656.7
<b>Primo Verdad</b>	42333.3	ND	32.0	18.0	10300.0
<b>Los Negritos</b>	44000.0	ND	35.0	15.0	10700.0
<b>Canteras de San José</b>	35203.2	ND	28.0	17.0	16990.0
<b>RSP – RSF</b>	26769.1	ND	33.0	19.0	10823.3
<b>Puente de Bonaterra.</b>	28969.3	ND	7.0	10.0	7800.0

**B7 Concentración total de metales.**

(mg de metal/Kg de sedimento)					
Muestra	Manganeso	Níquel	Plata	Plomo	Zinc
Cd. Cuauthémoc	320.0	18.5	ND	22.0	62.0
La soledad	300.0	17.0	ND	16.0	86.0
El Chayote	273.0	17.0	ND	11.0	67.0
FREASA	179.0	10.0	ND	25.0	165.0
El Becerro	185.0	7.0	ND	9.0	176.0
Florida I	121.0	16.0	ND	42.0	185.0
Gómez Portugal – PIVA	119.0	28.0	ND	19.0	90.0
Primo Verdad	202.0	7.0	ND	82.0	222.0
Los Negritos	241.0	5.0	ND	43.0	78.0
Canteras de San José	214.0	11.0	ND	48.0	156.0
RSP – RSF	147.0	13.0	ND	63.0	213.0
Puente de Bonaterra.	91.0	5.0	ND	27.0	46.0

**B8 Concentración total de Arsénico y Mercurio.**

Muestra	Arsénico (As)		Mercurio (Hg)	
	(mg/L)	(mg/Kg)	(mg/L)	(mg/Kg)
Cd. Cuauthémoc	55.689	5.520	0.137	0.027
La soledad	43.713	4.366	1.730	0.345
El Chayote	24.790	2.468	ND	ND
FREASA	24.671	2.463	0.447	0.089
El Becerro	5.174	0.515	0.226	0.045
Florida I	48.144	4.783	0.491	0.097
Gómez Portugal – PIVA	30.659	3.060	0.358	0.071
Primo Verdad	65.509	6.516	0.137	0.027
Los Negritos	32.156	3.210	1.686	0.336
Canteras de San José	36.946	3.673	2.128	0.425
RSP – RSF	32.575	3.250	1.951	0.389
Puente de Bonaterra.	11.497	1.149	0.394	0.068

## ANEXO C. Pruebas de potencial de lixiviación.

**C1.- Pruebas de potencial de lixiviación. (SE pH = 4.0)**

Muestras	pH	Conductividad ( $\mu\text{S}$ )	ORP (mV)
<b>Cd. Cuauthémoc</b>	7.28	384	-79.8
<b>La soledad</b>	7.12	737	-85.8
<b>El Chayote</b>	5.58	414	-89.2
<b>FREASA</b>	7.62	2190	-115.8
<b>El Becerro</b>	8.02	3820	-114
<b>Florida I</b>	4.33	1212	-80.8
<b>Gómez Portugal - PIVA</b>	4.5	1081	-75.7
<b>Primo Verdad</b>	5.21	623	-96.7
<b>Los Negritos</b>	7.73	1001	-153
<b>Canteras de San José</b>	7.31	927	-117.6
<b>RSP – RSF</b>	7.37	919	-124.4
<b>Puente de Bonaterra.</b>	7.34	501	-112.1

**C2.- Pruebas de potencial de lixiviación. (SE pH = 5.5)**

Muestras	pH	Conductividad ( $\mu\text{S}$ )	ORP (mV)
<b>Cd. Cuauthémoc</b>	3.85	438	-28
<b>La soledad</b>	5.18	1075	-143.9
<b>El Chayote</b>	7.91	198	-51.4
<b>FREASA</b>	7.86	2110	-155.9
<b>El Becerro</b>	5.72	2840	-78.1
<b>Florida I</b>	7.4	1178	-162.9
<b>Gómez Portugal – PIVA</b>	7.03	1087	-78.6
<b>Primo Verdad</b>	7.2	536	-119.9
<b>Los Negritos</b>	2.2	6400	36.1
<b>Canteras de San José</b>	7.23	545	-117.8
<b>RSP – RSF</b>	7.79	904	-120.6
<b>Puente de Bonaterra.</b>	7.21	520	-97.6

**C3.- Pruebas de potencial de lixiviación. (SE pH = 9.0)**

Muestras	pH	Conductividad ( $\mu\text{S}$ )	ORP (mV)
<b>Cd. Cuauthémoc</b>	7.74	356	-135.4
<b>La soledad</b>	7.34	628	-120.1
<b>El Chayote</b>	4.13	502	-83.4
<b>FREASA</b>	7.8	2070	-130.8
<b>El Becerro</b>	8.08	3490	-111.3
<b>Florida I</b>	7.52	1034	-139.3
<b>Gómez Portugal - PIVA</b>	7.03	1061	-98.4
<b>Primo Verdad</b>	7.63	372	-89.7
<b>Los Negritos</b>	7.49	931	-88.9
<b>Canteras de San José</b>	7.79	690	-126.9
<b>RSP – RSF</b>	7.52	1138	-133.5
<b>Puente de Bonaterra.</b>	8.06	487	-162.4

**C4.- Concentración de metales en lixiviados (SE pH 4)**

Muestra	(mg de metal/Kg de sedimento)					
	Aluminio	Cobre	Hierro	Manganeso	Plomo	Zinc
<b>Cd. Cuauthémoc</b>	0.00	0.00	2.67	0.00	1.95	0.0
<b>La soledad</b>	150.00	0.00	52.67	0.45	1.05	1.5
<b>El Chayote</b>	320.00	0.00	10.00	0.30	2.10	0.0
<b>FREASA</b>	0.00	0.00	2.00	0.00	1.95	0.0
<b>El Becerro</b>	0.00	1.35	4.00	0.00	2.55	0.8
<b>Florida I</b>	0.00	0.00	3.33	0.00	1.80	0.3
<b>Gómez Portugal - PIVA</b>	5.00	0.00	10.00	0.60	1.80	0.0
<b>Primo Verdad</b>	0.00	0.00	4.67	0.00	2.70	0.0
<b>Los Negritos</b>	0.00	0.00	3.33	0.00	2.25	0.0
<b>Canteras de San José</b>	0.00	0.00	4.67	0.00	3.75	0.0
<b>RSP – RSF</b>	0.00	0.00	2.67	0.00	2.55	0.0
<b>Puente de Bonaterra.</b>	70.00	0.00	32.67	0.75	4.35	0.0

**C5.- Concentración de metales en lixiviados (SE pH 5.5)**

(mg de metal/Kg de sedimento)						
Muestra	Aluminio	Cobre	Hierro	Manganeso	Níquel	Zinc
<b>Cd. Cuauthémoc</b>	239.25	0.00	56.32	2.62	0.00	1.87
<b>La soledad</b>	59.25	0.15	14.73	5.10	0.00	3.30
<b>El Chayote</b>	486.75	0.00	225.00	7.05	0.00	0.75
<b>FREASA</b>	89.25	0.30	26.73	0.15	0.00	1.20
<b>El Becerro</b>	6.75	0.3	18.27	0.30	0.00	0.75
<b>Florida I</b>	21.75	0.30	5.73	1.35	1.50	0.60
<b>Gómez Portugal - PIVA</b>	786.75	0.45	337.50	4.05	0.00	2.85
<b>Primo Verdad</b>	1417.50	3.60	405.00	12.00	0.00	26.10
<b>Los Negritos</b>	81.75	0.30	24.00	1.20	0.00	16.95
<b>Canteras de San José</b>	434.25	0.90	262.50	3.90	1.50	2.40
<b>RSP – RSF</b>	74.25	1.05	30.55	1.35	1.50	2.10
<b>Puente de Bonaterra.</b>	884.25	0.45	463.64	8.70	1.50	5.55

**C6.- Concentración de metales en lixiviados (SE pH 9.0)**

(mg de metal/Kg de sedimento)						
Muestra	Aluminio	Cobre	Hierro	Manganeso	Plomo	Zinc
<b>Cd. Cuauthémoc</b>	0.00	0.00	2.40	2.25	2.55	1.5
<b>La soledad</b>	0.00	0.00	1.60	0.00	4.05	0.0
<b>El Chayote</b>	0.00	0.00	10.00	0.00	2.70	0.0
<b>FREASA</b>	410.00	1.80	40.40	1.05	4.05	7.2
<b>El Becerro</b>	0.00	0.90	5.20	0.00	3.45	0.8
<b>Florida I</b>	0.00	0.00	2.80	0.00	4.05	0.0
<b>Gómez Portugal - PIVA</b>	25.00	0.00	6.40	0.00	3.45	0.0
<b>Primo Verdad</b>	0.00	0.00	2.00	0.00	3.60	0.0
<b>Los Negritos</b>	0.00	0.00	4.00	0.15	3.75	0.0
<b>Canteras de San José</b>	0.00	0.00	2.40	0.00	4.35	0.2
<b>RSP – RSF</b>	0.00	0.00	2.00	0.30	3.60	0.0
<b>Puente de Bonaterra.</b>	0.00	0.00	1.60	0.00	3.30	0.0

**C7.- Porcentajes de lixiviación (SE pH 4)**

(mg de metal/Kg de sedimento)						
Muestra	Aluminio	Cobre	Hierro	Manganeso	Plomo	Zinc
<b>Cd. Cuauthémoc</b>	0.0	0.0	0.0	0.0	8.9	0.0
<b>La soledad</b>	0.2	0.0	0.3	0.2	6.6	1.7
<b>El Chayote</b>	1.1	0.0	0.1	0.1	19.1	0.0
<b>FREASA</b>	0.0	0.0	0.0	0.0	7.8	0.0
<b>El Becerro</b>	0.0	3.2	0.1	0.0	28.3	0.4
<b>Florida I</b>	0.0	0.0	0.0	0.0	4.3	0.2
<b>GP- PIVA</b>	0.0	0.0	0.1	0.5	9.5	0.0
<b>Primo Verdad</b>	0.0	0.0	0.0	0.0	3.3	0.0
<b>Los Negritos</b>	0.0	0.0	0.0	0.0	5.2	0.0
<b>Canteras San José</b>	0.0	0.0	0.0	0.0	7.8	0.0
<b>RSP – RSF</b>	0.0	0.0	0.0	0.0	4.0	0.0
<b>Bonaterra.</b>	0.2	0.0	0.4	0.8	16.1	0.0
<b>Valor máximo</b>	<b>1.1</b>	<b>3.2</b>	<b>0.4</b>	<b>0.8</b>	<b>28.3</b>	<b>1.7</b>

**C8.- Porcentajes de lixiviación (SE pH 5.5)**

(mg de metal/Kg de sedimento)						
Muestra	Aluminio	Cobre	Hierro	Manganeso	Níquel	Zinc
<b>Cd. Cuauthémoc</b>	0.5	0.0	0.3	0.8	0.0	3.0
<b>La soledad</b>	0.1	0.7	0.1	1.7	0.0	3.8
<b>El Chayote</b>	1.7	0.0	1.3	2.6	0.0	1.1
<b>FREASA</b>	0.3	1.6	0.5	0.1	0.0	0.7
<b>El Becerro</b>	0.0	0.7	0.5	0.2	0.0	0.4
<b>Florida I</b>	0.1	1.3	0.1	1.1	9.4	0.3
<b>GP- PIVA</b>	1.9	1.3	3.5	3.4	0.0	3.2
<b>Primo Verdad</b>	3.3	11.3	3.9	5.9	0.0	11.8
<b>Los Negritos</b>	0.2	0.9	0.2	0.5	0.0	21.7
<b>Canteras San José</b>	1.2	3.2	1.5	1.8	13.6	1.5
<b>RSP - RSF</b>	0.3	3.2	0.3	0.9	11.5	1.0
<b>Bonaterra.</b>	3.1	6.4	5.9	9.6	30.0	12.1
<b>Valor Máximo</b>	<b>3.3</b>	<b>11.3</b>	<b>5.9</b>	<b>9.6</b>	<b>30</b>	<b>21.7</b>

**C9.- Porcentajes de lixiviación (SE pH 9)**

(mg de metal/Kg de sedimento)						
Muestra	Aluminio	Cobre	Hierro	Manganeso	Plomo	Zinc
<b>Cd. Cuauthémoc</b>	0.0	0.0	0.0	0.7	11.6	2.4
<b>La soledad</b>	0.0	0.0	0.0	0.0	25.3	0.0
<b>El Chayote</b>	0.0	0.0	0.1	0.0	24.5	0.0
<b>FREASA</b>	1.5	9.5	0.8	0.6	16.2	4.4
<b>El Becerro</b>	0.0	2.1	0.1	0.0	38.3	0.4
<b>Florida I</b>	0.0	0.0	0.0	0.0	9.6	0.0
<b>GP- PIVA</b>	0.1	0.0	0.1	0.0	18.2	0.0
<b>Primo Verdad</b>	0.0	0.0	0.0	0.0	4.4	0.0
<b>Los Negritos</b>	0.0	0.0	0.0	0.1	8.7	0.0
<b>Canteras San José</b>	0.0	0.0	0.0	0.0	9.1	0.1
<b>RSP – RSF</b>	0.0	0.0	0.0	0.2	5.7	0.0
<b>Bonaterra.</b>	0.0	0.0	0.0	0.0	12.2	0.0
<b>Valor máximo</b>	<b>1.5</b>	<b>9.5</b>	<b>0.8</b>	<b>0.7</b>	<b>38.3</b>	<b>4.4</b>



## ANEXO D. Extracción Secuencial (Método Tessier).

D1.- Cobre (mg/Kg de sedimento) <i>Tessier</i>						
FRACCIONES	Cd. Cuauthémoc	La soledad	EI Chayote	FREASA	EI Becerro	Florida I
<b>F1. Intercambiable</b>	0.3	0	0	1.3	4	1
<b>F2. Carbonatos</b>	0	0	0	0	0.5	0
<b>F3. Óxidos de Fe y Mn</b>	0	0	0	0	0	0
<b>F4. Materia Orgánica.</b>	0.25	0	0	4	10.75	3.25
<b>F5. Residual.</b>	17.75	17.25	13.25	9.5	23.25	23
<b>ΣCM Fracciones</b>	18.25	17.25	13.25	14.75	38.5	27.25
<b>Concentración Total</b>	18	21	13	19	42	24
<b>% de recuperación.</b>	101.39	82.14	101.92	77.63	91.67	113.54

D1 continuación Cobre (mg/Kg de sedimento) <i>Tessier</i>						
FRACCIONES	GP - PIVA	Primo Verdad	Los Negritos	Canteras San José	RSP - RSF	Bonaterra.
<b>F1. Intercambiable</b>	1.3	1.5	2.3	1	0.3	0.5
<b>F2. Carbonatos</b>	0	3	0.5	0.5	0	0.5
<b>F3. Óxidos de Fe y Mn</b>	0	0.25	0	0	1.75	0.5
<b>F4. Materia Orgánica.</b>	4.5	0.5	8.25	2.25	3.5	0
<b>F5. Residual.</b>	27.5	21.25	25.25	24.5	21.25	5.8
<b>ΣCM Fracciones</b>	33.25	26.5	36.25	28.25	26.75	7.3
<b>Concentración Total</b>	35	32	35	28	33	7
<b>% de recuperación.</b>	95	82.81	103.57	100.89	81.06	104.29

D2.- Aluminio (mg/Kg de sedimento) <i>Tessier</i>						
FRACCIONES	Cd. Cuauthémoc	La soledad	EI Chayote	FREASA	EI Becerro	Florida I
<b>F1. Intercambiable</b>	0	0	0	0	0	0
<b>F2. Carbonatos</b>	0	0	0	0	0	0
<b>F3. Oxidos de Fe y Mn</b>	33.3	0	0	0	33.3	150
<b>F4. Materia Orgánica.</b>	233.3	233.3	113.89	33.3	100	125
<b>F5. Residual.</b>	44166.7	49166.7	29444.44	25000	18333.3	25833.3
<b>ΣCM Fracciones</b>	44433.3	49400	29558.33	25033.3	18466.6	26108.3
<b>Concentración Total</b>	44666.66	61333.33	29336	27333.33	18666.67	28235.9
<b>% de recuperación.</b>	99.48	80.54	100.76	91.59	98.93	92.46

**D2 continuación** Aluminio (mg/Kg de sedimento) *Tessier*

FRACCIONES	GP - PIVA	Primo Verdad	Los Negritos	Canteras San José	RSP - RSF	Bonaterra.
<b>F1. Intercambiable</b>	0	0	0	0	0	8.3
<b>F2. Carbonatos</b>	0	0	0	0	0	0
<b>F3. Oxidos de Fe y Mn</b>	33.3	33.3	8.3	8.3	0	0
<b>F4. Materia Orgánica.</b>	216.7	125	141.7	158.3	91.7	16.7
<b>F5. Residual.</b>	38333.3	32500	45833.3	29166.7	30000	24166.7
<b>ΣCM Fracciones</b>	38583.3	32658.3	45983.3	29333.3	30091.7	24191.7
<b>Concentración Total</b>	42333.33	42333.33	44000	35203.2	26769.1	28969.3
<b>% de recuperación.</b>	91.14	77.15	104.51	83.33	112.41	83.51

**D3.- Níquel** (mg/Kg de sedimento) *Tessier*

FRACCIONES	Cd. Cuauthémoc	La soledad	El Chayote	FREASA	El Becerro	Florida I
<b>F1. Intercambiable</b>	0	0	0	0	0	0
<b>F2. Carbonatos</b>	0.3	0.8	0	1.3	0	3
<b>F3. Óxidos de Fe y Mn</b>	0	0	0	0	0	1.25
<b>F4. Materia Orgánica.</b>	0	0	1	0	0	0
<b>F5. Residual.</b>	17	16.75	17.5	7.25	5.8	10.5
<b>ΣCM Fracciones</b>	17.25	17.5	18.5	8.5	5.8	14.75
<b>Concentración Total</b>	18.5	17	17	10	7	16
<b>% de recuperación.</b>	93.24	102.94	108.82	85	82.86	92.19

**D3 continuación** Níquel (mg/Kg de sedimento) *Tessier*

FRACCIONES	GP - PIVA	Primo Verdad	Los Negritos	Canteras San José	RSP - RSF	Bonaterra.
<b>F1. Intercambiable</b>	1.8	0	0	0	0	0
<b>F2. Carbonatos</b>	2.5	0.5	0	0.5	1	0.8
<b>F3. Oxidos de Fe y Mn</b>	0.8	0	0	0.3	0	0
<b>F4. Materia Orgánica.</b>	0	0	0	0.3	0	0
<b>F5. Residual.</b>	13.75	10.8	3.5	8.5	8	6
<b>ΣCM Fracciones</b>	18.75	11.3	3.5	9.5	9	6.75
<b>Concentración Total</b>	28	7	5	11	13	5
<b>% de recuperación.</b>	66.96	161.43	70	86.36	69.23	135

<b>D4.- Cromo (mg/Kg de sedimento) Tessier</b>						
FRACCIONES	Cd. Cuauthémoc	La soledad	EI Chayote	FREASA	EI Becerro	Florida I
<b>F1. Intercambiable</b>	0.5	0.7	1.3	1	1	1
<b>F2. Carbonatos</b>	0	0	0	0	0	0
<b>F3. Óxidos de Fe y Mn</b>	1.3	1.3	1.3	0	1.8	4.8
<b>F4. Materia Orgánica.</b>	2	1.8	1.8	1.5	2.5	5.5
<b>F5. Residual.</b>	24	17.25	16.5	18.75	3	13
<b>ΣCM Fracciones</b>	27.75	20.95	20.75	21.25	8.25	24.25
<b>Concentración Total</b>	28	21	25	31.5	12	31
<b>% de recuperación.</b>	99.11	99.76	83	67.46	68.75	78.23

<b>D4 continuación Cromo (mg/Kg de sedimento) Tessier</b>						
FRACCIONES	GP - PIVA	Primo Verdad	Los Negritos	Canteras San José	RSP - RSF	Bonaterra.
<b>F1. Intercambiable</b>	1	0.5	0.8	1.5	1	1.25
<b>F2. Carbonatos</b>	0	0	0	0	0	0
<b>F3. Óxidos de Fe y Mn</b>	2.8	0	1.8	0	2.3	0
<b>F4. Materia Orgánica.</b>	6.5	0	2	0	2.5	0
<b>F5. Residual.</b>	16.75	14.3	10.75	13.8	10.75	9
<b>ΣCM Fracciones</b>	27	14.8	15.25	15.3	16.5	10.25
<b>Concentración Total</b>	42	18	15	17	19	10
<b>% de recuperación.</b>	64.29	82.22	101.67	90	86.84	102.5

<b>D5.- Hierro (mg/Kg de sedimento) Tessier</b>						
FRACCIONES	Cd. Cuauthémoc	La soledad	EI Chayote	FREASA	EI Becerro	Florida I
<b>F1. Intercambiable</b>	1.5	1.75	2.3	10.3	12	5
<b>F2. Carbonatos</b>	0	0	0	0.8	0	22
<b>F3. Óxidos de Fe y Mn</b>	113	82.75	29.5	36	43.5	467.5
<b>F4. Materia Orgánica.</b>	106.75	29.75	36	380	150	55.8
<b>F5. Residual.</b>	16525	17625	11800	4800	3200	6375
<b>ΣCM Fracciones</b>	16746.25	17739.25	11867.75	5227	3405.5	6925.3
<b>Concentración Total</b>	16950	18323.3	17900	5000	4000	10490
<b>% de recuperación.</b>	98.8	96.81	66.3	104.54	85.14	66.02

**D5 continuación Hierro (mg/Kg de sedimento) Tessier**

FRACCIONES	GP - PIVA	Primo Verdad	Los Negritos	Canteras San José	RSP - RSF	Bonaterra.
<b>F1. Intercambiable</b>	4.8	0.5	5.75	13.25	1.5	6.5
<b>F2. Carbonatos</b>	2.8	0	6.75	8	0.5	25.25
<b>F3. Óxidos de Fe y Mn</b>	165.3	84.5	425	500	165.5	250
<b>F4. Materia Orgánica.</b>	110	70	61	52	90	13.25
<b>F5. Residual.</b>	7650	8325	8425	12150	5150	5700
<b>ΣCM Fracciones</b>	7932.75	8480	8923.5	12723.25	5407.5	5995
<b>Concentración Total</b>	9656.7	10300	10700	16990	10823.3	7800
<b>% de recuperación.</b>	82.15	82.33	83.4	74.89	49.96	76.86

**D6.- Plomo (mg/Kg de sedimento) Tessier**

FRACCIONES	GP - PIVA	Primo Verdad	Los Negritos	Canteras San José	RSP - RSF	Bonaterra.
<b>F1. Intercambiable</b>	6	9.3	6.75	8.5	5.75	8.75
<b>F2. Carbonatos</b>	3.75	8.3	1.75	5	3.75	3
<b>F3. Óxidos de Fe y Mn</b>	3	9.5	0	3	4.25	1
<b>F4. Materia Orgánica.</b>	0	3.5	2.25	2.5	0	0.75
<b>F5. Residual.</b>	7.25	32	15	20.75	9.25	13.75
<b>ΣCM Fracciones</b>	20	62.6	25.75	39.75	23	27.25
<b>Concentración Total</b>	19	82	43	48	63	27
<b>% de recuperación.</b>	105.26	76.34	59.88	82.81	36.51	100.93

**D6 continuación Plomo (mg/Kg de sedimento) Tessier**

FRACCIONES	Cd. Cuauthémoc	La soledad	EI Chayote	FREASA	EI Becerro	Florida I
<b>F1. Intercambiable</b>	3.5	3	6.75	7	7	11
<b>F2. Carbonatos</b>	15	2.25	1	3.5	1.25	3.8
<b>F3. Óxidos de Fe y Mn</b>	2.25	2.75	3.25	0.25	3.75	3
<b>F4. Materia Orgánica.</b>	0	0	0	4	0	3
<b>F5. Residual.</b>	3.5	1.75	2.75	14.75	0	16.8
<b>ΣCM Fracciones</b>	24.25	9.75	13.75	29.5	12	37.6
<b>Concentración Total</b>	22	16	11	25	9	42
<b>% de recuperación.</b>	110.23	60.94	125	118	133.33	89.52

<b>D7.- Zinc (mg/Kg de sedimento) Tessier</b>						
FRACCIONES	Cd. Cuauthémoc	La soledad	EI Chayote	FREASA	EI Becerro	Florida I
<b>F1. Intercambiable</b>	0	0	0	1.75	1.8	6
<b>F2. Carbonatos</b>	2.5	0.25	1.75	20.25	9.3	35.8
<b>F3. Óxidos de Fe y Mn</b>	3	1.25	1	55.75	25	17.5
<b>F4. Materia Orgánica.</b>	1	0	0	10.5	11.3	5.8
<b>F5. Residual.</b>	50.8	70.5	53.25	53.75	38.8	63.3
<b>ΣCM Fracciones</b>	57.25	72	56	142	86	128.25
<b>Concentración Total</b>	62	86	67	165	176	185
<b>% de recuperación.</b>	92.34	83.72	83.58	86.06	48.86	69.32

<b>D7 continuación Zinc (mg/Kg de sedimento) Tessier</b>						
FRACCIONES	GP - PIVA	Primo Verdad	Los Negritos	Canteras San José	RSP - RSF	Bonaterra.
<b>F1. Intercambiable</b>	21.8	4.3	1.5	3	3	0
<b>F2. Carbonatos</b>	21.8	33.8	13.25	22.25	19.3	11
<b>F3. Óxidos de Fe y Mn</b>	14	45.8	11.75	17.5	10.3	4.5
<b>F4. Materia Orgánica.</b>	4.8	2	0.75	1.5	2.8	0
<b>F5. Residual.</b>	67.3	110.5	42	64	57.3	30.25
<b>ΣCM Fracciones</b>	129.5	196.4	69.25	108.25	92.5	45.75
<b>Concentración Total</b>	90	222	78	156	213	46
<b>% de recuperación.</b>	143.89	88.47	88.78	69.39	43.43	99.46

<b>D8.- Manganeso (mg/Kg de sedimento) Tessier</b>						
FRACCIONES	Cd. Cuauthémoc	La soledad	EI Chayote	FREASA	EI Becerro	Florida I
<b>F1. Intercambiable</b>	58.75	16.5	9.75	6.25	12.75	8.8
<b>F2. Carbonatos</b>	55	12.5	19.75	11.5	51	10.3
<b>F3. Óxidos de Fe y Mn</b>	17.75	36.75	56.25	28	34	4.3
<b>F4. Materia Orgánica.</b>	4.25	18.75	8.25	6.75	3.5	1.8
<b>F5. Residual.</b>	46.75	156.5	45.5	60.25	31	36.25
<b>ΣCM Fracciones</b>	182.5	241	139.5	112.75	132.25	61.25
<b>Concentración Total</b>	320	300	273	179	185	121
<b>% de recuperación.</b>	57.03	80.33	51.1	62.99	71.49	50.62

<b>D8 continuación Manganeseo (mg/Kg de sedimento) Tessier</b>						
<b>FRACCIONES</b>	<b>GP - PIVA</b>	<b>Primo Verdad</b>	<b>Los Negritos</b>	<b>Canteras San José</b>	<b>RSP - RSF</b>	<b>Bonaterria.</b>
<b>F1. Intercambiable</b>	11.8	8.3	15	17.3	9	7
<b>F2. Carbonatos</b>	3.3	19.3	29	25.5	11.5	17
<b>F3. Óxidos de Fe y Mn</b>	5.3	8.5	7.25	6.8	9.25	8.75
<b>F4. Materia Orgánica.</b>	0.5	2	1.25	2	1.5	0.5
<b>F5. Residual.</b>	39	71.75	70	47.5	39.5	57.25
<b>ΣCM Fracciones</b>	59.9	109.75	122.5	99	70.75	90.5
<b>Concentración Total</b>	119	202	241	214	147	91
<b>% de recuperación.</b>	50.34	54.33	50.83	46.26	48.13	99.45



**ANEXO E. IMÁGENES.**

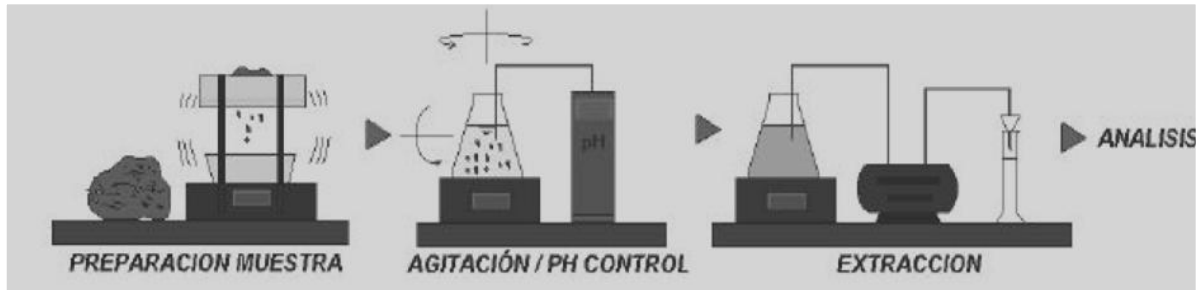


**E 1.** Secado de sedimentos a 105° C/ 24 – 48 h previo al proceso de molienda y tamizado.

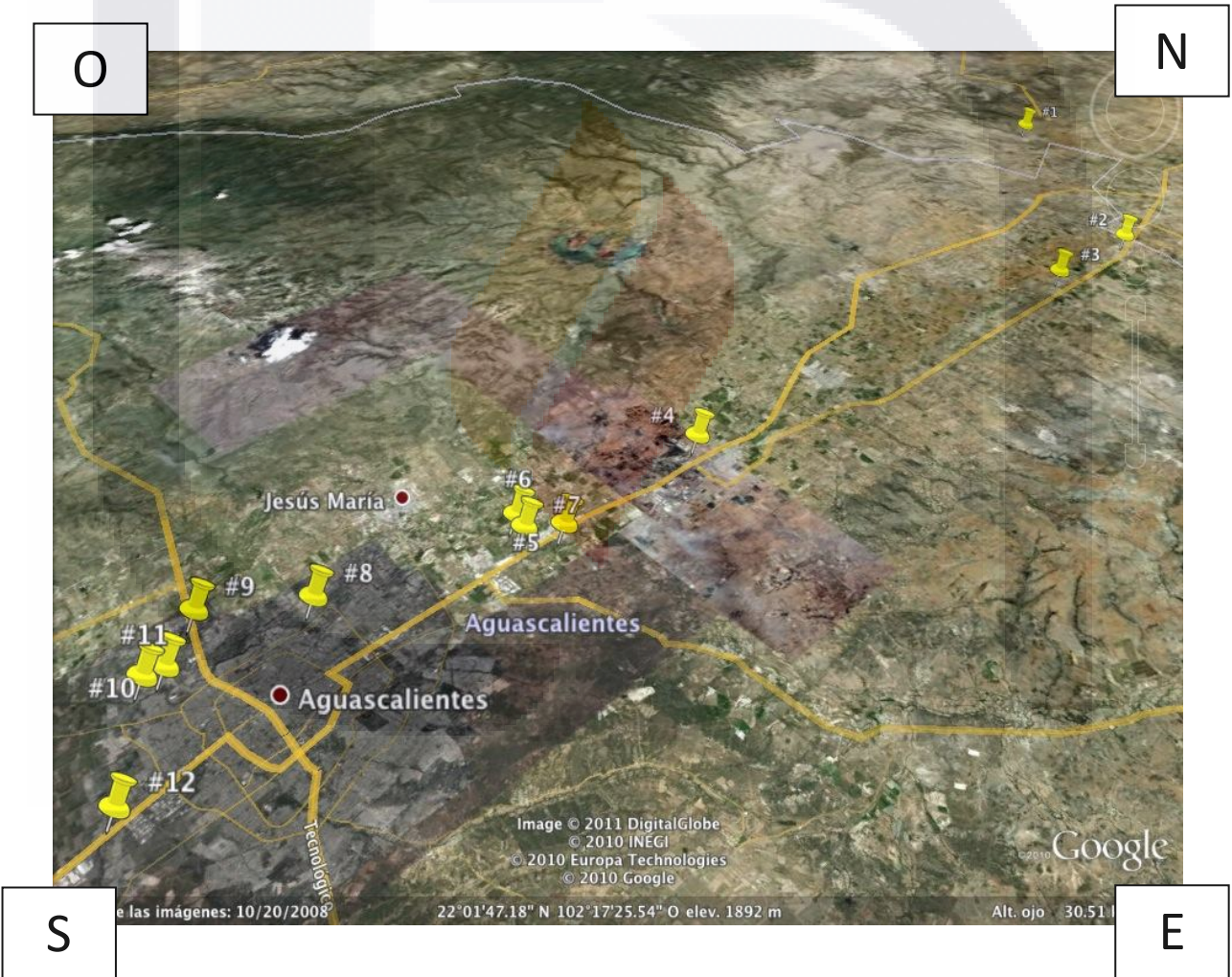


**E 2.** Horno de microondas Mars X, utilizado para llevar a cabo la digestión por ataque triácido de los sedimentos a alta presión, proceso previo a la determinación de la concentración total de metales por espectrofotometría de absorción atómica.





**E 3.** Esquema práctico del procedimiento de test de lixiviación. (Rhim A., Arellano J., Sancha A.M.)



**E 4.** Ubicación de los puntos seleccionados para la extracción de sedimentos del cauce del río San Pedro. Coordenadas geográficas; N = Norte, S = Sur, E = Este, O = Oeste. (Google Earth, 2011).