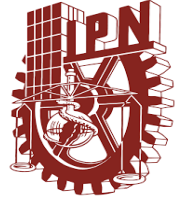




INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
CENTRO INTERDISCIPLINARIO DE CIENCIAS MARINAS



GEOQUÍMICA DE ELEMENTOS MAYORES Y TRAZA EN SEDIMENTOS DE LA CUENCA HIDROGRÁFICA LAS BRAMONAS, BAJA CALIFORNIA SUR, MÉXICO

TESIS

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

PRESENTA

EDITH GONZÁLEZ SOTO

LA PAZ, B.C.S. DICIEMBRE DEL 2017

*A mi madre y hermana por siempre estar a mi lado.
A familiares y amigos por su compañía y cariño.*

Agradecimientos

A la Doctora Ana Judith Marmolejo y Dr. Rafael Cervantes Duarte por su apoyo, amistad y dirección.

Al Dr. Enrique Hiparco Nava Sánchez, por la ayuda, apoyo, el tiempo y enseñanzas en este proyecto, Y a la Dra. Griselda Margarita Rodríguez Figueroa, por haberme apoyado en todos mis muestreos y en laboratorio.

Al Dr. Alberto Sánchez González por las valiosas contribuciones al documento.

Al Dr. Guillermo Martínez Flores, por ayudarme en el procesamiento de mis datos para la generación de Mapas y Gerardo Williams Jara por ayudarme a la realización de los mapas.

A la M.C. Priscila Morales Ortega por el procesamiento de las muestras en el laboratorio de Geología Marina de CICIMAR.

A Humberto H. Ceseña Amador, César C. Casas Núñez y María M. Mendoza Tlapa por el apoyo en todos los trámites administrativos.

A mi madre por ser madre y padre, por darme la educación estuviera o no en tus posibilidades, por apoyarme incondicionalmente, por darme todo sin pedir nada a cambio, a José por estar con nosotros todos estos años.

A mi hermana, por ser mi cómplice, mi compañera de locuras, por siempre estar allí, te amo.

A mis tíos que siempre han estado para mi Max, Ali, Mago, Pablo, Alberto, Héctor, a mi abuela (mamai), por estar siempre en mis logros y fracasos, por haber sido parte de mi educación, y apoyarme en todo.

A Maximiliano por llegar a mi vida, eres mi persona favorita te amo, a Quetzalli, por contagiarme de todas tus locuras, Paulina y Diana, por quererme.

A Rafael Terrazas por volverse aparecer en otra etapa de mi vida, por preocuparse por mí, y quererme.

A todas aquellas personas que me apoyaron académicamente en este tiempo mi estancia en la Paz y CICIMAR

A Jade, Evelin, Paulina S, Yamilet, Lily, Paulina H, Magali, Mayra y Guillermo, Fernando, Isabel, Raúl, aunque la distancia existe siempre están disponibles.

Tesis de Maestría

Geoquímica de elementos mayores y traza en sedimentos superficiales en la cuenca hidrográfica las Bramonas B.C.S, México.

Este trabajo fue apoyado por:

CONACyT, IPN, CICIMAR, si ellos este trabajo de investigación no se hubiera realizado.

Proyectos SIP-IPN 20160972 Geoquímica de elementos mayores y traza en sedimentos con influencia de yacimientos minerales. Dirigido por la Dra. Ana Judith Marmolejo Rodríguez

Proyectos SIP- IPN 20170889 Elementos de las tierras raras en cuencas Hidrográficas de Baja California Sur. Dirigido por la Dra. Ana Judith Marmolejo

Índice

1. Introducción	1
2. Antecedentes	4
2.1. Yacimientos naturales de fosforita	4
2.2. Cuencas Hidrográficas	5
3. Área de estudio	7
3.1. Localización y población de la cuenca Hidrográfica Las Bramonas	7
3.2. Hidrografía de la cuenca hidrográfica Las Bramonas.....	8
3.3. Características geológicas de la cuenca hidrográfica Las Bramonas.....	9
4. Justificación	10
5. Hipótesis	10
6. Objetivo General	10
7. Materiales y Métodos	11
7.1. Trabajo de Campo.....	11
7.2. Trabajo de laboratorio	12
7.2.1. Caracterización textural de los sedimentos superficiales en la cuenca hidrográfica Las Bramonas.....	12
7.2.2 Determinación de Materia Orgánica en los sedimentos de la Cuenca Hidrográfica Las Bramonas	13
7.2.3 Análisis Químico de elementos mayores y traza en los sedimentos de la cuenca Hidrográfica Las Bramonas.....	15
7.3. Trabajo de gabinete.....	18
7.3.1 Composición textural de los sedimentos	18
7.3.2. Cálculo del porcentaje de materia orgánica.....	18
7.3.3 Determinación de los valores de fondo regionales.....	19
7.3.3.1 Valores de fondo calculados con Cs	19
7.3.3.2 Valores de fondo calculados con Sc	19
7.3.3.3 Calculo de valores de Fondo con Al.....	19
7.3.4. Factores de enriquecimiento normalizado.....	20
7.3.4.1. Factores de enriquecimiento normalizado con los valores de fondo regionales	20
7.4 Análisis Estadístico de los resultados obtenidos.....	21
7.5 Distribución geográfica de los elementos enriquecidos.....	21
8. Resultados	22
8.1.1 Composición textural de los sedimentos	22
8.1.2 Resultados del porcentaje de materia orgánica	24
8.1.3 Resultados del análisis químico de los elementos en la Cuenca Hidrográfica Las Bramonas.....	25
8.1.3.1 Análisis de componentes principales	26
8.1.4 Resultados de los valores de fondo regionales	27
8.1.4.1 Valores de fondo regionales calculados con Cs.....	27
8.1.4.2 Valores de fondo regional calculados con Sc.....	29
8.1.4.3 Valores de fondo regionales calculados con	31
8.1.4.4. Comparación de los valores de fondo calculados con los elementos Cs, Sc, Al.	33

8.1.5. Factores de enriquecimiento normalizado con los valores de la corteza superficial Wedepohl (1995)	34
8.1.5.1. Factores de enriquecimiento normalizado con Cs.....	34
8.1.5.2. Factores de enriquecimiento normalizado con Sc.....	35
8.1.5.3. Factores de enriquecimiento normalizado con Al.....	36
8.1.5.4. Factores de enriquecimiento normalizado con valores de fondo regionales	37
8.1.5.4.1 Factores de enriquecimiento normalizado con valores de fondo regionales de Cs.....	37
8.1.5.4.2. Factores de enriquecimiento normalizado con valores de fondo regionales de Sc.....	39
8.1.5.4.3. Factores de enriquecimiento normalizado con valores de fondo regionales de Al	41
8.1.5.5 Comparación de los Factores de Enriquecimiento Normalizados calculados con Cs, Sc, Al.	43
8.2. Determinación del origen natural o antropogénico de los elementos en la Cuenca Hidrográfica Las Bramonas.	45
8.2.1 Elementos enriquecidos de origen natural en la Cuenca Hidrográfica Las Bramonas.	45
8.2.2 Elementos enriquecidos de origen antropogénico en La Cuenca Hidrográfica Las Bramonas.....	45
8.3. Distribución geográfica de los elementos enriquecidos en la Cuenca hidrográfica Las Bramonas.....	46
8.3.1 Distribución geográfica del Cu en la Cuenca hidrográfica las Bramonas	46
8.3.2 Distribución geográfica de Ag en la Cuenca Hidrográfica Las Bramonas. ...	47
8.3.3 Distribución geográfica de Ni en la Cuenca Hidrográfica Las Bramonas	48
8.3.4 Distribución geográfica del P, U, Li, Co, Fe en la Cuenca Hidrográfica Las Bramonas	49
8.3.4. Distribución geográfica Cd en la Cuenca hidrográfica Las Bramonas.....	49
9. Discusión	50
9.1 Análisis Textural y Materia Orgánica y su comparación con otras Cuencas Hidrográficas.....	50
9.2 Valores obtenidos en sedimentos de la CHLB comparados con otros lugares regionales y en el mundo.....	52
9.2.1. Factores de Enriquecimiento Normalizado (FEN's) calculados con los valores de la corteza y los Valores de Fondo (VF) regionales en sedimentos influenciados por yacimientos minerales.	54
9.3. Origen de los sedimentos natural o antropogénico	53
9.3.1 Elementos enriquecidos naturalmente en sedimentos superficiales de la Cuenca Hidrográfica Las Bramonas	56
9.3.2. Elementos enriquecimiento antropogénico en sedimentos superficiales en La Cuenca Hidrográfica Las Bramonas.	57
10. Conclusiones	59
11. Bibliografía.....	60
Anexo	64

Índice de Tabla

Tabla. 1. Elementos traza en yacimientos de fosforita en varios países.	2
Tabla 1.1. Concentraciones determinadas en fertilizantes orgánicos.....	3
Tabla 7.2.3. Estándares de referencia PACS-2, MESS-3, AGV-2, para los elementos analizados con los porcentajes de recuperación, el valor certificado y el valor obtenido.	17
Tabla 8.1.3. Estadística descriptiva (promedio, desviación estándar, mínimo, máximo) de la concentración de elementos traza en sedimentos superficiales del arroyo las Bramonas.	25
Tabla 8.1.4.1 Modelo de regresión lineal calculada con Cs	27
Tabla 8.1.4.2 Modelo de regresión lineal calculada con Sc	29
Tabla 8.1.4.3 Modelo de regresión lineal calculada con Al	31
Tabla 8.1.4.4 Comparación de valores de fondo de los tres elementos normalizadores.....	33
Tabla 8.1.5.4.1 Valores de fondo regional, factores de enriquecimiento normalizado calculados con los valores de fondo para Cs y con los valores promedio de la corteza superficial	38
Tabla 8.1.5.4.2 Valores de fondo regional, factores de enriquecimiento normalizado calculados con los valores de fondo Sc y con los valores promedio de la corteza superficial	40
Tabla 8.1.5.4.3 Valores de fondo regional, factores de enriquecimiento normalizado calculados con los valores de fondo para Al y con los valores promedio de la corteza superficial	42
Tabla 8.1.5.5. Comparación de los Factores de Enriquecimiento Normalizado calculados con los valores de fondo de Cs, Sc, Al, y el valor de fondo sugerido (V_{FS}) Y el Factor de Enriquecimiento Normalizado sugerido (FEN_{VFS}) para este estudio .	44
Tabla. 8.2.2 Muestra los elementos enriquecidos de forma antropogénica.	46
Tabla 9.2 Concentración de elementos traza en diferentes lugares del mundo, influenciados por yacimiento de fosforita.	54

Índice de pie de tabla

Tabla 1. Promedio de la corteza continental superior (UCC, Wedepohl, 1995). n.r. no reportado.....	2
Tabla 1.1. Cd y Co, los valores fueron menores al límite de detección; As no fue medido para este trabajo; **Promedio de la corteza continental superior (UCC, Wedepohl, 1995). ¡Error! Marcador no definido.....	3
Tabla 7.2.3. %Rec = Porcentaje de Recuperación. Referencias: Marine sediment reference materials for trace and other constituents, Certificate of analysis HISS-2, MESS-3, and PACS-2, National Research Council Canada., GEOREM..	18
Tabla 8.1.4.1. Todos los elementos véase en el anexo 1. $*[ET] = b1 [EN] + b0$, en donde ET es el elemento traza del cual se está calculando el valor de fondo, b1 es el coeficiente de regresión y b0 la intersección, estos dos valores te los da el programa al calcular la regresión lineal, EN es el elemento normalizador.	30
Tabla 8.1.4.2. Todos los elementos véase en el anexo 1. $*[ET] = b1 [EN] + b0$, en donde ET es el elemento traza del cual se está calculando el valor de fondo, b1 es el coeficiente de regresión y b0 la intersección, estos dos valores te los da el programa al calcular la regresión lineal, EN es el elemento normalizador.	32
Tabla 8.1.4.3. Todos los elementos véase en el anexo 1. $*[ET] = b1 [EN] + b0$, en donde ET es el elemento traza del cual se está calculando el valor de fondo, b1 es el coeficiente de regresión y b0 la intersección, estos dos valores te los da el programa al calcular la regresión lineal, EN es el elemento normalizador.	34
Tabla 8.1.4.4. VFs CHLB valor de fondo sugerido para la Cuenca Hidrográfica Las Bramonas.....	36
Tabla 8.1.5.4.1. VF= valor de fondo, CCS = corteza continental superior, FEN= factor de enriquecimiento normalizado	41
Tabla 8.1.5.4.2. VF= valor de fondo, CCS = corteza continental superior, FEN= factor de enriquecimiento normalizado.....	43
Tabla 8.1.5.4.3. VF= valor de fondo, CCS = corteza continental superior, FEN= factor de enriquecimiento normalizado.....	45
Tabla. 8.2.2. Valor máximo CHLB, *Carta Geoquímica SGM, 2010, Wedepohl,1995	49
Tabla 9.2. En este estudio CHLB, (3 Ferreira da silva et al 2010*, 2 Batarseh y El Hasan, 2009, 3 Borrego et al 2004, 5 Wedepohl, 1995), 1 AWP (Average Word Phosphorite, Altschuler, 1990).	58

Índice de figuras

Fig.3.2. Mapa de localización del área de estudio	8
Fig.3.3. Mapa de la geología de la cuenca hidrográfica las Bramonas,	9
Fig. 7.1.1. Mapa con los puntos de muestreo de la cuenca hidrográfica Las Bramonas.....	13
Fig. 7.2.1. Diagrama de flujo del método de análisis textural para los sedimentos de la cuenca hidrográfica Las Bramonas	14
Fig. 7.2.2. Diagrama de flujo del método para la determinación de materia orgánica adaptado de Dean, 1974.....	15
Fig. 7.2.3. Diagrama del método para la determinación de la geoquímica de elementos traza y mayores tomado de Marmolejo- Rodríguez (2011).....	17
Fig. 8.1.1.1. Gráfica que muestra el % en peso del análisis textural de la zona A	25
Fig. 8.1.1.2. Gráfica que muestra el % en peso del análisis textural de la zona B	26
Fig. 8.1.1.3. Gráfica que muestra el % en peso del análisis textural de la zona C	26
Fig. 8.1.2.1. Gráfica que muestra los porcentajes de materia orgánica para la zona A, el cual está representado el porcentaje de Carbono Orgánico y Carbonatos ..	27
Fig. 8.1.2.2. Gráfica que muestra los porcentajes de materia orgánica para la zona A, el cual está representado el porcentaje de Carbono Orgánico y Carbonatos ..	27
Fig. 8.1.3. Análisis de componentes principales de los elementos determinados en la Cuenca Hidrográfica Las Bramonas	29
Fig. 8.1.4.1. Representaciones graficas del cálculo de valor de fondo (Cs).....	31
Fig. 8.1.4.2. Regresiones lineales para obtener el valor de fondo (Sc).....	33
Fig. 8.1.4.3. Método estadístico ya antes descrito por el cual fue calculado el valor de fondo (Al).....	35
Figura. 8.1.5.1. Factores de enriquecimiento normalizado con Cs.....	37
Figura. 8.1.5.2. Muestra los factores de enriquecimiento normalizado con Sc	38
Figura. 8.1.5.3. Muestra los factores de enriquecimiento normalizado con Al	39
Figura. 8.5.1.4.1 Muestra los factores de enriquecimiento normalizado con los valores de fondo regionales calculados con Cs.....	40

Figura. 8.1.5.4.2 Muestra los factores de enriquecimiento normalizado con los valores de fondo regionales calculados con Sc.....	42
Figura. 8.1.5.4.3 Muestra los factores de enriquecimiento normalizado con los valores de fondo regionales calculados con Al	44
Figura. 8.3.1 Mapa de la representación de los factores de enriquecimiento normalizado para el Cobre (Cu), en la cuenca hidrográfica Las Bramonas.....	50
Figura. 8.3.2 Mapa de la representación de los factores de enriquecimiento normalizado para la Plata (Ag), en la cuenca hidrográfica Las Bramonas.....	50
Figura. 8.3.3. Mapa de representación de los factores de enriquecimiento normalizado para el Ni	51
Figura. 8.3.4. Mapa de la distribución geográfica del Cd en la cuenca hidrográfica Las Bramonas	52
Figura. 8.3.5. Mapa de representación de los factores de enriquecimiento normalizado para uranio (U), hierro (Fe), cobalto (Co), fosforo (P).....	52

RESUMEN

La composición de los sedimentos depende principalmente de la materia orgánica y los minerales que a su vez contienen elementos mayores y traza. Los contenidos de los elementos indican si provienen de procesos sedimentarios o por fuente antropogénica. En ambos casos los elementos con altas concentraciones pueden ser tóxicos para el medio ambiente. El arroyo Las Bramonas drena la Cuenca Hidrográfica (con el mismo nombre) y se encuentra influenciado por un yacimiento de fosforita y por la actividad agrícola. Con el fin de determinar la influencia del yacimiento de la fosforita y de la agricultura se analizaron: el tamaño de grano, la materia orgánica y los elementos mayores y traza en 50 muestras de sedimento superficial a lo largo del cauce principal del arroyo. Con los resultados de las concentraciones de los elementos se calcularon los Valores de Fondo Regional (VFR), los factores de enriquecimiento Normalizado (FEN), se determinaron la distribución geográfica de los elementos enriquecidos y su origen: natural o antropogénico. Las muestras de sedimentos fueron digeridas y los elementos mayores y traza se determinaron por Espectrometría de Masas con un plasma Acoplado Inductivamente (ICP-MS), siendo los métodos validados con estándares de referencia certificados PACS-2, MESS-3 y AGV-2. La caracterización textural del sedimento se hizo mediante el análisis granulométrico en el cual los granos gruesos (arenas muy gruesas, arenas gruesas, arena media, arena fina, arena muy fina) predominaron en el 80% de las muestras. Se analizó el contenido de materia orgánica por ignición obteniéndose en un rango de 2.0-16.7%. Los VFR que se encuentran enriquecidos con respecto de los valores promedio de la corteza terrestre son: Ag (0.16 mg kg^{-1}), Cd (0.30 mg kg^{-1}), Cu (25.5 mg kg^{-1}) y P (1450 mg kg^{-1}). En general, los sedimentos que se encuentran en la parte alta de la cuenca presentaron enriquecimiento de alto a severo en los elementos ya mencionados. La influencia del yacimiento de fosforita se determinó con el enriquecimiento moderado de Cd y P de origen natural; el enriquecimiento severo de Cu y moderado de Ag, puede ser atribuido a la actividad agrícola que se desarrolla en la zona.

ABSTRACT

The sediments composition depends on organic matter and minerals that contain major and trace elements. The elements content and their associations indicate if they come from sedimentary environmental processes of natural origin, or from anthropogenic sources. In both cases, trace elements with high concentrations can be toxic to the environment. The arroyo "Las Bramonas" drains the Hydrographic Basin (with the same name) and is influenced by a phosphorite deposit and agricultural activity. In order to determine the influence of the phosphorite deposits and agricultural activities, grain size, organic matter, and major and trace elements were analyzed and in surface sediment samples. With the results obtained, were calculated the Regional Background Values (RBV), the Normalized Enrichment Factors (NEFs), the geographic distribution of the enriched elements and the identification of their origin: natural or anthropogenic. The textural characterization of the sediment was made by the granulometric analysis in which the coarse grains predominated in 80% of the samples. The contents of organic matter were analyzed by ignition obtaining in a range of 2.0-16.7%. The sediment samples were digested and major and trace elements were determined by Mass Spectrometry with an Inductively Coupled Plasma (ICP-MS). The methods were validated with certificate reference standards PACS-2, MESS-3 and AGV-2. The RBV enriched with respect to the average values of the terrestrial crust are: Ag (0.16 mg kg^{-1}), Cd (0.30 mg/kg), Cu (25.5 mg/kg) and P (1450 mg/kg). The natural enrichment of the influence of the phosphorite deposit was determined with the moderate enrichment of Cd and P. Geographically, In the zones more elevated of the basin, the severe NEFs of Cu in some sampling sites, Ni in one sampling site, and moderate NEF of Ag, can be due to the anthropogenic origin by the agricultural activity.

1.Introducción

La composición elemental de los sedimentos depende de los minerales que lo integran (por ejemplo, cuarzo, arcilla, carbonatos, ópalo), los cuales contienen elementos mayores como Si, Al, Ca, Na, K, Fe y Mg (Chester y Jickells, 2012). La abundancia y distribución de los elementos mayores y traza en los sedimentos refleja diversos procesos físicos, químicos y biológicos como: disolución, adsorción/desorción en la superficie de los minerales, especiación química (Salomon y Förstner, 1984), y un amplio rango de procesos biológicos (Figuroa-Vázquez et al., 2014).

Los elementos traza en los sedimentos son indicadores eficientes de las características y procesos de los diferentes ambientes sedimentarios (lagos, estuarios, regiones costeras y mares), puesto que son muy sensibles a las condiciones ambientales (Chester, 2000). Estos elementos están presentes de manera natural, aunque se presentan como impurezas en los sedimentos, estos llegan por el intemperismo de las rocas, siendo adsorbidos principalmente en partículas de oxihidróxidos de Fe y Mn y en la materia orgánica. Por lo tanto, estos elementos pueden ser liberados de los sedimentos, bajo determinadas condiciones fisicoquímicas, son liberados a la columna de agua (Libes, 2009). Formando parte de funciones biológicas, y de los ciclos biogeoquímicos dentro de los ecosistemas.

La distribución de elementos traza en los sedimentos de los ecosistemas costeros está influenciada por las fuentes naturales o antrópicas, que los suministran y los movilizan (Páez-Osuna, 1996; Prego *et al.*, 2003). Los elementos pueden ser oxidados, reducidos o complejados, dependiendo del dinamismo del entorno químico en el que se localicen; así se forman especies que tienen diferente grado de asimilación o de toxicidad por parte de los organismos, e incluso podrían quedar biológicamente no disponibles.

Dependiendo de la concentración, el enriquecimiento de algunos elementos mayoritarios y traza, pueden desencadenar reacciones tóxicas y contaminar el ambiente adyacente, donde no hay un receptor que consuma el exceso, por ejemplo,

algunos elementos como Al, Fe, Zn y Pb, muestran asociaciones con la materia inorgánica y otros como el Cu, están generalmente asociados con la materia orgánica. Entre los metales que se considera que representan un mayor riesgo de contaminación ambiental están, mercurio, cadmio, zinc, cobre y plomo (Páez-Osuna, 1996).

Esto ocurre con mayor frecuencia en sedimentos que se encuentran con influencia de un yacimiento mineral, de forma inorgánica como las minas de oro, plata, hierro, plomo, sal, u orgánico como lo son los yacimientos de fosforita.

La composición de la fosforita depende de su origen, litología, estratigrafía y la ubicación geográfica (Ahmad *et al.*, 2014). Su contenido y enriquecimiento de elementos traza ha sido estudiado por diferentes autores (Krauskopf, 1955; Sattouf, 2007; Bech *et al.*, 2010). Los yacimientos de fosforita contienen una gran variabilidad de elementos traza enriquecidos, tales como Cd, As, U, Th, Pb, Cr, Se y Tl. Estos elementos enriquecidos al ser adsorbidos en el suelo, puede afectar a los organismos asociados a este. Algunos yacimientos de fosforita tienen concentraciones significativas de elementos potencialmente tóxicos (Tabla 1).

Tabla 1. Elementos traza en yacimientos de fosforita en varios países del mundo. Las concentraciones de los elementos están en mg kg⁻¹.

Elementos	As	Cd	Cr	Cu	Mo	Sb	Se	Sr	Th	Tl	U	V	Zn
Perú	22	42	242	17	40	0.6	2	1527	3	1	62	71	90
Marruecos	11	4	159	18	5	1.2	2	1177	2	0.1	152	177	155
Túnez	2	53	195	8	5	0.5	11	1940	8	1	29	33	385
Florida	13	9	70	8	10	2.3	4	1095	5	1	138	105	89
Israel	6.4	12.3	130	29.7	21.1	1.6	5	3123	N.r.	0.27	172	Na	414
Corteza*	2	0.1	35	14.3	1.4	0.31	0.08	316	10.3	0.75	2.5	53	52

*Promedio de la corteza continental superior (UCC, Wedepohl, 1995). N.r. no reportado.

La roca de fosforita enriquecida por elementos traza es utilizada para la fabricación de fertilizantes que se usan en la industria agrícola (Bech *et al.*, 2010). Sin embargo, cuando la zona está influenciada, de manera natural por un depósito mineral de fosforita, y se agregan fertilizantes al suelo agrícola, se puede ocasionar una acumulación de elementos potencialmente tóxicos al suelo y los sedimentos.

Los fertilizantes orgánicos se fabrican para el enriquecimiento y mejora del suelo antes y durante la siembra. En la fabricación de estos fertilizantes, se encuentran algunos elementos, como: As, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb y Zn (Tabla 2) estos elementos a su vez quedan en el suelo siendo persistentes en algunas ocasiones.

El uso de fertilizantes para la mejora de los suelos agrícolas hace necesario su monitoreo, ya que si se tienen concentraciones de elementos traza potencialmente tóxicos pueden producir efectos adversos en animales y humanos. Existen estudios sobre la concentración de elementos traza en fertilizantes orgánicos como monitoreo de control (Tabla 1.1). El contenido de algunos elementos en los fertilizantes orgánicos, pueden incorporar elementos traza de manera significativa al ambiente.

Tabla 1.1. Concentraciones determinadas en fertilizantes orgánicos (Tomado y adaptado de Texeira et al., 2014). Composta de desechos urbanos (Urban waste compost; UWC a y b), Mezcla (mixed: urban waste compost más harina de ricino- castor vean meal; UWC+CBM), Humus de lombriz (Humus earthworm; HE), Tierra vegetal (Vegetable Earth; VE), Lodo residual de aguas negras (Sewage sludge 1; Ss).

	Cr mg kg ⁻¹	Cu mg kg ⁻¹	Mn mg kg ⁻¹	Ni mg kg ⁻¹	Pb mg kg ⁻¹	Zn mg kg ⁻¹
UWC(a)	121±3	59.9±0.7	528±20	37.9±0.8	61.8±0.6	483±1
UWC+CBM	50.5±2.6	16.9±0.5	333±17	8.13±0.97		61.2±3.9
HE	126±4	161±3	274±4	21.7±4.0	66.8±3.9	67.8±1.8
VE	83.0±5.0	11.6±0.5	241±7	19.6±1.8		25.8±0.2
Ss1	177±2	227±3	224±5	53.0±1.8	50.1±1.9	1368±31
Ss2	464±3	491± 13	251±7	151±7	90.8±1.7	6936±276
UWC(b)	211±9	120±3	2015±67	52.1±1	31.0±0.5	378±14
Corteza**	35	14.3	527	18.6	17	52

*Cd y Co, los valores fueron menores al límite de detección; As no fue medido para este trabajo;
 **Promedio de la corteza continental superior (UCC, Wedepohl, 1995).

2. Antecedentes

2.1. Yacimientos naturales de fosforita

En la mina de Kalaat Khasba, en la región Noroeste de Túnez existen asociaciones entre la fosforita y las concentraciones de algunos elementos son: Cd 245 mg kg^{-1} , Cr 427 mg kg^{-1} , Mo 56.4 mg kg^{-1} , Ni 220 mg kg^{-1} , Zn 226 mg kg^{-1} , tierras raras $2780.04 \text{ mg kg}^{-1}$, Mn 205 mg kg^{-1} ; estas concentraciones en sedimento pueden afectar de manera nociva al humano, a los animales y al medio ambiente (Ferreira-da Silva *et al.*, 2010).

En la región central de Jordania, las minas de Al-Hisa y Al- Abyad, el enriquecimiento normalizado de Cu 12.2, Pb 0.6, As 21.6, Ni 7.1, Zn 18.4, Cr 7.4, Cd 777.8, Hg 62.5, V 16.0 y U 564.8, con respecto al promedio de fosfatos a nivel mundial, evidenció que el Cd, Hg y U están altamente enriquecidos y se consideran elementos potencialmente tóxicos (Batarseh y Tayel, 2009).

Los elementos de tierras raras se han encontrado enriquecidos en la fosforita, en comparación con otro tipo de roca sedimentaria. Las concentraciones altas de tierras raras al parecer residen en la francolita, el principal mineral en las fosforitas sedimentarias de origen marino. La concentración de U en la fosforita de Togo, oscila entre 59 y 222 mg kg^{-1} , que comparándola con el valor promedio de fosfatos del mundo de 120 mg kg^{-1} (Altschuler, 1980), esta enriquecido con respecto del valor de la corteza el U (2.5 mg kg^{-1} ; Wedepohl, 1995). Las tierras raras tienen valores de 475 a 1752 mg kg^{-1} . Estas concentraciones y la concentración de uranio en la fosforita de la mina Hahotoé- Kpogamé en Togo, reflejan que estos yacimientos se encuentran en una alteración avanzada. Su explotación solamente ha sido en las capas superficiales de la mina y esta con la meteorización la apatita y francolita que se encuentran en esta capa, se convierten en fluorapatita y crandalita, lo que disminuye la calidad de fosforita y aumenta las asociaciones con U y tierras raras (Gnandi y Tobschall, 2003).

Para la caracterización de elementos asociados en la fosforita se realiza mediante estudios estratigráficos y petrográficos (Bardet *et al.*, 2000). Esto ayuda a identificar el estrato más enriquecido para la recuperación y explotación de la roca fosfórica, (Carreón y Jacques, 1989). El análisis de los elementos mayoritarios y traza en esos estratos ayudan a conocer el origen del enriquecimiento de P y elementos asociados que se encuentran en el sedimento superficial.

2.2. Cuencas Hidrográficas

La cuenca hidrográfica se define como la totalidad del área drenada por una corriente o sistema interconectado de cauces, de tal forma que todo el escurrimiento originado dentro de la cuenca es descargado a través de una salida, ya sea exorreica o endorreica, delimitando así un área geográfica, ayudando así su gestión (Melville, 1997). Otro concepto sobre cuencas hidrográficas es el espacio formado por el escurrimiento de un conjunto de ríos, que se encuentra determinado por elevaciones que funcionan como parteaguas; forma parte de la compleja y vasta biodiversidad con la que México cuenta y es prioritaria de los programas hídricos, así como de las estrategias sustentables enfocadas al manejo de los recursos hídricos (ATL, 2010).

El tamaño de la cuenca determina en gran medida su comportamiento hidrológico, aunque los términos hidrográficos e hidrológicos se usan indistintamente, la cuenca hidrográfica está en función del área y los escurrimientos a diferencias de las cuencas hidrológicas que son más profundas abordando hasta las aguas subterráneas.

En cuencas hidrográficas pequeñas (25 a 250 km²) la cantidad y distribución del escurrimiento está influenciada principalmente por las condiciones físicas del suelo y cobertura vegetal, sobre las cuales el hombre tiene algún control, mientras que en las cuencas grandes (>250 km²) el efecto del almacenamiento en el cauce principal es importante (Campos–Aranda, 1987).

El comportamiento de los elementos enriquecidos a lo largo de las cuencas hidrográficas puede ser variado, dependiendo de la dinámica de los ríos y/o arroyos, pero también del sitio donde desemboquen. Es el caso de la ría Huelva, que es alimentada de los ríos Tinto y Odiel, está influenciada por una fundidora de cobre y una fábrica de fertilizantes, en esta se midieron las asociaciones de las tierras raras y otros elementos. Debido a estas actividades mineras como industria se han acumulado fosfo-yeso provocando pérdida de la biota. Además, los aportes de una fundidora de Cu a lo largo de la Ría se encuentran enriquecidos comparándolos con los valores de la corteza (1466 a 2000 mg kg⁻¹), Por el contrario, entre otros elementos analizados en este trabajo encontraron, Y (16.28 mg kg⁻¹), Sc (6.23 mg kg⁻¹) y Th (5.68 mg kg⁻¹), estos se encuentran por debajo de los valores de la corteza (Borrego *et al.*, 2004).

Baja California Sur tiene diferentes tipos de yacimientos de fosforita, cobre, sal y oro. En el distrito minero el Triunfo-San Antonio, se midieron las concentraciones de fondo de algunos elementos en sedimentos superficiales del arroyo Hondo-Las Gallinas - El Carrizal: para el As 7.9± 2.7mg kg⁻¹ , Hg 10.5 ± 5.3 µg kg⁻¹, Pb 19.2 ± 9.2 mg kg⁻¹, Zn 28.9 ± 10.5mg kg⁻¹, Al 78.6 ± 8.1 mg kg⁻¹, Fe 41.7 ± 16.0 mg kg⁻¹, Li 9.9 ± 2.4 mg kg⁻¹, Mn 900 ± 645 mg kg⁻¹, y de los jales mineros de este distrito, con valores: As 2.8 – 412 mg g⁻¹, Hg <5 –217 µg kg⁻¹, Pb 10.7 – 1230 mg kg⁻¹, Zn 14 – 1950 mg kg⁻¹, Al 42.3-92.9 mg kg⁻¹, Fe 5.5-153 mg kg⁻¹, Li 7.3-27.8 mg kg⁻¹, Mn 97-3390 mg kg⁻¹, permitiendo zonificar las concentraciones de estos elementos a lo largo de la cuenca hidrográfica (Marmolejo-Rodríguez *et al.*, 2011). En la cuenca San Juan de los Planes y plataforma de Bahía la Ventana las concentraciones fueron As 3099 mg kg⁻¹, Pb 145 mg kg⁻¹, Cd 2.5 mg kg⁻¹, Zn 43 mg kg⁻¹, Hg 11 µg kg⁻¹ y Cu 1 mg kg⁻¹, Sb 1 mg kg⁻¹, (Posada- Ayala, 2011).

3. Área de estudio

3.1. Localización y características de la Cuenca Hidrográfica Las Bramonas

El estado de Baja California Sur se sitúa al noroeste de la República Mexicana, cuenta con una superficie de 74,244 km², en donde se localizan depósitos de yacimientos naturales metálicos y no metálicos, que han sido explotados desde mediados del siglo XVIII y en algunos casos hasta la actualidad. Destaca la explotación de Au, Cu, Fe (hasta el 2014), Pb, Zn, yeso, sal, riolita, así como los depósitos de fosforita de la formación San Gregorio en San Juan de la Costa (SGM, Panorama minero del estado de Baja California Sur, 2016).

La Cuenca Hidrográfica Las Bramonas (CHLB) se localiza en el municipio de Comondú, en la parte central del estado de Baja California Sur (110° 52' 07" y 112° 47' 11" W y 23° 35' 25" y 26° 24' 16" N). Este Municipio tiene una extensión territorial de 12,000 Km² en el que residen 63,864 habitantes. En la región de los Llanos de Magdalena y litorales del Pacífico, el clima se define como muy seco y semi-cálido, con temperatura media anual de 34°C máxima y 8°C mínima (www3.inegi.org.mx/sistemas/mexicocifras).

3.2. Hidrografía de la cuenca hidrográfica Las Bramonas (CHLB)

La CHLB tiene una superficie de 4,584 km², forma parte de las 12 cuencas que contribuyen con el 70% del escurrimiento total anual en Baja California Sur. (Wurl y García, 2012 ab). Esta cuenca con los escurrimientos se inunda en época de lluvias (julio a noviembre) debido al arribo de tormentas tropicales (CONAGUA, 2017).

El flujo de agua superficial es escaso. Sólo en la zona de San Isidro y la Purísima los arroyos tienen caudal gran parte del año; otros arroyos llevan agua únicamente en épocas de lluvia, como es el caso de los arroyos de Las Bramonas, Santo Domingo, Comondú y San Andrés. Las lluvias que se presentan eventualmente son torrenciales

pero breves, haciendo posible la formación de mantos acuíferos subterráneos en el municipio.

CUENCA HIDROGRÁFICA LAS BRAMONAS

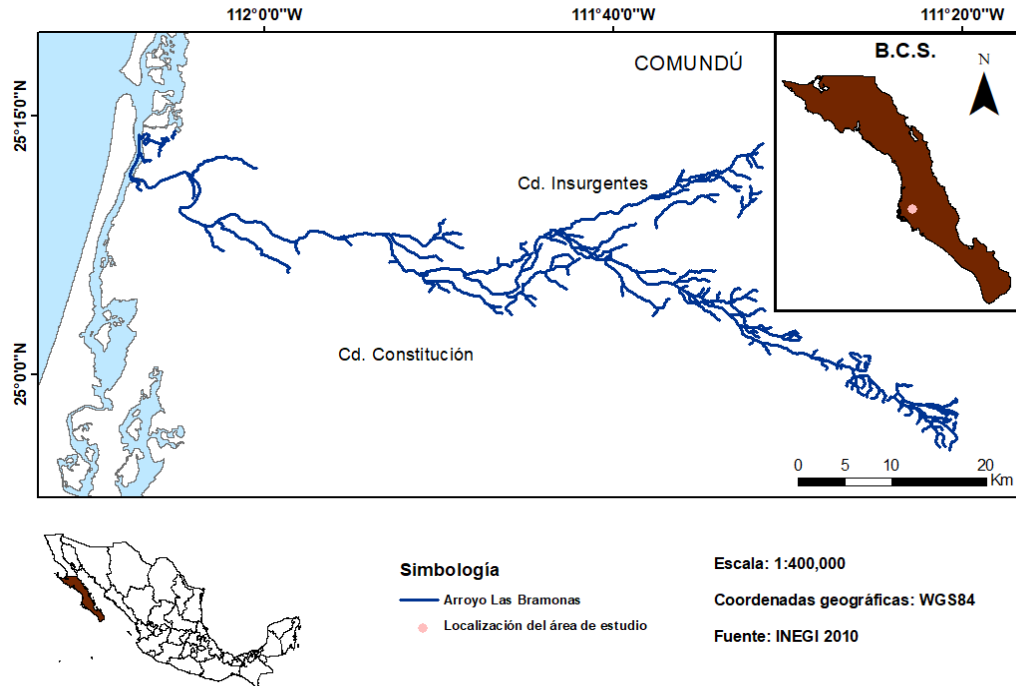


Figura. 3.2 Mapa de localización del área de estudio.

3.3 Geología de la Cuenca Hidrográfica Las Bramonas

La CHLB, tiene influencia de la formación El Cien, San Isidro, san Gregorio y Comondú, las cuales se describen a continuación:

La Formación San Gregorio (Oligoceno) se localiza en la parte media del estado de B.C.S, presenta registros de depósitos hemipelágicos de la cuenca, se registran sustratos de condiciones anaeróbicas y redepositación de corrientes de turbidez compuesta de fosforita granular alóctona, con un espesor de 75m, dependiendo la zona, ya que es variable(Hernández-Cisneros, 2012), está compuesta de sedimentos fosfáticos, limolitas silíceas, lodolitas con escamas de peces y lutitas fosfatadas grisáceas, diatomita de color blanco con intercalaciones de arenisca fosfática pelotoidal con restos de mamíferos, y tobas riolíticas (Hausback, 1984)

La formación Comondu (Mioceno inferior temprano a Mioceno medio tardío) aflora una gran parte de la Sierra La Giganta que se encuentra hacia la parte más alta de la cuenca, esta compuesta por brechas andesíticas y areniscas, areniscas volcanoclasticas y conglomerados polimíticos.

La parte Baja de la cuenca predominan sedimentos clásticos desde conglomerados de abanicos aluviales, hasta coquinas y areniscas que forman terrazas hasta la costa Pacifico.

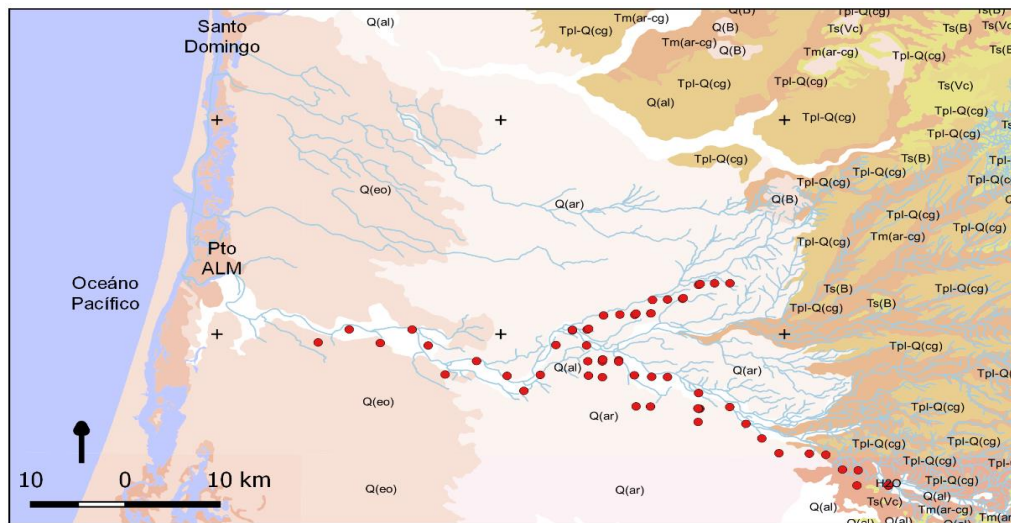


Fig. 3.3 Mapa de la geología de la cuenca hidrográfica Las Bramonas (Carta geológica Villa Constitución G12-7-8, INEGI,2010), Sedimentos aluviales (Q_{al}), eólico (Q_{eo}), aluvial reciente (Q_{ar}).

La Cuenca Hidrográfica Las Bramonas se encuentra influenciados por un gran yacimiento de fosforita. El área comprende desde San Juan de la Costa hasta Santo Domingo, actualmente San Juan de la Costa es un distrito minero de fosforita explotado por ROFOMEX, S.A de C.V (SE, 2013),

4. Justificación

Existen pocos estudios sobre geoquímica de elementos traza en yacimientos de fosforita a nivel mundial, así como escasas investigaciones en cuencas hidrográficas influenciados por este tipo de yacimientos.

La CHLB está ubicada dentro de una zona enriquecida con yacimientos minerales y zonas agrícolas con cultivos diversos. Por tanto, los contenidos de fósforo y elementos asociados en el sedimento estarán enriquecidos de manera natural y por actividad agrícola en el arroyo. Este estudio sobre la geoquímica de elementos mayoritarios y traza en sedimentos influenciados por fosforita, servirá como línea base para otros estudios en sedimentos de cuencas hidrográficas, tanto del estado de Baja California Sur, así como también, será una contribución de los estudios en sedimentos con estas características a nivel mundial.

5. Hipótesis

Los sedimentos de la Cuenca Hidrográfica Las Bramonas estarán enriquecidos de fósforo y elementos asociados, por influencia del yacimiento de fosforita y de las actividades agrícolas.

6. Objetivo General

Determinar la influencia del yacimiento de fosforita y de la agricultura en la cuenca hidrográfica Las Bramonas mediante el estudio de la geoquímica de fósforo y elementos asociados, en el sedimento superficial.

Objetivos Particulares

- 6.1 Analizar la geoquímica de los elementos traza asociados con el yacimiento mineral de fosforita, mediante la determinación de los valores de fondo regionales de los elementos traza, su enriquecimiento y asociación, en sedimentos superficiales.
- 6.2 Identificar el origen natural o antropogénico de los contenidos de elementos traza.
- 6.3 Zonificar los lugares con mayor enriquecimiento y analizar el posible impacto que los elementos enriquecidos pueden tener en el ambiente adyacente

7. Materiales y Métodos

7.1. Trabajo de Campo

La recolección de las muestras se realizó entre abril y junio del 2016. Las muestras se subdividieron para realizar el análisis textural, materia orgánica y los análisis químicos.

7.1.1. Obtención de sedimento superficial

Se obtuvieron 50 muestras a lo largo de la CHLB, las distribuciones de los puntos de muestreo se asignaron a partir de la morfología de la cuenca, la distancia entre muestras es alrededor de 1km, así también como la caracterización del arroyo por zonas (Fig. 7.1.1).

Los sedimentos se recolectaron sobre el cauce principal y algunos tributarios, en cada uno de estos puntos se tomó sedimento superficial, el cual consistió que cada muestra se tomó sobre un transecto de 50 cm de largo y 10 cm de ancho aproximadamente, se eliminó el material externo o extraño que se encontraba sobre él (bolsas, papel, ramas, material fecal de organismos, latas, etc), con una espátula de plástico se tomaron

alrededor de 3cm de sedimento, si es que la compactación del mismo lo permitía, se depositó en botellas de plástico con capacidad de 250 g , se tomaron 3 sub muestras: 100 g para análisis textural (granulometría), 2.0 g para análisis químico y 1 g para el análisis de la materia orgánica.

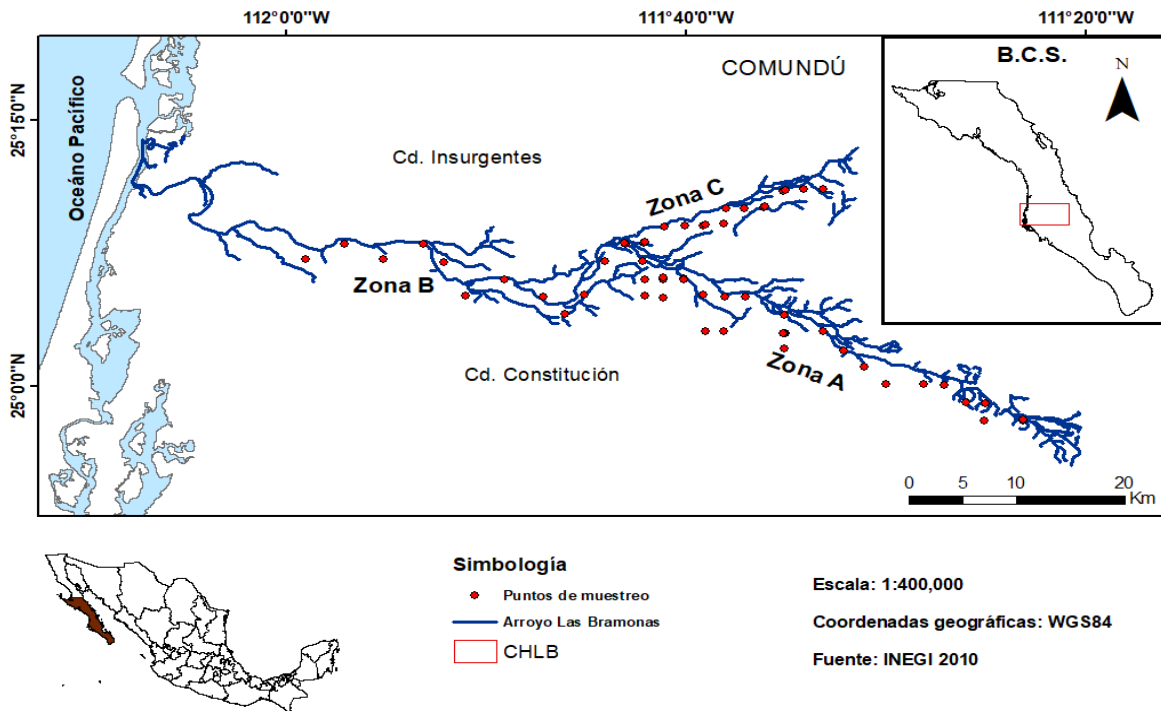


Fig. 7.1.1 Zona de estudio. Cuenca hidrográfica Las Bramonas, se incluyen los puntos de muestreo a lo largo del arroyo Las Bramonas, resaltando las tres zonas en las cuales se dividió el muestreo.

7.2. Trabajo de laboratorio

7.2.1. Caracterización textural de los sedimentos superficiales en la cuenca hidrográfica Las Bramonas

La composición textural de los sedimentos obtenidos de la CHLB se determinó utilizando el método granulométrico de Folk, (1974). El análisis de tamaño de grano se realizó en el Laboratorio de Geología Marina del CICIMAR-IPN. Para las diferentes clases de tamaño de los sedimentos gruesos se utilizó una serie de tamices en el intervalo desde 2Φ (0.25 mm) hasta -0.75Φ (1.68 mm) con frecuencia de 0.5Φ . Para este análisis se utilizó Ro-Tap (Sieve Shaker, Modelo RX86, 22 serie 19042). Para el sedimento fino ($<2\text{mm}$) se utilizó la técnica por difracción láser Beckman Coulter

LS13320. Los parámetros estadísticos obtenidos fueron tamaño de grano medio, desviación estándar (grado de selección de las partículas) y sesgo (tamaño dominante con respecto al valor medio).

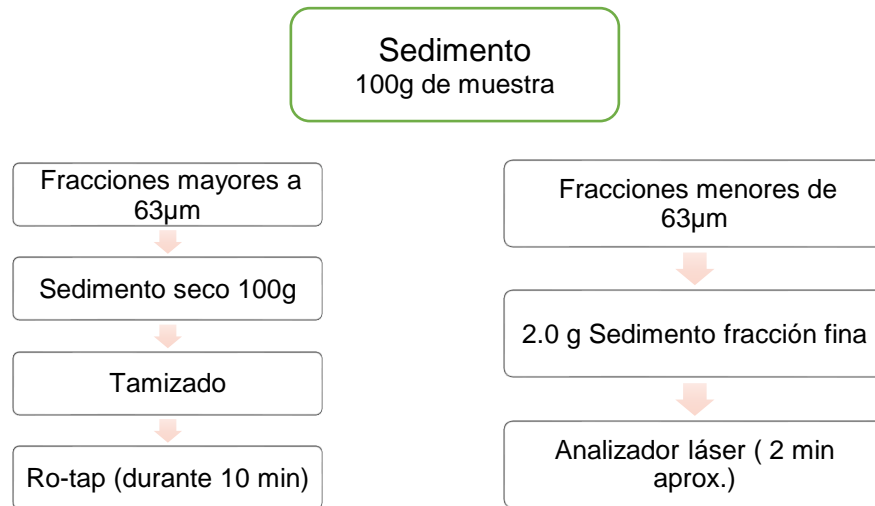


Fig. 7.2.1 Diagrama de flujo del método de análisis textural para los sedimentos de la CHLB.

7.2.2 Determinación de Materia Orgánica en sedimentos de la cuenca hidrográfica Las Bramonas

La determinación de la Materia Orgánica (MO) se realizó en el Laboratorio de Geología Marina del CICIMAR-IPN, para su determinación, se pesaron 5 gr de muestra de sedimento, se secó en un horno de 90 a 100°C, en crisoles de porcelana de 10ml previamente pesados, se dejó enfriar a temperatura ambiente en un desecador, después la muestra y el crisol son pesados, y se obtiene el valor del peso seco.

Posteriormente se colocó la muestra en la mufla, se calentó gradualmente hasta 550°C durante 1 hora, se dejó enfriar a temperatura ambiente y se pesó de nuevo. La diferencia entre este peso y el peso seco, corresponde a la cantidad de carbono orgánico que se contenido en la muestra. Nuevamente la muestra se somete a un calentamiento gradual hasta 1000°C durante 1 hora, se deja enfriar a temperatura ambiente, y luego se pesa. La diferencia de peso entre los 550°C y 1000°C es la cantidad de CO₂ que se desprende de los minerales carbonatados (Dean, 1974).

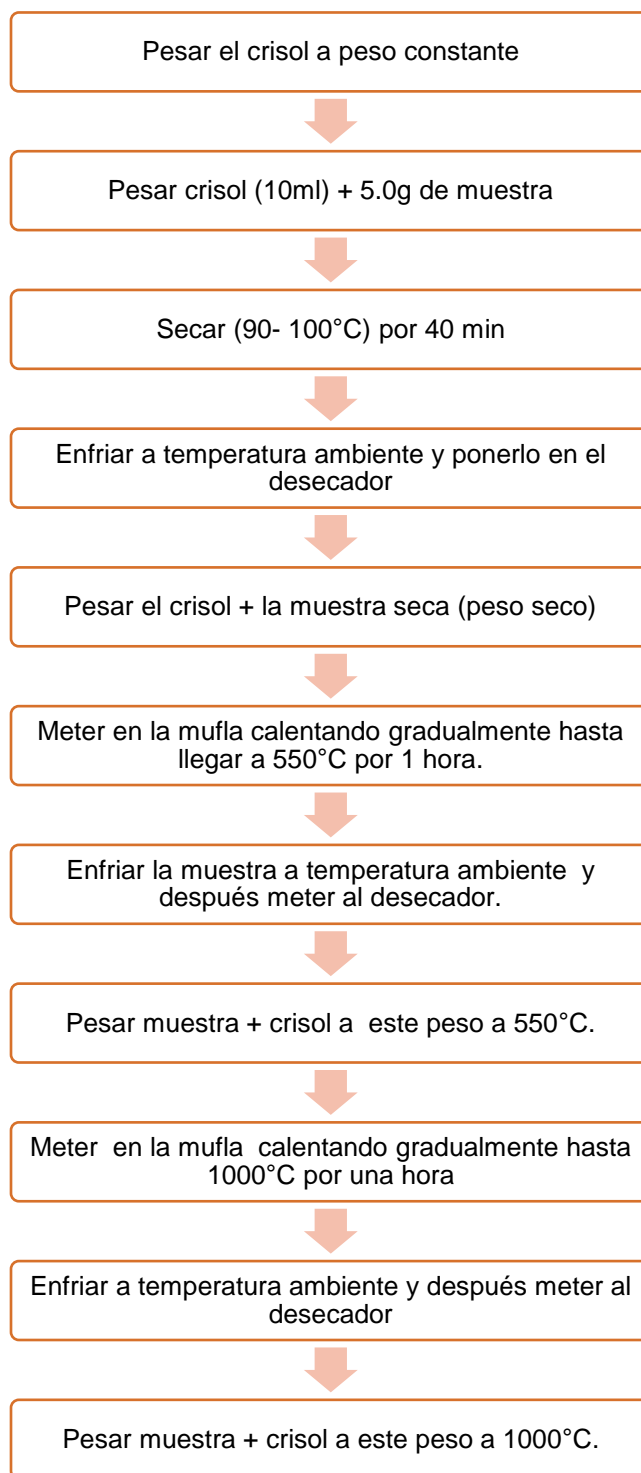


Fig. 7.2.2 Diagrama de flujo del método para la determinación de MO adaptado de Dean, 1974.

7.2.3 Análisis Químico de elementos mayores y traza en los sedimentos superficiales

Los sedimentos se secaron en un horno de madera, a menos de 50°C. Posteriormente se pulverizaron con un mortero de ágata. Para el análisis de los elementos traza 0.25 g de sedimento pulverizado fueron digeridos con cuatro ácidos, HF, HCl, HNO₃, y HClO₄, se evaporaron a sequedad. Después los residuos se diluyeron con HCl. Esto se hizo de la forma siguiente la digestión comenzó con ácido fluorhídrico, seguido de una mezcla de ácidos nítrico y perclórico, utilizando un calentamiento controlado a varias temperaturas y en rampas de un digestor de microondas, posteriormente las muestras se volvieron a secar. Las muestras secas se colocaron de nuevo en solución con ácido clorhídrico y nítrico (3:1).

Los elementos se determinaron por un sector magnético de elementos espectrómetro de masas de plasma acoplado inductivamente (ICP-MS) usando un nebulizador micro concéntrico con un estándar de doble paso de condensación, introduciendo la muestra a la cámara de nebulización para la determinación de los elementos utilizando un Perkin Elmer Sciex ELAN 9000 ICP-MS (Actlabs, Ontario, Canadá). Los métodos fueron validados por el uso de materiales de referencia certificados de sedimentos marinos. (PACS-2, MESS-3; National Research Council Canada Institute for National Measurement Standards). La validación de los métodos se puede ver en la Tabla 7.2.3.

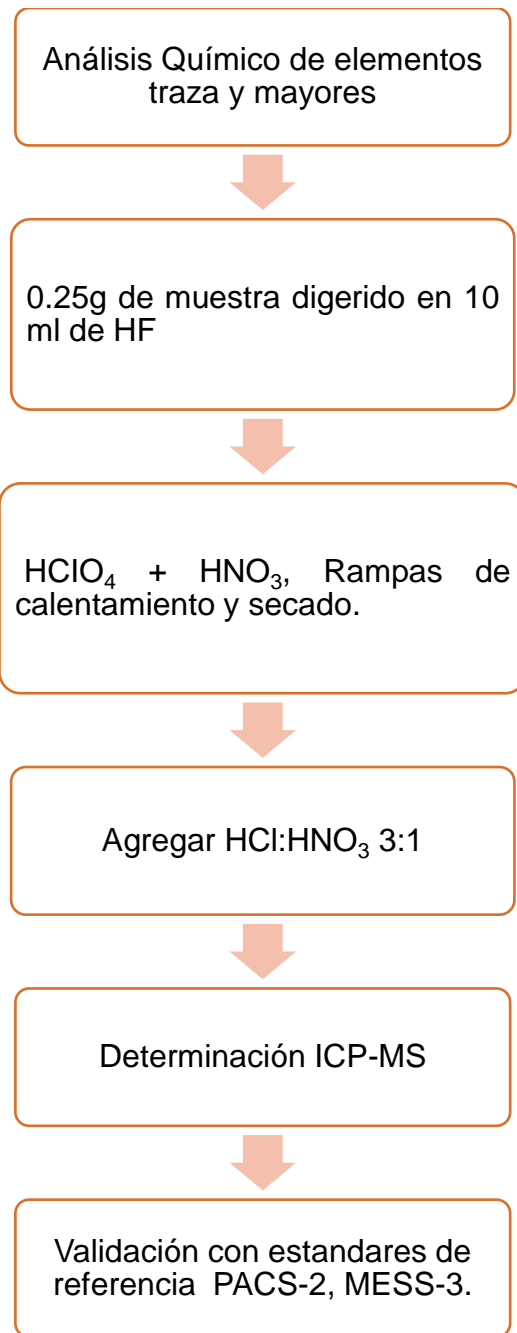


Fig. 7.2.3 Diagrama del método para la determinación química de elementos mayores y traza

Tabla. 7.2.3 Estándares de referencia PACS-2, MESS-3, AGV-2, para los elementos analizados con los % de recuperación, el valor certificado y el valor obtenido, Las unidades de los elementos mayoritarios se encuentran (%) están junto al elemento y de los elementos traza (mg kg⁻¹).

Elemento	Estándares de referencia			Estándares de referencia			Estándares de referencia		
	PACS-2			MESS-3			AGV-2		
	valor certificado	valor obtenido	% Rec.	valor certificado	valor obtenido	% Rec.	valor certificado	valor obtenido	% Rec.
Li	29.70	32.50	109.43	73.00	70.80	96.99	9.71	10.30	106.08
Na (%)				1.60	1.48	92.50	3.60	3.00	83.33
Mg	1.33	1.28	96.24	1.60	1.54	96.25	1.07	0.94	87.85
Al (%)				8.59	8.02	93.36	8.90	8.47	95.17
K (%)	1.09	1.26	115.60	2.60	1.65	63.46	2.36	1.94	82.20
Ca (%)	1.88	1.68	89.36	1.47	1.19	80.95	3.69	3.07	83.20
Cd				0.24	0.20	83.33	0.06	0.10	158.73
V	95.00	118.00	124.21	227.00	195.00	85.90	106.00	71.00	66.98
Cr				105.00	85.80	81.71	14.00	16.50	117.86
Mn							725.00	758.00	104.55
Fe (%)				4.34	4.27	98.39	4.53	4.74	104.64
Ni	39.50	46.20	116.96	253.16	216.45	85.50	39.50	46.20	116.96
Be	1.00	1.20	120.00	2.30	2.60	113.04	-	2.20	-
Ag	1.22	1.13	92.62						
Cs	1.90	2.09	110.00	8.00	8.02	100.25	1.73	1.05	60.69
Co	11.50	12.50	108.70	14.40	14.40	100.00	9.00	17.00	188.89
Bi	-	0.45	-	0.37	0.42	113.51	-	0.06	-
Zn	293.00	424.00	144.71	159.00	176.00	110.69	-	99.60	-
As				19.00	18.60	97.89			
Sr	250.00	280.00	112.00	129.00	139.00	107.75	598.00	691.00	115.55
Mo	5.43	4.99	91.90	2.78	2.37	85.25	1.83	0.16	8.74
Ba	520.00	371.00	71.35	-	1100.0	-	997.00	1320.0	132.40
La	14.60	16.60	113.70	32.30	39.60	122.60	34.00	36.90	108.53
Cu	310.00	340.00	109.68	33.90	38.10	112.39			
Tl	0.60	0.66	110.00				0.23	0.31	134.78
Sc	13.10	15.00	114.50	15.10	16.00	105.96	11.20	13.00	116.07
Th	3.35	4.40	131.34	11.80	12.90	109.32	5.78	6.40	110.73
U	1.97	2.50	126.90	4.00	4.20	105.00	1.49	2.10	140.94
Ti (%)	0.44	0.46	104.09	0.44	0.40	90.45	0.58	0.51	88.00
P (%)	0.10	0.10	102.08	0.12	0.11	89.17	0.23	0.20	83.33
S (%)	1.29	1.31	101.55	0.19	0.16	84.21	0.01	0.01	125.00

%Rec = Porcentaje de Recuperación. Referencias: Marine sediment reference materials for trace and other constituents, Certificate of analysis HISS-2, MESS-3, and PACS-2, National Research Council Canada., GEOREM.

7.3 Trabajo de gabinete

7.3.1 Análisis de los parámetros texturales

Después del análisis textural de los sedimentos (Folk, 1974) en el laboratorio, se obtuvieron los pesos en porcentaje de cada uno de los tamaños de clase. Se calcularon los parámetros estadísticos para conocer las características texturales como el tamaño medio, grado de selección y sesgo, por lo que se utilizó el método de los momentos (Krumbein y Pettijhon, 1938). Este método está basado en el análisis estadístico simple, el cual permite comparar los diversos estadísticos obtenidos. Se obtiene la media, desviación estándar y sesgo, y se utilizan como parámetros que caracterizan un depósito sedimentario.

7.3.2 Cálculo del porcentaje de Materia Orgánica.

La materia orgánica (MO) se determinó por el método de ignición, el cual nos aporta la información necesaria para este estudio en cuanto a la determinación de los contenidos de materia orgánica y carbonatos, ya que está basado la determinación del porcentaje en peso en el calentamiento secuencial de las muestras, en las dos combustiones que se generan tanto a 550 como a 1000°C, se calcula de la siguiente manera (Adaptado de Dean, 1974).

$$\%MO = \frac{Dw_{550} + DW_{1000}}{PIM (g)} \times 100$$

%MO= Materia Orgánica

DW₅₅₀= Diferencia de Peso a 550°C (peso de la muestra + crisol)

DW₁₀₀₀ = Diferencia de peso a 1000°C

PIM= peso inicial de la muestra (aproximadamente 5 g)

7.3.3 Determinación de los valores de fondo regionales en sedimentos superficiales

Los valores de fondo regionales se obtuvieron de correlaciones lineales con intervalos de predicción del 0.95, seleccionando los elementos normalizadores tales como Cs, Sc, Al. Una vez teniendo elegido el elemento normalizador se procede a evaluar los otros elementos analizados. Los valores de las muestras, que se encuentran dentro del intervalo de predicción se promedia (\pm desviación estándar) y este es el valor de fondo regional para el elemento (Hanson *et al.*, 1993)

7.3.3.1 Valores de fondo regionales calculados con Cs

Existen varios trabajos que utilizan Cs como elemento normalizador (Salomons y Förstner, 1984), ya que la correlación es significativamente mejor que con otros litogénicos, los valores de fondo con Cs se calcularon correlacionando los elementos mayores y traza, los puntos dentro del intervalo de predicción son los valores que se promedian, y representan los valores de fondo calculados con Cs.

7.3.3.2 Valores de Fondo regionales calculados con Sc

El Sc es utilizado en la normalización de sedimentos de origen marino (Rodríguez-Meza *et al.*, 2009; Shumilin *et al.*, 2002). El cálculo del valor de fondo regional con Sc se realizó, por medio de correlaciones de los elementos mayores y traza. Los valores dentro del intervalo de predicción son los valores que se promedian, para obtener el valor de fondo.

7.3.3.3 Cálculo de Valores de Fondo Regionales con Al

En la literatura se encuentran trabajos en donde se calculan los valores de fondo con Al (Hanson *et al.*, 1993; Marmolejo-Rodríguez *et al.*, 2007). En particular para esta cuenca este elemento no fue el mejor normalizador, sin embargo, los cálculos se hicieron para comparar los resultados de los NEF calculados con Cs y Sc.

7.3.4. Factores de Enriquecimiento Normalizado

El Factor de Enriquecimiento Normalizado (FEN) es una normalización para facilitar la calidad de los sedimentos, y así identificar con mayor facilidad el enriquecimiento de los elementos. Los cálculos de los valores de enriquecimiento normalizado se realizaron con los valores de la corteza, y se calcularon con la siguiente fórmula:

$$FEN_{CCS} = \frac{\left(\frac{ET_{LB}}{EN_{LB}}\right)}{\left(\frac{ET_{CCS}}{EN_{CCS}}\right)}$$

La cual consiste en:

FEN_{CCS} = factor de enriquecimiento normalizado con la corteza continental superior.

ET_{LB} = concentración del elemento traza de Las Bramonas

EN_{LB} = concentración del elemento normalizador valor Las Bramonas

ET_{CCS} = concentración elemento traza del valor de la corteza continental superior

EN_{CCS} = concentración elemento normalizador valor de la corteza continental superior (Cs, Sc, Al)

Existen otros elementos que sirven como normalizadores como Al, Fe, Li, Mn, Ni, Sc, Ti, Zn, entre otros, se calcularon los factores con tres elementos Al, Sc y Cs, de estos elementos se eligieron el Sc y Cs, ya que son los que mejor se ajustaban al modelo, esto se determinó por medio de regresiones lineales, y apoyados también con el análisis de componentes principales.

7.3.4.1 Factores de Enriquecimiento Normalizado con los Valores de Fondo Regionales

El cálculo de los factores de enriquecimiento con los valores de fondo regionales, ya calculados con anterioridad, se realizó aplicando la fórmula siguiente:

$$FEN_{VF} = \frac{\left(\frac{ET_{LB}}{EN_{LB}}\right)}{\left(\frac{ET_{VF}}{EN_{VF}}\right)}$$

La cual consiste en:

FEN_{VF} = factor de enriquecimiento normalizado con la corteza continental superior.

ET_{LB}= concentración del elemento traza de Las Bramonas
EN_{LB}= concentración del elemento normalizador valor Las Bramonas
ET_{VF}= valor de fondo regional calculado para esta zona
EN_{VF}= valor de fondo regional calculado para el elemento con el cual se va a normalizar (Cs, Sc, Al)

7.4 Análisis Estadístico de los resultados obtenidos

El Análisis de Componentes Principales (ACP), es una herramienta estadística que permite explicar en pocos componentes la varianza de los datos, y el análisis que proporciona nos ayuda a llegar a conclusiones, que en los datos a simple vista no son obvias (Basilevsky, 1994). En este trabajo este tipo de análisis nos ayudó a identificar las fuentes litogénicas y las asociaciones de los elementos así también, facilitar la identificación del origen de estos.

7.5 Distribución geográfica de los elementos enriquecidos

Se utilizaron varios programas para hacer los mapas que representan la Cuenca Hidrográfica Las Bramonas. Mapa geológico del INEGI, mapa de CONABIO, datos de las cuencas hidrográficas de INEGI y del INECC. La elaboración de los mapas se hizo con apoyo del Dr. Guillermo Martínez Flores.

Se descargó el mapa de la República Mexicana de la página de CONABIO, posteriormente, se consultó el mapa de cuencas hidrográficas del INECC, ya que están etiquetados y es más fácil identificar las cuencas cuando se descargan los datos de INEGI, posteriormente se descargó el mapa de la red hidrográfica para la zona de interés de la página de INEGI, (INECC, 2010; INEGI, 2010; CONABIO, 2009).

Ya con los datos descargados, se importó a un software libre que es utilizado para sistemas de información geográfica este fue Quantum Gis versión 2.14.6, el cual ayuda a la representación gráfica de información no necesariamente geográfica como lo son los archivos txt., que se pueden generar en Excel, Bloc de notas, entre otros, estos son archivos de texto (número de población, concentraciones de elementos tóxicos, entre otros. Para este estudio se utilizó esta herramienta para zonificar los elementos enriquecidos en la Cuenca Hidrográfica.

8. Resultados

8.1 Composición textural, materia orgánica y análisis químico de los elementos traza.

8.1.1 Composición textural de los sedimentos

Los resultados del análisis granulométrico de los sedimentos se muestran en la figura 8.1.1 (a). Los valores porcentuales de arenas ($> 63\mu\text{m}$) y limos ($< 0.63\mu\text{m}$) de la zona A, presenta una abundancia de sedimentos gruesos (arena muy gruesa, arena gruesa, arena media, arena fina y arena muy fina) en la mayoría de las muestras. Las muestras M8, M12, M14, H12, H13a, H13b, H13c, H17a, y H20, presentan una abundancia de material fino, limos y arcillas.

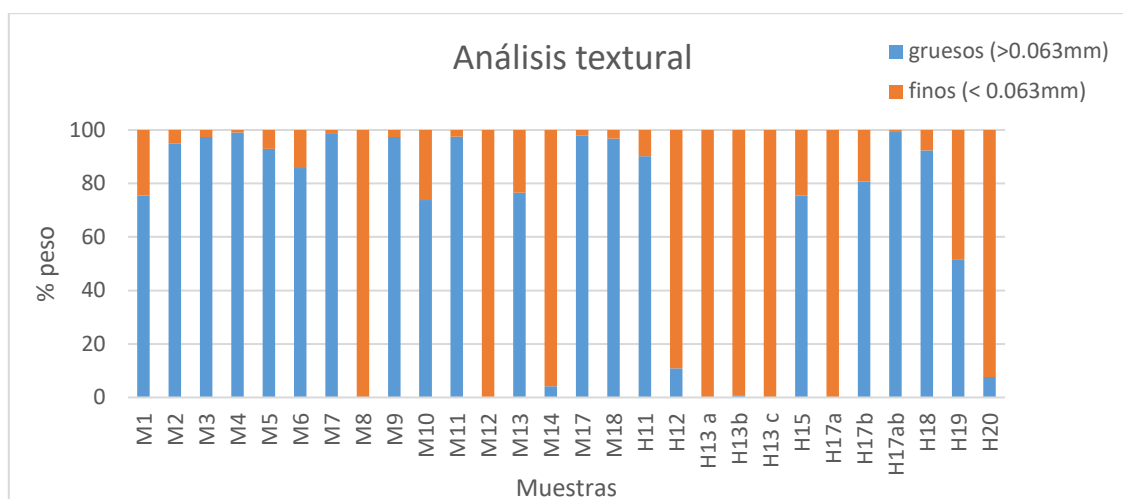


Fig. 8.1.1.1. Gráfica que muestra el % en peso del análisis textural de la zona A

En la zona B, en las muestras, M22, M23, M25, M26, M27, M28, M28 predomina la fracción gruesa (desde arenas muy gruesas hasta arenas finas). Sin embargo, las muestras M19 y M21 predomina la fracción fina (limos y arcillas). La muestra M20 presentó valores similares en ambos tamaños de grano.

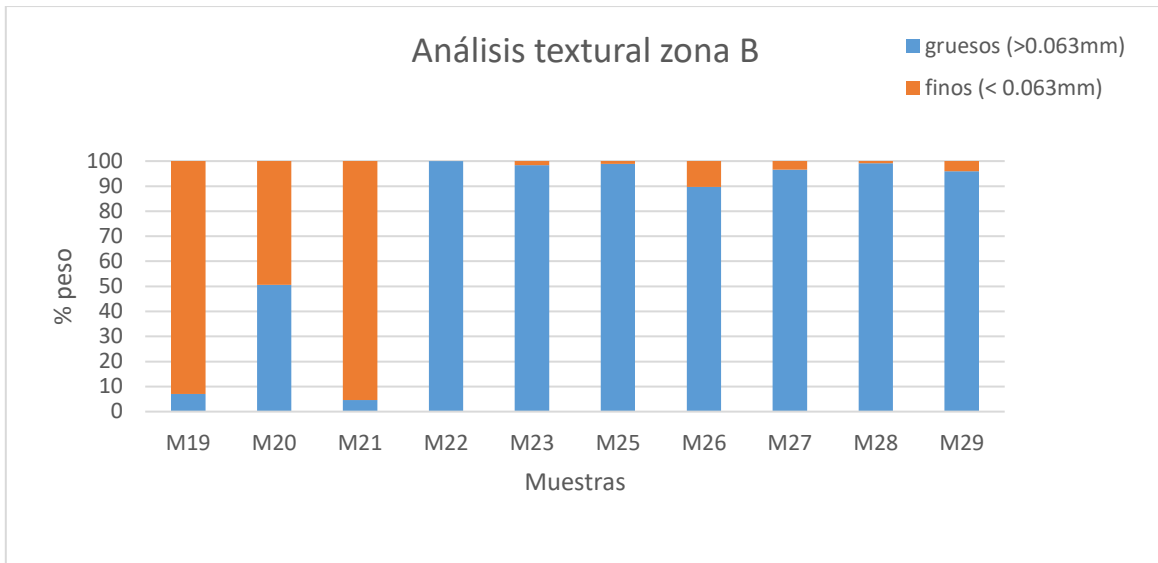


Fig. 8.1.1.2. Gráfica que muestra el % en peso del análisis textural en la zona B

Para la zona C, predomina la fracción gruesa >0.063mm, en todas las muestras. En esta zona se observó poca contribución de fracción fina.

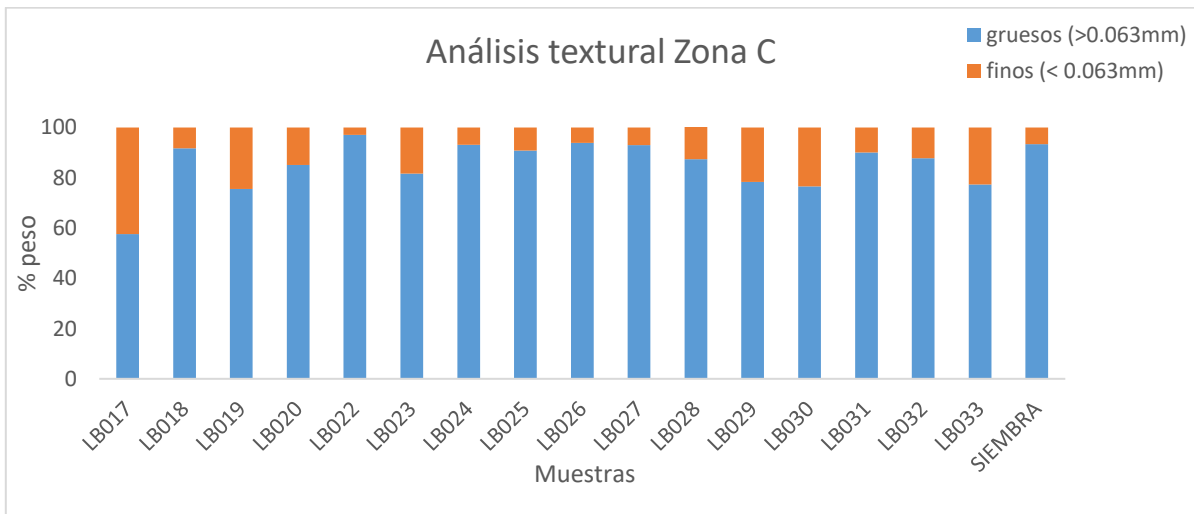


Fig. 8.1.1.3. Gráfica que muestra el % en peso del análisis textural en la zona C

8.1.2 Resultados del porcentaje de materia orgánica

Los porcentajes de carbonatos y carbono o materia orgánica para las zonas A y B se presentan en las figuras (8.1.2.1. y 8.1.2.2). En general, los carbonatos presentaron mayor porcentaje con respecto al carbono orgánico. Los sitios M10 y M12 tienen alto contenido de materia orgánica.

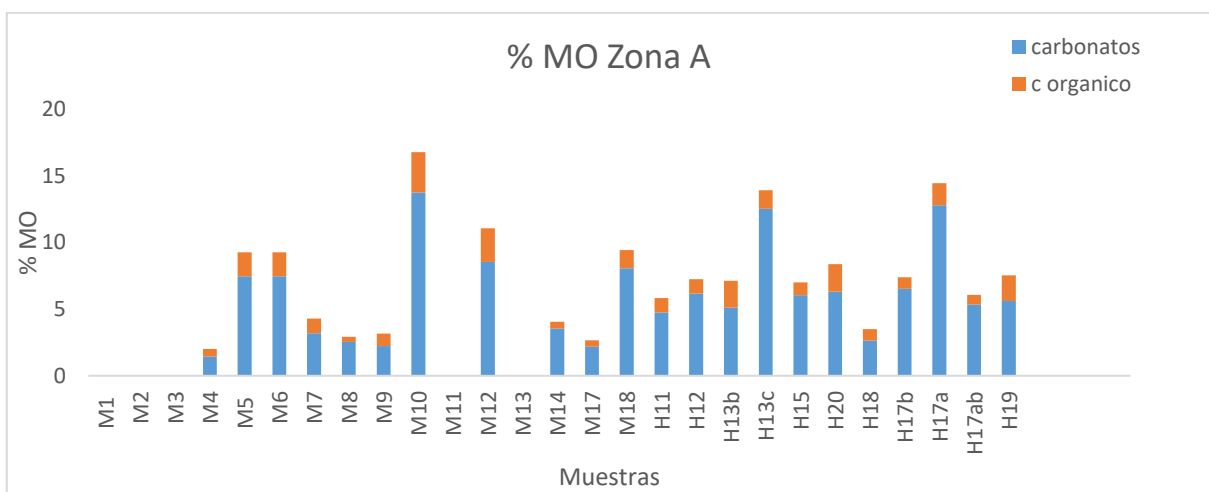


Fig. 8.1.2.1. Gráfica que muestra los porcentajes de materia orgánica para la zona A, el cual está representado el porcentaje de Carbono Orgánico y Carbonatos

Para la zona b (Fig. 8.1.2.2), las muestras que resaltan son M19, M20, M21, con mayor porcentaje de materia orgánica, y también de carbonatos.

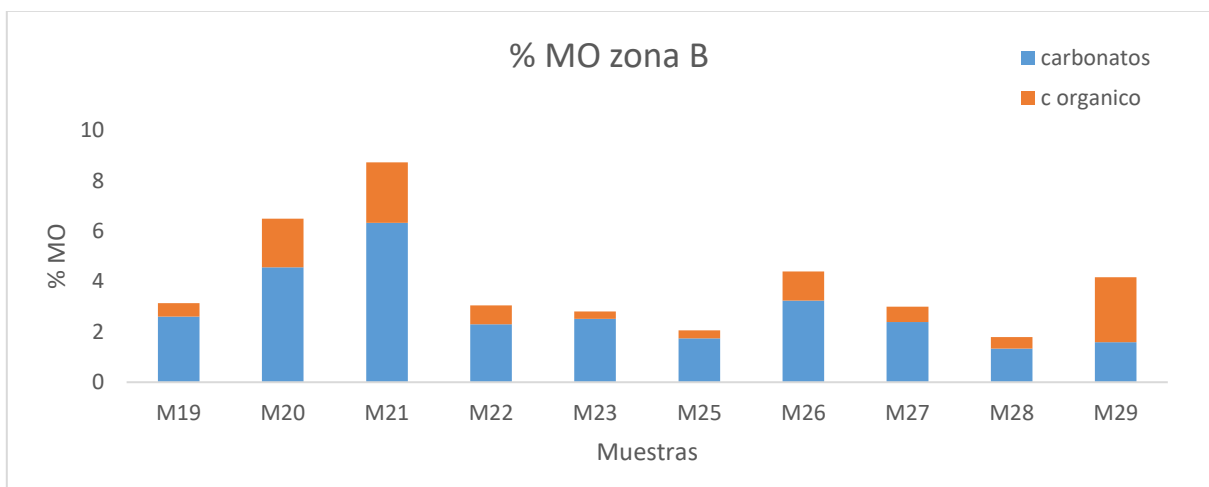


Fig. 8.1.2.2. Gráfica que muestra los porcentajes de materia orgánica para la zona B

8.1.3 Resultados del análisis químico de los elementos en la Cuenca Hidrográfica Las Bramonas

El análisis químico de los sedimentos superficiales de la CHLB, mostró que las concentraciones de Ag, Cd, Cu, Co, Fe, Cr, Ni, Li, P, U (Tabla 8.1.3), se encuentran enriquecidas con respecto a los valores de la corteza terrestre (Wedepohl, 1995).

Tabla 8.1.3 Estadística descriptiva (promedio, desviación estándar, mínimo, máximo) de la concentración de elementos traza (mg kg⁻¹) en sedimentos superficiales del arroyo Las Bramonas.

Elementos	Promedio y desviación estándar	Min.	Max.	Wedepohl
Ag	0.24 ± 0.19	0.12	0.92	0.055
Al (%)	8.10 ± 0.77	5.37	9.14	7.74
As	1.70 ± 0.95	0.2	4.2	2
Ba	845 ± 109.21	625	1140	668
Be	1.22 ± 0.14	0.9	1.5	3.1
Bi	0.07 ± 0.02	0.04	0.15	0.123
Ca (%)	3.57 ± 0.71	2.2	5.36	2.95
Cd	0.41 ± 0.27	0.1	1.4	0.102
Co	14.95 ± 3.39	4.4	22.5	11.6
Cr	46.56 ± 14.23	24.6	96.2	35
Cs	1.70 ± 0.71	0.63	3.73	5.8
Cu	377 ± 1295	6.6	7590	14.3
Fe (%)	3.90 ± 0.83	1.35	6.34	3.08
Ga	1.75 ± 1.28	0.3	5.2	14
K (%)	1.46 ± 0.19	1.16	1.98	2.86
La	18.85 ± 2.84	8.4	24	32.3
Li	16.92 ± 5.05	7.6	33.3	22
Mg (%)	1.33 ± 0.30	0.55	1.8	1.351
Mn	703 ± 183.75	276	1450	527
Mo	0.34 ± 0.19	0.08	0.75	1.4
Na (%)	2.04 ± 0.50	1.01	2.81	2.56
Ni	29.51 ± 38.38	14.6	251	18.6
P (%)	1651 ± 1351	890	9500	665
Pb	11.61 ± 1.76	8.4	17.1	17
S (%)	0.02 ± 0.01	0.01	0.04	0.953
Sc	14.62 ± 2.56	8	22	7
Sr	736 ± 117	383	923	316
Th	3.93 ± 1.04	1.9	6.3	10.3
Ti (%)	0.34 ± 0.08	0.0529	0.464	0.31
Tl	0.25 ± 0.06	0.15	0.43	0.75
U	1.66 ± 1.30	0.9	9	2.5
V	84.57 ± 18.18	45	124	53
Zn	86.43 ± 25.14	32.2	157	52

8.1.3.1 Análisis de componentes principales

Los resultados del análisis de componentes principales a partir de la matriz de datos de la concentración de elementos mayores y traza permitieron extraer las asociaciones dominantes. El factor 1 con el 24% de correlación se encuentra el Cs en asociación con Li, Bi, Cd, Ti. Este grupo se encuentra encabezado por elementos alcalinos (Cs, Li), una de las principales aportaciones terrígenas, cabe destacar que en este grupo de encuentra el Cd y el Li que presenta enriquecimiento natural. El factor 2 del 18% de correlación está representado por Sc y Fe, asociados con Co, Ga, Ti, Mg, Zn, Hf, V. Los elementos Fe, Mg, son indicadores de ferro-magnesianos terrígenos, y el Co indica que se encuentra de manera natural en este estudio. Inversamente proporcional a los elementos del factor 1 está la influencia marina representada por Na, Sr, Ca. Así mismo inverso al Factor 2 se evidencia la influencia del yacimiento (Fig. 8.1.3).

De acuerdo al análisis de componentes principales presentado, se observaron dos fuentes terrígenas importantes, para determinar el elemento normalizador, de este estudio siendo el Cs y Sc los elementos elegidos.

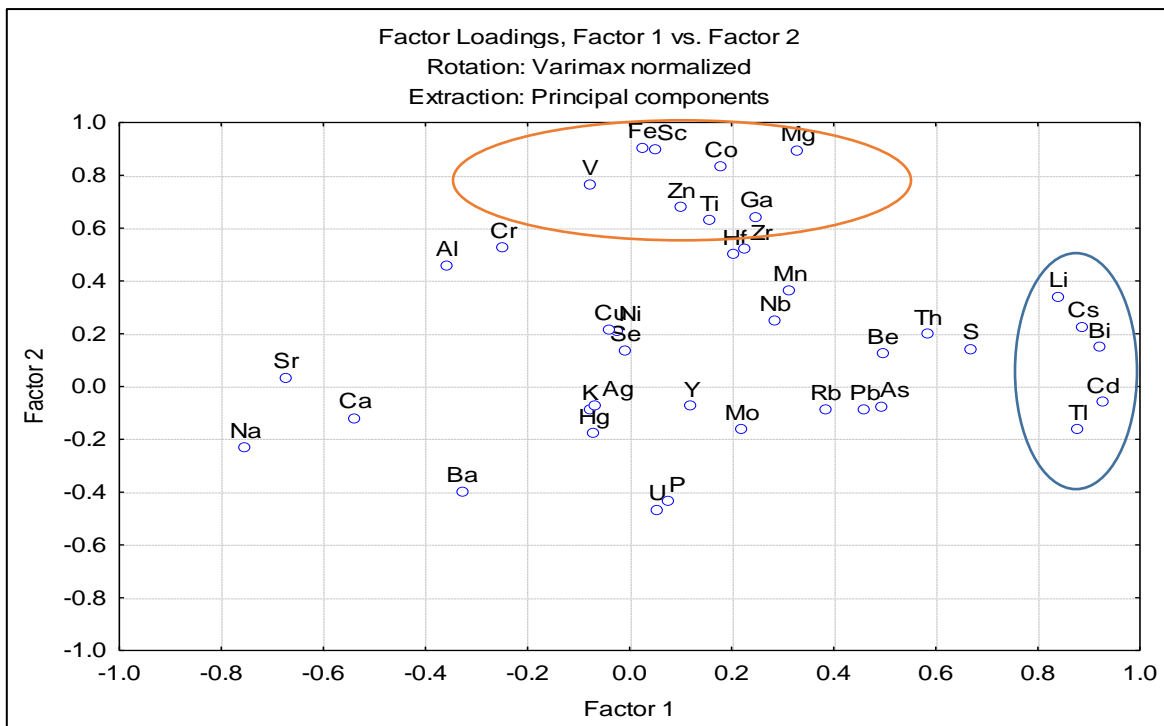


Fig. 8.1.3 Análisis de componentes principales de los elementos determinados en la Cuenca Hidrográfica Las Bramonas.

8.1.4 Resultados de los valores de fondo regionales

Los valores de fondo se calcularon con Cs, Sc y Al, esto para realizar una comparación de los elementos que mejor se ajusten al modelo de cada elemento normalizador.

8.1.4.1 Valores de fondo regionales calculados con Cs

La regresión lineal entre el elemento normalizador y el elemento traza se presenta en la Tabla 8.1.4.1. el coeficiente de determinación nos muestra los elementos que están mejor asociados (Cd, Li, U, Zn) en este caso con él Cs para la determinación del valor de fondo regional. Las concentraciones que se encuentran dentro del intervalo de predicción (Fig. 8.1.4.1), se promediaron y así se calculó el valor de fondo, los puntos fuera del intervalo de predicción no están considerados en la ecuación y deben analizarse individualmente.

Tabla 8.1.4.1 Regresión lineal calculada con Cs, considerando que $p < 0.05$ son estadísticamente significativos y los elementos asociados de acuerdo al análisis de componentes principales,

Elemento	n	Coefficiente de regresión b_1	Intersección b_0	Coefficiente de determinación r^2	Probabilidad
Ag	28	0.024	0.119	0.23	0.0095
Cd	33	0.24	-0.05	0.80	< 0.0001
Co	33	0.89	13.01	0.07	0.129
Cu	24	2.26	22.47	0.038	0.34
Fe	34	0.14	3.70	0.034	0.29
Li	36	6.93	5.28	0.94	<0.0001
Ni	33	0.38	20.59	0.005	0.67
P	35	0.015	0.11	0.20	<0.0001
U	35	0.139	1.18	0.99	<0.0001
Zn	28	8.91	64.17	0.33	0.001

Para los valores de todos los elementos véase en el anexo 2. $*[ET] = b_1 [EN] + b_0$, en donde ET es el elemento traza del cual se está calculando el valor de fondo, b_1 es el coeficiente de regresión y b_0 la intersección, estos dos valores te los da el programa al calcular la regresión lineal, EN es el elemento normalizador.

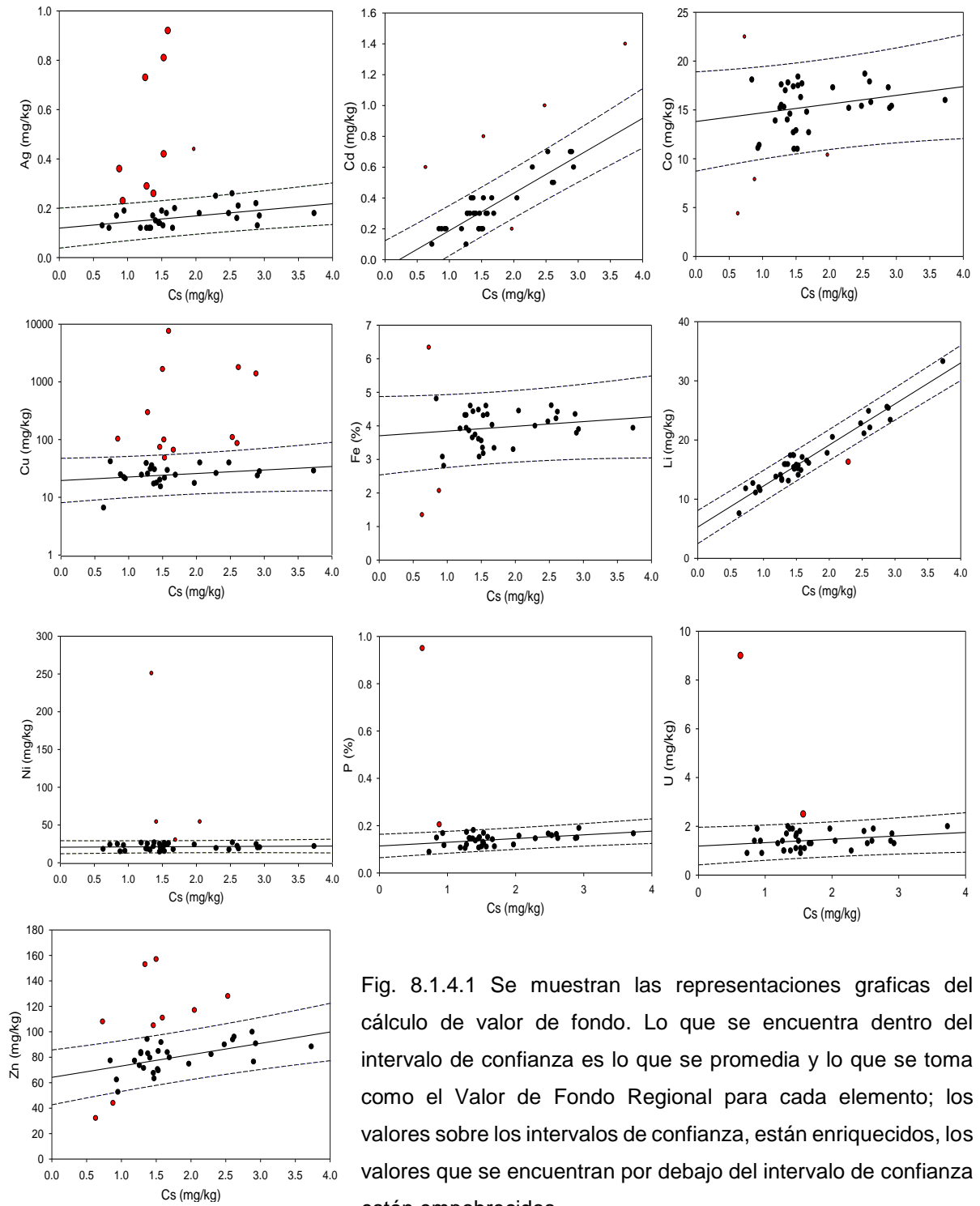


Fig. 8.1.4.1 Se muestran las representaciones graficas del cálculo de valor de fondo. Lo que se encuentra dentro del intervalo de confianza es lo que se promedia y lo que se toma como el Valor de Fondo Regional para cada elemento; los valores sobre los intervalos de confianza, están enriquecidos, los valores que se encuentran por debajo del intervalo de confianza están empobrecidos

8.1.4.2 Valores de fondo regional calculados con Sc.

Los elementos asociados al Factor 2 del análisis de componentes principales, se encuentran en la tabla 8.1.4.2, la cual muestra los elementos que asociaron mejor con Sc tales como: Co, Cu, Fe, Li, U y Zn. Los intervalos de predicción calculados utilizando Sc como elemento normalizador se presentan en la fig. 8.1.4.2.

Tabla 8.1.4.2 Modelo de regresión lineal realizado con Sc, considerando que $p < 0.05$ son estadísticamente significativos y los elementos asociados de acuerdo al análisis de componentes principales*

Elemento	n	Coefficiente de regresión b_1	Intersección b_0	Coefficiente de determinación r^2	Probabilidad
Ag	30	0.001	0.14	0.009	0.61
Cd	34	0.17	0.010	0.020	< 0.0001
Co	35	1.05	-0.83	0.67	< 0.0001
Cu	24	0.04	0.77	0.43	< 0.0001
Fe	36	2.42	0.29	0.73	< 0.0001
Li	36	6.93	5.28	0.94	< 0.0001
Ni	33	0.70	10.95	0.24	0.003
P	35	0.015	0.11	0.20	< 0.0001
U	35	0.139	1.18	0.78	< 0.0001
Zn	35	8.91	64.17	0.33	0.001

*Todos los elementos véase en el anexo 1.

*[ET] = b_1 [EN] + b_0 , en donde ET es el elemento traza del cual se está calculando el valor de fondo, b_1 es el coeficiente de regresión y b_0 la intersección, estos dos valores te los da el programa al calcular la regresión lineal, EN es el elemento normalizador

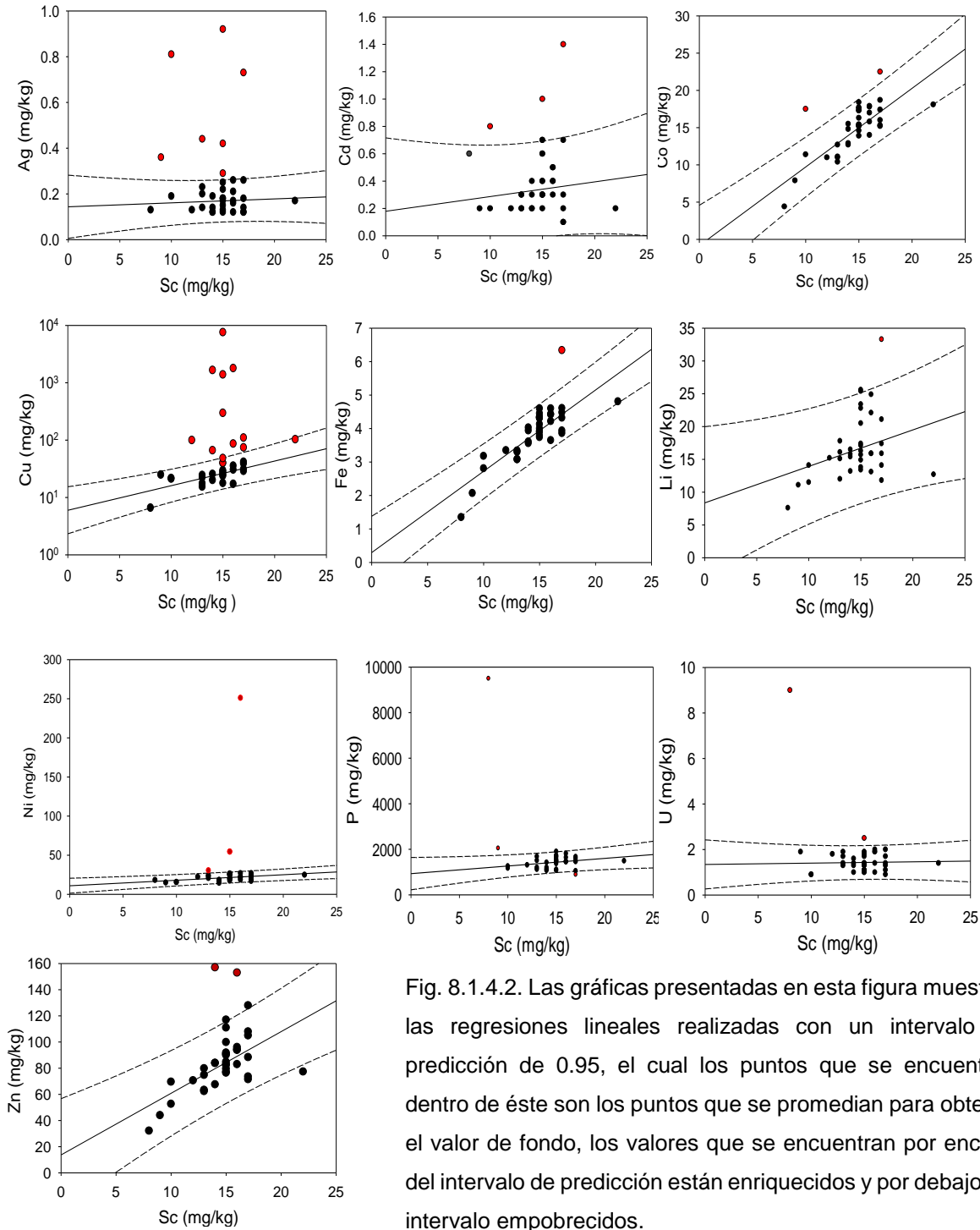


Fig. 8.1.4.2. Las gráficas presentadas en esta figura muestran las regresiones lineales realizadas con un intervalo de predicción de 0.95, el cual los puntos que se encuentran dentro de éste son los puntos que se promedian para obtener el valor de fondo, los valores que se encuentran por encima del intervalo de predicción están enriquecidos y por debajo del intervalo empobrecidos.

8.1.4.3 Valores de fondo regionales calculados con Al

El aluminio es un elemento normalizador utilizado en muchos trabajos. En este caso se normalizo con Al para hacer la comparación con Cs y Sc. El Li fue el único elemento que mostro mejor asociación (Tabla 8.1.4.3.). Los intervalos de predicción calculados con aluminio se pueden ver en la fig. 8.1.4.3.

Tabla 8.1.4.3 Modelo de regresión lineal realizado con Al, considerando que $p < 0.05$ son estadísticamente significativos y los elementos asociados de acuerdo al análisis de componentes principales*

Elemento	n	Coefficiente de regresión b_1	Intersección b_0	Coefficiente de determinación r^2	Probabilidad
Ag	30	0.13	4.80	0.006	0.70
Cd	33	-0.11	1.29	0.29	0.59
Co	35	1.23	4.77	0.09	0.07
Cu	32	0.13	0.45	0.14	0.69
Fe	36	0.45	0.12	0.23	0.01
Li	28	1.86	0.70	0.39	0.001
Ni	33	14.73	0.81	0.02	0.29
P	36	-62.01	1940	0.02	0.70
U	35	0.07	0.83	0.01	0.88
Zn	34	9.20	6.97	0.16	0.028

Para los valores de todos los elementos véase en el Anexo 1.

*[ET] = b_1 [EN] + b_0 , en donde ET es el elemento traza del cual se está calculando el valor de fondo, b_1 es el coeficiente de regresión y b_0 la intersección, estos dos valores te los da el programa al calcular la regresión lineal, EN es el elemento normalizador

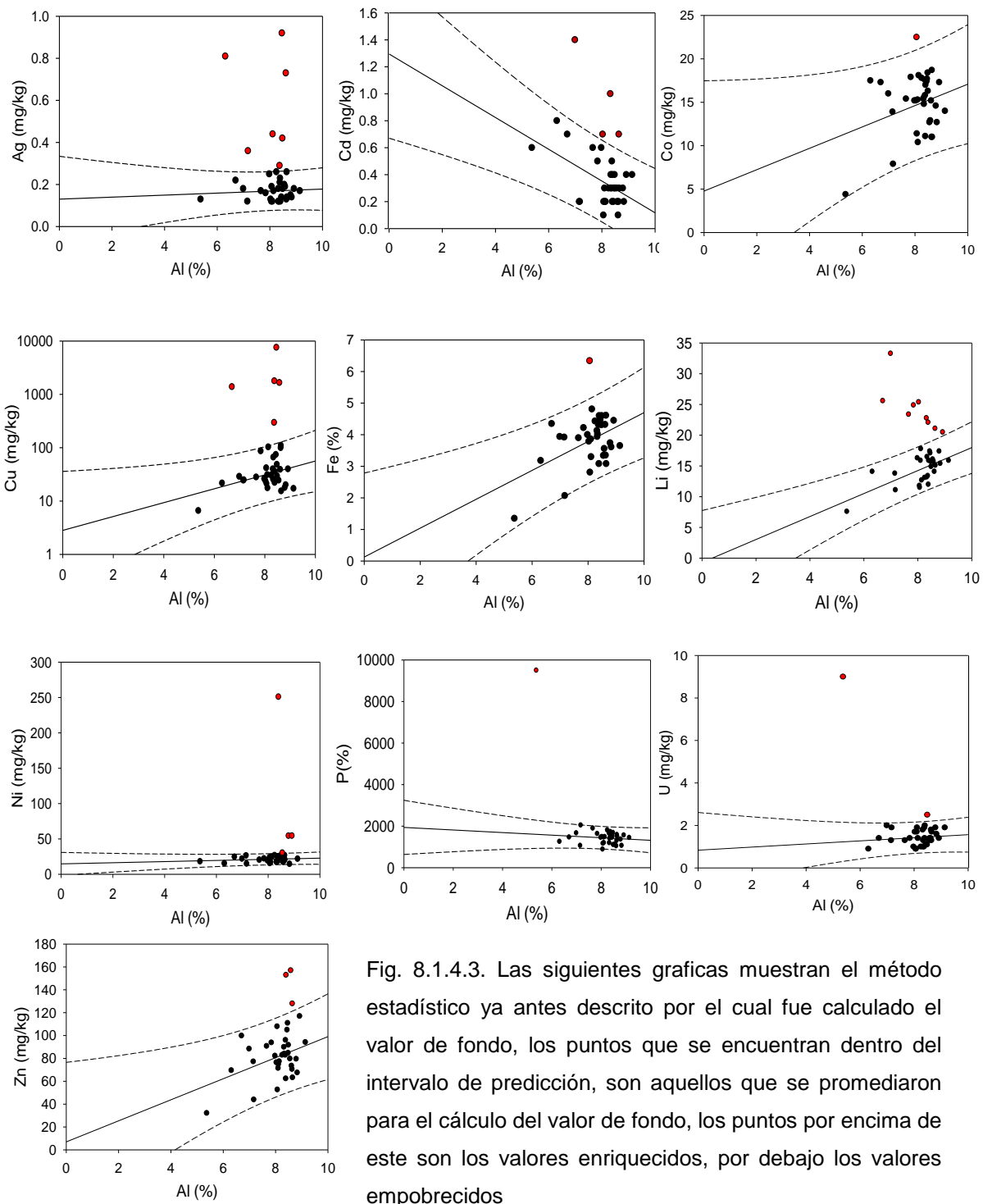


Fig. 8.1.4.3. Las siguientes graficas muestran el método estadístico ya antes descrito por el cual fue calculado el valor de fondo, los puntos que se encuentran dentro del intervalo de predicción, son aquellos que se promediaron para el cálculo del valor de fondo, los puntos por encima de este son los valores enriquecidos, por debajo los valores empobrecidos

8.1.4.4. Comparación de los valores de fondo calculados con los elementos Cs, Sc, Al.

La realización de la normalización con tres diferentes elementos, ayudo a determinar cuál es el mejor elemento normalizador para esta área de estudio, aunque es importante mencionar que el Cs tiene buena correlación con la fracción <20 µm (Salomons y Förstner, 1984), y por su afinidad a los elementos terrígenos, dependiendo de la variabilidad de los valores, se determinó que el Sc fue el mejor normalizador para la mayoría de los elementos traza.

Tabla 8.1.4.4 Comparación de valores de fondo de los tres elementos normalizadores

Elemento	Sc	Cs	Al	V_{Fs} CHLB
Ag (mg/kg)	0.16	0.16	0.17	0.16
Cd (mg/kg)	0.29	0.34	0.33	0.3
Co (mg/kg)	14.66	15.39	15.35	15.0
Cu (mg/kg)	25.58	26.97	349.27	26.3
Fe (%)	3.83	3.95	3.98	3.9
Li (mg/kg)	16.46	16.93	14.06	16.7
Ni (mg/kg)	21.2	21.26	22.09	21.3
P (%)	1415	1415	1434	1415
U (mg/kg)	1.43	1.43	1.25	1.4
Zn (mg/kg)	82.51	80.01	83.54	81.3

*V_{Fs} CHLB valor de fondo sugerido para la Cuenca Hidrográfica Las Bramonas

8.1.5. Factores de Enriquecimiento Normalizado con los valores de la corteza superficial Wedepohl (1995)

Los cálculos de los cálculos de enriquecimiento normalizado para los elementos mayores y traza se calcularon en base a lo descrito en los capítulos 7.3.4. Los resultados de los FEN calculados con Cs, se pueden ver en la fig. 8.1.5.1. aquí sobre salen los FEN de Ag, Ni, Cu, Cd y se pueden observar que muchos elementos están enriquecidos con respecto de la línea base FEN=1.

8.1.5.1. Factores de Enriquecimiento Normalizado con Cs

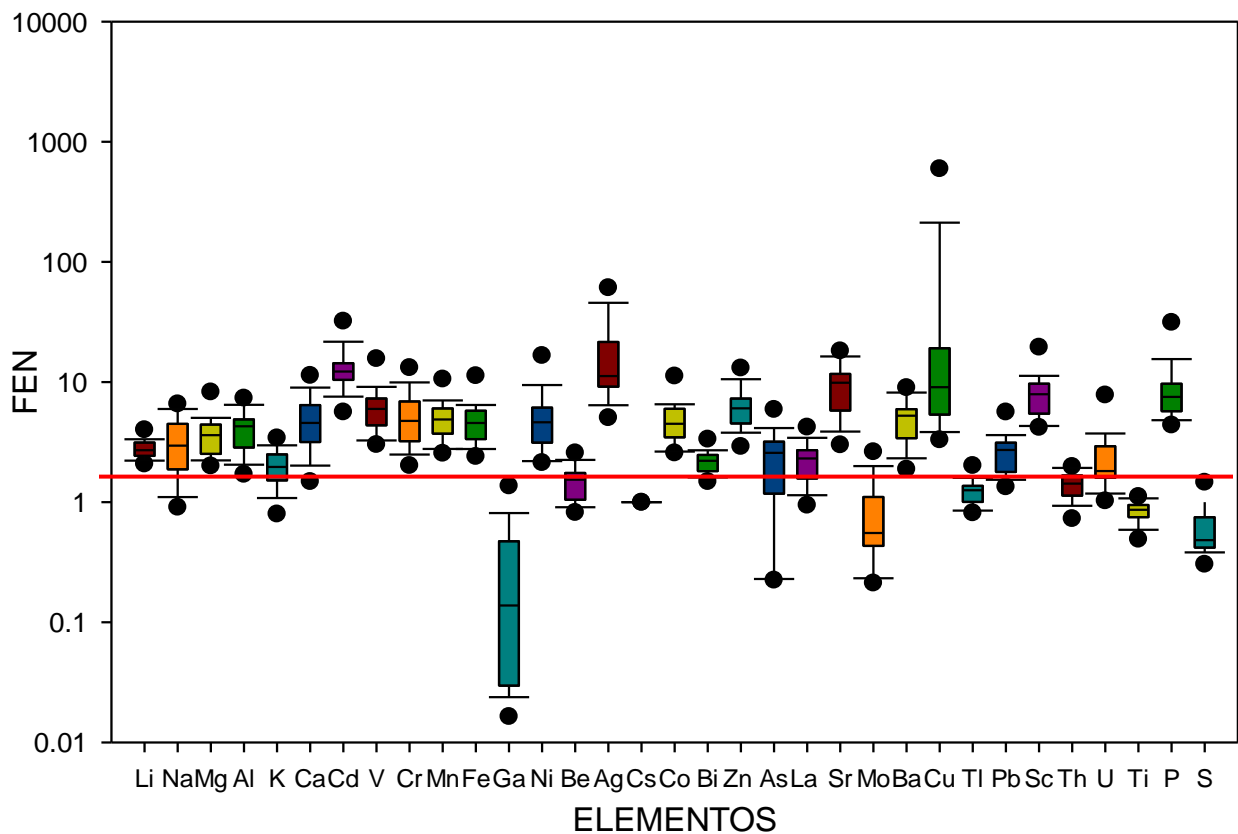


Figura. 8.1.5.1 Factores de enriquecimiento normalizado con Cs, los valores por arriba de la línea roja (1), son los elementos que se encuentran enriquecidos

8.1.5.2. Factores de enriquecimiento normalizado con Sc

Los FEN calculados con Sc muestran el enriquecimiento menos elevado que los calculados con Cs, sin embargo, los elementos Ag, Ni, Cu, Cd, fueron los más enriquecidos (fig. 8.1.5.2).

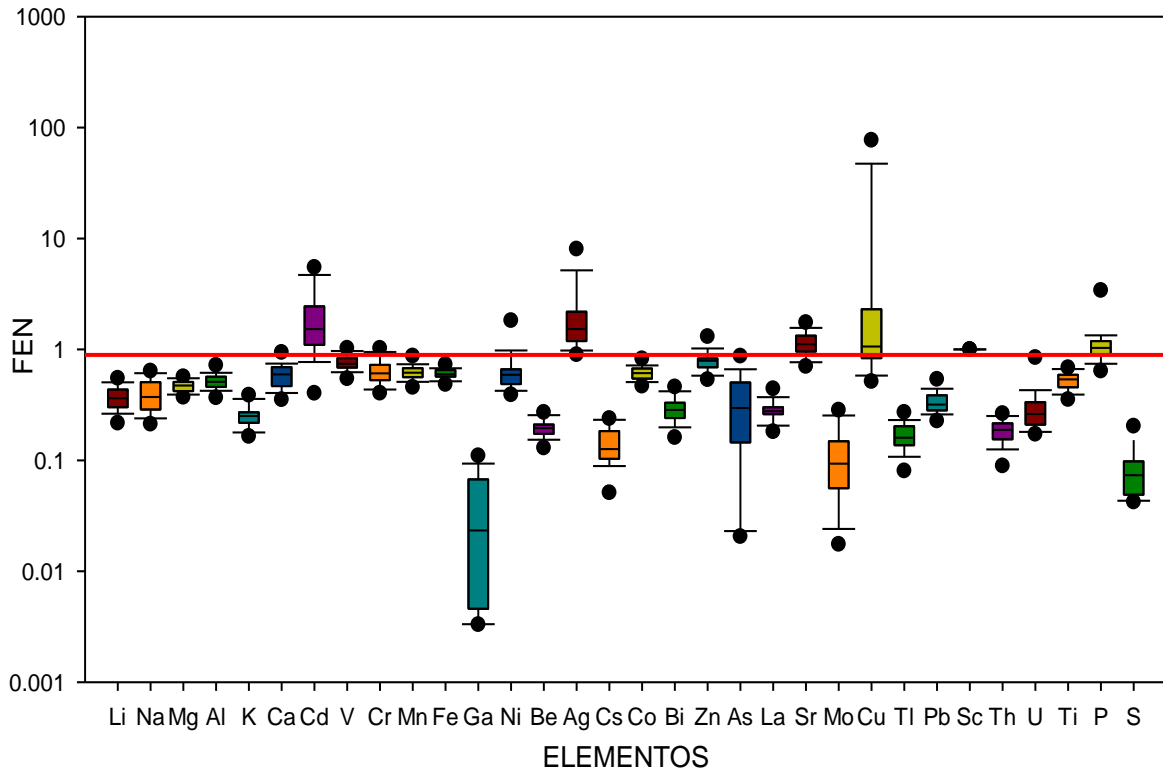


Figura. 8.1.5.2 Factores de enriquecimiento Normalizado con Sc, lo que se encuentra por arriba de la línea roja (1), son los elementos que se encuentran enriquecidos

Al comparar los FEN calculados con los valores de fondo y los FEN calculados con la corteza, muestra similitudes en cuanto a los elementos que presentan enriquecimiento, entre estos destacan Cu, Ag, Cd, Ni, P, U.

8.1.5.3. Factores de enriquecimiento normalizado con Al

Los factores de enriquecimiento normalizado calculados con Al muestran un enriquecimiento significativo de los elementos Cd, Ag, Cu y Ni. Se pueden ver los resultados en la fig. 8.1.5.3.

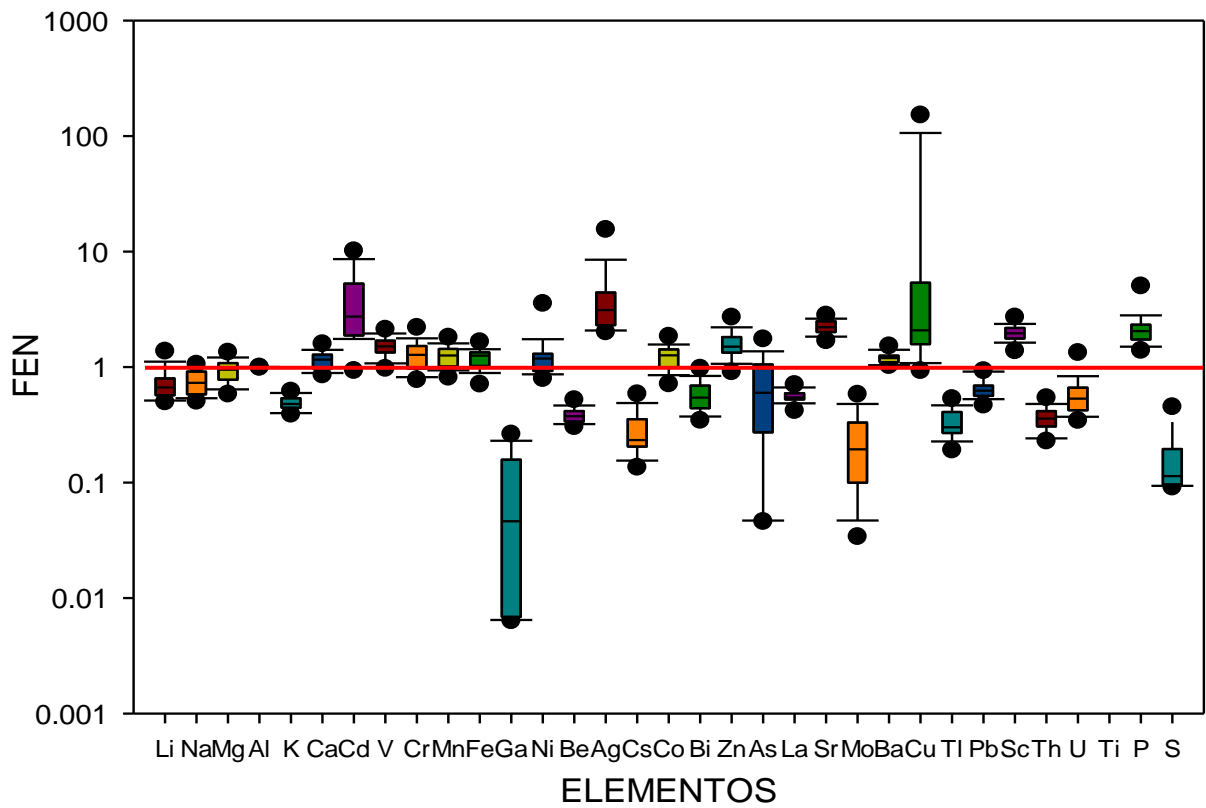


Figura. 8.1.5.3 Muestra los factores de enriquecimiento normalizado con Al, lo que se encuentra por arriba de la línea roja (1), son los elementos que se encuentran enriquecidos

8.1.5.4. Factores de Enriquecimiento Normalizado con valores de fondo regionales

Los Factores de enriquecimiento normalizado se calcularon con los valores de Fondo Regionales, para obtener el FEN específico para esta cuenca.

8.1.5.4.1 Factores de enriquecimiento normalizado con valores de fondo regionales con Cs

Los Factores de Enriquecimiento Normalizado (FEN) calculados con el valor de la corteza superficial (Wedepohl,1995), permitieron tener un diagnóstico del enriquecimiento de los elementos de manera muy general, sin embargo, para tener el valor real para esta zona es necesario calcular los FEN con los valores de fondo regionales. En la Fig 8.1.5.4.1 se representan los FEN, con los valores de fondo.

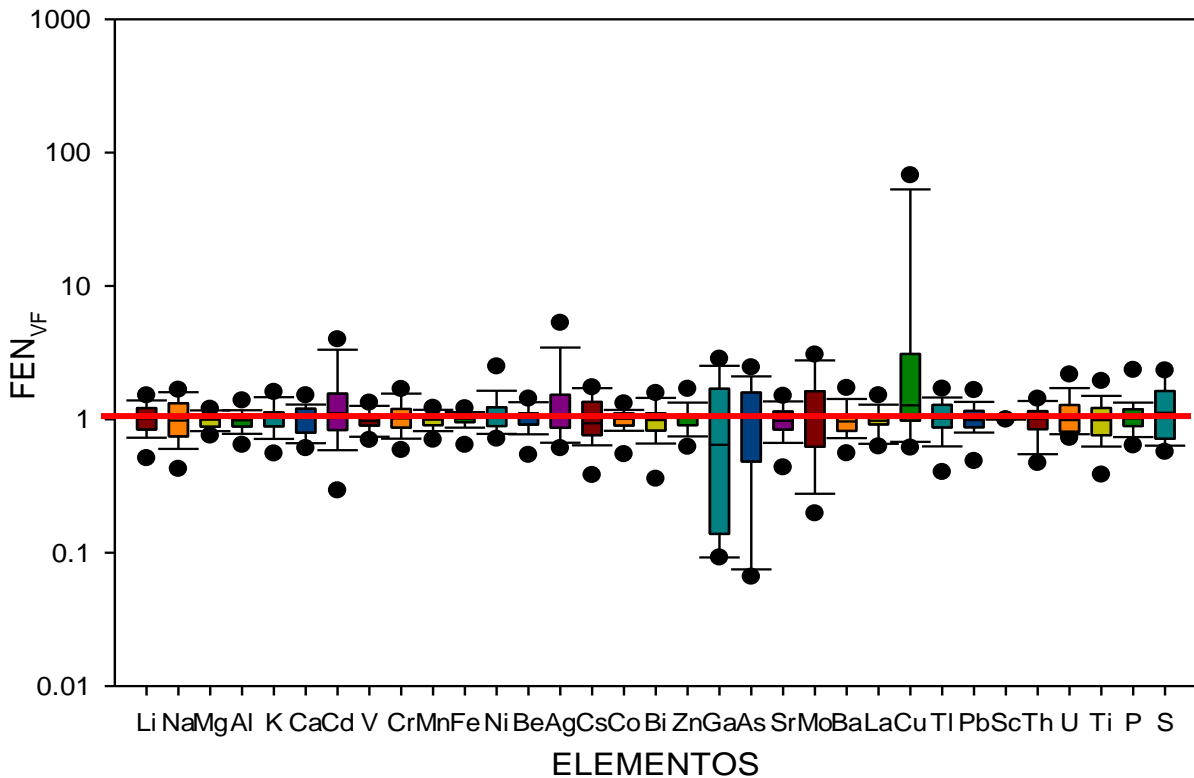


Figura. 8.5.1.4.1 Muestra los factores de enriquecimiento normalizado con los valores de fondo regionales calculados con Cs, lo que se encuentra por arriba de la línea roja (1), son los elementos que se encuentran enriquecidos

Tabla 8.1.5.4.1 Valores de fondo regional, factores de enriquecimiento normalizado calculados con los valores de fondo para Cs y con los valores promedio de la corteza superficial (Wedepohl, 1995) Las unidades de los elementos mayoritarios (%) y los elementos traza (mg kg⁻¹).

Elementos	Valor de fondo regional	FEN _{VF}	FEN _{CCS}	Wedepohl (1995)
Ag	0.16 ± 0.039	1.72 ± 1.45	17.61 ± 14.84	0.055
Al (%)	8.34 ± 0.40	1.13 ± 0.43	4.17 ± 1.59	7.74
As	1.39 ± 0.94	1.11 ± 1.29	2.65 ± 3.08	2
Ba	845.9 ± 109.21	1.17 ± 0.45	5.08 ± 1.98	668
Be	1.21 ± 0.13	1.14 ± 0.36	1.53 ± 0.49	3.1
Bi	0.07 ± 0.02	1.07 ± 0.27	2.20 ± 0.56	0.123
Ca (%)	3.57 ± 9.70	1.23 ± 0.72	5.11 ± 3.0	2.95
Cd	0.34 ± 0.17	1.19 ± 0.72	13.76 ± 8.30	0.102
Co	15.39 ± 2.29	1.10 ± 0.53	5.03 ± 2.41	11.6
Cr	45.18 ± 11.65	1.25 ± 0.83	5.53 ± 3.67	35
Cs	1.69 ± 0.71	1	1	5.8
Cu	26.97 ± 7.74	13.81 ± 50.28	89.12 ± 324.3	14.3
Fe (%)	3.95 ± 0.51	1.13 ± 0.57	4.97 ± 2.05	3.08
Ga	0.08 ± 0.89	1.60 ± 1.97	0.31 ± 0.38	14
K (%)	1.43 ± 0.15	1.17 ± 0.42	2.01 ± 0.73	2.86
La	19.17 ± 1.52	1.14 ± 0.47	2.31 ± 0.96	32.3
Li	16.93 ± 5.12	1.05 ± 0.18	2.78 ± 0.49	22
Mg (%)	1.35 ± 0.25	1.09 ± 0.42	3.77 ± 1.47	1.351
Mn	703.23 ± 108.03	1.12 ± 0.45	5.15 ± 2.09	527
Mo	0.26 ± 0.15	1.30 ± 1.05	0.85 ± 0.68	1.4
Na (%)	2.04 ± 0.49	1.22 ± 0.63	3.34 ± 1.71	2.56
Ni	21.26 ± 3.82	1.63 ± 2.33	6.40 ± 9.11	18.6
P (%)	0.14 ± 0.024	1.59 ± 2.82	11.57 ± 20.55	665
Pb	11.29 ± 1.39	1.17 ± 0.44	2.67 ± 1.0	17
S (%)	0.015 ± 0.007	1.21 ± 0.83	0.65 ± 0.44	0.953
Sc	15.16 ± 1.26	1.11 ± 0.49	8.25 ± 3.70	7
Sr	744.57 ± 115.73	1.19 ± 0.54	9.59 ± 4.35	316
Th	4.02 ± 0.94	1.06 ± 0.28	1.41 ± 0.37	10.3
Ti (%)	0.34 ± 0.05	1.08 ± 0.43	0.85 ± 0.16	0.31
Tl	0.25 ± 0.062	1.10 ± 0.32	1.25 ± 0.36	0.75
U	1.43 ± 0.35	1.55 ± 2.63	3.05 ± 5.16	2.5
V	81.5 ± 15.49	1.20 ± 0.60	6.36 ± 3.17	53
Zn	80.1 ± 11.22	1.21 ± 0.52	6.38 ± 2.75	52

*VF= valor de fondo, CCS = corteza continental superior, FEN= factor de enriquecimiento normalizado

8.1.5.4.2. Factores de enriquecimiento normalizado con valores de fondo regionales de Sc

Los resultados obtenidos en el cálculo de los valores de fondo para CHLB, comparados con los valores promedio de la corteza continental superior se encuentran por arriba de este valor, aunque no en todos los casos (tabla 8.1.5.4.2), así también se puede observar el enriquecimiento de Ag, Cd, Cu, Ni, P, U, destacando un enriquecimiento considerable el Cu y Ag (Figura 8.1.5.4.2).

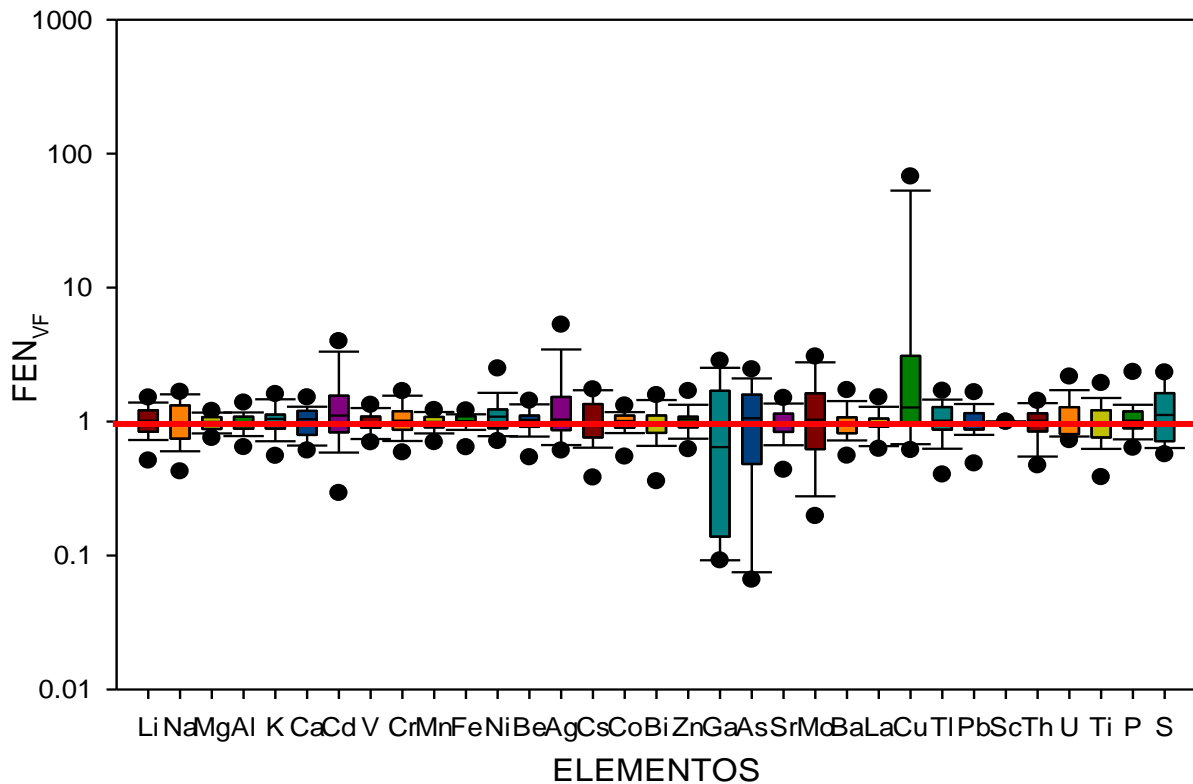


Figura. 8.1.5.4.2 Muestra los factores de enriquecimiento normalizado con los valores de fondo regionales calculados con Sc, lo que se encuentra por arriba de la línea roja (1), son los elementos que se encuentran enriquecidos

Tabla 8.1.5.4.2 Valores de fondo regional, factores de enriquecimiento normalizado calculados con los valores de fondo Sc y con los valores promedio de la corteza superficial (Wedepohl, 1995) Las unidades de los elementos mayoritarios (%) y los elementos traça (mg kg⁻¹)

Elementos	Valor de fondo regional	FEN_{VF}	FEN_{CCS}	Wedepohl (1995)
Ag	0.16 ± 0.043	1.53 ± 1.35	2.25 ± 1.99	0.055
Al (%)	8.38 ± 0.26	0.99 ± 0.16	0.51 ± 0.084	7.74
As	1.3 ± 0.89	1.16 ± 1.05	0.36 ± 0.32	2
Ba	865.9 ± 94.54	1.01 ± 0.28	0.63 ± 0.17	668
Be	1.22 ± 0.14	1.02 ± 0.19	0.19 ± 0.03	3.1
Bi	0.07 ± 0.022	1.01 ± 0.29	0.29 ± 0.08	0.123
Ca (%)	3.52 ± 0.64	1.05 ± 0.36	0.60 ± 0.21	2.95
Cd	0.29 ± 0.11	1.43 ± 0.97	1.96 ± 1.34	0.102
Ce	36.28 ± 4.00	1.00 ± 0.21	0.26 ± 0.05	65.7
Co	14.66 ± 3.19	1.01 ± 0.18	0.61 ± 0.11	11.6
Cr	43.75 ± 10.29	1.07 ± 0.29	0.64 ± 0.17	35
Cs	1.63 ± 0.63	1.03 ± 0.38	0.14 ± 0.05	5.8
Cu	25.28 ± 8.29	14.39 ± 49.34	12.33 ± 42.26	14.3
Fe (%)	3.83 ± 0.72	1.01 ± 0.12	0.60 ± 0.076	3.08
Ga	1.05 ± 1.12	1.01 ± 1.10	0.03 ± 0.04	14
K (%)	1.43 ± 0.15	1.05 ± 0.25	0.25 ± 0.06	2.86
La	19.17 ± 1.52	1.01 ± 0.28	0.28 ± 0.06	32.3
Li	16.93 ± 5.12	1.03 ± 0.25	0.37 ± 0.093	22
Mg (%)	1.32 ± 0.30	0.99 ± 0.12	0.46 ± 0.05	1.351
Mn	681.91 ± 137.36	1.05 ± 0.36	0.65 ± 0.22	527
Mo	0.26 ± 0.15	1.25 ± 0.91	0.11 ± 0.08	1.4
Na (%)	2.04 ± 0.49	1.04 ± 0.35	0.39 ± 0.13	2.56
Ni	21.2 ± 3.82	1.38 ± 1.63	0.75 ± 0.89	18.6
P (%)	1415 ± 243	1.33 ± 1.87	1.35 ± 1.90	665
Pb	11.45 ± 1.51	1.04 ± 0.25	0.33 ± 0.08	17
S (%)	0.013 ± 0.004	1.23 ± 0.60	0.08 ± 0.04	0.953
Sc	14.62 ± 2.56	1	1	7
Sr	753.9 ± 94.31	1.01 ± 0.26	1.15 ± 0.30	316
Th	3.92 ± 1.03	1.01 ± 0.25	0.18 ± 0.04	10.3
Ti (%)	0.34 ± 0.06	1.03 ± 0.38	0.52 ± 0.11	0.31
Tl	0.24 ± 0.055	1.05 ± 0.31	0.16 ± 0.05	0.75
U	1.43 ± 0.35	1.28 ± 1.42	0.36 ± 0.47	2.5
V	84.56 ± 18.18	1.005 ± 0.16	0.76 ± 0.12	53
Zn	82.51 ± 19.40	1.04 ± 0.25	0.79 ± 0.19	52

*VF= valor de fondo, CCS = corteza continental superior, FEN= factor de enriquecimiento normalizado

Los valores de referencia tomados para este estudio son de la corteza continental superior, comparando los valores de fondo calculados con el valor de Wedepohl, se puede observar que en muchos de los elementos está ligeramente por arriba del valor.

8.1.5.4.3. Factores de Enriquecimiento Normalizado con valores de fondo regionales de Al

Los FEN con los valores de fondo regionales con Al, coinciden con algunos de los elementos enriquecidos evidenciados también por las normalizaciones por Cs y Sc, por ejemplo Ag, Cd, Cu, como se muestra en la Figura 8.1.5.4.3.

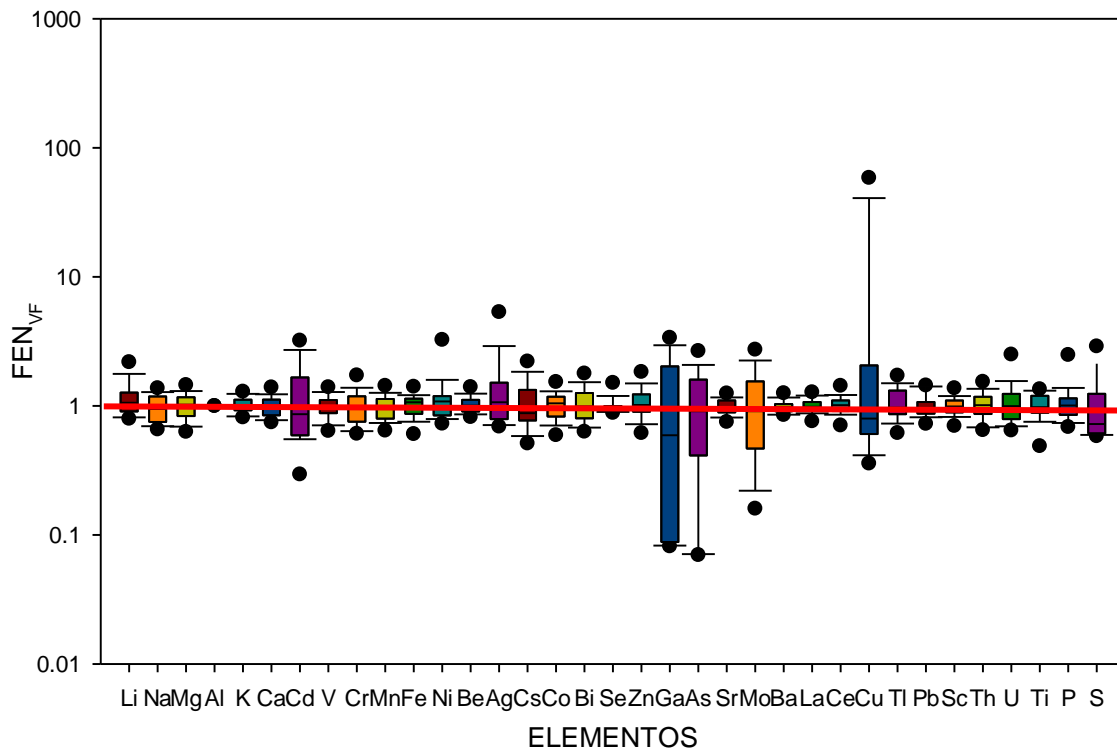


Figura. 8.1.5.4.3 Muestra los factores de enriquecimiento normalizado con los valores de fondo regionales calculados con Al, lo que se encuentra por arriba de la línea roja (1), son los elementos que se encuentran enriquecidos

Tabla 8.1.5.4.3 Valores de fondo regional, factores de enriquecimiento normalizado calculados con los valores de fondo para Al y con los valores promedio de la corteza superficial (Wedepohl, 1995) Las unidades de los elementos mayoritarios (%) y los elementos traza (mg kg⁻¹).

Elementos	Valor de fondo regional	FEN _{VF}	FEN _{CCS}	Wedepohl (1995)
Ag	0.16 ± 0.043	1.48 ± 1.23	4.33 ± 3.60	0.055
Al (%)	8.12 ± 0.76	1	1	7.74
As	1.38 ± 1.05	1.08 ± 0.90	0.71 ± 0.59	2
Ba	851 ± 109.21	1.00 ± 0.15	1.21 ± 0.18	668
Be	1.21 ± 0.14	1.01 ± 0.15	0.38 ± 0.05	3.1
Bi	0.07 ± 0.022	1.06 ± 0.36	0.58 ± 0.20	0.123
Ca (%)	3.54 ± 0.64	1.02 ± 0.26	1.17 ± 0.30	2.95
Cd	0.33 ± 0.17	1.24 ± 0.93	3.96 ± 2.97	0.102
Co	14.68 ± 3.18	1.02 ± 0.24	1.23 ± 0.29	11.6
Cr	47.06 ± 14.22	1.00 ± 0.32	1.28 ± 0.41	35
Cs	1.61 ± 0.71	1.06 ± 0.49	0.28 ± 0.13	5.8
Cu	39.11 ± 27.27	9.53 ± 32.01	24.86 ± 83.47	14.3
Fe (%)	3.81 ± 0.72	1.02 ± 0.20	1.20 ± 0.24	3.08
Ga	1.14 ± 1.30	1.05 ± 1.24	0.082 ± 0.09	14
K (%)	1.44 ± 0.15	1.02 ± 0.13	0.49 ± 0.065	2.86
La	18.77 ± 2.83	1.01 ± 0.15	0.55 ± 0.088	32.3
Li	14.52 ± 2.32	1.17 ± 0.40	0.74 ± 0.25	22
Mg (%)	1.31 ± 0.30	1.01 ± 0.22	0.94 ± 0.20	1.351
Mn	701.8 ± 183.74	1.01 ± 0.33	1.28 ± 0.42	527
Mo	0.31 ± 0.19	1.04 ± 0.73	0.22 ± 0.15	1.4
Na (%)	2.07 ± 0.49	0.98 ± 0.23	0.76 ± 0.18	2.56
Ni	21.35 ± 3.82	1.37 ± 1.72	1.50 ± 1.88	18.6
P (%)	1419 ± 262	1.25 ± 1.51	2.55 ± 3.07	665
Pb	11.51 ± 1.76	1.02 ± 0.19	0.66 ± 0.12	17
S (%)	0.015 ± 0.08	1.08 ± 0.65	0.17 ± 0.10	0.953
Sc	14.54 ± 2.56	1.00 ± 0.16	1.99 ± 0.33	7
Sr	747.6 ± 117.60	0.99 ± 0.14	2.23 ± 0.32	316
Th	3.82 ± 1.03	1.03 ± 0.26	0.36 ± 0.094	10.3
Ti (%)	0.33 ± 0.07	1.00 ± 0.24	0.0001 ± 0.0002	0.31
Tl	0.24 ± 0.06	1.05 ± 0.31	0.32 ± 0.099	0.75
U	1.40 ± 0.35	1.27 ± 1.45	0.74 ± 0.55	2.5
V	84.74 ± 18.18	1.00 ± 0.20	1.52 ± 0.31	53
Zn	80.67 ± 17.98	1.07 ± 0.28	1.58 ± 0.42	52

*VF= valor de fondo, CCS = corteza continental superior, FEN= factor de enriquecimiento normalizado

8.1.5.5 Comparación de los Factores de Enriquecimiento Normalizados calculados con Cs, Sc, Al.

Al calcular con diferente elemento terrígeno los factores de enriquecimiento normalizado con los valores de fondo nos pudimos percatar que entre el Cs y el Sc no había mucha diferencia entre los valores de diferentes elementos y algunos de ellos eran muy similares como en el caso de P, Na, Li, Cu, Ag, entre otros, en donde las diferencias entre un valor y otro no son significativas.

Haciendo contraste con esto la mayoría de los elementos normalizados y calculado el valor de fondo con Al, los valores obtenidos eran muy diferentes, aunque algunos como el As, Ca, Na, tuvieron una buena correlación.

En la tabla 8.1.5.5 se muestra la comparación de los diferentes Factores de enriquecimiento normalizado calculado con los valores de fondo, pero también se encuentra el valor de fondo sugerido para este estudio, en el que se tomaron en cuenta los valores de Sc y Cs, los cuales se promediaron, se llegó a este criterio por la similitud de los valores ya antes explicada.

Tabla 8.1.5.5. Comparación de los Factores de Enriquecimiento Normalizado calculados con los valores de fondo de Cs, Sc, Al, y el valor de fondo sugerido (V_{FS}) y el Factor de Enriquecimiento Normalizado sugerido (FEN_{VFS}) para este estudio Las unidades de los elementos mayoritarios (%) están junto al elemento y las de los elementos traza ($mg\ kg^{-1}$).

Elementos	$FEN_{VF\ Cs}$	$FEN_{VF\ Sc}$	$FEN_{VF\ Al}$	FEN_{VFS}	V_{FS}
Ag	1.72 ± 1.45	1.53 ± 1.35	1.48 ± 1.23	1.62 ± 0.13	0.16
Al (%)	1.13 ± 0.43	0.99 ± 0.16	1	1.06 ± 0.10	8.4
As	1.11 ± 1.29	1.16 ± 1.05	1.08 ± 0.90	1.14 ± 0.03	1.3
Ba	1.17 ± 0.45	1.01 ± 0.28	1.00 ± 0.15	1.09 ± 0.10	855.9
Be	1.14 ± 0.36	1.02 ± 0.19	1.01 ± 0.15	1.08 ± 0.83	1.2
Bi	1.07 ± 0.27	1.01 ± 0.29	1.06 ± 0.36	1.04 ± 0.33	0.1
Ca (%)	1.23 ± 0.72	1.05 ± 0.36	1.02 ± 0.26	1.14 ± 0.12	3.5
Cd	1.19 ± 0.72	1.43 ± 0.97	1.24 ± 0.93	1.31 ± 0.16	0.3
Co	1.10 ± 0.53	1.01 ± 0.18	1.02 ± 0.24	1.06 ± 0.06	15.0
Cr	1.25 ± 0.83	1.07 ± 0.29	1.00 ± 0.32	1.16 ± 0.12	44.5
Cs	1	1.03 ± 0.38	1.06 ± 0.49	1.01 ± 0.02	1.7
Cu	13.81 ± 50.28	14.39 ± 49.34	9.53 ± 32.01	14.10 ± 0.4	26.3
Fe (%)	1.13 ± 0.57	1.01 ± 0.12	1.02 ± 0.20	1.07 ± 0.08	3.9
Ga	1.60 ± 1.97	1.01 ± 1.10	1.05 ± 1.24	1.31 ± 0.41	0.9
K (%)	1.17 ± 0.42	1.05 ± 0.25	1.02 ± 0.13	1.11 ± 0.08	1.4
La	1.14 ± 0.47	1.01 ± 0.28	1.01 ± 0.15	1.07 ± 0.09	19.2
Li	1.05 ± 0.18	1.03 ± 0.25	1.17 ± 0.40	1.04 ± 0.01	16.7
Mg (%)	1.09 ± 0.42	0.99 ± 0.12	1.01 ± 0.22	0.99 ± 1.04	1.3
Mn	1.12 ± 0.45	1.05 ± 0.36	1.01 ± 0.33	1.08 ± 0.05	692.6
Mo	1.30 ± 1.05	1.25 ± 0.91	1.04 ± 0.73	1.27 ± 0.03	0.3
Na (%)	1.22 ± 0.63	1.04 ± 0.35	0.98 ± 0.23	1.13 ± 0.13	2.0
Ni	1.63 ± 2.33	1.38 ± 1.63	1.37 ± 1.72	1.50 ± 0.18	21.3
P (%)	1.59 ± 2.82	1.33 ± 1.87	1.25 ± 1.51	1.46 ± 0.18	1415.4
Pb	1.17 ± 0.44	1.04 ± 0.25	1.02 ± 0.19	1.11 ± 0.09	11.4
S (%)	1.21 ± 0.83	1.23 ± 0.60	1.08 ± 0.65	1.22 ± 0.01	0.0
Sc	1.11 ± 0.49	1	1.00 ± 0.16	1.05 ± 0.81	14.9
Sr	1.19 ± 0.54	1.01 ± 0.26	0.99 ± 0.14	1.10 ± 0.12	749.3
Th	1.06 ± 0.28	1.01 ± 0.25	1.03 ± 0.26	1.03 ± 0.03	4.0
Ti (%)	1.08 ± 0.43	1.03 ± 0.38	1.00 ± 0.24	1.06 ± 0.33	0.3
Tl	1.10 ± 0.32	1.05 ± 0.31	1.05 ± 0.31	1.07 ± 0.03	0.2
U	1.55 ± 2.63	1.28 ± 1.42	1.27 ± 1.45	1.42 ± 0.19	1.4
V	1.20 ± 0.60	1.005 ± 0.16	1.00 ± 0.20	1.10 ± 0.14	83.0
Zn	1.21 ± 0.52	1.04 ± 0.25	1.07 ± 0.28	1.12 ± 0.11	81.3

8.2. Determinación del origen natural o antropogénico de los elementos en La Cuenca Hidrográfica Las Bramonas.

Para la determinación del enriquecimiento de algunos elementos en esta cuenca se usaron en dos métodos uno de ellos es con: las regresiones de los valores de fondo, y las cartas geoquímicas del Servicio Geológico Mexicano.

8.2.1 Elementos enriquecidos de origen natural en la Cuenca Hidrográfica Las Bramonas.

Los elementos Cd (1.4 mg kg^{-1}), U (9 mg kg^{-1}), Fe (6.34 mg kg^{-1}), Co (22.5 mg kg^{-1}), P (9500 mg kg^{-1}), presentaron un enriquecimiento natural, ya que el U y el P se encuentran asociados al yacimiento de fosforita que abarca desde San Juan de la Costa hasta Santo Domingo al norte Puerto Adolfo López Mateos. Para el Co y Fe, hay enriquecimiento en varias zonas de la Cuenca.

8.2.2 Elementos enriquecidos de origen antropogénico en La Cuenca Hidrográfica Las Bramonas.

Para poder determinar que el elemento sea de origen antropogénico, se tuvieron que tomar varios puntos: (1) Las Bramonas no existe ningún yacimiento mineral de Cu, Ni y Ag, esto se puede corroborar en los datos arrojados por la Carta Geológica Minera, el Cu tiene concentraciones de 0.90 a 20.14 mg kg^{-1} , menor que el valor de fondo regional que es 25.20 mg kg^{-1} , tenemos valores enriquecidos, y los sulfuros en esta zona están empobrecidos. La plata no aparece en la carta geoquímica para esta zona.

El níquel presenta un enriquecimiento moderado, bajo y severo este último en un punto (251 mg kg^{-1}) y se encuentra en la zona A, se clasifico este elemento con un enriquecimiento antropogénico, ya que solamente presenta enriquecimiento en zonas puntuales, en donde se tiene influencia de basura, y campos agrícolas. El Ni se encuentra asociado al Cu, y a Fe, aunque también a los sulfuros solamente si este fuera de origen natural (Tabla 8.2.2).

Tabla. 8.2.2 Muestra los elementos enriquecidos de forma antropogénica, los valores están en mg kg⁻¹.

Elemento	Valor máximo	Carta Geoquímica	Wedepohl
Cu	7590	0.90 - 20.14	14.3
Ag	0.92	n.d	0.055
Ni	251		18.6

*Valor máximo CHLB, *Carta Geoquímica SGM, 2010, Wedepohl,1995.

8.3. Distribución geográfica de los elementos enriquecidos en la Cuenca hidrográfica Las Bramonas

Las categorías de los factores de enriquecimiento normalizado se tomaron de Marmolejo- Rodríguez (2011), el que se denotan cuatro categorías y estas son: Factor de enriquecimiento bajo 0-3, Factor de enriquecimiento moderado 3-10, Factor de enriquecimiento Severo 10-25, Factor de enriquecimiento extremadamente severo >25. De acuerdo con esta clasificación se proyectaron en los mapas de las figuras 8.3.1, 8.3.2, 8.3.3, 8.3.4, 8.3.5.

8.3.1 Distribución geográfica del Cu en la Cuenca hidrográfica las Bramonas

El Cu presenta un factor de enriquecimiento extremadamente severo en la zona C, severo en la zona A y enriquecimiento moderado en la zona B, como se muestra en la figura 8.3.1. los valores encontrados sugieren enriquecimiento de origen antropogénico, ya que la zona de manera natural no tiene un enriquecimiento de este elemento.

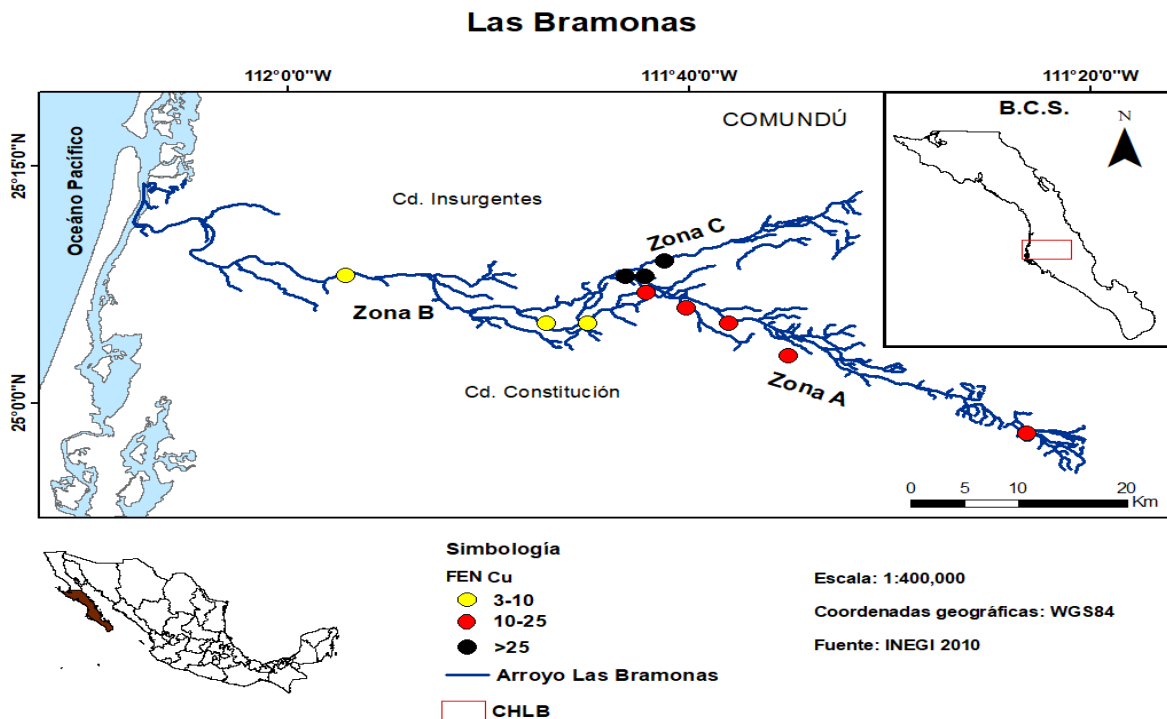


Figura. 8.3.1 Mapa de la representación de los factores de enriquecimiento normalizado para el Cobre (Cu), en la cuenca hidrográfica Las Bramonas.

8.3.2 Distribución geográfica de Ag en la Cuenca Hidrográfica Las Bramonas.

La Plata (Ag), con valores de enriquecimiento moderado en las tres zonas, este enriquecimiento está catalogado como antropogénico, ya que en esta zona no hay yacimientos de este elemento, y donde hay yacimientos de Ag se encuentran valores en los sedimentos $>100 \text{ mg kg}^{-1}$ (Sánchez-Martínez et al., 2013). La regresión lineal de Ag respecto a los litogénicos descarta que los puntos enriquecidos sean por procesos naturales, por lo que una razón de este enriquecimiento podría ser que es ingresado al sistema por medio de agroquímicos por parte de la agricultura de esta zona.

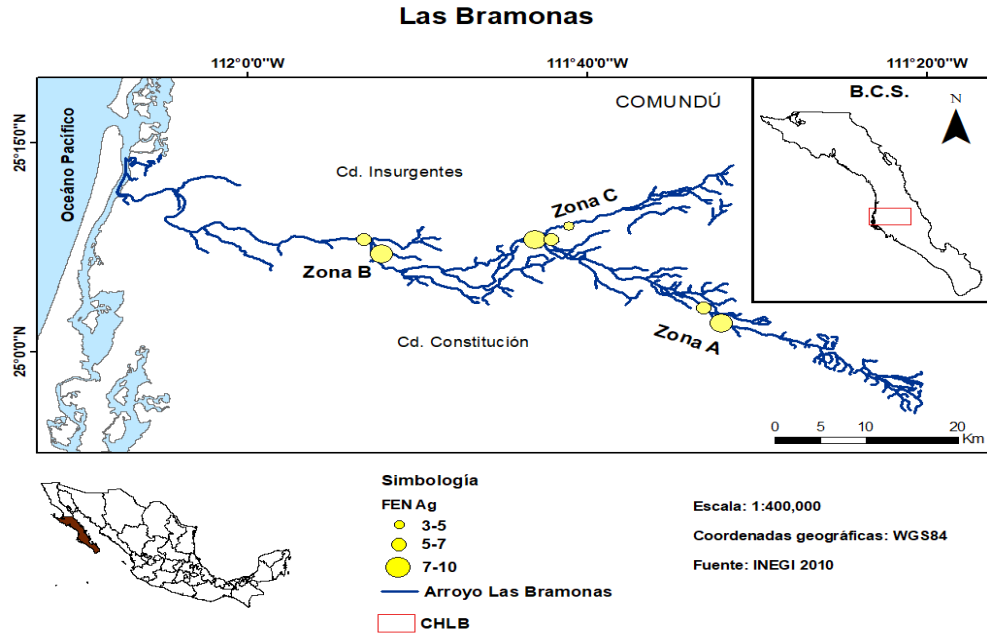


Figura. 8.3.2 Mapa de la representación de los factores de enriquecimiento normalizado para la Plata (Ag), en la cuenca hidrográfica Las Bramonas.

8.3.3 Distribución geográfica de Ni en la Cuenca Hidrográfica Las Bramonas

El níquel (Ni) presenta un enriquecimiento antropogénico, ya que se encuentra asociado al Cu, aunque el enriquecimiento es bajo, y solo un punto es extremadamente severo, con un factor de enriquecimiento mayor a 25.

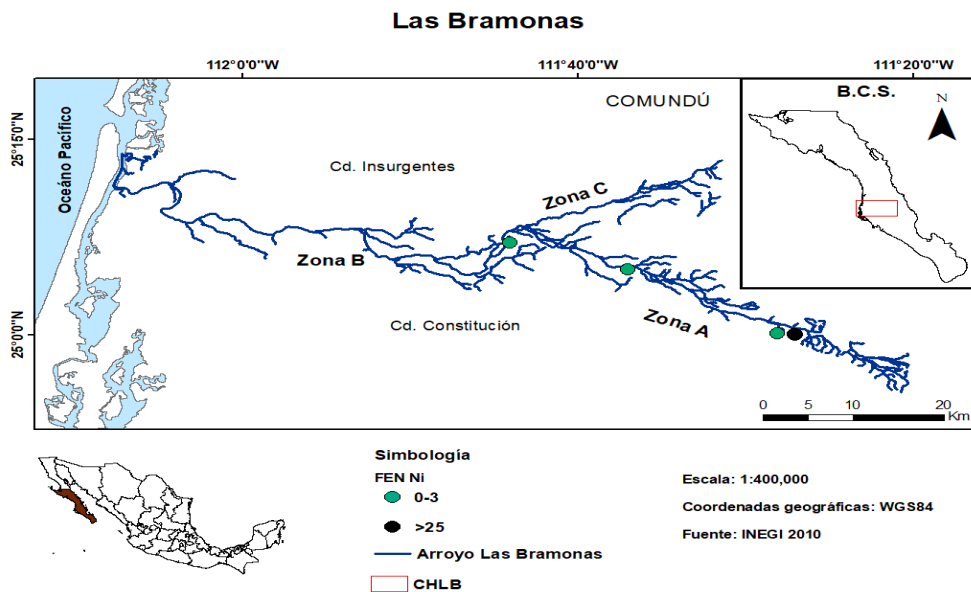


Figura. 8.3.3. Mapa de representación de los factores de enriquecimiento normalizado para el Ni.

8.3.4. Distribución geográfica Cd en la Cuenca hidrográfica Las Bramonas

El Cadmio (Cd), con valores de enriquecimiento moderado en la zona A y en la zona B, al contrario de la zona C, en donde se presenta con un enriquecimiento bajo. Este enriquecimiento se presenta de forma natural, como se puede ver también en la regresión lineal de Cs vs Cd (fig. 8.1.4.1)

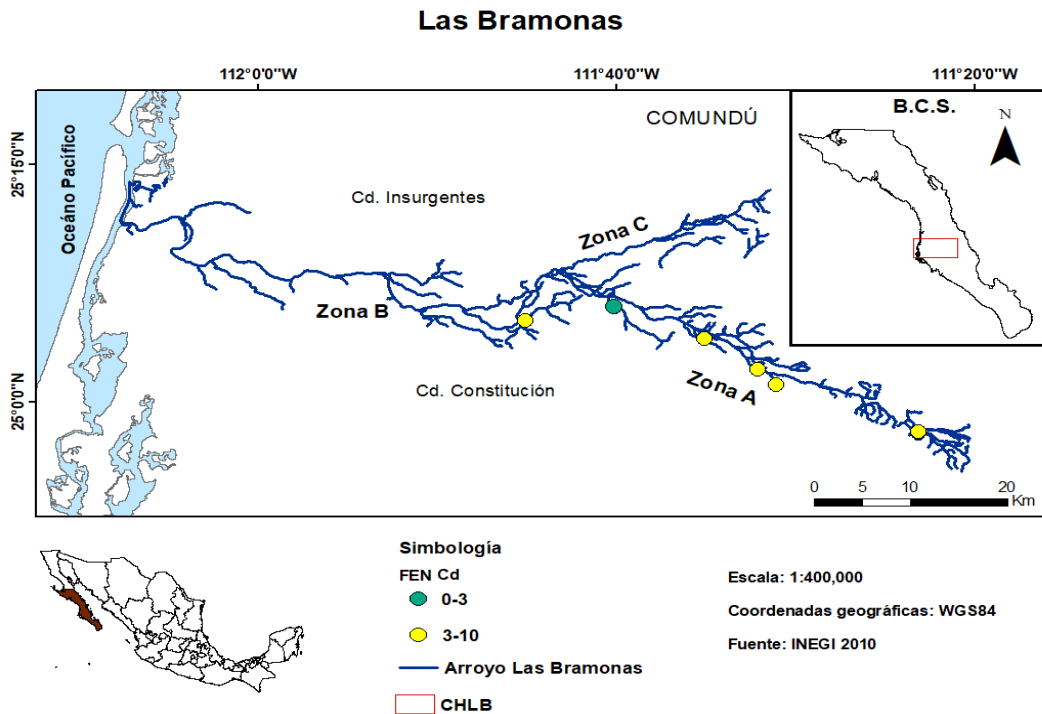


Figura. 8.3.4 Mapa de la distribución geográfica del Cd en la cuenca hidrográfica Las Bramonas.

8.3.5 Distribución geográfica del P, U, Li, Co, Fe en la Cuenca Hidrográfica Las Bramonas

Para el fósforo (P), presenta un enriquecimiento moderado, esto se asocia al yacimiento de fosforita en el estado, con éste viene asociado el uranio (U), aunque el U no está enriquecido en los sedimentos superficiales de la CHLB.

El cobalto y litio, muestran un enriquecimiento bajo y esto es por la composición terrígena de los sedimentos en la zona.

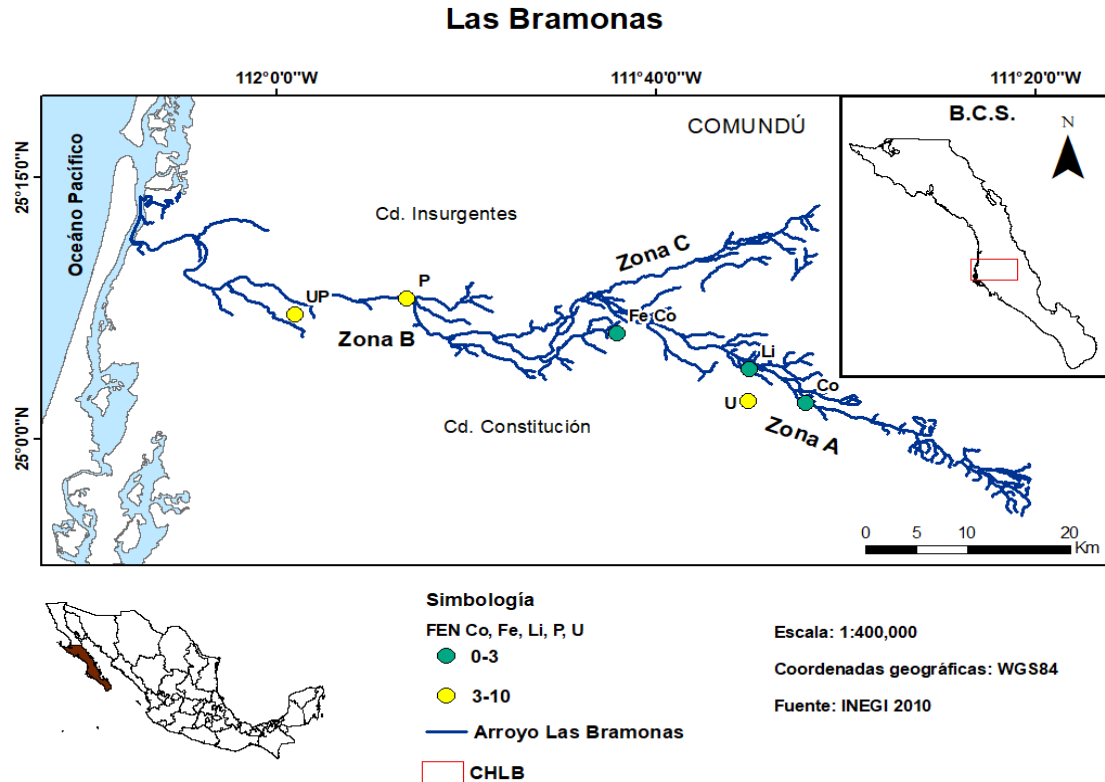


Figura. 8.3.5. Mapa de representación de los factores de enriquecimiento normalizado para uranio (U), hierro (Fe), cobalto (Co), fósforo (P).

9. Discusión

9.1 *Análisis Textural y Materia Orgánica y su comparación con otras Cuencas Hidrográficas.*

El tamaño de grano de los sedimentos y el porcentaje de materia orgánica, ayuda a inferir los procesos de las reacciones físicas y químicas que ocurren con los elementos (Libes, 2009).

En el arroyo Las Bramonas, el análisis textural de sedimentos superficiales muestra que la fracción entre 0.064-2.0mm fue el tamaño predominante, desde arenas muy gruesas hasta arenas muy finas con el 80%. El 20% comprenden limos y arcillas. La fracción fina en algunas muestras puede ser por acción del viento, o por la actividad agrícola en el cauce del arroyo.

Las muestras de sedimento superficial obtenidas para este estudio, evidenció la predominancia de arenas gruesas a finas (2-0.63mm) al igual que en la cuenca El Carrizal en Baja California Sur, se encuentra influenciado por un yacimiento de oro (Romero-Guadarrama, 2011). Sin embargo, en Kalaat Kashba (Tunez) los sedimentos influenciados por fosforita presentan predominancia de arenas finas (< 1.00mm; Ferreira da Silva *et al.*, 2010). Por tanto, con el tamaño de grano determinado en este estudio, las muestras de la zona A que son M1, M2, M3, M4, M5, M6, M7, M8, M9, M11, M13, M17, M18, H11, H15, H17b, H17ab, H18, H19, el tamaño que presentan un 70-80% es fracción gruesa (>0.63mm; Fig. 8.1.1.1), incluyendo a las arenas muy gruesas a finas. Aunque en menor proporción también hubo muestras M12, H13a, H13b, H13c, H17a, H20, M14, H12, con sedimento compuesto por limos y arcillas Para la zona B las muestras M20, M22, M23, M25, M26, M27, M28, M29 por arriba de 60% muestran fracción gruesa, y las muestras M19 y M21 predomina en un 80% la fracción fina. Para la zona C, predomina la fracción gruesa en un 60-90%. En esta zona tiene mayor abundancia de cultivos y la fracción fina fue menor que en las zonas A y B.

Es importante señalar que en estas muestras en donde predominan la fracción gruesa, la adsorción de los elementos mayores y traza es menor, en comparación con las muestras que predomina la fracción fina (Salomons y Förstner, 1984).

Además, la muestra con predominancia de fracción fina <0.063mm suelen tener mayor contenido de materia orgánica (Libes, 2009). Para la zona A las muestras M10, M12, H13c, H17a, tienen valores altos de materia orgánica, lo cual está asociado a que las muestras están cercanas a ranchos de cultivos.

Para la zona B, las muestras M19 y M21. Tienen valores altos de materia orgánica y valores altos de fracción fina. En estas muestras se puede inferir que la fracción fina está asociada con la materia orgánica como ocurre en sedimentos marinos costeros (Chester y Jickells, 2012). Esto es comparable con el trabajo en Bahía Concepción en el cual presento un rango del 5% al 96% de materia orgánica (Rodríguez-Meza *et al.*, 2009),

Para la CHLB hay estaciones como H17a, M12, H13a, M21, H12, H20, M2, que presentan un porcentaje de carbonatos por arriba del 5%, y solo una estación rebasa el 10 %. El carbono orgánico en la mayoría de las muestras con abundancia en el sedimento fino rebasa el 3%. Esto indica que el fosforo del sedimento está asociado con carbonatos como presenta la mina Kalaat Kashba, Túnez (Ferreira da Silva *et al.*, 2010)

El aporte de la materia orgánica para la CHLB, se puede asociar a la que se produce en el suelo de toda la cuenca, refiriéndonos a los carbonatos es significativo, también puede estar influenciada por actividad agrícola, ya que muchos de los cultivos se encuentran en el cauce del arroyo. Sin embargo, hay cuencas semiáridas que siempre están inundadas ya sea de agua dulce, salobre o salada. En el valle Yaqui (Vargas-González *et al.*, 2017), la materia orgánica oscila entre 0.76 y 1.70 %, y los valores más altos los encontraron en las partes centrales del sistema donde el sedimento fino es abundante. En otro tipo de cuencas de clima cálido-húmedo como es el caso de La Laguna de Términos la materia orgánica está por arriba de 10%, esto ayuda a que las concentraciones de metales pesados sean altos, y esto juega un papel importante en la biodisponibilidad (Ponce-Vélez y Botello, 1991). En la cuenca hidrográfica Las Bramonas el elevado porcentaje de materia orgánica (Sección 8.1.2) puede deberse a los cultivos adyacentes que drenan hacia el arroyo principal de la cuenca.

9.2 Valores obtenidos en sedimentos de la CHLB comparados con otros lugares regionales y en el mundo.

En la Cuenca Hidrográfica Las Bramonas, los valores de fondo regional (VFR) de As (1.3 mg kg^{-1}), Cd (0.3 mg kg^{-1}), Co (15 mg kg^{-1}), Cu (26 mg kg^{-1}), se encuentran enriquecidos respecto del valor de la corteza terrestre (Wedepohl, 1995). Estas concentraciones están influenciadas por la formación rocosa en la que se encuentra el yacimiento de fosforita y por actividades agrícolas. Estos valores promedio se encuentran bajos en comparación con los encontrados complejo Lagunar Bahía Magdalena- Almejas que tienen valores As (11 mg kg^{-1}), Cd (2 mg kg^{-1}), Cu (4 mg kg^{-1})

¹), U (4 mg kg^{-1}), (Rodríguez-Meza, 2004), para el caso de la CHLB el Cu presentó valores máximos de hasta 7590 mg kg^{-1} . En la CHLB los sedimentos superficiales no mostraron enriquecimiento de U ($<2.5 \text{ mg kg}^{-1}$); únicamente un sitio de muestreo mostró valores de 9 mg kg^{-1} .

Los resultados de la CHLB contrastando con otros estudios con influencia de yacimientos minerales en Baja California Sur reportados por el Servicio Geológico Mexicano (SGM, Panorama Minero del estado de Baja California Sur, 2016). Los elementos enriquecidos y sus asociaciones son diferentes: en los sedimentos superficiales del arroyo Hondo-Las Gallinas-El Carrizal influenciados por el yacimiento de oro, los valores de fondo son As (7.9 mg kg^{-1}), Pb (19.2 mg kg^{-1}), Zn (28.9 mg kg^{-1}) y Hg (10.5 ng g^{-1}), (Marmolejo-Rodríguez et al., 2011). El As, Pb y Zn están enriquecidos tanto natural como antropogénicamente y el Hg es de origen antropogénico. En el yacimiento de Cu en Santa Rosalía los valores de los elementos traza Ba (1222 mg kg^{-1}), Cd (8 mg kg^{-1}), Co (206 mg kg^{-1}), Cr (55 mg kg^{-1}), Cu (5758 mg kg^{-1}), Ni (159 mg kg^{-1}), Sb (1.2 mg kg^{-1}), Sr (687 mg kg^{-1}), Zn (1662 mg kg^{-1}), se encuentran enriquecidos en sedimentos superficiales de arroyo por actividad antropogénica y aporte natural. La erosión e intemperismo de los desechos enriquecen el sedimento con los elementos potencialmente tóxicos (Rodríguez-Figueroa, 2004).

Los valores de P son mayores en la CHLB, que en los sedimentos superficiales de los yacimientos de Au y de Cu de El Triunfo ya que la geología del lugar tiene predominancia de rocas ígneas y metamórficas y Santa Rosalía la cantidad de fosforita se presenta en menor cantidad por la geología. El enriquecimiento de P favorece la factibilidad de cultivos agrícolas en la zona. En la Tabla 9.2 se muestran los resultados de los elementos mayores y traza en sedimentos superficiales de este estudio, los valores de la fosforita de San Juan de la Costa y su comparación con otras fosforitas del mundo. El caso de las fosforitas de Jordania, Túnez (Bartaseh y El Hasan, 2009) y San Juan de la Costa B.C.S. (datos no publicados), los elementos traza que se encuentran enriquecidos debido a la geología del lugar.

Las concentraciones de Cd, Mo y P en la muestra de San Juan de la Costa (Tabla 9.2) son similares a los valores obtenidos en la mina Kalaat Kashba (Túnez; Ferreira da Silva, 2010). Por otra parte, el valor de U en la fosforita de San Juan de la Costa es igual al Promedio de Fosforita Mundial (120 mg/kg; AWP Average World Phosphorite; Altschuler, 1980).

Tabla 9.2 Concentración de elementos traza en diferentes lugares del mundo, en donde se encuentran influenciados por yacimiento de fosforita, y la Ría Huelva por una fábrica de fertilizantes. Para los elementos traza las unidades son (mg kg⁻¹), para el P (%).

	Ag	Cd	Co	Cu	Mo	Ni	U	P
*Valores de fondo	0.16	0.3	15.0	26.32	0.3	21.3	1.43	1415
* valor máximo	0.92	1.4	22.5	7590	0.75	251	9	9500
Fosforita SJC *	0.3	48.6	2.2	15.2	10.5	27.1	120	100,000
Promedio Mundial de la fosforita AWP. ₁	2	18	7	75	9	53	120	110 000
Kalaat Kashba, Tunez ₂	n.d.	50.3	0.3	24	14.1	55	103	125,885
Ría Huelva ₃	n.d	n.d	n.d	1466	n.d	n.d	n.d	n.d
Al - Abyad, Al- Hisa Jordania ₄	n.d	3.01	n.d	15	n.d	14	65.4	n.d
CCS ₅	0.055	0.1	11.6	14.3	1.4	18.6	2.5	665

*En este estudio CHLB, (2 Ferreira da Silva *et al* 2010*, 4 Batarseh y El Hasan, 2009, 3 Borrego *et al* 2004, 5 Wedepohl, 1995), 1 AWP (Average Word Phosphorite, Altschuler, 1990; * Datos no publicados).

9.2.1. Factores de Enriquecimiento Normalizado (FEN) calculados con los valores de la corteza y los Valores de Fondo (VF) regionales en sedimentos influenciados por yacimientos minerales.

Para comparar los valores de las concentraciones de los elementos traza con valores de otros sitios de estudio, se calcularon los Factores de Enriquecimiento Normalizado (sección 8.1.5.)

Adicionalmente, se calcularon los FEN con los Valores de Fondo Regionales. marcan una línea base de los elementos en el sedimento de la Cuenca Hidrográfica Las Bramonas.

Para las Bramonas los VF Y FEN se calcularon con tres elementos el Cs, Sc y Al. El Sc, fue el mejor normalizador para estos sedimentos, Cs fue el mejor normalizador

para Bi, Cd, Li, U y P, aunque no difiere mucho de los valores obtenidos con el Sc (Tabla 8.1.4.3).

En la cuenca Hidrográfica las Bramonas los valores de fondo regionales enriquecidos son: Ag, Cd, Cu, Fe, Mg, Ni, V, Zn, P, U, con respecto a los valores de la corteza superior terrestre (Wedepohl, 1995)

En algunos arroyos de Baja California Sur, los Factores de Enriquecimiento Normalizado indican que, en el complejo Magdalena-Purísima-La Presa, los valores de U están enriquecidos (FEN=50; Rodríguez- Meza et al., 2007) con respecto a los valores de Las Bramonas (FEN=1.2), y de la corteza (2.5 mg/kg; Wedepohl, 1995).

Para el Cu, el valor de fondo es mayor (25 mg kg⁻¹), comparado con la cuenca Magdalena-La Purísima (4 mg kg⁻¹; Rodríguez-Meza *et al* 2007) y el valor promedio de la corteza de 14.3 mg kg⁻¹; Wedepohl,1995). Los enriquecimientos de Cu son extremadamente severos (FEN >25) en la zona C, debido a la influencia de la actividad agrícola. En la zona A el Cu tuvo enriquecimiento severo (FEN=10-25) y la zona B con enriquecimiento moderado (FEN=3-10).

Para el Arroyo San Antonio que forma parte de la cuenca San Juan de los Planes, los sedimentos superficiales presentaron alto enriquecimiento de As (71682 mg kg⁻¹; Posada-Ayala, 2011). En la cuenca Hidrográfica El Carrizal, los sedimentos superficiales la concentración de As fue de 8860 mg kg⁻¹ (Romero-Guadarrama, 2011), debido a la dispersión de los desechos de minería y fundición. En el complejo Lagunar Magdalena-Almejas la concentración de As fue de 11 mg kg⁻¹ (Rodríguez-Meza, 2004). Estos lugares presentan altas concentraciones de este metaloide considerado potencialmente tóxico, con respecto a la CHLB (As <0.1-4.2 mg kg⁻¹) no se observó enriquecimiento en los sedimentos superficiales.

En el arroyo Hondo-Las Gallinas-El Carrizal, el contenido de Ag es muy alto (valor máximo 247 mg kg⁻¹; Sánchez-Martínez *et al.*, 2013), en comparación con el valor de

la corteza 0.055 mg kg^{-1} . La concentración alta se debe al yacimiento natural procesado de Au, Ag, Pb. En la CHLB la presencia de Ag con un valor menor (0.9 mg kg^{-1}) con respecto al arroyo Hondo-Las Gallinas-El Carrizal, sugiere que su enriquecimiento es de origen antropogénico y en asociación con la actividad agrícola que se lleva a cabo a lo largo de la CHLB.

La concentración de Cd todos los sitios de estudio Rodríguez-Figueroa, 2004; Marmolejo-Rodríguez *et al.*, 2011; Posada-Ayala *et al.*, 2016; en este estudio, se encuentra enriquecidos con respecto al valor de la corteza superior (Wedepohl, 1995).

9.3 Origen de los elementos natural o antropogénico.

Muchos de los elementos que se encuentran enriquecidos de forma natural, puede ser debido a su origen yacimiento mineral y por cambios ambientales (intemperismo; Chester y Jickells, 2012). Sin embargo, los sedimentos superficiales pueden ser enriquecidos por influencia de actividades antropogénicas, como, por ejemplo: la minería, agricultura, ganadería, desechos de fábricas, entre otras actividades (Borrego *et al.*, 2004; Marmolejo- Rodríguez *et al.*, 2011).

9.3.1 Elementos enriquecidos naturalmente en sedimentos superficiales de la Cuenca Hidrográfica Las Bramonas

Los ambientes sedimentarios son dinámicos, sensibles a las condiciones ambientales (Chester, 2000). Se pueden encontrar influenciados por actividades antropogénicas o algún yacimiento natural. Los yacimientos de fosforita contienen una gran variabilidad de elementos como son: Cd, As, U, Th, Pb, Cr, Se y Tl (Bech *et al.*, 2010).

Los sedimentos del arroyo Las Bramonas se encuentran enriquecidos de manera natural por los elementos Cd, U, Ni, Fe, Co, P, estos están asociados al yacimiento de fosforita. El enriquecimiento de U y P es de bajo a moderado, y está asociado al yacimiento de fosforita.

El Fe presenta enriquecimiento moderado puede, estar asociado a la composición de la fosforita y sus minerales asociados como por elemento que se asocie puede llamarse de forma diferente, por ejemplo: vivianita $(\text{Fe}^{2+})_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, anapaita $\text{Ca}_2\text{Fe}^{2+}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, y mitridatita $\text{Ca}_2(\text{Fe}^{3+})_3(\text{PO}_4)_3\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Ferreira da Silva, 2010). Algunos de los valores obtenidos se comparen con los valores de la carta geoquímica para Fe (G12-7-8 Villa Constitución SGM, 2000).

El Co presenta un enriquecimiento bajo (Fig. 8.3.4), esto se puede adjudicar a la naturaleza de la roca de donde provienen los sedimentos del arroyo, algunos de los valores de este elemento coincidieron con reportados por la carta geoquímica de Co (G12-7-8 Villa Constitución SGM, 2000).

El Cd, tiene un enriquecimiento moderado (Fig. 8.3.4), provienen de los minerales que integran los sedimentos, por lo que el Cd, por la geología del lugar tiene una influencia directa (Rodríguez- Meza, 2007)

9.3.2. Elementos enriquecimiento antropogénico en sedimentos superficiales en La Cuenca Hidrográfica Las Bramonas.

Los ambientes costeros en México están sometidos a la presión del hombre ya que se realizan actividades en las cuales se generan residuos o modifiquen el entorno.

La cuenca hidrográfica Las Bramonas, tiene modificado su cauce por la actividad agrícola. El enriquecimiento de Cu en los sedimentos de la cuenca es antropogénico y puede estar incorporado en forma de CuSO_4 , o en los fertilizantes utilizados en la actividad agrícola. Los fertilizantes orgánicos presentan elementos traza con As, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb y Zn (Teixeira *et al.*, 2014). Sin embargo, las cantidades de Cu en estos fertilizantes no es tan elevada. Adicionalmente, La concentración de otros elementos (As, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn) provenientes de los fertilizantes. Por lo que esta es una razón en la cual consideramos que el enriquecimiento se debe a la contribución de los fertilizantes. Los valores enriquecidos de Cu se presentaron en la parte inicial de la pendiente de la Cuenca (estaciones correspondientes a la zona C; Fig. 8.3.1)

Esto es distinto a lo observado por Borrego *et al.* (2004) donde los valores de Cu del drenaje ácido de la fundidora de Cu fueron elevados en el estuario. El enriquecimiento de Cu en la Ría Huelva (Tabla 9.2) es asociado a la fundidora de Cu, hay una fábrica de papel y fábrica de fertilizantes que drena a la cuenca.

La concentración de elementos traza incrementa en algunos puntos a lo largo de la CHLB; mientras que en la Cuenca Hidrográfica El Carrizal, la concentración de los elementos traza se diluye conforme se aleja de la zona fuente, del distrito minero hacia su desembocadura en el Océano Pacífico (Marmolejo- Rodríguez *et al.*, 2011). En zonas semiáridas, el transporte de sedimentos en suspensión ocurre bajo condiciones de tormentas tropicales, también puede existir transporte causado por procesos de saltación.

El Ni estuvo enriquecido en 3 estaciones de la cuenca, con un valor máximo de 251 mg kg⁻¹, su asociación como valor máximo, en una muestra puede ser derivado de basura, chatarra, pero también la asociación con el Cu, sugiere las mismas fuentes. En otras muestras el factor de enriquecimiento es moderado (FEN= 1.38).

El estudio del sedimento en Cuencas Hidrográficas que drenan hacia estuarios o zonas costeras son necesarios, para conocer la línea base de estos elementos y determinar el enriquecimiento de los elementos traza, desde la zona fuente y su tránsito hacia los destinos finales de depositación y de esta forma, comprender el rol de estas cuencas, como conectores de los ciclos geoquímicos y la biota en ecosistemas transicionales y oceánicos.

Estos estudios pueden ayudar, a tener un conocimiento de la composición sedimentológica del lugar, ya que así se pudiera. un control en la dosificación de agroquímicos u otros productos utilizados en la agricultura, ya que tienden acumularse en el sedimento, esto a su vez migran mediante los ciclos biogeoquímicos afectando a la biota y al ser humano.

10. Conclusiones

Los elementos más enriquecidos de acuerdo a los valores de fondo calculados fueron Ag, Cd, Cu, Fe, Mg, Ni, Zn y P, en comparación con los valores promedio de la corteza terrestre.

Existen dos fuentes litogénicas, la primera fuente caracterizada por Cs y en asociación Li, Bi, Cd, Tl, P, y la segunda fuente lo representa Sc con el Fe, Zn, Co, Mg.

Se identificó enriquecimiento de origen natural Cd y P, asociado al yacimiento de fosforita y enriquecimiento de origen antropogénico Cu y Ag, este último lo podemos adjudicar a algún agroquímico que utilizan en esta zona agrícola, la cual se zonificó de la siguiente manera:

La zona A: enriquecimiento bajo de: Li, Fe, Co, Zn, As, Mo, Pb, U; enriquecimiento moderado de: Ag, Cd, P, Ni; enriquecimiento severo de: Cu y enriquecimiento extremadamente severo: Cu, Ni.

La zona B: enriquecimiento bajo de: Li, Fe, Ni, Co, Zn, As, Mo, Pb, U, enriquecimiento moderado de: Ag, Cd, Cu

La zona C: enriquecimiento bajo de: Li, Fe, Ni, Co, Zn, As, Mo, Pb, U, Cd, enriquecimiento moderado de: Ag, enriquecimiento severo de: Cu.

11. Bibliografía

- Ahmad F., Farouk S., Abd El-Moghny MW., 2014. A regional stratigraphic correlation for the upper Campanian phosphorites and associated rocks in Egypt and Jordan, *Proceedings of the Geologists' Association*. 125, 419-431.
- ATL. 2010. Cuencas hidrológicas:
http://www.atl.org.mx/index.php?option=com_content&view=article&id=2728:cuencas-hidrologicas-que-son-que-son-importantes&catid=119:investigacion-y-agua&Itemid=462 (Acceso 9 de septiembre de 2013)
- Bech J, Suarez M, Reverter F, Tume P, Sanchez P, Roca N, Lansac A, 2010. Selenium and other trace element in phosphorite: A comparison between those of the Bayovar – Sechura and other provenances. *Journal of Geochemical Exploration* 107, 146-160.
- Basilevsky, A, 1994. *Statistical analysis and related methods. Theory and applications.* Wiley New York, 737 p
- Batarseh M., El Hassan T., 2009. Toxic element levels in the phosphate deposits of central Jordan, *Soil and Sediment Contamination* 2009, 205-215.
- Borrego, J., López-González, N., Carro, B., & Lozano-Soria, 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(11), 1045-1053.
- Campos Aranda, D.F. 1987; *Procesos del Ciclo Hidrológico, Vol.1. Tomo ½.* Editorial Universitaria Potosina. Universidad Autónoma de San Luis Potosi; 517p.
- Carreon -Diazconti Concepcion, Jacques-Ayala Cesar, (1989), *Características petrográficas de la capa fosfórica Humboldt, San Juan de la Costa, Baja California Sur, y sus efectos en el proceso de recuperación de la fosforita, Vol. 6, No. 1 y 2 pag. 23-38*
- Chester, R. 2000. *Marine Geochemistry.* Blackwell Science. Londres, Reino Unido, 506 p
- Chester, R., Jickells, T. 2012. *Marine Geochemistry,* Blackwell Science, Londres, Reino Unido, 163-207.
- Cobelo-García A; Prego R; 2003. Heavy metal sedimentary record in a Galician, Ria (NW Spain): background values and recent contamination *Marine Pollution Bulletin.* 46, 1253–1262
- CONAGUA, 2017 Comunicado de prensa 442-17
<http://smn.cna.gob.mx/tools/DATA/Ciclones%20Tropicales/Proyecci%C3%3n/2017.pdf>
- Coordinación general de Minería, *Perfil de Mercado de la fosforita, 2013.*
- Dean Jr, WE (1974). Determination of carbonate and organic matter in calcareous sediments and sedimentary rocks by loss on ignition: comparison with other methods. *Journal of Sedimentary Research.* 44 pp 242-248
- Figueroa-Vázquez V., Canet C., Prol-Ledesma R. M., Villanueva-Estrada R. E., 2014. Procedencia de los elementos químicos en los ecosistemas marinos y su influencia en la composición de los sedimentos. *La Frontera final: el Océano Profundo*, ed. INECC, pp 322,
- Folk, R.L., 1974. *Petrology of Sedimentary Rocks,* Hemphill Publishing, Houston, p. 192.

- Ferreira-da Silva E., Mlayah A., Gomes C., Noronha F., Charef A., Sequeira C., Esteves V., Figuerido-Marques A.R. 2010 Heavy elements in the phosphorite from Kalaat Khasba mine (North-western Tunisia): Potential implications of the environment and human health. *Journal of Hazardous Materials*, 182, 232-245.
- Gnandi Kissao, Tobschall Heinz J, 2003, Distribution patterns of rare earth elements and uranium in tertiary sedimentary phosphorites of Hahotoé-Kpogamé, Togo. *Journal of Africam Earth Sciences*, 37, 1-10.
- Hanson PJ, Evans DW, Colby DR, Zdanowicz VS. 1993. Assessment of elemental contamination in estuarine and coastal environments based on geochemical and statistical modelling of sediments. *Mar. Environ. Res.* 36: 237–266.
- Hausback, B. P., 1984, Cenozoic volcanic and tectonic evolution of Baja California Sur, México. En: Frizzell, V. A. Jr, ed., *Geology of the Baja California Peninsula*, Pacific Section Society Economic Paleontologist and Mineralogist, 39, 219-236.
- Hernandez-Cisneros, A. E, 2014 Chaeomysticeti, Ballenas Barbadas del aoligoceno Tardío en Baja California Sur, México, (Tesis de Maestría)
- INAFED: <http://www.inafed.gob.mx/work/enciclopedia/EMM03bajacaliforniasur/municipios/03001a.html>
- INEGI: <http://www3.inegi.org.mx/sistemas/mexicocifras>
- Jochum, K. P., Nohl, U., Herwig, K., Lammel, E., Stoll, B., & Hofmann, A. W. (2005). GeoReM: a new geochemical database for reference materials and isotopic standards. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 29(3), 333-338.
- Jackson, L.L., F. W. Brown y S. T. Neil, 1987. Major and minor elements requiring individual determinacion, classical whole rock analysis, and rapid rock analysis U.S Geological Survey Bulletin 1770: 1-23
- Krauskopf, K.B., Bird, D.K., 1995, *Introduction to Geochemistry*: New York, McGraw–Hill, 647 pp.
- Krumbein, W. & F. Pettijohn, 1938. *Manual of sedimentary petrography*. Appleton Century Crofts, New York, 549pp.
- Libes, S. M. 2009. *An Introduction Marine Biogeochemistry*. John Wiley & Sons, Inc. Estados Unidos, 734 pp
- Marine sediment reference materials for trace and other constituents, Certificate of analysis HISS-2, MESS-3, and PACS-2, National Research Council Canada.
- Marmolejo-Rodríguez AJ, Cobelo-García A, Prego R. 2007. Background values, distribution and contamination of metals in the sediments of the Pontevedra Ria (NW Spain). *Soil Sed. Contam.* 16: 557–568.
- Marmolejo-Rodríguez, AJ, Sánchez-Martínez, MA, Romero-Guadarrama, JA, Sánchez-González, A., & Magallanes-Ordóñez, VR (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, Mexico, *Journal of Environmental Monitoring*, 13 (8), 2182 a 2189
- Melville, R. (1997). El concepto de cuencas hidrográficas y la planificación del desarrollo regional. *Nueve estudios sobre el espacio: representación y formas de apropiación*, 77-90.
- Panorama Minero del estado de Baja California Sur SGM, 2016
[http://www.sgm.gob.mx/pdfs/BAJA CALIFORNIA SUR.pdf](http://www.sgm.gob.mx/pdfs/BAJA_CALIFORNIA_SUR.pdf)

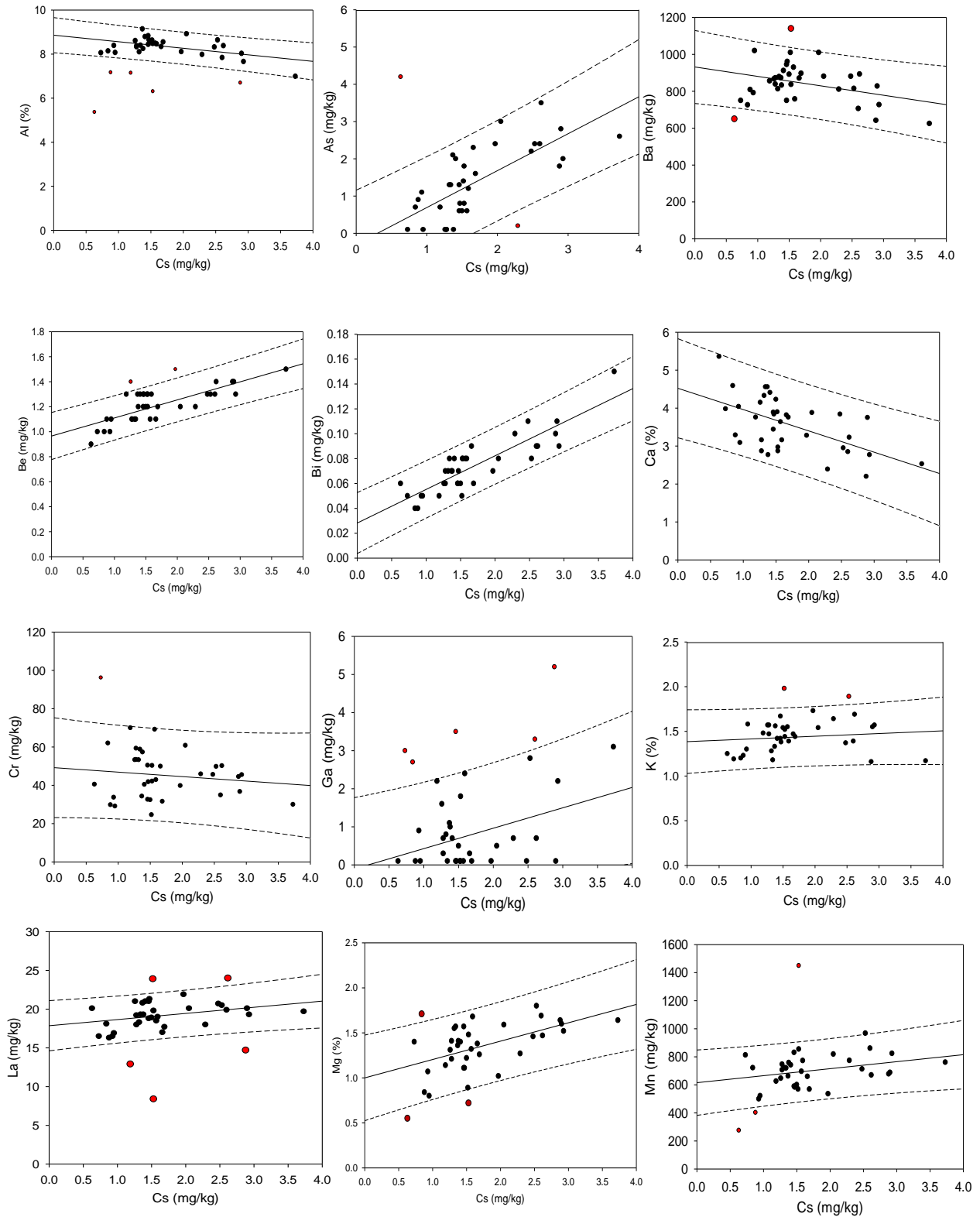
- Paez-osuna F y Tron-Mayer L, Concentration and distribution of heavy metals in tissues of wild and farmed shrimp *Penaeus vannamei* from the north-west cost of Mexico, 1996 *Environment International*, vol 22, 4 443-450.
- Posada Ayala, I. H. (2011). Geoquímica ambiental del distrito minero San Antonio, sedimentos de los arroyos de la cuenca de San Juan de Los Planes y plataforma continental de Bahía La Ventana, BCS, México (tesis Doctoral).
- Rodríguez Figueroa G (2004) Geoquímica de los oligoelementos, elementos mayores y elementos de las tierras raras, en los sedimentos marinos del distrito minero de Santa Rosalía BCS., México (tesis de maestría) Centro Interdisciplinario de Ciencias Marinas–Instituto Politécnico Nacional, La Paz, Mexico
- Rodríguez-Figueroa, G. M., Shumilin, E., & Sánchez-Rodríguez, I. (2009). Heavy metal pollution monitoring using the brown seaweed *Padina durvillaei* in the coastal zone of the Santa Rosalía mining region, Baja California Peninsula, Mexico. *Journal of Applied Phycology*, 21(1), 19-26.
- Rodríguez-Meza Durga Guadalupe, Shumilin Evgueni, Sapozhnikov Dmitry, Méndez-Rodríguez Lía, Acosta-Vargas Baudilio (2009), Evaluación geoquímica de los elementos mayoritarios y oligoelementos en sedimentos de Bahía Concepción Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana (B.C.S, México).
- Rodríguez-Meza Durga Guadalupe, Shumilin Evgueni, Sapozhnikov Dmitry, Méndez-Rodríguez Lía, Acosta-Vargas Baudilio, Composición química de los sedimentos y macroalgas del complejo lagunar Magdalena-Almejas. En Funes-Rodríguez R, Gomez- Gutierrez J, Palomares- García R (eds), (2011). Estudios ecológicos en Bahía Magdalena. CICIMAR-IPN, La Paz B.C.S, México, p 61-81.
- Rudnick RL, Gao S. 2003. Composition of the continental crust. In: Holland HD, Turekian KK (eds.), *Treatise on Geochemistry*. Vol. 3. Elsevier, Oxford, pp. 1–64.
- Salomons, W., Förstner, U. 1984. *Metals in hydrocycle*. Springer-Verlag, Berlin.
- Sánchez-Martínez, M. A., Marmolejo-Rodríguez, A. J., Magallanes-Ordóñez, V.R., Sánchez-González, A. 2013a. 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., MurilloJiménez, J.M. 2013b. 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.
- Shumilin, E. N., Carriquiry, J. D., Camacho-Ibar, V. F., Sapozhnikov, D., Kalmykov, S., Sánchez, A., ... & Sapozhnikov, Y. A. (2002). Spatial and vertical distributions of elements in sediments of the Colorado River delta and Upper Gulf of California. *Marine Chemistry*, 79(3), 113-131.
- Shumilin, E., Grajeda-Muñoz, M., Silverberg, N., & Sapozhnikov, D. (2002). Observations on trace element hypersaline geochemistry in surficial deposits of evaporation ponds of Exportadora de Sal, Guerrero Negro, Baja California Sur, Mexico. *Marine chemistry*, 79(3), 133-153.
- Servicio Geológico Mexicano, Secretaría de Economía, 2011. Panorama Minero del Estado de Baja California Sur. www.sgm.gob.mx

- Secretaría de economía, coordinación general de Minería, perfil de mercado de fosforita, 2013, 50p.
- Teixeira L. S., Pereira-Vieira H., Carvalhinho Windmöller C., Nascentes C.C., 2014. Fast determination of trace elements in organic fertilizers using a cup-horn reactor for ultrasound-assisted extraction and fast sequential flame atomic absorption spectrometry. *Talanta*, 119, 232–239.
- Vargas-González H.H, Arreola- Lizarraga, J.A, García Hernández J, Mendoza Salgado, R. A, Zenteno- Savín, T, Mendez Rodríguez, L. C, 2017, Calidad de sedimentos asociada a actividades antrópicas en lagunas costeras semi- aridas subtropicales de la costa central este del Golfo de California. *Rev. Int. Contam. Ambie.* 33, 7-22
- Wedepohl, K.H., 1995. The composition of the continental crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59, 1217-1232.
- Wurl J., García F., 2012a. Plan estatal de Acción Climática en Baja California Sur. Recursos Hídricos.
- Wurl J., García F., 2012b. Recursos hídricos. Plan Estatal de Acción Ante el Cambio Climático para Baja California Sur (PEACC-BCS). Universidad Autónoma de Baja California Sur.

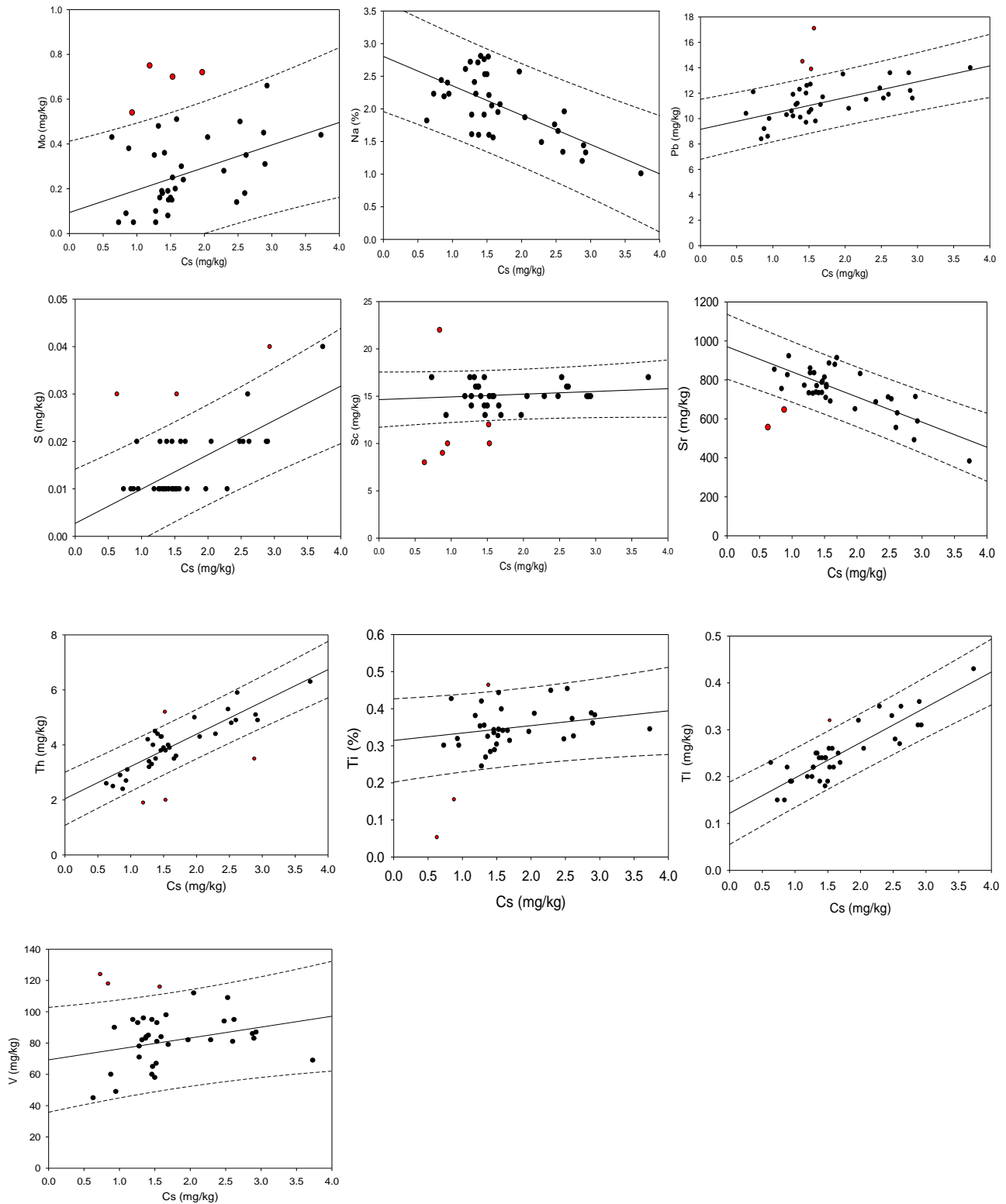
Anexo 1. Modelo de regresión lineal normalizado con Cs y los elementos asociados de acuerdo al análisis de componentes principales

Elemento	n	Coefficiente de regresión (b ₁)	Intersección (b ₀)	Coefficiente de determinación r ²	Probabilidad
Ag	28	0.024	0.119	0.23	0.0095
Al	33	-0.29	8.85	0.26	0.0028
As	35	0.99	-0.29	0.54	<0.0001
Ba	35	-51.09	931.62	0.14	0.023
Be	35	0.14	0.96	0.61	<0.0001
Bi	37	0.02	0.028	0.75	<0.0001
Ca	37	0.24	-0.05	0.80	<0.0001
Cd	33	0.24	-0.05	0.80	< 0.0001
Co	33	0.89	13.01	0.07	0.129
Cr	36	-2.32	49.19	0.019	0.41
Cu	24	2.26	22.47	0.038	0.34
Fe	34	0.14	3.70	0.034	0.29
Ga	32	0.53	-0.10	0.54	0.02
K	35	0.03	1.38	0.01	0.43
La	32	0.79	17.85	0.13	0.34
Li	36	6.93	5.28	0.94	<0.0001
Mg	34	0.20	1.00	0.32	<0.0001
Mn	34	49.96	615	0.10	0.060
Mo	33	0.10	0.93	0.21	0.006
Na	37	-0.45	2.80	0.41	<0.0001
Ni	33	0.38	20.59	5.79	0.67
P	35	0.015	0.11	0.20	<0.0001
Pb	34	1.24	9.15	0.43	<0.0001
S	34	0.072	0.0027	0.49	<0.0001
Sr	35	-129.08	970.40	0.60	<0.0001
Th	33	1.17	2.04	0.79	<0.0001
Ti	34	0.019	0.31	0.075	0.11
Tl	36	1.24	9.15	0.43	<0.0001
U	35	0.139	1.18	0.78	0.10
V	34	6.96	69.28	0.10	0.66
Zn	28	8.91	64.17	0.33	0.001

Anexo 1. Gráficas de regresión lineal, método por el cual fue calculado el valor de fondo con Cs, los puntos que se encuentran dentro del intervalo de confianza se promedian el resultado es el valor de fondo, los puntos dependiendo en donde estén se encuentran empobrecidos o enriquecidos



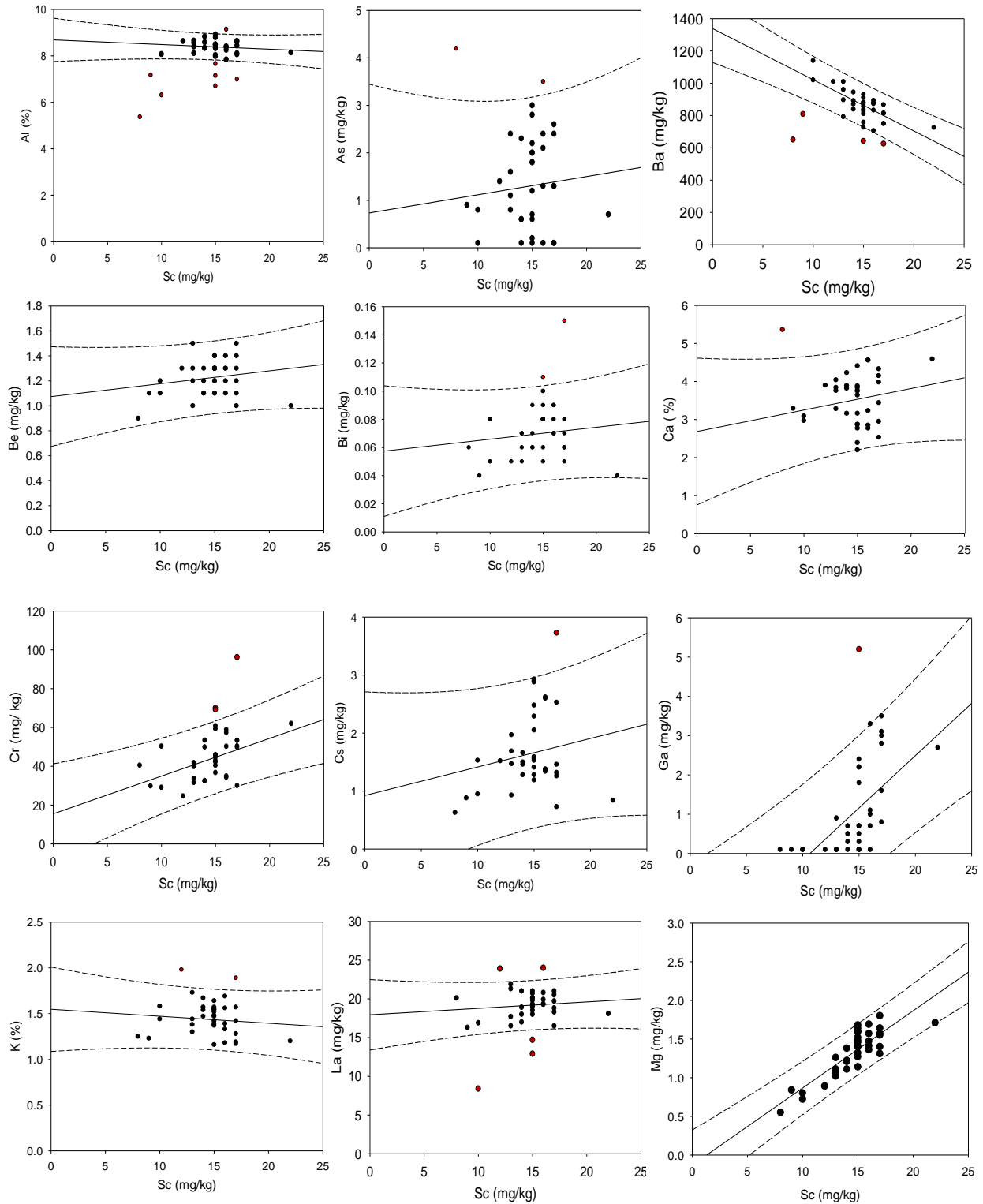
Anexo 1. Gráficas de regresión lineal, método por el cual fue calculado el valor de fondo con Cs, los puntos que se encuentran dentro del intervalo de confianza se promedian el resultado es el valor de fondo, los puntos dependiendo en donde estén se encuentran empobrecidos o enriquecidos



Anexo 2. Modelo de regresión lineal realizado con Sc y los elementos asociados de acuerdo al análisis de componentes principales*

Elemento	n	Coficiente de regresión (b ₁)	Intersección (b ₀)	Coficiente de determinación r ²	Probabilidad
Ag	28	0.024	0.119	0.23	0.0095
Al	33	-0.29	8.85	0.26	0.0028
As	35	0.99	-0.29	0.54	<0.0001
Ba	35	-51.09	931.62	0.14	0.023
Be	35	0.14	0.96	0.61	<0.0001
Bi	37	0.02	0.028	0.75	<0.0001
Ca	37	0.24	-0.05	0.80	<0.0001
Cd	34	0.17	0.010	0.020	< 0.0001
Co	33	0.89	13.01	0.07	0.129
Cr	36	-2.32	49.19	0.019	0.41
Cu	24	2.26	22.47	0.038	0.34
Fe	34	0.14	3.70	0.034	0.29
Ga	32	0.53	-0.10	0.54	0.02
K	35	0.03	1.38	0.01	0.43
La	32	0.79	17.85	0.13	0.34
Li	36	6.93	5.28	0.94	<0.0001
Mg	34	0.20	1.00	0.32	<0.0001
Mn	34	49.96	615	0.10	0.060
Mo	33	0.10	0.93	0.21	0.006
Na	37	-0.45	2.80	0.41	<0.0001
Ni	33	0.38	20.59	5.79	0.67
P	35	0.015	0.11	0.20	<0.0001
Pb	34	1.24	9.15	0.43	<0.0001
S	34	0.072	0.0027	0.49	<0.0001
Sr	35	-129.08	970.40	0.60	<0.0001
Th	33	1.17	2.04	0.79	<0.0001
Ti	34	0.019	0.31	0.075	0.11
Tl	36	1.24	9.15	0.43	<0.0001
U	35	0.139	1.18	0.78	0.10
V	34	6.96	69.28	0.10	0.66
Zn	35	8.91	64.17	0.33	0.001

Anexo 2. Gráficas de regresión lineal, método por el cual fue calculado el valor de fondo con Sc, los puntos que se encuentran dentro del intervalo de confianza se promedian el resultado es el valor de fondo, los puntos dependiendo en donde estén se encuentran empobrecidos o enriquecidos.



Anexo 1. Gráficas de regresión lineal, método por el cual fue calculado el valor de fondo con Sc, los puntos que se encuentran dentro del intervalo de confianza se promedian el resultado es el valor de fondo, los puntos dependiendo en donde estén se encuentran empobrecidos o enriquecidos.

