



Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Química

**Geoquímica de algunos metales pesados en sedimentos de
una laguna costera tropical: Chantongo, Gro., Méx.**

maría de lourdes fong lee

Tesis

**en opción al título de:
Químico**

1 9 8 2



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Índice

1. Introducción	1
2. Generalidades	3
2.1. Sedimentos	3
2.2. Lagunas costeras	4
2.2.1. Definiciones	4
2.2.2. Morfología lagunar	5
2.3. Metales pesados	6
2.4. Arcillas	9
2.5. Oxidos de hierro y manganeso	11
2.6. Materia orgánica	12
2.7. Análisis de metales pesados	14
2.7.1. Métodos electroquímicos	15
2.7.2. Métodos ópticos	16
2.7.3. Métodos radiométricos y de rayos "X"	18
2.7.4. Métodos termométricos	20
2.7.5. Métodos espectroscópicos	21
3. Descripción del área de estudio	27
4. Materiales y métodos	31
4.1. Muestreo	31
4.2. Determinación de humedad	31
4.3. Determinación de materia orgánica	33
4.3.1. Por pérdidas por ignición	33
4.3.2. Como materia fácilmente oxidable	33
4.3.3. Como CO ₂	33
4.4. Determinación de carbonatos	34
4.5. Granulometría	34
4.6. Análisis de metales pesados	35
4.6.1. Algunas observaciones en el análisis de metales pesados	37

5. Resultados y discusión	44
6. Conclusiones	97
7. Bibliografía	100

índice de tablas

Tabla 1. Condiciones instrumentales de operación:	41
2. Resultados de las determinaciones de humedad y materia orgánica como: i) pérdidas por ignición; ii) %C F. O. y iii) %C como CO ₂	47
3. Observaciones generales sobre los puntos muestreados	54
4. Comparación de las técnicas de materia orgánica por análisis de regresión	55
5. Resultados de los porcentajes de las fracciones arenosa, limosa y arcillosa en los cinco núcleos analizados	58
6. Resultados de la determinación de carbonatos y porcentaje de residuo después de la digestión	73
7. Concentraciones de metales en los sedimentos de los cinco núcleos analizados	74 y 75
8. Comparación de las concentraciones de metales encontrados con las de zonas contaminadas	95 y 96

1. introducción

Las lagunas costeras constituyen uno de los recursos naturales más importantes para el país, debido a que ciertas actividades de interés económico como son las pesquerías, manejo de puertos y sitios de recreo se localizan en estas áreas. Se ha estimado que del total de nuestra línea de costa por lo menos una tercera parte corresponde a lagunas costeras (60).

Es de gran relevancia entender la conducta de los metales pesados en los procesos estuarinos, puesto que estos ambientes funcionan como "reguladores" en el balance geoquímico de masas entre los ríos y océanos. Por otra parte, en los últimos años se ha hecho necesario conocer los efectos resultantes de la introducción de metales pesados en el medio lagunar, a causa del desarrollo urbano e industrial. Iniciar estudios con objeto de dilucidar tales efectos en áreas no contaminadas, nos puede proporcionar elementos de juicio para interpretar adecuadamente el comportamiento de los metales pesados en estos ecosistemas.

En el presente estudio se averiguaron las interrelaciones entre los metales hierro, manganeso, cobre, cromo, cobalto, níquel, cadmio, plomo y cinc con la materia orgánica y la granulometría en los sedimentos de una laguna costera con condiciones aeróbicas y anaeróbicas variables.

Los metales se analizaron por espectroscopía de absorción atómica de flama; la materia orgánica se midió

por tres técnicas analíticas y las fracciones del sedimento fueron separadas por sedimentación y la malla no. 250. Además se evaluaron las concentraciones de carbonatos y humedad.

Todas estas determinaciones hacen posible no sólo conocer dichas interrelaciones, sino además contribuyen en el desarrollo de una base de datos para la concentración de estos metales en la columna sedimentaria de las lagunas tropicales inalteradas por las actividades antropogénicas.

2. generalidades

2.1. Sedimentos

El término sedimentos es aplicado a todos los tipos de depósitos y se refiere a materiales esencialmente no-consolidados. Por su parte por sedimento se define al material sólido fragmentado que se origina del intemperismo de las rocas y es transportado o depositado por aire, agua o hielo, o que se acumula por otros agentes naturales, tales como precipitación química desde solución o secreción por organismos, y esto forma capas sobre la superficie de la tierra a temperaturas ordinarias (4).

Desde el punto de vista químico los componentes de los sedimentos podemos dividirlos en inorgánicos y orgánicos; inorgánicos como los minerales y orgánicos como los productos de descomposición de los organismos. Considerando su mineralogía, los componentes inorgánicos pueden ser arcillosos (por ejemplo kaolinita, montmorillonita, clorita, etc.) o no arcillosos (cuarzo, feldspatos, calcita, piritita y los minerales pesados, entre otros).

De acuerdo al tamaño de grano, los sedimentos se pueden clasificar como arenosos, cuando el tamaño de grano oscila entre 0.062 y 2 mm; limosos, tamaño entre 2 y 50 ó 62 μm y arcillosos, menores a 2 μm .

Tomando en cuenta la clasificación de Goldberg (24), los sedimentos lagunares se pueden originar de la siguiente forma:

- a) Por formación litogénica; como producto del intemperismo desde el área fuente o de residuos rocosos desde el lecho del río.
- b) Por formación hidrogénica; partículas, productos de precipitación y sustancias adsorbidas que se forman en el agua por los cambios fisicoquímicos.
- c) Por formación biogénica; residuos biológicos y productos de descomposición de estos residuos u otras sustancias orgánicas.
- d) Por formación atmogénica; materiales que provienen de la atmósfera, ya sea por precipitación seca o húmeda.

De las cuatro maneras como se originan los sedimentos en los ambientes lagunares tropicales, podemos decir que contribuyen en el siguiente orden:

componentes litogénicos > componentes biogénicos > componentes hidrogénicos > componentes atmogénicos

2.2. Lagunas costeras

2.2.1. Definiciones

Es difícil definir una laguna costera y ello se refleja en las muchas y diferentes definiciones que existen, entre las más aceptadas están las siguientes:

-Desde el punto de vista químico, un ambiente estuarino puede ser definido como aquél en el que el agua de mar es sustancialmente diluida con agua dulce, proveniente de los continentes (8).

- Lankford (40) define a una laguna costera como sigue: una zona de depresión costera por debajo del nivel promedio de las mareas más altas, que tiene una comunicación efímera o permanente con el mar pero protegida de éste por algún tipo de barrera.
- Emery y Stevenson (16) las definen como cuerpos de agua separados en muchos casos desde el océano por barras o islas situadas frente a la costa, de origen marino y generalmente paralelas a la línea de costa.
- En la encuesta sobre lagunas costeras realizada por la UNESCO (78) caracterizan a una laguna costera como una masa de agua semicerrada y conectada con el mar abierto por entradas a través de un sistema de barreras (físicas, químicas, hidrodinámicas) y muy fértil; el agua y los materiales aluviales pueden quedar atrapados en la laguna o salir a las aguas abiertas del océano, estuario o bahía.

Existe un gran debate en las definiciones de lagunas y estuarios, debido a que se han empleado diferentes criterios, como son los rasgos fisiográficos, hidrodinámicos e incluso algunas consideraciones biológicas. Sin embargo para los fines de este trabajo las definiciones enlistadas anteriormente son satisfactorias.

2.2.2. Morfología lagunar

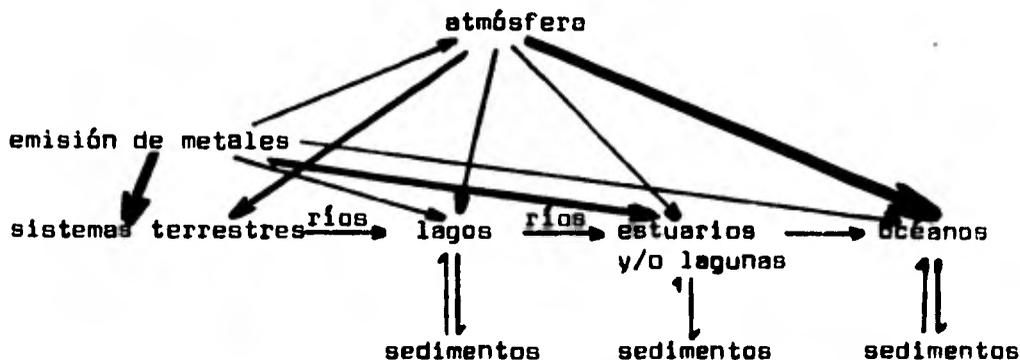
La forma básica de una laguna costera con una barra arenosa es rectangular con los ejes mayores paralelos a la costa, dicha barrera lagunar progresa hacia el mar a una cierta velocidad, dependiendo de la cantidad de arena disponible desde la zona de oleaje. El número

y tamaño de las bocas es función de la cantidad de agua que fluye a través de la laguna, y esto es función a su vez del área lagunar, intervalo de mareas y descarga del o los ríos asociados, algunas bocas emigran debido al transporte litoral del sedimento. El canal principal o sea el más profundo, se encuentra característicamente adyacente a la barrera lagunar, no obstante pueden preservarse algunos canales importantes de los ríos en ciertas áreas (60).

2.3. Metales pesados

El término metales pesados se refiere a aquellos elementos metálicos con densidades del orden de los 5 g/cm^3 o mayores. En la tabla periódica están ubicados en la familia de los grupos "B" (elementos de transición) y los períodos 4^o, 5^o y 6^o de los grupos III y IV A.

Esquemáticamente la ruta de los metales en el ambiente se puede representar como sigue:



Como señalan Förstner y Wittmann (20) la eficiencia de los diferentes factores relacionados con el enriquecimiento de los metales pesados en los sedimentos naturales o contaminados depende del ambiente de depósito, caracterizado éste por una cierta composición química: salinidad, pH, Eh (pE), y por las condiciones hidrodinámicas. Los efectos generales de estos factores pueden describirse como sigue:

- a) **Minerales detríticos.** La presencia de una gran proporción de minerales pesados dá lugar a un enriquecimiento de algunos elementos que se encuentran en ppm, particularmente en las fracciones limosa y de arenas finas. Por otra parte proporciones altas de cuarzo, feldespatos y carbonatos tienden a tener el efecto opuesto en el balance sedimentario de los metales pesados.
- b) **Adsorción.** Guy y Chakrabarti (30) establecieron una secuencia generalizada de la capacidad de los sólidos que existen en el ambiente estuarino para adsorber metales pesados:

MnO_2 > ácido húmico > óxido de hierro > minerales arcillosos

- c) **Coprecipitación con óxidos de Fe/Mn y carbonatos.** En los sistemas acuáticos donde ocurren condiciones oxidantes, los óxidos de hierro y manganeso al precipitar en las aguas acarrear hacia los fondos importantes cantidades de metales pesados por coprecipitación (42).

La coprecipitación con carbonatos también puede ser un importante mecanismo de eliminación para metales como el cinc y cadmio, cuando el contenido

de carbonatos se presenta como un componente abundante.

- d) **Acomplejación y floculación con materia orgánica.**
En sistemas ricos en sustancias orgánicas, el papel de los óxidos de hierro y manganeso como adsorbentes directos de iones metálicos se hace insignificante en comparación a materiales como los ácidos húmicos, organo-arcillas y recubrimientos de materia orgánica (35). Una vez que los metales son acomplejados por los ácidos húmicos, los iones metálicos se vuelven inaccesibles para los sulfuros, hidróxidos, carbonatos, etc., y previenen la formación de sales insolubles (64). Los procesos químicos y electrostáticos dan como resultado la floculación de hierro, aluminio y humeatos, particularmente cuando ocurren fuertes cambios en la salinidad (14). Los recubrimientos orgánicos afectan grandemente las capacidades de adsorción por los metales huella de los sedimentos y el material suspendido (61, 69). Se han encontrado altas concentraciones de metales huella en las sustancias húmicas colectadas desde ambientes marinos reductores (57).
- e) **Precipitados de metales pesados.** Hasta el presente, la cantidad de sedimento formada desde la precipitación directa de hidróxidos, carbonatos y sulfuros de metales pesados todavía no ha sido observada en los sistemas acuáticos naturales. Particularmente no existen los medios para distinguir entre los metales que precipitan con hidróxido de hierro, carbonato de calcio o sulfuro de hierro. Como quiera que sea, se puede suponer que la composición de estos precipitados está influenciada en gran medida por las distintas condiciones hidroquímicas del cuerpo de agua en

cuestión.

2.4. Arcillas

Las arcillas vienen a ser uno de los constituyentes más abundantes que se depositan en los fondos lagunares. El término arcilla tiene varias connotaciones: una con relación al tamaño de partícula y otra con la composición de la misma.

Los minerales arcillosos son considerados por muchos trabajos como los filosilicatos que ocurren generalmente en la fracción de los 2 μ m o menos; sin embargo muchos especímenes de estos minerales son también mayores a este tamaño (por ejemplo mica y clorita) y muchos minerales no-arcillosos (cuarzo, feldespatos y algunos carbonatos) pueden ocurrir en partículas menores a los 2 μ m de diámetro (32).

Los metales pesados pueden estar asociados a las arcillas de varias maneras:

- a) Como parte de la estructura cristalina del mineral arcilloso, o sea que muchos metales pueden estar colocados en el centro de las unidades octaédricas en lugar del aluminio.
- b) Por intercambio catiónico. Los protones que aparecen interaccionando con el oxígeno pueden ser reemplazados por metales pesados, esta capacidad de intercambio varía según el mineral arcilloso; la montmorillonita por ejemplo puede tener hasta 120 meq/100 g y la kaolinita 10 meq/100 g de capacidad de intercambio catiónico (68). En la revisión

hecha por Förstner y Wittman (20) establecen el siguiente orden para las arcillas en relación a su capacidad de intercambio catiónico:

kaolinita < clorita < illita < montmorillonita

Estos últimos autores explican que Weiss y Amstutz (83) han deducido mediante experimentos cualitativos, la siguiente secuencia de intercambio de los minerales arcillosos sobre algunos metales pesados:

Cu > Pb > Ni > Ag > Zn > Cd

- c) Por adsorción. Debido a su gran área superficial, las arcillas son capaces de acumular iones de metales pesados como un resultado de las fuerzas intermoleculares. La adsorción suele entenderse como atracciones electrostáticas no específicas, siendo favorecida por la presencia de puentes de hidrógeno o interacciones de Van Der Waals-London (59).

La selectividad de los minerales arcillosos por ciertos metales pesados es un efecto que aún no ha sido del todo entendido (20). Se han establecido diversas secuencias empíricas para la afinidad de algunos metales hacia las arcillas, Mitchell (51) por ejemplo estableció la siguiente:

Pb > Ni > Cu > Zn

Soong (72) explica que el plomo presenta una mayor afinidad por las estructuras de minerales arcillosos, debido más que nada a su radio iónico, que

es muy similar al del potasio (un metal incorporado primordialmente dentro de los minerales arcillosos).

2.5. Óxidos de hierro y manganeso

Al igual que las arcillas, los óxidos de hierro y manganeso pueden asociarse con los metales pesados de diversas maneras:

- a) Por intercambio iónico. Los hidróxidos de fierro y manganeso al ocurrir como agregados coloidales, son capaces de intercambiar sus protones por algunos iones metálicos; así por ejemplo para el precipitado de hidróxido de hierro se han informado capacidades de intercambio de 10 a 25 meq/100 g (68).
- b) Adsorción. Las diferentes formas de los óxidos de hierro y manganeso presentan áreas superficiales mayores a las de las arcillas (hasta $320 \text{ m}^2/\text{g}$ para el FeOOH (21)); este hecho puede hacer a los óxidos adsorbentes más efectivos.
- c) Coprecipitación. Es la manera más eficiente de captura de metales que se dá para los óxidos de hierro y manganeso. Esta eficiencia parece estar relacionada con las condiciones en las aguas; así, en condiciones reducidas (Eh negativos) los óxidos actúan como una fuente de metales para las aguas naturales, mientras que en condiciones oxidantes (Eh positivos) los óxidos actúan precipitando y sacando los metales de las aguas hacia los sedimentos.

2.6. Materia orgánica

Singer (71) resume la importancia de las sustancias orgánicas en relación con los metales pesados en las aguas naturales como sigue: las sustancias orgánicas disueltas son capaces de: (1) complejear metales e incrementar la solubilidad de éstos; (2) alterar la distribución entre las formas oxidada y reducida de los metales; (3) disminuir la toxicidad de los metales y alterar la disponibilidad de éstos para la vida acuática; (4) influir en el grado en que los metales son adsorbidos sobre el material suspendido y (5) afectar la estabilidad de los coloides que contienen metales.

La asociación con los metales pesados que presentan la gran diversidad de sustancias orgánicas, cae en alguna de las siguientes formas:

- a) Complejos de coordinación. La complejación de la materia orgánica con los metales se presenta tanto en la fracción disuelta como en la particulada, de tal manera que los metales pesados actúan como átomos centrales de los ligantes orgánicos, que pueden ser mono y multidentados.
- b) Intercambio catiónico. Comparados a todas las demás sustancias, los ácidos húmicos, que probablemente han sido los más investigados, presentan valores hasta de 590 meq/100 g de capacidad de intercambio catiónico (47).
- c) Adsorción. También presentan este fenómeno las sustancias orgánicas. Así Gapon (22) informó para los ácidos húmicos desde suelos, un área superficial de $1900 \text{ m}^2/\text{g}$.

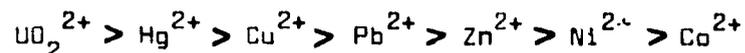
Las sustancias húmicas son polímeros extremadamente heterogéneos, donde se pueden presentar diversos grupos funcionales (OH, COOH) con pesos moleculares que van desde los 700 a los 2,000,000. En base a su peso molecular, se subdividen en las siguientes clases (35):

- 1) Huminas: Son las de más alto peso molecular, altamente insolubles en agua.
- 2) Ácidos húmicos; peso molecular superior a 200,000; solubles en agua bajo ciertas condiciones.
- 3) Ácidos fúlvicos; peso molecular menor a 10,000; se caracterizan por tener un gran número de grupos funcionales, hecho que los hace que interaccionen fácilmente con los metales. Ocurren disueltos.
- 4) Ácidos orgánicos amarillos (también llamados ácidos himatomelánicos). Son los de menor peso molecular y supuestamente representan el último estado de degradación del material húmico, por lo que generalmente se presentan en las aguas pantanosas y estancadas.

Posiblemente los componentes naturales más importantes de la materia orgánica en el medio acuático son las sustancias húmicas. Nissenbaum et al. (56) encontraron que las sustancias húmicas son el principal componente de la materia orgánica en los sedimentos marinos recientes, se ha informado valores del orden del 40-70% (57). Según Reuter y Perdue (65), alrededor del 70% del carbono orgánico disuelto y particulado en aguas dulces consiste en sustancias húmicas.

Con respecto a la afinidad de la materia orgánica hacia los metales pesados Rashid (63) encontró que el cobre es tomado preferentemente (53%), seguido por el

cinc (21%), níquel (14%), cobalto (8%) y manganeso (4%). Por otra parte Jonasson (35) estableció el siguiente orden, de acuerdo a la fuerza de unión para los ácidos húmico o fúlvico:



De acuerdo con Saxby (67) la incorporación de las especies metalo-orgánicas sobre el sedimento se dá principalmente por los siguientes procesos:

1. Por reacciones entre los iones metálicos y los ligantes orgánicos en disolución se forman especies que precipitan directamente o son adsorbidas sobre el material sedimentario.
2. Por incorporación a la columna sedimentaria de todo o parte de un organismo, el cual contiene compuestos de coordinación.
3. La adsorción sobre el sedimento de moléculas resultantes de la solubilización de minerales (sulfuros, carbonatos, etc.) por aguas naturales que contienen ligantes orgánicos.

2.7. Análisis de metales pesados

Las técnicas modernas de análisis instrumental proporcionan medios para detectar y evaluar bajas concentraciones de una amplia variedad de sustancias, entre ellas los metales pesados.

Las características deseables en un buen método analítico son:

- a) sensibilidad, especificidad y exactitud
- b) rapidez de análisis y facilidad de operación
- c) posibilidad de automatización
- d) bajo costo del equipo
- e) libre de interferencias

Prácticamente cualquier propiedad física característica de un elemento o compuesto en particular puede ser la base de un método para su análisis. Por ello pueden emplearse como herramienta analítica la absorción de la luz, la conductividad de una disolución y la ionizabilidad de un gas. Entre las que se han encontrado como aplicables al análisis de metales pesados están las propiedades eléctricas, las nucleares y las que involucran interacción con la energía radiante.

2.7.1. Métodos electroquímicos

Comprenden una gran variedad de técnicas, basadas en fenómenos que ocurren en una celda electroquímica y se caracterizan por su alto grado de sensibilidad, selectividad y exactitud. La sensibilidad es del orden de 10^{-10} M (85).

Dentro de ellos se incluyen la polarografía, la voltametría, la potenciometría, la electrodeposición, la coulombimetría y la amperometría.

Förstner y Wittmann (20) señalan que para el análisis de metales, la utilidad de los métodos electroquímicos radica más en la capacidad para diferenciar estados de oxidación que para determinar su concentración. Debido a su selectividad, reducen las separacio-

nes previas al análisis y toleran grandes cantidades de sólidos disueltos (por ejemplo en agua de mar).

2.7.2. Métodos ópticos

1. Fotometría

La fotometría es la técnica más empleada en el análisis de metales, ya sea en forma de iones o complejos. Determina la concentración de una sustancia midiendo la absorción relativa de la luz con respecto a una concentración conocida de la sustancia.

Esta se ha usado durante mucho tiempo a causa de que la instrumentación es relativamente económica y ocurren casos donde la exactitud y precisión son comparables a las de métodos más sofisticados y costosos. En los últimos años se han desarrollado nuevos métodos que han revolucionado el análisis de elementos en ppm, por lo que los fotométricos ya no son tan importantes, pero aún desempeñan un papel útil y valioso, particularmente en el límite superior del análisis de huellas. La sensibilidad puede llegar al orden de 10^{-3} ug/ml y la concentración mínima detectable a 0.002 ppm cuando se emplean celdas de un centímetro y bajo ciertas condiciones específicas (66).

Entre sus desventajas se encuentra el procesamiento de las muestras y la existencia de interferencias que pueden hacer necesarias las separaciones, con la consiguiente pérdida de tiempo y la necesidad de mayores cantidades de muestra; además, el intervalo de concentraciones determinables no siempre satisface los requerimientos del análisis.

ii. Fluorometría (17, 66)

La fluorescencia es el resultado de la radiación espontánea por la transición que ocurre cuando las moléculas regresan a su nivel electrónico basal, después de haber sido excitadas y absorbido energía.

La mayor parte de las determinaciones se basan en la formación de quelatos o complejos de asociación.

Con frecuencia es 10^2 a 10^4 veces más sensible que las técnicas fotométricas comparables, pero depende de la intensidad de la fuente de UV y de otros factores.

Es más selectiva que la fotometría porque en general los complejos fluorescentes se forman con iones diamagnéticos, lo que reduce el número de posibles interferentes y además existen menos compuestos que fluorescen que los que absorben radiación. Sin embargo, el error es mayor, oscila entre el 5 y 10% (10).

Algunas desventajas de la fluorometría son su fuerte dependencia de la temperatura y la facilidad de contaminación con sustancias fluorescentes no detectables por otros medios, como las provenientes del material de plástico o bien sustancias reductoras de la fluorescencia, que absorben la radiación de excitación o la emiten (por ejemplo Fe^{III} y Cr^{VI}).

Algunos de los metales que se han determinado por este método son: aluminio con morina (83); cobalto con 1, 10 fenantrolina y rosa de bengala (3); estaño (2); rutenio (80) y vanadio (38). En especial ha resultado de gran utilidad en la determinación de ppm de uranio (9, 82).

2.7.3. Métodos radiométricos y de rayos "X"

Hoy en día, los métodos basados en la medición de la radioactividad se emplean ampliamente en el análisis químico. Pueden clasificarse en dos categorías, unos basados en el uso de trazadores radioactivos y aquéllos que involucran la producción de actividades inducidas por métodos de activación (19).

i. Análisis por activación

Muchos elementos se vuelven radioactivos cuando se bombardean con partículas energéticas como protones, deuterones, partículas alfa o neutrones. La actividad resultante proporciona datos para el análisis cuantitativo (45).

La partícula más usada es el neutrón. El análisis por activación tiene las siguientes ventajas (85):

1. es un método muy sensible que detecta impurezas en el orden de 10^{-3} a 10^{-7} ug/g
2. es altamente específico, porque la radioactividad inducida es característica de la sustancia analizada
3. se minimiza la interferencia por otros elementos

Sus limitaciones se deben a la producción de isótopos no radioactivos, vida media muy larga o muy corta y una baja capacidad para capturar neutrones (17). Su uso está restringido por el costo, la accesibilidad y el número de elementos analizables.

ii. Métodos de rayos "X" (17, 85)

Cuando un átomo es excitado por la salida de un

electrón de una capa interior, generalmente regresa a su estado normal transfiriendo un electrón de la capa exterior a la interior y emite energía como rayos "X" (fotones de alta energía y longitud de onda corta).

a) Emisión y/o fluorescencia

Se basa en el hecho de que los rayos "X" emitidos por un elemento excitado tienen una longitud de onda característica del elemento y una intensidad proporcional al número de átomos excitados, lo que puede aprovecharse para el análisis cuali y cuantitativo. Si la excitación se efectúa con electrones se trata de emisión, mientras que si se irradia con rayos de menor longitud de onda es un análisis de fluorescencia.

Es un método rápido para el análisis elemental, particularmente útil en el estudio de concentraciones bajas, sobre todo de los elementos pesados en presencia de otros y en cualquier tipo de matriz; además es un método no destructivo y puede emplearse en muestras sólidas o líquidas.

b) Difracción

El poder de dispersión de un átomo para los rayos "X" depende del número de electrones que posea; la posición de los rayos difractados depende del tamaño y la forma de la unidad cristalina, así como de la longitud de onda del rayo incidente, mientras que la intensidad lo es del tipo de átomos y su localización en el cristal. El patrón de difracción de un compuesto cristalino es como su "huella digital" y por ello los componentes cristalinos en una mezcla pueden identificarse indi-

vidualmente.

c) Absorción

Debido a que la absorción cambia bruscamente en una cierta longitud de onda, característica de cada elemento, la magnitud del cambio puede usarse para determinar la cantidad de dicho elemento en particular.

Esta técnica es de gran utilidad cuando el elemento que va a determinarse es el único componente pesado en un material con peso molecular bajo.

2.7.4. Métodos termométricos (85)

El calor puede usarse como un reactivo. En un intervalo amplio de temperaturas, una sustancia puede sufrir cambios físicos y químicos, reaccionar con la atmósfera o perder agua de cristalización y otros fragmentos. Todos estos cambios vienen acompañados por la absorción o liberación de calor. Algunas transformaciones involucran pérdida o ganancia de peso y cambios termomecánicos o en la conductividad eléctrica. La velocidad y temperatura en la que estos materiales sufren transiciones físicas y químicas conforme se calientan y enfrían, así como los cambios en la energía y el peso son la materia del análisis térmico, mientras que las titulaciones termométricas llevan aparejados cambios en la temperatura de la disolución.

métodos termoanalíticos

designación	propiedad medida	ejemplos
análisis termogravimétrico	cambio en el peso	Ca, Mg en oxalatos mixtos (17) Cu, Ag en una aleación (12) Mn en una sal (85)
análisis termogravimétrico derivado	velocidad en el cambio de peso	Ca, Mg en oxalatos mixtos (17) Mn en una sal (85)
análisis diferencial térmico	calor liberado o absorbido	Ca, Mg en oxalatos mixtos (17)
calorimétrico	calor liberado o absorbido	
titulación termométrica	cambio en la temperatura	Ca, Mg con EDTA (36) cationes con EDTA y oxalato (85) Ag, Hg con haluros (85)

2.7.5. Métodos espectroscópicos (19, 52, 66)

Las técnicas de emisión y absorción de flama desempeñan un papel importante en análisis elemental, particularmente a bajas concentraciones. Las principales características que han impulsado su desarrollo son la velocidad, simplicidad, sensibilidad y facilidad para efectuar varias determinaciones en una sola muestra.

i. Emisión espectrográfica

Se basa en la emisión de luz a longitudes de onda características del elemento. Cuando la temperatura es lo suficientemente elevada, cada elemento emite líneas espectrales únicas.

Pueden emplearse muestras sólidas sin tratamiento previo y determinarse alrededor de 70 elementos en niveles menores a los 10 ng y en un número considerable de una sola vez. El análisis es rápido y directo, está libre de reactivos y contaminantes potenciales.

La sensibilidad varía de ppm a %, según el elemento. Aunque la precisión y exactitud son mediocres, la gran ventaja es que puede determinar los 70 elementos en dos o tres exposiciones y para muestras mayores a 1 g puede utilizarse alta resolución para optimizar la sensibilidad.

ii. Espectrometría de masas

Se basa en la producción de iones y determina la abundancia midiendo la relación carga/masa bajo la acción de un campo eléctrico y/o magnético de estos iones.

La sensibilidad es comparable a la de análisis por activación, depende del espectrógrafo y del procedimiento, pero los límites de detección absolutos caen en el intervalo de nanogramos o subnanogramos y el límite de detección en unidades de concentración está alrededor de 0.001-0.1 ppm.

A pesar de que la exactitud y precisión son mediocres, de que la preparación de la muestra requiere cui -

dado y del alto costo del equipo y su mantenimiento, es un método importante debido a su sensibilidad y la posibilidad de determinar (o estimar) la concentración de todos los elementos simultáneamente.

iii. Emisión de flama

Cuando una disolución de una sal metálica se atomiza en una flama, el disolvente se evapora dejando la sal, la cual al descomponerse y vaporizar produce átomos o moléculas simples. Algunos de estos átomos pueden pasar a un estado excitado a causa de la energía térmica de la flama. Cuando regresan al estado basal, dan como resultado la emisión de una radiación, característica de cada elemento; la fotometría de flama se basa en la producción y medición de este espectro de emisión.

La energía de la flama debe ser lo suficientemente alta para que excite el mayor número de átomos posible al nivel energético más alto y así producir una emisión fuerte.

La sensibilidad y el límite de detección varían de elemento a elemento y aún dependen del aparato.

Las determinaciones tienen una desviación típica menor al 5% y en general es menos sensible que absorción y fluorescencia atómicas, pero en el caso de algunos elementos puede ser más sensible o complementaria al análisis por absorción y fluorescencia atómicas.

Puede haber interferencia si ocurre ionización en

la flama y por formación de compuestos que no se disocian fácilmente en ella.

iv. Absorción atómica

Utiliza también energía térmica para descomponer los compuestos de interés, provenientes de una disolución, en átomos. Los átomos libres y no ionizados de un elemento pueden absorber radiación de una frecuencia característica, que coincide con alguna de las frecuencias de emisión del elemento en particular.

La mayoría de las determinaciones de huellas son posibles por absorción atómica, más que por cualquier otro método. Su popularidad se debe a la sensibilidad para muchos elementos, a que no son necesarias las separaciones, a la rapidez y precisión (menor al 5%). La gran ventaja de absorción atómica sobre los otros métodos radica en la velocidad con que se obtienen resultados y el uso de tamaños de muestra de aproximadamente un décimo del requerido para otros análisis químicos, con lo que se reduce el peligro de contaminación.

Las principales interferencias provienen de ionización en la flama y la formación de compuestos no disociables en ésta, muchas veces ocasionados por la existencia de matrices complejas. Este problema se ha superado con el advenimiento de atomizadores sin flama, como el horno de grafito, en el que el límite de detección puede ser del orden de ppb; el uso de generadores de vapor para elementos volátiles como el cadmio, el mercurio y el plomo, y la combinación con técnicas de extracción en disolventes orgánicos mediante la forma -

ción de quelatos, lo que aumenta la sensibilidad en la flama y aísla el elemento de interés de otras sustancias que pueden afectar su determinación.

Otros errores en la determinación se originan por la existencia de elementos fácilmente ionizables (efecto de matriz); las diferencias físicas (por ejemplo en la viscosidad) entre la muestra y los patrones pueden provocar diferencias en la nebulización, así como por un alto contenido de sales que puede ocasionar dispersión de la radiación y producir absorción, independientemente del elemento a determinar.

Es necesario considerar las interferencias. Si no se eliminan antes del análisis, es esencial tomarlas en cuenta por adición de un supresor o haciendo los patrones de una composición semejante a la muestra; el ideal es que pueda determinarse el efecto de cada componente en el sistema. Las diferencias entre la disolución y los patrones dan como resultado velocidades variables de flujo a través del atomizador que pueden alterar las características de absorción de los materiales en la flama. La influencia de las interferencias puede minimizarse si se emplean técnicas como la de estándares internos o la de adiciones patrón.

v. Fluorescencia atómica

Incluye principios de emisión y absorción atómicas. La muestra se atomiza en la flama para producir átomos en estado basal, como en absorción atómica; sin embargo en vez de medir la absorción de un haz luminoso a través de la flama, se usa la radiación de la fuente de luz para excitar los átomos y provocar que fluorezcan.

La sensibilidad también puede incrementarse usando horno de grafito u otro atomizador sin flama. En algunos casos la fluorescencia es más sensible que la absorción atómica, por ejemplo en el caso de plata, oro, bismuto, cadmio, cerio, cobalto, germanio, mercurio, manganeso, talio y cinc; comparable a absorción atómica en arsénico, hierro, níquel, plomo y antimonio y del mismo orden que emisión y absorción atómicas para cobre y niobio.

3. descripción del área de estudio

La Laguna Chautengo es una laguna costera tropical ubicada en el estado de Guerrero, México y localizada entre las coordenadas $16^{\circ}36'$, $16^{\circ}40'$ de latitud norte y $99^{\circ}02'$, $99^{\circ}09'$ de longitud oeste.

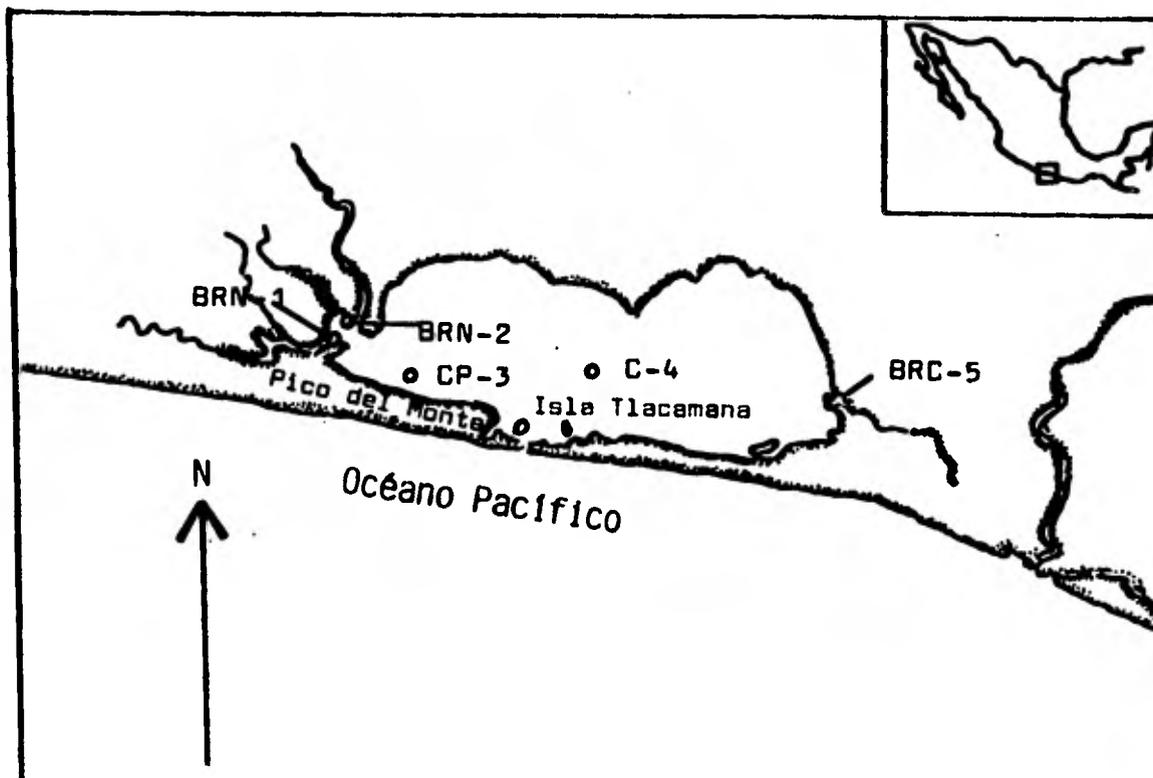


Fig. 1. Laguna Chautengo, Gro., Méx. Se señalan los principales rasgos fisiográficos. Las abreviaturas corresponden a: BRN-1 = Boca del Río Nexpa-1 (cerca de la barra); BRN-2 = Boca del Río Nexpa-2 localizado en la boca del río que aporta más agua; CP-3 = canal principal; C-4 = centro de la laguna y BRC-5 = Boca del Río Copala.

Tiene un área de 36 km² y está emplazada en una llanura aluvial comprendida entre el Océano Pacífico y las estribaciones de la Sierra Madre del Sur; se orienta de oeste a este, la profundidad media oscila entre 1.0 y 1.8 m, aunque alcanza hasta 6.5 m en el canal principal (41).

Está situada entre el Río Copala y el Río Nexpa, que tienen un aporte temporal; al sur tiene una entrada directa al mar, que se cierra al final de la época de lluvias (marzo a julio).

Es una laguna hiposalina, que puede evolucionar a hipersalina en la temporada de sequía, cuando domina la evaporación y se eleva la salinidad, que está determinada por el aporte de los ríos (49, 50).

De acuerdo con Lankford (40) es una laguna de tipo "barried inner shelf" (plataforma interna con barra), cuyas características se resumen a continuación: Los ejes de orientación son paralelos a la línea de costa; la batimetría es poco profunda, excepto para los canales erosionados. Las modificaciones en la forma y la profundidad se deben principalmente a los procesos en la zona litoral, incluyendo vientos y huracanes, sedimentación terrígena bien localizada, oleaje de tormentas, acción de mareas y corrientes locales. La energía es relativamente baja, excepto en los canales y durante las tormentas; la salinidad es variable y depende de la zona climática.

Las condiciones ambientales, que varían ampliamente

te en la laguna, se originan por el contacto con el mar y la influencia de los ríos Nexpa y Copala (48).

De acuerdo con Mandelli y Vázquez-Botello (46), el ciclo hidrológico de esta laguna presenta cuatro fases bien definidas:

- 1a. Cierre de la barra y reducción del volumen del vaso lagunar, predominando los fenómenos de evaporación (evaporación media anual 1900-2200 mm).
- 2a. Considerable aumento del volumen del vaso lagunar, descenso de la salinidad, con formación de una cabeza hidrostática (precipitación anual promedio 1200 mm).
- 3a. Apertura de la barra, drenaje del vaso lagunar y descarga de los ríos a través del mismo, variando considerablemente dicha descarga (por ejemplo el Río Nexpa en 1970 tuvo un gasto de 119 millones de m^3 y en 1974 de 1045 millones de m^3).
- 4a. Intercambio de las aguas del vaso lagunar con la zona litoral y gradual aumento de la salinidad.

El área lagunar presenta dos zonas ligeramente definidas de poca profundidad, la oriental está afectada por la descarga difusa de las aguas del Río Copala a través de un delta interior; la zona occidental es menos profunda y aparece como parte de una llanura de inundación afectada por el continuo flujo de las aguas del Río Nexpa. Este último provoca la formación de un canal ligeramente más profundo paralelo a la costa suroeste de la laguna, que se une con el canal principal en las inmediaciones de Pico del Monte. El

canal de comunicación con la zona litoral es tortuoso y se desarrolla hacia el noroeste, dirigiéndose también hacia el sureste de la Isla Tlacamana. Este canal de mareas presenta zonas relativamente profundas cerca de la barra arenosa (46).

4. materiales y métodos

4.1. Muestreo

Las muestras de sedimento se colectaron en marzo de 1981 en los puntos señalados en la figura 1.

Los núcleos empleados en este estudio se obtuvieron mediante un nucleador ("phleger") provisto de tubos de PVC previamente lavados con HNO_3 al 10%.

Inmediatamente después del muestreo los núcleos se conservaron en hielo seco para evitar cambios en su composición.

Una vez en el laboratorio se mantuvieron en congelador a -4°C . El corte de los núcleos se decidió en base a los rasgos mostrados en radiografías obtenidas en las siguientes condiciones: 20 mA y 40 Kv (80).

Los núcleos ya descongelados, se cortaron a diferentes intervalos, según se muestra en las tablas; las muestras se conservaron a -4°C en bolsas de polietileno.

4.2. Determinación de humedad

Aproximadamente 20 g de sedimento descongelado se colocaron en vasos previamente tarados y se sometieron a 110°C durante 8 horas; la diferencia de pesos (al 0.0001 g) permite calcular el porcentaje de humedad.

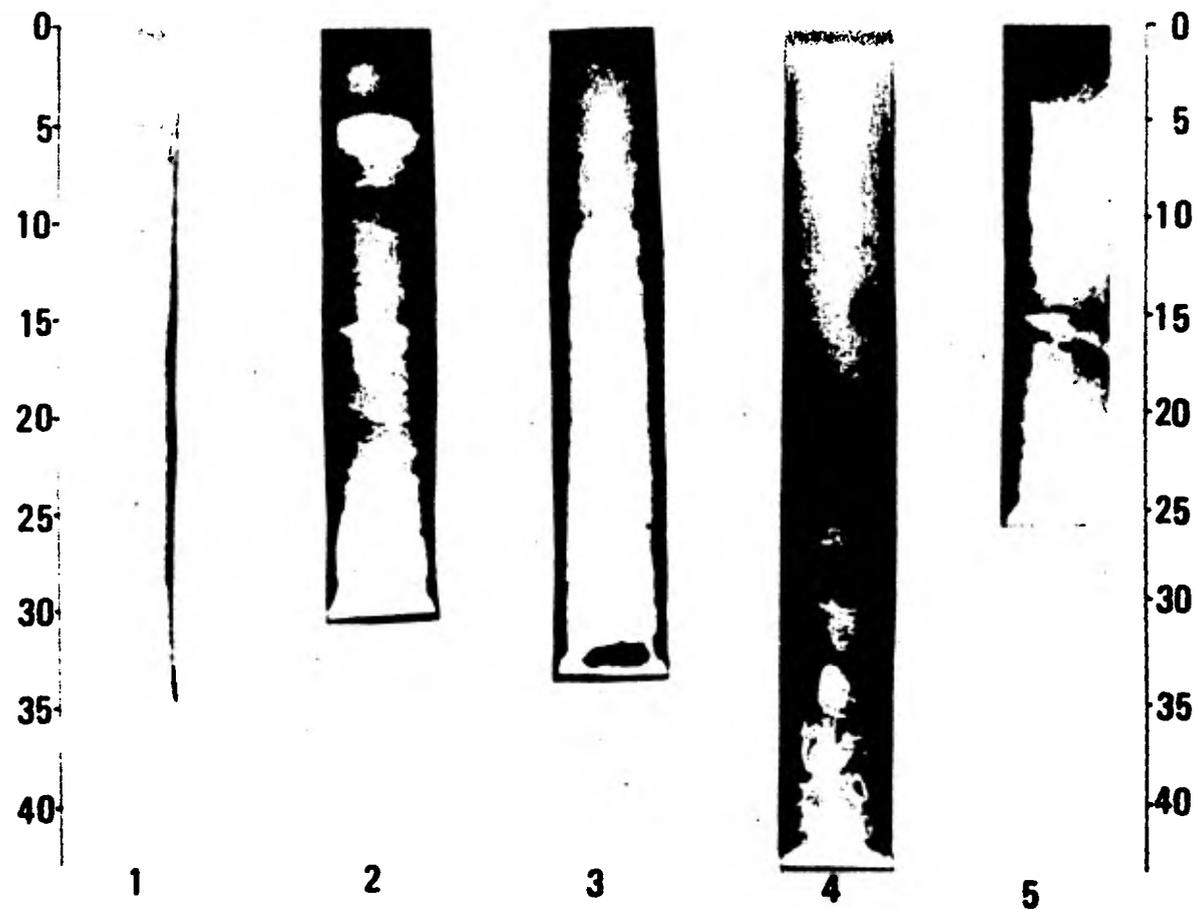


Fig. 2. Radiografías de rayos "X" (impresiones positivas) para los sedimentos de los cinco núcleos analizados. Los números corresponden a: 1 = boca del Río Nexpa-1 (BRN-1); 2 = boca del Río Nexpa-2 (BRN-2); 3 = canal principal (CP-3); 4 = centro de la laguna (C-4) y 5 = boca del Río Copala (BRC-5).

4.3. Determinación de materia orgánica

4.3.1. Por pérdidas por ignición a 550°C (11)

El material molido y seco se sometió a calcinación a 550°C durante una hora; el registro de los pesos anterior y posterior a la operación permite calcular el porcentaje de material volatilizado.

4.3.2. Como materia fácilmente oxidable (23, 34, 44)

Alrededor de 0.5 g de material molido y seco se sometió a oxidación por $K_2Cr_2O_7$ en H_2SO_4 , utilizando para la reacción el calor de dilución del H_2SO_4 . El exceso de $K_2Cr_2O_7$ se valoró con $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$ usando difenilamina como indicador y en presencia de Ag_2SO_4 , H_3PO_4 y NaF (desviación típica menor a 0.05% (44)).

4.3.3. Como CO_2 , método volumétrico

Para esta determinación se utilizó un horno de tubo Ströhlein, que comúnmente se emplea para analizar carbono en sceros (figura 3). La muestra, molido y seca, se coloca en una navicilla de cerámica (previamente calcinada) que se sitúa en el horno a 550°C, se somete a calentamiento en presencia de una corriente de O_2 seco y puro. Tanto el CO_2 producido como el O_2 residual pasan a una bureta gasométrica y de allí a un vaso absorbedor que contiene una solución de KOH al 30%, donde se atrapa el CO_2 ; el exceso de O_2 se regresa a la bureta, donde se determina el volumen de CO_2 producido. La reproducibilidad del análisis es $\pm 0.06\%$ C (70, 79).

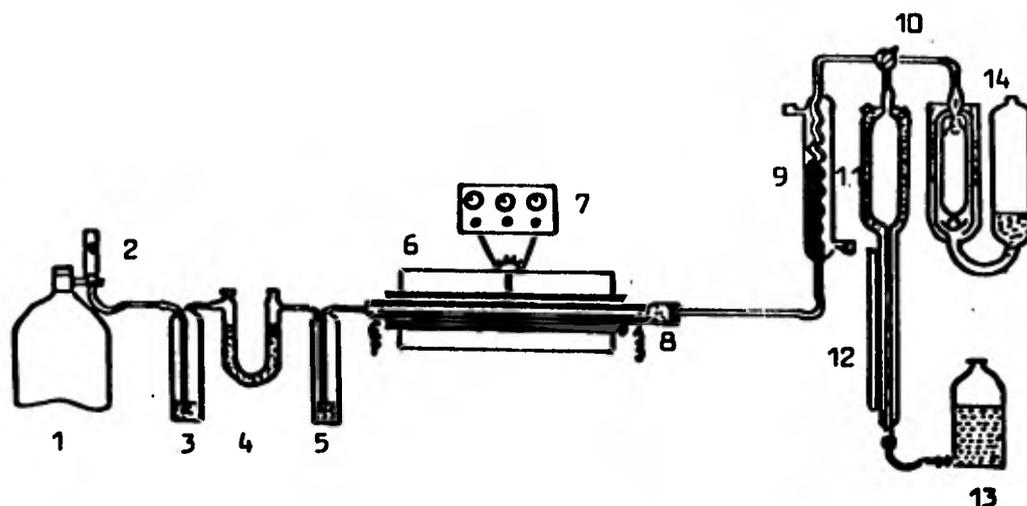


Fig. 3. Aparatos usados en la determinación volumétrica del carbono. 1: tanque de oxígeno; 2: rotámetro y válvula reductora; 3: frasco lavador (KOH); 4: tubo en U (ascarita o sílice); 5: frasco lavador (H_2SO_4); 6: horno de combustión; 7: tablero de control; 8: separador de azufre; 9: refrigerante; 10: válvula múltiple; 11: bureta; 12: escala; 13: frasco nivelador y 14: absorbedor de CO_2 .

4.4. Determinación de carbonatos (modificada de (11)).

La muestra, una vez calcinada, se somete al mismo procedimiento anterior, pero usando una temperatura de $900-1000^{\circ}C$ y se expresa como % $CaCO_3$.

4.5. Granulometría

Se preparó una suspensión aproximadamente al 15% de la muestra de sedimento descongelado, utilizándose como agente dispersante pirofosfato de sodio $10^{-4}M$ y la mezcla se colocó en un baño sónico durante 10-15 mi-

nutos para asegurar la disgregación completa de las partículas (31).

Después de dispersar la muestra, se pasó por un tamiz de abertura de malla de 62 μm , usando agua deionizada para dispersar bien los gránulos; a la fracción retenida se le denominó arenas, cuyo porcentaje se determinó secando a 80-85°C durante 8 horas.

Una vez sedimentados los limos ($2 < \phi < 62 \mu\text{m}$) en un período de 8 horas 10 minutos de una altura de 11 cm. a partir de una suspensión de agua deionizada (Ley de Stokes), se extrajeron las arcillas (fracción $< 2 \mu\text{m}$) en suspensión mediante un tubo en forma de "U" doble. Esta operación se repitió varias veces hasta que la suspensión final no resultara demasiado turbia.

La fracción limosa se secó a 80-85°C durante 30-40 horas para establecer su porcentaje.

Ya colectada la fracción arcillosa, se le evaporó agua para llevar a un volumen apropiado, se colocó en el baño sónico durante 15 minutos para tener una suspensión uniforme y se llevó a un volumen conocido, del que se tomaron tres alícuotas iguales y se secaron a 80-85°C para determinar el peso total de arcillas.

4.6. Análisis de metales pesados

Todo el material empleado en esta determinación se lavó de la manera ordinaria, se dejó en remojo en HNO_3 al 10%, luego en HNO_3 6M (un mínimo de tres días en cada uno). Finalmente se enjuagó con abundante

agua bidestilada y deionizada, dejándose secar al aire y conservándolo en bolsas de polietileno.

La digestión del sedimento se realizó en vasos de precipitados de teflón; una cantidad de muestra conocida (alrededor de 1.5 g) y calcinada a 550°C se sometió al ataque para poner los metales en disolución, empleando tratamientos sucesivos con HNO_3 , HClO_4 , HF y HCl (grado reactivo) y calor (7). Finalmente se pusieron en disolución con HCl 3M y se aforaron a 50 ml, almacenándose en recipientes de plástico; posteriormente se les determinó su absorbancia relativa, mediante un espectrofotómetro de absorción atómica Varian Techtron modelo 1200.

Se analizaron los siguientes metales: Cd 20%, Co 10%, Cr 6%, Cu 5%, Fe 7%, Mn 5%, Ni 5%, Pb 10% y Zn 8%, bajo las condiciones instrumentales que aparecen en la tabla 1. Las precisiones indicadas son las dadas para el análisis según Bruland et al. (7).

Las disoluciones madre de 1000 ppm de cada uno de los metales analizados se prepararon de acuerdo con Loring y Rantala (44). Los patrones de trabajo se prepararon en dos series: la primera contenía Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb y Zn y la otra Al, Fe y Mn.

Junto con las muestras se procesó un blanco de reactivos por cada cinco muestras, siguiendo el mismo procedimiento.

Las diluciones necesarias se hicieron con agua bidestilada y desmineralizada, empleando pipetas auto -

máticas y recipientes de plástico lavados como se indicó anteriormente.

El agua utilizada para las diluciones fue analizada con anterioridad, mediante resinas Chelex-100 y espectrofotometría de absorción atómica, dando los siguientes valores: Cd 0.31 ppb; Cu 0.20 ppb; Fe 0.48 ppb; Mn 0.05 ppb; Ni 0.16 ppb; Pb 0.14 ppb; Co, Cr y Zn, no detectable (58).

4.6.1. Algunas observaciones en el análisis de metales pesados

1. Digestión ácida

Como se indicó anteriormente, se emplearon diversos ácidos concentrados para digerir los sedimentos calcinados, en el caso de las muestras más resistentes el tratamiento con HNO_3 -HF se repitió varias veces, sin lograr en la mayoría de las muestras disolverlas totalmente. En la tabla 6 aparece una lista de los porcentajes de estos residuos. Con la finalidad de averiguar la eficiencia de las extracciones, se analizaron varias muestras por fluorescencia de rayos "X" bajo las siguientes condiciones: se corrió de 8° a 114° , a una velocidad de $2^\circ/\text{min}$ usando radiación primaria de cromo, 50 Kv-20 mA; encontrándose cantidades apreciables de aluminio y huellas de circonio, hierro, estroncio, rubidio, titanio, bario, calcio, cinc, cobre, manganeso y níquel. Simultáneamente se corrieron también por difracción de rayos "X" empleando radiación de Cu K- α , en un intervalo de cps de 2×10^3 , tiempo constante = 1, 30 Kv-20 mA a una velocidad de $2^\circ/\text{min}$ y desde 3° a 60° (43); de lo cual

no se pudo encontrar un patrón que caracterice los picos más intensos. De acuerdo con (39) y los picos de mayor intensidad, se encontró cierta concordancia con el aluminato de estroncio $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ como uno de los posibles materiales (véase el difractograma de la figura 5).

ii. Análisis por absorción atómica

a) Análisis de plomo

En este análisis, los resultados no se incluyen debido a que las lecturas cayeron en el límite de detección y algunas en donde el coeficiente de variación es del mismo orden que la concentración. Las concentraciones más altas que se encontraron fueron del orden de 28 ppm, con un error del 7%.

b) Análisis de manganeso

El manganeso se leyó utilizando la serie Al-Fe-Mn y Fe-Mn, encontrándose al calcular las concentraciones diferentes resultados (tabla 7), siendo esta diferencia mayor a mayor concentración de manganeso. Así, para concentraciones del orden de 1200 ppm se obtienen resultados menores en un 30% si se calculan con los patrones Fe-Mn y para concentraciones de alrededor de 300 ppm las concentraciones son hasta un 13% inferiores si se utiliza la serie Fe-Mn.

c) Errores

En todos los casos se calcularon los coeficientes de correlación r^2 (según (33)) y definidos como

$$r^2 = \frac{\left[\sum xy - \frac{\sum x \sum y}{n} \right]^2}{\left[\sum x^2 - \frac{(\sum x)^2}{n} \right] \left[\sum y^2 - \frac{(\sum y)^2}{n} \right]}$$

y se encontraron valores mayores a 0.97 para la relación $A = f(\text{conc})$.

Se estimaron de manera independiente el error instrumental y el error por ajuste. El primero se refiere a la fluctuación o inestabilidad de la línea de base (cero de absorbancia relativa) y el otro a la forma de unir o ajustar los puntos en la gráfica de absorbancia y concentración.

El error instrumental se estimó considerando la fluctuación en la línea de base y se convirtió a concentración, encontrándose un valor $\pm \Delta C$, enseguida esto se convirtió a porcentaje del valor promedio (tabla 1)

$$\Delta C = |C_1 - C_2|$$

$$\bar{C} = \frac{C_1 + C_2}{2}$$

$$\% \text{ error} = \frac{\Delta C/2}{\bar{C}} \times 100$$

donde C_1 = concentración del elemento en la muestra (límite inferior)

C_2 = concentración del elemento en la muestra (límite superior)

\bar{C} = concentración nominal

El error por ajuste se estimó a partir de la diferencia de las concentraciones calculadas, utilizando los cinco puntos y los tres de menor concentración. Dicha diferencia se convirtió a porcentaje del valor nominal de la concentración (valor promedio).

$$\Delta C' = |C'_1 - C'_2|$$

$$\bar{C}' = \frac{C'_1 + C'_2}{2}$$

$$\% \text{ error por ajuste} = \frac{\Delta C' / 2}{\bar{C}'} \times 100$$

donde C'_1 = concentración del elemento en la muestra
usando cinco puntos

C'_2 = concentración del elemento en la muestra
usando tres puntos

\bar{C}' = concentración nominal

Tabla 1. Condiciones instrumentales de operación (*).

elemento	(nm)	corriente (mA)	abertura (nm)	sensibilidad (ug/ml)	lím. de detec. (ug/ml)	error 1 (%)	error 2 (%)
Cd	228.8	3	0.5	0.011	0.0006		14.4
Co	240.7	5	0.2	0.066	0.007		5.1
Cr	357.9	7	0.2	0.055	0.005	22.9	10.9
Cu	324.7	3	0.5	0.04	0.003		8.5
Fe	248.3	5	0.2	0.062	0.005	2.0	0.5
Mn	279.5	5	0.2	0.024	0.003		
Ni	232.0	5	1.0	0.066	0.008		
Pb	217.0	12	1.0	0.11	0.02	500.0	11.2
Zn	213.9	5	0.2	0.009	0.002	3.9	3.6

error 1 = error instrumental

error 2 = error por ajuste

* Tomada parcialmente de (1)

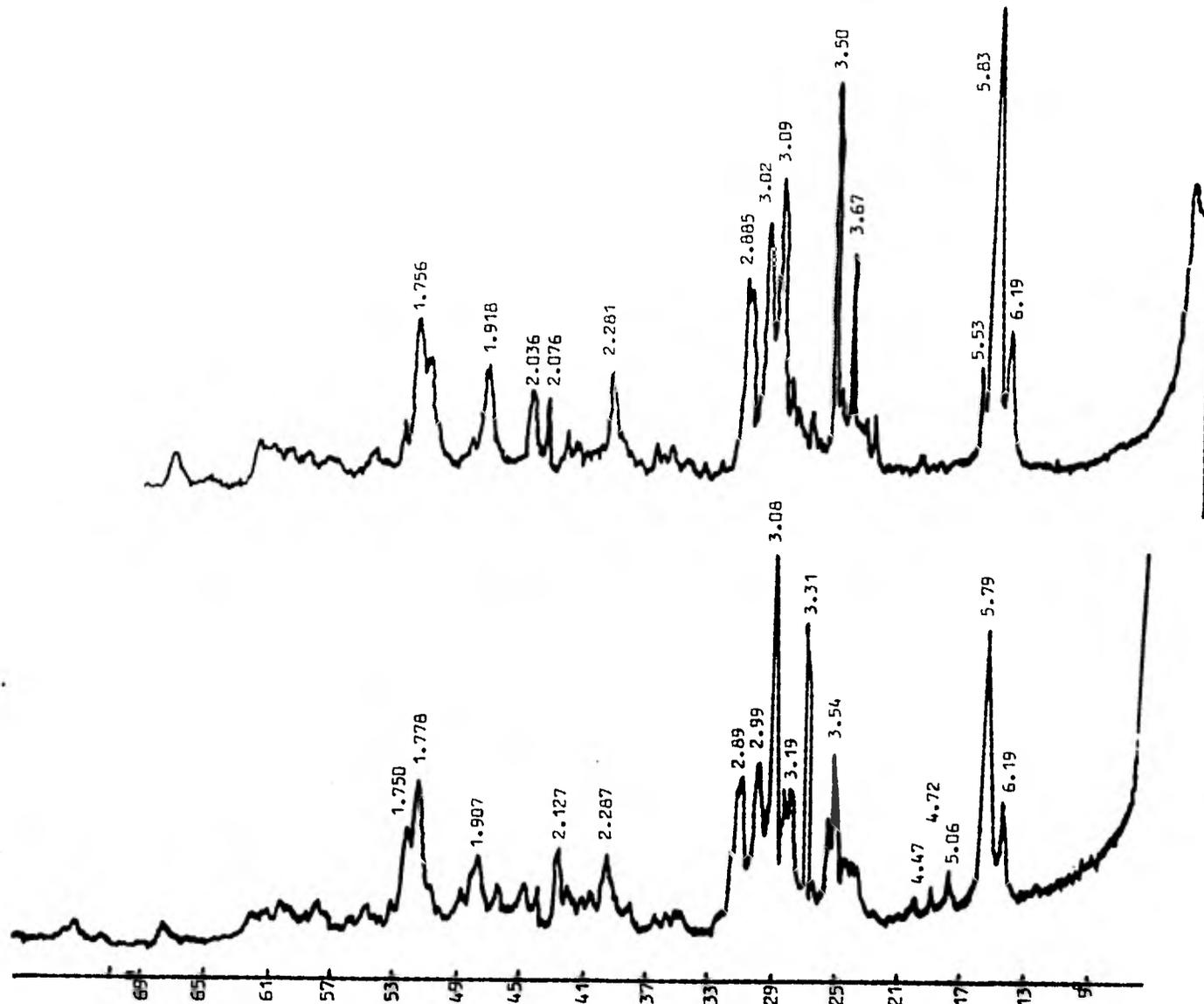


Fig. 4. Patrones para el análisis por difracción de rayos "X" para los residuos después de la digestión ácida.

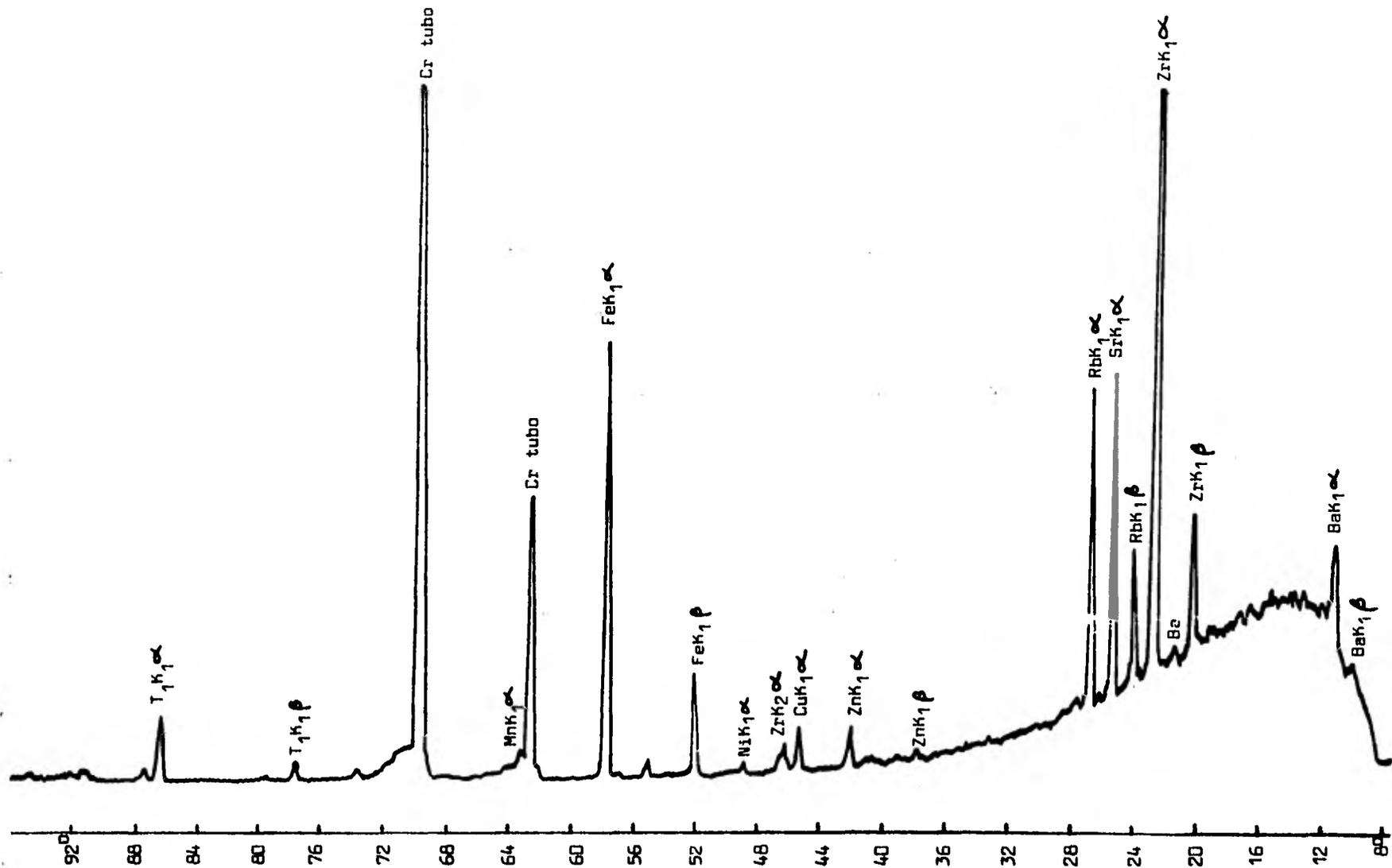


Fig. 5. Difractograma para los residuos después de la digestión ácida. (análisis por fluorescencia de rayos "x")

5. resultados y discusión

Los resultados de humedad y materia orgánica aparecen en la tabla 2, y en las figuras de la 6 a la 10 para cada uno de los cinco núcleos que se analizaron.

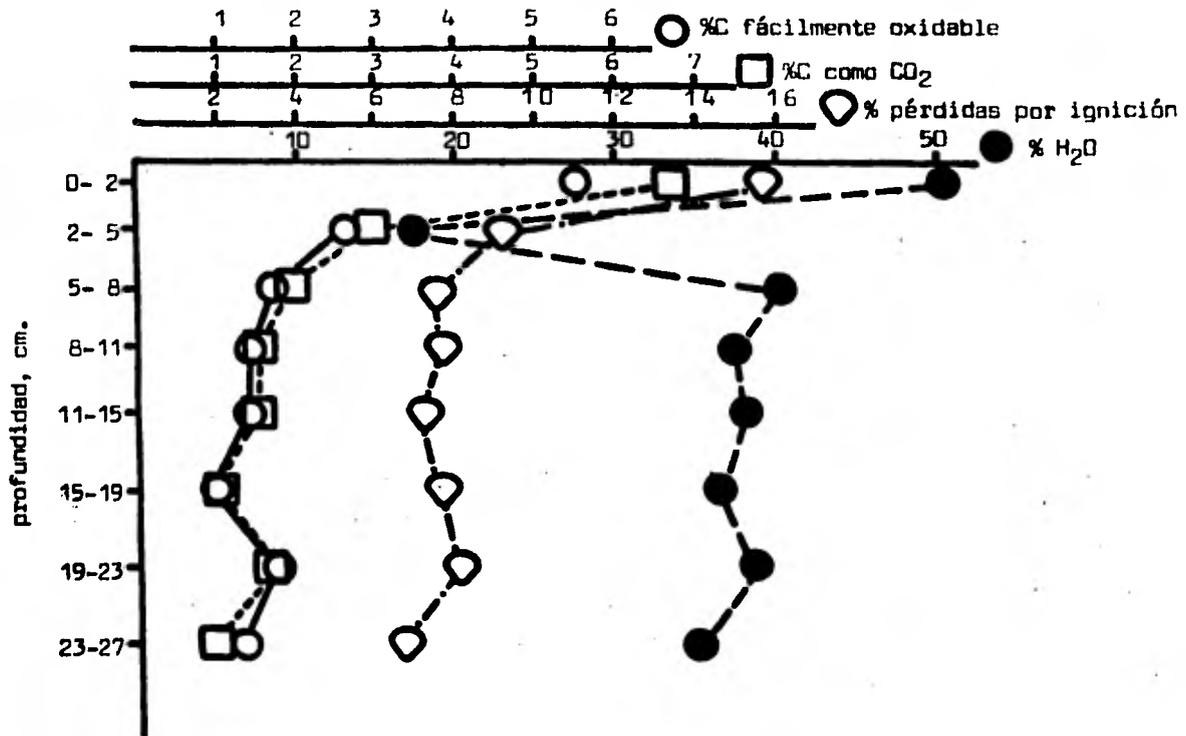


Fig. 6. Perfil de por ciento de agua y porcentaje de materia orgánica como: a) pérdidas por ignición; b) % C fácilmente oxidable; c) % C como CO₂ para el núcleo BRN-1.

A medida que aumenta la profundidad en los núcleos BRN-1, BRN-2 y CP-3, de las figuras 6, 7 y 8 se puede ob-

servar que el porcentaje de humedad disminuye hacia el fondo, haciéndose más evidente esta disminución en el núcleo del canal principal (CP-3), mientras que en el núcleo del centro de la laguna (C-4), a pesar de tener los porcentajes más altos, éstos permanecen relativamente constantes con la profundidad. El núcleo de la boca del Río Copala (BRC-5) muestra un perfil muy parecido al de la boca del Río Nexpa-1 (BRN-1).

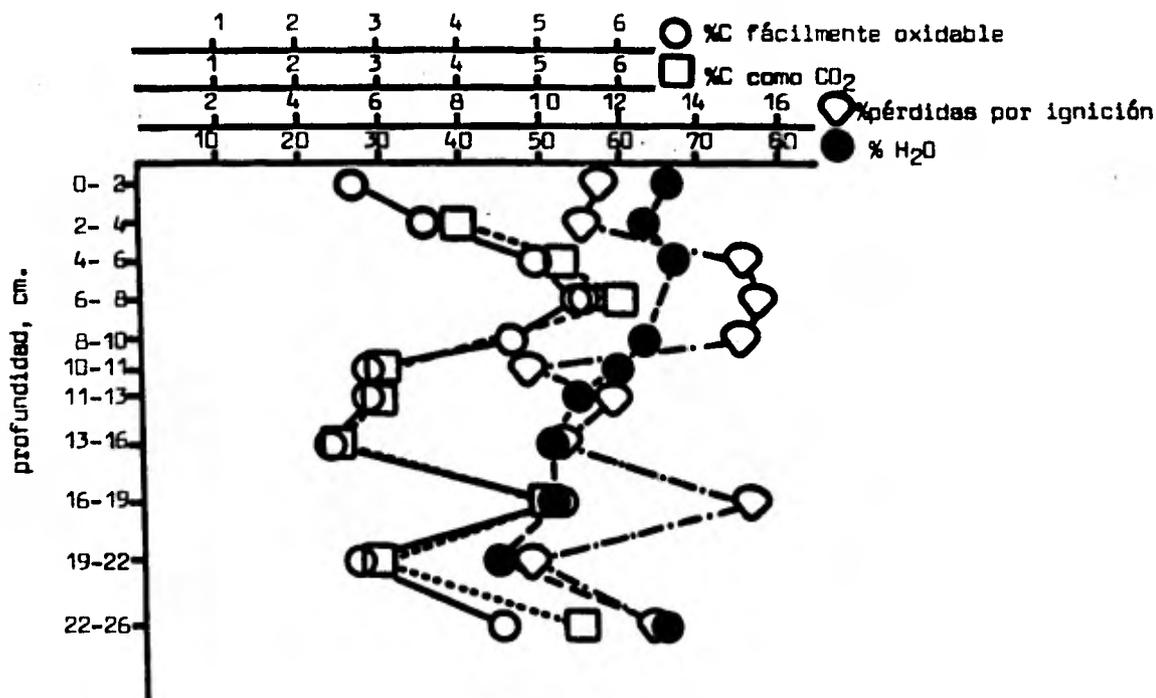


Fig. 7. Perfil del contenido de agua y porcentaje de materia orgánica como: a) pérdidas por ignición; b) % C fácilmente oxidable y c) % C como CO₂ para el núcleo BRN-2.

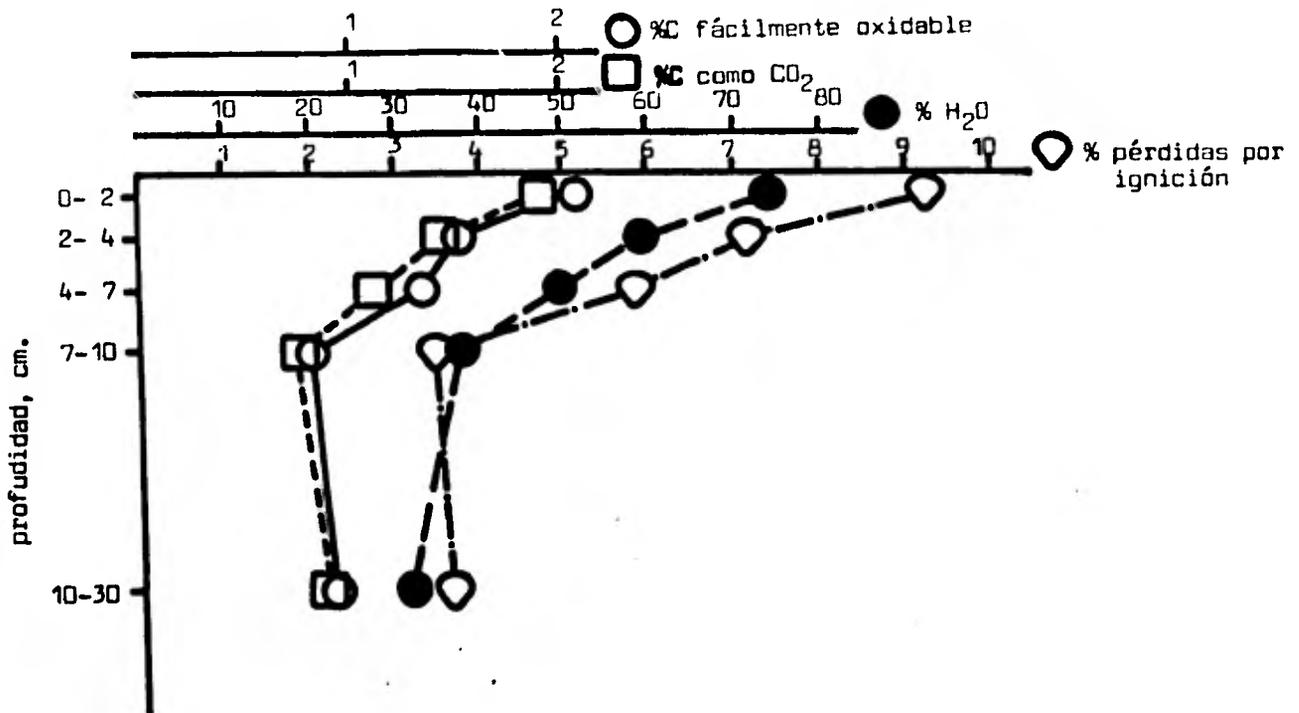


Fig. 8. Perfil del contenido de agua y porcentaje de materia orgánica como: a) pérdidas por ignición; b) %C fácilmente oxidable y c) %C como CO₂ para el núcleo CP-3.

Las gráficas de materia orgánica contra profundidad en los sedimentos de los cinco núcleos concuerdan en sus porcentajes de materia orgánica (% de pérdidas por ignición y %C fácilmente oxidable) y por ciento de agua.

Los núcleos BRN-1 y CP-3 presentan un decrecimiento exponencial de la materia orgánica con la profundidad, mientras que los sedimentos del centro de la laguna se mantienen relativamente constantes y por su parte los otros dos núcleos, BRN-2 y BRC-5 no muestran un patrón definido con la profundidad (véanse figuras 7 y 10). Si consideramos que la descomposición del mate-

Tabla 2. Resultados de las determinaciones de humedad y materia orgánica como: i) pérdidas por ignición (P. I.)
 ii) %C fácilmente oxidable (F. O.) iii) %C como CO₂.

muestra	% H ₂ O	% P. I.	%C (F. O.)	%C (CO ₂)	
BRN-1	0- 2 cm	50.5	15.7 ± 0.52	5.50 ± 0.20	6.74
	2- 5	17.4	9.2	2.55	2.94
	5- 8	39.1	7.5	1.67	1.89
	8-11	37.3	7.7	1.42	1.50
	11-15	38.0	7.1	1.38	1.41
	15-19	36.4	7.6	0.92	0.93
	19-23	38.5	8.0	1.70	1.66
	23-27	35.1	6.6	1.24	0.92
BRN-2	0- 2 cm	66.4	11.5 ± 0.63	2.66 ± 0.11	
	2- 4	63.6	11.0	3.58	4.03
	4- 6	67.2	15.1	4.93	5.25
	6- 8	55.2	15.5	5.48	6.00
	8-10	63.1	15.1	4.65	
	10-11	60.0	9.7	2.82	3.01
	11-13	54.5	11.8	2.88	2.92
	13-16	51.4	10.5	2.32	2.34
	16-19	53.5	15.2	5.22	5.12
	19-22	44.3	9.6	2.67	2.91
	22-26	65.3	13.0	4.48	5.47
CP-3	0- 2 cm	74.0	9.3 ± 0.50	2.07 ± 0.15	1.90
	2- 4	59.2	7.2	1.50	1.43
	4- 7	49.6	5.9	1.32	1.09
	7-10	37.7	3.5	0.80	0.74
	10-30	31.8	3.6	0.90	0.87
C-4	0-10 cm	84.2	13.4 ± 1.11	3.37 ± 0.08	1.90
	10-14	67.4	12.4	3.20	2.69
	14-18	68.6	12.8	3.50	3.21
	18-22	75.3	13.5	3.94	3.25
	22-26	73.6	11.9	3.79	4.02
	26-30	73.5	12.6	3.61	3.31
	30-34	68.9	11.2	3.53	3.07
	34-38	78.3	12.7	3.34	2.76
	38-43	66.8	12.0	3.31	3.04
BRC-5	0- 2 cm	72.4	12.8 ± 0.46	3.50 ± 0.10	
	2- 4	70.7	11.2	3.20	3.26
	4- 8	42.2	9.2	2.44	2.58
	8-12	40.0	10.3	2.88	2.91
	12-16	54.6	16.7	6.02	6.59
	16-20	38.4	14.7	4.87	5.27
	20-25	35.9	8.8	2.37	2.65

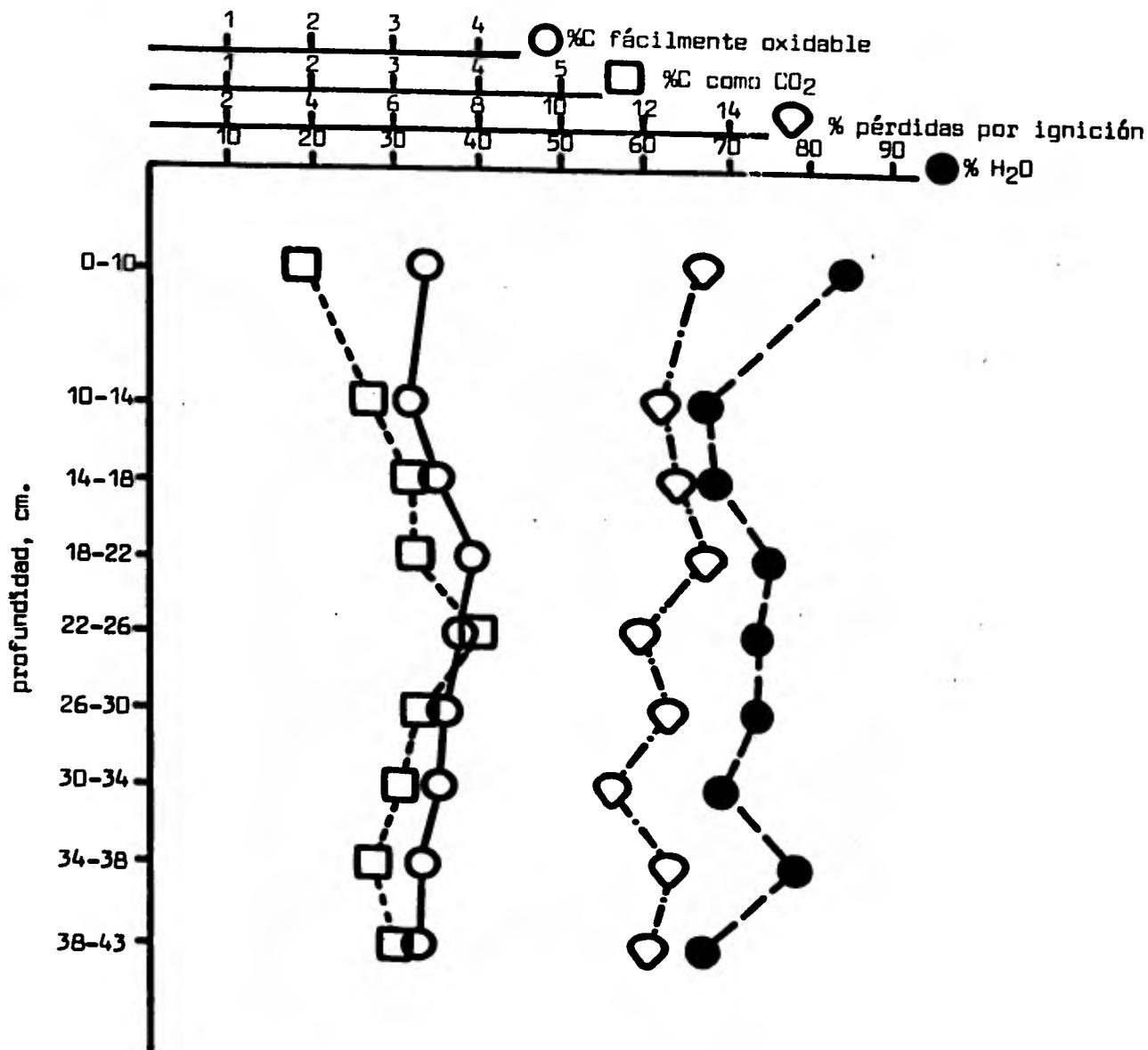


Fig. 9. Perfil del contenido de agua y porcentaje de materia orgánica como: a) pérdidas por ignición; b) %C fácilmente oxidable y c) %C como CO₂ para el núcleo C-4.

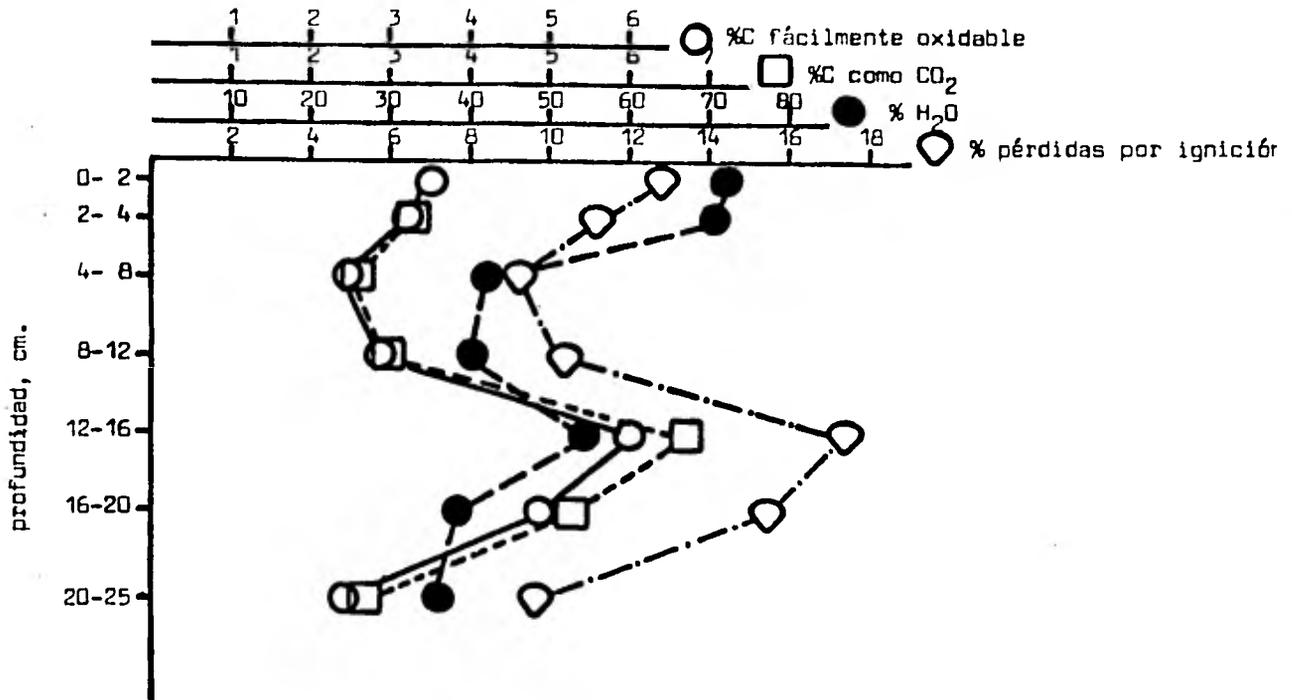


Fig. 10. Perfil del contenido de agua y porcentaje de materia orgánica como: a) pérdidas por ignición; b) %C fácilmente oxidable y c) %C como CO₂ para el núcleo BRC-5.

rial orgánico es constante en estos dos núcleos, las altas y bajas en los porcentajes solamente pueden ser explicadas por los cambios en el aporte de material orgánico desde las aguas sobreyacentes, lo cual podría justificarse por las variaciones en la productividad de la laguna.

Según Kemp (37), el decrecimiento hacia el fondo del contenido de materia orgánica puede deberse a: (i) una mayor entrada de materia orgánica en años recientes;

(ii) mineralización de la materia orgánica por los organismos que habitan en el fondo. La zona de los centímetros superiores es un área dinámica, donde puede llevarse a cabo intercambio de material entre el sedimento y las aguas sobreyacentes; los cambios en la materia orgánica son rápidos, debido a la actividad de los organismos y a las condiciones hidrodinámicas del agua circundante. Estas circunstancias explican los perfiles de materia orgánica. En los núcleos BRN-1 y CP-3, la descomposición a lo largo de la columna sedimentaria es relativamente constante, siendo el material depositado de una composición semejante. Esto no sucede en BRN-2 y BRC-5, donde aparentemente el aporte de material orgánico es variable, la productividad en estos puntos desempeña un papel importante.

Debido a que no existe un método satisfactorio para determinar materia orgánica, se probaron tres técnicas diferentes en cada una de las muestras analizadas. Las gráficas de las figuras 11, 12 y 13 se hicieron con el objeto de comparar dichas técnicas, de tal forma que la gráfica de %C fácilmente oxidable y %C como CO_2 dió el mejor coeficiente de correlación. Comparando estos resultados con los presentados por Niino et al. (54) y Gaudette et al. (23) se encontró buena concordancia, aunque en estos trabajos el método de titulación se comparó con el LECO, que esencialmente opera bajo el mismo principio que la técnica volumétrica empleada en este estudio.

Una explicación de los resultados de las figuras 11 y 12, en las que aparecen comparadas las pérdidas por ignición con las otras dos técnicas, puede ser el

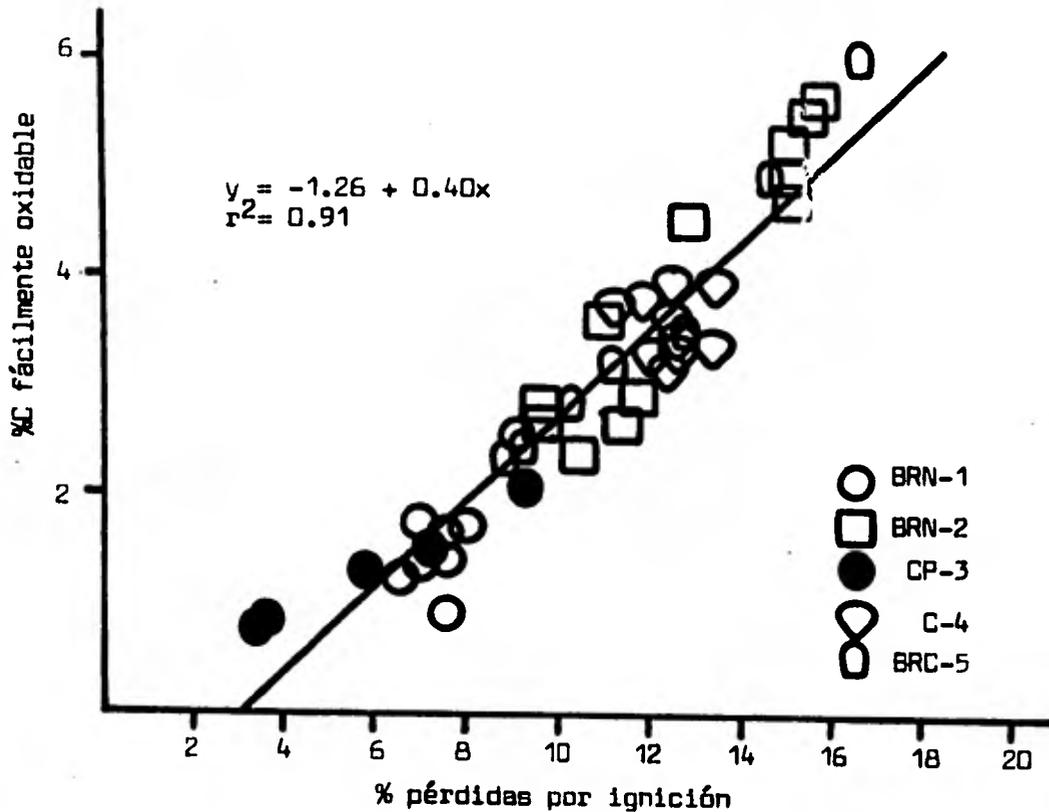


Fig. 11. Análisis de regresión para los resultados de la determinación de materia orgánica como: %C fácilmente oxidable y % de pérdidas por ignición.

hecho de que las arcillas al ser sometidas a altas temperaturas liberen agua, la cual se incluye en las pérdidas de peso por ignición; esta desviación como es de esperarse, deberá ser mayor a mayor porcentaje de arcillas con agua interestructural (por ejemplo montmorillonita y vermiculita). Aunque aquí no se hizo la mineralogía de los sedimentos, se puede apreciar que los puntos del núcleo del centro de la laguna son los que más se desvían en el ajuste, coincidiendo con los más

altos porcentajes de arcillas.

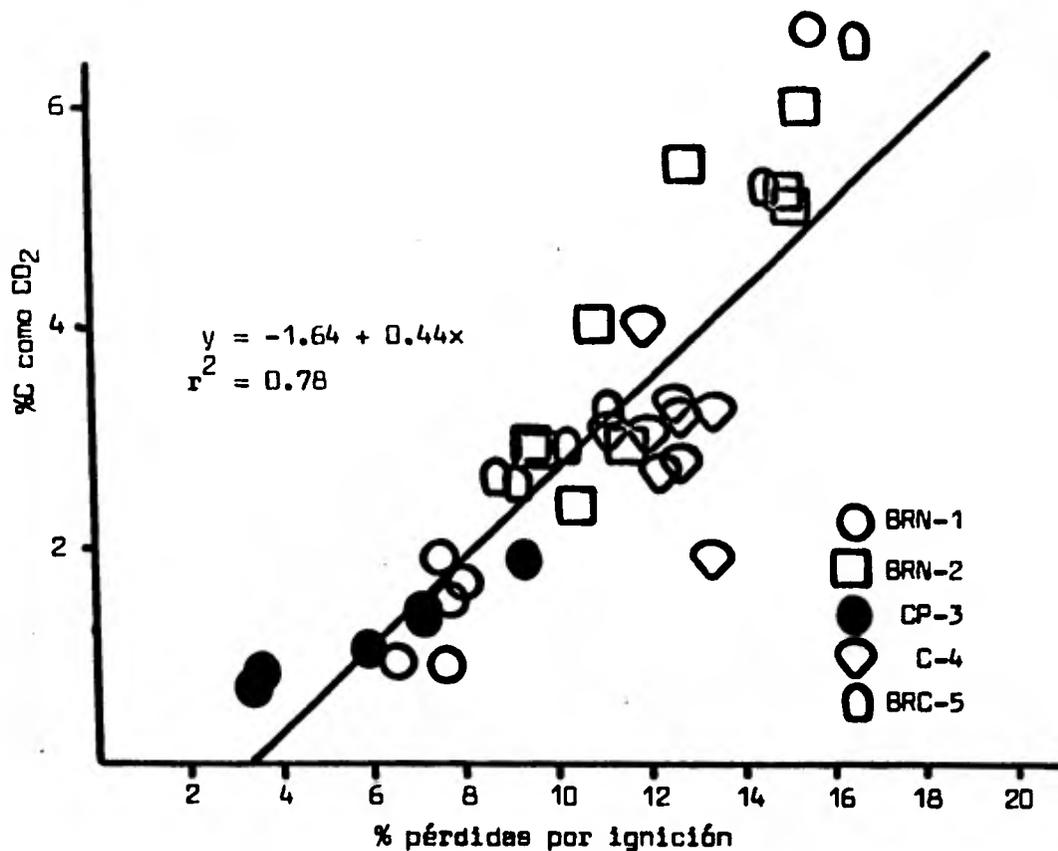


Fig. 12. Análisis de regresión para los resultados de la determinación de materia orgánica como: %C como CO₂ y % de pérdidas por ignición.

Si se comparan los resultados de %C como CO₂ y %C fácilmente oxidable, se puede observar lo siguiente:

- Excepto para los centímetros 19-27, en el núcleo BRN-1 el contenido de %C (CO₂) es mayor que el %C fácilmente oxidable.
- En el núcleo BRN-2, a excepción de los centímetros

16 a 19 también se observa que el %C como CO_2 es mayor que %C fácilmente oxidable.

- En CP-3 son ligeramente menores por la técnica volumétrica que como materia fácilmente oxidable.
- En C-4 son mayores por titulación que por el método volumétrico, excluyendo los centímetros 22 a 26.
- En el núcleo BRC-5 también resultan mayores los resultados como CO_2 que como materia fácilmente oxidable.

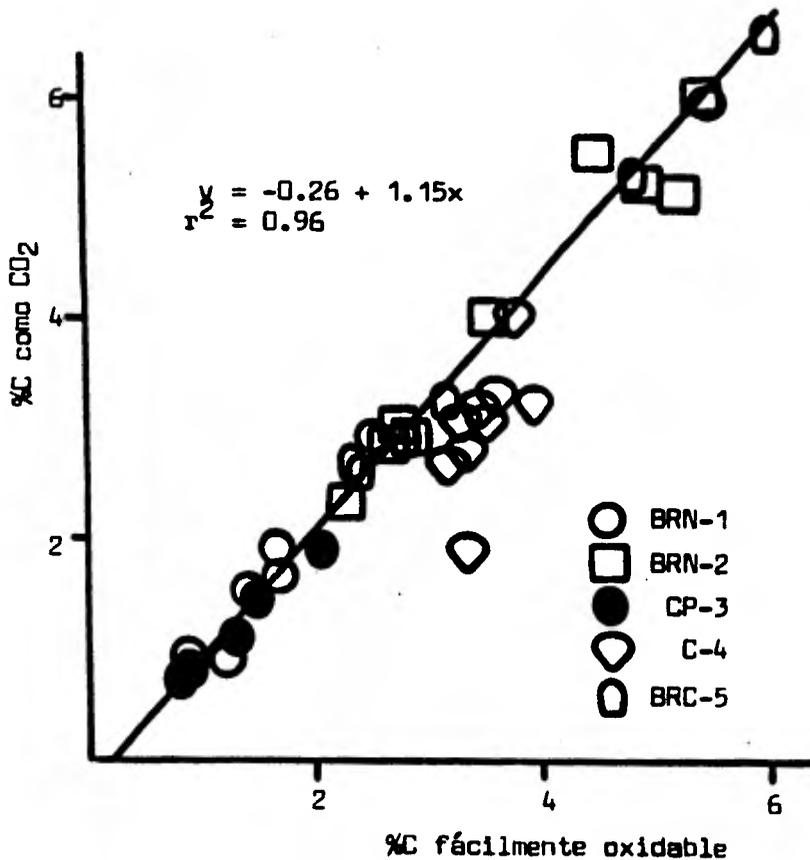


Fig. 13. Análisis de regresión para los resultados de la determinación de materia orgánica como: %C como CO_2 y %C fácilmente oxidable.

Tabla 3. Observaciones generales sobre los puntos muestreados.

núcleo	profundidad	observaciones	ambiente sedimentario (de acuerdo con Berner (6))
BRN-1	zonas de inundación; en esta época rara vez cubiertas por agua	gránulos	post-óxico
BRN-2		rojizos	post-óxico
CP-3	1.0 m		óxico
C-4	1.5 m	conchas; fuerte olor a H ₂ S	sulfídico
BRC-5	1.0 m	conchas	post-óxico

Tabla 4. Comparación de las técnicas de materia orgánica por análisis de regresión.

relación	núcleo	no. muestras	ordenada al origen	pendiente	r ²
%C (CO ₂) = f(% C F. O.)	BRN-1	8	-0.42	1.30	0.99
	BRN-2	9	-0.05	1.09	0.95
	CP-3	5	0.01	0.91	0.98
	C-4	9	-2.38	1.54	0.42
	BRC-5	6	-0.18	1.12	0.99
	todas	37	-0.29	1.10	0.92
%C F. O. = f(% P. I.)	BRN-1	8	-2.23	0.49	0.96
	BRN-2	11	-2.12	0.47	0.86
	CP-3	5	0.10	0.21	0.99
	C-4	9	2.88	0.05	0.02
	BRC-5	7	-1.82	0.45	0.97
	todas	40	-1.33	0.40	0.92
% P. I. = f(%C, CO ₂)	BRN-1	8	5.29	1.50	0.97
	BRN-2	9	6.02	1.55	0.77
	CP-3	5	-0.36	5.19	0.97
	C-4	9	14.11	-0.53	0.17
	BRC-5	6	4.46	1.90	0.98
	todas	37	5.22	1.80	0.77

De lo anterior se destaca el hecho de que aunque para la relación $\%C (CO_2) = f (\%C \text{ fácilmente oxidable})$ en el núcleo C-4 la pendiente es mayor a 1, el valor de la ordenada al origen es muy diferente de cero, -2.38; las concentraciones de materia orgánica son mayores por titulación que por combustión, lo que concuerda con Niino et al. (55) en el sentido de que la materia orgánica está en un estado más reducido y por ello se requiere de una mayor cantidad de $K_2Cr_2O_7$ para oxidarla.

Para los núcleos BRN-1, BRN-2 y BRC-5, el $\%C$ como CO_2 es mayor que el $\%C$ fácilmente oxidable, que podría explicarse considerando un estado de oxidación más alto (en la relación $\%C (CO_2) = a_0 + a_1\%C \text{ fácilmente oxidable}$, $a_1 > 1$). Ello se esperaría también en el núcleo del canal principal, donde el ambiente es óxico y la materia orgánica debería estar oxidada; los resultados de $\%C$ fácilmente oxidable deberían ser inferiores a los de $\%C (CO_2)$, sin embargo se tiene que $\%C (CO_2) = 0.01 + 0.91 \%C \text{ fácilmente oxidable}$, con un coeficiente de correlación $r^2 = 0.98$, indicio de una relación lineal entre las variables, por lo que el uso del valor de la pendiente como un criterio para evaluar las condiciones redox no parece ser muy válido (véase tabla 4).

Los resultados de la granulometría (separación en fracciones arenosa, limosa y arcillosa) se muestran en la tabla 5 y las figuras de la 14 a la 19.

La gráfica de la figura 14 se construyó con el objeto de caracterizar los sedimentos, tomando en cuenta

los porcentajes de las fracciones arenosa, limosa y arcillosa. De estos resultados, el núcleo del centro de la laguna y el de la boca del Río Nexpa-1 muestran un patrón similar en los diferentes estratos, siendo predominantemente arcillo-limosos los del C-4 y limo-arcillosos los del BRN-1. El resto de los núcleos, como

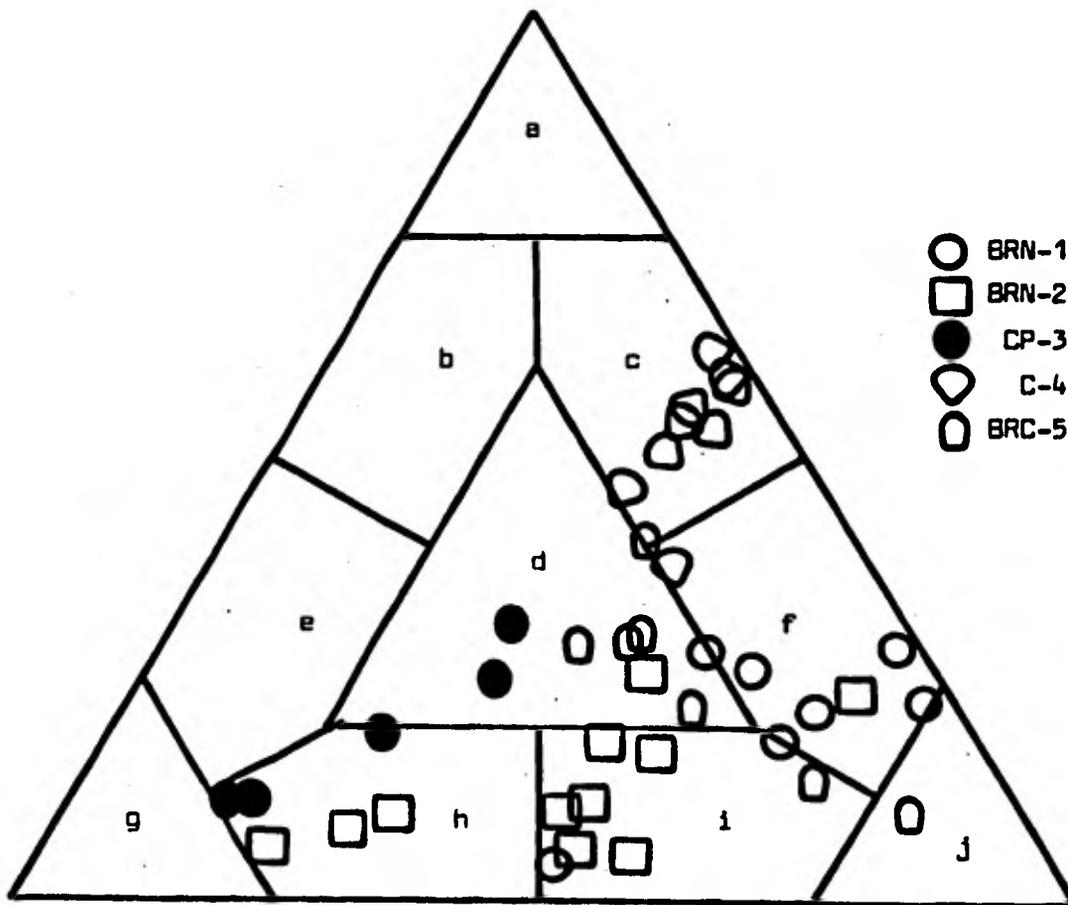


Fig. 14. Esquema de clasificación para la textura de los sedimentos de acuerdo a los porcentajes de arcillas, limos y arenas (15). Las letras corresponden a: a = arcillas; b = arena arcillosa; c = arcilla limosa; d = arena-limo-arcilla; e = limos arenosos; f = limos arcillosos; g = arenas; h = arenas limosas; i = limos arcillosos y j = limos.

Tabla 5. Resultados de los porcentajes de las fracciones arenosa, limosa y arcillosa en los cinco núcleos analizados.

muestra	% arenas	% limos	% arcillas	
BRN-1	0- 2 cm	46.5	49.0	4.5
	2- 5	18.1	61.8	20.1
	5- 8	18.0	63.2	18.8
	8-11	16.5	56.9	16.6
	11-15	13.2	64.9	21.9
	15-19	2.7	74.2	23.2
	19-23	1.9	69.0	29.2
	23-27	20.0	51.5	28.5
BRN-2	0- 2 cm	30.5	52.4	17.1
	2- 4	63.5	28.0	8.5
	4- 6	58.3	31.2	10.5
	6- 8	39.3	48.8	11.9
	8-10	34.2	47.4	18.3
	10-11	8.5	67.8	23.7
	11-13	26.6	47.3	26.1
	13-16	42.0	47.7	10.3
	16-19	38.6	56.0	5.4
	19-22	43.3	50.5	6.2
22-26	73.2	20.5	6.3	
CP-3	0- 2 cm	36.9	31.3	31.8
	2- 4	41.2	33.8	25.0
	4- 7	55.3	25.3	19.4
	7-10	73.3	15.0	11.7
	10-30	71.9	16.5	11.6
C-4	0-10 cm	1.1	36.3	62.6
	10-14	0.6	39.6	59.8
	14-18	1.8	39.1	59.1
	18-22	6.6	39.4	54.0
	22-26	18.8	43.4	37.8
	26-30	7.9	36.6	55.5
	30-34	17.9	34.9	47.2
	34-38	12.7	36.3	51.0
	38-43	8.4	36.7	54.9
BRC-5	0- 2 cm	10.6	78.9	10.5
	2- 4	17.7	68.2	14.1
	4- 8	24.3	53.1	22.6
	8-12	26.7	43.6	29.7
	12-16	31.5	39.1	29.4
	16-20	19.2	39.9	40.9
	20-25	25.3	44.3	30.4

se puede apreciar, no caen dentro de ninguna de las zonas definidas en el triángulo; sin embargo, tanto el núcleo del canal principal como el de la boca del Río Copala caen en su mayoría dentro de la zona de porcentajes equivalentes de arenas, limos y arcillas.

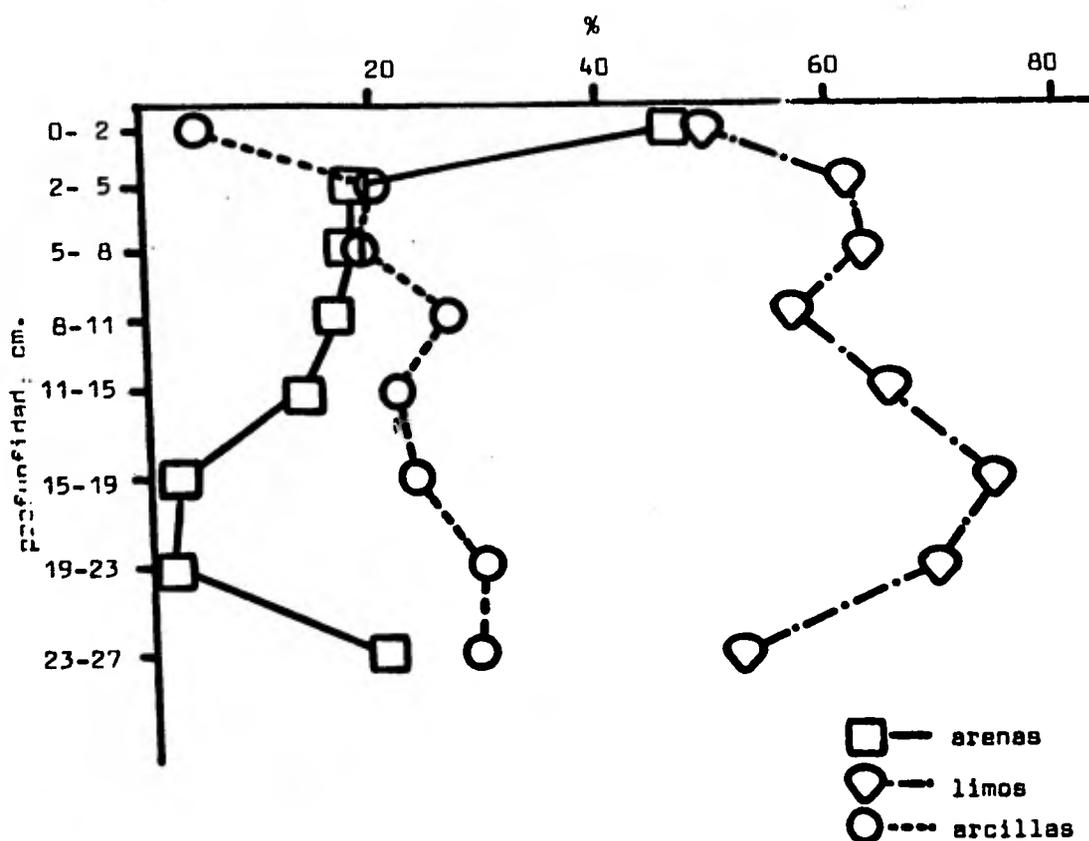


Fig. 15. Perfil de la distribución de tamaño de grano para el núcleo BRN-1.

En los sedimentos de BRN-1 (fig. 15) predominan los limos siempre a lo largo del núcleo y las arenas y arcillas muestran porcentajes poco diferentes, sobre todo en los cms. que van desde el 2 al 15.

En el núcleo BRN-2 predominan principalmente los limos y después las arenas, siendo el por ciento de arcillas a lo largo del núcleo siempre menor (fig. 16).

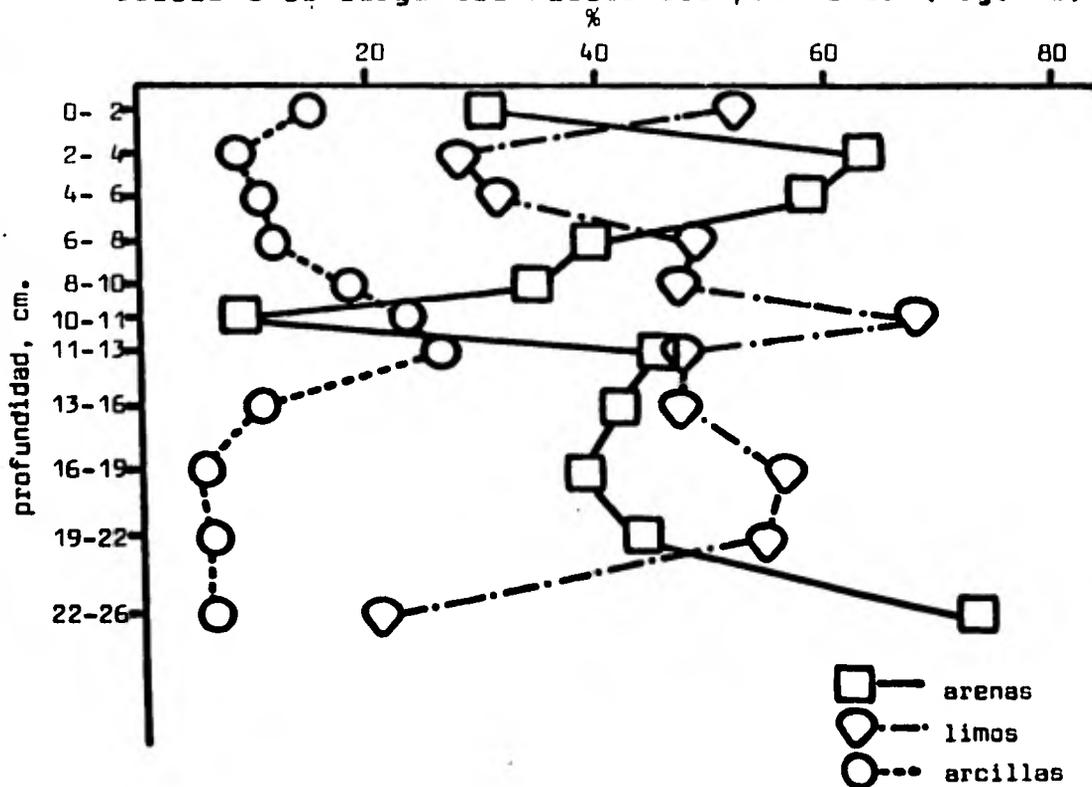


Fig. 16. Perfil de la distribución del tamaño de grano para el núcleo BRN-2.

En el canal principal, como se observa en la figura 17, las tres fracciones parecen mostrar un patrón exponencial a lo largo del núcleo; las arcillas y los limos con porcentajes muy similares, incrementándose desde el fondo hacia la superficie, mientras que las arenas, que son las que están siempre en mayor proporción, disminuyen desde el fondo hacia la superficie del núcleo.

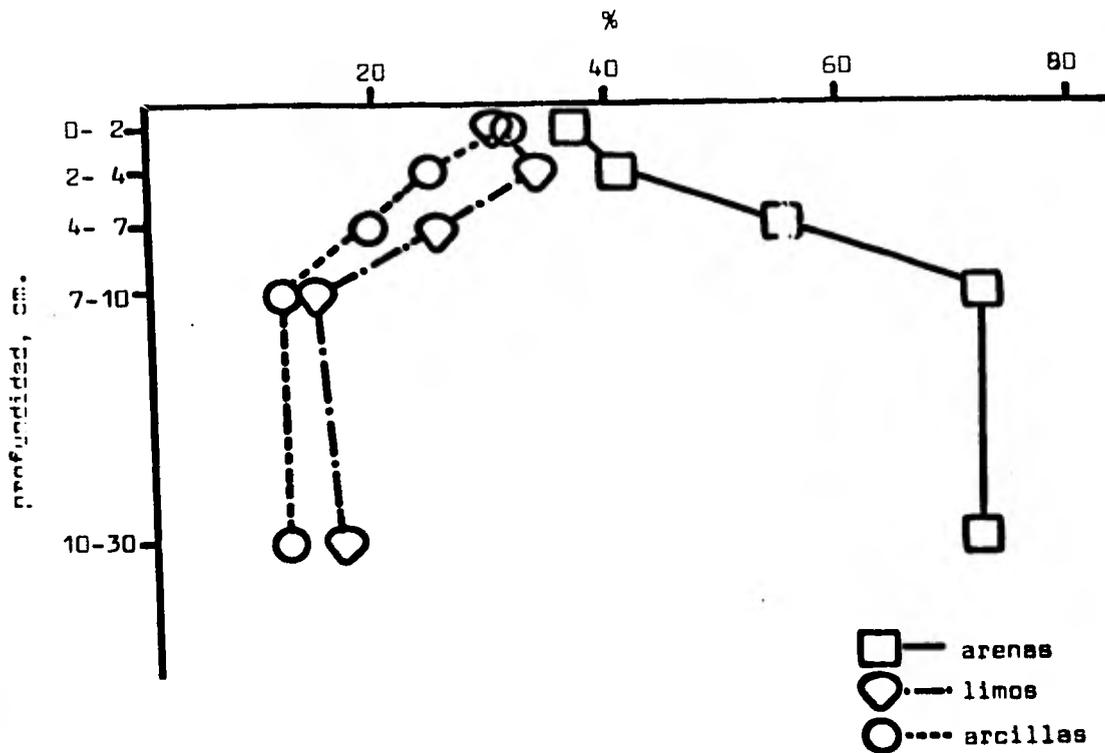


Fig. 17. Perfil de la distribución del tamaño de grano para el núcleo del canal principal, CP-3.

El núcleo del centro (fig. 18) a excepción de las arenas, las arcillas, que son las que predominan, y los limos, muestran un perfil relativamente constante a lo largo de la columna sedimentaria, lo cual puede explicar el perfil de porcentaje de agua de la figura 9, debido a que la porosidad en general podría esperarse que fuera constante. Como quiera que sea, debido a la compactación y al pequeño incremento en el porcentaje de las arenas en los sedimentos intermedios y del fondo, el perfil de agua debería de ser tal que en el fondo éste decreciera.

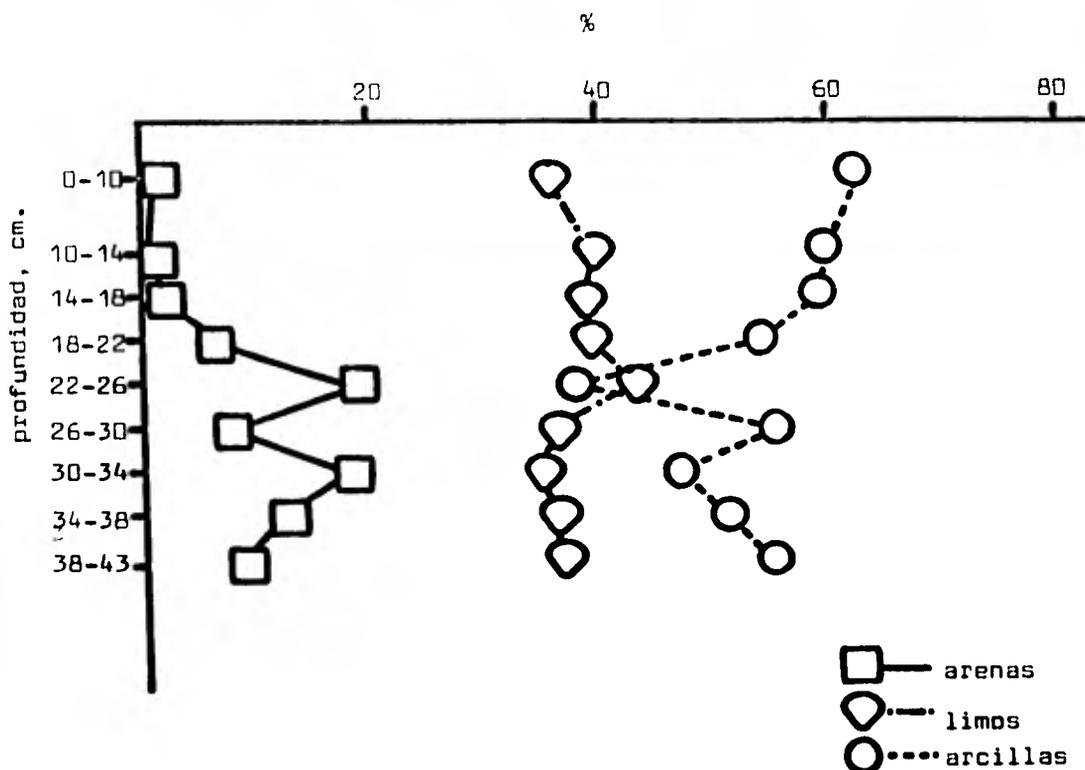


Fig. 18. Perfil de la distribución del tamaño de grano para los sedimentos del centro de la laguna (C-4).

El núcleo de la boca del Río Copala (fig. 19) presenta en general una tendencia exponencial para las tres fracciones; las arenas y arcillas con porcentajes del mismo orden, se incrementan desde la superficie hacia el fondo, mientras que lo contrario ocurre con los limos, que son los que están siempre en mayor proporción.

Diversos estudios han observado en ambientes marinos y lacustres una relación lineal entre materia

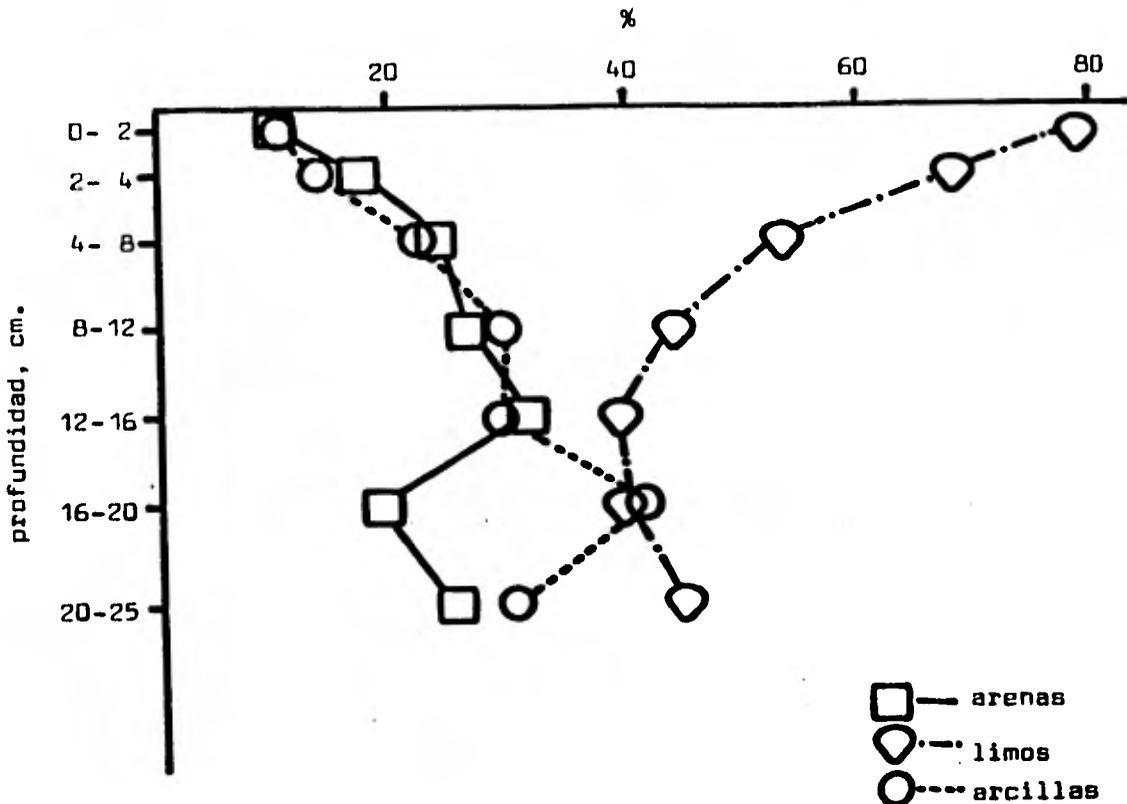


Fig. 19. Perfil de la distribución de tamaño de grano para el núcleo BRC-5.

orgánica y tamaño de las partículas del sedimento (29, 37, 76, 77). En este trabajo fue investigada la correlación entre materia orgánica y el porcentaje de las fracciones limosa y arcillosa. Los sedimentos del canal principal (fig. 20) fueron los únicos que mostraron una correlación positiva del porcentaje de materia orgánica con el porcentaje de arcillas; en el núcleo del centro de la laguna, la composición del tamaño de grano es más o menos regular a todo lo largo y

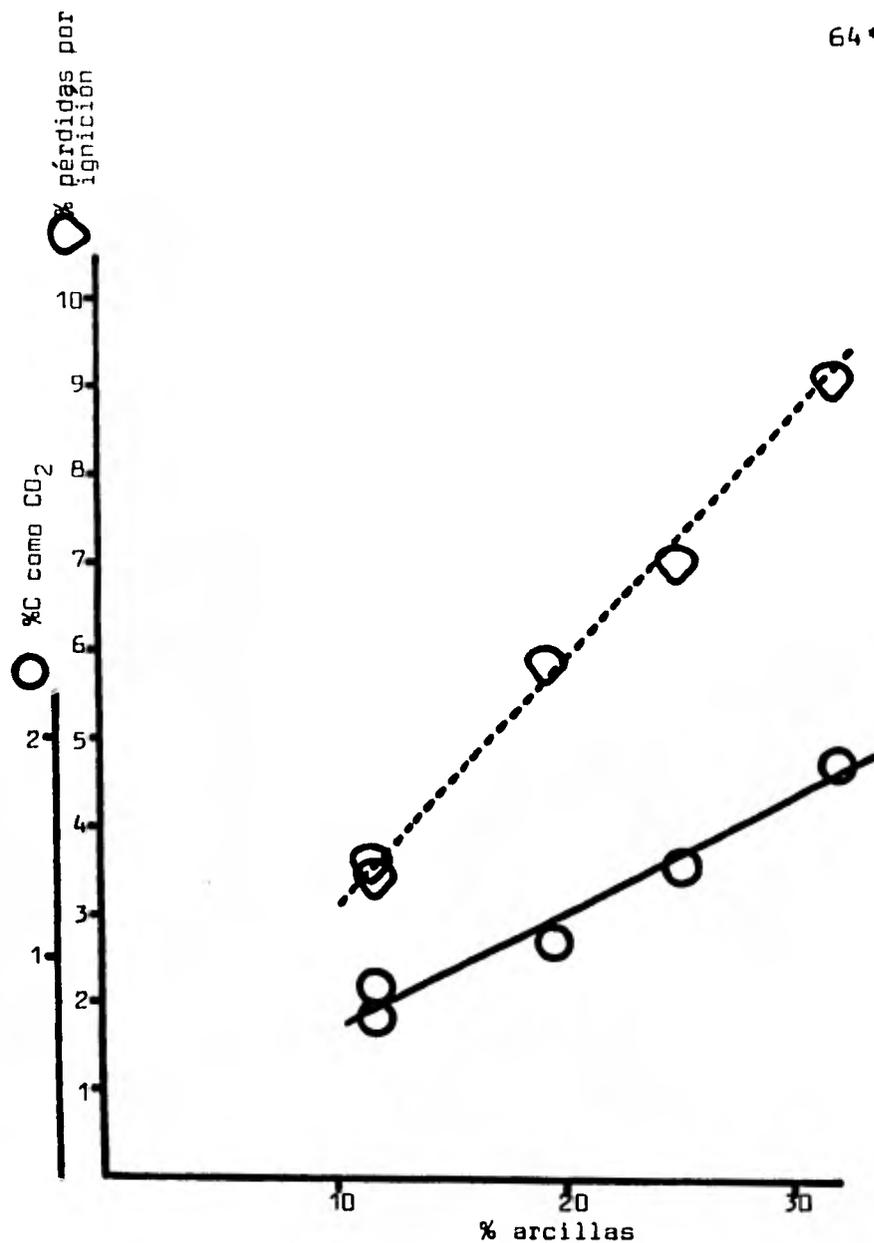


Fig. 20. Relación entre el porcentaje de arcillas y el contenido de materia orgánica para el canal principal.

muestra una correlación positiva para el porcentaje de arcillas con materia orgánica por pérdidas por ignición, pero en cambio hay una cierta correlación negativa cuando se compara contra el porcentaje de carbono

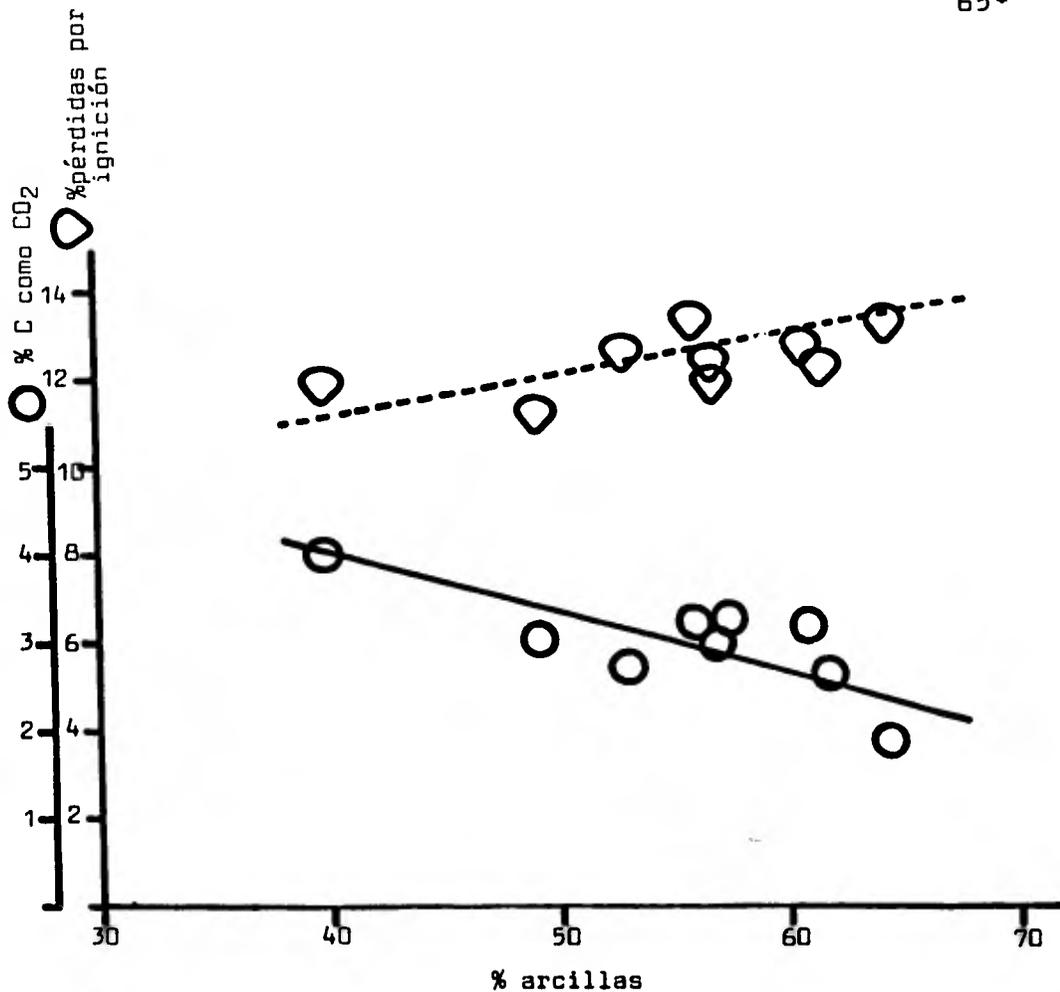


Fig. 21. Relación entre el porcentaje de arcillas y el contenido de materia orgánica para los sedimentos del centro de la laguna.

como CO₂ (fig. 21). Esto puede llevar a interpretaciones erróneas si consideramos que las pérdidas por ignición son una medida de la materia orgánica, por ello deberá tenerse especial cuidado en usar este método cuando existan pequeños gradientes de material orgánico en muestras de sedimentos arcillosos. Si se considera la determinación volumétrica de carbono como la que mejor refleja el contenido real de materia orgánica, se observa que el contenido de arcillas parece

estar correlacionado negativamente con la materia orgánica, esto puede explicarse debido a un mayor aporte de materia orgánica, coincidiendo en los centímetros donde las arcillas son menos abundantes, lo cual parece estar reflejado por el predominio de fragmentos de bivalvos (véase núcleo 4, fig. 2).

En el caso del núcleo de la boca del Río Copala se observó que la materia orgánica está más asociada con los limos que con las arcillas, a partir de porcentajes superiores a 40 hay una correlación lineal positiva (fig. 22).

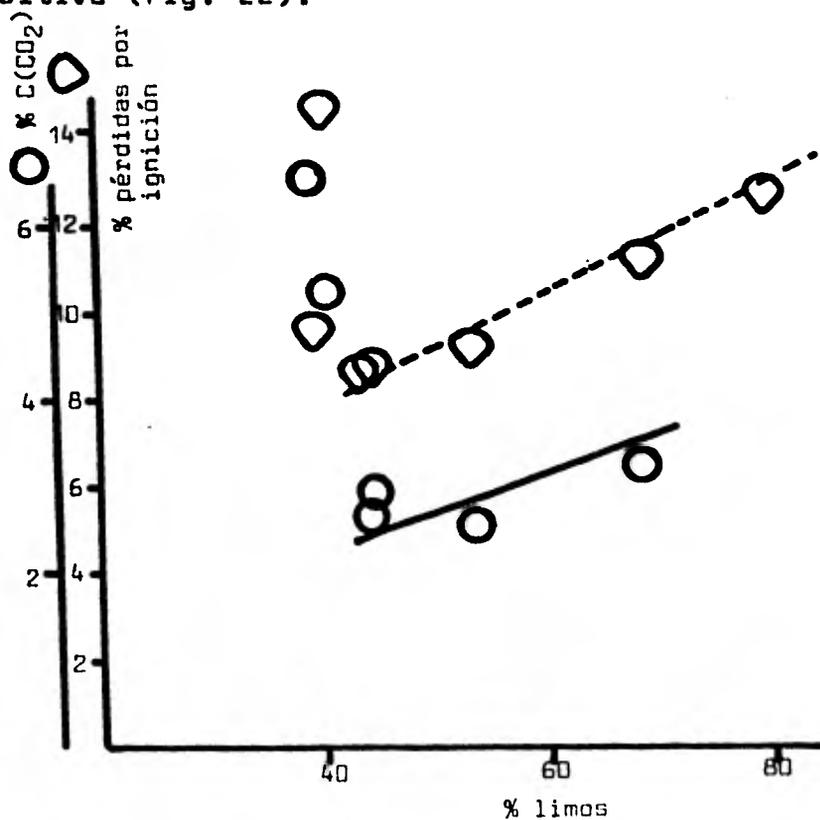


Fig. 22. Relación entre el porcentaje de limos y el contenido de materia orgánica para el núcleo BRC-5.

Se ha sugerido en diversos trabajos que la materia orgánica tiende a adsorberse con las partículas más finas y que su concentración está relacionada con el área superficial de las arcillas (76). Sin embargo, la relación materia orgánica y porcentaje de arcillas es difícil o imposible que se cumpla a lo largo de un núcleo, debido a que si bien al depositarse las arcillas llevan adsorbida una cantidad proporcional de materia orgánica, esta última una vez depositado el sedimento tiende a descomponerse, dependiendo de factores como: Eh (pE), pH, salinidad, temperatura, presión y naturaleza química de la materia orgánica. El perfil del canal principal, que fue el único que presentó una correlación positiva entre materia orgánica y por ciento de arcillas, solamente se puede explicar a partir de la suposición de que la descomposición de la materia orgánica se dá principalmente en los centímetros superiores, pero dicho proceso de degradación es variable y en proporción con el contenido de arcillas.

Los resultados de los análisis de metales aparecen en las figuras de la 23 a la 27 y en la tabla 7.

Exceptuando los cms. 23 a 27, en el núcleo BRN-1 hay una ligera tendencia a incrementarse las concentraciones de metales con la profundidad, siendo este incremento más notable para manganeso y cinc (fig. 23).

Una posible interpretación de este perfil puede ser, o bien que el aporte de metales en este punto de la laguna era mayor anteriormente que en los últimos años o que hay un flujo desde las capas superficiales vía agua intersticial hacia el exterior. Esto último

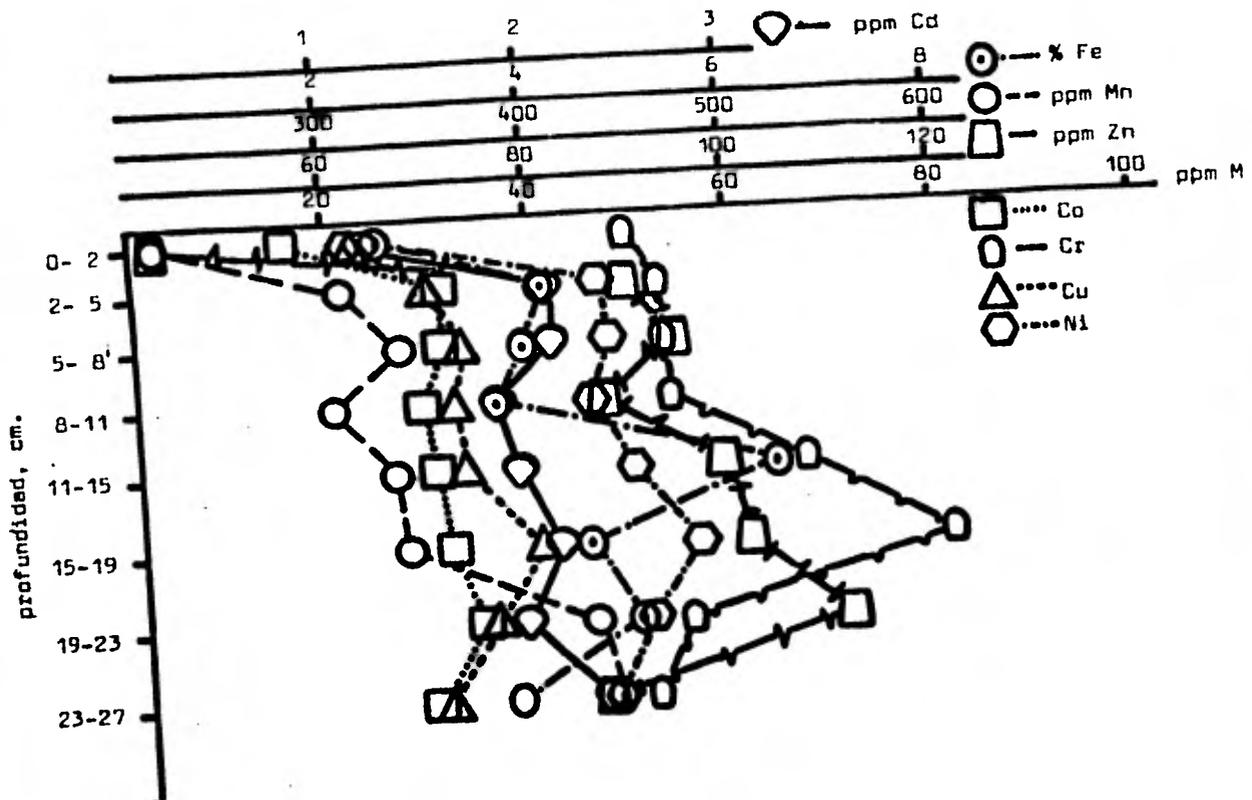


Fig. 23. Perfil de los metales pesados en los sedimentos del núcleo BRN-1.

ha sido demostrado por diversos trabajos, sobre todo para el manganeso (13). Debido a que el manganeso participa en reacciones redox (75) y puede atrapar otros metales pesados (53, 54), consecuentemente es importante como una fuente y receptor que controla el ciclado de otros elementos.

El núcleo BRN-2 presenta para todos los metales un mismo perfil, el cual se mantiene constante a lo

largo del núcleo, salvo el cm. 10-11 (fig. 24).

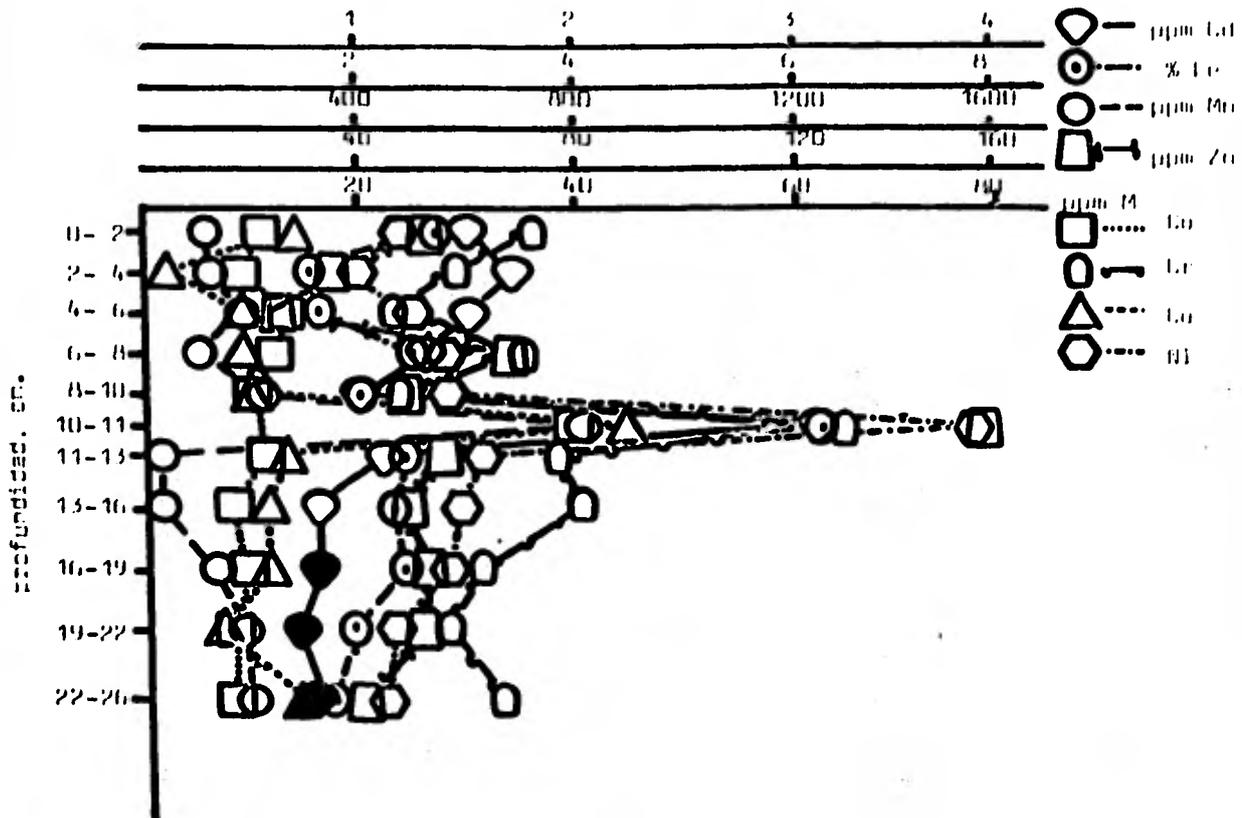


Fig. 24. Perfil de los metales pesados en los sedimentos del núcleo BRN-2.

Por su parte el núcleo del canal principal presenta un conducta completamente contraria en relación al núcleo BRN-1, siendo casi exponencial y aumentando hacia la superficie la concentración de todos los metales (fig. 25).

El núcleo del centro de la laguna (fig. 26) para

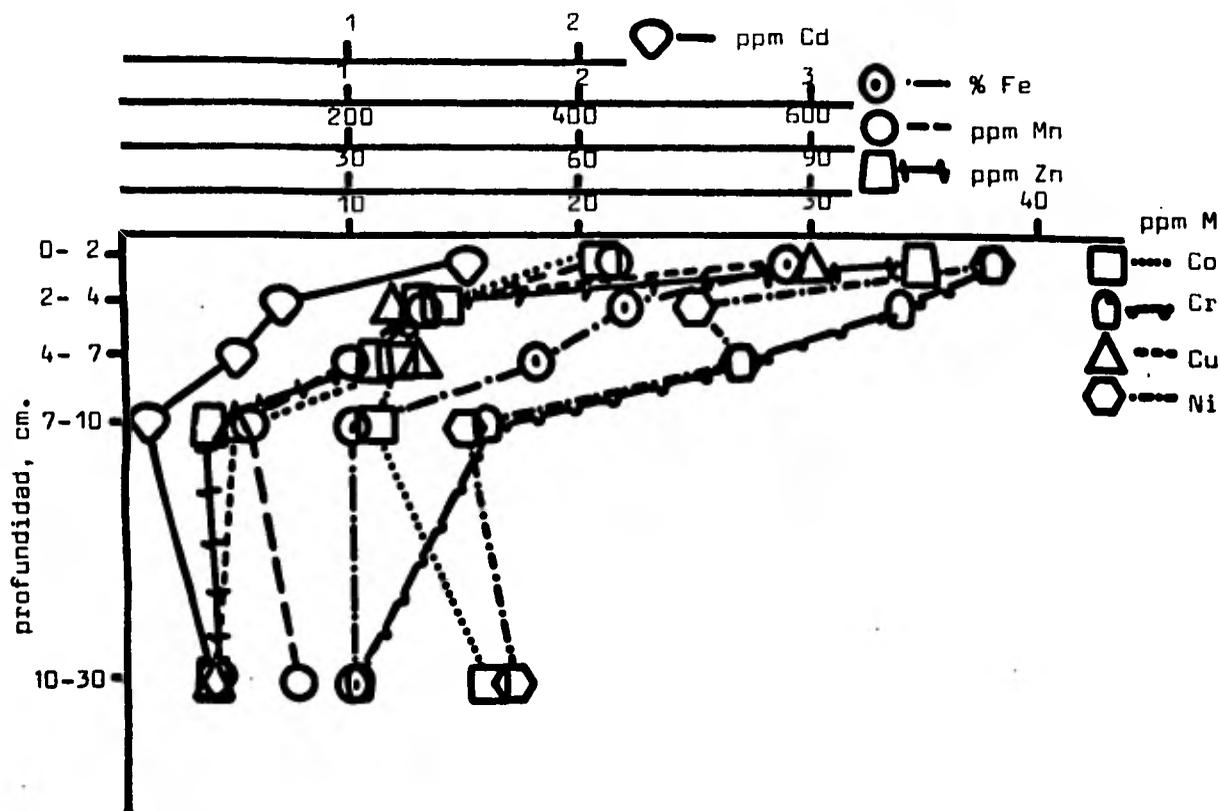


Fig. 25. Perfil de los metales pesados para los sedimentos del núcleo C-4.

los elementos cadmio, cobalto, cobre, cromo y níquel presenta un perfil sin variaciones a lo largo del núcleo, mientras que para hierro, manganeso y cinc no presenta un patrón definido, existiendo por ejemplo para el hierro concentraciones desde 5% hasta 7.7%, para manganeso desde 315 hasta 1063 y el cinc varía de 88 a 199 ppm.

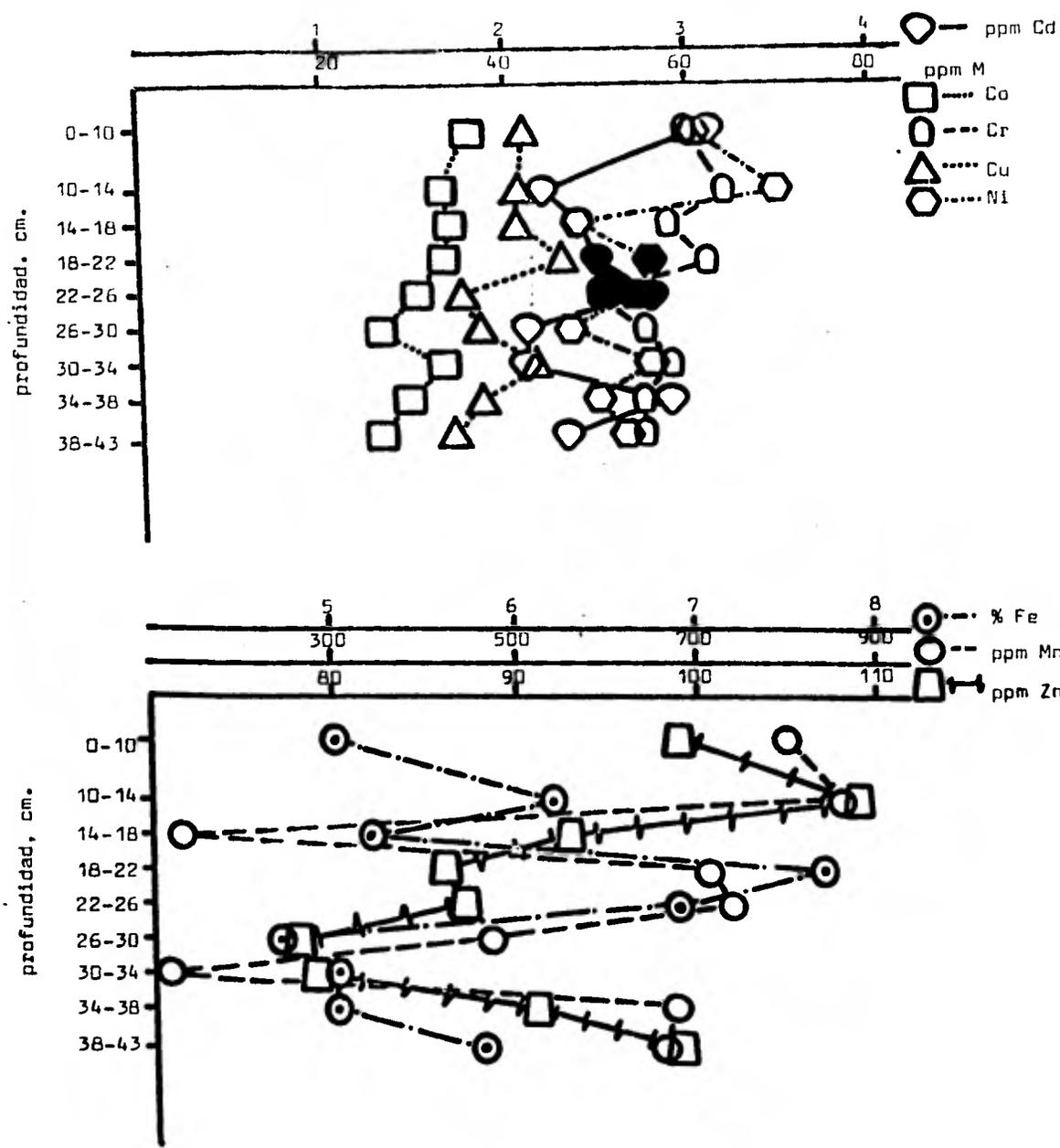


Fig. 26. Perfil de los metales pesados para los sedimentos del núcleo del centro de la laguna, C-4.

La tendencia más general en la concentración de los metales en el núcleo extraído de la boca del Río Copela, es la de partir con concentraciones intermedias desde la superficie, disminuyendo esta concentración en los cms. 8-12 y 12-16, volviéndose después a incrementar hacia el fondo (fig. 27).

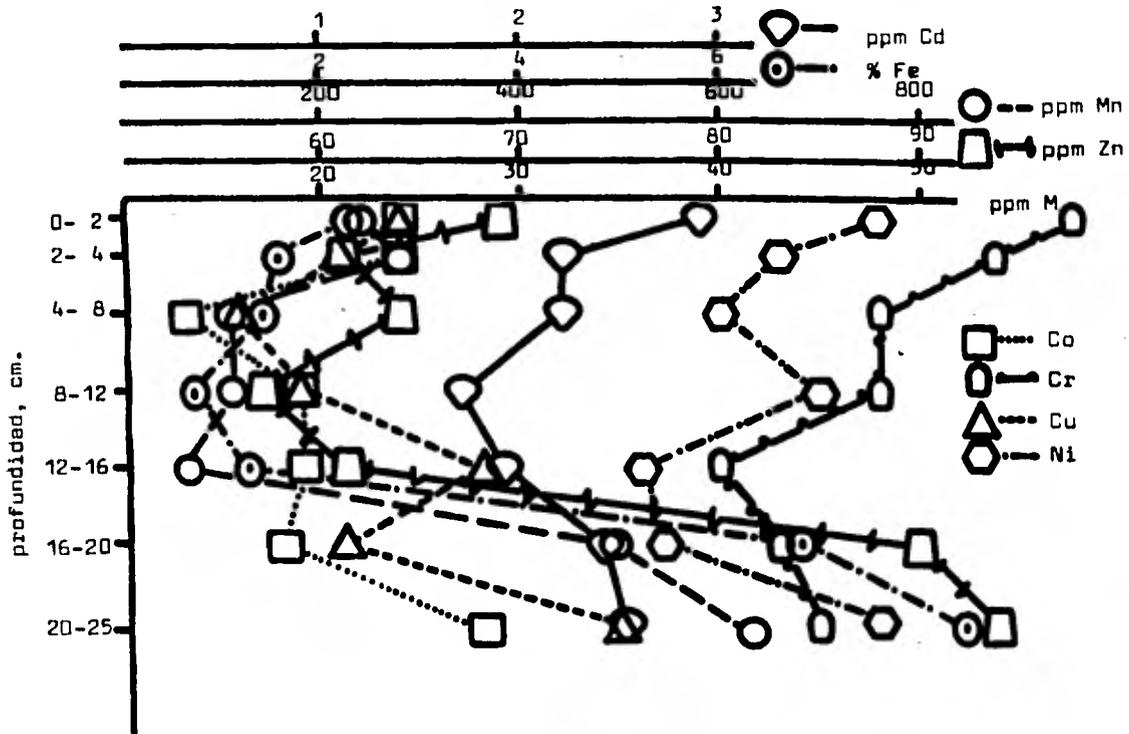


Fig. 27. Perfil de los metales pesados para los sedimentos del núcleo BRC-5.

Tabla 6. Resultados de la determinación de carbonatos y porcentaje de residuo después de la digestión (en base a peso seco a 110°C).

muestra	% CaCO ₃	% residuo
BRN-1 0- 2 cm		14.2
2- 5	1.36	17.6
5- 8	0.51	10.7
8-11	0.35	4.3
11-15	0.41	17.2
15-19	0.54	17.7
19-23	0.49	12.8
23-27	1.26	16.0
BRN-2 0- 2 cm		
2- 4	0.98	
4- 6	0.61	
6- 8	1.33	
8-10		
10-11	0.60	1.6
11-13	1.04	18.2
13-16	0.57	
16-19	0.74	
19-22	0.21	
22-26	1.12	
CP-3 0- 2 cm		
2- 4	0.59	5.4
4- 7	1.27	7.8
7-10	0.60	13.8
10-30	0.40	10.3
		9.6
C-4 0-10 cm		
10-14	0.69	13.3
14-18	0.97	5.1
18-22		16.5
22-26	1.94	1.3
26-30	1.09	20.7
30-34	2.63	9.9
34-38	0.47	0.5
38-43	0.53	11.3
BRC-5 0- 2 cm		
2- 4		28.4
4- 8	0.90	
8-12	1.28	14.9
12-16	1.46	3.9
16-20	1.36	0.2
20-25	2.25	10.3

Tabla 7. Concentraciones de metales en los sedimentos de los cinco núcleos analizados (en base a peso seco a 110°C).

muestra	Cd (ppm)	Co (ppm)	Cr (ppm)	Cu (ppm)	Fe (%)	Mn* (ppm)	Mn** (ppm)	Ni (ppm)	Zn (ppm)	
BRN-1	0- 2 cm	1.2	16	50	23	2.5	326	23	42	
	2- 5	2.1	31	53	30	4.1	389	47	90	
	5- 8	2.1	31	54	33	3.9	401	48	94	
	8-11	1.8	29	54	32	3.6	339	401	46	87
	11-15	1.9	30	67	33	6.4	400	461	50	99
	15-19	2.1	31	81	40	4.5	399	467	56	101
	19-23	1.9	34	55	35	5.0	469	554	51	111
23-27	2.3	29	51	30	3.7	359	576	47	86	
BRN-2	0- 2 cm	2.5	31	56	34	4.7	437	515	44	92
	2- 4	2.7	29	49	22	3.5		521	40	75
	4- 6	2.5	33	43	29	3.6		580	45	65
	6- 8	2.3	32	55	29	4.5	426	488	48	90
	8-10	2.0	30	44	30	4.0		610	49	89
	10-11	4.1	60	84	64	8.2	862	1236	96	193
	11-13	2.1	31	58	33	4.4	356	424	51	95
	13-16	1.8	28	60	31	4.3	359	423	49	88
	16-19	1.8	29	51	31	4.4	429	523	48	92
	19-22	1.7	28	48	27	3.9	399	469	43	91
	22-26	1.8	28	53	34	3.7	398	469	42	81
CP-3	0- 2 cm	2.5	31	48	40	3.9	542	630	48	135
	2- 4	1.7	24	44	22	3.2		463	35	69
	4- 7	1.5	22	37	23	2.8		401	37	63
	7-10	1.1	21	26	15	2.0		401	25	41
	10-30	1.4	26	20	14	2.0		351	27	43

Tabla 7 (continúa)

muestra	Cd (ppm)	Co (ppm)	Cr (ppm)	Cu (ppm)	Fe (%)	Mn* (ppm)	Mn** (ppm)	Ni (ppm)	Zn (ppm)
C-4 0-10 cm	3.1	36	60	42	5.0		998	61	109
10-14	2.2	33	64	41	6.2	930	1063	70	119
14-18	2.4	34	58	41	5.2	295	332	48	106
18-22	2.5	33	62	46	7.7	773	911	56	96
22-26	2.8	30	50	35	6.9	785	938	52	97
26-30	2.1	26	55	37	4.7		669	47	88
30-34	2.1	33	58	43	5.0	273	315	56	89
34-38	2.9	29	55	37	5.0		875	50	101
38-43	2.3	26	55	34	5.8	723	866	53	109
BRC-5 0- 2 cm	2.9	34	68	34	4.4	328	430	58	79
2- 4	2.2	34	64	31	4.8		356	53	71
4- 8	2.2	23	58	26	3.1		345	50	74
8-12	1.7	29	58	29	3.1		272	55	67
12-16	1.9	29	50	38	2.6		321	46	71
16-20	2.4	28	53	31	6.9	729	878	47	100
20-25	2.5	38	55	45	8.3	876	1048	58	104

* usando la serie Fe-Mn

** usando la serie Al-Fe-Mn

De las relaciones metales-porcentaje de pérdidas por ignición, se puede observar que en todas las figuras hay una tendencia general a aumentar la concentración del metal con el porcentaje de pérdidas por ignición (figs. 28 a 35).

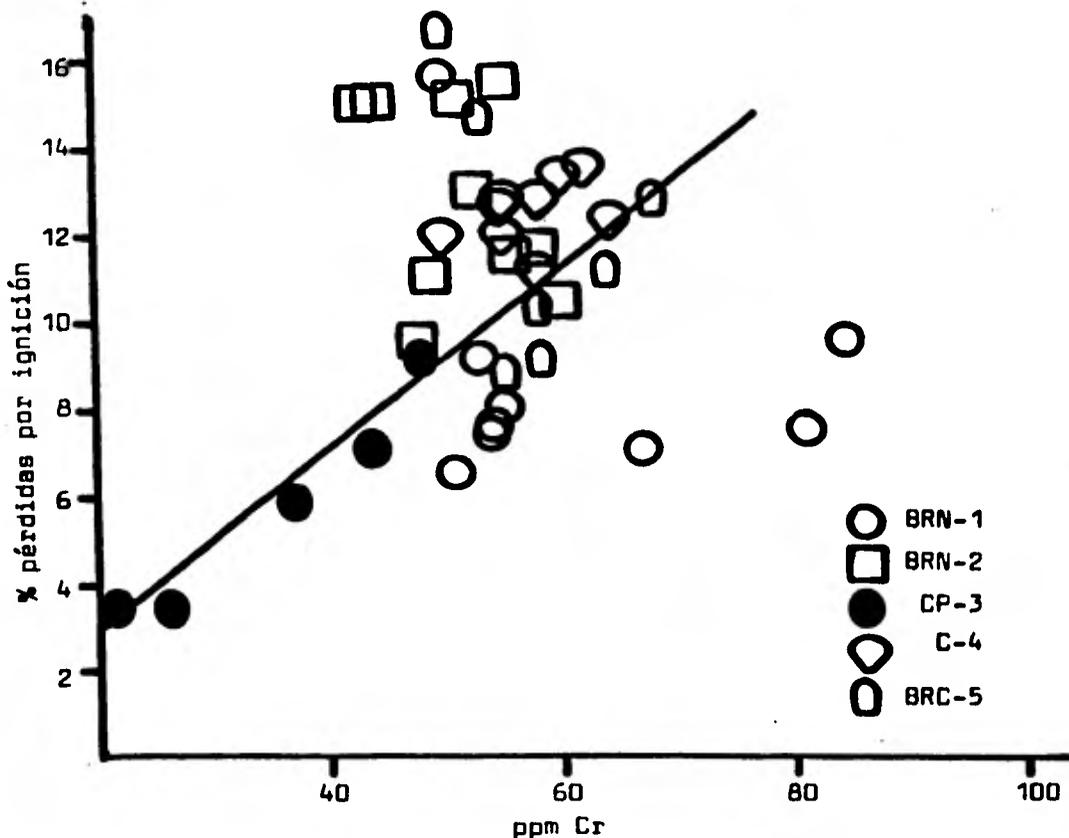


Fig. 28. Relación entre la concentración de Cr (ppm) y la materia orgánica como % pérdidas por ignición.

El orden aparente de mayor a menor correlación es el siguiente: Cr > Co > Ni > Cd > Fe > Cu, Zn > Mn; mientras que para los núcleos definitivamente los sedimentos del canal principal (véase ■ figs. 28 a 35) todos los meta-

les, exceptuando cobalto y cobre, dan una correlación aceptable.

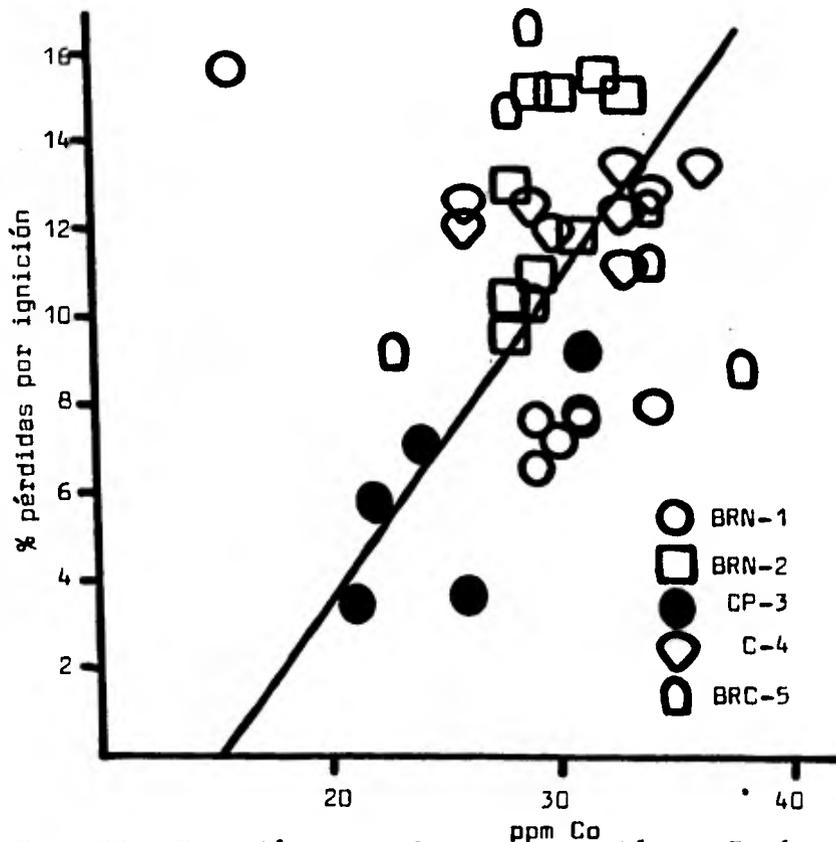


Fig. 29. Relación entre la concentración de Co (ppm) y materia orgánica como % pérdidas por ignición.

Se investigaron las correlaciones entre los diferentes metales y materia orgánica como %C fácilmente oxidable, encontrándose resultados similares a los anteriores, siendo los sedimentos del canal principal los que mostraron mejor correlación para todos los metales (fig. 36).

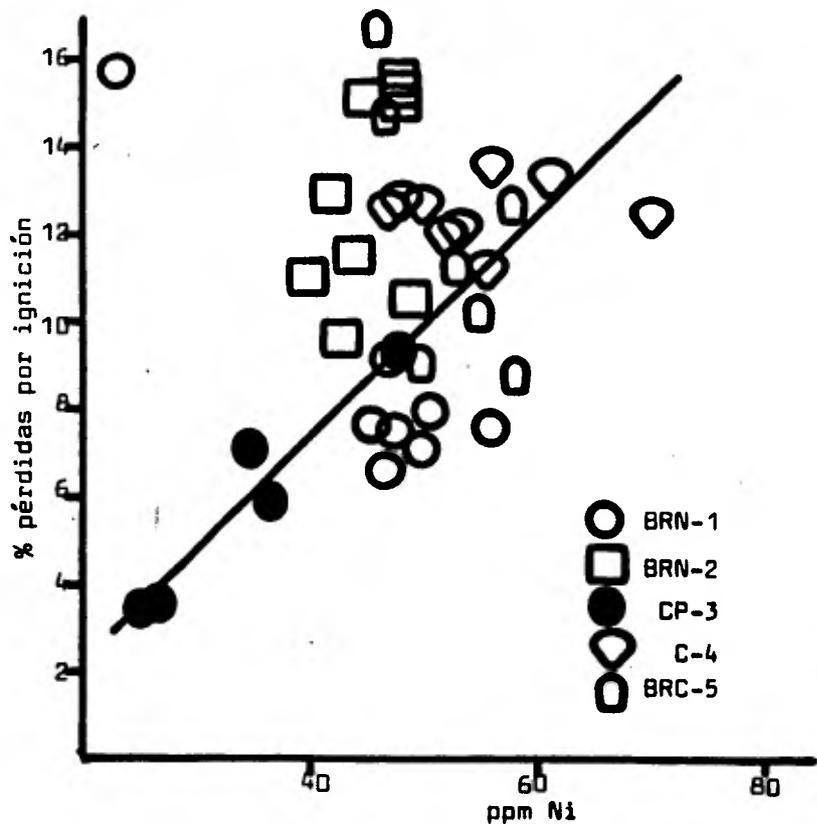


Fig. 30. Relación entre la concentración de Ni (en ppm) y la materia orgánica como % pérdidas por ignición.

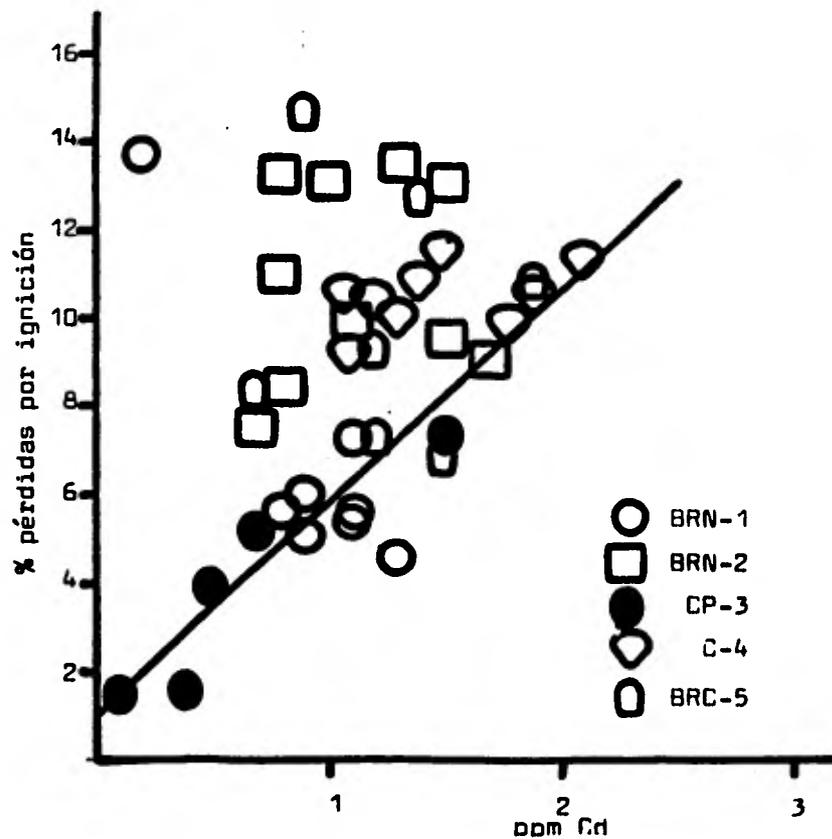


Fig. 31. Relación entre la concentración de Cd (ppm) y materia orgánica como % pérdidas por ignición.

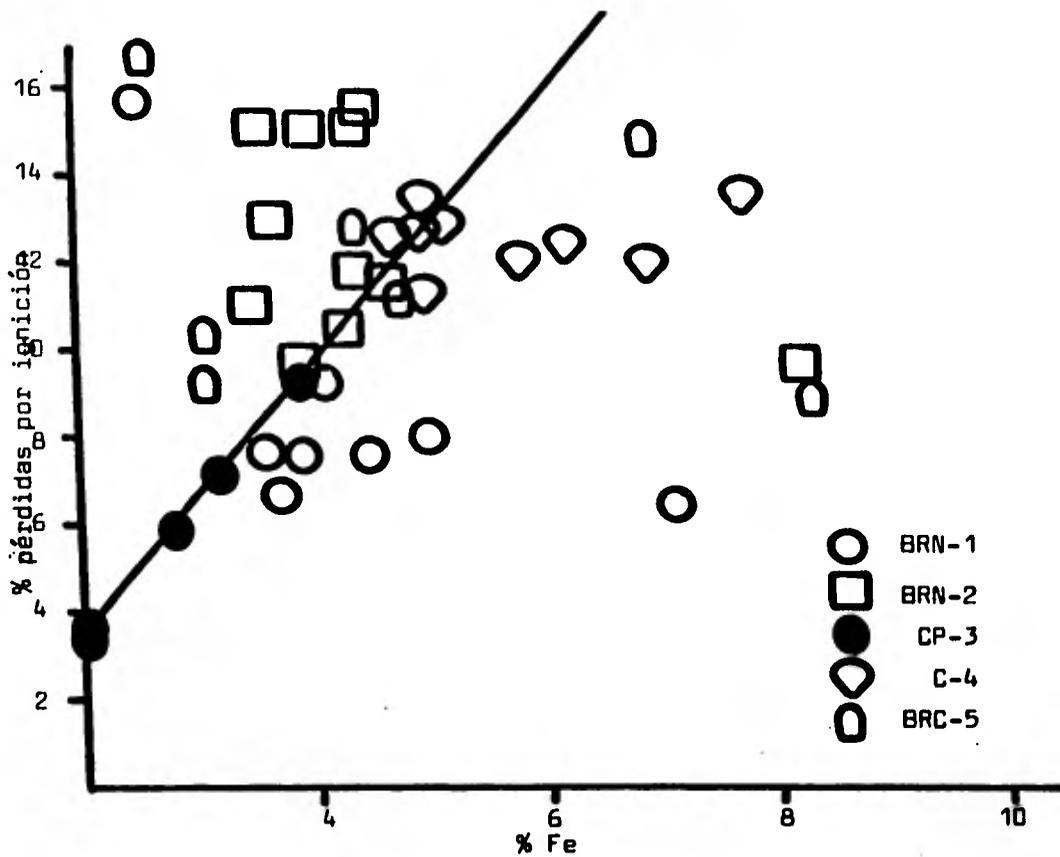


Fig. 32. Relación entre la concentración de Fe (%) y materia orgánica como % pérdidas por ignición.

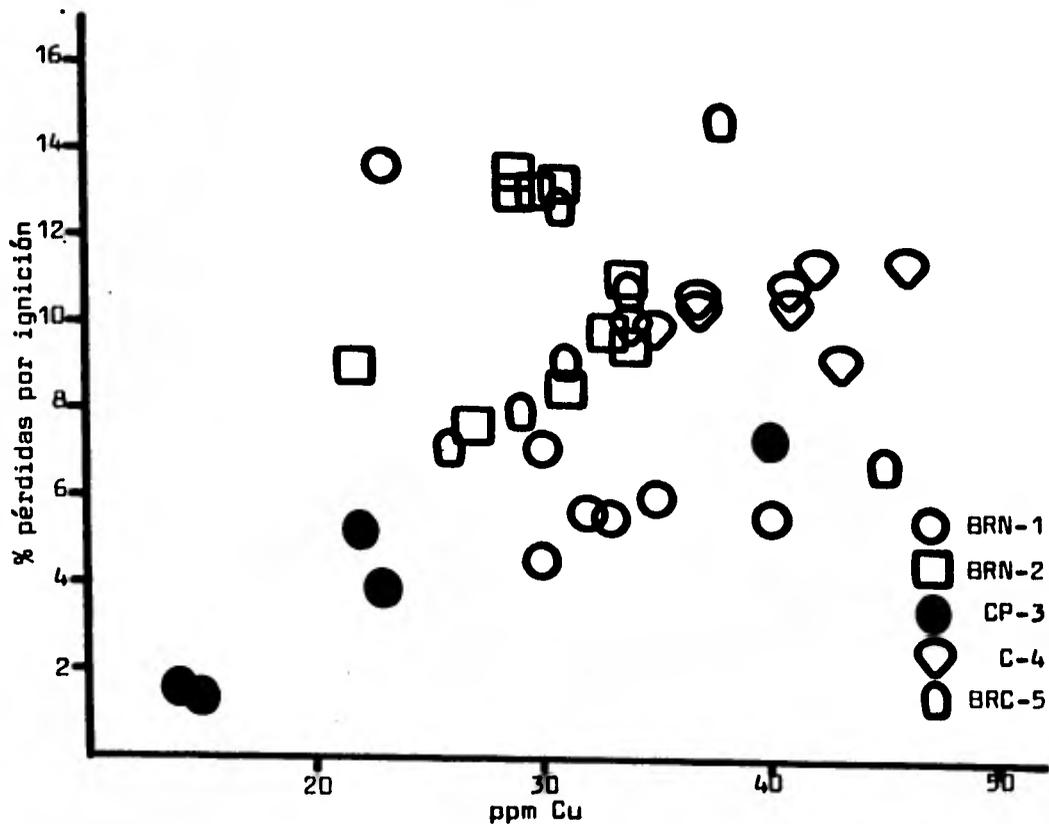


Fig. 33. Relación entre la concentración de Cu (ppm) y materia orgánica como % pérdidas por ignición.

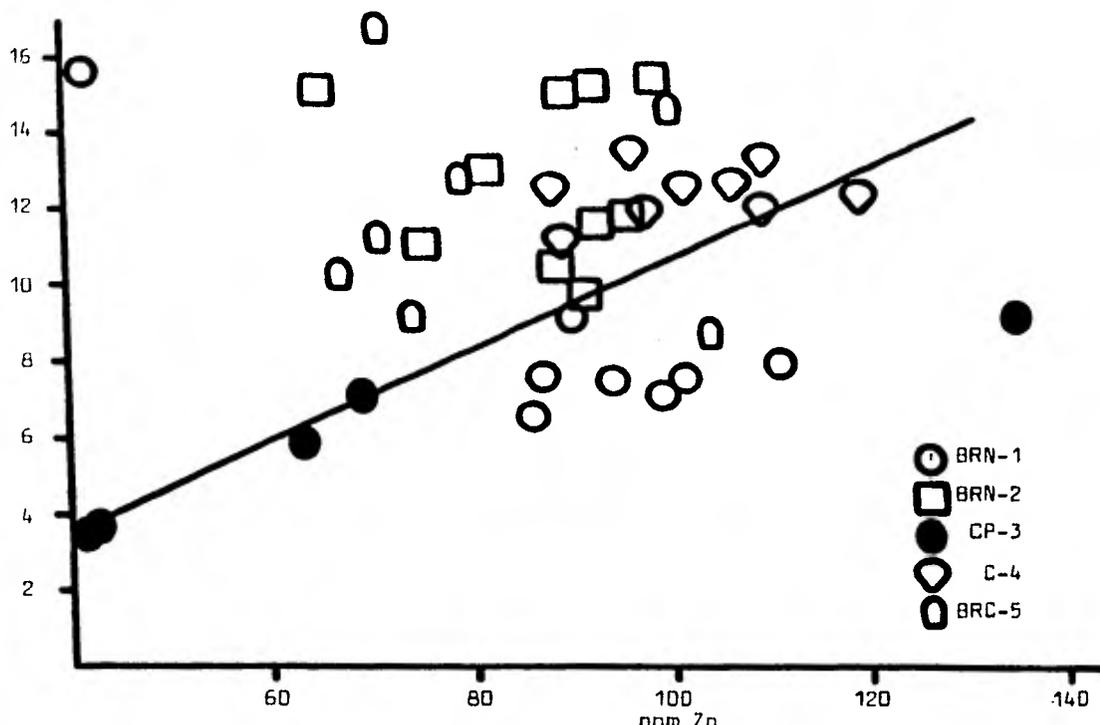


Fig. 34. Relación entre la concentración de Zn (ppm) y materia orgánica como % de pérdidas por ignición.

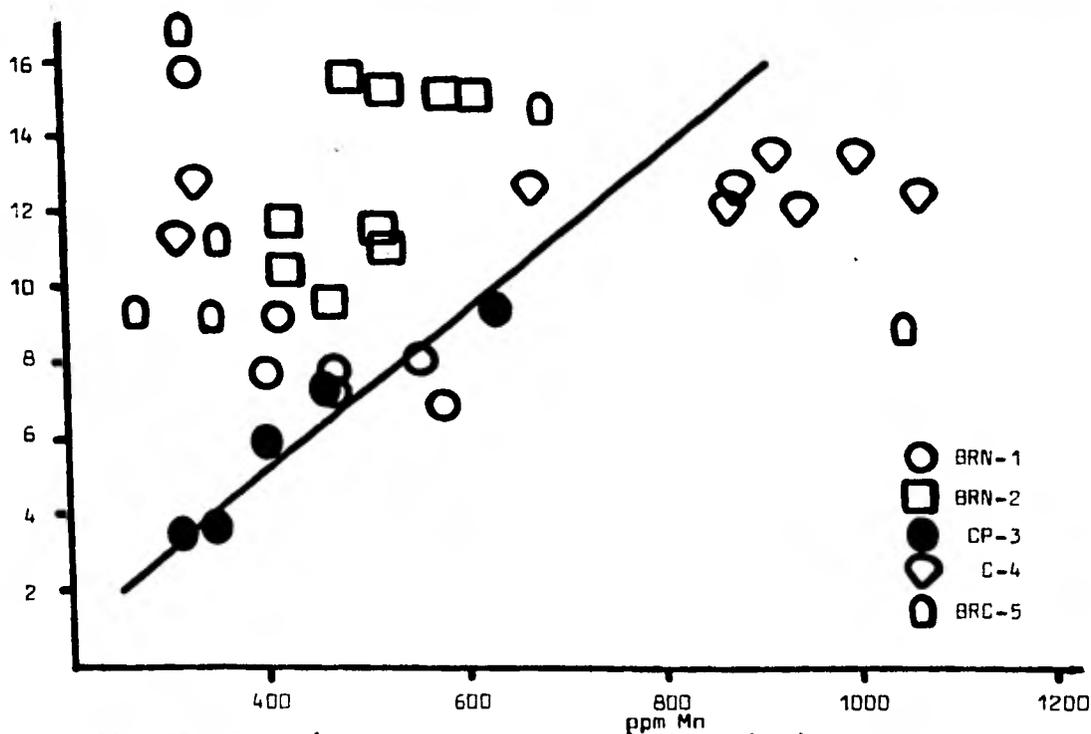


Fig. 35. Relación entre la concentración de Mn (ppm) y materia orgánica como % pérdidas por ignición.

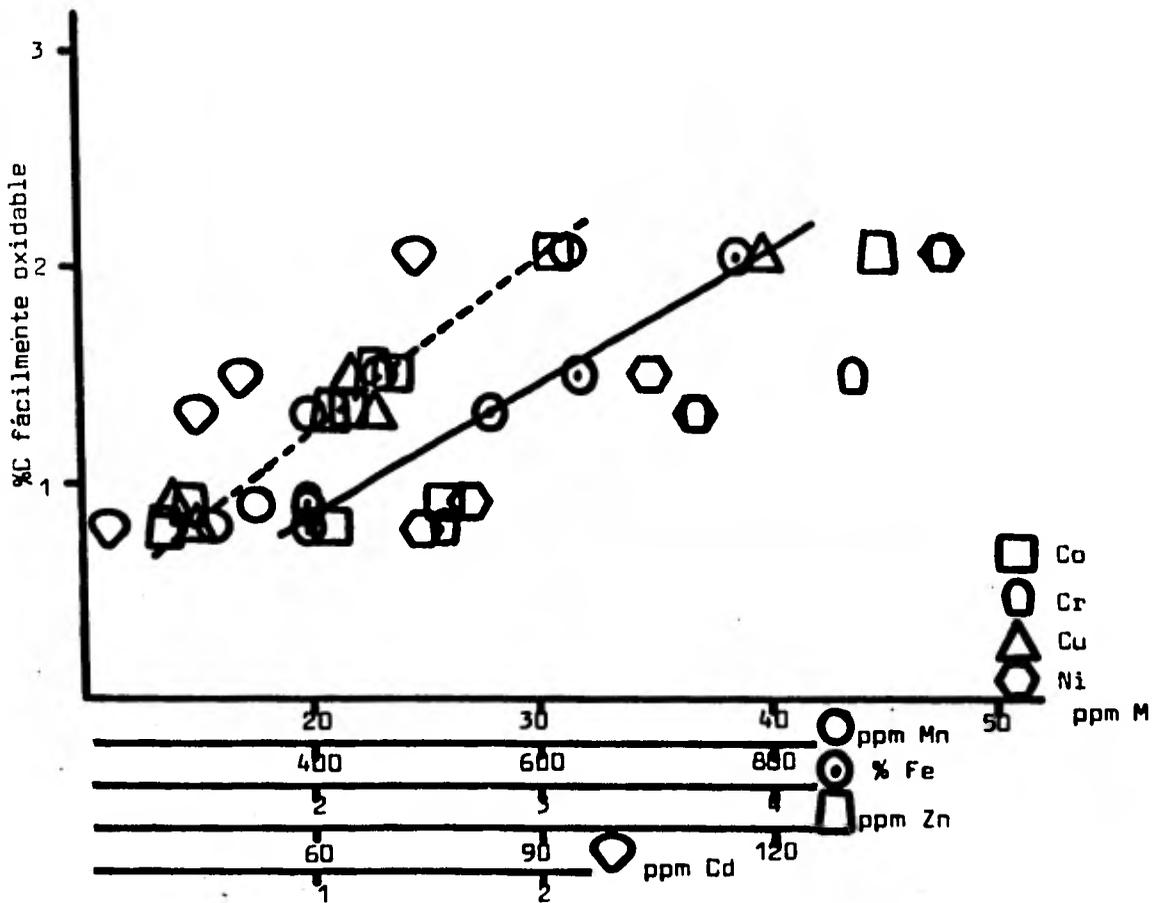


Fig. 36. Relación entre la concentración de los diferentes metales (ppm, excepto % Fe) y el %C fácilmente oxidable para los sedimentos del núcleo CP-3.

Al igual que con la materia orgánica, los metales en general presentan una tendencia a aumentar en su concentración con el incremento de porcentaje de arcillas, siendo nuevamente el núcleo CP-3 el que mejor obedece esta conducta, mientras que el núcleo de la boca del Río Copala presenta la peor correlación. El orden decreciente de mayor a menor concentración es el

siguiente: $Cu > Zn > Cd$, $Co > Cr$, $Fe, Mn > Ni$ (figs. 37 a 44)

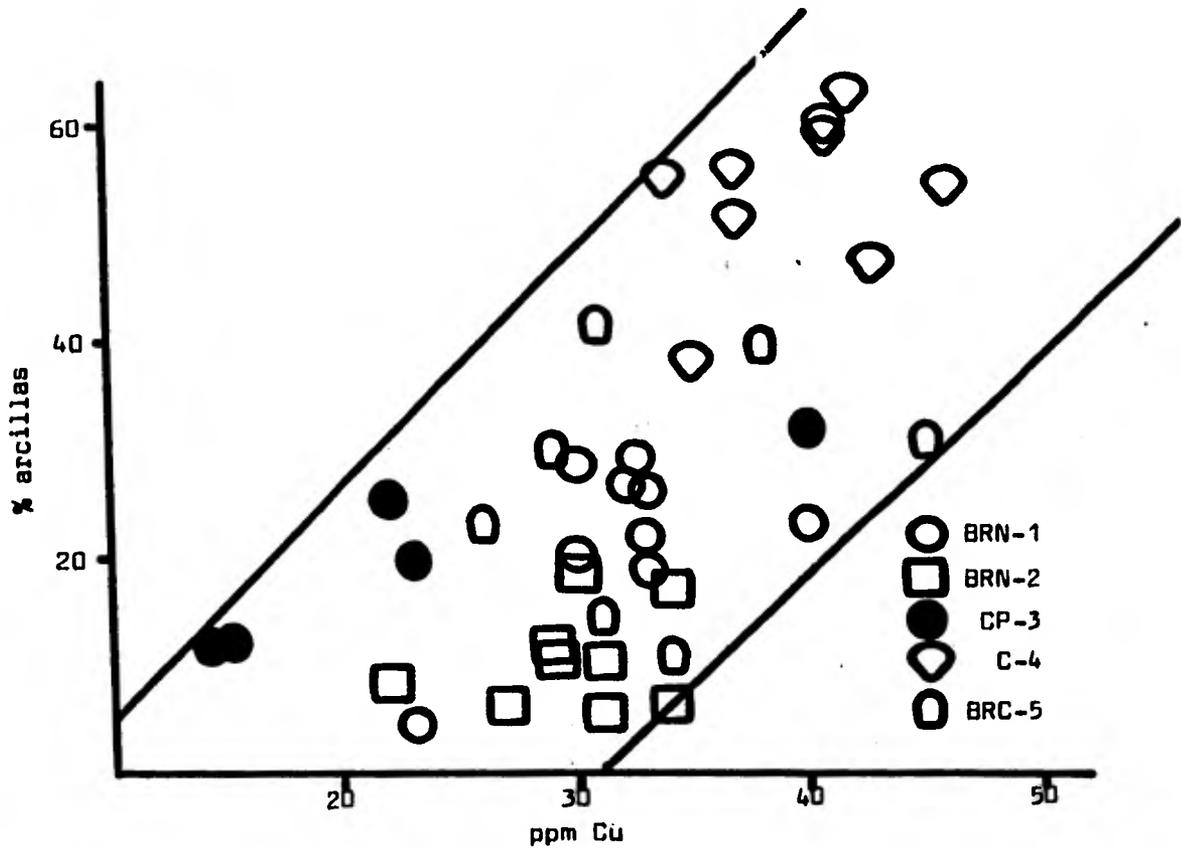


Fig. 37. Relación de la concentración de Cu (ppm) contra el porcentaje de arcillas.

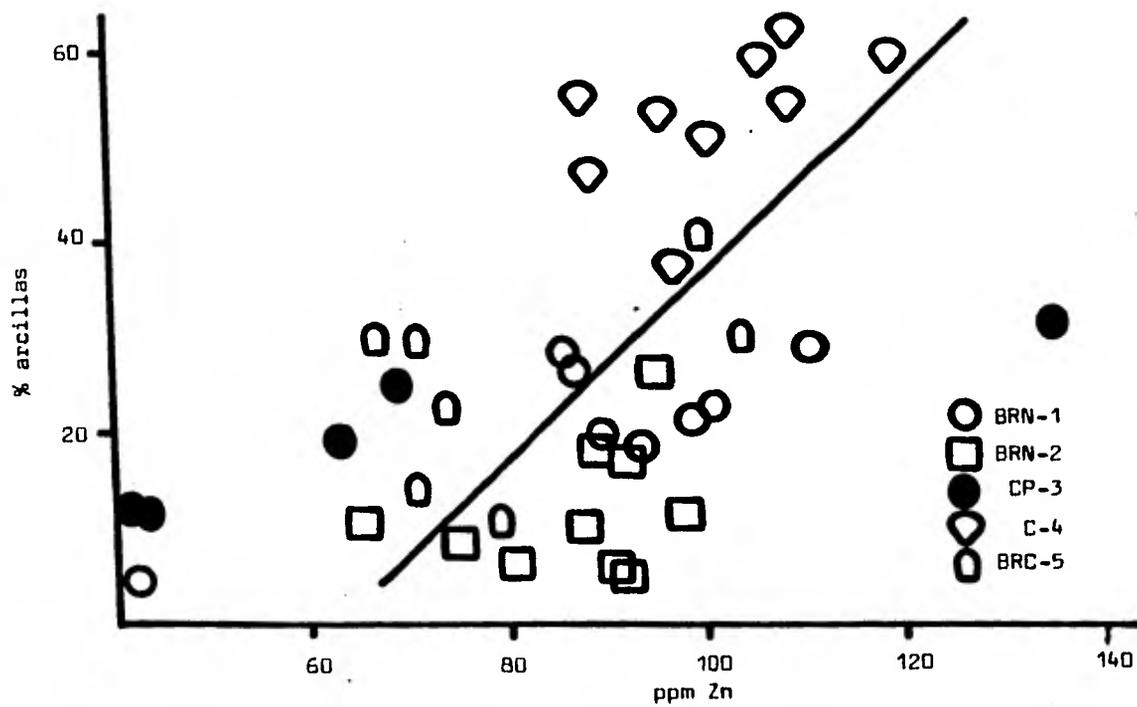


Fig. 38. Relación de la concentración de Zn (ppm) y el porcentaje de arcillas.

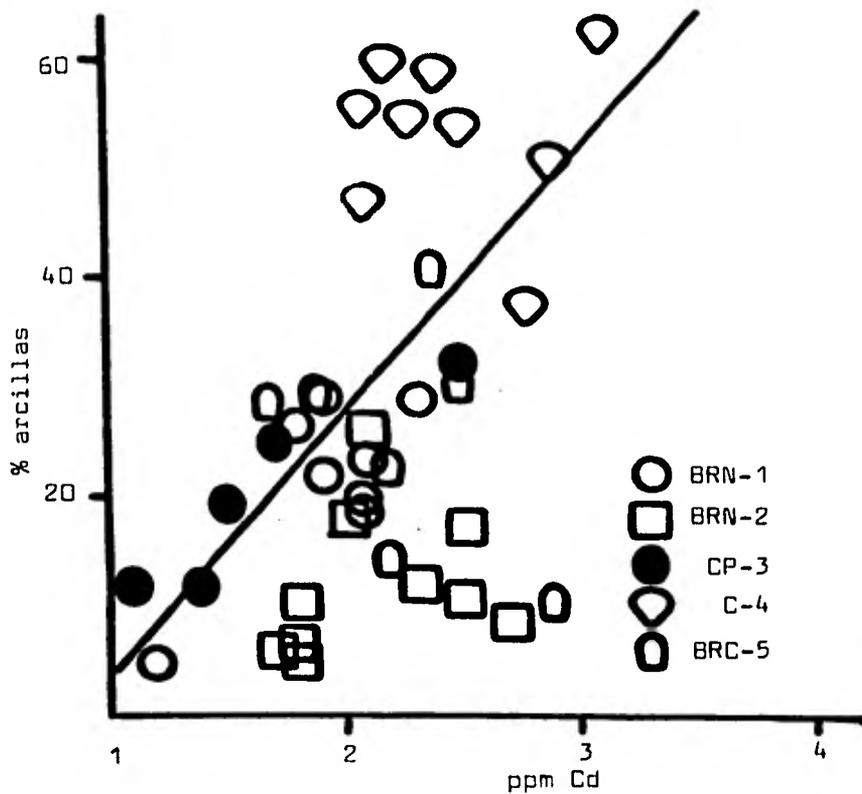


Fig. 39. Relación de la concentración de Cd (ppm) y porcentaje de arcillas.

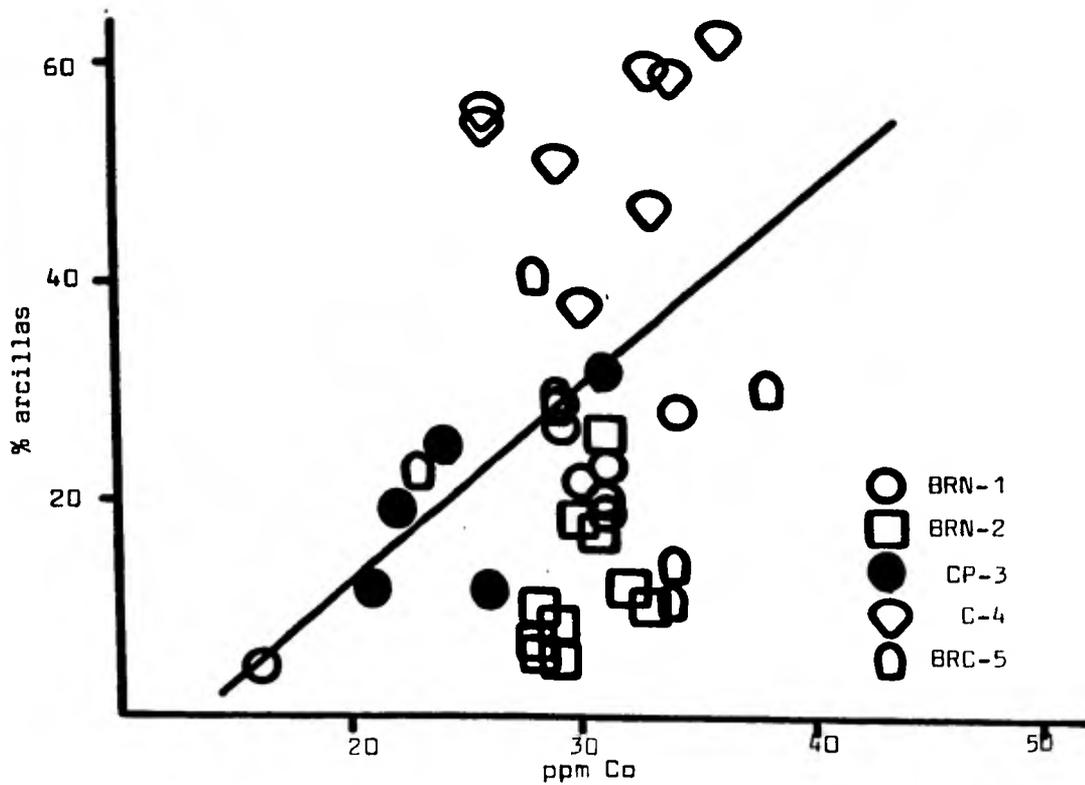
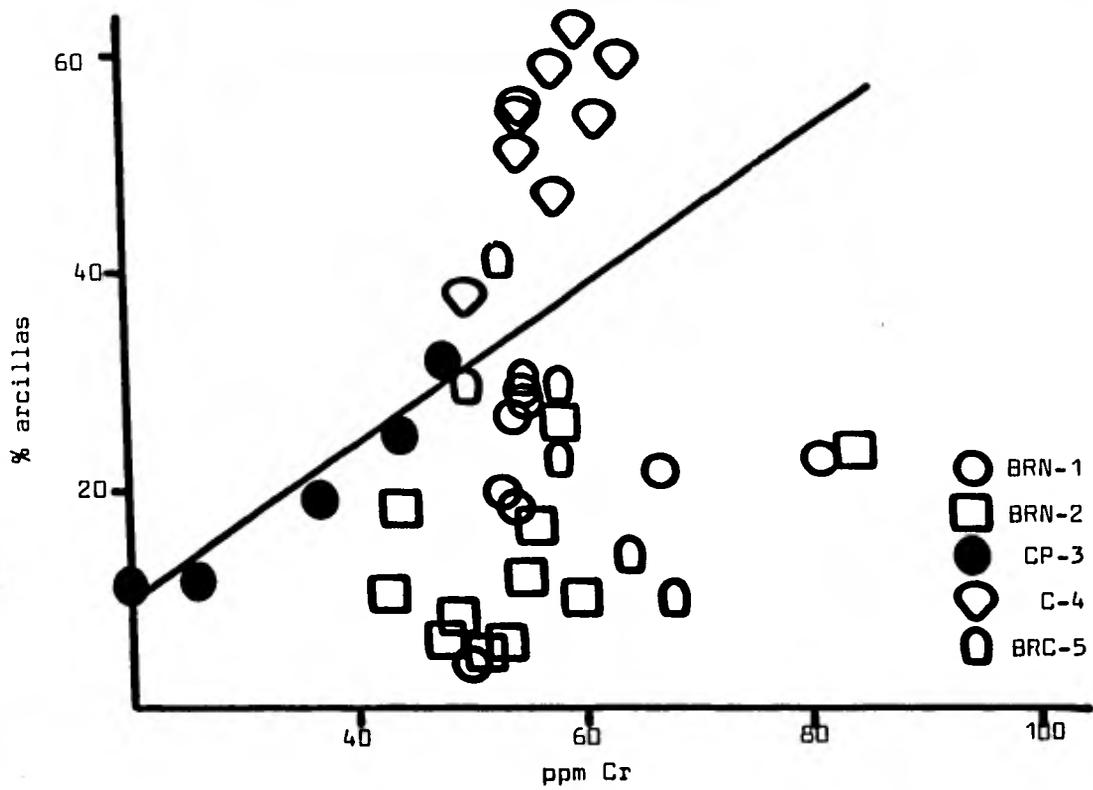


Fig. 40. Relación de la concentración de Co (ppm) y porcentaje de arcillas.



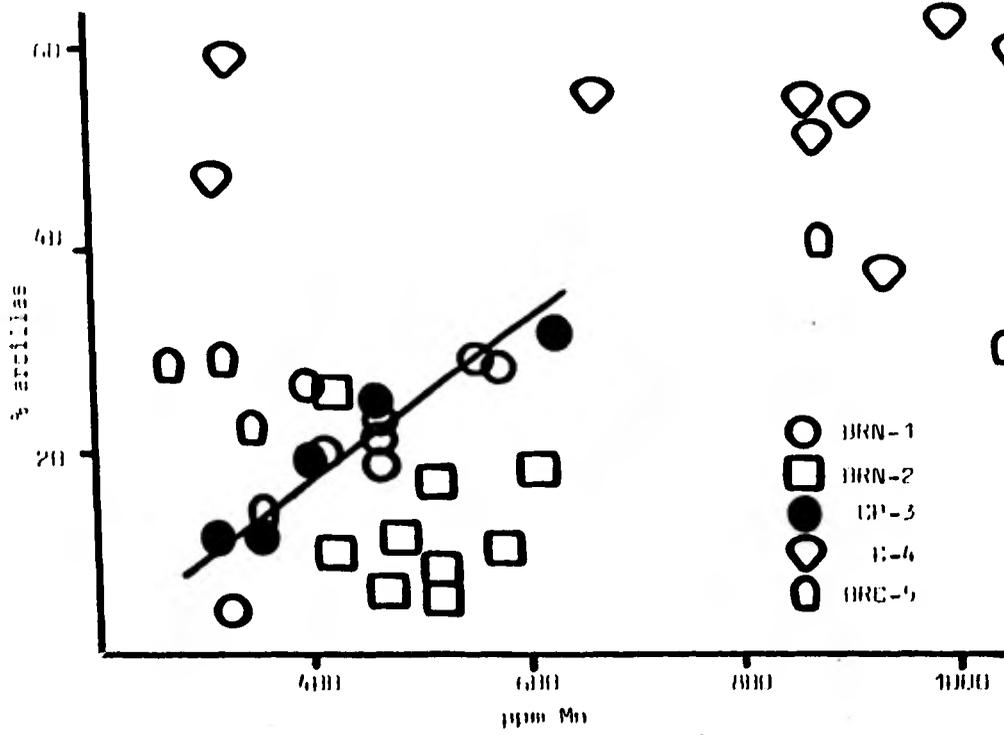


Fig. 43. Relación entre la concentración de Mn (ppm) y el porcentaje de arcillas.

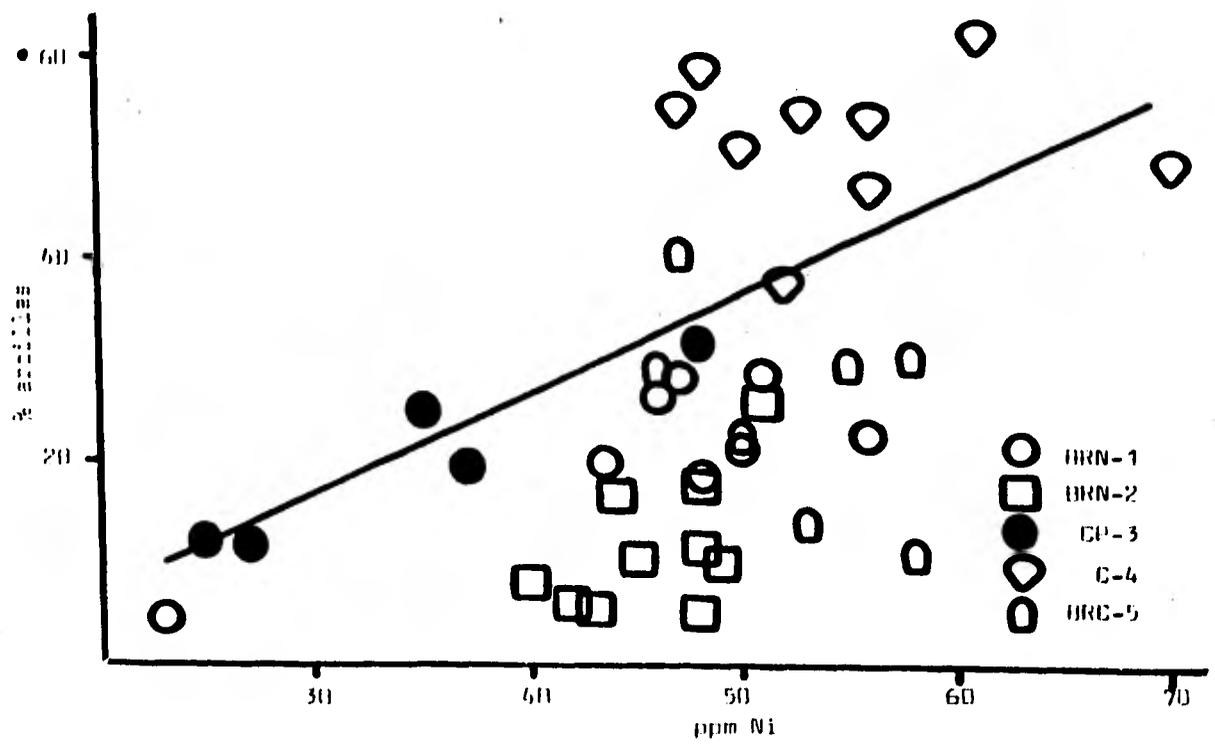


Fig. 44. Relación entre la concentración de Ni (ppm) y el contenido de arcillas.

Con el objeto de averiguar las posibles correlaciones de los diferentes metales y otros parámetros, como porcentaje de limos y porcentaje de limos más arcillas, se hicieron las investigaciones respectivas mediante gráficas y simple observación. Para el núcleo de la boca del Río Nexpa-1 se encontraron los siguientes resultados: una tendencia positiva para cobre, cromo y fierro con el porcentaje de limos (fig. 45) y para cobre una correlación todavía mejor cuando se compara con la fracción menor a 62 μm (fig. 46);

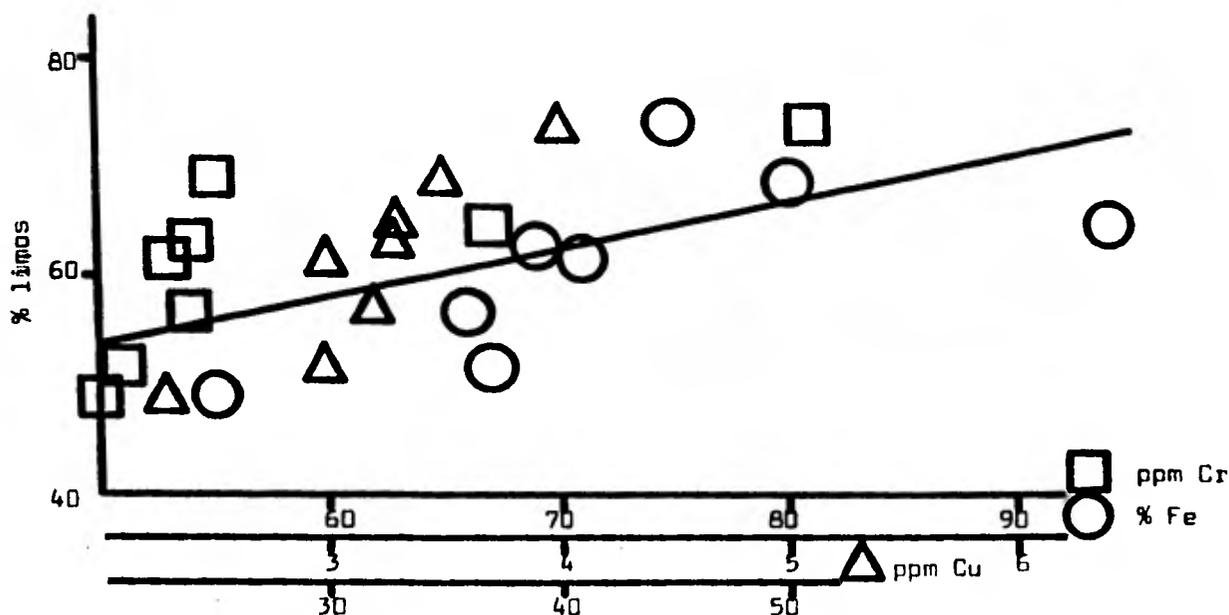


Fig. 45. Las concentraciones de hierro, cromo y cobre en función del contenido de limos, para los sedimentos del núcleo BRN-1.

una correlación positiva entre cadmio y cobre (fig. 47) y entre cobre-níquel y cadmio-níquel (fig. 48). Según las correlaciones Cu/limos y Cu/fracción menor a 62 μm ,

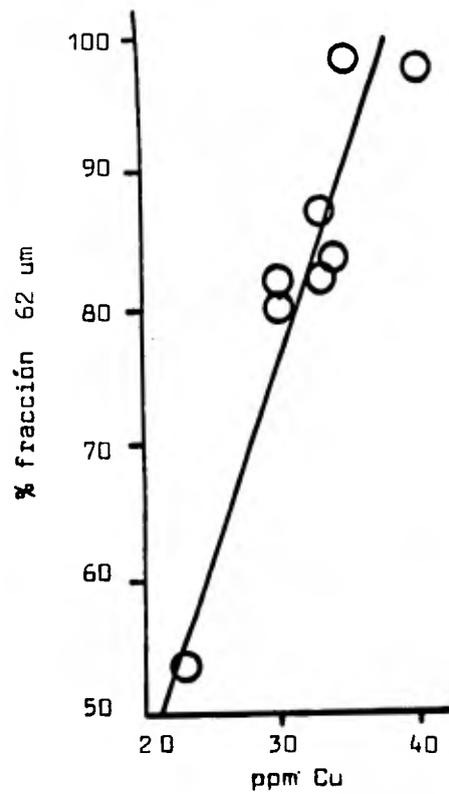


Fig. 46. Concentración de cobre (ppm) en función de la fracción menor a 62 um para el núcleo BRN-1.

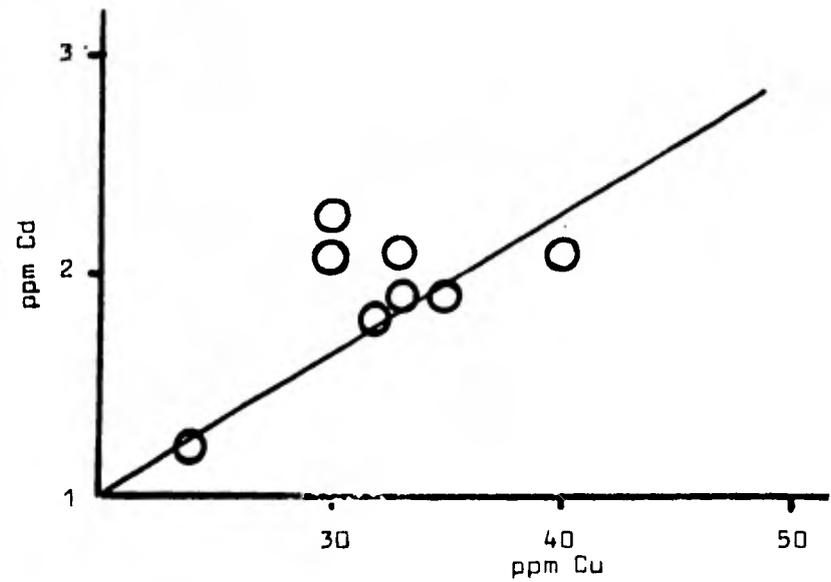


Fig.47. Relación cadmio-cobre para el núcleo BRN-1.

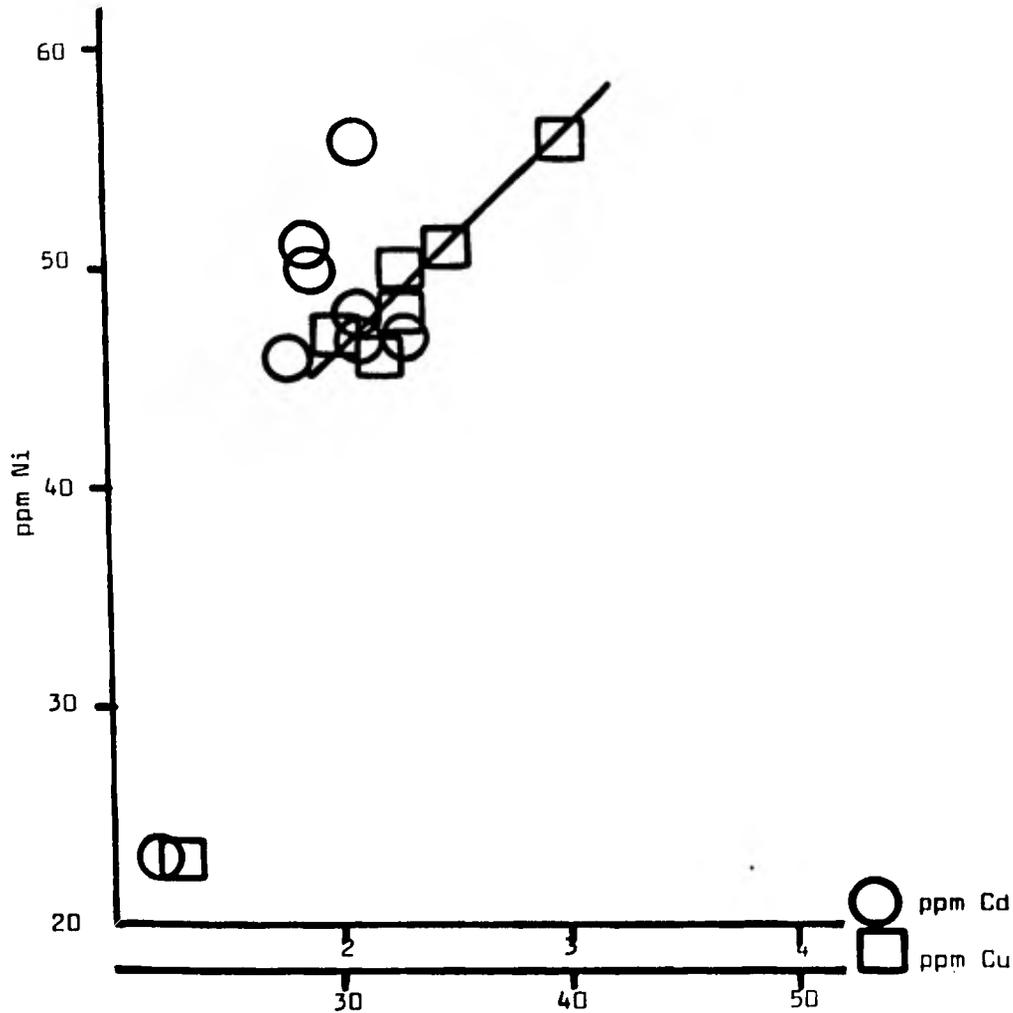


Fig. 48. Relación cobre-níquel y cadmio-níquel para los sedimentos del núcleo BRN-1.

el cobre parece estar asociado tanto a los limos como a las arcillas, pudiéndose decir lo mismo para los metales cadmio y níquel, según lo muestran las figuras de la 45 a la 48. En la boca del Río Nexpa-2 se encontró buena correlación para cromo-hierro (fig. 49) y cobalto-cobre

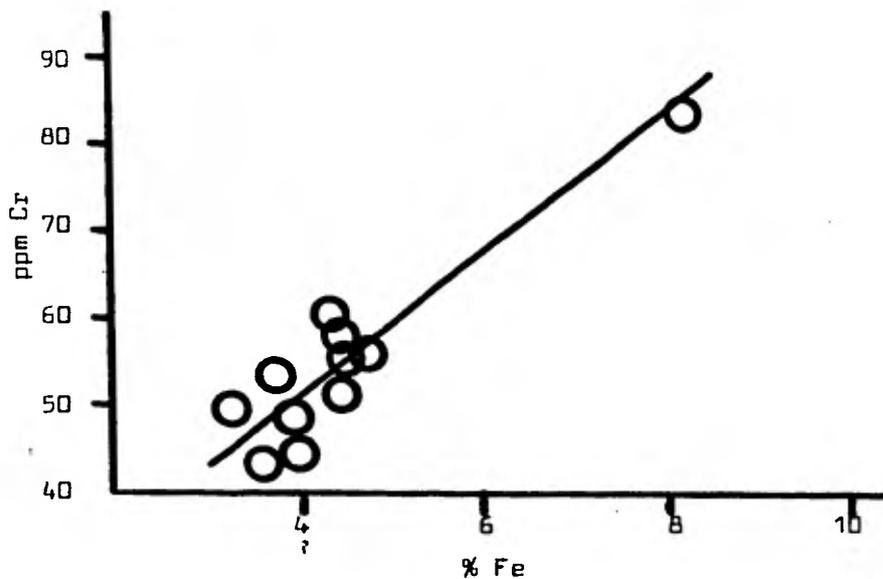


Fig. 49. Relación entre las concentraciones de cromo y fierro para los sedimentos de la boca del Río Nexpa-2.

(fig. 50). En la última, la correlación sigue la conducta de una recta a partir de concentraciones mayores a 27 ppm para ambos metales. Las relaciones Cr/Fe y Co/Cr indican que aparentemente el hierro es el que gobierna la distribución de los otros dos metales por alguno de los mecanismos indicados o bien por combinación de ellos. El comportamiento de las concentraciones de los metales en los núcleos BRN-1 y BRN-2 puede originarse por el aporte tan variable del Río Nexpa a la laguna. Para el núcleo del canal principal se encontró una muy aceptable correlación de manganeso con hierro, cinc y cadmio. En esta zona, tanto el manganeso como el hierro parecen controlar la distribución de cadmio y

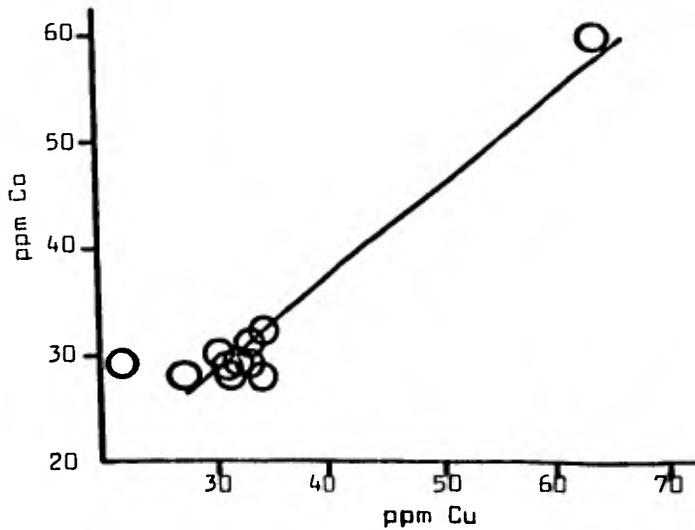


Fig. 50.. Relación entre las concentraciones de cobalto y cobre para el núcleo BRN-2.

cinc; esto posiblemente ocurre por coprecipitación en ambientes oxidantes, a causa de que en el canal principal la circulación de las aguas aparentemente dá como resultado ambientes bien oxigenados (véase fig. 51).

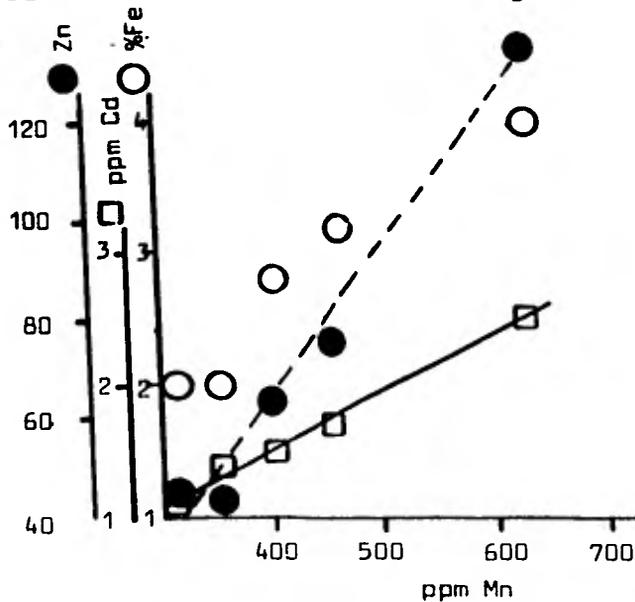


Fig. 51. Dependencia de las concentraciones de hierro, cinc y cadmio con las de manganeso para el canal principal.

Para los sedimentos de la Boca del Río Copala solamente se encontró que el cromo aumenta en proporción con los limos (fig. 52) y que el hierro está asociado con el manganeso (fig. 53), pero ellos no son los únicos que controlan la distribución del resto de los metales, sino que la concentración de estos últimos depende de la combinación de todos los factores que le afectan, como son la materia orgánica, el contenido de arcillas y de óxidos de Fe y Mn.

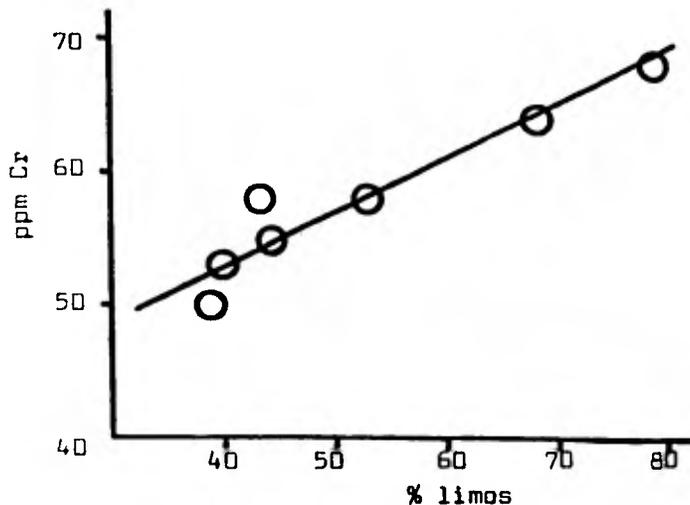


Fig. 52. Dependencia de la concentración de cromo con el contenido de limos para los sedimentos de la boca del Río Copala.

Es de interés destacar que en los núcleos BRN-1 y BRC-5, donde la fracción limosa es la que está en mayor proporción (mientras que la arcillosa y arenosa están en proporción similar pero menor a la limosa), el cromo parece estar asociado con los limos; esto no sucede en el resto de los núcleos, en donde no se observa esta composición textural; así, en BRN-2 hay una

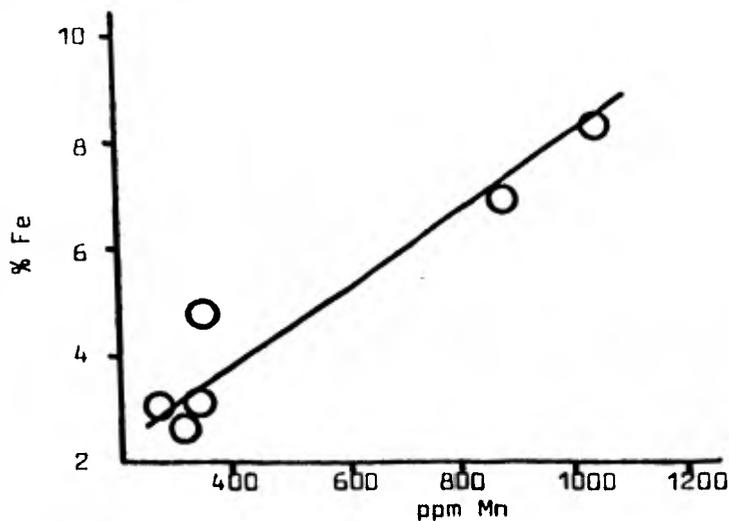


Fig. 53. Relación entre las concentraciones de hierro y manganeso para el núcleo BRC-5.

proporción diferente de arenas, limos y arcillas, en CP-3 son similares los porcentajes de arcillas y limos e inferiores a los de arenas y el centro es de carácter predominantemente arcillo-limoso.

Todos los resultados obtenidos para el núcleo C-4 parecen indicar un proceso de mezclado, quizás debido a bioturbación; esto último apoyado por la existencia de conchas de bivalvos hacia el fondo del núcleo. Este proceso de mezclado origina que a lo largo del núcleo, los gradientes de concentración de todos los componentes determinados sean pequeños.

Se revisaron algunos trabajos donde se analizaron metales en sedimentos de áreas muy contaminadas para efecto de comparación con el presente estudio y se re-

sumen en la tabla 8; mediante el análisis de metales pesados y el empleo de otras técnicas (por ejemplo fechado usando isótopos radioactivos), dichos autores pueden evaluar el flujo de algunos metales pesados que se consideran contaminantes y de origen antropogénico, hacia los sistemas acuáticos.

Respecto a la determinación de manganeso en ausencia y presencia de aluminio, la explicación para considerar que la determinación con la serie Al-Fe-Mn es mejor que con Fe-Mn se basa en dos hechos: (i) una composición más similar a la matriz (recuérdese la presencia de grandes cantidades de aluminio); (ii) no es posible que haya contaminación por manganeso en el aluminio, puesto que en la gráfica: $A = f(\text{conc})$, la recta para la serie Al-Fe-Mn está por debajo de la que corresponde a la serie Fe-Mn; esto es, una misma concentración de manganeso con la serie Fe-Mn da una absorbancia mayor que con la serie Al-Fe-Mn.

Las conchas enteras que se lograron separar en los núcleos del centro y boca del Río Copala se identificaron como *Polymesoda inflata* (18) aunque Mee (49), Stuardo et al. (73) y Stuardo y Villarroel (74) explican que la especie *Mytella strigata* es la más abundante en esta laguna.

Tabla 8. Comparación de las concentraciones de metales encontradas con las de zonas contami -
nadas (Referencias: California (7); Bahía de Chesapeake (27); Long Island (5);
Lago Michigan (28); Bahía de Narragansett (26) y Palacio Imperial, en Tokio (25)).

metal	sedimentos con concentración similar	sedimentos con concentración mayor	sedimentos con concentración menor
Cd	California Michigan contaminados	Tokio	Chesapeake Michigan naturales Narragansett
Co	Tokio Narragansett	Chesapeake contaminados	California Chesapeake naturales Michigan
Cr	Michigan naturales	California Chesapeake Michigan contaminados Narragansett Tokio	
Cu	California naturales Michigan naturales Narragansett naturales	California contaminados Long Island contaminados Tokio	Long Island naturales
Fe	California Chesapeake Michigan Narragansett Tokio		

Tabla B (continúa)

metal	sedimentos con concentración similar	sedimentos con concentración mayor	sedimentos con concentración menor
Mn	Chesapeake naturales Long Island Michigan naturales Narragansett	California	Tokio Chesapeake contaminados California
Ni	California naturales Chesapeake naturales Michigan Tokio	Chesapeake contaminados	Narragansett
Zn	California naturales Long Island naturales Narragansett naturales	California contaminados Chesapeake Long Island contaminados Michigan contaminados Narragansett contaminados Tokio	Michigan naturales

Nota: contaminados se refiere a los influidos por actividades humanas (marcado incremento en la concentración); naturales son las concentraciones encontradas en sedimentos del fondo o anteriores a 1900; si no se indica las concentraciones no varían apreciablemente o bien son menores a las que se comparan en todo el intervalo; el núcleo que corresponde a Tokio comprende el período 1946-1976.

6. conclusiones

- 1) De acuerdo con la clasificación de Berner (6), los resultados y observaciones indican que los cinco núcleos extraídos representan diferentes ambientes de depósito; así, mientras el núcleo del canal principal CP-3 es un ambiente óxico, los núcleos de las bocas BRN-1, BRN-2 y BRC-5 parecen estar variando entre óxico y post-óxico y por su parte en el núcleo del centro de la laguna C-4 se nota que las condiciones han evolucionado de óxicas a sulfídicas.
- 2) Los perfiles de materia orgánica de los sedimentos de BRN-1 y CP-3 son comunes en donde la diagénesis de la materia orgánica ocurre mayormente en los centímetros superiores, además en el caso del núcleo del canal principal se encontró una buena correlación de la materia orgánica con las arcillas. Por su parte los demás núcleos, al no mostrar ningún patrón definido, pueden explicarse por los cambios en el aporte de materiales orgánicos, las variaciones en las condiciones de depósito (como en C-4) o bien por una combinación de estos dos factores.
- 3) La comparación de las técnicas para determinar materia orgánica permite establecer lo siguiente:
 - i. El uso de las pérdidas por ignición como una medida de la materia orgánica puede conducir a interpretaciones erróneas cuando existen pequeños gradientes de material orgánico en muestras de sedimentos arcillosos.

- ii. Es importante considerar el estado de oxidación de la materia orgánica en los sedimentos si se utiliza la técnica por titulación (%C F. O.), pues en estados muy reducidos pueden obtenerse resultados mayores a los reales, como sucede en el caso del núcleo C-4.
- 4) Las interrelaciones entre metales pesados, materia orgánica y tamaño de grano se denotaron en los sedimentos del canal principal, no así en los demás núcleos. Sin embargo en el núcleo BRN-2 la distribución de cobalto y cromo parece estar controlada por las concentraciones de hierro. En el canal principal tanto el hierro como el manganeso están en buena concordancia con el cadmio y el cinc, lo que hace sospechar que éstos estén controlados posiblemente por los óxidos de hierro y manganeso. En los núcleos BRN-1 y BRC-5, el cromo se encontró en buena correlación con los limos, lo cual es indicativo de que algún mineral rico en cromo de este tamaño se forma o como tal es aportado a estos ambientes.
- 5) Todos los análisis hechos en C-4 parecen indicar que la columna sedimentaria está mezclada, lo cual también se apoya por la presencia de bivalvos encontrados en los centímetros del fondo del núcleo; sin embargo en los centímetros superiores no se puede asegurar tal bioturbación, debido a las condiciones sulfídicas y ausencia de restos de conchas de moluscos.

El ambiente de depósito para los sedimentos en los cinco puntos muestreados es diferente; los procesos que

gobiernan la distribución de los diferentes componentes son variables y complejos, no siempre es posible explicar un comportamiento dado en base a un sólo proceso; al contrario, es necesario evaluarlos, tanto en forma aislada como interaccionando entre ellos, por lo que es necesario continuar con investigaciones más detalladas para acercarnos más al conocimiento de los sistemas lagunares costeros.

En vista de la complejidad de los sistemas naturales, es importante evaluar y manejar apropiadamente la metodología analítica, con objeto de evitar resultados poco confiables y por ende conclusiones erróneas.

7. bibliografía

1. Analytical Methods for flame spectroscopy. Varian Techtron Pty. Ltd. Victoria.
2. Anderson, J. R. A. y Lowy, S. L. 1956. A fluorimetric determination of tin. *Anal. Chim. Acta* 15 246-253
3. Bailey, B. W., Dagnall, R. M. y West, T. S. 1966. Analytical applications of ternary complexes-III: A spectrofluorimetric method for the determination of submicrogram amounts of copper. *Talanta* 13 1661-1665
4. Bates, R. L. y Jackson, J. A. (eds) 1980. Glossary of geology. 2nd. ed. American Geological Institute U. S. A.
5. Benninger, L. K., Aller, R. C., Cochran, J. K. y Turekian, K. K. 1979. Effects of biological sediment mixing on the ^{210}Pb chronology and trace metal distribution in a Long Island sound sediment core. *Earth Planet. Sci. Lett.* 43 241-259
6. Berner, R. A. 1981. A new geochemical classification of sedimentary environments. *J. Sed. Pet.* 51 359-365
7. Bruland, K. W., Bertine, K., Koide, M. y Goldberg, E. D. 1974. History of metal pollution in Southern California coastal zone. *Environ. Sci. Technol.* 8 425-432
8. Burton, J. D. 1976. Basic properties and processes in estuarine chemistry. En: Estuarine chemistry. Burton, J. D. y Liss, P. S. (eds) Academic Press. Londres. Cap. 1
9. Byrne, J. T. 1957. Fluorometric uranium analyzer. *Anal. Chem.* 29 1408-1412
10. Cheng, K. L. 1965. Spectrophotometry and fluorometry. En: Trace analysis. Physical methods. Morrison, G. H. (ed) Interscience Publishers. N. Y. Cap. 5
11. Dean, W. E., Jr. 1974. Determination of carbonate and organic matter in calcareous sediments and sedimentary rocks by loss on ignition: comparison with other methods. *J. Sed. Pet.* 44 242-248
12. Duval, C. 1963. Inorganic thermogravimetric analysis. 2nd. ed. American Elsevier. N. Y.
13. Eaton, A. 1979. The impact of anoxia on Mn fluxes in the Chesapeake Bay. *Geochim. Cosmochim. Acta* 43 429-432
14. Eckert, J. M. y Sholkovitz, E. R. 1976. The flocculation of iron, aluminium and humates from river waters by electrolytes. *Geochim. Cosmochim. Acta* 40 847-848
15. Eltringham, S. K. 1971. Life in mud and sand. The English University Press Ltd. Londres.
16. Emery, K. O. y Stevenson, R. E. 1958. En: Treatise of marine ecology and paleoecology. Hedgpeth, J. W. (ed) *Geol. Soc. Amer. Mem.* 67 Vol. 1 673-693

17. Ewing, G. W. 1978. Métodos instrumentales de análisis químicos. Mc Graw Hill. México.
18. Flores, F. Laboratorio de Malacología. Instituto de Ciencias del Mar y Limnología-UNAM; comunicación personal.
19. Foreman, J. K. y Stockwell, P. B. 1975. Automatic chemical analysis. Ellis Horwood Ltd. Londres.
20. Förstner, U. y Wittmann, G. T. W. 1979. Metal pollution in the aquatic environment. Springer-Verlag. Berlín.
21. Fripiat, J. J. y Gastuche, M. C. 1952. Etude physio-chimique des surfaces des argiles. Les combinaisons de la kaolinite avec des oxides de fer trivalent. Publ. Inst. Natl. Etudes Agron. Congo Belge 54 7-35
22. Gapon, J. N. 1947. Specific surface area of soil humus. Kolloid Z. 9 329-334
23. Gaudette, H. H., Flight, W. R., Toner, L. y Folger, D. W. 1974. An inexpensive titration method for the determination of organic carbon in recent sediments. J. Sed. Pet. 44 249-253
24. Goldberg, E. D. 1954. Marine geochemistry. Chemical scavengers of the sea. J. Geol. 62 249-266
25. Goldberg, E. D., Holdge, V., Koide, M. y Griffin, J. J. 1976. Metal pollution in Tokyo as recorded in sediments of the Palace Moat. Geochem. J. 10 165-174
26. Goldberg, E. D., Gamble, E., Griffin, J. J. y Koide, M. 1977. Pollution history of Narragansett Bay as recorded in its sediments. Est. Coast. Mar. Sci. 5 549-561
27. Goldberg, E. D., Hodge, V., Koide, M. y Griffin, J. J. 1978. A pollution history of Chesapeake Bay. Geochim. Cosmochim. Acta 42 1413-1425
28. Goldberg, E. D., Hodge, V., Griffin, J. J., Koide, M. y Edgington, D. N. 1981. Impact of fossil fuel combustion on the sediments of Lake Michigan. Environ. Sci. Technol. 15 466-471
29. Groot, A. J. de, Salomons, W. y Allersma, E. 1976. Processes affecting heavy metals in estuarine sediments. En: Estuarine chemistry. Burton, J. P. y Liss, P. S. (eds) Academic Press. Londres. Cap. 5
30. Guy, R. D. y Chakrabarti, C. L. 1977. Analytical techniques for speciation of trace metals. Proc. Int. Conf. Heavy Met. Environ. Toronto 1975 275-294
31. Halbach, P., Rehm, E. y Marchig, V. 1979. Distribution of Si, Mn, Fe, Ni, Cu, Co, Zn, Pb, Mg and Ca in grain size fractions of sediment samples from a manganese nodule field in the Central Pacific Ocean. Mar. Geol. 29 237-252
32. Hathaway, J. C. 1979. Clay minerals. Mineralogical Soc. Am. Short course. Notes. Marine minerals. vol. 6. Cap. 5
33. Hewlett Packard. 1975. HP-25 Applications programs. California.

34. Jackson, M. L. 1970. Análisis químico de suelos. 2a. ed. Omega. Barcelona.
35. Jonasson, I. R. 1977. Geochemistry of sediment/water interactions of metal including observations on availability. En: The fluvial transport of sediment-associated nutrients and contaminants. IJC/PLUARG. Shear, H. y Watson, A. E. P. (eds) Windsor/Ont. 255-271
36. Jordan, J. 1968. Thermometric enthalpy titrations. En: Treatise on analytical chemistry. Kolthoff I. M. y Elving, P. J. (eds) Wiley Interscience. N. Y. P. 1. Cap. 91
37. Kemp, A. L. W. 1971. Organic carbon and nitrogen in the surface sediments of Lakes Ontario, Erie and Huron. J. Sed. Pet. 41 537-548
38. Koh, K. J. y Ryan, D. E. 1971. Fluorescence and metallic valence states. Part VI. Determination of vanadium with benzoic acid. Anal. Chim. Acta 57 295-300
39. Kwic Guide to the (inorganic patterns of the) powder diffraction file. 1968. ASTM. Filadelfia.
40. Lankford, R. R. 1977. Coastal lagoons of Mexico: Their origin and classification. En: Estuarine processes. Wiley, M. (ed) Academic Press. N. Y. vol. II 183-215
41. Lankford, R. R., Gutiérrez-Estrada, M. y Carranza-Edwards, A. 1974. Informe final para la segunda etapa de los estudios sobre uso de la zona costera en Michoacán y Guerrero. Centro de Ciencias del Mar y Limnología, UNAM
42. Lee, G. F. 1975. Role of hidroxous metal oxides in the transport of heavy metals in the environment. En: Heavy metals in the aquatic environment. Krenkel, P. A. (ed) Pergamon Press. Oxford. 137-147
43. Lozano, R. Laboratorio de rayos "X", Instituto de Geología-UNAM; comunicación personal.
44. Loring, D. H. y Rantala, R. T. T. 1977. Geochemical analysis of marine sediments and suspended particulate matter. Tech. Rep. Fish. Mar. Serv. (Can) 700
45. Lyon, W. S. 1964. Guide to activation analysis. Van Nostrand. N. J.
46. Mandelli, E. F. y Vázquez-Botello, A. 1976. Informe final de la tercera etapa de estudio sobre uso de la zona costera en los estados de Michoacán y Guerrero. Subprograma de Hidrología. Centro de Ciencias del Mar y Limnología, UNAM
47. Marshall, C. E. 1964. The physical chemistry and mineralogy of soils. En: Soil materials. John Wiley & Sons. N. Y. vol. I
48. Martínez-Guerrero, A. 1978. Distribución y variación estacional del zooplancton en cinco lagunas costeras del estado de Guerrero, México. An. Centro Cienc. del Mar y Limnol. Univ. Nal. Autón. México 5 201-214
49. Mee, L. D. 1977. The chemistry and hydrography of some coas-

- tal lagoons, Pacific coast of Mexico. Ph. D. Thesis. University of Liverpool.
50. Mee, L. D. 1979. Coastal lagoons. En: Chemical Oceanography. Riley, J. P. y Chester, R. (eds) Academic Press. Londres. vol. VII. Cap. 42
 51. Mitchell, R. L. 1964. Trace elements in soil. En: Chemistry of the soil. Bear, F. E. (ed) Reinhold. N. Y. 320-368
 52. Mitteldorf, A. J. 1965. Emission spectrochemical methods. En: Trace analysis. Physical methods. Morrison, G. H. (ed) Interscience Publishers. N. Y. Cap. 6
 53. Murray, J. 1975. The interaction of metal oxides of manganese dioxide-solution interface. Geochim. Cosmochim. Acta 39 515-520
 54. Murray, J. 1975. The interaction of cobalt with hydrous manganese dioxide. Geochim. Cosmochim. Acta 39 635-648
 55. Niino, H., Emery, K. O. y Kim, C. M. 1969. Organic carbon in sediments of Japan Sea. J. Sed. Pet. 39 1390-1398
 56. Nissenbaum, A., Presley, B. J. y Kaplan, I. R. 1972. Early diagenesis in a reducing fjord, Saanich Inlet, British Columbia-I: Chemical and isotopic changes in major components of interstitial water. Geochim. Cosmochim. Acta 36 1007-1027
 57. Nissenbaum, A. y Swaine, D. J. 1976. Organic matter-metal interactions in recent sediments: The role of humic substances. Geochim. Cosmochim. Acta 40 809-816
 58. Páez, F., Valdés, D. S., Alexander, H. M. y Fernández, H. 1982. Análisis de metales pesados disueltos y en el material particulado de los ríos Candelaria y Palizada (en preparación)
 59. Parks, G. A. 1967. Aqueous surface chemistry of oxides and complex oxide minerals. En: Equilibrium concepts in natural water systems. Adv. Chem. Ser. 67. Am. Chem. Soc. Washington. 121-160
 60. Phleger, F. B. 1969. Some general features of coastal lagoons. En: Lagunas costeras: un simposio. Memorias del Simposio Internacional sobre lagunas costeras (origen, dinámica y productividad) UNAM-UNESCO. Méx. D. F. Nov. 28-30. 1967 Ayala-Castañares, A. y Phleger, F. B. (eds) UNAM. México. 5-25
 61. Pillai, T. N. V., Desai, M. V. M., Mathew, E., Gonapaty, S. y Ganguly, A. K. 1971. Organic materials in the marine environment and the associated metallic elements. Curr. Sci. 40 75-81
 62. Price, G. R., Ferretti, R. J. y Schwartz, S. 1953. Fluorometric determination of uranium. Anal. Chem. 25 322-334
 63. Rashid, M. A. 1974. Adsorption of metals on sedimentary and peat humic acids. Chem. Geol. 13 115-123
 64. Rashid, M. A. y Leonard, J. L. 1973. Modifications in the

- solubility and the precipitation behaviour of various metals as a result of their interaction with sedimentary humic acid. Chem. Geol. 11 89-97
65. Reuter, J. H. y Perdue, E. M. 1977. Importance of heavy metal-organic matter interactions in natural waters. Geochim. Cosmochim. Acta 41 325-334
 66. Sandell, E. B. y Onishi, H. 1978. Photometric determination of trace metals. General aspects. 4th. ed. Wiley Interscience. N. Y.
 67. Saxby, J. D. 1973. Diagenesis of metal-organic complexes in sediments: formation of metal sulphides from cysteine complexes. Chem. Geol. 12 241-288
 68. Scheffer, F. y Schachtschabel, P. 1966. Lehrbuch der bodenkunde. Stuttgart. Enke.
 69. Sholkovitz, E. R. 1976. Flocculation of dissolved organic and inorganic matter during the mixing of river water and seawater. Geochim. Cosmochim. Acta 40 831-845
 70. SIC. Dirección general de normas. 1962. Métodos de análisis químico del acero. Proyecto de recomendaciones panamericanas. Seminario de normalización. CPANT-ILAFSA-OEA. México
 71. Singer, P. C. 1977. Influence of dissolved organics on the distribution, transport and fate of heavy metals in aquatic systems. En: Fate of pollutants in the air and water environment. Suffet, I. H. (ed) N. Y. Part I 155-182
 72. Soong, K. L. 1974. Versuche zur adsorptiven binding von schwermetall-ionen an kunstlichen tongemischen. Unpubl. diss. Univ. Heidelberg; citado por Förstner y Wittmann (20)
 73. Stuardo, J., Martínez, A., Vázquez, A., Weinborn, J. A. y Ruiz, J. 1974. Prospección de los recursos biológicos y pesqueros del sistema lagunar de Guerrero y en parte del litoral rocoso de Michoacán. Informe del estudio de reconocimiento de la región costera de los estados de Michoacán y Guerrero. Subprograma de Biología. Centro de Ciencias del Mar y Limnología, UNAM.
 74. Stuardo, J. y Villarreal, M. 1976. Aspectos ecológicos y distribución de los moluscos en algunas lagunas costeras de Guerrero, México. An. Centro Cienc. del Mar y Limnol. Univ. Nal. Autón. México 3 65-92
 75. Stumm, W. y Morgan, J. J. 1979. Aquatic chemistry. Wiley Interscience. N. Y.
 76. Thomas, R. L. 1969. A note on the relationship of grain size, clay content, quartz and organic carbon in some Lake Erie and Lake Ontario sediments. J. Sed. Pet. 39 803-809
 77. Trask, P. D. 1932. Origin and environment of source beds of petroleum. Gulf. Pub. Co. Houston.
 78. UNESCO. 1980. Encuesta sobre lagunas costeras. UNESCO technical papers in marine science. 31 París.
 79. UNIVERSAL. 1971. Operating manual. Apparatus for the com -

- bined rapid determination of carbon and sulphur in steel and iron by the combustion method with compressed air operation. Model Universal No. 1401
80. Veening, H. y Brandt, W. W. 1960. Fluorescimetric determination of ruthenium. *Anal. Chem.* 32 1425-1428
 81. Vidales, C. Departamento de radiodagnóstico, Centro Médico Universitario; comunicación personal.
 82. Vozzella, P. A., Powell, A. S., Gale, R. H. y Kelly, J. E. 1960. Fluorometric determination of uranium in zirconium and hafnium. *Anal. Chem.* 32 1430-1433
 83. Weiss, A. y Amstutz, G. C. 1966. Ion exchange reactions of clay minerals and cation selective membrane properties as possible mechanisms of economic metal concentration. *Miner. Deposita* 1 60-66
 84. White, C. E. y Lowe, C. S. 1940. Microdetermination of aluminium by photometric fluorescence measurement. *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* 12 229
 85. Willard, H. H., Merritt, L. L., Jr. y Dean, J. A. 1974. *Instrumental methods of analysis*. 5th. ed. Van Nostrand. N. Y.
 86. Zamochnick, S. B. y Rechnitz, G. A. 1964. *Z. Anal. Chem.* 199 424; citado por Cheng (10)

reconocimientos

Al Dr. Carlos Vidales, Jefe del Servicio de Radio - diagnóstico del Centro Médico Universitario por las radiografías de los núcleos.

Al Q. Rufino Lozano, del Laboratorio de Rayos "X" del Instituto de Geología-UNAM, quien realizó el análisis de rayos "X" y su interpretación.

Las conchas fueron identificadas por el Biól. Felipe Flores, del Laboratorio de Malacología del Instituto de Ciencias del Mar y Limnología-UNAM.

agradecimientos

El autor desea expresar su agradecimiento a quienes hicieron posible la realización de esta tesis.

A Federico Páez, a cuya invaluable ayuda y consejos se debe el presente.

Especialmente a su familia, por la paciencia; y a Herlinda Bolaños por su gentileza.

nicolás guillén

¿cómo puede usted ser
mire la calle.
indiferente a ese gran río
de huesos, a ese gran río
de sueños, a ese gran río
de sangre, a ese gran río?