



**INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL**  
**CENTRO INTERDISCIPLINARIO DE CIENCIAS MARINAS**



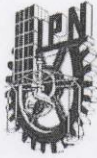
Evaluación de la ecotoxicidad por los elementos  
potencialmente tóxicos generados por la minería  
de El Triunfo B.C.S.

TESIS  
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRÍA EN CIENCIAS EN MANEJO DE RECURSOS MARINOS

PRESENTA

OSCAR FERNANDO BECERRA RUEDA

LA PAZ, B.C.S NOVIEMBRE DEL 2014



**INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**  
**SECRETARIA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO**  
**ACTA DE REVISIÓN DE TESIS**

SIP-14 BIS

En la Ciudad de La Paz, B.C.S., siendo las 12:00 horas del día 19 del mes de noviembre del 2014 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de Tesis designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de CICIMAR para examinar la tesis titulada:

"EVALUACIÓN DE LA ECOTOXICIDAD POR LOS ELEMENTOS POTENCIALMENTE  
 TÓXICOS (EPT) GENERADOS POR LA MINERÍA DE EL TRIUNFO, B.C.S."

Presentada por el alumno:

BECERRA  
Apellido paterno

RUEDA  
materno

OSCAR FERNANDO  
nombre(s)

Con registro: 

B	1	2	0	6	5	8
---	---	---	---	---	---	---

Aspirante de:

MAESTRÍA EN CIENCIAS EN MANEJO DE RECURSOS MARINOS

Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **APROBAR LA DEFENSA DE LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

**LA COMISION REVISORA**

Directores de Tesis

DR. ALBERTO SANCHEZ GONZALEZ  
Director de Tesis

DRA. ANA JUDITH MARRUPE JURODRIGUEZ  
2º. Director de Tesis

DR. SERGIO AGUINIGA GARCIA

DR. ENRIQUE HIPARCO NAVA SANCHEZ

DRA. GRISELDA MARGARITA RODRIGUEZ FIGUEROA

PRESIDENTE DEL COLEGIO DE PROFESORES

DRA. MARIA MARGARITA CASAS VALDEZ



**IPN**  
**CICIMAR**  
**DIRECCION**



**INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**  
**SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO**

**CARTA CESIÓN DE DERECHOS**

En la Ciudad de La Paz, B.C.S., el día 28 del mes noviembre del año 2014  
el (la) que suscribe QFB. OSCAR FERNANDO BECERRA RUEDA alumno(a) del  
Programa de MAESTRÍA EN CIENCIAS EN MANEJO DE RECURSOS MARINOS  
con número de registro B120658 adscrito al CENTRO INTERDISCIPLINARIO DE CIENCIAS MARINAS  
manifiesta que es autor (a) intelectual del presente trabajo de tesis, bajo la dirección de:  
DR. ALBERTO SÁNCHEZ GONZÁLEZ Y DRA. ANA JUDITH MARMOLEJO RODRÍGUEZ  
y cede los derechos del trabajo titulado:

**“EVALUACIÓN DE LA ECOTOXICIDAD POR LOS ELEMENTOS POTENCIALMENTE  
TÓXICOS (EPT) GENERADOS POR LA MINERÍA DE EL TRIUNFO, B.C.S.”**

al Instituto Politécnico Nacional, para su difusión con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o director del trabajo. Éste, puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección: fernando\_chem@hotmail.com - alsanchezg13@gmail.com - amarmole@ipn.mx

Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

QFB. OSCAR FERNANDO BECERRA RUEDA

*nombre y firma*

## **Evaluación de la ecotoxicidad por los elementos potencialmente tóxicos generados por la minería de El Triunfo B.C.S.**

### **Este estudio fue realizado con apoyo financiero de los proyectos:**

1. Proyectos SIP-IPN: 20120689 “Distribución y composición de la materia orgánica en sedimentos del complejo lagunar de Bahía Magdalena-Almejas, Baja California Sur, México: Fase II”, y 20130541 “Variabilidad de la composición isotópica de nitrógeno en ambientes transicionales marinos y oceánicos”. Dirigidos por Dr. Alberto Sánchez González.
2. Proyectos SIP-IPN: 20120697 y 20131030. “Efectos toxicológicos de los sedimentos en un sistema fluvial semiárido, influenciado por una mina de oro abandonada: El Triunfo, B.C.S., México” Fase I y II respectivamente. Y con apoyo del Proyecto SIP-IPN 20141172 “Biogeoquímica de elementos mayoritarios y traza, e isótopos estables de nitrógeno en cuencas hidrográficas”. Dirigidos por Dra Ana Judith Marmolejo Rodríguez.
3. Proyectos SIP-IPN: 20101323. “Evaluación geológica y geoquímica de una porción terrestre y marina del área de San Juan de los Planes, Baja California Sur, México. Dirigido por Dra. Janette Murillo Jiménez.

La información de esta tesis se encuentra parcialmente publicada en:

Colín-Torres C.G., Murillo-Jiménez J.M., del Razo L.M., Sánchez-Peña L.C., Becerra-Rueda O.F., Marmolejo-Rodríguez A.J., 2014. Urinary arsenic levels influenced by abandoned mine tailings in the Southernmost Baja California Peninsula, Mexico. *Environmental Geochemistry and Health*. Editorial Springer. DOI 10.1007/s10653-014-9603-x.

Y aceptada en:

Journal of Environmental Monitoring and Assessment

## ÍNDICE

	Página
<b>Resumen</b> .....	1
<b>Abstract</b> .....	2
<b>1. Introducción</b> .....	3
<b>2. Antecedentes</b> .....	5
2.1. Estudios sobre geoquímica de los elementos potencialmente tóxicos en sedimentos con influencia antropogénica.....	5
2.2. Estudios sobre isótopos estables de N.....	8
2.3. Estudios sobre bioensayos con <i>Daphnia magna</i> y <i>Selenastrum capricornutum</i> .....	9
2.4 Estudios sobre especies arsenicales en orina de pobladores expuestos a EPT.....	13
<b>3. Justificación e hipótesis</b> .....	15
<b>4. Objetivos</b> .....	16
<b>5. Área de estudio</b> .....	17
<b>6. Material y Métodos</b> .....	19
6.1. Muestreo y análisis de elementos potencialmente tóxicos y validación de estándares de referencia certificados en los sedimentos de la cuenca hidrográfica El Carrizal.....	19
6.2. Muestreo y análisis de isótopos de nitrógeno.....	22
6.3. Bioensayos con <i>Daphnia magna</i> y <i>Selenastrum capricornutum</i> y su relación con los EPT determinados en el sedimento.....	23
6.4. Muestreo y análisis de especies arsenicales en orina de los pobladores de El Triunfo, El Carrizal y Melitón Albáñez.....	24
<b>7. Resultados</b> .....	26
7.1. Geoquímica de elementos en la cuenca hidrográfica El Carrizal.....	26
7.2. Isótopos estables de N en <i>Prosopis</i> spp y EPT.....	31
7.3. Bioensayos con <i>Daphnia magna</i> y <i>Selenastrum capricornutum</i>	32
7.4. Especies arsenicales en orina de pobladores de El Triunfo, El	

Carrizal y Melitón Albáñez.....	33
<b>8. Discusión.....</b>	<b>38</b>
8.1. Geoquímica de los EPT en los sedimentos y criterios de la calidad del sedimento.....	38
8.1.2. Resultados comparados con los criterios de toxicidad.....	42
8.2. Isótopos estables de N en hojas de <i>Prosopis</i> spp.....	47
8.3. Bioensayos con <i>Daphnia magna</i> y <i>Selenastrum</i> <i>capricornutum</i> .....	50
8.4. Especies arsenicales en orina de pobladores de El Triunfo, El Carrizal y Melitón Albáñez.....	53
<b>9. Conclusiones.....</b>	<b>55</b>
9.1. Geoquímica de la cuenca hidrográfica El Carrizal.....	55
9.2. Isótopos estables de N en hojas de <i>Prosopis</i> spp.....	56
9.3. Bioensayos con <i>Daphnia magna</i> y <i>Selenastrum</i> <i>capricornutum</i> .....	56
9.4. Especies arsenicales en orina de pobladores de El Triunfo, El Carrizal y Melitón Albáñez.....	56

## ÍNDICE DE FIGURAS

	Página
<b>Figura 1.</b> Esquema la investigación, con las matrices estudiadas.....	4
<b>Figura 2.</b> Comparativa morfológica entre hembra y macho de <i>Daphnia magna</i> .....	11
<b>Figura 3.</b> Fotografía de la microalga <i>Selenastrum capricornutum</i> .....	12
<b>Figura 4.</b> Biotransformación enzimática del arsénico inorgánico (As <sub>i</sub> ).....	14
<b>Figura 5.</b> Área de estudio. Distrito minero El Triunfo, campo minero El Rosario.....	18
<b>Figura 6.</b> Granulometría muestra de jale minero obtenida en el campo minero El Rosario.....	27
<b>Figura 7.</b> Granulometría muestra de jale mezclada con sedimento natural obtenida en el campo minero El Rosario.....	27
<b>Figura 8.</b> Granulometría muestra de arroyo en zona sin influencia antropogénica de la cuenca hidrográfica El Carrizal.....	28
<b>Figura 9.</b> <i>Prosopis</i> spp. sobre un jale minero del DM-ET.....	31
<b>Figura 10.</b> Valores del $\delta^{15}\text{N}$ en <i>Prosopis</i> spp. en sedimentos contaminados (a lo largo de la cuenca El Carrizal) por las actividades antropogénicas del DM-ET.....	32
<b>Figura 11.</b> Porcentaje de mortalidad(%) y porcentaje de inhibición(% <i>D. magna</i> y <i>S. capricornutum</i> respectivamente.....	33
<b>Figura 12.</b> Sumatoria de especies arsenicales en pobladores de la cuenca hidrográfica El Carrizal (El Triunfo, El Carrizal y Melitón Albáñez).....	34
<b>Figura 13.</b> Promedio de las concentraciones divididas por el	

valor dado de calidad sedimentario de los elementos de acuerdo al TEC y ERL (percentil 10) (Long et al., 1995; MacDonald et al., 2000).....	42
<b>Figura 14.</b> Promedio de las concentraciones divididas por el valor dado de calidad sedimentaria de los elementos de acuerdo al PEC y ERM (percentil 50) (Long et al., 1995; MacDonald et al., 2000).....	43
<b>Figura 15.</b> Factores de enriquecimiento normalizados (FEN) normalizados con un elemento litogénico como el Al(%) (Wedepohl, 1995), zona sin influencia antropogénica.....	45
<b>Figura 16.</b> Factores de enriquecimiento normalizados (FEN) normalizados con un elemento litogénico como el Al(%) (Wedepohl, 1995), zona con influencia antropogénica (campo minero ER).....	45



## ÍNDICE DE TABLAS

	Página
<b>Tabla 1.</b> Validación de los métodos analíticos para la determinación de los Elementos Potencialmente Tóxicos (EPT).....	21
<b>Tabla 2.</b> Rangos de la fracción fina (<63 $\mu$ ) y arenas en sedimentos de la cuenca hidrográfica El Carrizal.....	26
<b>Tabla 3.</b> Concentraciones de EPT obtenidas para los distintos elementos determinados en sedimentos de la cuenca hidrográfica El Carrizal.....	30
<b>Tabla 4.</b> Valores promedio, desviación estándar y rango de los valores $\delta^{15}\text{N}$ en hojas de <i>Prosopis</i> spp. de la cuenca El Carrizal....	31
<b>Tabla 5.</b> Niveles urinarios de arsénico inorgánico ( $\text{As}_i$ ) y sus metabolitos: ácido monometilado de arsénico (MMA) y ácido dimetilado de arsénico (DMA).....	34
<b>Tabla 6.</b> Encuesta realizada a los habitantes de las 3 comunidades sobre su historia clínica (edad, sexo, antecedentes de Diabetes Mellitus (DM), antecedentes de hipertensión arterial (HAS), antecedentes de cáncer, tabaco, alcoholismo y consumo de agua).....	37
<b>Tabla 7.</b> Comparativa de la geoquímica (Cuenca El Carrizal) de este estudio contra estudios regionales, nacionales y mundiales.....	40
<b>Tabla 8.</b> $\text{EC}_{50}$ y $\text{LC}_{50}$ reportadas para distintos EPT empleando <i>D. magna</i> como indicador de toxicidad.....	51
<b>Tabla 9.</b> $\text{EC}_{50}$ reportadas para distintos EPT empleando <i>S. capricornutum</i> como indicador de toxicidad.....	52

## **Glosario**

**Bioensayo:** es un tipo de experimento, donde se involucra el uso de un animal o planta (*in vivo*) alguno tejido celular (*in vitro*) para determinar la actividad biológica de una sustancia, como hormonas, drogas y contaminantes. Generalmente se llevan a cabo para cuantificar los efectos de una sustancia en un organismo, y son desarrollados principalmente para el desarrollo de un nuevo fármaco y en monitoreo ambiental de contaminantes. Ambos son dos procedimientos en la cual la potencia o la naturaleza de la sustancia se estima al estudiar los efectos en el organismo. Se pueden utilizar para la determinación de la constitución de alguna mezcla que cause efectos dañinos a los organismos o al ambiente.

**Contaminación:** introducción de contaminantes al medio ambiente que causan un efecto adverso. La contaminación puede ser en forma de sustancias químicas o de energía (ruido, calor o luz). Los contaminantes, componentes de la contaminación, pueden ser sustancias/energías extrañas o que se presentan de manera natural.

**Cuenca de drenaje:** se entiende por cuenca hidrográfica o de drenaje aquel territorio drenado por un sistema natural de drenaje, esto significa que existe un escurrimiento de sus aguas al mar a través de un río. Está delimitada por la línea de cumbres, llamada línea divisoria de aguas.

**Ecotoxicología:** estudio del efecto de los químicos tóxicos a organismos biológicos, especialmente a nivel de una población, comunidad o ecosistema. Es un campo multidisciplinario que integra a la toxicología y a la ecología. La meta de esta ciencia es de prevenir los efectos de la contaminación para que la mejor acción de previsión o de remediación se pueda identificar.

**Isótopo:** Proviene de los vocablos griegos “*isos*” que significa igual y “*topos*” que significa lugar. Son variantes de un elemento particular en la que la cantidad de protones es la misma, mientras que la cantidad de neutrones es distinta. El número de protones dentro del núcleo es denominado número atómico y es equivalente al número de electrones. Al número de nucleones (protones + neutrones) es

denominado número de masa, y cada isotopo de un elemento dado tiene diferente número de masa.

**Jale minero:** también conocidos como colas (por su traducción del inglés tailings), relaves o terreros, generados a partir de la explotación de yacimientos minerales, con el fin de recuperar minerales metalíferos, tras la molienda de las rocas originales que los contenían y que al entrar en contacto con el agua facilitan la liberación de elementos potencialmente tóxicos. Como ejemplo general, un mineral típico puede contener 6% de Zn y 3% de Pb, que al ser concentrados pueden generar hasta 850 kg de residuos sólidos, los cuales pueden contener cerca de 1 kg de sustancia residuales por cada tonelada de mineral procesado. Al concentrado se le denomina cabeza y al residuo cola.

**Orina:** producto líquido secretado por los riñones a través del proceso de micción y excretado por la uretra. El metabolismo celular genera numerosos productos, ricos en nitrógeno, que requieren ser depurados de circulación sistémica. Estos productos son expulsados del cuerpo durante la micción, el principal método para excretar químicos solubles en agua del cuerpo.

**Sedimento:** proviene del vocablo en latín *sedimentum*, es la materia que al haber pertenecido a una suspensión, termina depositándose en el fondo de ríos, lagos y/o mares por acción de la gravedad. Hablando geológicamente, es el material que se puede acumular en la superficie terrestre y que pueden surgir a partir de la interacción entre la atmósfera, hidrósfera y biosfera. Algunos procesos naturales como la temperatura, vientos y precipitaciones se han vinculado con el desarrollo sedimentario.

## Resumen

Niveles elevados de Elementos Potencialmente Tóxicos (EPT) como As, Cd, Pb y Zn, se han determinado dentro y en las cercanías de minas metalíferas abandonadas, debido a la dispersión de los desechos mineros en suelos, situación encontrada en el Distrito Minero El Triunfo (DM-ET). La contaminación por EPT varía dependiendo de características geoquímicas y mineralización de jales mineros. Durante época de lluvias, la escorrentía esporádica de arroyos favorece la dispersión de EPT disueltos, permitiendo su acumulación. La toxicidad generada por los EPT en este ecosistema semiárido, se determinó mediante cuatro matrices: 1) Sedimento: mediante la determinación geoquímica, factores enriquecimiento normalizado (FEN) y criterios de toxicidad (PEC, TEC, ERL, y ERM); 2) Plantas: fraccionamiento isotópico del  $\delta^{15}\text{N}$  en mezquites (*Prosopis* spp.) por elevadas concentraciones de EPT; 3) microorganismos: bioensayos con *Daphnia magna* (zooplancton) y *Selenastrum capricornutum* (microalga) y 4) en el ser humano: se determinó de especies arsenicales en orina de pobladores de la cuenca hidrográfica El Carrizal. En esta cuenca se han reportado altas concentraciones de As, Ag, Cd, Cu, Hg, Pb Sb, y Zn. En cuanto al campo minero El Rosario, los FEN resultaron con severo enriquecimiento de EPT, y algunos de estos elementos están muy por arriba de los valores reportados de criterios de toxicidad. El  $\delta^{15}\text{N}$  en *Prosopis* spp. creciendo en jales y sedimentos contaminados, presentan un alto fraccionamiento isotópico respecto a mezquites creciendo en sitios prístinos, lo cual sugiere una inhibición en la fijación de  $\text{N}_2$  por las elevadas concentraciones de EPT. Los bioensayos con *D. magna* y *S. capricornutum* mostraron un alto porcentaje de mortalidad e inhibición de crecimiento, respectivamente, al exponer ambos bioindicadores en los sedimentos del DM-ET. Los resultados del contenido de As en orina, muestran que los pobladores de El Triunfo, El Carrizal y Melitón Albáñez están metilando arsénico. A partir de los resultados se determina que existe migración biogeoquímica de EPT a partir de los desechos mineros, hacia otras matrices del sistema.

Palabras clave: Metales pesados, arsénico, sedimento, minería, especies arsenicales, contaminación.

## Abstract

High levels of Potentially Toxic Elements (PTE) as As, Cd, Pb and Zn, had been determined within, and nearby abandoned mining zones. The dispersion of the mining wastes, situation occurs at the Mining District El Triunfo (DM-ET). The PTE pollution depends on the geochemical characteristics and mineralization of the mining tailings. During the rainy season, some PTE are found in dissolute form, making them more easily to be accumulated. The Toxicity produced by PTE in this semiarid ecosystem, was determined using four matrix: 1) Sediment: geochemistry of PTE, normalized enrichment factors (NEF) and applying toxicity criteria (PEC, TEC, ERL, ERM); 2) Plants: Nitrogen fractionation (variation on  $\delta^{15}\text{N}$ ), values in mesquite (*Prosopis* spp.) growing on tailings and polluted sediments with PTE; 3) Microorganisms: bioassays with *Daphnia magna* (zooplankton) and *Selenastrum capricornutum* (microalgae); and 4) the human being: arsenical species determination in urine of inhabitants of the basin El Carrizal. This basin shows high concentrations of As, Ag, Cd, Cu, Hg, Sb, Pb and Zn. Specifically for the mining camp El Rosario, FEN with high concentration of PTE had been determined, and some of them above the toxicity criteria values. The isotopic composition of N in *Prosopis* spp. growing in tailings and polluted sediments, shown enrichment on  $^{15}\text{N}$  regard the plants growing on a pristine environment, this suggests an inhibition in  $\text{N}_2$  fixation consequence of the high concentration for PTE. The bioassays, *D. magna* and *S. capricornutum* were exposed to the high mortality and inhibition percentage, respectively. The results of As content in human urine, shows the inhabitants of El Triunfo, El Carrizal and Melitón Albañez are producing methylated arsenic. The results show that the biogeochemical migration from the tailings is reflected in the matrix studied in this system.

Keywords: Heavy metals, arsenic, sediment, mining, arsenical species, contamination.

## 1. INTRODUCCIÓN

Los ciclos biogeoquímicos estudian los elementos y su interacción con otras sustancias y organismos mientras se mueven por la atmósfera, hidrosfera, biosfera y litosfera (Salomons y Forstner 1984; <http://www.who.edu/main/topic/biogeochemistry>). Estos estudios incluyen la exploración de procesos físicos, químicos, biológicos y geológicos y las interacciones que controlan su composición y los cambios del ambiente (Libes 2009; Chester y Jickells, 2012).

La influencia antropogénica como el caso de la minería en un sistema natural, altera la composición de los elementos, y algunos de ellos no pueden ser degradados y consiguen transformarse y ser estables con características persistentes acumulándose en suelos y sedimentos (Han et al., 2002; Han 2007; McComb et al., 2014). Esto puede afectar a las plantas, a los microorganismos, hasta llegar al humano por ingesta o respiración.

Las zonas costeras albergan ecosistemas de alta riqueza y productividad. Estos ecosistemas sensibles sirven como vertederos y en algunas ocasiones como depósito final para dragados, desechos, efluentes municipales e industriales y otro tipo de contaminantes. Las aguas costeras y su rica biodiversidad son un pilar para el sustento de la vida. Actualmente los ecosistemas costeros se encuentran amenazados y en algunos casos altamente modificados, con problemas de contaminación, sedimentación y erosión, intrusión de aguas marinas, mareas fuertes y otras actividades como la expansión de los asentamientos humanos (Manju y Sujatha 2012).

En Baja California Sur, la explotación intermitente de un yacimiento de oro localizado en las cuencas hidrográficas de San Juan de Los Planes y El Carrizal permitió investigar aspectos ecotoxicológicos generado por el enriquecimiento de elementos potencialmente tóxicos (EPT: As, Cd, Hg, Sb, Pb, Zn) presentes en altas concentraciones en desechos mineros, expuestos al intemperismo y a la migración biogeoquímica a lo largo de la cuenca hidrográfica de El Carrizal. Los análisis se realizaron en cuatro matrices: (1) En el sedimento se realizó la evaluación

geoquímica de elementos potencialmente tóxicos; (2) En el mezquite *Prosopis* spp. se determinaron isótopos estables de nitrógeno; (3) Mediante microorganismos expuestos a concentraciones naturales de EPT en el sedimento, se realizaron bioensayos para evaluar la mortalidad con *Daphnia magna* Straus, 1820 y la inhibición *Selenastrum capricornutum* Printz, 1914; y (4) En el humano, se hizo la cuantificación de especies arsenicales en orina de pobladores voluntarios. Esto es con la intención de contribuir al conocimiento del ciclo biogeoquímico de los EPT en un sistema semiárido. Las fases de cada una de las metas u objetivos de la tesis se muestran en el esquema de la Figura 1.

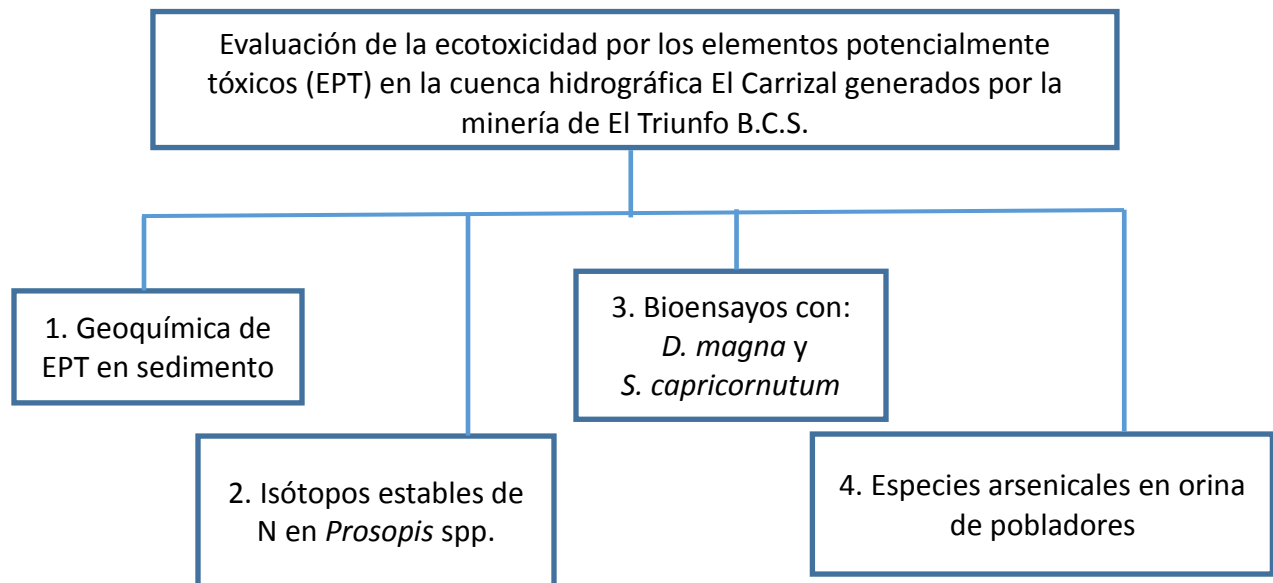


Figura 1. Esquema la investigación realizada, con las matrices estudiadas.

Actualmente diversos ecosistemas se encuentran amenazados por distintos tipos de actividades antropogénicas, dentro de las cuales podemos encontrar a la minería. Este tipo de actividad económica genera altas cantidades de desechos como son los jales mineros y desperdicios del mineral explotado, los cuales no son dispuestos de manera correcta, generando un impacto ambiental significativo. Debido a la extracción de metales y metaloides, es muy común encontrar en las inmediaciones

de las minas, sedimentos contaminados por arriba de los niveles permisibles (Marín-Guirao et al., 2008).

Una consecuencia de la minería, es la liberación de EPT al ambiente en cantidades tóxicas. Actualmente la minería artesanal, se lleva a cabo en países en desarrollo, donde no se emplean las normas de manera adecuada al momento de la generación y confinamiento de residuos, en comparación con países desarrollados. La sorción de los EPT depende de características físicas como el tamaño de grano de los sedimentos, siendo los de menor micraje un sumidero natural (Salomon y Forstner, 1984). Esto afecta directamente a microorganismos (Zhou et al., 2013), a plantas (Herrera-Arreola et al., 2007) y también al humano (Colín-Torres et al., 2014).

## **2. ANTECEDENTES**

### *2.1. Geoquímica de elementos potencial tóxicos en sedimento*

La contaminación por EPT en sedimentos, suelos y aguas es uno de los problemas más substanciales para la calidad ambiental y salud humana. Altas concentraciones de EPT son liberadas a los ecosistemas como resultado del lixiviado de rocas, deposición atmosférica, drenaje, escorrentías, desagüe urbano y desechos industriales (Chester y Jickells, 2012). Los sedimentos y aguas contaminados por EPT generados por la minería, migran por eventos naturales como lluvias y el viento, y se ha asociado con la oxidación de minerales con contenido de sulfuros, expuestos al ambiente. Como resultado de esta oxidación, disminuye el pH y se incrementan los EPT disueltos y aniones ( $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{CO}_3^{2-}$ ). Cuando el agua de las precipitaciones llega a los suelos, algunos EPT forman soluciones, mientras que otros permanecen adsorbidos y/o precipitados, y movidos con los componentes del suelo, además de ocurrir procesos fisicoquímicos como oxidación, disolución y desorción, estos procesos ocurren ocasionalmente en los jales sujetos al intemperismo. La contaminación con EPT varía dependiendo de las características geoquímicas y grado de mineralización de los jales (EPA/540/S-92/018; Chorover et al., 2007; Navarro et al., 2008; Gómez-Álvarez et al., 2011).



Algunos de los desechos generados por la minería incluyen jales, fragmentos de rocas, cenizas y escorias de fundición. Los jales mineros contienen grandes cantidades de minerales como: pirita ( $\text{FeS}_2$ ), arsenopirita ( $\text{FeAsS}$ ), galena ( $\text{PbS}$ ), calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ) y esfarelita ( $(\text{Fe}, \text{Zn})\text{S}$ ). En algunos lugares del mundo como Corea, el cierre y abandono de 219 minas puso de manifiesto que en 139 minas, los EPT (e.g., As, Cu, Pb y Cd) están por arriba que los criterios de contaminación (Lim et al., 2009). Por otra parte en Cabeza Rajao (España), un distrito minero de Pb-Zn-(Ag-Sn), genera grandes cantidades de residuos con lo que el drenaje superficial generado por lluvias fluye y contamina la zona protegida de Laguna Mar Menor (Navarro et al., 2009).

Borrego et al. (2004) describen el comportamiento de algunos EPT en un sistema estuarino en España, en el cual existe la presencia de drenaje fluvial ácido desde el río Tinto hasta el estuario, facilitando la liberación de los EPT de los sedimentos permitiéndoles migrar en forma disuelta y particulada hasta el Océano Atlántico, en donde el pH alcalino, favorece la precipitación de algunos elementos en el sedimento. Por otra parte Taylor y Hudson-Edwards (2008) describen la migración de EPT en un sistema árido en Australia, con influencia del río Leichhardt, en donde se presenta una acumulación de EPT en la zona minera de Mount Isa hacia el destino final en el lago Moondarra; adicionalmente existe la formación de piscinas remanentes, las cuales por evaporación concentran los metales poniendo en riesgo a la biota de la zona. Ambos estudios, aunque en climas diferentes, explican como ocurre la migración biogeoquímica de los EPT desde una fuente antropogénica (zona minera) hacia la desembocadura, haciendo evidente una dilución desde la fuente hacia el destino, y como diferentes procesos físicos pueden afectar el transporte, la movilidad y la distribución espacial de los EPT como el tamaño de grano, temperatura, pH, salinidad, evaporación entre otros.

Se ha reportado que el tamaño de grano juega un papel importante en cuanto a liberación de los EPT (Salomon y Forstner, 1984). De acuerdo a Taylor y Hudson-Edwards (2008), la fracción fina de los sedimentos del río Leichhardt ( $<180 \mu\text{m}$ ) acumulan mayor cantidad de EPT a comparación de la fracción total ( $<2 \text{mm}$ ).

Kalendar y Çiçek-Uçar (2013) encuentran que al aumentar el porcentaje de arcillas incrementa la concentración de EPT, mientras que al aumentar el contenido de granos de cuarzos la concentración de EPT disminuye en los sedimentos río Geli, Turquía. La fracción de grano fino superficial presente en los jales mineros, está expuesta al oxígeno, oxidándose los sulfuros minerales combinados con los EPT, con lo cual tienden a solubilizarse en contacto con el agua. Los EPT liberados por la oxidación, pueden readsorberse en la superficie de los hidróxidos de Fe que de igual forma pueden ser separados de la superficie de éstos por acción del agua (Lim et al., 2009). En un estudio realizado por Gómez-Álvarez et al. (2011), se reportan altas concentraciones de EPT en la cuenca San Pedro debido al drenaje ácido generado por el contacto de aguas termales con jales del distrito minero de Cananea, Sonora.

Una vez liberados los EPT al ambiente, existen procesos dinámicos como la filtración, que permite aumentar la reactividad de las formas solubles facilitando absorción y/o adsorción por distintos tipos de organismos y formando complejos con distintos componentes de suelos. La formación de coloides (para particular caso de la cuenca El Carrizal en temporada de lluvias, cuando el agua permanece estancada de pozos) facilita el transporte y la movilidad de los EPT, quedando disponibles para los microorganismos, y por medio de mecanismos metabólicos los hacen más biodisponibles, facilitando su incorporación a las cadenas tróficas. La toxicidad de los EPT, dependerá de varios factores como: a) especiación química del elemento; b) química ambiental (componentes del suelo y movilidad de las formas solubles) y c) susceptibilidad de los organismos expuestos, involucrando ciertas variables fisicoquímicas como el pH y potencial redox (Tu y Ma, 2003; Sparks, 2005).

La especiación de EPT a diferentes pH y la complejación son factores que afectan la toxicidad. Otro factor que considerar en la especiación es el carbono orgánico disuelto (COD), ya que forma complejos con los EPT, los cuales en este estado son mayormente biodisponibles (Yim et al., 2006).

Los sedimentos y suelos de un sistema natural con influencia minera, están sujetos al enriquecimiento por EPT donde pueden surgir sinergias y antagonismos con la biota adyacente. Por tanto es necesario conocer los contenidos y asociaciones de

estos elementos con los elementos litogénicos, así como también con los elementos que no están enriquecidos, con el tamaño de grano entre otros parámetros.

## 2.2. Isótopos estables de nitrógeno en *Prosopis* spp.

La tolerancia al estrés generado por EPT, involucra varios procesos fisiológicos que pueden variar de manera cualitativa y cuantitativamente. Es poco práctico medir cada proceso involucrado de manera individual (correlacionar las respuestas de estrés de plantas a las características del hábitat donde se encuentran), por lo que la solución es agrupar procesos que involucran varias variables, para esto el uso de los isótopos estables es recomendado. Los valores  $\delta^{15}\text{N}$ , muestran la variabilidad de las distintas fuentes de N y su fraccionamiento al momento de su incorporación, transporte y pérdida de N (Robinson et al., 1999).

La abundancia de isótopos de N, se puede ver como un registro natural que ocurre dentro de los organismos. Estos son útiles en la reconstrucción de procesos ecológicos o como trazadores de actividades ecológicas en donde se involucre el ciclo del N, afectando plantas, animales y la atmósfera. Los valores  $\delta^{15}\text{N}$  de suelos y plantas puede reflejar varios procesos enzimáticos y físicos donde se pueden discriminar entre el  $^{14}\text{N}$  y  $^{15}\text{N}$  (Aranibar et al., 2008).

Los valores isotópicos de N de plantas, pueden verse como valores que ayudarán a entender cómo se integra la información respecto a procesos abióticos y bióticos. La composición isotópica está en función de algunas variables ambientales ( $T^\circ$ , precipitación, latitud etc.) y de la disponibilidad de nutrientes. Los cambios en los valores  $\delta^{15}\text{N}$ , se pueden utilizar para la identificación de enriquecimiento a través de la incorporación de N (Jian-Ying et al., 2012).

En un estudio realizado por Sutter et al. (2002) se evalúan los efectos generados por los EPT en la abundancia de nitrógeno en el moho acuático *Fontinalis antipyretica*, encontrando que la abundancia de  $^{15}\text{N}$  en las fracciones no proteica (NPN) y proteica (PN) de las muestras expuestas fue significativamente menor que la del control. Se observó una disminución en la incorporación del  $^{15}\text{N}$  en ambas fracciones resultando

dependientes de la concentración del metal. Una concentración de 400  $\mu\text{M}$  de Cd mostró el efecto más negativo, comparado contra una concentración de 2.5  $\mu\text{M}$  Cd. La incorporación de  $^{15}\text{N}$  se vio mayormente afectada a concentraciones elevadas (17%) comparado contra las bajas concentraciones de Cd, en donde se vio un incorporación mayor (46-56%)

Grandes cantidades de EPT, pueden afectar de forma negativa los suelos con actividades biológicas. La contaminación generalmente disminuye la población microbiana, y perturba el balance ecológico (inhibición de la fijación de  $\text{N}_2$ ) y esto trae como resultado valores del  $\delta^{15}\text{N}$  mayores en plantas creciendo en suelos contaminados (Sheirdil et al. 2012; Zhou et al. 2013; Aranibar et al. 2014)

Las plantas desérticas se han adaptado y tolerado ambientes extremos (temperatura, altas concentraciones de sales y suelos empobrecidos en nutrientes) (Haque et al., 2009). En un estudio realizado por Buendía-González et al. (2010) se evalúa la capacidad germinativa y el crecimiento de *Prosopis laevigata* en diferentes concentraciones de Cd(II) y Cr(VI). El efecto deteriorante de los EPT en los germinados fue más pronunciado con Cd(II) que con Cr(VI). *P. laevigata* es un hiperacumulador potencial de Cd(II) y Cr(VI), que puede crecer en suelos contaminados con metales pesados.

Por tanto el objetivo de este apartado, es determinar la composición isotópica del N en *Prosopis* spp. creciendo en suelos contaminados del DM-ET. La cuantificación del  $\delta^{15}\text{N}$  es utilizada como una herramienta ambiental, permitiendo ver la capacidad tolerante de este arbusto ante altas concentraciones de EPT, así como ver la afectación en la asimilación del N en este arbusto. Sin embargo, es necesario realizar estudios en distintos tipos de matrices biológicas para tratar de entender el comportamiento de los sedimentos y sus toxicidades.

### 2.3. Estudios sobre bioensayos *Daphnia magna* y *Selenastrum capricornutum* en sedimentos con altas concentraciones de EPT

El uso de bioensayos dáfnidos y algas unicelulares se ha utilizado para evaluar la presencia de sustancias tóxicas en agua, sedimentos, suelos y desechos por

actividades antropogénicas (Lattuada et al., 2009; Ivanova y Groudeva, 2006). Sin embargo, la mayoría de los bioensayos utilizando estos organismos han incluido uno, dos, o pocos elementos potencialmente tóxicos en condiciones muy controladas en laboratorio.

### 2.3.1. *El efecto de los EPT de origen minero, en Daphnia magna*

El objetivo de las pruebas de toxicidad aguda es identificar la descarga de tóxicos que pudieran tener perjuicios al ambiente o a la salud. La prueba de toxicidad es un estimado de la concentración la cual es letal para el 50% de los organismos de prueba en periodo de tiempo determinado, y es expresado como LC<sub>50</sub>.

El concepto de dosis respuesta, o más común una relación dosis-respuesta, es fundamental y omnipresente en la toxicología. Este concepto asume que existe una relación causal entre la dosis de un tóxico y una respuesta medida. Una respuesta puede ser cualquier parámetro bioquímico o biológico medible que esta correlacionado con la exposición al tóxico. La relación concentración-respuesta está representado por una curva sigmoidea, sin embargo la forma particular de la curva concentración-respuesta puede diferir para cada toxico y par de respuesta. En general, las respuestas más severas ocurren a concentraciones elevadas de los tóxicos, y menos severas a bajas concentraciones. De igual manera un único toxico puede generar distintas y múltiples respuestas, cada una caracterizada por una relación dosis-respuesta.

*Daphnia magna* tiene una distribución a lo largo del hemisferio norte. Es un habitante de lagos y está restringida a aguas del norte y oeste de Norte América. Durante la mayoría del año, las poblaciones de *D. magna* están conformadas principalmente por hembras, lo machos son abundantes solamente en primavera y otoño cuando más del 56% de las crías pueden ser machos. Los machos se distinguen de las hembras por su tamaño menor, largas anténulas, postabdomen modificado y las primeras patas, las cuales están armadas con un gancho grueso.

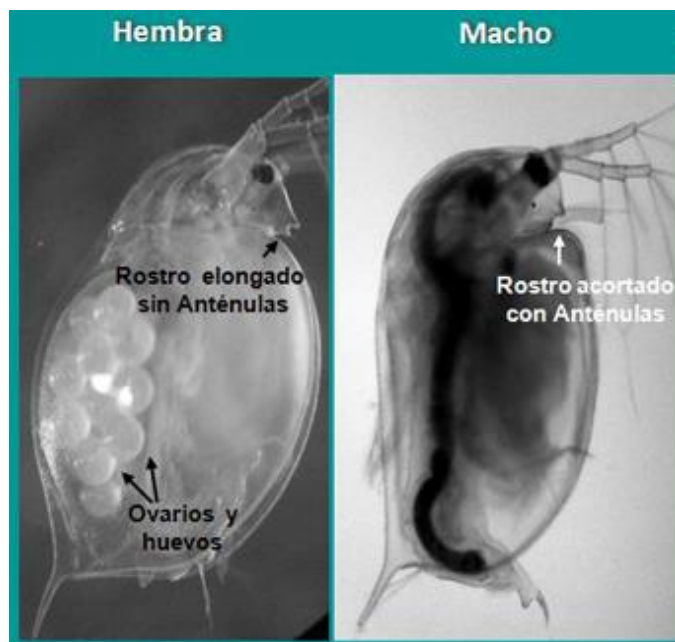


Figura 2. Comparativa morfológica entre hembra y macho de *Daphnia magna*.

Además, estudios con *D. magna* han reportado su alta sensibilidad a los cambios ambientales, evaluándose la resistencia a los elementos traza (Guan y Wang, 2004). Este organismo es de suma importancia ya que es un enlace entre los productores primarios y como alimento a distintas especies de peces. De acuerdo a distintos estudios que han evaluado combinaciones de distintos EPT, y algunos otros contaminantes, se ha demostrado que *D. magna* es un organismo confiable para monitorear y trazar los niveles de contaminación en cuerpos de agua y sedimentos.

### 2.3.2. *Selenastrum capricornutum* y el efecto de los EPT

Las algas son habitantes naturales de los cuerpos de agua y son un grupo de planta de suma importancia. A través de su actividad fotosintética ayudan a proveer el oxígeno necesario para la supervivencia de las especies animales encontradas en los ambientes acuáticos. Las algas contribuyen con la purificación de los ríos, lagos y estuarios, además de servir como base de las cadenas tróficas de los ambientes acuáticos (EPA-600/9-78-018, 1978).

*S. capricornutum* es una microalga verde unicelular con forma de media luna y con un intervalo de volumen de 40-60  $\mu\text{m}^3$ , encontrándose en sistemas acuáticos

epicontinentales eutróficos u oligotróficos. Esta microalga puede emplearse para estimar la fitotoxicidad de aguas dulces superficiales o subterráneas, aguas servidas y otro tipo de muestras líquidas, tales como lixiviados, aguas intersticiales de sedimentos o cualquier compuesto puro soluble en agua. Cuando las células son expuestas a muestras contaminadas, su reproducción se afecta alterando algunos parámetros como la tasa de crecimiento de la población expuesta. Este efecto de inhibición se puede cuantificar comparando un control con crecimiento normal libre de agentes contaminantes (Pica-Granados et al. 2004).



Figura 3. Fotografía de la microalga *Selenastrum capricornutum*.

Existen algunas respuestas fisiológicas que sirven como criterio para evaluar la toxicidad. Algunas microalgas como de *Selenastrum capricornutum*, se emplean para evaluar la fitotoxicidad generada por contaminantes, en este caso desechos mineros, que contienen EPT debido a su alta sensibilidad a bajas concentraciones. Estudios reportan que a través del uso de esta microalga, es posible identificar sitios impactados por el drenaje ácido, y que de ser posible, debería de estar incluida en estudios para la evaluación de impacto ambiental en zonas contaminadas (McLarnon-Riches et al., 1998; O'Farrell et al., 2002; Ivanova y Groudeva, 2006; Córdova et al., 2009).

Por lo tanto, existe una necesidad de evaluar la toxicidad de sedimentos contaminados empleando bioensayos con *D. magna* y *S. capricornutum* en este sistema. La suma de metales y metaloides en sedimentos influenciados por actividades antropogénicas, generan diferentes efectos a los organismos aquí

estudiados, pudiendo existir sinergismo con algunos elementos y/o antagonismo con otros (Lattuada et al., 2009; Antunes et al., 2007).

#### *2.4. Especies arsenicales en orina de pobladores de El Triunfo, El Carrizal y Melitón Albañez*

La extracción de oro trae consigo la liberación de grandes cantidades de As proveniente de minerales y de la generación de jales mineros. Este As es dispersado a los alrededores por procesos fluviales y eólicos, generando serios problemas a la salud (Bodénan et al., 2004).

La exposición al As inorgánico ( $As_i$ ) es un peligro para salud del humano. Actualmente este metaloide se ha clasificado como un elemento carcinogénico para los humanos de acuerdo a la EPA, Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económicos (OECD, por sus siglas en inglés) y Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades (ATSDR, por sus siglas en inglés). La ingestión de este elemento principalmente ocurre a través de aguas contaminadas (Mazumder 2008) por desechos procedentes de la industria, que pueden llegar a tener repercusiones en los distintos tipos de alimentos (Soleo et al., 2008), uso indiscriminado de plaguicidas (Watson et al., 2003) y por el mal confinamiento de desechos mineros (Lim et al., 2009).

La exposición crónica a  $As_i$  puede provocar distintos efectos adversos a la salud, incluyendo muchos tipos de lesiones cutáneas (hiperpigmentación y hiperqueratosis), enfermedades cardiovasculares, diabetes y cáncer (Smith et al., 1992; Valenzuela et al., 2005; Mazumder 2008; Del Razo et al., 2011). Las vías de entrada en el hombre es a través de la boca y las vías aéreas, siendo mejor absorbido mediante la primera vía (NRC, 1999). Después de haber sido ingerido, el As es absorbido por los enterocitos y posteriormente incorporado a circulación sistémica teniendo una vida media de 1-2h en sangre. Posteriormente ocurren procesos de biotransformación de la forma inorgánica de As, a través de procesos enzimáticos de reducción y oxidación para formar ácido monometilado de arsénico (MMA) y ácido dimetilado de arsénico (DMA), los cuales son excretados por medio de la orina, es por esto que la



orina es considerada como un biomarcador para evaluar la exposición ambiental y ocupacional al As; (ATSDR 2007; Heitland y Köstner 2009).

Cabe mencionar que durante los estadios (1) y (2) (Figura 4), la conversión enzimática a metabolitos intermediarios por acción de las enzimas arsenato reductasa (1) y arsenito metil transferasa (2) ocurre entre un 10-20% en cada uno; la acción enzimática en el paso 3 ocurre por medio de la glutathione S-transferasa omega 1; mientras que para el paso 4 es del 60-80% por acción de la arsenito metil transferasa (Hsueh et al., 2009).

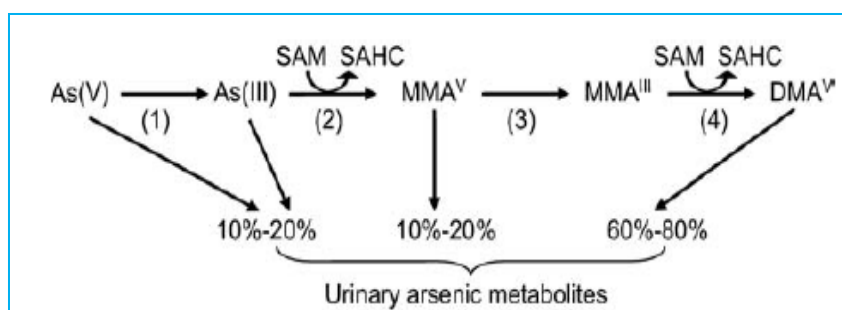


Figura 4. Biotransformación enzimática de As (Hsueh et al. 2009).

Para poder conocer el riesgo probable a la población que habita en las cercanías de la mina (El Triunfo, El Carrizal y Melitón Albañez), el objetivo de este apartado es determinar los niveles urinarios de As en residentes de 3 localidades cercanas al distrito minero el Triunfo. Con esto, se pretende dar información y de igual forma evaluar el riesgo generado a la salud por la exposición al As, así mismo sugerir acciones preventivas para reducir la exposición a este contaminante inorgánico.

### 3. JUSTIFICACIÓN E HIPÓTESIS

En la actualidad es de suma importancia conocer la situación actual del medio ambiente, además de conocer los procesos que están involucrados o que son dependientes de éste. Actualmente las actividades económicas relacionadas con la explotación de los recursos renovables y no renovables, de no ser llevadas a cabo de forma correcta, pueden generar un impacto ambiental importante y significativo, por lo que evaluar la calidad ambiental, nos permite llevar a cabo una explotación sostenible de los recursos naturales.

#### *HIPÓTESIS*

Si la disposición inadecuada de los desechos mineros del DM-ET tiene un impacto en la cuenca hidrográfica El Carrizal...

- 1) Los sedimentos tendrán valores que sobrepasen los criterios de toxicidad.
- 2) En los bioensayos utilizando *D. magna* y *S. capricornutum* habrá un mayor porcentaje de mortalidad e inhibición respectivamente;
- 3) Las plantas expuestas a las elevadas concentraciones de EPT presentarán un mayor fraccionamiento isotópico reflejado en los valores  $\delta^{15}\text{N}$ ;
- 4) Los pobladores de El Triunfo, El Carrizal y Melitón, tendrán elevadas la concentración de especies arsenicales por consumo de productos contaminados por As.

## 4. OBJETIVOS

### 4.1. Objetivo General

Evaluar la ecotoxicidad generada por sedimentos contaminados, debido a la dispersión de desechos mineros enriquecidos con EPT en el distrito minero El Triunfo (DM-ET) y su influencia en la cuenca hidrográfica El Carrizal.

### 4.2. Objetivos Particulares:

4.2.1. Evaluar la composición geoquímica de los sedimentos y las concentraciones de EPT de la cuenca hidrográfica El Carrizal.

4.2.2. Determinar la composición isotópica de N en *Prosopis* spp. expuestos al estrés generado por los EPT.

4.2.3. Determinar la toxicidad del sedimento mediante bioensayos con *Daphnia magna* y *Selenastrum capricornutum*.

4.2.4. Evaluar la concentración de especies arsenicales en orina de pobladores en las comunidades de El Triunfo, El Carrizal y Melitón Albáñez

## 5. ÁREA DE ESTUDIO

La cuenca hidrográfica El Carrizal presenta una extensión de ~1200 km<sup>2</sup>. Trabajos previos han encontrado altas concentraciones de EPT en jales mineros (Carrillo 1996; Volke-Sepúlveda et al., 2003), cenizas de las cámaras abandonadas (Marmolejo-Rodríguez et al., 2011; Romero-Guadarrama, 2011) y núcleos de sedimento en la desembocadura del arroyo (Sánchez-Martínez et al., 2013). En esta zona semi-árida, el arroyo Hondo-Las Gallinas-El Carrizal (HGC) solo recibe agua durante las lluvias esporádicas ocasionadas por huracanes generados a partir de depresiones tropicales en el área. Los tipos de rocas predominantes son ígneas intrusivas como el gabro, granodiorita y granito. El tipo de yacimiento encontrado en la cuenca se encuentra en venas epitermales que contienen minerales de sulfuro asociados con la Ag y el Au.

Dentro de la cuenca El Carrizal, se localiza el distrito minero El Triunfo (DM-ET) posee una extensión de ~200 km<sup>2</sup> (Marmolejo-Rodríguez et al., 2011) y se encuentra ubicado dentro de la beta de oro denominada Los Uvares (3g Au Ton<sup>-1</sup> mineral), donde podemos encontrar distintos tipos de minerales siendo los más abundantes la pirita y la calcopirita (Carrillo, 1997). Este DM-ET abarca 3 campos mineros: El Triunfo, San Antonio y El Rosario, los cuales se explotaron durante el siglo XVIII con la extracción de Ag y Au (Carrillo et al., 1996; Volke-Sepúlveda et al., 2003). Se ha estimado que existen aproximadamente 600 tons de jales conteniendo As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, los cuales fueron depositados en suelos y que actualmente están sometidos al intemperismo y erosión, sin ningún tipo de cuidado ambiental (Carrillo, 1996). Los EPT son transportados a través de la escorrentía generada por las lluvias o por el viento, provocando una dilución en el sistema, desde la fuente hacia el destino. Los jales abandonados y las cenizas de fundición son transportados por los arroyos encontrados en la cuenca hidrográfica El Carrizal (Figura 5), desembocando en el Océano Pacífico. De acuerdo a Sánchez-Martínez et al. (2013ab) existe concentración de Ag, As, Cd, Cu, Sb, Pb y Zn en los jales extremadamente enriquecida, y estos EPT se acumulan en la zona de descarga del arroyo (Hondo-

Las Gallinas- El Carrizal), en una cuenca evaporítica encontrada en la desembocadura del arroyo a aproximadamente 49 km de la zona contaminada.

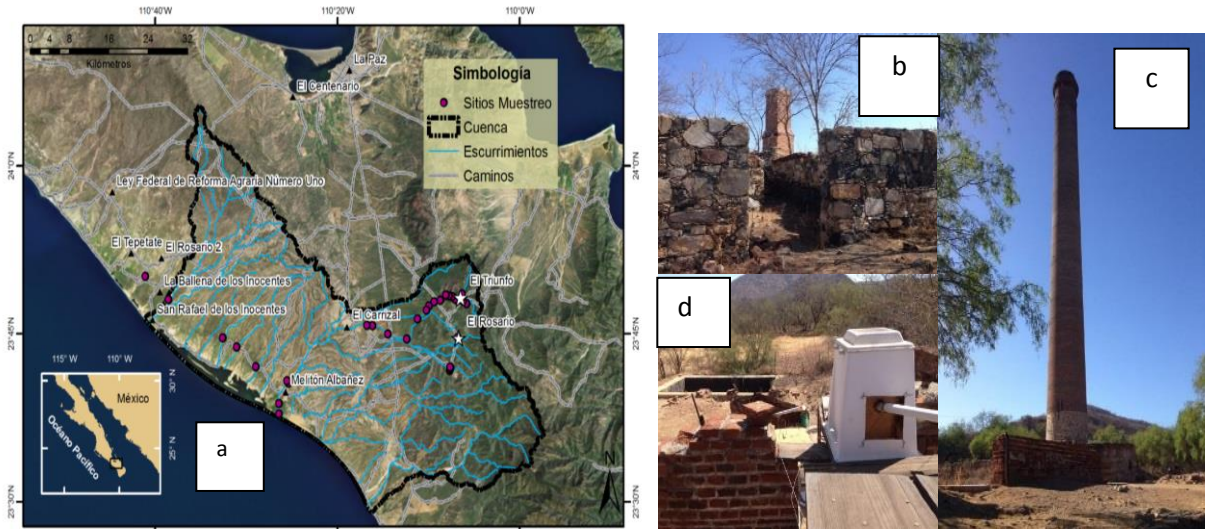


Figura 5. Área de estudio. Distrito minero El Triunfo, Campo minero El Rosario. a) Cuenca hidrográfica El Carrizal con los sitios de muestreo señalizados con círculos morados; (b) Campo minero El Rosario (ER); (c) Campo minero El Triunfo (ET); y (d) Situación actual de las prácticas de explotación en el DM-ET (campo minero ER).

En la zona de estudio, el yacimiento de oro posee una diversidad geológica, incluyendo rocas de tipo ígneas, metamórficas y sedimentarias del Mesozoico al reciente (Pérez-Briceño, 2009). El tipo de clima es semi-árido seco, templado ( $T$   $22^{\circ}\text{C}$ ), aunque el rango de temperatura es amplio ( $0$ - $45^{\circ}\text{C}$ ). Durante el verano se pueden presentar lluvias esporádicas en presencia de tormentas tropicales o de huracanes. La precipitación ( $400$  mm) en zonas de elevadas ( $>360$  msnm) es mayor en comparación a las de menor altitud ( $100$ - $200$  msnm) (Robles, 1995; Nava-Sánchez, 1992).

Los niveles de fondo reportados para los sedimentos en la zona es de  $7.8 \text{ mg As Kg}^{-1}$  (Marmolejo-Rodríguez et al., 2011; Posada-Ayala, 2011; Romero-Guadarrama, 2011), siendo valores naturalmente enriquecidos al menos 3 veces, por arriba del valor de la corteza continental (Wedepohl, 1985). En un estudio, en el que se

muestreo 80 pozos de agua (Niparajá-Guardianes del Agua, 2011), se realizó la determinación de As en agua, mostrando que los resultados están por arriba de la norma mexicana. Se observó que contenían As, 25% de éstos contenían de 1-10 ng As mL<sup>-1</sup>, 32% de 10-25 ng As mL<sup>-1</sup>, 20% de 29-98 ng As mL<sup>-1</sup>, 21% de 10-22 ng As mL<sup>-1</sup>, 33% de 30-292 ng As mL<sup>-1</sup> y 5% (dos muestras) de 510-2270 ng As mL<sup>-1</sup>, que representan el 60% de los pozos estando por arriba del límite establecido por la OMS (10 ng As mL<sup>-1</sup>) y el 38% arriba de la normatividad mexicana (25 ng As mL<sup>-1</sup>; NOM-127-SEMARNAT, 1994; modificación 2002).

## 6. MATERIAL Y MÉTODOS

En la cuenca hidrográfica El Carrizal se hicieron varios muestreos para cubrir los objetivos particulares: 6.1) Geoquímica de la cuenca hidrográfica El Carrizal; 6.2) Bioensayos con *D. magna* y *S. capricornutum*, 6.3) Determinación isotópica de N en *Prosopis* spp., y 6.4) Determinación de especies arsenicales en orina.

### *6.1. Muestreo y análisis de elementos potencialmente tóxicos EPT en los sedimentos de la cuenca hidrográfica El Carrizal.*

Se recolectaron 29 muestras de sedimentos a lo largo de la cuenca hidrográfica El Carrizal (8 muestras sin influencia antropogénica y 21 con influencia antropogénica de la actividad minera).

La técnica de tamizado se utilizó en este estudio para cuantificar la cantidad de arenas y la técnica por dispersión de láser para cuantificar la cantidad de limos arcillas utilizando un equipo Horiba LA-910 en el laboratorio IIO-UABC.

Para la recolección de las muestras se utilizaron frascos de polietileno lavados previamente con HNO<sub>3</sub> (15% v/v) y HCl (10% v/v). Para el análisis de tamaño de grano se utilizó una submuestra, la cual fue secada y medida en un analizador láser. Para la cuantificación de los elementos químicos, las muestras se secaron y se trituraron en mortero de ágata. A 0.25 g de sedimento se le realizó una digestión ácida, utilizando ácidos fuertes (HF, HCl, HNO<sub>3</sub> y HClO<sub>4</sub>), evaporados hasta sequedad, posteriormente los residuos fueron diluidos con HCl. Durante la secuencia

de ácidos utilizados en la digestión, primeramente se utilizó HF, seguido de una mezcla de HNO<sub>3</sub> y HClO<sub>4</sub> calentando utilizando un calentador controlado para seguir un programa de rampas de temperatura que permitirá que la muestra llegue a sequedad. Una vez secas las muestras, se reconstituyen con HCl y HNO<sub>3</sub>. La determinación de EPT se realizó mediante la técnica de plasma inductivamente acoplado a detector de masas (ICP-MS) utilizando un nebulizador con una cámara condensadora de doble paso para la introducción de la muestra. El equipo utilizado para la determinación analítica fue un Perkin Elmer Sciex ELAN 9000 ICP-MS. Muestras seleccionadas que sobrepasaban los límites máximos del ICP-MS, se les midió el As y Sb por activación neutrónica INAA. Todos los análisis de las determinaciones fueron enviadas a un laboratorio certificado (Actlabs, Ontario Canada). Además las muestras con contenidos mayores de Pb > 5000 mg Kg<sup>-1</sup> y Zn > 10 000 mg Kg<sup>-1</sup> fueron determinados por el método ICP-OES. Cabe mencionar que además de la validación que ofrece el laboratorio certificado, se utilizaron materiales de referencia certificados (MRC) para llevar el control del % de recuperación del valor medido en los MRC. Esto es debido a que en la actualidad, ningún resultado tiene sentido si no está debidamente validado. Las validaciones de los métodos fueron realizadas usando material certificado de referencia de sedimentos marinos (PACS-2, MESS-3; National Research Council of Canada Institute for National Measurement Standards) intercalados en el grupo de muestras. Los porcentajes de recuperación estuvieron cercanos al 100%, en la mayoría de los elementos obtenidos respecto al valor certificado. La validación de los métodos se puede ver en la tabla 1.

Tabla 1. Validación de los métodos analíticos para los Elementos Potencialmente Tóxicos (EPT).

<i>Elemento</i> (n=6)	<i>%</i> <i>Recuperación</i>	<i>Desviación</i> <i>estándar</i>	<i>Límite de</i> <i>detección</i>
Al (%)	94	0.11	0.01
Ag (mg kg <sup>-1</sup> )	105	14	0.05
As (mg kg <sup>-1</sup> )	115	4	0.1
Cd (mg kg <sup>-1</sup> )	99	3	0.1
Cu (mg kg <sup>-1</sup> )	112	5	0.2
Fe (%)	101	0.5	0.01
Hg (µg kg <sup>-1</sup> )	105	38	10
Mn (mg kg <sup>-1</sup> )	101	6	1
Ni (mg kg <sup>-1</sup> )	113	0.38	0.5
Pb (mg kg <sup>-1</sup> )	102	14	0.5
Sb (mg kg <sup>-1</sup> )	80	19	0.1
Zn (mg kg <sup>-1</sup> )	122	2	0.2

#### 6.1.2. Cálculo de los Factores de Enriquecimiento Normalizado (FEN)

Los contenidos de los EPT se normalizarán con Al y se calculará el Factor de Enriquecimiento Normalizado (FEN). Para el cálculo de los FEN, se utilizó la concentración del EPT y Al en la muestra dividido sobre la concentración del EPT y Al encontrados en la corteza continental superficial (Wedepohl, 1995).

$$FEN\ UCC = \frac{(EPT/Al)_{muestra}}{(EPT/Al)_{UCC}}$$

Dónde:

$(EPT/Al)_{muestra}$ : Se refiere a la concentración del EPT en la muestra dividido por la concentración de Al en la misma muestra



$(EPT/Al)_{UCC}$ : Concentración del EPT en la corteza continental superficial dividido por concentración de Al encontrado en la corteza superficial continental.

Además se verá la relación entre los elementos y para conocer la asociación se hará análisis multivariado.

Los valores representativos para los niveles de enriquecimiento se determinan al normalizar los valores con un elemento litogénico en los sistemas que están impactados por las actividades antropogénicas. Para esto, se utiliza una escala propuesta por Hakanson (1980), Sánchez-Martínez et al., 2013.

- FEN < 3: cero o enriquecimiento nulo
- FEN = 3: enriquecimiento moderado
- FEN = 10-25: enriquecimiento severo
- FEN = 25-50: Enriquecimiento muy severo
- FEN > 50: Enriquecimiento extremadamente severo

## 6.2 Muestreo y análisis de isótopos estables de nitrógeno

Se recolectaron muestras de follaje, flores y raíces de arbustos del género *Prosopis* spp. en base a las características establecidas por Roberts (1989). Las muestras fueron depositadas en bolsas de polietileno estériles y fueron transportadas al LEsMa-CICIMAR. Posteriormente, las muestras fueron enjuagadas con agua destilada y finalmente se secaron en horno durante 5 días. Una vez secas las muestras fueron molidas a polvo fino. La composición isotópica de N en hojas de *Prosopis* spp. fue medida por medio de un analizador elemental Costech instruments acoplado a un espectrómetro de masas de relaciones isotópicas Thermo Scientific Delta V Plus (EA-IRMS) utilizando el nitrógeno atmosférico como estándar.

Los cálculos del  $\delta^{15}N$  en muestras de hojas de *Prosopis* spp. se realizaron de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\delta = \text{‰} = (R_{\text{muestra}}/R_{\text{estándar}} - 1)1000$$

Dónde:

R: relación del isótopo pesado al ligero en la muestra y el estándar de composición conocida

Por ejemplo, un valor positivo significa que la muestra contiene más del isótopo pesado que el estándar; p.e. un  $\delta^{15}\text{N}$  de +30‰ significa que hay 30 partes-por-mil o 3% más de  $\delta^{15}\text{N}$  en la muestra en relación al estándar

### 6.3. Muestreo y análisis de bioensayos con *D. magna* y *S. capricornutum*

#### 6.3.1. Mortalidad de *D. magna*

La prueba de toxicidad para *D. magna* se realizó de acuerdo a lo señalado en EPA (1991) y a la norma oficial (NMX-AA-087, 1995), las muestras utilizadas para la elaboración de los bioensayos fueron las utilizadas en la tesis de maestría de Romero-Guadarrama (2011). Para cada muestra de sedimento se colocó  $1 \pm 0.1$  g en un matraz volumétrico de 50 ml. Posteriormente fue reconstituido con agua deionizada en una proporción 4:1 (agua: sedimento). Diez neonatos de *D. magna* se incorporaron a cada matraz, realizando el experimento por triplicado teniendo un control negativo (blanco) y un control positivo de referencia (dicromato de potasio). Las condiciones durante el experimento fueron a una temperatura de  $20 \pm 2^\circ\text{C}$ , con un fotoperiodo de 16h/8h luz obscuridad. La abundancia de oxígeno fue  $>7.8 \text{ mgL}^{-1}$ . Después de 1, 5, 19, 24 y 48 h de exposición al sedimento contaminado, se calculó el porcentaje de mortalidad a 48h en cada bioensayo para determinar la toxicidad del sedimento.

#### 6.3.2. Inhibición de *S. capricornutum*

Para los bioensayos con la microalga *S. capricornutum* se realizaron a partir de una extracción del sedimento con agua, con una dureza de  $160 \text{ mgL}^{-1}$ , en una proporción 1:1 (sedimento: agua) para obtener un elutriado de cada muestra (Kwam y Dutka, 1990). De igual forma se realizó un bioensayo de forma estática con la microalga para evaluar la toxicidad de los elutriados obtenidos de las muestras de sedimentos (USEPA, 1992). Los elutriados (10 mL) se emplearon en pruebas por quintuplicado. Para cada prueba, se inoculó la microalga ( $\sim 10,000$  células  $\text{mL}^{-1}$ ) manteniendo las condiciones durante el desarrollo de los bioensayos con intensidad luminosa

continua de 1000 lux y a una temperatura de  $22\pm 2^{\circ}\text{C}$ , a las 72 horas de haber iniciado el experimento a prueba, una alícuota de 0.1 mL se obtuvo para hacer el conteo del número de células, utilizando un hematocitometro con microscopio óptico para calcular el porcentaje de inhibición (%) de cada elutriado. Este parámetro se obtuvo utilizando la siguiente formula:

$$\% \text{ Inhibición} = 100 - \frac{\text{Promedio cel. en prueba}}{\text{Promedio cel. en control}} * 100$$

#### *6.4. Muestreo y análisis de especies arsenicales en orina de los pobladores*

Un estudio cruzado seleccionado se realizó en 90 habitantes la cuenca El Carrizal, en 3 poblados pequeños del sur de Baja California Sur (El Triunfo, El Carrizal y Melitón Albáñez).

##### *6.4.1. Sujetos a estudio. Habitantes de El Triunfo, El Carrizal y Melitón Albañez*

Este estudio se realizó en conjunto con el trabajo realizado por Colín-Torres et al. (2014) en donde la suma total de la población es de 280 habitantes (incluyendo los poblados de El Sargento, Juan Domínguez Cota, Los Planes y San Antonio) representando el 4.93% del total de la población habitando la zona. Las localidades de la cuenca El Carrizal fueron seleccionadas de acuerdo a estudios previos de agua, sedimento y desechos mineros en el área. Se entregaron consentimientos por escrito a los participantes del estudio, además de que se informó a las instituciones pertinentes involucradas con este tema, sobre el tratado del estudio. Las muestras de orina se obtuvieron durante Octubre del 2012.

##### *6.4.2. Obtención de orina de los pobladores de El Triunfo, El Carrizal y Melitón Albáñez*

Las muestras fueron obtenidas en parte en casa de los pobladores, y otra parte en el centro de salud de cada comunidad durante el día, en condiciones de ayuno. Se obtuvo la primera micción del día tomándola a medio chorro, manteniéndolas en frascos estériles en hielo, y posteriormente se transfiere la muestra en 3 tubos de 15 ml de polietileno y, congeladas y almacenadas a  $-20^{\circ}\text{C}$  en el laboratorio de Geología

Marina en CICIMAR-IPN. La concentración de As en la orina se expresa como ng As mL<sup>-1</sup>.

#### 6.4.3. *Análisis de especies arsenicales en orina de pobladores expuestos*

Una alícuota de cada muestra fue enviada (transportadas en hielo) al CINVESTAV-IPN. El As<sub>i</sub> y sus metabolitos (Ácido Monometil Arsénico (MMA) y Ácido Dimetil Arsénico (DMA)) para su evaluación. La determinación de especies arsenicales se realizó por espectroscopía de absorción atómica (AAS) acoplado a un generador de hidruros (HG) con criotrampa (CT) para el análisis de especiación del As en muestras de tipo biológicas (Hernández-Zavala et al., 2008). Esta metodología excluye a las formas no tóxicas, como las que se encuentran presentes en los mariscos. Se utilizó un estándar de referencia (SRM 2669) de la NIST para asegurar el control de calidad de las mediciones de las especies arsenicales en orina. El As total en orina (tAs) es reportado como la suma de las concentraciones de As<sub>i</sub>, MMA y DMA. El coeficiente de variación entre las muestras fue menor al 8% en base a los valores obtenidos del estándar.

#### 6.4.4. *Historia clínica de pobladores expuestos*

De acuerdo a Schuhmacher-Wolz et al. (2009) la información recabada en la encuesta realizada a los pobladores fue la siguiente: edad, género, nivel de estudios, historia clínica, consumo de agua, dieta, procedencia y tipo de consumo alimenticio. Se realizó un examen general de orina (EGO), para conocer la densidad y proteinuria, utilizando el método rápido usando bandas reactivas. Aunque estas tiras reactivas, contienen más parámetros a determinar, la densidad y la proteína en orina son recomendadas para detectar una posible proteinuria en los habitantes.

#### 6.4.5. *Estadística realizada a historia clínica de pobladores y resultados de concentraciones de especies arsenicales*

Para encontrar una relación con los niveles de As en orina, se utilizó un análisis estadístico general para conocer la suma de las especies arsenicales por separado (As<sub>i</sub>, MMA y DMA) y la suma de ellas ( $\sum \text{Esp} = \text{As}_i + \text{MMA} + \text{DMA}$ ) en cada población y la diferencia con el BEI (35 ng As mL<sup>-1</sup>).

## 7. RESULTADOS

### 7.1. Geoquímica de elementos en la cuenca hidrográfica El Carrizal

#### 7.1.1. Tamaño de grano del sedimento

La granulometría para sedimentos del campo minero El Rosario y de muestras puntuales de la cuenca El Carrizal indican que la zona con influencia antropogénica es de contenido heterogéneo (Tabla 2). La fracción fina (<63  $\mu\text{m}$ ) se encuentra en un rango de 0.56-77.5%, mientras que el tamaño de grano de la fracción gruesa (<2000 – >63  $\mu\text{m}$ ) tiene un en un rango de 22.90-99.51%. La heterogeneidad del tamaño de grano puede ser el efecto mecánico ocasionado por la molienda de las rocas durante la extracción del mineral de interés económico. La presencia de tamaños de partícula pequeños contribuye al sumidero de elevadas concentraciones de EPT. Para el caso de la zona limpia, se observa un comportamiento homogéneo. La fracción fina (<63  $\mu\text{m}$ ) para esta zona estuvo en un rango de 0.70-4.11%, mientras que la fracción gruesa se encontró en un rango de 95.91-99.28%.

Tabla 2. Rangos de la fracción fina (<63  $\mu\text{m}$ ) y fracción gruesa (<2000 – >63  $\mu\text{m}$ ) en sedimentos de la cuenca hidrográfica El Carrizal.

Porcentaje relativo (%)	Zona con influencia antropogénica (n=21)	Zona limpia (n=8)
Fracción fina (<63 $\mu\text{m}$ )	0.56-77.05	0.70-4.11
Fracción gruesa (<2000 – >63 $\mu\text{m}$ )	22.90-99.51	95.91-99.28

La distribución por intervalo de tamaño de grano de la muestra ER-12 (campo minero El Rosario), colectada en un jale con coloración amarilla y olor característico de azufre, es unimodal con tamaño de grano dominado por la fracción fina (limos y

arcillas, Fig. 6). Esta muestra presento concentraciones elevadas de algunos EPT (As, Cu, Hg, Pb, Sb y Zn) con respecto a los valores de la corteza terrestre.

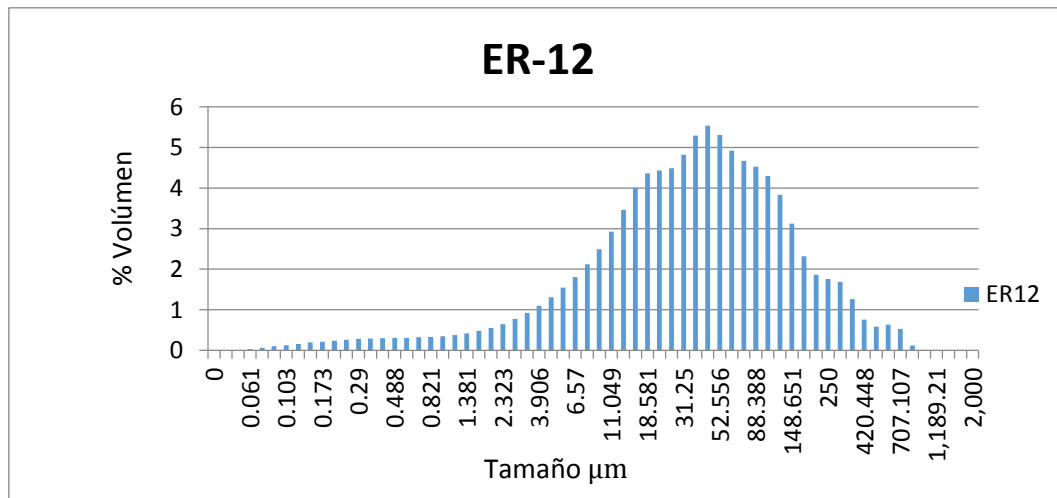


Figura 6. Granulometría muestra ER-12 de jale minero en el campo minero El Rosario

La distribución de tamaño de gran de la muestra ER-3 del campo minero El Rosario (Fig. 7) contrasta con la muestra ER-12. La muestra ER-3 tiene una distribución bimodal con predominancia de granos gruesos y un considerable contenido de arenas muy finas y limos. Esto nos puede sugerir una posible migración de la fuente hacia el destino, con lo que se evidencia una mezcla de sedimento natural de grano grueso, con material clástico derivado de la actividad antropogénica.

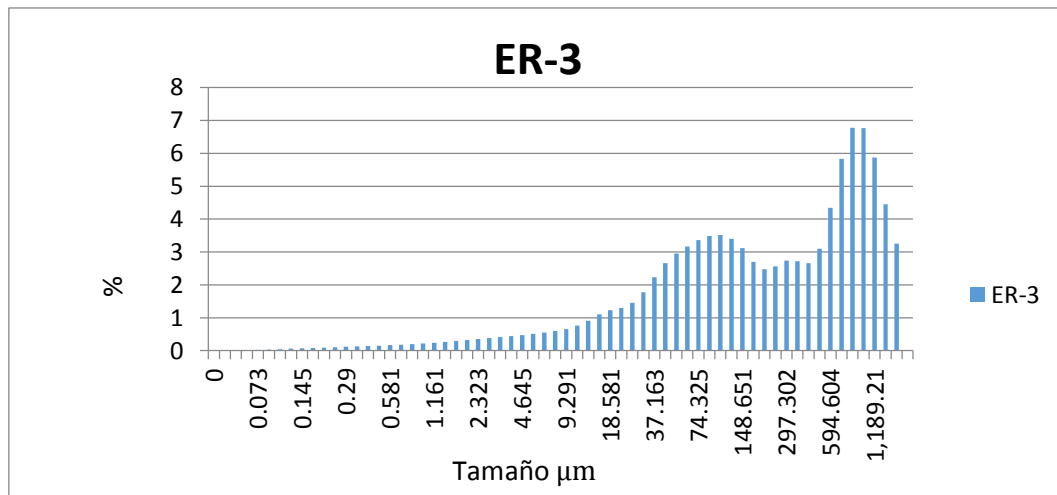


Figura 7. Granulometría muestra de jale mezclada con sedimento natural obtenida en el campo minero El Rosario

La muestra ER-24 tiene una distribución de tamaño de grano es unimodal con dominancia de arenas medias (Fig. 8). El bajo contenido de limos y arcillas, y el carácter homogéneo de esta muestra sugiere una baja acumulación de EPT.

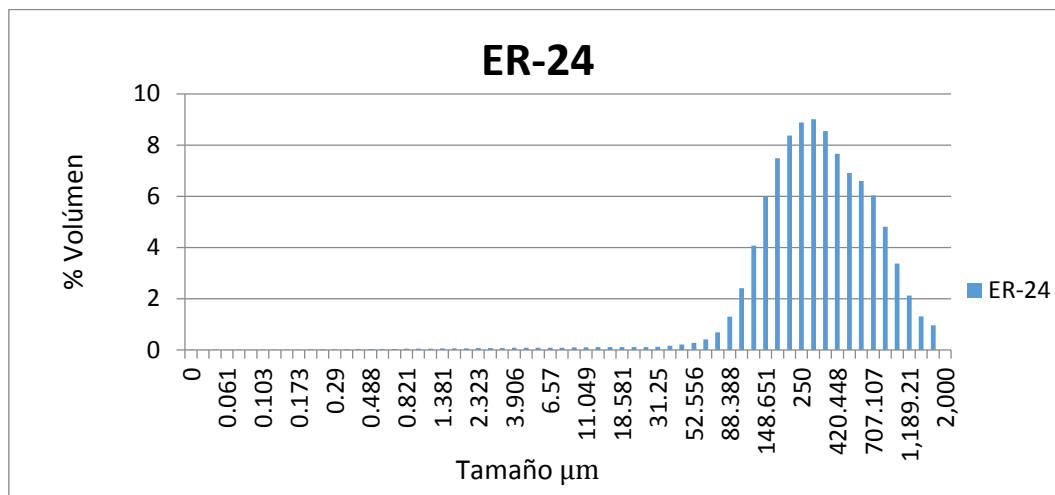


Figura 8. Granulometría muestra de arroyo sin influencia antropogénica de la cuenca hidrográfica El Carrizal.

### 7.1.2. Elementos potencialmente tóxicos en el sedimento

Las muestras en los jales de El Rosario presentan valores máximos de Ag ( $278 \text{ mg kg}^{-1}$ ), As ( $51300 \text{ mg kg}^{-1}$ ), Cd ( $282 \text{ mg kg}^{-1}$ ), Cu ( $1260 \text{ mg kg}^{-1}$ ), Hg ( $8980 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ ), Pb ( $28800 \text{ mg kg}^{-1}$ ), Sb ( $3000 \text{ mg kg}^{-1}$ ) y Zn ( $7240 \text{ mg kg}^{-1}$ ). Los valores mínimos, promedios, y desviación estándar y la comparación con los valores de la corteza terrestre se pueden ver en la Tabla 3. La magnitud de concentración en relación con la corteza terrestre (Wedepohl 1995; Tabla 3) que presentan los EPT en el campo minero El Rosario fue la siguiente:  $\text{As} > \text{Ag} > \text{Sb} > \text{Pb} > \text{Cd} > \text{Zn} > \text{Hg} > \text{Cu}$ . Es importante resaltar que a pesar de que las concentraciones en la corteza terrestre (Tabla 3) de Ag ( $0.055 \text{ mg kg}^{-1}$ ), Cd ( $0.102 \text{ mg kg}^{-1}$ ) y Hg ( $0.056 \text{ mg kg}^{-1}$ ) son menores que las demás, pueden generar toxicidad considerable a los organismos de la zona. La concentración de Ag en el campo minero El Rosario ( $53.9 \pm 80.0 \text{ mg kg}^{-1}$ ) a pesar de su explotación durante el siglo XVIII, sigue estando en elevadas concentraciones comparado a los valores de la corteza.

Para el caso de los elementos que en sedimento naturales sin alteración antropogénica o de yacimientos minerales son considerados como litogénicos (Al, Fe y Mn) se puede observar que las concentraciones están por debajo de las reportadas para la corteza terrestre ( $5.8 \pm 1.2\%$ ,  $2.0 \pm 0.77\%$  y  $372 \pm 148 \text{ mg kg}^{-1}$ , respectivamente). Sin embargo, en el área con influencia antropogénica (campo minero El Rosario) encontramos que hay valores que sobrepasan los valores de la corteza terrestre (Wedepohl 1995; Rudnick y Gao 2004) e incluso los valores de fondo reportados para el DM-ET (Marmolejo-Rodríguez et al, 2011; Sánchez-Martínez et al., 2013).

Los elementos litogénicos podemos ver que solamente Fe y Mn se encuentran por arriba de los valores de la corteza ( $8.1 \pm 4.5\%$ ;  $854 \pm 643 \text{ mg kg}^{-1}$  respectivamente), mientras que el Al aunque se mantiene por debajo de los valores reportados por Wedepohl (1995) debiéndose principalmente a los tipos de minerales que encontramos en la zona proporcionalmente, es el que tiene menor su desviación estándar con esto indica que es el más homogéneo de los elementos litogénicos estudiados.

Tabla 3. Concentraciones de EPT obtenidas para los distintos elementos determinados en sedimentos de la cuenca hidrográfica El Carrizal.

<b>Elemento</b>	<b>Todo el estudio (n=29)</b>	<b>Zona Contaminada (n=21)</b>	<b>Zona Limpia (n=8)</b>	<b>CCS Wedepohl (1995)</b>
<b>Al</b>	$5.9 \pm 2.0$	$6.0 \pm 2.3$	$5.8 \pm 1.2$	7.74
<b>(%)</b>	1.4-9.26	1.4-9.26	3.3-7.1	
<b>Ag</b>	$39.7 \pm 69.8$	$53.9 \pm 80.0$	$0.41 \pm 0.07$	0.055
<b>mg kg<sup>-1</sup></b>	0.18-278	0.18-278	0.3-0.5	
<b>As</b>	$6822 \pm 12315$	$9298 \pm 13614$	$13.0 \pm 5.4$	2.0



<b>mg kg<sup>-1</sup></b>	4.4-51300	12.8-51300	4.4-20.6	
<b>Cd</b>	21.7±55.62	29.4±63.6	0.68±0.64	0.102
<b>mg kg<sup>-1</sup></b>	0.1-282	0.1-282	0.1-1.9	
<b>Cu</b>	202±325	273±355	8.3±2.4	14.3
<b>mg kg<sup>-1</sup></b>	3.1-1260	3.1-1260	4.7-12.1	
<b>Fe</b>	6.5±4.7	8.1±4.5	2.0±0.77	3.08
<b>(%)</b>	0.89-17.1	0.89-17.1	0.98-3.1	
<b>Hg</b>	851±1884	1162±2130	17.5±13.9	56
<b>ng g<sup>-1</sup></b>	10-8980	10-8980	10-50	
<b>Mn</b>	726±593	854±643	372±148	527
<b>mg kg<sup>-1</sup></b>	132-2640	132-2640	206-663	
<b>Ni</b>	18±14	21.1±14.4	8.4±2.5	18.6
<b>mg kg<sup>-1</sup></b>	4.1-56.4	4.1-56.4	4.6-12.4	
<b>Pb</b>	5382±9377	7332±10319	19.2±16.3	17
<b>mg kg<sup>-1</sup></b>	7.6-28800	7.6-28800	12-59.4	
<b>Sb</b>	156±547	213±633	0.28±0.3	0.31
<b>mg kg<sup>-1</sup></b>	0.1-3000	0.1-3000	0.1-0.9	
<b>Zn</b>	1103±1967	1487±2182	45.3±22.6	52
<b>mg kg<sup>-1</sup></b>	23.3-7240	29-7240	23.3-89.8	

## 7.2. Isótopos estables de N en *Prosopis* spp. y EPT

Las hojas de *Prosopis* spp. tienen valor promedio  $\delta^{15}\text{N} = 4.81 \pm 3.04\text{‰}$  con mínimo de  $0.51\text{‰}$  y máximo de  $12.82\text{‰}$  (Tabla 4). El contenido de N en las hojas de *Prosopis* spp. tuvo valores mínimos de 1.91 y máximos de 4.58 (Tabla 4) con una menor variabilidad que en el  $\delta^{15}\text{N}$ . Los valores de  $\delta^{15}\text{N}$  en *Prosopis* spp. son comparados con las concentración total de los EPT (As, Cu, Cd, Hg, Pb, Sb y Zn; Fig. 10). Claramente se puede apreciar que existe un gradiente de la concentración total de los EPT (siendo más concentrado en la zona minera y decrece en su proximidad al Océano Pacífico) en el sistema. Los valores de  $\delta^{15}\text{N}$  más elevados ocurren en sitios con altas concentraciones de EPT. Una fotografía de *Prosopis* spp. creciendo en jales se muestra en la Fig. 9.

Tabla 4. Valores promedio, desviación estándar y rango de los valores  $\delta^{15}\text{N}$  en hojas de *Prosopis* spp de la cuenca El Carrizal.

(n=34)	N (%)	$\delta^{15}\text{N}$
Prom $\pm$ s	3.61 $\pm$ 0.62	4.81 $\pm$ 3.04
Min-Max	1.91-4.58	0.51-12.82



Figura 9. *Prosopis* spp. sobre un jale minero del Distrito Minero El Triunfo.

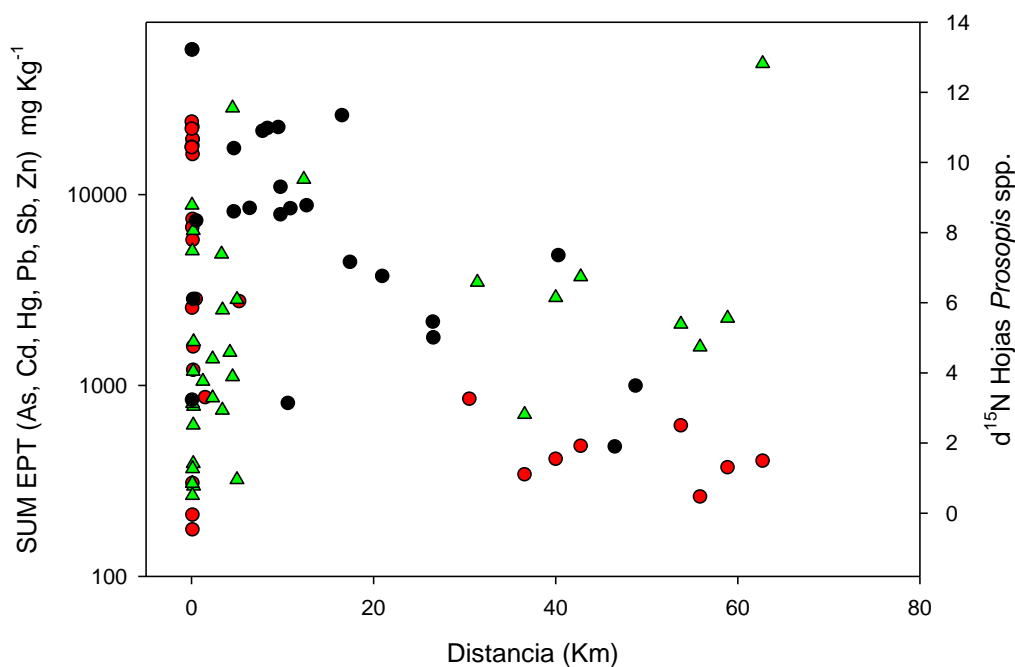


Figura 10. Valores del  $\delta^{15}\text{N}$  en *Prosopis* spp. creciendo en sedimentos contaminados (a lo largo de la cuenca) por las actividades antropogénicas del DM-ET; puntos negros corresponden a la sumatoria de EPT en el HGC (Romero-Guadarrama, 2011; Marmolejo-Rodríguez et al, 2011); los puntos rojos representan los valores de la sumatoria de EPT en el campo minero El Rosario y puntos dentro de la cuenca El Carrizal; los triángulos verdes corresponden a los valores  $\delta^{15}\text{N}$  de hojas de *Prosopis* spp.

### 7.3. Bioensayos con *Daphnia magna* y *Selenastrum capricornutum*

La mortalidad de la *D. magna* y la inhibición de la *S. capricornutum* se pueden ver en la Figura 11. La mortalidad de *D. magna* estuvo entre el 10-70%. A pesar de las altas concentraciones de EPT, en algunos casos, no se presentó una alta toxicidad para estos organismos. Para el caso de *S. capricornutum* (inhibición 5-94%) podemos ver que posee mayor sensibilidad en comparación al dáfido, esto a la respuesta ante las bajas concentraciones de EPT encontradas en ciertos puntos del Arroyo Hondo-Las Gallinas- El Carrizal. De acuerdo a los valores obtenidos de la suma de EPT, se presenta una dilución desde la fuente hacia el destino, donde es muy evidente la actividad antropogénica de la fuente. Aunque la mortalidad e inhibición de *D. magna*

y *S. capricornutum* fueron altas, esta dilución del efecto en la mortalidad e inhibición (respectivamente) de la fuente al destino no se vio reflejado en este sistema.

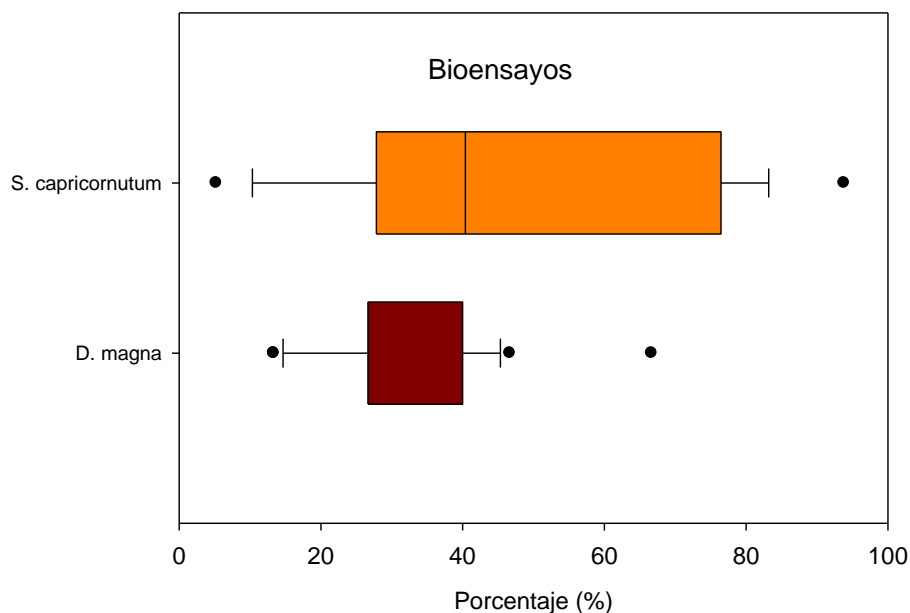


Figura 11. Porcentaje de inhibición de la microalga *S. capricornutum* y porcentaje de mortalidad de *D. magna*.

#### 7.4. Especies arsenicales en orina de los pobladores de la Cuenca Hidrográfica El Carrizal

La suma de especies arsenicales (Tabla 6.), da el valor total de As, en donde los valores arriba de 35 ng As mL<sup>-1</sup> se relacionan con los pobladores afectados (IBE= 35 ng As mL<sup>-1</sup>; ACGIH, 2010), siendo el 33% de los casos en estudio presentando alguna afección. De acuerdo a los datos (Figura 12.) las mayores concentraciones de la suma de arsenicales en orina de pobladores expuestos, se encontraron en la población El Carrizal (36.3 ng As mL<sup>-1</sup>) seguido de Melitón Albáñez (31.3 ng As mL<sup>-1</sup>) y finalmente El Triunfo (24.6 ng As mL<sup>-1</sup>). El porcentaje de pobladores afectados fue del 40%, 22.73% y 12.3%, respectivamente. Estas determinaciones son muy útiles, sin embargo el cálculo de los percentiles, permite conocer el 95% de la población que posee las mayores concentraciones. De acuerdo a los percentiles la variación en

la suma de arsenicales entre las localidades fue la siguiente: El Carrizal>> Melitón Albáñez>>El Triunfo.

Tabla 5. Niveles urinarios de  $As_i$  y sus metabolitos (MMA y DMA). Valores promedio  $\pm$  desviación estándar; (máximo-mínimo), ( $ng\ mL^{-1}$ ). Índice de Exposición Biológica (BEI) =35  $ng\ mL^{-1}$ . Límite permisible para la exposición ocupacional. Los números resaltados en negritas, indican que sobrepasan el valor del BEI.

Localidad	$As_i$ $ng\ mL^{-1}$	MMA $ng\ mL^{-1}$	DMA $ng\ mL^{-1}$	$\Sigma$ Esp. arsenicales $ng\ mL^{-1}$
<b>El Triunfo</b> <b>(n=23)</b>	$5.0 \pm 4.3$ (0.95 – 20.84)	$2.3 \pm 1.2$ (0.16 – 4.58)	$17.3 \pm 8.7$ (4.07 – 42.13)	$24.6 \pm 10.6$ (5.92 – <b>48.65</b> )
<b>El Carrizal</b> <b>(n=25)</b>	$4.4 \pm 2.7$ (0.01 – 9.46)	$3.8 \pm 3.0$ (0.12 – 11.9)	$23.1 \pm 17.2$ (1.08 – 72.55)	$31.3 \pm 21.9$ (1.32 – <b>89.07</b> )
<b>Melitón</b>	$5.0 \pm 4.2$	$3.7 \pm 6.0$	$27.7 \pm 32.7$	<b><math>36.3 \pm 40.4</math></b>
<b>Albáñez</b> <b>(n=42)</b>	(1.34 – 17.79)	(0.59 – 30.66)	(6.0 – 181.39)	(8.3 – <b>229.84</b> )

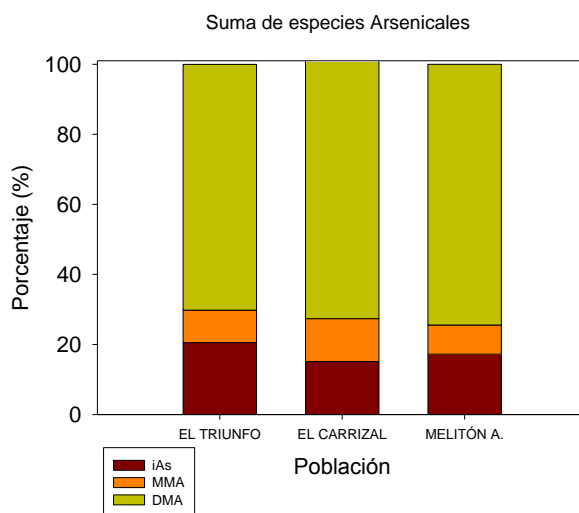


Figura 12. Suma de especies arsenicales en pobladores de la cuenca hidrográfica El Carrizal (El Triunfo, El Carrizal y Melitón Albáñez).

Los valores más elevados de  $As_i$ , considerando el percentil del 95%, los encontramos en El Carrizal>>El Triunfo>>Melitón Albáñez. De acuerdo a la Figura 9., se observa una alta presencia de  $As_i$  en la cuenca hidrográfica El Carrizal.

El máximo de MMA se encontró en El Carrizal ( $30.66 \text{ ng As mL}^{-1}$ ). Los valores promedio más elevados se encontraron en Melitón Albáñez y El Carrizal. El MMA es excretado en menor proporción en la orina, los resultados presentados en la Tabla 6. Representan menor concentración de MMA a comparación de los resultados de DMA. De acuerdo a los percentiles el orden de las concentraciones (mayor a menor) en los poblados fue la siguiente: El Carrizal>>Melitón Albáñez>>El Triunfo.

El valor máximo de contenido para DMA fue encontrado en El Carrizal con un máximo de  $181 \text{ ng As mL}^{-1}$ . El DMA es excretado en un mayor cantidad en la orina en comparación con el MMA y  $As_i$ . Para los percentiles de DMA (Fig. 9) el orden de afectación es El Carrizal>>Melitón Albáñez>>El Triunfo. De los porcentajes calculados en todas las localidades (Tabla 5, Figura 12.) el  $As_i$  se encuentra mayormente concentrado en los 3 poblados de la cuenca.

#### *7.4.1. Criterios de inclusión para estudio de especies arsenicales en habitantes expuestos*

De acuerdo a la Tabla 5. se muestra que la edad promedio de los participantes es de  $44 \pm 14$ , el rango de porcentaje de los participantes para mujeres es del 62-97% encontrando el valor más elevado en El Carrizal, mientras que para hombres es de 2.5-37.5% estando el valor máximo en El Triunfo.

Algunas de las enfermedades reportadas en los participantes fueron dislipidemia, hipertensión arterial, *Diabetes mellitus* tipo 1 y 2, epilepsia, hipertiroidismo, gastritis, cáncer de mama, obstrucción pulmonar crónica, litiasis renal, colitis, taquicardia, artritis y pérdida del oído. Con respecto a las enfermedades de los participantes en los que las especies arsenicales se encontraban por arriba de los  $35 \text{ ng As mL}^{-1}$ , se encontró que los pobladores de estas comunidades presentaban aproximadamente un 33% en El Carrizal, y 16% tanto en El Triunfo como en Melitón Albáñez.

Del informe de enfermedades que presentan los familiares de los participantes se encontró que la hipertensión arterial sistémica está presente entre un 35-77% de los familiares, siendo los valores más altos para El Triunfo. Para diabetes mellitus se encontró que está presente entre un 30-50% de los familiares. El cáncer estaba presente en los familiares de los participantes entre 17-20%, estando presentes distintos tipos como de cerebro, cuello, boca, garganta, esófago, estómago, colon, vejiga, renal, mama, útero, próstata, testículo, pulmón, piel, linfomas y leucemias.

El rango de porcentaje de participantes que fumaba fue del 0-13%, siendo el valor más alto en Melitón Albáñez, de igual manera en cuanto al alcohol se refiere el rango se encontraban entre 8-13%, siendo el valor más elevado Melitón Albáñez. (Tabla 6).

Los resultados para el consumo de agua fue que el consumo preferente de los pobladores por el agua purificada siendo el rango más elevado para Melitón (49-87%), seguido de El Carrizal (37.5%) y finalmente El Triunfo (33%) (Tabla 6.).

De acuerdo al tipo de agua que consumen los participantes en la cuenca El Carrizal, excluyendo aquellos que toman una mezcla de purificada/pozo, se encontró que la mayoría de los participantes toman agua purificada (66.66%), seguido del agua de pozo (28.73%), agua de la llave (4.59).

Los resultados obtenidos del EGO, muestran que en la cuenca hidrográfica El Carrizal la densidad de la orina fue de  $1.025 \pm 0.005$  y la depuración de proteínas fue negativa en los participantes del estudio.

Tabla 6. Encuesta realizada a los habitantes de las 3 comunidades sobre su historia clínica (edad, sexo, antecedente de *Diabetes Mellitus* (DM), antecedente de hipertensión arterial (HAS), antecedente de cáncer, tabaco, alcoholismo y consumo de agua).

<b>Variable</b>	<b>El Triunfo n = 23</b>	<b>El Carrizal n = 25</b>	<b>Melitón Albáñez n = 42</b>
<i>Edad (prom±s)</i>	48 ± 13	41 ± 12	44 ± 14
<i>rango</i>	22-78	20 - 70	21 – 68
<i>Sexo (%)</i>	F = 62.5 M = 37.5	F = 97.5 M = 2.5	F = 69.6 M = 30.4
<i>Antecedente de Diabetes (DM) (%)</i>	50	30	43
<i>Antecedente (HAS) Hipertensión (%)</i>	71	35	48
<i>Antecedente Cáncer (%)</i>	17	20	17
<i>Tabaco</i>	0	0	13
<i>Alcoholismo</i>	8	5	13
<i>Agua Purificada (%)</i>	67	55	87
<i>Agua Embotellada (%)</i>	0	0	0
<i>Agua de la llave (%)</i>	0	7.5	4
<i>Agua de pozo (%)</i>	33	37.5	9



## 8. DISCUSIÓN

### 8.1. Geoquímica de los EPT en los sedimentos y los criterios de la calidad del sedimento

#### 8.1.1. Comparación de los resultados obtenidos en este estudio con zonas regionales

La principal ruta de migración de los EPT es a través del arroyo principal de la cuenca (Hondo-El Carrizal-Las Gallinas), en donde se ha determinado que en los primeros 18 km del arroyo se presentaron las concentraciones más elevadas de EPT (Marmolejo-Rodríguez et al., 2011; Romero-Guadarrama, 2011). En la desembocadura de este mismo arroyo, las concentraciones elevadas de EPT (As, Cd, Cu, Pb, Sb y Zn) en núcleos de sedimento ocurrieron principalmente por procesos naturales (erosión, lluvias, viento, evaporación, clima) que favorecen la migración de los EPT y fisicoquímicos (pH, adsorción, absorción, precipitación) que permiten su acumulación en los sedimentos de la desembocadura del arroyo (Sánchez-Martínez et al., 2013a, b)

Las altas concentraciones de EPT (As, Hg, Pb y Zn) en jales mineros del DM-ET (Marmolejo-Rodríguez et al. 2011) y en una terraza aluvial del arroyo HGC (Sánchez-Martínez et al. 2013) están altamente correlacionados entre sí en base al análisis de componentes principales. Los EPT, Zn (0.894), As (0.890), Cu (0.888), Pb (0.886), Cd (0.885), Fe (0.85), limo y arcillas (0.84), Sb (0.81) y  $C_{org}$  (0.74) estuvieron bien agrupados e inversamente correlacionados con Al (-0.84). La dilución de EPT en el sistema desde la fuente (DM-ET) hacia el destino que es la boca del arroyo la cual presenta menor concentración de EPT (Fig. 7).

Los nuevos datos de los EPT en el campo minero El Rosario comparativamente son de la misma magnitud que los estudios previos (Tabla 7) en DM-ET (Marmolejo-Rodríguez et al., 2011; Martínez-Sánchez et al., 2013a) y el DM-San Antonio en la cuenca hidrográfica adyacente Los Planes (Posada-Ayala, 2011). Volke-Sepúlveda et al. (2003) reportaron concentraciones de EPT: As, Cd, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb y Zn ( $190.66 \text{ mg Kg}^{-1}$ ,  $87.3 \text{ mg Kg}^{-1}$ ,  $370 \text{ mg Kg}^{-1}$ ,  $900 \text{ mg Kg}^{-1}$ ,  $190.66 \text{ mg Kg}^{-1}$ ,  $289.83 \text{ mg Kg}^{-1}$ ,  $86.56 \text{ mg Kg}^{-1}$  y  $384.16 \text{ mg Kg}^{-1}$ ) para la zona minera de San Antonio

menores a los valores obtenidos en este estudio y la cuenca hidrográfica de Los Planes (Posada-Ayala 2011). Aunque existen diferencias entre las concentraciones de EPT en los distritos mineros de El Triunfo, El Rosario y San Antonio, la concentración promedio de algunos EPT es mayor a la concentración de As y Zn, 8 y 83.6 mg Kg<sup>-1</sup> respectivamente de los distritos mineros de Chihuahua (Puga et al. 2006).

En Corea, Lim et al (2008) reportaron valores elevados en la mina abandonada de Songcheon para As, Cu, Pb y Zn (143, 813 mg Kg<sup>-1</sup>, 759 mg Kg<sup>-1</sup>, 50,803 mg Kg<sup>-1</sup> y 7,541 mg Kg<sup>-1</sup> respectivamente) encontrándose por arriba de los valores encontrados en este estudio. En España, en la zona de Cabeza de Rajao, Navarro et al. (2008) encuentran valores elevados para Mn, Pb y Zn, 1508 mg Kg<sup>-1</sup>, 8,000 mg Kg<sup>-1</sup>, 12,500 mg Kg<sup>-1</sup> en comparativa a este estudio.

Tabla 7. Comparativa de este estudio contra estudios regionales, nacionales y mundiales.

	<b>As</b> mg kg <sup>-1</sup>	<b>Cd</b> mg kg <sup>-1</sup>	<b>Cu</b> mg kg <sup>-1</sup>	<b>Hg</b> mg Kg <sup>-1</sup>	<b>Mn</b> mg kg <sup>-1</sup>	<b>Ni</b> mg kg <sup>-1</sup>	<b>Pb</b> mg kg <sup>-1</sup>	<b>Sb</b> mg kg <sup>-1</sup>	<b>Zn</b> mg kg <sup>-1</sup>
<b>Cuenca hidrográfica El Carrizal</b>	6822±12315 4.4-51300	21.7±55.6 0.1-282	202±325 3.1-1260	851±1884 10-8980	726±593 132-2640	18±14 4.1-56.4	5382±9377 7.6-28800	156±547 0.1-3000	1103±1967 23.3-7240
<b>Jales El Rosario (este estudio)</b>	9298±13614 12.8-51300	29.4±63.6 0.1-282	273±355 3.1-1260	1162±2130 10-8980	854±643 132-2640	21.1±14.4 4.1-56.4	7332±10319 7.6-28800	213±633 0.1-3000	1487±2182 29-7240
<b>Zona sin influencia antropogénica (este estudio)</b>	13.0±5.4 4.4-20.6	0.68±0.64 0.1-1.9	8.3±2.4 4.7-12.1	17.5±13.9 10-50	372±148 206-663	8.4±2.5 4.6-12.4	19.2±16.3 12-59.4	0.28±0.3 0.1-0.9	45.3±22.6 23.3-89.8
<b>UCC<sup>1</sup></b>	2	0.102	14	0.056	527	19	17	0.31	52
<b>UCC<sup>2</sup></b>	4.8	0.09	28	0.05	N/R	47	17	0.4	67
<b>Jales ET<sup>3</sup></b>	8,890	N/R	N/R	336	1390	N/R	92,700	N/R	49,600
<b>Jales ET<sup>4</sup></b>	2,898±3481	67.6 ± 3.2	511± 603	N/R	N/R	N/R	27,079± 33,900	4,415± 7,005	12,248± 17,000
<b>Núcleos Arroyo HGC<sup>4</sup></b>	108 ± 46	4 ± 1.2	41 ± 10	N/R	N/R	N/R	402 ± 135	16 ± 13	278 ± 63
<b>Sedimentos La Noria<sup>4</sup></b>	5.48 ± 1.7	0.03 ± 0.0	14.6± 0.6	N/R	N/R	N/R	11.4 ± 1.0	0.6 ± 0.48	68.7 ± 5.2
<b>Jales ET<sup>5</sup></b>	190.66	87.3	370	N/R	900	190.66	289.83	86.56	384.16
<b>Jales Sta. Rosalía, BCS<sup>5</sup></b>	N/R	60.54	3,3547.88	NR	40,808.5	293.22	659.44	N/R	4,950.88
<b>Suelos Chihuahua</b>	8	N/R	N/R	N/R	N/R	N/R	N/R	N/R	83.6

<b>Mexico<sup>6</sup></b>									
<b>Suelos Corea<sup>7</sup></b>	143,813	20	749	1.010	N/R	N/R	50,803	N/R	7,541
<b>Suelos España<sup>8</sup></b>	315	41	332	N/R	1508	NR	8,000	N/R	12,500
<b>Suelos China<sup>9</sup></b>	N/R	N/R	N/R	101,734.3± 60, 220.7	N/R	N/R	N/R	N/R	N/R
<b>Francia Suelos<sup>10</sup></b>	N/R	1.8	68	N/R	N/R	N/R	142	N/R	1,233

\*1: Wedephol, 1995; <sup>2</sup>: Rudnick y Gao, 2004; 3: Marmolejo-Rodríguez et al., 2011; 4: Sánchez-Martínez et al., 2013; 5: Volke-Spúlveda et al., 2003; 6: Puga et al., 2006; 7: Lim et al., 2008; 8: Navarro et al., 2008; 9: Meng et al., 2014; 10: Quenea et al., 2014.

La materia orgánica del suelo tiene una alta capacidad de sorción de los metales, modificando la movilidad de estos de acuerdo al tamaño de partícula al que estén asociados. Quenea et al. (2009) encontraron altas concentraciones de Cd, Cu, Pb y Zn (18, 68, 142 y 1233 mg Kg<sup>-1</sup>, respectivamente) en suelos con alto contenido de materia orgánica. Por otra parte en suelos empleados para el cultivo de arroz en la provincia de Guizhou, China se reportan elevadas concentraciones de Hg con el valor máximo de 101 734± 60 220 mg Kg<sup>-1</sup>, esta región de cultivo es afectada por la minería de Hg y Au.

#### *8.1.2. Resultados comparados con los criterios de toxicidad TEC, ERL, PEC y ERM*

Las concentraciones de EPT de este estudio se compararon con las que se encuentran en las tablas de los criterios de calidad para medir la toxicidad del sedimento (Long et al.1995; Macdonald et al. 2000). Los sedimentos de la cuenca El Carrizal sobrepasan los valores del percentil 10, efecto de rango bajo (por sus siglas, effect range low; ERL) y concentración efecto umbral (por sus siglas en inglés, threshold effect concentration; TEC) (Fig. 13). Esto quiere decir que al menos 10% de la población expuesta a las altas concentraciones de EPT, presentará algún efecto biológico adverso. Esto nos refleja que aunque los valores de ERL y TEC son bajos, se encuentran sobrepasados de manera significativa por las altas concentraciones de EPT.

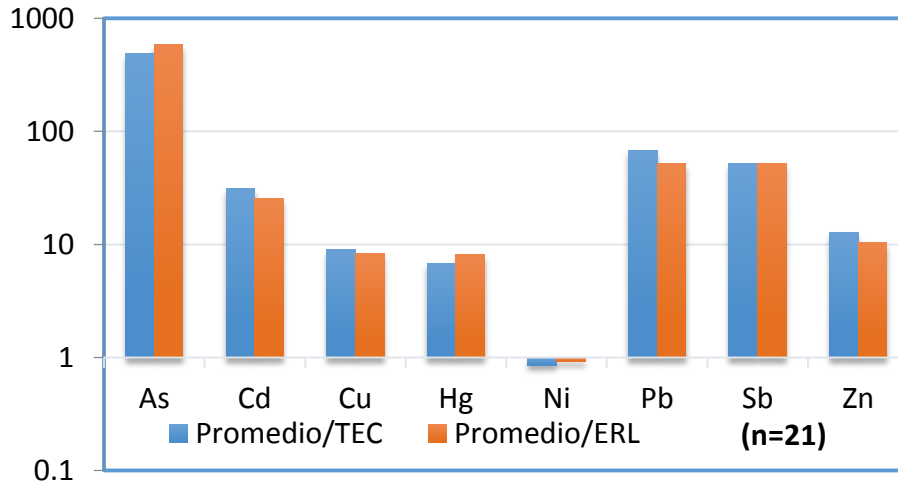


Figura 13. Promedio de las concentraciones divididas por el valor dado de calidad sedimentario de los elementos de acuerdo al TEC y ERL (percentil 10) (Long et al., 1995; MacDonald et al., 2000).

El efecto de rango medio (por sus siglas en inglés, efecto range medium; ERM) y la concentración de efecto probable (probably effect concentration; PEC) para las concentraciones de EPT es mostrado en la Fig. 14. Este valor nos indica que el 50% de la población expuesta a las altas concentraciones de EPT (habitando dentro de las zonas con influencia antropogénica) pudieran presentar efecto biológico adverso. Lo que demuestra la posible toxicidad que actualmente están generando los EPT en organismos. No existe ningún reporte previo, en la cuenca hidrográfica El Carrizal, donde se evalúe la toxicidad generada por las altas concentraciones de EPT en sedimentos.

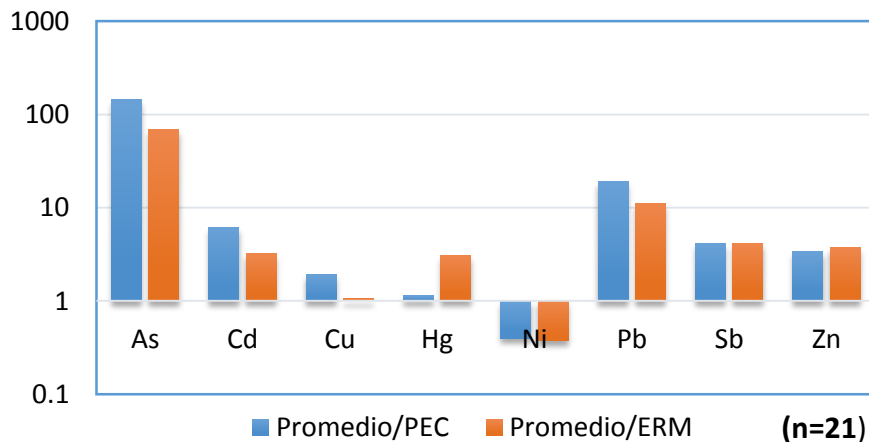


Figura 14. Promedio de las concentraciones divididas por el valor dado de calidad sedimentaria de los elementos de acuerdo al PEC y ERM (percentil 50) (Long et al., 1995; MacDonald et al., 2000).

En un estudio realizado por Kalender y Çiçek-Uçar (2013) se hace la comparativa de las guías de calidad sedimentaria (ERL, PEC y TEC) con los valores de la mediana de algunos EPT en los sedimentos del río Geli en Turquía, donde se observa que el valor de la mediana en sedimentos de la terraza del río Geli, se encuentran elevados: As (37.95; >ERL,>PEC, >TEC), Cu (85.15; >ERL,>PEC, >TEC), Pb (46.68; >ERL,>PEC), Ni (20.55; >PEC), Zn (153; >ERL,>PEC); por otra parte, se encuentra además que en los bancos de arena algunos elementos sobrepasan también los criterio de calidad: As (10.55; >TEC), Cu (85.12; >ERL, >PEC) y Zn (153; >ERL,>PEC). De acuerdo a los resultados obtenidos por Siddique et al. (2009) en la zona costera de Karachi, Paquistán, encontraron que el 70% de las muestras y sus EPT (Cd, Cr, Cu, Pb y Zn) se encuentran por debajo del valor de ERL, con la excepción del Ni, con un 23% de las muestras por debajo de los valores de ERL. De este estudio, los niveles para el 16-22% de las muestras estuvieron en los rangos donde los efectos biológicos adversos ocasionales se esperan para Cd, Cr, Cu, Pb y Zn. El 72% de las muestras de Ni, 8% de las muestras de Cd, 6% de las muestras de Cr y Ni, y el 1% de las muestras para Cu se encontraban en los rangos donde los efectos biológicos adversos frecuentes ocurren. Los valores de las concentraciones de EPT encontradas en los sedimentos contaminados del DM-ET-ER están muy por arriba de lo establecido en las guías de calidad sedimentaria, estando en algunos casos hasta 100 veces arriba del valor establecido, reflejando así en nivel de contaminación en la zona. El comportamiento de los índices de calidad sedimentaria en sedimentos superficiales de El Rosario fueron los siguientes: As (PEC>ERM>ERL>TEC); Cd (PEC>ERM>TEC>ERL); Cu (PEC>ERM>TEC>ERL); Hg (ERM>PEC>ERL>TEC); Ni (PEC>ERM>TEC>ERL); Pb (PEC>ERM>TEC>ERL); Sb (PEC=ERM; TEC=ERL); Zn (ERM>PEC>TEC>ERL). Lo que indica que esta zona de El Rosario, los sedimentos expuestos afectan la biota según los criterios de MacDonald et al. (2000) y Long et al. (1995).

### 8.1.3. Factores de enriquecimiento normalizado (FEN)

Los valores de los FEN no están enriquecidos en la zona sin influencia minera, solamente As y Cd presentan poco enriquecimiento (Fig. 15). El yacimiento minero tiene minerales como la arsenopirita y pirita, el intemperismo y la erosión del yacimiento justificaría la concentración de As. En la zona del campo minero el Rosario, la mayoría de los FEN calculados para los EPT se encuentra enriquecidos, salvo Ni (Fig. 16). El As, Cd, Hg, Pb, Sb y Zn sobrepasan los límites establecidos en la EPA/540/S-92/018 y en la NOM-147-SEMARNAT, 2004 para suelos de uso industrial. Estos enriquecimientos antropogénicos por EPT comprometen la calidad de suelos y los sedimentos haciéndolos tóxicos para los organismos en las inmediaciones del campo minero de El Rosario.

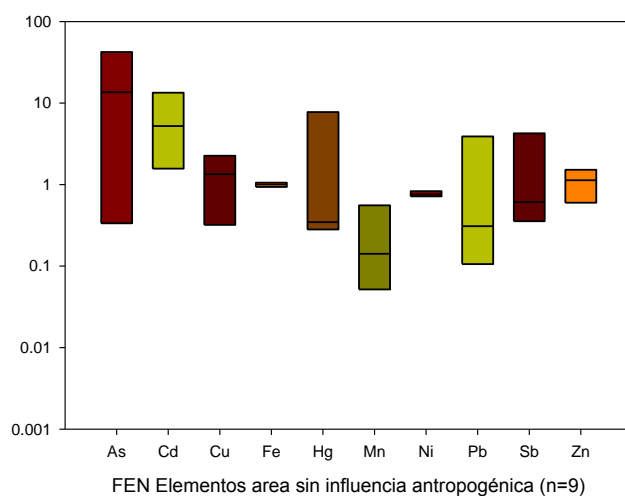


Figura 15. Factores de enriquecimiento normalizados (FEN) con un elemento litogénico como el Al (%) (Wedephol, 1995) zona sin influencia antropogénica en la



### cuenca hidrográfica de El Carrizal.

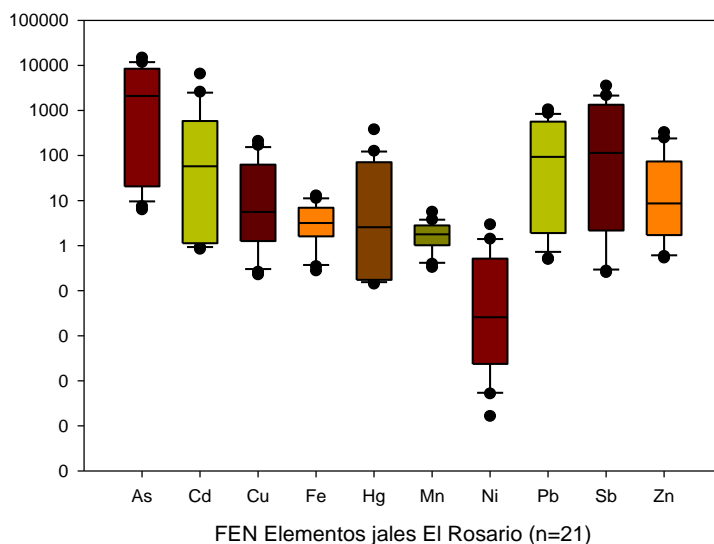


Figura 16. Factores de enriquecimiento normalizados (FEN) con un elemento litogénico como el Al (%) (Wedephol, 1995), zona con influencia antropogénica en el campo minero El Rosario.

Los FEN calculados para la zona sin influencia antropogénica en la cuenca hidrográfica El Carrizal y el campo minero El Rosario se aprecia en las Figura 15 y Figura 16, respectivamente. Los FEN calculados para la zona sin influencia antropogénica estuvieron desde enriquecimiento nulo ( $< 3$ ) a enriquecimiento severo (10-25) donde: a) Mn, Fe, Zn, Sb, Cu y Ni tuvieron un enriquecimiento nulo ( $< 3$ ); b) Cd y Pb presentaron un enriquecimiento moderado y c) As presentó un enriquecimiento severo (10-25). Por otra parte los FEN calculados para el campo minero El Rosario estuvieron desde enriquecimiento nulo a enriquecimiento extremadamente severo donde: a) Mn y Ni presentaron enriquecimiento nulo ( $< 3$ ); b) Fe tuvo un enriquecimiento moderado (3-10); c) Hg y Cu presentaron un enriquecimiento muy severo (25-50) y d) Cd, As, Pb, Sb y Zn tuvieron un enriquecimiento extremadamente severo.

Los rangos de los FEN en el DM-ET para As, Cd, Cu, Pb, Sb, y Zn, en el overbank del DM-ET (56-6678; 382-9464; 90-442; 189-31,884; 807-124,246 y 504-2654

respectivamente), en un pozo de visita del DM-ET (28-121; 47-180; 1.6-10; 23-420; 14-59 y 5.7-58 respectivamente) y en 2 núcleos (C1 y C2) (C1; 8.8-24.8; 17.2-50; 1.7-3.3; 14.3-44.8; 8.5-67 y 2.4-4.5) (C2, As, Cd, Pb y Sb; 1.3-27; 1.5-48; 0.9-32; 0.72-43)(Sánchez-Martínez et al. 2013) están por encima de los FEN calculados por este estudio, salvo As donde el rango de los FEN estuvo de 6.3-14,849.1. Así mismo en este estudio se reporta el rango de FEN para Hg (0.1-379) encontrándose más elevado que el FEN de  $2\pm 1.5$  en el DM-ET (Marmolejo-Rodríguez et al. 2011).

En un estudio realizado en la cuenca hidrográfica San Pedro en el estado de Sonora por Gómez-Álvarez et al. (2011) se evalúa el comportamiento de distintos EPT generados por el distrito minero de Cananea. En este estudio realizado durante 2 periodos, lluvias (Agosto 2005) y secas (Mayo 2006), se presenta una correlación positiva entre la materia orgánica con Cd, Fe y Pb durante la estación de lluvias ( $r$ : 0.76, 0.84 y 0.79). Algunos elementos como Cd, Cu, Fe y Pb estuvieron altamente correlacionados durante la estación de secas ( $r = 0.90$ ). Además, Cd, Cu, Fe, Pb, materia orgánica y  $\text{SO}_4^{2-}$ , mostraron correlaciones importantes, sugiriendo una fuente en común, que muy probablemente sea el drenaje ácido y los efluentes de aguas residuales. Por otra parte se calcularon los FEN para los EPT, y los resultados obtenidos durante la estación de lluvias fue un alto grado de enriquecimiento para Cd (FEN: 22-44), Cu (FEN: 10-30), Fe (FEN:1-6), Pb (FEN: 3-53) y Zn (FEN: 2-6) mientras que el Mn fue el EPT que presentó los niveles más bajos en todo el sistema. Los FEN de Cd, Cu y Pb estuvieron  $>10$  indicando que son de origen antropogénico. Fe y Zn tuvieron valores  $<10$  indicando que son de origen litogénico, con aporte antropogénico moderado.

Kalender y Çiçek-Uçar (2013) calculan los FEN en sedimentos del río Geli, donde encuentran valores de As: 50.2; Cu: 44.7; Ni: 19.3; Pb: 11.4; Sb: 52; Zn: 10.5. Estos resultados muestran que los FEN calculados en los sedimentos del río Geli están muy por debajo de los encontrados en el campo minero de ER y del arroyo HGC.

## 8.2. Isótopos estables de N en *Prosopis* spp.

Los valores  $\delta^{15}\text{N}$  de las hojas de *Prosopis* spp. tuvieron un fraccionamiento isotópico asociado a las altas concentraciones de EPT en el DM-ET y en ER (Fig. 10). El mayor fraccionamiento isotópico ocurre en las muestras con altos contenidos de EPT, como en los jales mineros. Mientras que la zona sin influencia minera, el fraccionamiento isotópico fue menor con excepción de una muestra con un fraccionamiento elevado, dando indicios de algún posible proceso ambiental ocurrido en esta área.

Los sedimentos son sumideros importantes de EPT, en donde la concentración de estos irá en función del tamaño de grano, pH, cantidad de humedad, abundancia de materia orgánica, entre otros. Éstos pueden estar presentes de forma natural por génesis del marco geológico de la zona, pero en países en vías de desarrollo, como México, estos EPT son introducidos al ambiente por actividades antropogénicas, como la explotación de los minerales de interés económico. Estudios de fitotoxicidad han centrado su atención en un grupo de elementos: As, Cd, Cu, Co, Cr, Hg, Ni, Pb, Sb y Zn, debido a las alteraciones que generan en el desarrollo y metabolismo, así como la inhibición enzimática y cambios en el ciclo del N. Algunas leguminosas del género *Prosopis* spp. son reportadas como hiperacumuladoras de EPT, siendo poco selectivas al momento de acumularlos (Aldrich et al., 2007; Haque et al., 2009; Buendía-González et al., 2010). La acumulación de los EPT en *Prosopis* es traslocada a las distintas partes de la planta, interactuando con los compuestos celulares, causando respuestas fisiológicas al estrés generado, como lo es la inhibición enzimática, disminución en el crecimiento, estrés oxidativo y disminución en la fijación de  $\text{N}_2$  atmosférico (Buendía-González et al., 2010). Algunos estudios indican que el Cd es muy tóxico para plantas, y éste además de afectar el ciclo del nitrógeno (Sutter et al., 2002) altera de igual manera el metabolismo del C en la planta (Sánchez-Pardo et al., 2013). La asociación simbiótica entre plantas y bacterias del género *Rhizobium* (principalmente en leguminosas) se ve afectada con las altas concentraciones de EPT modificando la fijación de  $\text{N}_2$  (Zhou et al., 2013).

Existen muchos estudios acerca la contaminación de sedimentos por EPT y la fijación de nitrógeno por las plantas, sin embargo hay pocos estudios que correlacionen la variación del  $\delta^{15}\text{N}$  en *Prosopis* spp. creciendo en ambientes contaminados por altas concentraciones de EPT. Este género de plantas se consideran como buenos candidatos de fitoremediación debido a las cantidades de EPT que pueden acumular. Algunos estudios sobre este género de leguminosas, se han enfocado en las variables ambientales que pueden repercutir en la proporción de los isótopos de nitrógeno, como la temperatura y disponibilidad de  $\text{NO}_3^-$  en los suelos (Herrera-Arreola et al., 2007) y cambios en la aridez y humedad (Thompson et al., 2006; Aranibar et al., 2014). La eficiencia en el uso del agua y el fraccionamiento del N en *P. flexuosa* responden a cambios temporales en las precipitaciones ocurridas, sugiriendo cambios en las fuentes de N, al incorporar suelos con reciente mineralización de N con valores altos en su  $\delta^{15}\text{N}$  (8‰) posterior a las lluvias (Aranibar et al., 2014). Las altas concentraciones de EPT como el Cd, pueden favorecer la disminución del  $\text{N}_2$  fijado, esto debido a la baja simbiosis que existe entre las bacterias fijadoras de N (las cuales son inhibidas de igual forma por las altas concentraciones) y la planta (Sheirdil et al. 2012).

Thompson et al. (2006) reporta valores de  $\delta^{15}\text{N}$  en suelos donde crece *Prosopis* spp. encontrando valores entre 4.9 a 5.9‰. En zonas semiáridas existe muy poca cantidad de materia orgánica en suelos y altas concentraciones de EPT, por lo que las colonias de microorganismos sufren una inhibición, afectando los procesos enzimáticos y biológicos en suelos (Zhou et al., 2013). Robinson et al. (1999) reportan el contenido de N y valores isotópicos para *Hordeum spontaneum* sometido a la sequía y falta de nutrientes, demostrando el fraccionamiento de N que ocurre en tallos y raíces. Este tipo de resultados pueden explicar el comportamiento que las muestras del DM-ET en donde vemos que hay fraccionamiento elevado de N y altas concentraciones de EPT, existiendo una posible competencia con los nutrientes necesarios para el desarrollo de la *Prosopis* spp.

De acuerdo a Xiong et al. (2006), la reducción significativa en la biomasa de las plantas y, la longitud de la raíz y número de hojas, claramente indica los efectos tóxicos de algunos EPT, como el Cu, en *Brassica perkinensis*. La exposición al Cu conlleva a una reducción significativa en la actividad de la nitrato reductasa (NR) en raíces y hojas, y en el contenido de clorofila, por lo que la incorporación del N se ve afectada. La reducción de nitrato a nitrito catalizada por la NR es considerado como un paso limitante en la velocidad de asimilación del nitrato, el cual eventualmente afecta el crecimiento de la planta y el estatus del N orgánico en la planta. Mientras mayor disminución exista de la NR, posiblemente se esperaría que los valores  $\delta^{15}\text{N}$  estén elevados, esto por el posible estrés generado a la planta. Es de importancia de conocer la actividad enzimática en *Prosopis* spp. creciendo en los jales mineros del DM-ET, para contrastarlo con los valores  $\delta^{15}\text{N}$  obtenidos en las muestras.

En un estudio realizado por Sánchez-Pardo et al. (2013) reportan que la acumulación de Cd en *Lupinus albus* redujo el crecimiento de las plantas, el número de nódulos (aprox. 70%) y su biomasa. La arquitectura alterada y el crecimiento de las raíces observado en las plantas tratadas con Cd, puede ser la razón de la pobre nodulación. La acumulación de Cd en los nódulos depende de la habilidad de los compartimientos celulares de enlazarse con el Cd, siendo las paredes exteriores de los nódulos el principal sitio de retención de Cd. La concentración de Cd en los nódulos pudiera estar complejada por los grupos -SH, los cuales aumentan su concentración en plantas tratadas con Cd, reduciendo la toxicidad generada por el Cd. Los grupos -SH juegan un papel importante en la detoxificación citoplasmática, además se emplean en el contrataque del estrés oxidativo, reduciendo en parte el efecto tóxico del Cd. Además, la producción potenciada de grupos -SH en las plantas tratadas con Cd pudiera estar relacionada con el incremento en la concentración de S bajo el estrés de Cd, reduciendo en parte el efecto tóxico del Cd.

### 8.3. Bioensayos con *D. magna* y *S. capricornutum*

Existe un efecto de dilución desde la fuente (DM-ET) al destino (Océano Pacífico) (Marmolejo-Rodríguez et al., 2011; Sánchez-Martínez et al., 2013). Aunque existe una alta mortalidad de *D. magna* e inhibición de *S. capricornutum*, en sitios donde la concentración de EPT es considerablemente baja. Esto puede deberse a la especiación de los EPT, por ejemplo, el As en su estado natural mineraliza en arsenopirita y en los jales mineros forma óxidos de arsénico ( $As_2O_5$  y/o  $As_2O_3$ ) y en las cenizas de las cámaras de sublimación se encuentra en la forma de arsenolita, por su alta solubilidad en agua y dependiendo del proceso (erosión, solubilización, transporte eólico) que sufra el mineral de arsenolita será el nivel de toxicidad que se presente en el ambiente. Otros factores que afectan el nivel de toxicidad de los EPT en el ambiente son el pH, la complejación química y el carbono orgánico disuelto, permitiendo que los EPT sean biodisponibles para los organismos. La toxicidad se ve contralada por la competencia entre COD y EPT para unirse a los ligandos de los organismos (Yim et al., 2005).

Algunos resultados realizados por varios autores empleando *D. magna* como indicador de toxicidad, se pueden ver en la Tabla. 8. Seco-Gordillo et al. (1998) indicaron que la  $CE_{50}$  de un residuo líquido o el lixiviado de un residuo sólido (en este estudio fue de As, Cd, Cu, ni y Pb), no debe ser mayor a  $750 \text{ mg L}^{-1}$ . Esto significa que una dilución 1:1333 inmoviliza al menos un 50% de los dáfnidos sometidos a prueba de toxicidad. Al elevar la concentración de pre-exposición de EPT, particularmente Cd, se inhibe la alimentación de los dáfnidos. En un estudio realizado por Gaete y Chávez (2008) se realizan bioensayos de toxicidad para *D. pulex* y *D. magna* encontrando que la toxicidad aguda para As en ambos dáfnidos fue de  $1.0$  y  $5.2 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$  respectivamente, para Cu  $5.4$  y  $53 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$  respectivamente, para Zn  $98 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$  en ambos.

Tabla 8. EC<sub>50</sub> y LC<sub>50</sub> reportadas para distintos EPT empleando *D. magna* como indicador de toxicidad

Dosis Letal y/o Concentración efectiva	As	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn
<b>Seco et al. (2003)</b> (EC <sub>50</sub> : mg L <sup>-1</sup> )	5.71	1.96	-	10.64	5.49	11.56
<b>Khargarot y Rey (1987, 1989)</b> (EC <sub>50</sub> : mg L <sup>-1</sup> )	8.45	4.66	-	10.9	4.89	1.00
<b>Fargasova (1994 a, b)</b> (EC <sub>50</sub> : mg L <sup>-1</sup> )	51.88	0.56	-	-	8.32	-
<b>Seco-Gordillo et al. (1998)</b> (EC <sub>50</sub> : µg L <sup>-1</sup> )	5.66	1.98	0.21	10.59	4.92	-
<b>Fikirdeşici et al. (2012)</b> (LC <sub>50</sub> : µg L <sup>-1</sup> )	509	44	-	-	-	-
<b>Yim et al. (2005)</b> (LC <sub>50</sub> : µg L <sup>-1</sup> )	-	3	4	-	95	300

Los sedimentos obtenidos del arroyo Hondo-Las Gallinas-El Carrizal, presentan concentraciones elevadas de distintos EPT, por lo que la toxicidad generada por los EPT, se pueden ver potenciadas por la sinergia entre elementos, la mezcla de Cd y As esta reportada que en una proporción 9:1 genera una mayor toxicidad que en forma unielemental. De acuerdo a Fikirdeşici et al. (2012) se encuentra un LD<sub>50</sub> para As y Cd (509 µg L<sup>-1</sup> y 44 µg L<sup>-1</sup>, respectivamente) y que al exponer la misma especie a diferentes combinaciones de EPT demostró tener diferentes efectos. En este estudio diferentes combinaciones de mezclas binarias fueron examinadas, encontrando un orden de toxicidad de 90% Cd +10% As > Cd > 50% Cd + 50% As > 10% Cd + 90% As > As.

Las altas concentraciones de Zn (38.47 mg L<sup>-1</sup>) en el agua excedieron 400 veces el valor de EC<sub>50</sub> para *S. capricornutum* y el crecimiento de la microalga después de 72 h en extractos de suelos contaminados, presentaron 50% de inhibición con respecto al control, y esta inhibición disminuye a nivel poco significativo cuando el agua es diluida al menos 8 veces (Ivanova y Groudeva, 2006). Con este tipo de recomendación emitida por estos autores, es crucial tener en control adecuado de los los jales mineros expuestos al intemperismo en el área de la DM-ET.

Tabla 9. EC<sub>50</sub> reportadas para distintos EPT empleando *S. capricornutum* como indicador de toxicidad.

	As	Cd	Cu	Sb	Zn
Duester et al. (2011) (EC <sub>50</sub> : mg L <sup>-1</sup> )	4 días As <sup>III</sup> : >100 4 días As <sup>V</sup> : >100			4 días Sb <sup>III</sup> : >369 4 días Sb <sup>V</sup> : >336	
Koukal et al. (2003) (EC <sub>50</sub> : µg L <sup>-1</sup> )		200			390
Aruoja et al. (2009) (EC <sub>50</sub> : mg L <sup>-1</sup> )			CuO: 11.55		0.04

La actividad fotosintética de *S. capricornutum* presentó un decaimiento progresivo al incrementar las concentraciones de Cd y Zn con una EC<sub>50</sub> de 200 y 390 µg L<sup>-1</sup> respectivamente. La adición de ácidos húmicos (AH) en el intervalo de 1 mg L<sup>-1</sup> a 5 mg L<sup>-1</sup> hace evidente la reducción de Cd de 80 a 51% y para Zn de 31 a 24%. Se cree que la reducción en la biodisponibilidad del Cd y Zn en presencia de AH se deba principalmente por la competencia de metales entre sitios de complejación en AH y las superficies de las algas.

#### 8.4. Especies arsenicales en orina.

##### 8.4.1 Especies arsenicales: suma de As, As<sub>i</sub>, MMA y DMA



La suma de especies arsenicales, muestran que los habitantes, exceden los valores del índice de exposición biológica (IEB= 35 ng mL<sup>-1</sup>; ACGIH, 2003). En la Tabla 6, se presenta la suma de arsenicales, siendo Melitón Albáñez el poblado con mayor afectación. Se han realizado estudios similares donde se evalúan las mismas especies arsenicales (As<sub>i</sub>, MMA y DMA) (Valenzuela et al., 2005; Pellizzari y Clayton, 2006; Del Razo et al., 2011; Cho et al., en prensa

El porcentaje de As<sub>i</sub> para los poblados en la cuenca El Carrizal fue de 20.5, 15 y 17%, para El Triunfo, El Carrizal y Melitón Albáñez respectivamente. Los valores encontrados en este estudio (rango de As<sub>i</sub> estuvo entre 0.01-36.16 ng As mL<sup>-1</sup>), fueron similares a los encontrados en la comunidad de Zimapán, en el estado de Hidalgo (del Razo et al., 2011) donde la determinación de As total estuvo en asociación con la diabetes. Sin embargo, estos porcentajes son mejores en comparación de los que se reportan en el norte de Argentina (Vahter et al., 2000) y Mongolia (14-16%; Sun et al., 2007) donde el problema está asociado con el consumo de agua potable.

Los valores del MMA estuvieron en un rango de 9-13%. Sin embargo en El Triunfo y Melitón fueron <10% (9.3% y 8.3%) respectivamente. Los porcentajes de este trabajo son similares a los que se reportan por algunos autores (Cohen et al., 2006; NRC, 1999; Vahter y Concha, 2001; Schuhmacher-Wolz et al., 2009) y diferentes a otros trabajos (México; del Razo et al., 2011) donde el nivel máximo encontrado de MMA es de 2.4 ng mL<sup>-1</sup> (representando el 10%). Sin embargo, pobladores nativos de Los Andes en el norte de Argentina mostraron una asociación del 2% entre MMA y un polimorfismo genético (Vahter et al., 2000) seguido de Francia (3.7%; Fillol et al., 2010) relacionado al consumo de alimentos de origen marino contaminados. En comparativa, este estudio es similar al realizado en Mongolia (9%; Sun et al., 2007) asociado al consumo de agua y en Alemania (10%; Heitland y Köster, 2009) donde la concentración y la distribución de las especies de As en orina pueden variar dependiendo de varios factores como son: el compuesto de As al se haya estado expuesto, tiempo de la

recolección después de la exposición, contenido en el alimento de origen marino y tratamiento médico.

Los resultados de esta área para DMA es del 70-84%, MMA del 10-11% y As<sub>i</sub> (9-17%). De acuerdo a los estudios realizados (Cohen et al., 2006; NRC, 1999; Vahter and Concha, 2001; Schuhmacher-Wolz et al., 2009) en orina de humanos, tenían un contenido de 10-30% de As<sub>i</sub>, 10-20% de MMA y 60-80% de DMA, indicando una metilación eficaz. La ruta de eliminación de los compuestos de As es vía orina, DMA es el primero en ser depurado, seguido del MMA. Sin embargo, estos valores en Francia (84%; Fillol et al., 2009) están relacionados con los hábitos y las altas concentraciones encontradas en mariscos, en comparación de Mongolia que particularmente están relacionadas con las altas concentraciones de As en suelos (85%; Sun et al., 2007).

Los niveles de As<sub>i</sub> en la cuenca hidrográfica El Carrizal se encuentran elevados en comparación de la cuenca Los Planes (Colín-Torres et al., 2013). De hecho, los contenidos en porcentaje de MMA estuvo en menor proporción a comparación del As<sub>i</sub> en esta cuenca (Fig. 3). Esto indica más riesgo para los habitantes de la cuenca El Carrizal. Mientras tanto, los valores de DMA (Tabla 3) se mantienen normales comparados contra otros estudios realizados en distintas partes del mundo.

#### *8.4.2 Especies arsenicales en orina y análisis complementarios*

La edad (promedio  $\pm$  s) de las personas encuestadas (Tabla 7), fue en base a los permisos y facilidades otorgadas por la Secretaría de Salud. Los voluntarios fueron adultos y residentes de los poblados encontrados en la cuenca hidrográfica El Carrizal. De acuerdo al sexo, en este estudio hubo una mayor participación de mujeres (76 $\pm$ 19%). Existe la evidencia que las mujeres metilan el As, de una manera más eficiente a comparación de los hombres, especialmente durante el embarazo (NRC, 1999; Schuhmacher-Wolz et al., 2009). De acuerdo a algunos estudios, el sexo no afecta la relación con la concentración de As proveniente del consumo de agua y de igual forma con la concentración total en orina.

#### *8.4.3 Estudio de la tasa de enfermedades relacionadas con la exposición de As*

En este estudio la historia clínica familiar está relacionada con la hipertensión arterial, la cual se había reportado en Taiwán tener relación con el As (Mazumder, 2008). De igual manera se ha relacionado con la presencia de diabetes, de acuerdo a un estudio realizado en Zimapán y la zona lagunera en México (Del Razo et al., 2011) y con cáncer de estómago y pulmones (Schuhmacher-Wolz et al., 2009). Estas enfermedades son multifactoriales y en algunos de los sitios estudiados, los participantes tienen más de un antecedente (Tabla 7). Está bien identificado que el cáncer de pulmón está asociado con la exposición crónica a As (ATSR, 2007). Más estudios se requieren para establecer la asociación de los niveles elevados de As con las enfermedades ya descritas.

## **9. CONCLUSIONES**

Los resultados de esta tesis, con las cuatro matrices estudiadas (sedimento, plantas, microorganismos y el ser humano) indican que la actividad antropogénica sí altera los ciclos biogeoquímicos en la cuenca hidrográfica El Carrizal.

### *9.1 Geoquímica cuenca hidrográfica El Carrizal*

Las actividades antropogénicas en el área del distrito minero El Triunfo-El Rosario se mantienen vigentes hasta la fecha, realizándose de manera artesanal y de forma inadecuada ya que la disposición de los desechos mineros se sigue realizando de misma manera, por lo que la migración de EPT se mantiene intermitente hacia el Océano Pacífico. El área del DM-ET es una zona que requiere de una remediación inmediata debido a las altas concentraciones de EPT y que presentan problemas erosión por la presencia de lluvias esporádicas y el viento. Así mismo vemos que las concentraciones encontradas en los jales mineros, están por arriba de norma nacionales e internacionales, además de sobre pasar los límites de calidad para sedimentos de agua dulce y marinos. Esta migración trae consigo efectos toxicológicos para organismos de la zona, ya que

constantemente se encuentran expuestos a estas altas concentraciones. Los criterios de toxicidad, PEC y TEC están elevados, y a los factores de enriquecimiento severamente enriquecidos en la zona de jales.

### 9.2 *Isótopos estables de N en Prosopis spp.*

El uso de *Prosopis* spp. como un bioindicador de contaminación, proporciona un panorama de como la incorporación de estos EPT, afecta a las plantas de la zona. Se puede observar que el fraccionamiento isotópico de las muestras obtenidas de hojas, se eleva en presencia de altas concentraciones de EPT, y que de igual manera la respuesta de la planta, en base a los resultados obtenidos en los sedimentos, fracciona el N dependiendo de la zona en donde esté creciendo, ya que a pesar de que algunas muestras se tomaron en el campo minero El Rosario, estas no presentaba concentraciones elevadas de EPT y de igual manera las plantas muestreadas no crecían jales mineros.

### 9.3 *Bioensayos utilizando D. magna y S. capricornutum*

La variabilidad de la concentración y la asociación a complejos de los suelos que pueden presentar es específico para cada ambiente, por lo cual los bioensayos son una herramienta necesaria para evaluar la calidad de los sedimentos. La sumatoria de los EPT, como As, Cd, Cu, Pb y Zn, se encuentra sobrepasando los valores PEC en los sedimentos obtenidos a lo largo del arroyo. *D. magna* tuvo un porcentaje de mortalidad en todas las muestras, encontrándose el valor máximo en los sedimentos cercanos al distrito minero. Los bioensayos realizados con *S. capricornutum* son útiles para evaluar las concentraciones de EPT en sedimentos con influencia de desechos mineros. Esta microalga mostró alta sensibilidad en las estaciones encontradas cercanas a los jales mineros y presentando un decremento conforme a la distancia total de 49 km que tiene de extensión el arroyo con una inhibición de 33% en la zona de descarga.

#### *9.4 Especies arsenicales en orina*

Este estudio determinó la exposición a altas concentraciones de As, en los habitantes de la cuenca hidrográfica El Carrizal, las cuales están por arriba de la legislación sanitaria ( $IBE=35 \text{ ng As mL}^{-1}$ ). Algunos participantes presentan algunas enfermedades que pudieran estar relacionadas con la exposición al As siendo las más correlacionadas hipertensión y diabetes. El consumo de agua de pozo y no purificada fueron las que incrementaron el riesgo en la población. Las recomendaciones sugeridas es de mejorar la calidad del agua de consumo en la zona, con regulaciones y monitoreos continuos para evitar a largo plazo enfermedades crónico-degenerativas, de igual manera se debe de remediar la zona, para evitar la migración del As y cualquier otro tipo de EPT.

## REFERENCIAS

- ACGIH, American Conference of Governmental Industrial Hygienists. (2010). Threshold Limit Values (TLVs) for chemical substances and physical agents and biological exposure indices (BEIs). 210p
- Aldrich, M.V., Peralta-Videa, J.R., Parsons, J.G., Gardea-Torresdey, J.L. 2007. Examination of arsenic (III) and (V) uptake by the desert plan species mesquite (*Prosopis* spp.) using X-ray absorption spectroscopy. *Science of Total Environment* 379, 249-255.
- Antunes, S.C., Castro, B.B., Pereira, R., Gonçalves, F., 2008. Contribution for tier 1 of the ecological risk assessment of Cunha Baixa uranium mine (Central Portugal): II. Soil ecotoxicological screening. *Science of the Total Environment* 390, 387-395.
- Aranibar, J.N., Anderson, I.C., Epstein, H.E., Feral, C.J.W., Swap, R.J., Ramontsho, J., Macko, S.A., 2007. Nitrogen isotope composition of soils, C3 and C4 plants along land use gradients in southern Africa. *Journal of Arid Enviroments* 72, 326-337.
- Aranibar, J.N., Goirán, S.B., Guevara, A., Villagra, P.E., 2014. Carbon and nitrogen dynamics in a sandy groundwater-coupled ecosystem in the Monte Desert, indicated by plant stable isotopes. *Journal of Arid Environments* 102, 58-67.
- Aruoja, V., Dubourguier. H.C., Kasemets, K., Kahru, A., 2009. Toxicity of nanoparticles of CuO, ZnO and TiO<sub>2</sub> to microalgae *Pseudokirchneriella subcapitata*. *Science of The Total Environment* 407, 1461 – 1468.
- ATSDR, Agency for Toxic Substances and Disease Registry. 2007. Toxicological Profile for Arsenic. U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Atlanta, GA.
- Bodéan, F., Baranger, P., Piantone, P., Lassin, A., Azaroual, M., Gaucher, E., Braibant, G., 2004. Arsenic behavior in gold-ore mill tailings, Massif Central, France: hydrogeochemical study and investigation of in situ redox signatures. *Applied Geochemistry* 19, 1785-1800.
- Borrego, J., López-González, N., Carro, B., Lozano-Sori, O., 2004. Origin of the anomalies in light and middle REE in sediments of an estuary affected by

phosphogypsum wastes (south-western Spain). *Marine Pollution Bulletin* 49, 1045–1053.

Buendía-González, L., Orozco-Villafuerte, J., Cruz-Sosa, F., Barrera-Díaz, C.E., Vernon-Carter, E.J., 2010. *Prosopis laevigata* a potential chromium (VI) and cadmium (II) hyperaccumulator desert plant. *Bioresource Technology* 101, 5862-5867.

Carrillo, A. 1996. Environmental geochemistry of the San Antonio – El Triunfo mining area, southernmost Baja California Peninsula Mexico. Ph D. Thesis in Geology, Laramie Wyoming, 130p.

Carrillo, A., Huyck, H., 1997. A genetic model for the Los Uvares gold deposit, Baja California Sur, Mexico. *Geofísica Internacional*, vol. 36, núm. 2. UNAM, México.

Chester R. Jickells T., 2012. *Marine Geochemistry*. Ed. Wiley and Blackwell. Reino Unido, 404 p.

Cho, Y.M., Seo, S.C., Choi, S.H., Lee, S.K., Kim, K.H., Kim, H.J., Choi, J.W., 2013. Association of arsenic levels in soils and water with urinary arsenic concentrations of residents in vicinity of closed metal mines. *International Journal of Hygiene and Environmental Health* 216, 255-262.

Chorover, J., Kretzschmar, R., Garcia-Pichel., Sparks, D.L. 2007. *Elements* 3, 321-326.

Cohen, S. M., Arnold, L., Eldna, M., Lewis, A S., Beck, B. D., 2006. Methylated arsenicals: the implications of metabolism and carcinogenicity studies in rodents to human risk assessment. *Critical Reviews in Toxicology* 36, 99-133.

Colín-Torres, C.G., Murillo- Jiménez, J.M., Del Razo, L.M., Sánchez-Peña, L.C., Becerra-Rueda, O.F., Marmolejo-Rodríguez, A.J., 2014. Urinary arsenic levels influenced by abandoned mine tailings in the Southernmost Baja California Peninsula, Mexico. *Environmental Geochemistry and Health* 36, 845-854.

Córdova, S., Gaete, H., Aránguiz, F., Figueroa, R. 2009. Evaluación de la calidad de las aguas del estero Limache (Chile central), mediante bioindicadores y bioensayos. *Latino American Journal of Aquatic Research* 37, 199-209.

Del Razo, L.M., García-Vargas, G., Valenzuela, O.L., Hernández-Castellanos, E., Sánchez-Peña, L.C., Currier, J.M., Drobná, Z., Loomis, D., Stýblo, M., 2011.

Exposure to arsenic in drinking water is associated with increased prevalence of diabetes: a cross-sectional study in the Zimapán and Lagunera regions in Mexico. *Environmental Health* 10, 1-11.

Duester, L., Van der Geest, H.G., Moelleken, S., Hirner, A.V., Kueppers, K., 2011. Comparative phytotoxicity of methylated and inorganic arsenic- and antimony species to *Lemna minor*, *Wolffia arrhiza* and *Selenastrum capricornutum*. *Microchemical Journal* 97, 30–37.

EPA, 1978. Environmental Protection Agency EPA-600/9-78-018. The *Selenastrum capricornutum* Pintz algal assay bottle test.

EPA, 1991. Environmental Protection Agency EPA/600/4-90/DZ7. Methods for Measuring the Acute Toxicity of effluents and Receiving Waters to Freshwater and Marine Organism.

EPA, 1992. Environmental Protection Agency EPA/540/S-92/018. Groundwater issue. Behavior of metals in soils.

EPA, 2002. Environmental Protection Agency EPA-821-R-02-012. Methods for Measuring the Acute Toxicity of Effluents and Receiving Waters to Freshwater and Marine Organisms.

EPA, 2006. Environmental Protection Agency. Arsenic in drinking water. Washinton DC (update), Sep 14.14, 2006; accessed Mar. 2009

Fargasova, A., 1994a. Toxicity of metals on *Daphnia magna* and *Tubifex tubifex*. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 27, 210–213.

Fargasova, A., 1994b. Comparative toxicity of five metals on various biological subjects. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 53, 317–324.

Fikirdeşici, Ş., Altındağ, A., Özdemir, E. 2012. Investigation of acute toxicity of cadmium-arsenic mixtures to *Daphnia magna* with toxic units approach. *Turkey Journal of Zoology* 36, 543-550.

Fillol, C., Dor, F., Labat, L., Boltz, P., Le Bouard, J., Mantey, K., Mannschott, C., Puskarczyk, E., Viller, F., Momas, I., Seta, N., 2010. Urinary arsenic concentrations and speciation in residents living in an area with naturally contaminated soils. *Science of the Total Environment* 408, 1190-1194.



- Gaete, H y Chávez C., 2008. Evaluación de la toxicidad de mezclas binarias de Cu, Zn y As sobre *Daphnia obtusa*. *Limnetica* 27, 1-10.
- Gómez-Álvarez, A., Valenzuela-García, J.L., Meza-Figueroa, D., de la O-Villanueva, M., Ramírez-Hernández, J., Almendariz-Tapia, J., Pérez-Segura, E., 2011. Impact of mining activities on sediments in a semi-arid environment: San Pedro River, Sonora, Mexico. *Applied Geochemistry* 26, 2101-2112.
- Guan R., Wang W.X., 2004. Cd and Zn uptake kinetics in *Daphnia magna* in relation to Cd exposure history. *Environmental Science and Technology* 38, 6051-6058.
- Hakanson, L., 1980. An Ecological risk index for aquatic pollution control. A sedimentological approach. *Water Research* 14, 975-1001.
- Han F.X., 2007. *Biogeochemistry of Trace Elements in Arid Environments*. Ed. Springer 368p.
- Han, F.X., Banin, A., Su, Y., Monts, D.L., Plodinec, M.J., 2002. Industrial age anthropogenic inputs of heavy metals into the pedosphere. *Naturwissenschaften* 89, 497-504.
- Haq, N., Peralta-Videa, J.R., Duarte-Gardea, M., Gardea-Torresdey, J.L. 2009. Differential effect of metals/metalloids on the growth and element uptake of mesquite plants obtained from plants grown at a copper mine tailing and commercial seeds. *Bioresource Technology* 100, 6177–6182.
- Heitland, P., Köster, H.D., 2009. Comparison of different medical cases in urinary arsenic speciation by fast HPLC-ICP-MS. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 212, 432 – 438.
- Hernández-Zavala, A., Matoušek, T., Drobná, Z., Adair, B.M., Dědina, J., Thomas, D.J. Stýblo, M. 2008. Speciation of arsenic in biological matrices by automated hydride generation–cryotrapping–atomic absorption spectrometry with multiple microflame quartz tubeatomizer (multiatomizer). *Journal Analytical Atomic Spectrometry* 23, 342–351.
- Herrera-Arreola G., Herrera, Y., Reyes-Reyes, B.G., Dendooven, L., 2007. Mesquite (*Prosopis juliflora* (Sw.) DC.), huisache (*Acacia farnesiana* (L.) Willd.) and catclaw (*Mimosa biuncifera* Benth.) and their effect on dynamics of carbon and nitrogen in

- soils of the semi-arid highlands of Durango Mexico. *Journal of Arid Environments* 69, 583–598.
- Hsueh, Y.M., Chung, C.J., Shiue, H.S., Chen, J.B., Chiang, S.S., Yang, M.H., Tai, C.W., Su, C.T. 2009. Urinary Arsenic Species and CKD in a Taiwanese Population: A Case-Control Study. *American Journal of Kidney Disease* 54, 859-870.  
<http://www.who.edu/main/topic/biogeochemistry>.
- Ivanova, I y Groudeva, V., 2006. Use of *Selenastrum capricornutum* growth inhibition test for testing toxicity of metal ions in soil and water. *Biotechnology and Biotechnology Equipment* 20/2006/1
- Kalender, L y Uçar, S.C. 2013. Assessment of metal contamination in sediments in the tributaries of the Euphrates River, using pollution indices and the determination of the pollution source, Turkey. *Journal of Geochemical Exploration* 134, 73–84.
- Khangarot, B.S., Ray, P.K., 1987. Correlation between heavy metal acute toxicity values in *Daphnia magna* and fish. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 38, 722–726.
- Khangarot, B.S., Ray, P.K., 1989. Investigation of correlation between physicochemical properties of metals and their toxicity to the water flea *Daphnia magna* Straus. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 18, 109–120.
- Koukal, B., Gueguen, C., Pardos, M., Dominik, J. 2003. Influence of humic substances on the toxic effects of cadmium and zinc to the green alga. *Pseudokirchneriella subcapitata*. *Chemosphere* 53, 953–961
- Kwan, K.K., y Dutka, B.K., 1990. Simple two-step sediment extraction procedure for use in genotoxicity and toxicity bioassays. *Toxicity Assessment* 5, 395-404.
- Lattuada, R.M., Menezesa, C.T.B., Paveia, P.T., Peralba, M.C.R., Dos Santos, J.H.Z., 2009. Determination of metals by total reflection X-ray fluorescence and evaluation of toxicity of a river impacted by coal mining in the south of Brazil. *Journal of Hazardous Materials* 163, 531–537.
- Libes, S., 2009. *Introduction to Marine Biogeochemistry*. Segunda Edición. Editorial Elsevier. Estados Unidos. 852 p.

- Lim, H.S., Lee, J-S., Chon, H-T., Sager, M., 2008. Heavy metal contamination and health risk assessment in the vicinity of the abandoned Songcheon Au-Ag mine in Korea. *Journal of Geochemical Exploration* 96, 223-230.
- Lim, M., Han, G.C., Ahn, J.W., You, K.S., Kim, H.S., 2009. Leachability of Arsenic and Heavy Metals from Mine Tailings of Abandoned Metal Mines. *International Journal of Environmental Research and Public Health* 6, 2865-2879.
- Long, E.R., MacDonald, D.D., Smith, S.L., Calder, F.D., 1995. Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments. *Environmental Management* 19, 81–97.
- Ma, J.Y., Sun, W., Liu, X.N., Chen, F.H., 2012. Variation in the Stable Carbon and Nitrogen Isotope Composition of Plants and Soil along a Precipitation Gradient in Northern China. *Plos one* 7, 1-7.
- MacDonald, D.D., C.G. Ingersoll, and T.A. Berger., 2000. Development and evaluation of consensus-based sediment quality guidelines for freshwater ecosystems. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 39, 20-31.
- Manju, P.N. y Sujatha, C.H., 2012. Biogeochemical quality assessment of the sediments in Kerala coast. *International Journal of Environmental Sciences* 3: 1.
- Marín-Guirao, L., Lloret, J., Marin, A., 2008. Carbon and Nitrogen stable isotopes and metal concentration in food webs from a mining-impacted coastal lagoon. *Science of the Total Environment* 393, 118-130.
- Marmolejo-Rodríguez, A.J., Sánchez-Martínez, M.A., Romero-Guadarrama, J.A., Sánchez-González, A., Magallanes-Ordoñez, V.R., 2011. Migration of As, Hg, Pb, and Zn in arroyo sediments from a semiarid coastal system influenced by the abandoned gold mining district at El Triunfo, Baja California Sur, México. *Journal of Environmental Monitoring* 13, 2182-2189.
- Mazumder, G., 2008. Chronic arsenic toxicity and human health. *Indian Journal of Medical Research* 128, 436-447.
- McComb, J., Alexander, T. C., Han, F.X., Tchounwoun, P.B., 2014. Understanding Biogeochemical cycling of trace elements and heavy metals in estuarine ecosystems. *Journal of Bioremediation and Biodegradation* 5, 1-3.

- Mclarnon-Riches, C.J., Rolph, C.E., Greenway, D.L.A, Robinson, P.K. 1998. Effects of environmental factors and metals on *Selenastrum capricornutum* lipids. *Phytochemistry* 38, 130-136.
- Meng, M., Li, B., Shao, J.J., Wang, T., He, B., Shi, J.B., Ye, Z.H., Jiang, G.B., 2014. Accumulation of total mercury and methylmercuri in rice plants collected from different mining areas in China. *Environmental Pollution* 184, 179-186.
- Millán de Kuhna, R., Strebb, C., Breitera, R., Richter, P., Neeße, T., Häder, D.T. 2006. Screening for unicellular algae as possible bioassay organisms for monitoring marine water samples. *Water Research* 40, 2695-2703.
- Navarro, M.C., Pérez-Sirvent, C., Martínez-Sánchez, M.J., Vidal, J., Tovar, P.J. 2008. Abandoned mine sites as a source of contamination by heavy metals: A case study in semi-arid zone. *Journal of Geochemical Exploration*. 96,183-193.
- Nava-Sánchez, E.H. 1992. Sedimentología de la Cuenca San Juan de Los Planes, Baja California Sur, México. Master Thesis (CICIMAR-IPN), 178p.
- NMX-AA-087-SCFI-1995. Análisis de agua - evaluación de toxicidad aguda con *Daphnia magna*, Straus (crustacea - cladocera) - método de prueba.
- NOM-127-SEMARNAT, 1994. Norma Oficial Mexicana. Salud ambiental, agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización. Diario Oficial de la Federación.
- NOM-147-SEMARNAT/SSA1, 2004. Norma Oficial Mexicana. Criterios para determinar las concentraciones de remediación de suelos contaminados por arsénico, bario, berilio, cadmio, cromo hexavalente, mercurio, níquel, plata, plomo, selenio, talio y/o vanadio. Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales. Diario Oficial de la Federación. México.
- NRC, 1999. (National Research Council). Arsenic in drinking water. National Academy Press, Washington, DC.
- O'Farrell. I., Lombardo, R.J., De Tezanos-Pinto, P., Loez, C., 2002. The assessment of water quality in the Lower Luján River (Buenos Aires, Argentina): phytoplankton and algal bioassays. *Environmental Pollution* 120, 207–218.
- Pellizzari, E.D., & Clayton, C.A., 2006. Assessing the measurement precision of various arsenic forms and arsenic exposure in the national human exposure

assessment survey (NHEXAS). Environmental Health Perspectives, 140, 220 – 227.

Pérez-Briceño, A., 2009. Elaboración de un modelo hidrogeológico de la Cuenca San Juan de los Planes, B.C.S., Mediante el uso de un sistema de información geográfica (SIG) y un modelo digital de elevación (MDE). Tesis de Licenciatura UABCS, 132p.

Pica-Granados, Y., Díaz-Báez M.C., Ronco A. Ensayo de toxicidad aguda con *Daphnia magna*. In: (Ensayos toxicológicos y métodos de evaluación de calidad de aguas. Estandarización, intercalibración, resultados y aplicaciones IDRC, IMTA, Canadá). 52-63.

Posada-Ayala, I. H., 2011. Geoquímica ambiental del Distrito Minero San Antonio, sedimentos de arroyos de la Cuenca de San Juan de los Planes y plataforma continental de Bahía La Ventana, BCS, México. Tesis de Maestría (CICIMAR-IPN) 210pp.

Puga, S., Sosa, M., De la Mora, A., Pinedo, C., Jiménez, J., 2006. Concentraciones de As y Zn en vegetación nativa cercana a una presa de jales. Revista Internacional de Contaminación Ambiental 22, 75-82.

Quenea, k., Lamy, I., Winterton, P., Bermond, A., Dumat, C., 2009. Interactions between metals and soil organic matter in various particle size fractions of soil contaminated with wastewater. Geoderma 149, 217-223.

Roberts, N. Baja California Plant Field Guide. 1989. pp. 202-204

Robinson, D., Handley L.L., Scrimgeour, C.M., Gordon, D.C., Forster, B.P., Ellis, R.P. 2000. Using stable isotope natural abundances (d15 N and d13 C) to integrate the stress responses of wild barley (*Hordeum spontaneum* C. Koch.) genotypes. Journal of Experimental Botany, Vol. 51, No. 342.

Robles, G.S. (1985). Estudio geográfico del Estado de Baja California Sur. Dirección de Cultura Gobierno de BCS, México, 203p.

Romero-Guadarrama, J.A., 2011. Geoquímica de As, Hg, Pb y Zn y mineralogía en sedimentos superficiales de la cuenca de drenaje del distrito minero El Triunfo, BCS., México. Tesis de Maestría. CICIMAR-IPN 98 pp.

- Rudnick, R.L. and Gao, S., 2004. Composition of the Continental Crust. Treatise on Geochemistry, Capítulo 3.
- Salomons, W., Forstner, U., 1984. Metals in the hydrocycle. Springer-Verlag, Berlín, 349p.
- Sánchez-Martínez, M. A., Marmolejo-Rodríguez, A. J., Magallanes-Ordóñez, V.R., Sánchez-González, A. 2013. Vertical accumulation of potential toxic elements in a semiarid system that is influenced by an abandoned gold mine. Estuarine, Coastal and Shelf Science 130, 42-53.
- Sánchez-Martínez, M.A., Marmolejo-Rodríguez, A.J., Millán-Gómez, R., Sánchez-González, A., Magallanes-Ordóñez, V.R., Romero-Guadarrama, J.A., Murillo-Jiménez, J.M. 2013. Sediment accumulation of Ag, Cu, and Ni through a semi-arid basin as a by-product of the El Triunfo gold mine, Baja California Sur, Mexico. Journal of Iberian Geology 39, 97-110.
- Sánchez-Pardo, B., Carpena, R.O., Zornoza, P., 2013. Cadmium in white Lupin nodules: Impact on nitrogen and carbon metabolism. Journal of plant Physiology 170 265-271
- Schuhmacher-Wolz, U., Dieter, H., Kliein, D., Schneider. K., 2009. Oral exposure to inorganic arsenic: evaluation of its carcinogenic and non – carcinogenic effects. Critical Reviews in Toxicology 39, 271-298.
- Seco, J.I, Fernández-Pereira, C., Vale, J., 2003. A study of the leachate toxicity of metal-containing solid wastes using *Daphnia magna*. Ecotoxicology and Environmental Safety 56, 339–350.
- Seco-Gordillo, J.I., Fernández Pereira, C., Vale-Parapar, J.F., 1998. Evaluación de ecotoxicidad aguda de metales pesados con *Daphnia magna*. Ecotoxicology and Environment Restoration, 1, 3-12.
- Sheirdil, R., Bashir, K., Hayat, R., Akhtar, M. 2012. Effect of cadmium on soybean (*Glycine max* L) growth and nitrogen fixation. African Journal of Biotechnology 11, 1886-1891.
- Siddiquea, A., Mumtaz, M., Zaighamb, N.A., Mallick, K.A., Saieda, S., Zahir,E., Khwajac, H.A., 2009. Heavy metal toxicity levels in the coastal sediments of the

- Arabian Sea along the urban Karachi (Pakistan) region. *Marine Pollution Bulletin* 58, 1406-1419.
- Smith, A.H., Hopenhayn-Rich, C., Bates, M.N., Goeden, H.M., Hertz-Picciotto, I., Duggan, H.M., Wood, R., Kosnett, M.J., Smith, M.T. 1992. Cancer risk from arsenic in drinking water. *Environmental Health Perspectives*, 97, 259-267.
- Soleo, L., Lovreglio, P., Iavicoli, S., Antelmi, A., Drago, I., Basso, A., 2008. Significance of urinary arsenic speciation in assessment of seafood ingestion as the main source of organic and inorganic arsenic in a population resident near a coastal area. *Chemosphere* 73, 291-299.
- Sparks, D., 2005. Toxic metals on the environment: The role of surfaces. *Elements* Vol. 1, 193-197.
- Steinmaus, C., Bates, M.N., Yuan, Y., Kalman, D., Atallah, R., Rey, O.A., Biggs, M.L., Hopenhayn, C., Moore, L.E., Hoang, B.K., Smith, A.H., 2006. Arsenic methylation and bladder cancer risk in case-control studies in Argentina and the United States. *Journal Occupational Environmental Medicine* 48, 478-488.
- Sun, G., Xu, Y., Li, X., Jin, Y., Li, B., Sun, X., 2007. Urinary arsenic metabolites in children and adults exposed to arsenic in drinking water in inner Mongolia, China. *Environmental Health Perspectives*, 115, 648-552.
- Sutter, K., Jung, K., Krauss, G.J., 2002. Effects of heavy metals on the nitrogen metabolism of the aquatic moss *Fontinalis antipyretica* L. ex Hedw. A <sup>15</sup>N tracer study. *Environmental Science of Pollution Research* 9, 417 – 421.
- Taylor, M.P., Hudson-Edwards, K. A., 2008. The dispersal and storage of sediment-associated metals in an arid river system: The Leichhardt River, Mount Isa, Queensland, Australia. *Environmental Pollution* 152, 193-204
- Thompson, T., Zaady, E., Huancheng, P., Wilson, T., Martens, D. 2006. Soil C and N pools in patchy shrublands of the Negev and Chihuahuan Desert. *Soil Biology and Biochemistry* 38, 1943-1955.
- Tu, S y Ma, L.Q., 2003. Interactive effects of pH, arsenic and phosphorus on uptake of As and P and growth of the arsenic hyperaccumulator *Pteris vittata* L. under hydroponic conditions. *Environmental and Experimental Botany* 50, 243- 251.

- Vahter, M., 1994. What are the chemical forms of arsenic in urine and what can they tell us about exposure? *Clinical Chemistry*, 40, 679–680.
- Vahter, M., Concha, G., Nermell B., 2000. Factors influencing arsenic methylation in humans. *The Journal of Trace Elements in Experimental Medicine* 13, 173-184.
- Vahter, M., y Concha, G. 2001. Role of metabolism in arsenic toxicity. *Pharmacology and Toxicology* 898, 1-5.
- Valenzuela, O.L., Borja-Aburto, V.H., García Vargas, G., Cruz-González, M., García-Montalvo, E., Calderón-Aranda, E., Del Razo, L.M., 2005. Urinary Trivalent Methylated Arsenic Species in a Population Chronically Exposed to Inorganic Arsenic. *Environmental Health Perspectives* 113, 250-254.
- Volke-Sepulveda, T., Solorzano-Ochoa, G., Rosas-Domínguez, A., Izumikawa, C., Aguilar, G.E., Velazco-Trejo, J.A., Flores-Martínez, S., 2003. Remediación de sitios contaminados por metales provenientes de jales mineros en los distritos de El Triunfo – San Antonio y Santa Rosalía, Baja California Sur. Informe Técnico. Dirección de Investigación en Residuos y proyectos regionales. Centro de Investigación y capacitación ambiental. Instituto Nacional de Ecología. Reporte Técnico 1-37.
- Watson, W.A., Litovitz T.L., Rodgers G.C., Klein-Schwartz, W., Youniss, J., Rose, S.R. Boryss D., May M.E., 2003. 2002 Annual report of the American Association of poison Control Center Toxic Exposure Surveillance System. *The American Journal of Emergency Medicine* 21, 353-421.
- Wedepohl, K.H., 1995. The composition of the continental crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59, 1217-1232.
- Xiong, Z.T., Liu, C., Geng, B. 2006. Phytotoxic effects of copper on nitrogen metabolism and plant growth in *Brassica perkinensis* Rupr. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 64, 273-280.
- Yim, J.H., Kim, K.W., Kim, S.D. 2006. Effect of hardness on acute toxicity of metal mixtures using *Daphnia magna*: Prediction of acid mine drainage toxicity. *Journal of Hazardous Materials* 138, 16-21.
- Zhou, D., Zhang, F.P., Duan, Z.Y., Liu, Z.W., Yang, K.L., Guo, R., Yuan F.Y., Tian, Y.X., Li, C.F., 2013. Effects of heavy metal pollution on microbial communities and



activities of mining soils in Central Tibet, China. *Journal of Food, Agriculture and Environment* 1, 676-681.