

## METALES PESADOS EN EL AGUA SUPERFICIAL DEL RÍO SAN PEDRO DURANTE 1997 Y 1999

Agustín GÓMEZ-ÁLVAREZ<sup>1</sup>, Arturo VILLALBA-ATONDO<sup>2</sup>, Gildardo ACOSTA-RUIZ<sup>3</sup>,  
Mario CASTAÑEDA-OLIVARES<sup>4</sup> y D. KAMP<sup>5</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Ingeniería Química y Metalurgia, Universidad de Sonora, Hermosillo 83000 Sonora, México. Correo electrónico: agomeza@iq.uson.mx

<sup>2</sup> Departamento de Investigaciones Científicas y Tecnológicas de la Universidad de Sonora, Hermosillo 83000 Sonora, México. Correo electrónico: villalba@guayacan.uson.mx

<sup>3</sup> Enlace Ecológico, A. C., Calle 4 y Avenida 20, Agua Prieta, Sonora. Correo electrónico: eecol@prodigy.net.mx

<sup>4</sup> Arizona Department of Environmental Quality 3033 North Central Avenue, M0301B, Phoenix, Arizona 85012-2809. Correo electrónico: castaneda.mario@ev.state.az.us

<sup>5</sup> Border Ecology Project, Besbee, Arizona (USA). Correo electrónico: bedick@worldnet.att.net

*(Recibido abril 2002, aceptado noviembre 2003)*

Palabras clave: metales pesados, desechos ácidos, calidad de agua, contaminación

### RESUMEN

Se realizó un estudio de calidad de agua superficial del río San Pedro durante los años 1997 y 1999, desde su origen cerca de la ciudad de Cananea, Sonora, México hasta el límite con Estados Unidos de América. Se analizó el potencial de hidrógeno (pH), la conductividad eléctrica, los sulfatos y metales pesados totales: Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb y Zn, utilizándose la metodología recomendada por la EPA (Environmental Protection Agency) y la CNA (Comisión Nacional del Agua). El estudio en su Etapa I se llevó a cabo durante el período febrero-noviembre de 1997, realizándose cuatro muestreos con periodicidad trimestral (febrero, mayo, agosto y noviembre); en la Etapa II, realizada en los meses de abril y agosto de 1999, se hicieron únicamente dos muestreos. En ambas etapas se colectaron muestras de agua superficial en 8 estaciones de muestreo. Se comparó la calidad del agua superficial a través de los Criterios Ecológicos de Calidad de Agua de la Secretaría de Desarrollo Urbano y Ecología (SEDUE 1989). Con base en los resultados obtenidos, se observó la presencia de valores elevados de algunos metales pesados totales (Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb y Zn), conductividad eléctrica y sulfatos; así como valores bajos de pH en ambas etapas, en las estaciones de muestreo más cercanas a la explotación minera (específicamente al Depósito Concentradora Vieja). Dichos valores fueron superiores a los máximos permitidos establecidos en los Criterios Ecológicos de Calidad de Agua. En la Etapa I, la mayor parte de los parámetros evaluados presentaron los valores más altos en los muestreos realizados en mayo, agosto y noviembre de 1997; mientras que en la Etapa II, se manifestaron en agosto de 1999. En orden de importancia, se encontró que la explotación minera de la región es la principal fuente de contaminación del río San Pedro. Las descargas de aguas negras sin tratamiento provenientes de la ciudad de Cananea, se consideran como la segunda fuente de contaminación más importante de este río.

Key words: heavy metals, acid waste, water quality, contamination

### ABSTRACT

A surface water quality study was conducted for the San Pedro River during the years 1997 and 1999. The study was done from the river's headwaters near to the City of Cananea, Sonora, up to the U.S./Mexican border. Surface water samples were analyzed for pH, electric conductivity,

sulfates and some totals heavy metals: Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb and Zn, using the recommended EPA and Mexican National Water Commission sampling and laboratory methodologies. The phase I was done during February-November of 1997 with four quarterly sampling events (February, May, August, and November). The project phase II was done in April and August of 1999. In the project, samples were collected at 8 sampling stations. Surface water parameters were compared with the Water Quality Ecology Criteria of the Secretaría de Desarrollo Urbano y Ecología (SEDUE 1989). The experimental data showed high total heavy metals values for Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn, electric conductivity and sulfates, and low values of pH for the sampling stations near the pollution sources; *i.e.*, next to the Depósito Concentradora Vieja. The values of pH, electric conductivity, total heavy metals and sulfates were higher in both phases, than those dictated by the Water Quality Ecology Criteria. Most of the evaluated parameters during the phase I presented their highest average values during May, August, and November 1997. The highest average values in the phase II were detected in August 1999. Mining activities were found to be the main source of pollution of the surface water and sediments in the San Pedro River. Wastewater discharges of untreated raw sewage coming from the city of Cananea were found to be the second most important source of pollution for the river.

## INTRODUCCIÓN

Es bien conocido que la utilización de las cuencas hídricas como receptores de descargas antrópicas representa un riesgo para la salud humana. Particularmente importante es la contaminación provocada por las altas concentraciones de algunos metales pesados y su incremento en los efectos adversos causados por la persistencia y el fenómeno de biomagnificación (Topalián *et al.* 1999). Los metales pesados ingresan al ambiente acuático principalmente por descargas directas de fuentes industriales, siendo la industria minera una de las más importantes (Alloway y Ayres 1993).

Un ejemplo de contaminación debida a las actividades mineras se presenta en el río San Pedro, que tiene su origen en las inmediaciones de la ciudad de Cananea, Sonora. Este río es transfronterizo y se considera la principal fuente de abastecimiento de agua para las actividades agrícolas y ganaderas que se desarrollan en la frontera entre el estado de Sonora (México) y el estado de Arizona (Estados Unidos de América), así como para los asentamientos humanos que se localizan en su curso, además de ser un hábitat para algunas especies de peces nativos, considerados en peligro de extinción (Varela-Romero 1992).

Desde hace varios años, el río San Pedro ha sido severamente contaminado por los desechos ácidos provenientes de la explotación del mineral de cobre debido a la actividad minera de la región, incluyendo las descargas de aguas residuales de origen doméstico e industrial, provenientes de la ciudad de Cananea, Sonora (Gómez-Álvarez *et al.* 1994).

La contaminación de las corrientes formadoras del río San Pedro ha sido evidente, como en el caso del Arroyo Cananea Vieja que ha recibido en varias ocasiones desechos ácidos con elevados niveles de metales pesados provenientes del almacenamiento de aguas ácidas

ferrocupríferas del Depósito denominado Concentradora Vieja. Esto ha ocasionado problemas a nivel internacional con el vecino estado de Arizona, ya que dichos desechos ácidos llegaron al río Gila provocando una gran mortandad de peces (Gómez-Álvarez *et al.* 1997).

El presente estudio tuvo como objetivo fundamental realizar la evaluación de los niveles de metales pesados totales de Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb y Zn en el agua superficial del río San Pedro, desde su origen (cerca de la Ciudad de Cananea, Sonora) hasta el lugar conocido como Los Corrales, cerca del límite con los Estados Unidos de América, durante los años 1997 y 1999.

## MATERIALES Y MÉTODOS

### Área de estudio

La cuenca del río San Pedro se encuentra al norte del estado de Sonora, México, entre los paralelos 30° 52' y 31° 20' latitud norte y los meridianos 110° 06' y 110° 31' longitud oeste. Partiendo desde la ciudad de Cananea, en el estado de Sonora a los 1660 msnm y hacia el norte, hasta la estación hidrométrica Palominas en el estado de Arizona (EUA), aproximadamente a los 1280 msnm (INEGI 1982) (**Fig. 1**). La región de estudio comprende una superficie de 1895.51 km<sup>2</sup>, encontrándose dentro de la provincia fisiográfica denominada Planicie Costera Noroccidental. Las cuencas colindantes son: al norte, la continuación del río en estudio; al sur, la del río Bacanuchi; al este las cuencas de los afluentes superiores noroccidentales del río Yaqui; al oeste, la del río Santa Cruz.

El nacimiento de este cauce se localiza en las inmediaciones de la ciudad de Cananea, el cual recibe diferentes nombres en su trayectoria hacia el vecino país de Estados Unidos de América. La longitud total del cauce desde su nacimiento hasta la estación hidrométrica Palominas es de 65.6 km.

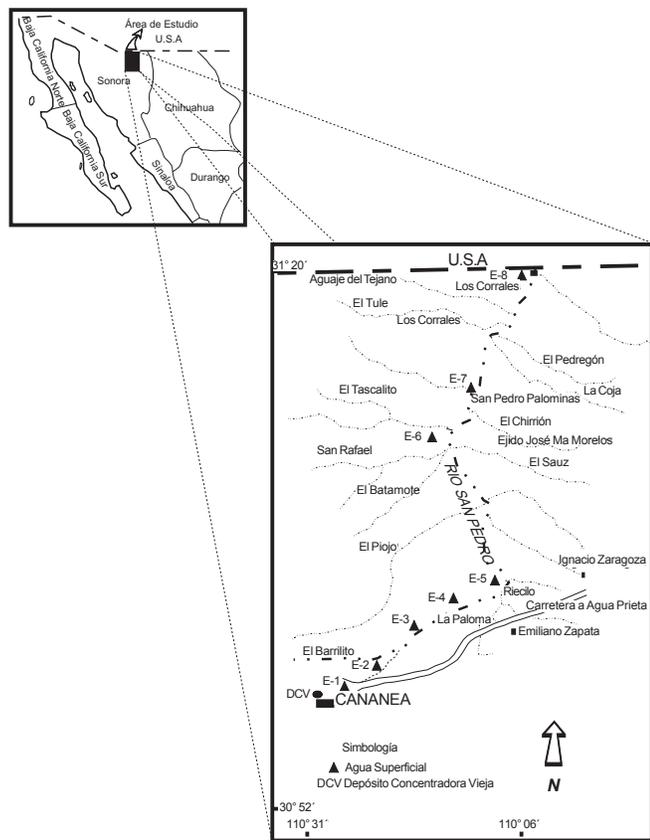


Fig. 1. Localización del área de estudio y distribución de las estaciones de muestreo

**Localización y distribución de las estaciones de muestreo**

Durante la Etapa I (febrero-noviembre de 1997) se realizaron un total de cuatro muestreos en la columna de agua del Río San Pedro, durante los meses de febrero, mayo, agosto y noviembre de 1997, en 8 estaciones de muestreo (Fig. 1). En la Etapa II (abril y agosto de 1999), se efectuaron únicamente dos muestreos considerando igual número de estaciones de muestreo que en la Etapa I. En la tabla I y la figura 1 se indica la descripción y ubicación de las estaciones de muestreo en el río San Pedro. Las ocho estaciones de muestreo contempladas en la presente investigación no se encuentran dentro del área de la explotación minera.

Las muestras de agua superficial se colectaron de la parte media de la columna de agua a una profundidad aproximada de 30 cm, utilizando recipientes de plástico limpios y descontaminados, siguiendo la metodología recomendada por la Comisión Nacional del Agua (CNA 1993), por el Field Manual for Water Quality Sampling (AWRC y ADEQ 1995) y por el Handbook for Sampling and Sample Preparation of Water and Wastewater (EPA 1982). Para el análisis de metales totales se colectó un litro de agua y se preservó con ácido nítrico concentrado

**TABLA I.** LOCALIZACIÓN GEOGRÁFICA DE LAS ESTACIONES DE MUESTREO EN EL RÍO SAN PEDRO, SONORA, MÉXICO

| Estación | Nombre                       | Latitud     | Longitud     |
|----------|------------------------------|-------------|--------------|
| E-1      | Terreros                     | 30° 59' 32" | 110° 18' 49" |
| E-2      | Cananea Vieja                | 30° 59' 45" | 110° 17' 22" |
| E-3      | Arroyo Cananea Vieja         | 30° 59' 57" | 110° 17' 01" |
| E-4      | El Barrilito                 | 31° 02' 30" | 110° 13' 33" |
| E-5      | El Riecito                   | 31° 03' 05" | 110° 13' 04" |
| E-6      | Ejido José Ma. Morelos (Río) | 31° 12' 18" | 110° 11' 51" |
| E-7      | San Pedro Palominas          | 31° 14' 14" | 110° 11' 23" |
| E-8      | Los Corrales                 | 31° 19' 07" | 110° 08' 57" |

hasta un pH menor a 2. Adicionalmente, se colectó otro litro de agua sin añadirle algún preservador químico para la determinación de potencial de hidrógeno (pH), conductividad eléctrica y sulfatos. Posteriormente las muestras de agua fueron preservadas en hielo y transportadas al laboratorio dentro de las 24 horas de muestreo para la determinación de los parámetros de interés.

La metodología que se utilizó para el análisis de los parámetros de campo y metales pesados es la que recomienda el Manual de Métodos de Análisis (CNA 1995) y el Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes (EPA 1983). En la determinación y cuantificación de metales pesados totales (Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb y Zn) se empleó el método de espectroscopía de absorción atómica por flama, usando un equipo de absorción atómica Perkin-Elmer, Modelo 3110, con los siguientes límites de detección: Cd 0.01 mg/l, Co 0.04 mg/l, Cr 0.01 mg/l, Cu 0.02 mg/l, Fe 0.04 mg/l, Mn 0.02 mg/l, Ni 0.10 mg/l, Pb 0.07 mg/l y Zn 0.01 mg/l.

La precisión y exactitud en el análisis de metales fue evaluada a través de muestras fortificadas, obteniéndose los siguientes valores de recuperación: Cd 100.26%, Co 90.20%, Cr 96.73%, Cu 100.46%, Fe 95.30%, Mn 98.47%, Ni 96.63%, Pb 100.26% y Zn 98.30%; los que se encuentran dentro del rango recomendado (CNA 1993).

Para evaluar la calidad del agua superficial del río San Pedro se utilizaron los Criterios Ecológicos de Calidad de Agua (CE-CCA-001/89) (SEDUE 1989) (Tabla II).

**RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

Con el objeto de evaluar los niveles y distribución de metales pesados totales (Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb y Zn), potencial de hidrógeno (pH), conductividad eléctrica y sulfatos en el agua superficial del río San Pedro, se contemplaron dos etapas abarcando los años de 1997 (Etapa I) y 1999 (Etapa II). Los resultados obtenidos en la Etapa I (febrero-noviembre de 1997) y la Etapa II

**TABLA II.** CRITERIOS ECOLÓGICOS DE CALIDAD DE AGUA PARA DIFERENTES USOS (S.E.D.U.E., 1989) (\*)

| Parámetro (**)                | Fuente de Abastecimiento de Agua Potable | Recreativo e Industrial | Riego Agrícola | Pecuario | Protección de la Vida Acuática de Agua Dulce |
|-------------------------------|--|-------------------------|----------------|----------|--|
| Potencial de Hidrógeno (pH)   | 5.0 - 9.0                                | 6.0 - 9.0               | 4.5 - 9.0      |          |  |
| Conductividad Eléctrica (***) |  |                         |                |          |  |
| Sulfatos                      | 500                                      |                         | 130            | 50       | 0.005  |
| Cadmio                        | 0.01                                     | 0.01                    | 0.01           | 0.02     |  |
| Cobre                         | 1  | 0.1                     | 0.2            | 0.5      |  |
| Cromo Hexavalente             | 0.05                                     | 0.1                     | 1              | 1        | 0.01   |
| Hierro                        | 0.3                                      |                         | 5              |          | 1  |
| Manganeso                     | 0.1                                      |                         |                |          |  |
| Níquel                        | 0.01                                     |                         | 0.2            | 1        |  |
| Plomo                         | 0.05                                     | 0.1                     | 5              | 0.1      |  |
| Zinc                          | 5  |                         | 2              | 50       |  |

(\*) = Criterios Ecológicos de Calidad de Agua CE-CCA-001/89, publicado en el Diario Oficial de la Federación del 2 de Diciembre de 1989

(\*\*) = La concentración se expresa en mg/l, a menos de que se especifique otra unidad

(\*\*\*) = La Conductividad Eléctrica se expresa en micromhos/cm

(abril y agosto de 1999), se pueden apreciar en las **tablas III y IV**.

En lo referente al pH se puede notar que a excepción de las estaciones: 6 (ejido José María Morelos) y 8 (Los Corrales), las estaciones restantes presentaron valores mínimos de pH ácido (**Tabla III**); siendo la estación E-1 (Terreros) la que manifestó el valor de pH más bajo (intervalo: 2.44-2.75). Con respecto a los meses de muestreo, los valores mínimos de pH se detectaron en mayo, agosto y noviembre de 1997 (**Tabla V**).

El valor bajo de pH detectado en la estación E-1 (Terreros) se puede deber a que ha recibido infiltraciones del Depósito Concentradora Vieja, que se localiza dentro del área de la explotación minera. Este depósito contiene aguas ácidas ferrocupríferas provenientes de la planta en donde se llevaba a cabo la precipitación de cobre en

solución como sulfato de cobre, utilizando chatarra de hierro (Valenzuela-García 1996 comunicación personal). Estas aguas ácidas ferrocupríferas contienen altos niveles de cobre, hierro y sulfatos, semejantes a los depósitos localizados en otros ríos localizados en áreas aledañas a la explotación minera, como son, el río Sonora (represo No. 3) y el río Bacanúchi (represos: Kino y Cacahuatate, entre otros) (Gómez-Alvarez *et al.* 1990, 1993).

Por otra parte, el valor de pH más alto se detectó en las estaciones ejido José María Morelos (intervalo: 7.47-8.43) y San Pedro Palominas (intervalo: 7.10-8.29). En lo referente a la Etapa II, el valor de pH en el cauce del río San Pedro fluctuó en el intervalo de 6.78-9.07 (**Tabla IV**). En la estación E-1 (Terreros) no se observó agua superficial durante los muestreos realizados en abril y agosto de 1999, por lo que no se tienen resultados de pH.

**TABLA III.** VALORES MÁXIMOS Y MÍNIMOS DE LOS PARÁMETROS ANALIZADOS EN EL AGUA SUPERFICIAL DEL RÍO SAN PEDRO, EN LA ETAPA I (FEBRERO-NOVIEMBRE DE 1997) (\*)

| Estación | Nombre                       | pH        | C.E.(**)  | SO <sub>4</sub> <sup>=</sup> | Cd        | Co        | Cr        | Cu        | Fe            | Mn         | Ni        | Pb        | Zn          |
|----------|------------------------------|-----------|-----------|------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|---------------|------------|-----------|-----------|-------------|
|          |                              | Min.-Max. | Min.-Max. | Min.-Max.                    | Min.-Max. | Min.-Max. | Min.-Max. | Min.-Max. | Min.-Max.     | Min.-Max.  | Min.-Max. | Min.-Max. | Min.-Max.   |
| E-1      | Terreros                     | 2.44-2.75 | 6640-7030 | 6625.35-6724                 | 0.30-0.38 | 1.36-1.75 | <LD-0.07  | 47.8-50   | 904.97-1099.9 | 85-208     | 0.59-0.95 | <LD-0.30  | 26.7-33.5   |
| E-2      | Cananea Vieja                | 6.0-7.4   | 1000-1130 | 451.99-571.16                | 0.01-0.05 | 0.08-0.11 | <LD-0.02  | 1-5       | 13.2-18.05    | 6.5-31.37  | <LD-0.10  | <LD-0.20  | 2.047-3.4   |
| E-3      | Arroyo Cananea Vieja         | 6.04-8.25 | 1000-1120 | 360.01-544.82                | 0.01-0.04 | 0.05-0.10 | <LD-0.01  | 0.22-2    | 3.5-12.68     | 5.5-31     | <LD       | <LD-0.20  | 0.69-2.89   |
| E-4      | El Barrilito                 | 5.80-9.25 | 780-1080  | 312.03-635.95                | <LD-0.03  | <LD-0.08  | <LD-0.03  | 0.05-3.4  | 0.26-34.88    | 0.47-5.7   | <LD-0.10  | <LD-0.30  | 0.067-3.30  |
| E-5      | El Riecito                   | 5.78-7.95 | 690-1130  | 289.25-653.19                | <LD       | <LD-0.055 | <LD-0.03  | 0.28-2.2  | 0.41-23.63    | 1.34-5.3   | <LD-0.10  | <LD-0.10  | 0.16-2.80   |
| E-6      | Ejido José Ma. Morelos (Río) | 7.47-8.43 | 240-540   | 25.51-70.89                  | <LD       | <LD-0.07  | <LD-0.06  | 0.03-4.3  | 0.15-113.63   | 0.07-10.77 | <LD-0.14  | <LD-0.80  | 0.045-1.58  |
| E-7      | San Pedro Palominas          | 6.83-8.37 | 410-520   | 50.15-120.5                  | <LD       | <LD       | <LD       | 0.02-0.06 | 0.21-3.68     | 0.09-8.57  | <LD       | <LD       | 0.017-0.055 |
| E-8      | Los Corrales                 | 7.10-8.29 | 432-480   | 44.30-50.95                  | <LD       | <LD       | <LD       | <LD       | 0.04-0.44     | 0.11-10    | <LD       | <LD       | 0.02-0.045  |
|          | Límite de Detección (LD)     |           |           | 5                            | 0.01      | 0.04      | 0.01      | 0.02      | 0.04          | 0.02       | 0.1       | 0.07      | 0.01        |

(\*) = La concentración se expresa en mg/l, a menos de que se especifique otra unidad

(\*\*) = La Conductividad Eléctrica se expresa en microsiemens/cm

**TABLA IV.** VALORES MÁXIMOS Y MÍNIMOS DE LOS PARÁMETROS ANALIZADOS EN EL AGUA SUPERFICIAL DEL RÍO SAN PEDRO, EN LA ETAPA II (ABRIL Y AGOSTO DE 1999) (\*)

| Estación | Nombre                       | pH        | C.E. (**) | SO <sub>4</sub> <sup>-</sup> | Cd        | Co        | Cr        | Cu        | Fe        | Mn         | Ni        | Pb        | Zn        |
|----------|------------------------------|-----------|-----------|------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|------------|-----------|-----------|-----------|
|          |                              | Min.-Max. | Min.-Max. | Min.-Max.                    | Min.-Max. | Min.-Max. | Min.-Max. | Min.-Max. | Min.-Max. | Min.-Max.  | Min.-Max. | Min.-Max. | Min.-Max. |
| E-1      | Terreros (***)               |           |           |                              |           |           |           |           |           |            |           |           |           |
| E-2      | Cananea Vieja                | 6.78-7.56 | 1040-1180 | 317.88-541.73                | <LD       | <LD-0.05  | <LD       | 1.10-2.08 | 11-15.23  | 4.10-5.37  | <LD-0.13  | <LD       | 1.71-2.62 |
| E-3      | Arroyo Cananea Vieja         | 6.78-7.47 | 1000-1297 | 291.14-740.09                | <LD       | <LD-0.08  | <LD       | 1.06-1.74 | 8.27-9.64 | 2.84-6.23  | <LD       | <LD       | 0.95-3.19 |
| E-4      | El Barrilito                 | 8.42-8.72 | 970-1160  | 237.69-541.73                | <LD       | <LD       | <LD       | 0.08-0.21 | 0.60-0.83 | 0.13-1.78  | <LD       | <LD       | 0.06-0.26 |
| E-5      | El Riecito (***)             |           |           |                              |           |           |           |           |           |            |           |           |           |
| E-6      | Ejido José Ma. Morelos (Río) | 8.14-8.81 | 410-475   | 47.17-63.3                   | <LD       | <LD       | <LD       | <LD       | <LD-0.26  | 0.023-0.05 | <LD       | <LD       | 0.01-0.07 |
| E-7      | San Pedro Palominas          | 8.17-9.07 | 400-430   | 42.48-54.62                  | <LD       | <LD       | <LD       | <LD       | 0.09-0.31 | 0.043-0.25 | <LD       | <LD       | 0.01-0.07 |
| E-8      | Los Corrales                 | 7.2-8.07  | 485-520   | 38.02-48.76                  | <LD       | <LD       | <LD       | <LD       | 0.13-0.29 | 0.023-0.19 | <LD       | <LD       | 0.01-0.05 |
|          | Límite de Detección (LD)     |           |           | 5                            | 0.01      | 0.04      | 0.01      | 0.02      | 0.04      | 0.02       | 0.1       | 0.07      | 0.01      |

(\*) = La concentración se expresa en mg/l, a menos de que se especifique otra unidad

(\*\*) = La Conductividad Eléctrica se expresa en microsiemens/cm

(\*\*\*) = No hubo agua durante los muestreos

En lo que respecta a la conductividad eléctrica, el valor más alto detectado en la Etapa I se evidenció en la estación E-1 (Terreros) el cual fluctuó en el intervalo de 6640-7030  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Este valor de conductividad eléctrica se debe principalmente a la elevada actividad de los iones hidrógeno (valor bajo de pH) que son un componente mayoritario en las aguas ácidas ferrocupríferas provenientes de las infiltraciones del Depósito Concentradora Vieja. Las características que presentan esta clase de contaminantes son la acidez, la salinidad, la toxicidad metálica y la sedimentación (Gray 1997). Estas condiciones ácidas tienden a solubilizar los metales que se encuentran en el sedimento aumentando de esta forma la dureza de sus aguas. Los niveles de conductividad eléctrica tienden a disminuir en las estaciones restantes en ambas Etapas (I y II), cuyos valores son menores a 1300  $\mu\text{S}/\text{cm}$  (Tablas III y IV).

Los elevados niveles de sulfatos deben su origen principalmente a la explotación minera que se desarrolla en áreas aledañas a la corriente formadora del río San Pedro (arroyo Cananea Vieja). Los minerales más importantes que se han localizado en la región de Cananea, Sonora, corresponden a un pórfido cuprífero y rocas volcánicas (Cendejas-Cruz *et al.* 1998); siendo los minerales de interés los sulfuros ( $\text{CuS}$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{CuFeS}_2$ ,  $\text{FeS}_2$ , etc.) en mayor proporción (Aguayo-Salinas 1999, comunicación personal). De esta manera, tras la oxidación de los sulfuros, los principales contaminantes en el río San Pedro son los sulfatos de cobre, los sulfatos de hierro (ferroso y férrico) y el ácido sulfúrico. Esto ha ocasionado la presencia de altos niveles de sulfatos en la estación Terreros (intervalo: 6625.35-6724 mg/l) sin embargo disminuidos significativamente en la estación E-8 (Los Corrales) en ambas etapas (Tablas III y IV). Las concentraciones de sulfatos detectadas en las estaciones: E-1 (Terreros), E-2 (Cananea Vieja), E-3 (arroyo Cananea Vieja), E-4 (El Barrilito) y E-5 (El Riecito) en la Etapa I (Tabla III) y en las estaciones: E-2 (Cananea Vieja), E-3 (Arroyo

Cananea Vieja) y E-4 (El Barrilito) en la Etapa II (Tabla IV), fueron muy superiores al valor límite permitido establecido en los Criterios Ecológicos de Calidad de Agua (Tabla II). Los sulfatos también pueden provenir de fuentes naturales a través de la lixiviación por el agua de minerales sulfurosos nativos en donde el azufre es oxidado para producir sulfatos, pero en menor cantidad comparado con la actividad minera (Hem 1992).

La presencia de metales pesados en el agua superficial del río San Pedro, se atribuye principalmente a la actividad minera que se desarrolla en las áreas aledañas a la corriente formadora de este río (Arroyo Cananea Vieja). Allen *et al.* (1996) reportan que las aguas superficiales que han recibido desechos ácidos como es el caso del río San Pedro, típicamente tienen valores de pH en el intervalo de 1.5 a 4, y presentan niveles elevados de metales pesados. En la Etapa I, la estación E-1 (Terreros) mostró los niveles más altos de los nueve metales pesados contemplados en la presente investigación (Tabla III), lo cual se puede atribuir a que ha recibido infiltraciones ácidas del Depósito Concentradora Vieja, principal fuente de contaminación por aguas ácidas ferrocupríferas. Asimismo, las estaciones de muestreo: E-2 (Cananea Vieja), E-3 (Arroyo Cananea Vieja), E-4 (El Barrilito), E-5 (El Riecito) y E-6 (Ejido José María Morelos), presentaron concentraciones altas de cadmio, cobre, hierro, manganeso, níquel, plomo y zinc, pero mucho menores con respecto a la estación E-1 (Terreros) (Tabla III). En la Etapa II, las estaciones: E-2 (Cananea Vieja), E-3 (Arroyo Cananea Vieja) y E-4 (El Barrilito), se encontraron valores altos de cobre, hierro, manganeso y zinc, pero muy inferiores con respecto a la Etapa I; asimismo, no se detectó la presencia de cadmio, cromo y plomo (Tabla IV). En lo referente al cobalto, no se contempla en los Criterios Ecológicos de Calidad de Agua por lo que no fue posible su comparación (Tabla II).

En estudios realizados anteriormente en el río San Pedro se han detectado concentraciones altas de meta-

les pesados en estas mismas estaciones de muestreo (Gómez-Álvarez *et al.* 1994, y Gómez-Álvarez *et al.* 1997). Por lo que puede concluirse que la principal fuente de contaminación por metales pesados lo constituye la actividad minera que se desarrolla en la región de Cananea, Sonora. Otras de las posibles fuentes de metales pesados son las aguas residuales de origen doméstico provenientes de un sector de la ciudad de Cananea, Sonora, que son descargadas al río San Pedro sin ningún tratamiento. Williams *et al.* (1976) y Connell y Miller (1984), reportan que los efluentes domésticos que contienen desechos metabólicos y productos de consumo (jabones y detergentes) contribuyen con cantidades apreciables de cobre, cadmio, cromo, plomo, zinc, entre otros; sin embargo, son concentraciones muy inferiores a las que ingresan debido a la actividad minera.

En estudios realizados en las descargas de aguas negras procedentes de la ciudad de Cananea, se han detectado metales pesados (Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb y Zn) pero en concentraciones mucho más bajas en comparación con las encontradas en los desechos ácidos originados del Depósito Concentradora Vieja (Villalba *et al.* 2000). Stocker y Seager (1981) reportan que la rapidez con que los metales son llevados hasta la superficie de la tierra debido a la actividad minera supera en varios órdenes de magnitud a la que resulta de la erosión natural.

La mayor parte de los metales evaluados en el agua superficial del río San Pedro durante la Etapa I, presentaron los valores de concentración más elevados en los muestreos realizados en mayo, agosto y noviembre de 1997; mientras que en la Etapa II, los valores más altos fueron en el muestreo realizado en agosto de 1999 (**Tabla V**). Es posible que lo anterior se deba al período de lluvias que se presenta en agosto y en noviembre, lo cual

ocasiona un mayor arrastre de constituyentes químicos (orgánicos e inorgánicos) provenientes de las fuentes de contaminación citadas anteriormente. Garbarino *et al.* (1995), reportan que el transporte de ciertos contaminantes (por ejemplo metales pesados en el sedimento suspendido) se incrementa cuando los períodos de flujo de agua de un río son altos.

Por otra parte, el comportamiento de los metales pesados y su solubilidad en el agua está fuertemente influenciada por las condiciones del ambiente, especialmente cambios en las condiciones de pH, potencial redox, fuerza iónica y salinidad, entre otras (Förstner 1979, Lobban *et al.* 1985). Esto trae como consecuencia que ciertos metales como el hierro, que es un componente mayoritario en las aguas ferrocupríferas, esté fuertemente influenciado por condiciones como el pH y el potencial redox. Por ejemplo, la oxidación del hierro ferroso a hierro férrico conduce a la precipitación de hidróxidos de hierro (III), con la consecuente precipitación y/o adsorción de otros metales (Cidu *et al.* 1997). Esta es una de las posibles causas por las que la concentración de hierro disminuye significativamente en las estaciones más cercanas a la fuente de contaminación. A excepción del manganeso, los metales restantes (Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn), también reducen su concentración lo cual se puede atribuir a que son eliminados del agua por coprecipitación y/o adsorción, durante la precipitación del hierro (Herr y Gray 1997).

Hem (1992) reporta que el manganeso, usualmente persiste en el agua por grandes distancias con respecto a la fuente de contaminación en comparación con el hierro, el cual también forma parte del desecho ácido proveniente de la explotación minera. A medida que la acidez es gradualmente neutralizada, el hidróxido férrico

**TABLA V.** VALORES MÁXIMOS Y MÍNIMOS DE LOS PARÁMETROS ANALIZADOS EN EL AGUA SUPERFICIAL DEL RÍO SAN PEDRO, EN LA ETAPA I (FEBRERO-NOVIEMBRE DE 1999) Y ETAPA II (ABRIL Y AGOSTO DE 1999)(\*)

| Parámetro                   | Etapa I (1997) |               |                 |                | Etapa II (1999) |              |
|-----------------------------|----------------|---------------|-----------------|----------------|-----------------|--------------|
|                             | Febrero        | Mayo          | Agosto          | Noviembre      | Abril           | Agosto       |
| Potencial de Hidrógeno (pH) | 6.72 - 9.25    | 2.44 - 8.43   | 2.73 - 8.56     | 2.75 - 7.75    | 7.47 - 9.07     | 6.78 - 8.72  |
| C. E. (microsiemens/cm) (+) | 432 - 1000     | 460 - 6880    | 410 - 6640      | 240 - 7030     | 410 - 1040      | 400 - 1297   |
| Sulfatos                    | 25.51 - 613.95 | 44.52 - 6724  | 38.26 - 6625.35 | 44.30 - 534.15 | 38 - 317.88     | 254 - 1060   |
| Cadmio                      | <LD - 0.01     | <LD - 0.30    | <LD - 0.33      | <LD - 0.38     | <LD             | <LD          |
| Cobalto                     | <LD - 0.095    | <LD - 1.36    | <LD - 1.58      | <LD - 1.75     | <LD             | <LD - 0.08   |
| Cobre                       | <LD - 1.17     | <LD - 47.80   | <LD - 48        | <LD - 50       | <LD - 2.08      | <LD - 1.74   |
| Cromo Total                 | <ND            | <LD           | <LD - 0.06      | <LD - 0.07     | <LD             | <LD          |
| Hierro                      | 0.21 - 18.05   | 0.04 - 904.97 | 0.23 - 985      | 0.15 - 1099.88 | <LD - 11        | 0.26 - 15.23 |
| Manganeso                   | 0.07 - 6.5     | 8.57 - 208    | 0.09 - 85       | 0.13 - 90      | 0.05 - 4.1      | 0.023 - 6.23 |
| Níquel                      | <LD            | <LD - 0.59    | <LD - 0.83      | <LD - 0.95     | <LD             | <LD - 0.13   |
| Plomo                       | <LD            | <LD           | <LD - 0.30      | <LD - 0.30     | <LD             | <LD          |
| Zinc                        | <LD - 2.05     | 0.045 - 26.70 | <LD - 33.5      | 0.02 - 31.50   | 0.01 - 1.71     | 0.05 - 3.19  |

(\*) = La concentración se expresa en mg/l, a menos que se especifique otra unidad

(+) = Conductividad Eléctrica

LD = Límite de detección

precipita primero; sin embargo, el manganeso desaparece de la solución después de un largo tiempo. Esto se debe a que el manganeso (II) es más estable a la oxidación que el hierro ferroso, sin embargo, si está en contacto con la atmósfera será precipitado en lugares en donde el pH es bastante alto, como óxido de manganeso (IV).

Lo anterior es posible que justifique los altos niveles de manganeso en todas las estaciones de muestreo durante la Etapa I, aún en aquellas más retiradas de la fuente de contaminación como son: la E-6 (Ejido José María Morelos), E-7 (San Pedro Palominas) y E-8 (Los Corrales) (**Fig. 1**).

Los niveles de metales pesados en el agua superficial del río San Pedro (específicamente en las estaciones de muestreo localizadas en áreas aledañas a la explotación minera) en ambas etapas (I, II), fueron muy superiores a los valores máximos permitidos establecidos en los Criterios Ecológicos de Calidad de Agua para diferentes usos, específicamente para consumo humano (**Tabla II**).

Lo anterior es de gran importancia ya que el río San Pedro es considerado la principal fuente de abastecimiento de agua para las poblaciones que se localizan en su curso, incluyendo las actividades agrícolas y ganaderas que se desarrollan en la frontera entre el estado de Sonora (México) y el estado de Arizona (Estados Unidos de América). De ahí la importancia de realizar estudios en las poblaciones localizadas en el curso del río San Pedro, encaminadas a detectar posibles problemas de salud derivados de la acumulación de metales pesados en el organismo. Dicho estudio también abarcaría la población de la ciudad de Cananea, Sonora, ya que el río San Pedro abastece de agua a esta población.

## CONCLUSIONES

Con base en los resultados obtenidos en la presente investigación, se detectó la presencia de valores elevados de metales pesados (Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn), conductividad eléctrica y sulfatos; así como valores bajos de pH en ambas etapas de este estudio en las estaciones de muestreo del río San Pedro más cercanas a la actividad minera de la región de Cananea, Sonora (específicamente al Depósito Concentradora Vieja). Estos fueron superiores a los valores máximos permitidos establecidos en los Criterios Ecológicos de Calidad de Agua. Por lo tanto, se describe en primer orden de importancia la explotación minera de la región como la principal fuente de contaminación del agua superficial del río San Pedro, aún cuando el Depósito Concentradora Vieja dejó de operar a partir de 1985. En segundo orden de importancia como fuente de contaminación de este río se consideran las descargas de aguas residuales (aguas negras sin tratamiento) provenientes de la ciudad de Cananea, Sonora.

## AGRADECIMIENTOS

A Enlace Ecológico, A. C. (México) y Border Ecology Project (EUA) quienes gestionaron los fondos económicos ante la International City Council Management Association (Nueva York, EUA) para el desarrollo de la Etapa I de la investigación. A la Fundación Charles Stewart Mott (EUA) por el financiamiento otorgado para la realización de la Etapa II. En esta investigación fue muy importante la participación del Arizona Department of Environmental Quality (Phoenix, Arizona).

## REFERENCIAS

- AWRRC y ADEQ (Arizona Water Resources Research Center y Arizona Department of Environmental Quality) (1995). *Manual de Campo para el Muestreo de la Calidad de Agua*. Documento Técnico Tm 94-3. The University of Arizona. Tucson Az., 57 p.
- Allen S.K., Allen J.M. y Lucas S. (1996). Dissolved metal concentrations in surface waters from West-Central Indiana contaminated with acidic mine drainage. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 56, 240-243.
- Alloway B.J. y Ayres D.C. (1993). *Chemical Principles of Environmental Pollution*. Blackie Academic and Professional, Nueva York, 291 p.
- Cendejas-Cruz R., Vázquez, M. y García-Cortez J.A. (1998). *Geología y yacimientos minerales de la Carta Cananea, Estado de Sonora, Clave H12-5, Escala 1:250,000*. Compendios de Geología y Minería, Consejo de Recursos Minerales. México, D.F. 14 p.
- Cidu R., Caboi R., Fanfani L. y Frau F. (1997). Acid drainage from sulfides hosting gold mineralization (Furtei, Sardinia). *Environ. Geol.* 30, 231-237.
- CNA (Comisión Nacional del Agua) (1993). *Manual de Aseguramiento de Calidad*. Subdirección General de Administración. Programa de Aseguramiento de la Calidad. México, D.F. 146 p.
- CNA (Comisión Nacional del Agua) (1995). *Manual de Métodos de Análisis*. Subdirección General Técnica. Subgerencia de Laboratorios y Monitoreo. México, D.F. 360 p.
- Connell W.D. y Miller J.G. (1984). *Chemistry and Ecotoxicology of Pollution*. Willey and Sons. Nueva York, 446 p.
- EPA (Environmental Protection Agency) (1982). *Handbook for sampling and sample preservation of water and wastewater*. (Report No. EPA-600/4-82-029), EUA, 415 p.
- EPA (Environmental Protection Agency) (1983). *Methods for chemical analysis of water and wastes* (Report No. EPA-600/4-79-020), EUA, 544 p.
- Förstner U. (1979). Metal transfer between solid and aqueous phases. En: *Metal Pollution in the Aquatic Environment* (U. Förstner y G. T. W. Wittman, Eds.), Springer. Verlag, Berlin, pp. 197-270.

- Garbarino J.R., Hayes H.C., Roth D.A., Antweiler R.C., Brinton T.I. y Taylor H.E. (1995). Heavy metals in the Mississippi River. En: *Contaminants in the Mississippi River 1987-1992*. (H. R Meade, Ed.). U.S. Geological Survey Circular 1133, Denver, pp.53-72.
- Gómez-Álvarez A., Yocupicio-Anaya M.T. de J. y Ortega-Romero P. (1990). Niveles y distribución de metales pesados en el Río Sonora y su afluente el Río Bancanuchi, Sonora, México. *Ecol.* 1, 10-20.
- Gómez-Álvarez A., Yocupicio-Anaya M.T. de J. y Ortega-Romero P. (1993). Concentraciones de Cu, Fe, Mn, Pb y Zn en los sedimentos del Río Sonora y su afluente el Río Bancanuchi, Sonora, México. *Bol. Dept. Geol. UniSon* 10, 49-62.
- Gómez-Álvarez A., Kulatilake P.H.S.W., Villalba-Atondo A. I., Burgos-Flores D. y Sortillón-Valenzuela M. R. (1994). Investigación de la calidad del agua en la cuenca hidrológica del Río San Pedro, Sonora, México. (Primera Etapa). Departamento de Investigaciones Científicas y Tecnológicas de la Universidad de Sonora. Informe Académico Final. Hermosillo, Sonora, México. 97 p.
- Gómez-Álvarez A., Villalba-Atondo A. I. y Romero-Acosta A. (1997). Estudio de la contaminación por metales pesados en el agua superficial del Río San Pedro, Sonora, México. *Bol. Dept. Geol. UniSon* 14 1-16.
- Gray N.F. (1997). Environmental impact and remediation of acid mine drainage: a management problem. *Environ. Geol.* 30, 62-71.
- Hem D.J. (1992). *Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water*. Geological Survey Water-Supply Paper 2254, EUA, 263 p.
- Herr C. y Gray N.F. (1997). Sampling riverine sediments impacted by acid mine drainage: problems and solutions. *Environ. Geol.* 29, 37-45.
- INEGI (Instituto Nacional de Estadística Geografía e Informática) (1982). Cartas topográficas H12B32, H12B33, H12B34, H12B42, H12B43, H12B44, H12B52, H12B53 Y H12B54. Esc 1:50,000. México, D.F.
- Lobban S.Ch., Harrison J.P. y Duncan J. M. (1985). *The Physiological Ecology of Seaweeds*. Cambridge University Press, Nueva York, 242 p.
- SEDUE (Secretaría de Desarrollo Urbano y Ecología), (1989). Acuerdo por el que se establecen los Criterios Ecológicos de Calidad de Agua CE- CCA-001/89. Publicado en el Diario Oficial de la Federación del 2 de diciembre de 1989. Tomo CDXXX, No. 9. México, D.F.
- Stocker S.M. y Seager L. S. (1981). *Química Ambiental. Contaminación del aire y del agua*. Editorial Blume, Barcelona, 320 p.
- Topalián M.L., Castañé P.M., Rovedatti M.G y Salibián A. (1999). Principal component análisis of dissolved heavy metals in water of the Reconquista River (Buenos Aires, Argentina). *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 63:484-490.
- Varela-Romero A. (1992). Prospección de peces nativos en la cuenca del Río San Pedro. Centro Ecológico de Sonora, Hermosillo, Sonora, México. 14 p.
- Villalba-Atondo, A. I., Gómez-Álvarez, A., Nubes-Ortiz, G, Solís-Garza, G, Herrera-Carbajal, S., Bringas-Alvarado, L., De la O Villanueva, M., Cantúa-Sesteaga, S., Flores-Ruiz, E. y Pérez-Villalba, A.M. 2000. Estudio de la calidad del agua en la región fronteriza noreste del estado de Sonora, México. Departamento de Investigaciones Científicas y Tecnológicas de la Universidad de Sonora. Informe Académico Final. Hermosillo, Sonora, México. 193 p.
- Williams S.L., Aulebanch D.B. y Clesceri N. L. (1976). *Sources and distribution of trace metals in aquatic environments*. En: *Aqueous environmental chemistry of metals* (A. J. Rubin, Ed.). Ann Arbor Science Michigan, pp. 77-127