

030653
29



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

Colegio de Ciencias y Humanidades

Unidad Académica de los Ciclos

Profesional y de Posgrado

“DISTRIBUCION Y CONCENTRACION DE METALES PESADOS
EN LOS SEDIMENTOS DEL PUERTO DE MAZATLAN
Y AREAS ADYACENTES : SU NORMALIZACION
Y FRACCIONAMIENTO GEOQUIMICO”.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE :

MAESTRO EN CIENCIAS DEL MAR

(OCEANOGRAFIA QUIMICA)

PRESENTA:

MARTIN FEDERICO SOTO JIMENEZ

ASESOR:

DR. FEDERICO PAEZ OSUNA

263642

MAZATLAN, SINALOA.

1998 .

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



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.

Este trabajo se realizó bajo la dirección del Dr. Federico Páez Osuna en el laboratorio de Geoquímica y Contaminación Costera de la Estación Mazatlán del Instituto de Ciencias del Mar y Limnología, UNAM; con el apoyo institucional a través del Proyecto UNAM 'Geoquímica de los sedimentos del Golfo de California y áreas adyacentes' y con el apoyo financiero parcial del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología a través del proyecto 0185P-T9506 'Biomonitoreo de la contaminación en las aguas costeras del Pacífico subtropical Mexicano: metales pesados, plaguicidas e hidrocarburos del petróleo'.

Agradecimientos

Al Dr. Federico Páez Osuna, por su apoyo y asesoría brindada para realizar este trabajo.

Al jurado de examen de grado, por la revisión y críticas al trabajo escrito:

Dr. Noel Carbajal Pérez

Dr. Francisco Flores Verdugo

Dr. Mario Gutiérrez Estrada

Dra. María Nuria Méndez Ubach

M. en C. José Isidro Osuna López

A la Pas. de M. en C. Fabiola Morales Hernández por su valioso apoyo brindado en la realización de todo este trabajo.

Al Químico Humberto Bojórquez Leyva, por el apoyo dado en el desarrollo del trabajo en el laboratorio.

A la Pas. de M. en C. Libia Hascibe Bernal Pérez y al M. en C. José Salgado Barragán por su participación en la colecta de algunas de las muestras.

A María Clara Ramírez Jáuregui, responsable de la biblioteca "Dra. María Elena Caso" del ICML, por el apoyo brindado en la recopilación bibliográfica.

Al Dr. Saúl Rogelio Guerrero Galván y a la M. en C. Ana Carolina Ruiz Fernández por el asesoramiento brindado en el manejo de datos y la elaboración de los mapas presentadas en este trabajo.

INDICE GENERAL

1. INTRODUCCION	1
1.1. Generalidades del fraccionamiento geoquímico	2
1.2. Objetivo General	3
1.2.1. Objetivos específicos	3
2. ANTECEDENTES	5
2.1. Estudios en México	5
2.2. Investigaciones realizadas en el área de estudio	7
3. AREA DE ESTUDIO	11
3.1. Localización	11
3.2. Clima	11
3.3. Marco geológico	11
3.4. Clasificación geomorfológica e hipótesis de su origen	13
3.5. Clasificación fisiográfica	14
3.6. Clasificación hidrográfica	15
3.7. Clasificación basado en el régimen de salinidad	15
3.8. Clasificación basado en el rango de marea	15
3.9. Actividad antropogénica	16
4. METODOLOGIA	17
4.1. Muestreo	17
4.2. Manejo en el laboratorio	18
4.3. Análisis fisicoquímicos	19
4.3.1. Determinación de humedad	19
4.3.2. Determinación de materia orgánica	19
4.3.3. Determinación de carbonatos	20
4.3.4. Análisis granulométrico	21
4.3.5. Determinación de metales totales	22
4.3.5.1. Límites de detección	23
4.3.5.2. Exactitud y precisión del método	24
4.3.6. Extracciones selectivas	26
4.3.6.1. Límites de Detección	28
4.3.6.2. Precisión y exactitud del método	30
4.4. División del área de estudio	35
4.5. Tratamiento estadístico de los datos	36
4.5.1. Factores de enriquecimiento	39
4.5.2. Concentración en exceso	40
4.5.3. Factor antropogénico	41

4.5.4 Cálculo de la concentración normalizada del metal.	41
4.6. Mapas y Gráficos	42
5. RESULTADOS Y DISCUSIONES	43
5.1. Comportamiento de los parámetros texturales de los sedimentos superficiales	43
5.2. Correlación entre parámetros fisicoquímicos y texturales con metales	49
5.3. Distribución espacial de la materia orgánica.	58
5.4. Distribución espacial de carbonatos	62
5.5. Distribución espacial de los metales pesados	66
5.5.1. Plata	66
5.5.2. Aluminio	68
5.5.3. Cadmio	69
5.5.4. Cobalto	70
5.5.5. Cromo	71
5.5.6. Cobre	72
5.5.7. Hierro	73
5.5.8. Litio	74
5.5.9. Manganeso	75
5.5.10. Níquel	77
5.5.11. Plomo	78
5.5.12. Vanadio	79
5.5.13. Zinc	80
5.6. Correlación entre metales	85
5.6.1. Comportamiento de los metales con respecto al aluminio y litio como elementos conservativos: Normalización de las concentraciones de metales pesados.	87
5.6.2. Modelos de regresión lineal a partir de la normalización con Al y Li	89
5.7. Factor de enriquecimiento	121
5.8 Geoquímica de los metales pesados de la columna sedimentaria.	128
5.8.1. Comportamiento textural de los sedimentos en núcleo	128
5.8.2. Distribución vertical de la materia orgánica	131
5.8.3. Distribución vertical de metales totales	132
5.8.4. Factor Antropogénico (AF)	136
5.9. Fraccionamiento geoquímico de los metales pesados	137
5.9.1. Comparación del contenido total de metal y la suma obtenida a partir de las fases.	137
5.9.2. Distribución de la concentración de los metales en las fracciones geoquímicas	138
5.10. Biodisponibilidad	152

6. CONCLUSIONES	177
7. LITERATURA CITADA	183
ANEXOS	199
Anexo 1	200
Anexo 2	211
Anexo 3	222

INDICE DE FIGURAS

3.1. Localización de las estaciones de muestreo de sedimento superficial y del núcleo sedimentario en el puerto de Mazatlán y áreas adyacentes.	12
4.1. Esquema de análisis para la determinación de metales totales y en la fracción residual (fase 5) en sedimentos.	24
4.2. Esquema de análisis para la extracción selectiva de metales pesados en sedimentos.	29
Figura 5.1. Distribución espacial del tamaño promedio de grano (M_z) y su desviación estándar (S_{M_z}).	47
Figura 5.2 Triángulo de Sheppard que muestra la clasificación textural de los sedimentos.	48
5.3A y 5.3B Interrelaciones entre la concentración de metales pesados y el tamaño promedio de grano.	55
5.4. Comportamiento de la concentración real del Li en los sedimentos superficiales con arenas y la concentración corregida libre de arenas.	57
5.5. Distribución espacial de la concentración de carbono orgánico en sedimentos superficiales del puerto de Mazatlán y áreas adyacentes.	58
5.6. Relación entre el contenido orgánico con el tamaño promedio de grano.	60
5.7. Distribución espacial de los carbonatos en sedimentos superficiales del puerto de Mazatlán y áreas adyacentes.	63
5.8. Comportamiento de los niveles reales de Mn en los sedimentos superficiales y de los niveles libres de carbonatos.	66
5.9. Distribución espacial de la concentración de Ag en sedimentos superficiales del puerto de Mazatlán y áreas adyacentes.	67
5.10. Distribución espacial de la concentración del Al en sedimentos superficiales del puerto de Mazatlán y áreas adyacentes.	69
5.11. Distribución espacial de la concentración del Cd en sedimentos superficiales del puerto de Mazatlán y áreas adyacentes.	70
5.12. Distribución espacial de la concentración del Co en los sedimentos superficiales del puerto de Mazatlán y áreas adyacentes.	71
5.13. Distribución espacial de la concentración Cr en los sedimentos superficiales del puerto de Mazatlán y áreas adyacentes.	72
5.14. Distribución espacial de la concentración del Cu en sedimentos superficiales del puerto de Mazatlán y áreas adyacentes.	73
5.15. Distribución espacial de la concentración del Fe en sedimentos superficiales del puerto de Mazatlán y áreas adyacentes.	74
5.16. Distribución espacial de las concentraciones del Li en sedimentos superficiales del puerto de Mazatlán y áreas adyacentes.	75

5.17. Distribución espacial de las concentraciones del Mn en sedimentos superficiales del puerto de Mazatlán y áreas adyacentes.	76
5.18. Distribución espacial de las concentraciones del Ni en los sedimentos superficiales del puerto de Mazatlán y áreas adyacentes.	77
5.19. Distribución espacial de las concentraciones del Pb en los sedimentos superficiales del puerto de Mazatlán y áreas adyacentes.	78
5.20. Distribución espacial de las concentraciones del V en los sedimentos superficiales del puerto de Mazatlán y áreas adyacentes.	79
5.21. Distribución espacial de las concentraciones del Zn en los sedimentos superficiales del puerto de Mazatlán y áreas adyacentes.	80
5.22. Comportamiento de los modelos lineales entre metales cuyas pendientes no presentaron diferencias significativas. A: Ag y Cd vs Li; B: Co y Cu vs Al; C: Pb y Cu vs Li y, D: V y Ni contra Al.	121
5.23. Factores de Enriquecimiento promedio de metales pesados normalizados con Al en distintas regiones del Puerto de Mazatlán y áreas adyacentes.	125
5.24. Factores de Enriquecimiento promedio de metales pesados normalizados con Li en distintas regiones del Puerto de Mazatlán y áreas adyacentes.	125
5.25. Distribución vertical de las proporciones de arenas, limos y arcillas en un núcleo sedimentario colectado en la región denominada cabeza lagunar.	129
5.26. Distribución vertical del tamaño promedio de grano.	130
5.27. Distribución vertical del coeficiente de clasificación.	130
5.28. Distribución vertical de la materia orgánica.	131
5.29. Distribución vertical de la Ag y Cd (A); Al y Fe (B).	132
5.30. Distribución vertical de la Cu, V, Zn y Mn (A); Co, Cr, Li y Pb (B).	133
5.31. Distribución vertical del Cu y Zn (A); variación con la profundidad de la relación Cu/Zn (B) y relación de la concentración del Cu (C).	135
5.32. Concentración de la Ag en las diferentes fases geoquímicas y su fracción biodisponible en sedimentos superficiales del Puerto de Mazatlán y áreas adyacentes.	153
5.33. Concentración del Al en las diferentes fases geoquímicas y su fracción biodisponible en sedimentos superficiales del Puerto de Mazatlán y áreas adyacentes.	154
5.34. Concentración del Cd en las diferentes fases geoquímicas y su fracción biodisponible en sedimentos superficiales del Puerto de Mazatlán y áreas adyacentes.	158
5.35. Concentración del Co en las diferentes fases geoquímicas y su fracción biodisponible en sedimentos superficiales del Puerto de Mazatlán y áreas adyacentes.	159
5.36. Concentración del Cr en las diferentes fases geoquímicas y su fracción biodisponible en sedimentos superficiales del Puerto de	160

Mazatlán y áreas adyacentes.	
5.37. Concentración del Cu en las diferentes fases geoquímicas y su fracción biodisponible en sedimentos superficiales del Puerto de Mazatlán y áreas adyacentes.	163
5.38. Concentración del Fe en las diferentes fases geoquímicas y su fracción biodisponible en sedimentos superficiales del Puerto de Mazatlán y áreas adyacentes.	164
5.39. Concentración del Li en las diferentes fases geoquímicas y su fracción biodisponible en sedimentos superficiales del Puerto de Mazatlán y áreas adyacentes.	166
5.40. Concentración del Mn en las diferentes fases geoquímicas y su fracción biodisponible en sedimentos superficiales del Puerto de Mazatlán y áreas adyacentes.	170
5.41. Concentración del Ni en las diferentes fases geoquímicas y su fracción biodisponible en sedimentos superficiales del Puerto de Mazatlán y áreas adyacentes.	171
5.42. Concentración del Pb en las diferentes fases geoquímicas y su fracción biodisponible en sedimentos superficiales del Puerto de Mazatlán y áreas adyacentes.	172
5.43. Concentración del V en las diferentes fases geoquímicas y su fracción biodisponible en sedimentos superficiales del Puerto de Mazatlán y áreas adyacentes.	175
5.44. Concentración del Zn en las diferentes fases geoquímicas y su fracción biodisponible en sedimentos superficiales del Puerto de Mazatlán y áreas adyacentes.	176

INDICE DE TABLAS

4.1. Comparación de concentraciones de metales pesados en muestra de sedimento certificada SD-N-1/2 (IAEA, 1985) con nuestros datos.	26
4.2. Límites de detección (mg/kg) encontrados para cada uno de los procedimientos analíticos de extracción secuencial (Tessier et al. 1979).	30
4.3. Precisión y Exactitud del Procedimiento de Extracción Secuencial en dos muestras de sedimento superficial.	33
5.1. Parámetros fisicoquímicos y texturales en el sedimento superficial del puerto de Mazatlán y áreas adyacentes.	44
5.2. Resumen estadístico de los parámetros fisicoquímicos y texturales en el sedimento superficial del puerto de Mazatlán y áreas adyacentes.	46
5.3. Concentración de los metales pesados en los sedimentos superficiales de diferentes regiones localizadas en el puerto de Mazatlán y áreas adyacentes.	50
5.4. Resumen estadístico de la concentración de los metales pesados en los sedimentos superficiales de diferentes regiones localizadas en el puerto de Mazatlán y áreas adyacentes.	52
5.5. Coeficiente de correlación múltiple entre los factores fisicoquímicos y las concentraciones de los metales pesados determinados en sedimentos superficiales del puerto de Mazatlán y áreas adyacentes.	54
5.6. Resumen estadístico de la comparación de pendientes resultantes de la normalización de la concentración de metal versus tamaño promedio de grano. Solo se presenta los resultados de los metales en los que la hipótesis nula fue aceptada (H_0 : se acepta cuando en ambas pendientes no se encuentran diferencias significativas).	56
5.7. Resumen del análisis estadístico de las regresiones lineales resultantes de la normalización con Al y Li.	89
5.8. Resultados de F-test para la comparación de pendientes e interceptos de las ecuaciones 1 y 2 (en función del Al y Li, respectivamente).	91
5.9. Resumen de los cálculos para evaluar $H_0: b = 0$ contra $H_A: b \neq 0$. Presentación de los metales con H_0 rechazada.	91
5.10. Resumen estadístico de la comparación de pendientes y elevaciones del metal normalizado con Al y con Li.	92
5.11. Resumen estadístico de la comparación de pendientes en los diferentes metales normalizados con Al. Se presentan los resultados que no presentan diferencias significativas entre sus pendientes.	94

5.12. Resumen estadístico de la comparación de pendientes en los diferentes metales normalizados con Li. Se presentan los resultados que no presentan diferencias significativas entre sus pendientes.	94
5.13. Modelos lineales resultantes de la normalización con Al y Li, aplicando transformaciones cuadráticas y efectuando diferentes combinaciones.	96
5.14. Diferencias entre los coeficiente de determinación (R^2) con o sin transformaciones cuadráticas para cada metal normalizado con el Al y Li.	97
5.15. Modelos lineales resultantes de graficar cada metal contra Al y Li, aplicando transformaciones de raíces cuadradas y efectuando las diferentes combinaciones, luego de eliminar los datos considerados enriquecidos.	102
5.16. Resultados de las regresiones y transformaciones que fueron aplicadas a cada metal versus Al.	103
5.17. Resultados de las regresiones y transformaciones que fueron aplicadas a cada metal versus Li.	103
5.18. Comparación de las varianzas de la ecuación en función del Al y en función del Li obtenidas para cada metal.	104
5.19. Resultados de F-test para la comparación de pendientes e interceptos de las ecuaciones 1 y 2 (en función del Al y Li, respectivamente).	104
5.20. Resumen de los cálculos para evaluar $H_0: b = 0$ contra $H_A: b \neq 0$. Presentación de los metales con H_0 rechazada.	106
5.21. Resumen de la comparación de dos valores estimados a partir de ecuación 1 y ecuación 2. Parámetros promediados.	109
5.22. Resumen de la prueba t Student para la $H_0: b_1(Al) = b_2(Al)$, o bien $H_A: b_1(Al) \neq b_2(Al)$. Ejes normales.	116
5.23. Resumen de la prueba t Student para la $H_0: b_1(Li) = b_2(Li)$, o bien $H_A: b_1(Li) \neq b_2(Li)$. Ejes normales.	116
Tabla 5.24. Resumen de la prueba t Student para la $H_0: b_1(Al) = b_2(Al)$, o bien $H_A: b_1(Al) \neq b_2(Al)$. Ejes transformados.	117
5.25. Resumen de la prueba t Student para la $H_0: b_1(Li) = b_2(Li)$, o bien $H_A: b_1(Li) \neq b_2(Li)$. Ejes transformados.	117
5.26. Factor de Enriquecimiento Promedio (EFM_{Al}), cantidad de metal en exceso (M_{exc}) y porcentaje en exceso ($\%_{exc}$) estimados para cada metal empleando Al como elemento conservativo.	122
5.27. Factor de Enriquecimiento Promedio (EFM_{Li}), cantidad de metal en exceso (M_{exc}) y porcentaje en exceso ($\%_{exc}$) estimados para cada metal empleando Li como elemento conservativo.	122
5.28. Características fisicoquímicas del núcleo sedimentario.	128
5.29. Matriz de correlación entre los metales, carbonatos, materia orgánica y parámetros texturales de sedimento	133
5.30. Factor Antropogénico para los distintos metales en núcleo del	136

estero de Urías.	
5.31. Resultados de las variables calculadas, incluyendo el coeficiente de correlación entre ambos juego de datos (Σ Fases y MT).	137
5.32. Correlación entre los componentes del sedimento y los metales extraídos en la Fase 1.	140
5.33. Correlación entre las concentraciones de los metales extraídos en la Fase 2 y con el contenido de carbonatos del sedimento.	144
5.34. Correlación entre las concentraciones de metales extraídos en Fase 3 y con la concentración total de Fe y Mn.	146
5.35. Correlación entre la concentración de metales extraídos de la fase 4 con respecto a la cantidad de carbono orgánico.	149
5.36. Correlación entre la concentraciones de metales extraídos de la fracción residual (Fase 5) y las propiedades texturales del sedimento.	151

RESUMEN

Se determinó la concentración elemental de Ag, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Li, Mn, Ni, Pb, V y Zn, en 68 muestras superficiales del Puerto de Mazatlán y áreas adyacentes. Las concentraciones encontradas fueron como sigue: Ag (0.5 a 2.0 ppm), Al (0.9 a 7.8%), Cd (0.4 a 1.5 ppm), Co (4.7 a 17.6 ppm), Cr (7.6 a 42.5 ppm), Cu (7.7 a 90.9 ppm), Fe (1.4 a 9.5 %), Li (6.0 a 34.2 ppm), Mn (157.7 a 677.9 ppm), Ni (6.1 a 30.3 ppm), Pb (14.7 a 130.5 ppm), V (13.8 a 100.4 ppm) y Zn (46.4 a 347.8 ppm). Los datos fueron normalizados con respecto al Al y Li con el fin de diferenciar áreas enriquecidas de las naturales. La normalización estuvo basada en la hipótesis de que la concentración de los metales varía consistentemente con la concentración del Al y del Li, excepto en aquellas muestras cuyos sitios están influenciados con metales de origen antropogénico, encontrándose correlaciones significativas para todos los metales (excepto Mn), teniéndose mejores correlaciones con el Li. Se encontraron tendencias sistemáticas en la distribución espacial del tamaño de grano, porcentaje de materia orgánica y en las concentraciones de todos los metales (excepto Mn) a disminuir desde el interior del sistema de Urías hacia la boca del Puerto.

Se calculó un factor de enriquecimiento (EF) en relación a la abundancia promedio en la corteza terrestre, encontrándose que el Cr, Ni y V presentan EF cercanos a la unidad y además presentan una alta correlación con el Al y con Li, lo que indica que se encuentran en niveles naturales, en tanto que el resto de los metales presentan $EF > 1$ lo que indica que existen otras fuentes de aporte además de los silicoaluminatos. Se identificaron algunas subregiones con niveles considerados enriquecidos relacionadas con desechos industriales y domésticos, principalmente en Ag, Cd y Pb. La subregión asociada al emisor de aguas municipales fue la que mostró consistentemente $EF_{Li} > 2$ para la Ag, Cd, Co, Fe, Mn, Pb, V y Zn; mientras los sedimentos del la Zona Portuaria mostraron $EF_{Li} > 6$ para Ag, Cd y Pb; y por su parte los sedimentos del Estero del Infiernillo

caracterizados por recibir el aporte de fuentes domésticas tuvieron $EF_{Li} > 4$ para Ag, Cd, Fe y Pb . Al comparar diferentes metodologías de normalización se observa que los puntos considerados como contaminados por el criterio de Szefer (Metal vs. Al o Li mediante intervalos de confianza, con dos desviaciones estándar) siempre coinciden con los sitios considerados como enriquecidos por el criterio de Summers (Metal vs. Al o Li depurando las concentraciones que están fuera del intervalo de confianza con una desviación estándar) y estos a su vez con los sitios semicontaminados según el criterio de Tiller (EF de 1 a 10).

Al efectuar las extracciones de los metales a partir de las diferentes fracciones geoquímicas, resultó que la fracción adsorbible o intercambiable contiene del 1 al 6% de Li , Cu, Mn, Ni, Pb y Zn total, 13% del Co total y hasta 83% del Cd total, en tanto que niveles despreciables de Ag, Al, Cr y Fe. La extracción efectuada en la fracción carbonatada indica que la Ag, Cr y V están prácticamente ausentes en esta fracción para los sedimentos analizados, mientras que del 10 al 13% del Ni, Mn y Co total, del 1 al 3% del Fe y Li total, del 6 al 10% del Cu y Al total, del 19% del Pb total, del 1 al 30% del Zn total es contribuido por los carbonatos, del Cd se logró extraer un 29% del total en algunas estaciones. La fase de óxidos de Fe y Mn aportó aproximadamente un 10 al 14% de Co, Cr, Fe, Li, Mn y Ni del total presente en los sedimentos, 16 al 18% del Pb, V y Zn total, y aportaciones cercanas al 4% del Cu y Al total se obtuvieron de esta fracción reducible, el Cd se extrajo en algunas estaciones hasta un 27% del total. En la fase orgánica se extrajo de un 6 al 7% del Al, Fe, Li, Mn y Pb total, de un 12 a 13% del Co, Ni, V y Zn total, 19% del Cr total, 24% del Cd total y 30% del Cu total. Con la excepción del Cd, la fracción residual resultó ser la más importante en la contribución del contenido total de los metales (excepto para Cd), con porcentajes del 100% de la Ag total, más del 90% del Al total, 61% del Co total, 79% del Cr total, 65% del Cu total, 85% del Fe total, 79% del Li total, 68% del Mn total, 60% del Ni total, 62 % del Pb total, 79% del V total y 59% del Zn total.

1. INTRODUCCION

Los metales pesados al contrario de la mayoría de contaminantes, son no-biodegradables y sufren un ciclo eco-biológico global (Nürnberg, 1983) siendo las aguas naturales su principal ruta de movilización. La determinación de su concentración en estas aguas, así como la elucidación de las formas químicas en que se encuentran (i.e. su especiación), son objetivos principales en la investigación ambiental hoy en día (Nürnberg, 1983; Leppard, 1983), debido a la estrecha relación entre toxicidad y especiación (Smies, 1983).

Los sedimentos que están en el fondo de la columna de agua juegan un papel principal en el esquema de contaminación por metales pesados en los ríos (Förstner, 1985) y cuerpos de aguas costeros. Estos reflejan la calidad del sistema de agua y se puede detectar la presencia de contaminantes que no permanecen solubles después de ser descargados. Sin embargo, los sedimentos actúan como portadores o posible fuente de contaminación debido a que los metales no están permanentemente fijos a estos y pueden liberarse regresando a la columna de agua por cambios en las condiciones ambientales, como incremento en la salinidad, reducción del pH, ingreso de productos de degradación orgánica, cambio en las condiciones redox, actividad microbiana y efectos físicos como erosión, dragado y bioturbación (Förstner, 1985).

Las concentraciones de algunos elementos metálicos han sido encontradas altas en ambientes marinos con relación a los depósitos que ocurren naturalmente y en gran medida son las actividades antropogénicas las que han causado el incremento en los niveles de estos elementos que son arrojados a distintos cuerpos de agua. Por esta razón, el análisis de metales en sedimentos resulta útil e importante para evaluar la contaminación de los sistemas acuáticos que los contengan.

1.1 Generalidades del fraccionamiento geoquímico.

En teoría un sedimento puede ser fraccionado en diferentes fases químicas específicas en las cuales los metales pesados se acumulan (Gibbs, 1973; Nirel et al, 1987), siendo agrupadas en cinco categorías químicas (Salomons y Förstner, 1980): (1) adheridos e intercambiables, asociado al sedimento o algunos de sus constituyentes mayoritarios (absorbido en arcillas, óxidos hidratados de Fe y Mn, ácidos húmicos, etc.); (2) enlazados a la fase carbonatada de los sedimentos; (3) enlazados a la fase reducible como lo son los óxidos de Fe y Mn; (4) enlazados a la materia orgánica y los sulfuros; y (5) enlazados a la fracción detrítica o residual contenidos dentro de la estructura cristalina de los minerales, principalmente los silicoaluminatos. Estas cinco categorías tienen diferentes comportamiento con respecto a los cambios en las condiciones ambientales, como son el pH y Eh (Malo, 1977; Jenne y Louma, 1977; Förstner, 1985).

La mayoría de los estudios establecen el comportamiento de los elementos metálicos, metaloides y no-metales en sistemas naturales basándose en la concentración total del elemento, con lo que se considera un mismo impacto sobre el ambiente independientemente de su asociación química y un comportamiento similar en el ciclo biogeoquímico. Estudiando la distribución de los metales entre las diferentes fases, se puede averiguar el riesgo de la contaminación, debido a que las fracciones más móviles y las más peligrosas la "absorbida e intercambiable", "enlazada a fases carbonatadas" y la "enlazada a fases reducibles", son introducidas por las actividades del hombre (Förstner, 1985).

Para tales estudios se han desarrollado técnicas basadas en extracciones secuenciales selectivas con diversas soluciones químicas (e.g. Gupta y Chen, 1975; Agemian y Chau, 1977; Tessier *et al.*, 1979; Calmato y Förstner, 1983). Los

reactivos se han seleccionado por permitir reproducir procesos naturales lentos, de manera rápida, por ejemplo, el intercambio catiónico se realiza en tiempos razonablemente rápidos. Una de las mayores ventajas del método es precisamente que permite cuantificar la biodisponibilidad de los metales asociados en suelos y sedimentos. El principal problema es el hecho de que se asume que los reactivos usados destruyen selectivamente una fase sin ninguna solubilización de otra, lo cual es cuestionable, de ahí que solo son fases operacionalmente definidas.

En la literatura, se describen numerosos esquemas de extracción secuencial (Chester y Hughes, 1967, 1969; Presley *et al.*, 1972; Bruland *et al.*, 1974; Gupta y Chen, 1975; Brannon *et al.*, 1977; Loring y Rantala, 1977; Tessier *et al.* 1979; Förstner y Salomons, 1980; Rapin y Förstner, 1983) siendo el más ampliamente usado el propuesto por Tessier *et al.*, (1979). Mediante esta técnica se extraen las 5 fases geoquímicas, empezando con extracciones de más débil unión (adsorbida e intercambiable) hasta el más fuerte (residual), la cual fue aplicada en este trabajo.

1.2. Objetivos

1.2.1. Objetivo General

Dado que la biodisponibilidad y toxicidad de los metales está fuertemente ligada a la fraccionación y especiación (Breteler *et al.*, 1981; Bryan *et al.*, 1985; Bryan y Langston, 1992) así como a la concentración del metal presente en un ambiente en particular, en este trabajo se pretende determinar la concentración de metales pesados, la asociación en cada una de las diferentes fracciones geoquímicas, así como la distribución espacial en sedimentos del Puerto de Mazatlán y áreas adyacentes.

1.2.2. Objetivos específicos

- Cuantificar los niveles de concentración elemental de Al, Ag, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Li, Mn, Ni, Pb, V y Zn, en sedimentos del Puerto de Mazatlán y áreas adyacentes.
- Dilucidar la distribución de los metales citados en las siguientes fracciones geoquímicas: adsorbida e intercambiable, carbonatada, fácil y moderadamente reducibles, materia orgánica (que incluye a sulfuros) y residual.
- Establecer la distribución espacial de las concentraciones elementales de los metales y por fase en el área de estudio, con el propósito de identificar posibles zonas críticas (i.e. contaminadas y semicontaminadas).
- Averiguar la relación que existe entre los niveles de metales y por fases y el tamaño promedio de partícula, contenido orgánico y concentración de carbonatos de los sedimentos.
- Combinando los criterios del contenido elemental y de niveles de biodisponibilidad para cada metal, clasificar los diferentes sitios del área de estudio, de acuerdo al riesgo que representan potencialmente para la salud del ecosistema.
- Aplicar diferentes técnicas de normalización a las concentraciones elementales de Ag, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, V y Zn, considerando al Al y Li elementos conservativos.

2. ANTECEDENTES

2.1 Estudios en México.

Dentro de los antecedentes relacionados con el estudio de los niveles de metales en sedimentos en México se tiene los realizados por Rosales Hoz *et al.*, (1986) en sedimentos del sistema lagunar de Alvarado, Veracruz, quienes encontraron los siguientes niveles (mg/kg) para Mn (107.5-1710), Cu (4.9-32.16), Ni (15.6-143.7), Cr (26.3-626.6), Pb (18.2-39.5), Co (16.7-47.9), Al (1.83-8.7%) y Mn (0.34-18.0%). Rosales Hoz *et al.*, (1994) evaluaron también la concentración de metales en sedimentos del Río Guadalupe y arroyo de San Antonio, Baja California Norte, determinándose las siguientes concentraciones: 10 a 20 ppm para Cu, 10 ppm para Cd, 30 a 140 ppm para Zn, 30 a 40 ppm de Ni, de no detectado a 150 ppm de Cr. Estos resultados están dentro de los límites establecidos para suelos no contaminados, con la excepción de Cr cuyo límite máximo permitido es de 75 a 100 ppm en Suiza y Alemania, respectivamente (Merian, 1991).

Alvarez Rivera *et al.*, (1986) en sedimentos de río Blanco, Veracruz, determinaron los valores (mg/kg) en la capa superficial 0-5 para Ni (18.6-41.1), Zn (62.6-158.3), Pb (18.2-48.8), Cu (11-50), Cr (60.3-88.8), Co (19.9-31.6), Cd (1.19-1.74), Mn (630-1011), Fe (2.8-4.4%) y Al (4.7-5.2%) encontrando que tales concentraciones están dentro de los valores dados para áreas del mundo no contaminadas.

Vázquez Botello y Páez-Osuna (1986) y Páez-Osuna *et al.*, (1986), presentaron niveles de metales totales y porcentajes disponibles para la biota en sedimentos del estuario de Coatzacoalcos, Río Tonalá y Laguna del Ostión, en Veracruz. Se encontró que los niveles de Zn, Pb, Cr y Cu son mucho menores a los encontrados para las regiones de Los Angeles (Lu y Chen, 1977) y la bahía

Narragansett (Goldberg *et al.*, 1977) en los EUA. Comparando los resultados entre los cuerpos de agua estudiados se tiene que el Fe es más alto en los sedimentos de Coatzacoalcos (2.6-8.5%), aun así, sus valores son comparables a los de Laguna Chautengo (Fe, 2-5%), o Laguna del Ostión (Fe, 1-4.1%). Por su parte, el Co existe en concentraciones ligeramente mayores en Laguna del Ostión (40-53 mg/kg, para sedimento arcillo limoso) que en el estuario de Coatzacoalcos (26 mg/kg), río Tonalá (29 mg/kg) y Laguna de Chautengo (36 mg/kg). Las concentraciones de Ni en los sedimentos se produjeron en orden de mayor a menor como sigue: río Tonalá (11-202 mg/kg), Laguna del Ostión (24-94 mg/kg), Laguna Chautengo (25-61), estuario Coatzacoalcos (21-50 mg/kg). El Ni en el río Tonalá superó también a los sedimentos de la bahía Narragansett (28 mg/kg) y el puerto de Los Angeles, EUA. (20-42.8 mg/kg), y ello se ha relacionado con la actividad petrolera de la región.

Páez-Osuna y Osuna-López (1987) en la laguna de Mitla encontraron que las concentraciones de la mayoría de los metales pesados son comparables a los sedimentos de textura equivalente de Laguna Chautengo y Laguna Ostión.

Carranza-Edwards *et al.*, (1988a) estudiaron la presencia de metales de interés comercial en arenas de playa de San Antonio del Mar, B.C., siendo el Fe el elemento con mayor concentración (hasta un 50.47%, en la fracción 3.5ϕ), seguido por el Ti con un máximo de 14.13% en la fracción 3.25ϕ . Carranza-Edwards *et al.*, (1988b) realizaron un estudio similar en sedimentos litorales del Estado de Sonora, encontrando que de los doce metales analizados en la fracción 2 a 4 Mz también destacan las altas concentraciones el Fe, que alcanzan hasta un 42.66% y el Ti hasta un 4.68%.

En cuanto a trabajos realizados sobre la asociación de los metales con las fases en sedimentos, destaca el efectuado por Alvarez Rivera *et al.*, (1986), en

sedimentos del río Blanco, en que se determinó la fracción no detrítica (extraído con ácido acético al 25%) y la detrítica (insoluble en ácido acético), asimismo, la partición química revela que el sedimento esta compuesto por 1.33 a 22.96% de la fracción no detrítica. La cantidad de metales asociados a la fracción no detrítica fue 0-14% del total de Ni, 1.44-21.2% del total de Zn, 0-12.94% del total de Pb, 0.9-13.87% del Co total, 0-28.83% del total de Cd, 6.57-81.1% del Mn total y 0.81-7.76% del total de Fe. Cantidades significantes de Zn, Cd y Mn están contenidas en la fracción no detrítica, mientras que el total de Cu y Cr se encontraron en la fracción detrítica.

En el trabajo realizado por Vázquez Botello y Páez-Osuna (1986) se evaluó, además de los niveles totales, la biodisponibilidad de los metales analizados mediante el ataque con ácido acético al 20% (adaptación de la técnica de Loring y Rantala, 1977 y Skei y Paus, 1979), obteniéndose el siguiente orden para sedimentos del río Coatzacoalcos: Zn (35.1%) > Fe (31.5%) > Cd (28.9%) > Co (22.3%) > Pb (19.1%) > Cr (16.8%) > Ni (9.2%) y para sedimentos de la Laguna del Ostión: Co (39.1%) > Fe (33.9%) > Zn (28.8%) > Ni (27%); mientras que para Laguna Chautengo y río Tonalá no se mostraron datos de biodisponibilidad.

2.2 Investigaciones realizadas en el área de estudio.

Se han realizado estudios de metales pesados en agua y en el material suspendido. Páez-Osuna y Marmolejo-Rivas (1990), Marmolejo-Rivas y Páez-Osuna (1990) cuantificaron los niveles de metales pesados en la fracción disuelta (<0.45 μm) y en la fracción particulada (>0.45 μm). Los niveles encontrados fueron para la fracción disuelta: Co (0.15–0.65 $\mu\text{g/l}$), Cu (0.63–2.04 $\mu\text{g/l}$), Fe (0.63–14.6 $\mu\text{g/l}$), Mn (0.09–0.92 $\mu\text{g/l}$), Ni (1.09–3.53 $\mu\text{g/l}$), Pb (0.34–1.26 $\mu\text{g/l}$) y Zn (8.4–56.9 $\mu\text{g/l}$); en la fracción particulada: Cd (0.02–0.3 $\mu\text{g/l}$), Co (0.06–1.14 $\mu\text{g/l}$), Cr (0.29–1.14 $\mu\text{g/l}$), Cu (0.62–3.89 $\mu\text{g/l}$), Fe (0.56–1.33 $\mu\text{g/l}$), Mn (9.60–

50.5 µg/l), Ni (0.55-2.18 µg/l), Pb (1.25-5.51 µg/l) y Zn (0.74-8.75 µg/l). Además, Osuna-López *et al.*, (1989) evaluaron los niveles de metales pesados en muestras de agua superficiales recolectadas en diferentes sitios del sistema, encontrando que los niveles más altos tanto en la fracción disuelta como en la particulada se presentan en las estaciones situadas en el área industrial y en las cercanías a la termoeléctrica del Estero de Urías.

Personal de la Secretaría de Marina (1974) cuantificó las concentraciones de Cd, Cu, Hg, Pb y Zn en seis especies de peces de la zona de Mazatlán, encontrando un valor máximo de 24 ppm de Zn para el caso de la mojarra blanca (*Gerres* sp.) y monita (*Chaetodipterus zonatus*). Páez-Osuna *et al.*, (1988) midieron las concentraciones de nueve metales pesados (Cu, Cr, Co, Cd, Ni, Mn, Fe, Pb y Zn) en cuatro organismos filtradores de la región costera de Mazatlán: ostión de mangle *Crassostrea corteziensis*, mejillón *Mytella strigata* y las esponjas *Zygomycete parishii* y *Sigmadocia caerulea*. Los niveles encontrados corresponden a los niveles básicos naturales de estas cuatro especies filtradoras. Posteriormente, Páez-Osuna y Marmolejo-Rivas (1990) y Marmolejo-Rivas y Páez-Osuna (1990), cuantificaron los niveles de nueve metales pesados (Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb y Zn) a lo largo de un año en *Crassostrea corteziensis* y *Mytella strigata*, respectivamente. Los resultados indican que los niveles de Co, Cr, Ni y Pb en el tejido blando de los bivalvos, reflejan los niveles existentes en el material particulado de las aguas estuarinas. En otro estudio, Osuna-López *et al.* (1990) revisaron la relación entre la posición de los ostiones (*Crassostrea corteziensis*) sobre la raíz del mangle y la concentración de siete metales pesados (Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb y Zn) en el tejido blando de los organismos. Para el caso del Cu y del Co, los individuos recolectados sobre las secciones más superficiales en las raíces del manglar parecen contener concentraciones significativamente más elevadas que las correspondientes a secciones inferiores. Ruelas-Inzunza (1998),

estudió los niveles de Cd, Cu, Cr Fe, Mn, Ni, Pb y Zn en organismos del género *Balanus* y en tejido blando de *Mytella strigata* y *Crassostrea corteziensis*.

En el puerto y antepuerto de Mazatlán, Sinaloa, Osuna-López y Páez-Osuna (1986) examinaron los sedimentos superficiales encontrando concentraciones totales de Cd (0.3-1.7 ppm), Co (5.8-24.4 ppm), Cr (10.4-67.1 ppm), Cu (2.5-79.9 ppm), Fe (1.14-5.05%), Ni (15.0-20.2 ppm), Pb (15.1-50.5 ppm) y Zn (34.0-172.2 ppm), variando de acuerdo al sitio y textura de los sedimentos.

Osuna-López y Páez-Osuna (1986), determinaron también las concentraciones de metales biodisponibles, resultando que el Cd, Co, Pb y Zn presentan los valores máximos y se asocian principalmente a carbonatos (7.8%) o al material inorgánico (5.7%).

En otro trabajo realizado por Páez-Osuna y Osuna-López (1990a) realizaron extracciones secuenciales (basada en el método secuencial de Tessier *et al.*, 1979, con adaptación de Meguellati *et al.*, (1983) en sedimentos superficiales del bajo golfo de California para conocer la partición geoquímica de los metales pesados. Resultó que la mayoría de los metales estuvieron asociados a la fracción litogénica. Se observó que Fe, el Cu y el Co tienen las concentraciones más elevadas en la fracción reducible que en la oxidable, al contrario que el Ni, Cr, Pb y Mn. En la mayoría de las muestras el Cd mostró proporciones altas (hasta 100%) en el extracto de peróxido. Páez-Osuna y Osuna-López (1990b) registraron también la partición química para el Zn, el cual se asocia principalmente a la fracción litogénica, el resto del Zn se encontró en la fracción de óxidos de Fe-Mn (20.4-25.1%), fracción orgánica/sulfuros varía entre 5.5-13.9%, y el zinc carbonatado presente en las depresiones de las cuencas con 1.5%. mientras que el Zn intercambiable no se detectó.

Finalmente, Páez-Osuna y Osuna-López (1992), estudiaron la partición geoquímica de metales pesados de dos sitios adyacentes a la boca del Golfo de California (en la depresión principal de la Cuenca Mazatlán y otro en el Pacífico Oriental pelágico adyacente). Comparando los porcentajes de los metales de cada una de las fracciones químicas de los dos sitios, se observó que en el área de la Cuenca Mazatlán predominan en la fracción litogénica el Co (59.1%), Cr (73.8%), Zn (64.1%), Pb (61.7%), Fe (90.8%), Ni (41.1%) y Mn (44.7%); en el área de la zona pelágica se encontraron asociados a la misma fracción el Cr (80.3%), Zn (55.6%), Pb (70.5%) y Fe (78.9%). La fracción oxidable (asociada con materia orgánica y/o sulfuros) es en proporción la siguiente más importante para el Cu, Cd, Co, Ni, Zn y Mn en el núcleo pelágico, y para el Cd, Pb y Mn para el núcleo de la Cuenca de Mazatlán. En las fracciones intercambiable/absorbida y carbonatada se tuvieron los menores niveles de concentración de los metales analizados.

3. AREA DE ESTUDIO

3.1 Localización

El sitio de estudio es el Puerto de Mazatlán constituido principalmente por un cuerpo de agua denominado Estero de Urías y sus áreas adyacentes, localizada en la costa norte del Pacífico Mexicano entre los 23°10'36" y 23°13'00" de latitud Norte y los 106°20'00" y 106°26'00" de longitud Oeste (Figura 3.1).

3.2 Clima.

El clima de la región de acuerdo a la clasificación modificada por Köppen (García, 1973) es cálido subhúmedo con lluvias en verano (de julio a octubre) con una precipitación media anual de 800.3 mm, siendo el más seco de los subhúmedos. La temperatura promedio mensual oscila entre los 24° y 34°C en el área de transición climática determinada por el Trópico de Cáncer (Contreras, 1985). Los vientos predominantes provienen del NW y únicamente de junio a septiembre soplan vientos del SW.

3.3 Marco geológico.

Siguiendo el criterio de Lankford (1977) el sistema de Urías corresponde a una laguna costera de boca permanente con orientación semiparalela a la costa, y la clasifica como una laguna costera de plataforma interna con barrera (Tipo III) basándose en su origen y patrón de desarrollo geológico.

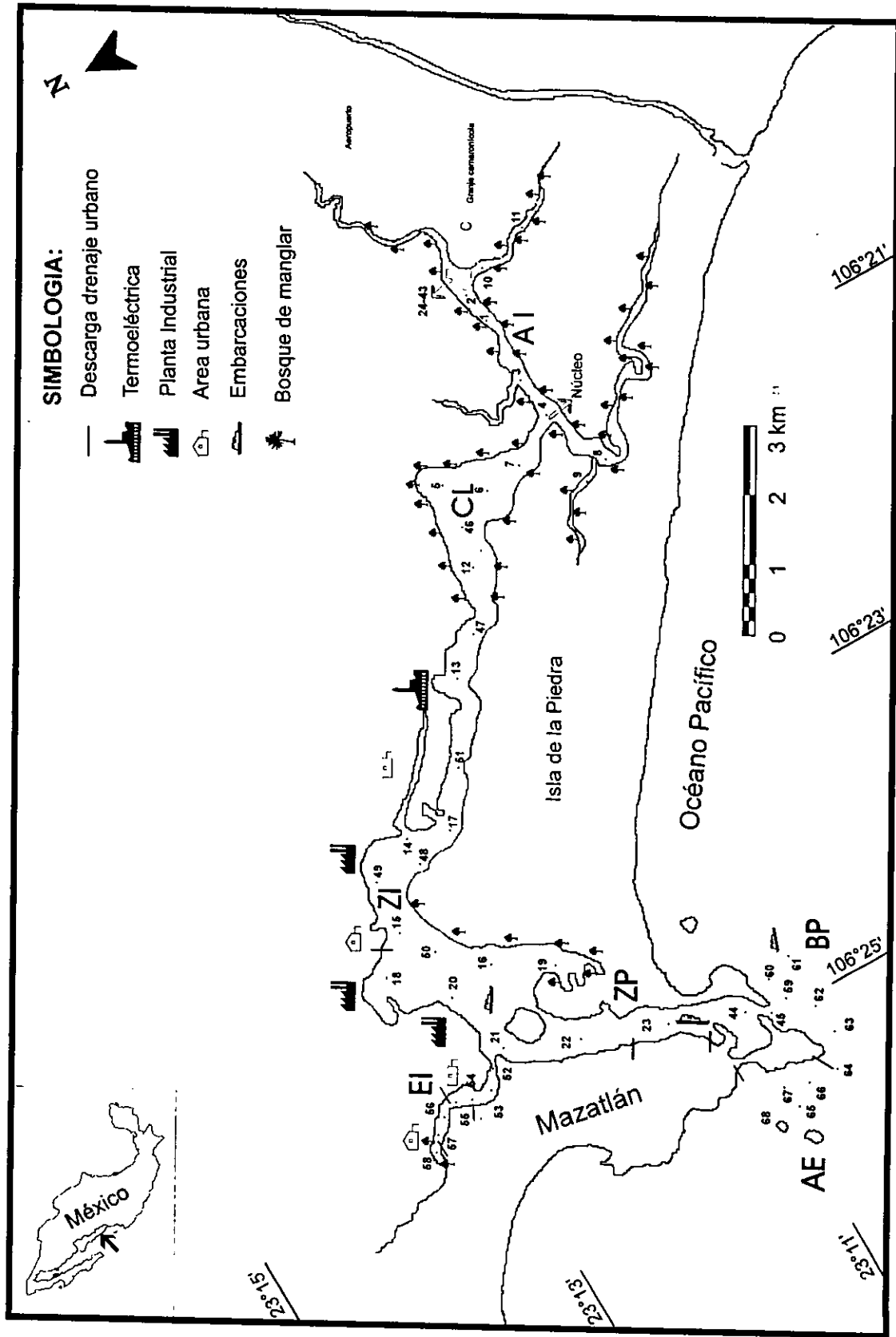


Figura 3.1. Localización de las estaciones de muestreo de sedimento superficial y de núcleo del puerto de Mazatlán y áreas adyacentes: Aguas Interiores (AI), Cabeza Lagunar (CL), Zona Industrial (ZI), Estero del Infernillo (EI), Zona Portuaria (ZP), Boca del Puerto (BP) y Asociada a Emisor (AE).

De acuerdo con la definición de estuario de Pritchard (1967), este cuerpo de agua cumple satisfactoriamente con la restricción física descrita como "cuerpo de agua semi-cerrado" ya que está considerablemente protegido por una barra de arena y promontorios de rocas derivados de la acción de las olas sobre una zona relativamente calma; y cumple además con la propiedad geomorfológica de un estuario que se refiere a una "libre conexión con el mar abierto", ya que la abertura que conecta a este cuerpo de agua con el mar abierto tiene una profundidad y corte transversal suficientes que transmiten continuamente la energía de la marea. Por lo que se refiere a los dos componentes físicos estuarinos, el flujo de agua dulce y la salinidad, representadas en la definición de estuarios con el término "apreciablemente diluido", se aclara que en este cuerpo de agua no se tiene el aporte continuo de agua dulce por lo que la salinidad varía tanto en tiempo como en espacio. En épocas de lluvias el aporte de agua dulce es suficiente para causar la dilución apreciable del agua oceánica ajustándose adecuadamente a la definición, lo cual no ocurre en los meses de secas en los que la salinidad dentro del cuerpo de agua supera a la del mar adyacente, o sea que, dependiendo de la época del año, funciona como estuario o anti-estuario.

Day (1951) define un estuario como "un cuerpo de agua parcialmente cerrado el cual tiene una conexión permanente o periódica con el mar abierto y dentro del cual hay una variación medible de la salinidad debido a la mezcla de agua de mar con agua dulce derivado del drenaje terrestre"; y de acuerdo a esta definición, se puede señalar que este cuerpo de agua es un estuario con un comportamiento estacional hipersalino-salobre.

3.4 Clasificación geomorfológica e hipótesis de su origen.

De acuerdo con la clasificación de Pritchard (1967), basada en su geomorfología, este es un estuario de barrera "bar-built" por ser una cuenca

somera que está semiaislada de las aguas oceánicas por playa de barrera compuesta principalmente por arena, situado a lo largo de una planicie costera de pendiente suave tectónicamente estable y presenta un aporte abundante de arena y un transporte de litoral fuerte.

Este sistema presenta fluctuaciones limitadas a las mareas debido al efecto restrictivo de la boca de marea, la cual tiene una área de abertura muy pequeña en comparación con el tamaño del estuario.

De acuerdo con una revisión de las diferentes hipótesis acerca del origen de las playas de barreras que encierran a los estuarios de barrera, la más apegada a la posible formación de la barrera del sistema Estero de Urías resulta de la combinación de dos procesos: 1) construcción de la barrera producida por la acción gradual de las olas sobre la costa del océano, conforme se aproximan a la línea de costa deposita arena erosionada del piso marino en forma de barra alargada paralela a la costa; la depositación continua hasta que la acumulación de sedimentos en la barrera supera la altura de la ola. En conjunción con la hipótesis anterior, 2) este cuerpo de agua debe su origen al retrabajo de los sedimentos terrígenos depositados antiguamente en los bancos de arena y barras de los deltas del río Presidio.

3.5 Clasificación fisiográfica.

En cuanto a la clasificación fisiográfica propuesta por Fairbridge (1980), este cuerpo de agua puede ser catalogado como un estuario de bajo relieve, con diseño en forma de L, con bajo curso paralelo a la costa (ver Fig. 3.1).

3.6 Clasificación hidrográfica.

Según la clasificación de los estuarios de Pritchard (1967) basada en el patrón de circulación, este cuerpo de agua es un estuario Tipo D o seccionalmente homogéneo ya que la presencia de corrientes de mareas que exceden a la descarga de agua dulce incrementa el mezclado de las aguas, aunado con la acción del viento, fricción interna y de fondo que reducen o eliminan cualquier estratificación por densidad de la columna de agua. Presenta diferencias máximas de salinidad de 0.3 ‰ entre la superficie y el fondo (Alvarez-León, 1980). La velocidad de corriente superficial varía entre 0.1 y 2.5 m/seg, con un valor promedio de 0.55 y 0.28 m/seg para el otoño y el invierno, respectivamente (Alvarez-León, 1980).

3.7 Clasificación basado en el régimen de salinidad.

Este cuerpo de agua puede ser considerado como un estuario negativo donde el aporte de agua dulce ha cesado o ha sido drásticamente disminuido (Brusca, 1980). La evaporación excede, la mayor parte del año, el volumen de agua dulce aportado por el drenaje terrestre y por precipitación, teniendo salinidad mayor a la del agua de mar adyacente. El comportamiento como estuario positivo o normal ocurre estacionalmente y solamente en los meses de lluvias (julio a octubre).

3.8 Clasificación basado en el rango de marea.

El rango anual de marea oscila entre 0.85 y 1.25 m, obedeciendo a los ritmos de la marea mixta semidiurna (Secretaría de Marina, 1974).

Siguiendo el esquema de clasificación propuesto por Hayes (1975) basándose en el rango de marea, este sistema puede ser considerado como un estuario micromareal.

3.9 Actividad antropogénica.

El Estero de Urías posee una superficie aproximada de 18 km²; dentro de los primeros 3 kilómetros adyacentes a la boca se localiza la zona portuaria; entre los 3 y 7 kilómetros siguientes se encuentra el sitio al que llegan las principales descargas urbanas, industriales y las aguas de enfriamiento de la termoeléctrica; los kilómetros restantes de la cabeza lagunar se hallan rodeados por bosques de manglar (Páez-Osuna *et al.*, 1990). Además de las descargas anteriores, la presencia de embarcaciones pequeñas y de gran calado que incluye a las flotas camaronera, atunera, petrolera, mercante y turística, constituyen otra posible fuente de contaminantes (Osuna-López *et al.* 1986). En el caso de la bahía de Mazatlán, esta recibe en su porción sur el aporte de materiales urbanos provenientes de una planta primaria tratadora de aguas y los escurrimientos de diversos drenes de aguas de desechos cuyo origen esta relacionado principalmente con las descargas domésticas.

4. METODOLOGIA

4.1 Muestreo.

El muestreo del sedimento superficial del estero de Urías, se realizó empleando una draga tipo van Veen (20x15 cm abierto) a bordo de una lancha con motor fuera de borda. El sedimento se tomó del centro de la draga con una cuchara de plástico para evitar contaminación con las partes metálicas, y se colocó en bolsas de polietileno debidamente etiquetadas en el campo o en recipientes de plástico lavados previamente con HCl y HNO₃. Se conservaron en hieleras a 4-8°C hasta llegar al laboratorio. De manera estimativa en cada sitio se midió la profundidad y se determinó la ubicación con la ayuda de un mapa batimétrico de la región (carta 367 de la Secretaría de Marina).

Se realizó un total de cinco muestreos de sedimentos entre los meses de agosto a noviembre de 1994, en Estero de Urías (la boca, antepuerto, canal de navegación, zona portuaria, zona industrial, área de manglares y estero del Infiernillo) y de la bahía (área de influencia del emisor submarino y frente a la entrada al puerto). En el mapa de la Figura 2.1 se muestra la red de estaciones. Durante los cinco muestreos, se recolectó un total de 68 muestras de sedimentos superficiales del Estero de Urías y sus áreas adyacentes y un núcleo sedimentario de un sitio cercano a la estación 4. Dicho núcleo se tomó empleando un tubo de PVC de 6.5 centímetros de diámetro interior y con una profundidad de 50 centímetros. La red de estaciones se estableció con el fin de tener representatividad en cada una de las regiones más características del puerto de Mazatlán y sus áreas adyacentes.

4.2 Manejo en el laboratorio.

Una vez en el laboratorio las muestras se almacenaron a temperaturas por debajo de -20°C (Giordano *et al.* 1992), ya que este método de almacenamiento no modifica significativamente la partición del metal (Förstner y Wittmann, 1981; Rapin *et al.*, 1986). En el caso de analizar las muestras al día siguiente del muestreo, se refrigeraron a 4°C .

Las muestras fueron secadas al aire a una temperatura entre 50 y 60°C , y molidas con mortero de porcelana retirando los fragmentos de concha o algas (Carruesco y Lapaquellerie, 1985; Giordano *et al.* 1992; Modak *et al.* 1992).

La expulsión del núcleo se realizó con la ayuda de un soporte y pistón de madera y PVC. Se realizaron 10 cortes de 5 cm de espesor empleando laminillas de baquelita. El exprimido se realizó con un exprimidor de nylon utilizando presiones bajas (5 psi), filtros de nylon y membrana Millipore de $0.45\ \mu$ de diámetro en sus poros. Las secciones se secaron al igual que las muestras de sedimento superficial.

El material empleado para la manipulación y los análisis se lavó según Moody y Lindstrom (1977) y los reactivos empleados de grado analítico fueron analizados de la misma manera que las muestras a fin de detectar posibles contaminaciones con metales pesados (Tessier *et al.*, 1979).

4.3 Análisis fisicoquímicos.

4.3.1 Determinación de humedad.

La humedad se determinó por pérdida de peso (Piper, 1950), colocando alrededor de 100 gramos de sedimento húmedo en vasos de precipitado previamente lavados según Moody y Lindstrom (1977), secos y tarados, sometiéndose a una temperatura de 70-90°C hasta sequedad y peso constante (± 0.001 g). La diferencia de pesos permite calcular el porcentaje de humedad.

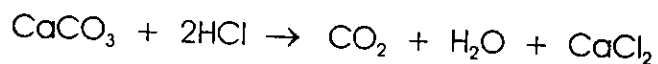
4.3.2 Determinación de materia orgánica.

El contenido de materia orgánica se analizó mediante la oxidación del carbono orgánico con dicromato de potasio y titulación con sulfato ferroso amoniacal (Loring y Rantala, 1977), para lo cual se coloca 0.5 g de muestra en un matraz Erlenmeyer de 500 ml de capacidad a la que se le adicionan 10 ml de $K_2Cr_2O_7$ 1 N y 20 ml de H_2SO_4 concentrado (con 2.5-5.0 mg/ml de Ag_2SO_4). Se mezcla suavemente y se calienta por 30 minutos a 140°C (El-Rayis, 1985). Se enfría la solución y se afora a un volumen de 200 ml con agua destilada, se agregan 10 ml de H_3PO_4 al 85% y 0.2 g de NaF, se agita suavemente y se titula con $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ 0.5N empleando difenilamina como indicador (15 gotas).

El volumen empleado en la titulación de la muestra se interpola en una curva de calibración elaborada a partir de cantidades conocidas de carbono (0, 5, 10 y 20 mg de C partiendo de una solución estándar de dextrosa) y el volumen de $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ 0.5N. Se emplearon curvas estándar con una $r^2 > 0.999$.

4.3.3 Determinación de carbonatos.

El contenido de carbonatos se determinó por titulación del exceso de HCl 1 N con NaOH 0.5 N añadido a una alícuota de sedimento seco y molido (Rauret *et al.*, 1987). La actividad del ácido sobre los carbonatos del sedimento se representa en la siguiente reacción:



La técnica consiste en pesar una cantidad exacta de sedimento (aproximadamente 1 gramo) y colocarla en un tubo de polipropileno, se agregan 10 ml de HCl 1N (recién valorado con NaOH 0.5N). Posteriormente, se agita mecánicamente por 10 minutos y se centrifugan durante 5 minutos a 2500 rpm. El líquido sobrenadante se separa y se coloca en un matraz Erlenmeyer de 150 ml y se titula con solución de NaOH 0.5 N empleando fenolftaleína como indicador. El cálculo del porcentaje de carbonatos se llevó a cabo mediante la siguiente fórmula:

$$\% \text{CaCO}_3 = [(V N)_{\text{HCl}} - (V N)_{\text{NaOH}} \times \text{PM CaCO}_3 \times 0.05] / \text{Peso muestra}$$

La exactitud de la técnica se corroboró mediante la determinación porcentual de CO_3^{2-} a partir de cantidades conocidas de CaCO_3 , obteniéndose un valor promedio de $60.47\% \pm 0.21$ ($n=5$) mientras que su valor en la fórmula empírica es de 59.95% , menos de un punto porcentual de diferencia.

La precisión de la técnica se obtuvo mediante la valoración de sextuplicados de tres muestras con diferentes concentraciones de carbonatos: $0.95\% \pm 0.06$, $6.50\% \pm 0.11$ y $48.9\% \pm 0.21$.

4.3.4 Análisis granulométrico.

Las muestras de sedimento se analizaron granulométricamente de acuerdo con el método propuesto por Folk (1974), en el cual una muestra de sedimentos húmedos (10 a 15 g) es lavada varias veces con peróxido de hidrógeno al 30% con el fin de eliminar la materia orgánica que contenga. La muestra sin contenido orgánico es tamizada a través de una malla de 62 micras ($4 \text{ } \phi$) para separar los componentes gruesos (gravas y arenas) de los finos (limos y arcillas), para lo cual se emplea 1 litro de agua destilada. La fracción gruesa retenida en el tamiz, es secada a 70° - 90°C y es pesada para conocer el porcentaje total de arenas y gravas. Posteriormente esta fracción gruesa es pasada a través de tamices de diferentes aberturas de malla pesándose en cada caso la porción.

Los limos y arcillas arrastrados a través del tamiz por el agua destilada, se transfieren a una probeta de 1 litro de capacidad y se ajusta a ese volumen. Se les añaden 0.6 g de dispersante (hexametofosfato de sodio) para evitar floculación, se agita vigorosamente y se procede a efectuar los pipeteos. La obtención de las alícuotas se realizó de acuerdo al siguiente orden de profundidades y tiempos, obtenido de las ecuaciones resultantes de la ecuación de la velocidad de sedimentación de Stokes (Krumbein y Pettijohn, 1938).

Pipeteo	Tiempo	Profundidad
1	20 segundos después de la agitación	20 cm
2	3 minutos 20 segundos	18 cm
3	15 minutos	21 cm
4	20 minutos	7 cm
5	1 hora	5.5 cm
6	4 horas	5.5 cm

En cada pipeteo de la mezcla agua-sedimento se tomó un volumen de 20 ml que se trasladaron a crisoles tarados previamente para secarse y pesarse, obteniendo así la distribución porcentual en los diferentes tamaños de grano de limos y arcillas. Los lapsos de tiempo correspondieron a cada unidad de tamaño de grano a partir de 5.0 a 10.0 ϕ .

Conociendo los pesos de sedimentos retenidos en las diferentes fracciones estudiadas (tamices para arenas y pipeteos para limos y arcillas), se procedió a alimentar los datos a un programa de computación diseñado para este estudio en el lenguaje Turbopascal, el cual está basado en el método de momentos (Folk y Ward, 1957) y calcula los valores porcentuales de arenas, limos y arcillas, así como el tamaño promedio de grano (Mz) y la desviación gráfica estándar (s_{Mz}).

Se aplicó el método de los momentos (Folk y Ward, 1957) computacional no gráfico, por ser probablemente más preciso ya que cada valor del grano en el sedimento afecta al valor del parámetro, mientras que en método gráfico solo se seleccionan unas cuantas líneas de los percentiles (Folk, 1974). Con los datos obtenidos se procedió a elaborar una gráfica ternaria para utilizar la clasificación de los sedimentos propuesta por Shepard (1954). Por otro lado, se procedió a calcular los parámetros estadístico-texturales, mediante el método de los momentos propuesto por Krumbein y Pettijohn (1938), empleando el valor de 1.5 ϕ como intervalo medio en la fracción arenosa, 6 ϕ para los limos y 10.5 ϕ para la fracción arcillosa. Con los valores obtenidos se clasificaron los sedimentos empleando la nomenclatura recomendada por Folk y Ward (1957).

4.3.5 Determinación de metales totales.

La concentración total de los metales se determinó de acuerdo al método descrito por Páez-Osuna (1992), el cual se esquematiza en la Figura 4.1 y

consiste en tomar alrededor de 1 g de sedimento seco homogeneizado y transferirlo a bombas de teflón. Se colocan 15 ml de agua regia invertida (HNO_3 - HCl , 3:1 v/v) y se calienta a 130°C por espacio de 12 horas (Otte, 1991). Posteriormente se enfría a temperatura ambiente, se extrae la mezcla y se centrifuga a 4000 r.p.m. durante 20 minutos en tubos de polipropileno. Se separa el sobrenadante y se afora a un volumen de 25 ml y se almacena. La concentración de los metales se realiza a partir de las absorbancias leídas mediante un espectrofotómetro de absorción atómica de flama Shimadzu AA-630-12, utilizando una curva de calibración elaborada previamente a partir de cantidades conocidas del metal y sus respectivas absorbancias.

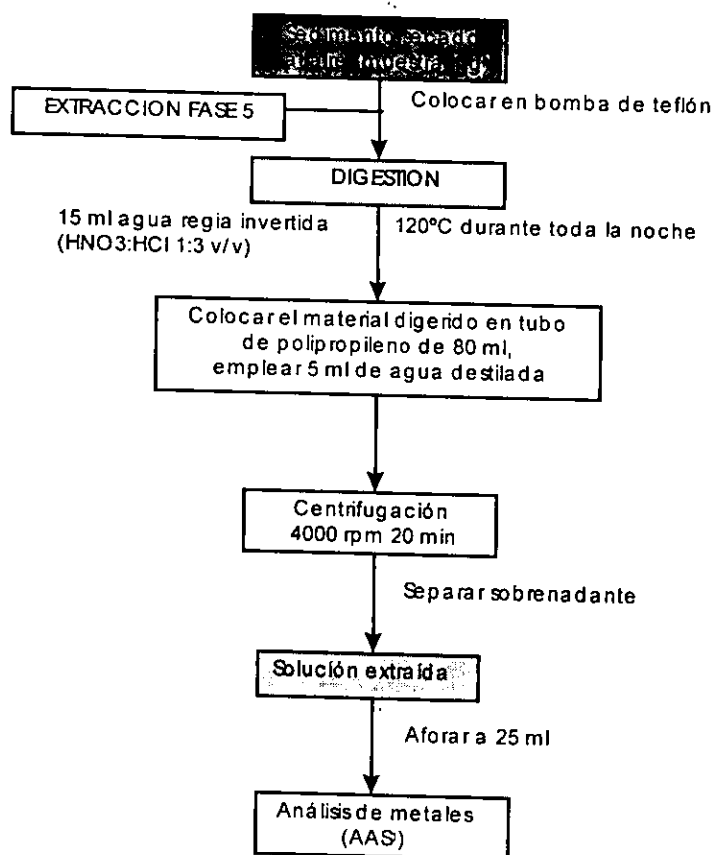
La determinación de la concentración del metal asociado con la fase 5 o residual, se realiza mediante esta misma técnica partiendo del residuo 4 derivado del análisis de extracción selectiva señalado posteriormente.

4.3.5.1 Límites de detección.

Se evaluó la variabilidad instrumental del método mediante el análisis repetido de un mismo blanco o estándar con bajo nivel de concentración (diez lecturas). Se calculó la desviación estándar de las concentraciones encontradas y se obtuvieron los límites mínimos de detección que corresponden a tres veces la desviación estándar con un nivel de confianza del 99% ($\text{L.D.} = 3\sigma$).

Los límites de detección (L.D. en mg/kg) para los metales estudiados fueron los siguientes:

Ag	Al	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Li	Mn	Ni	Pb	V	Zn
0.13	2.4	0.2	0.3	0.35	1.0	1.0	0.3	0.4	1.1	1.6	3.2	0.3



Espectroscopía de Absorción Atómica

Figura 4.1. Esquema de análisis para la determinación de la concentración de metales totales y en la fracción residual (Fase 5) en sedimentos (Páez-Osuna, 1992).

4.3.5.2 Exactitud y precisión del método.

La confiabilidad de la metodología fue verificada analizando una muestra certificada de sedimento SDN-1/2 (IAEA, 1985). En la Tabla 4.1, se presentan las concentraciones encontradas en este estudio y las dadas según la certificación establecida. Se puede observar que los niveles de Cu, Ni, Co, Cr, Zn, Cd, Mn y Fe, se encontraron dentro del intervalo de confianza establecido ($\alpha=0.05$); el Pb y Ag fueron sobrestimados significativamente (41% y 56%, respectivamente), mientras que el V fue ligeramente sobrestimado (8.4%). En el caso del Li y Al, los

niveles determinados estuvieron por debajo del intervalo de confianza establecido (-65% y -9% de acuerdo a la concentración establecida, respectivamente), cabe señalar que estos elementos se clasifican como No Certificados (clase C), por la Agencia Internacional de Energía Atómica (IAEA, 1985).

De acuerdo con la Environmental Protection Agency (EPA, 1982) el criterio de control de calidad requiere que el resultado analítico de la muestra del material de referencia estándar esté dentro del $\pm 15\%$ del valor establecido para cada metal. De ahí que los resultados para el Al, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, V y Zn se consideren de calidad adecuada, ocurriendo lo contrario para el Pb, Ag y Li.

Se realizaron determinaciones por el método de adición de estándares en la muestra certificada para el Pb, Li y V, dando un valor favorable solo para el caso del Pb (125 mg/kg, ligeramente sobrestimado en un 4%), mientras que para el resto de los elementos se obtuvieron resultados similares al de curva directa; por lo que se optó por desechar la técnica de adiciones estándares y determinar los niveles de todos los metales en el estudio solo por curva directa. Respecto a la reproducibilidad, los elementos analizados con coeficiente de variación (C.V.) $> 10\%$ y $< 20\%$ son el Cr, Zn, Ag, Li y Al, mientras que el Fe es el único elemento con C.V. $> 20\%$. Por otro lado, el Cu, Ni, Co, Pb, Cd, Mn y V presentan coeficientes de variación menores al 10%.

Los valores de los coeficientes de desviación estándar y de variación se obtuvieron a partir del análisis de dos sextuplicados de muestras de sedimento superficial (estación 51 y 68 recolectadas en noviembre de 1994), considerándose en todos los casos la mayor desviación estándar de ambas réplicas.

Tabla 4.1. Comparación de concentraciones de metales pesados en muestra de sedimento certificada SD-N-1/2 (IAEA, 1985) con nuestros datos.

Metal	Concentración establecida (mg/kg)	¹ Clase de resultado	Intervalo de confianza establecido (mg/kg) ($\alpha=0.05$)	Concentración encontrada (n=6) (mg/kg)	Coefficiente de variación (%)
Cu	72.2	A	68.1 - 75.2	74.6±3.7	5.0
Ni	31.0	A	27.0 - 34.0	29.3±1.3	4.4
Co	12.1	A	11.2 - 12.7	12.0±0.6	4.8
Cr	149	A	125 - 161	129.3±16.1	12.5
Pb	120	A	112 - 132	169±11.1	6.6
Zn	439	A	432 - 452	440±46	10.5
Cd	11.0	A	10.0 - 12.0	11.9±1.1	9.5
Ag	2.3	B	2.0 - 3.2	3.6±0.7	18.8
Mn	777	A	728 - 801	746±70	9.4
Li	33.4	C	23.7 - 46.0	12.0±1.5	12.5
Fe	3.64%	C	3.53 - 3.78 %	3.76%±0.8	21.5
Al	3.75%	C	3.58 - 3.85 %	3.41%±0.5	13.6
V	77.7	B	65.9 - 80.7	84.2±2.9	3.4

¹ Indica el grado de confianza: (A) Satisfactoria, (B) Aceptable y (C) No Certificada

4.3.6 Extracciones selectivas.

El procedimiento de extracción secuencial empleado (Figura 4.2) fue el propuesto por Tessier *et al.*, (1979). Este procedimiento define las siguientes cinco fracciones: intercambiable (Fase 1); carbonatada, enlazada a carbonatos (Fase 2); oxidable, unido a óxidos de fierro y manganeso (Fase 3); enlazada a materia orgánica/sulfuros (Fase 4), y litogénica unido a la fracción residual (Fase 5). Las extracciones secuenciales se realizaron en 35 de las 68 muestras de sedimento superficial seleccionadas de tal manera que estuvieron representadas todas las regiones del área de estudio.

Se colocaron 2 gramos de muestra de sedimento homogeneizado y seco en tubos de polipropileno para centrifuga de 80 ml y se aplicaron los siguientes procedimientos analíticos para las diferentes fases:

- Fase 1: Se emplearon 15 ml de sal neutra de $MgCl_2$ 1 M con agitación mecánica vigorosa, con el fin de mantener el sólido en suspensión uniforme, durante 1 hora a temperatura ambiente ($25^{\circ}C$). Este reactivo es el más ampliamente aceptado en los esquemas de extracción secuencial de Tessier *et al.*, (1979) y Salomons y Förstner (1984). Su función es desplazar a los iones metálicos enlazados físicamente por atracción electrostática a sitios negativos sobre la superficie de las partículas quedando en disolución. Presenta un ataque mínimo sobre las arcillas minerales, sulfuros y materia orgánica. La solubilidad de los óxidos de Fe y Mn también es baja a valores de pH neutros, y la disolución de carbonatos varía entre 2 y 3% (Pickering, 1986).
- Fase 2: La extracción de los carbonatos se realizó con 20 ml de solución amortiguadora de acetato acidificada (HOAc-NaOAc, pH 5) empleando agitación mecánica vigorosa por espacio de 5 hora a temperatura ambiente ($25^{\circ}C$) de acuerdo a Tessier *et al.*, (1979). Este agente presenta una eficiencia de extracción $> 99.9\%$ de los minerales de carbonatos y dolomitas liberando los metales asociados sin provocar la disolución significativa de materia orgánica, oxihidratos de Fe y Mn, o minerales de aluminosilicatos (Tessier *et al.*, 1979; Rapin y Förstner, 1983; Span y Gaillard, 1986).
- Fase 3: Los óxidos de Fe(III) y Mn(IV) presentes como revestimiento de partículas detríticas, como cemento entre partículas y como concreciones puras (nódulos) se extrajeron empleando la combinación agente reductor-ácido de clorhidrato de hidroxilamina 1 M y ácido acético 25 % (v/v) según Chester y Hughes (1967). De acuerdo con Tessier *et al.*, (1979) se emplearon 35 ml de solución y se calentó en baño de agua a $96 \pm 3^{\circ}C$ por espacio de 6 horas con agitación ocasional (cada 30-45 minutos).
- Fase 4: El metal enlazado a materia orgánica viable o detrítica y a sulfuros, fue extraído mediante una oxidación realizada en dos pasos con el agente oxidante de peróxido de hidrogeno acidificado (pH 2) apoyado por un calentamiento en un baño de agua ($85^{\circ}C \pm 2$) por un tiempo de 2 horas para

el primer paso con agitación ocasional y 3 horas para el segundo con agitación intermitente cada 30-45 minutos (Tessier *et al.*, 1979). Con este tratamiento se obtiene una oxidación incompleta de la materia orgánica, sin embargo, los sulfuros minerales son también extraídos. Es preferible este tratamiento que emplear oxidantes más eficientes como ácidos fuertes ya que atacan a los silicatos. Posterior a la oxidación, se enfría la solución y se adicionan 10 ml de NH_4OAc 3.2 M y se agita continuamente por 30 minutos a temperatura ambiente, esta adición es con el fin de prevenir la adsorción del metal extraído en el sedimento oxidado.

- Fase 5: La extracción de metales unido a silicatos y otros minerales resistentes se realizó mediante la digestión con una combinación de 15 ml de HNO_3 y HCl (3/1 volumen/volumen) a 130°C en bombas de teflón (Páez-Osuna y Osuna-López, 1990).

Para cada etapa de extracción se prepararon estándares para las curvas y blancos con las soluciones extractantes con el fin de compensar y reducir el efecto matriz. Después de cada extracción la mezcla fue centrifugada a 4000 r.p.m. por espacio de 20 minutos. La solución sobrenadante fue separada empleando pipetas desechables de 10 ml y colocada en frascos de plástico de 25 ml. Los residuos fueron lavados con 8 ml de agua destilada y las soluciones obtenidas fueron eliminadas. La determinación del contenido del metal en cada etapa se realizó a partir de las absorbancias obtenidas mediante un espectrofotómetro de absorción atómica de flama (Shimadzu AA-630-12).

4.3.6.1 Límites de Detección.

Se efectuó la determinación de los límites de detección (Tabla 4.2) en cada una de las fases para cada metal, cuyos valores corresponden a una triple

desviación estándar ($L.D. = 3\sigma$) calculada de las concentraciones (mg/kg) de diez lecturas a una misma muestra.

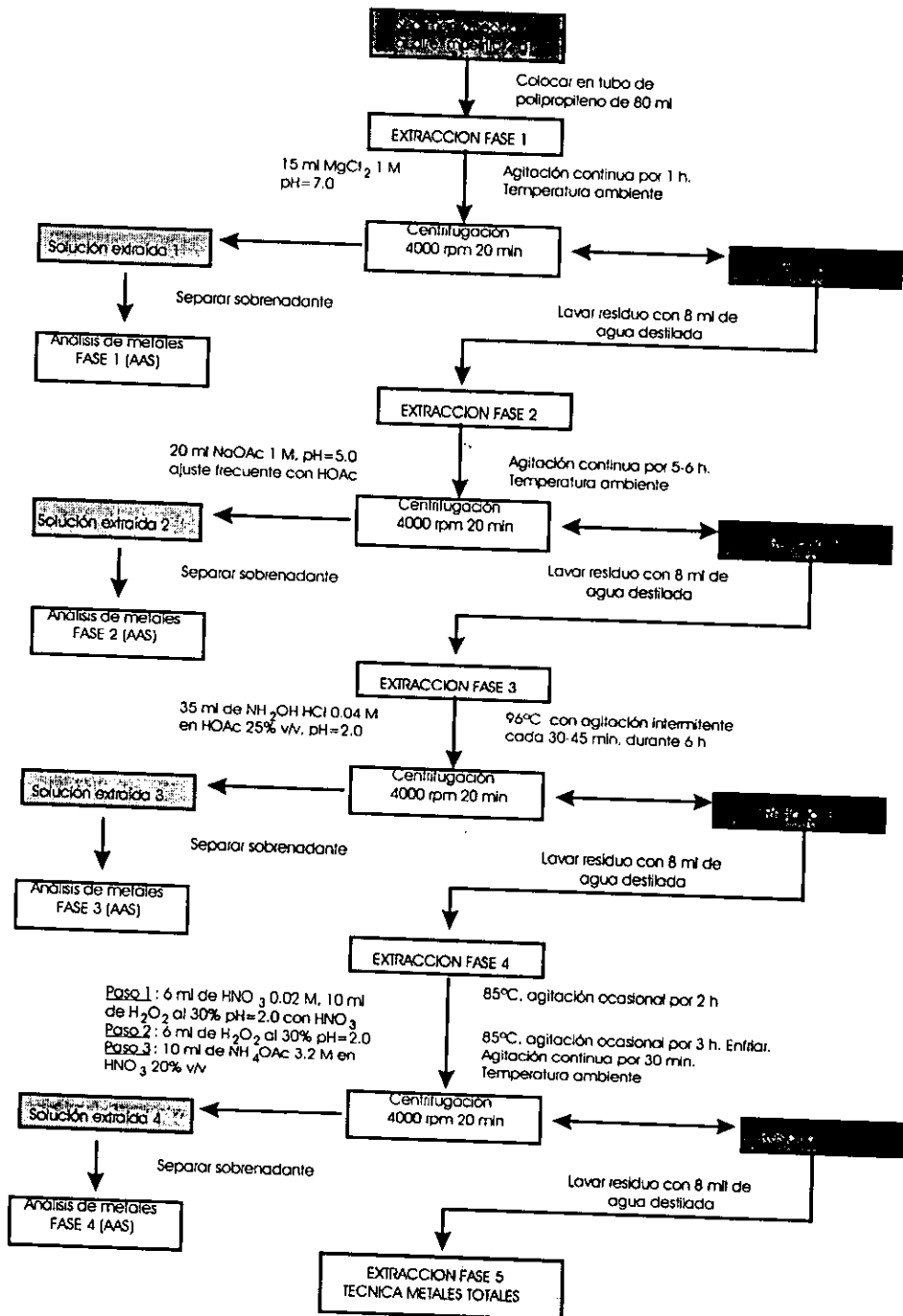


Figura 4.2. Esquema de Análisis para la extracción selectiva de metales pesados en sedimentos (modificado de Tessier *et al.*, 1979).

Tabla 4.2. Límites de detección (mg/kg) encontrados para cada uno de los metales durante los procedimientos analíticos de extracción secuencial (Tessier *et al.*, 1979).

Metal	Fase 1	Fase 2	Fase 3	Fase 4	Fase 5
Ag	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Al	3.0	3.0	3.0	3.0	2.4
Cd	0.3	0.1	0.1	0.1	0.2
Co	0.4	0.4	0.5	0.2	0.3
Cr	0.4	0.1	0.4	0.3	0.3
Cu	0.5	0.1	0.5	0.5	0.4
Fe	1.1	1.0	1.0	1.0	1.0
Li	0.3	0.3	0.1	0.1	0.3
Mn	0.6	0.6	0.6	0.6	0.4
Ni	0.5	0.2	0.1	0.2	1.1
Pb	0.5	0.6	2.5	0.9	1.6
V	2.2	2.2	2.2	2.2	3.2
Zn	0.1	0.2	0.3	0.3	0.3

4.3.6.2 Precisión y exactitud del método.

El esquema propuesto por Tessier *et al.*, (1979) fue evaluado para examinar la especificidad y reproducibilidad de los extractantes en varios elementos, especialmente isótopos estables por Nirel *et al.*, (1985). Para lo cual prepararon un sedimento artificial con sustancias que correspondieran a cada fase: montmorillonita, carbonatos de calcio, óxidos de Fe y Mn, ácido húmico y cuarzo de acuerdo a Meguellati (1982) y se añadieron varios elementos, isótopos estables como As, Sb, Ce, Co, Cs, Zr, y Hf ya sea por coprecipitación directa (óxidos CaCO_3) o por contacto (montmorillonita, ácido húmico). Aplicaron el esquema de extracción de Tessier *et al.*, (1979) y obtuvieron lo siguiente:

- i) Alto porcentaje de los elementos medidos fueron recuperados de los carbonatos (promedio 95%).
- ii) La recuperación del ácido húmico fue muy buena para As, Ce, Co, Cs, Cr y Fe (70-90%), pero del Hf y Zr adicionado se encontró un 30-70% en un residuo insoluble formado durante la reacción.

- iii) Para la fracción de óxido de Fe y Mn, solo Ce, Co, Cr y Cs fueron totalmente recuperados, mientras que 20-60% de los elementos (As, Fe, Hf, Sb y Zr) fueron adsorbidos dentro de las paredes de los viales.
- iv) La extracción del As, Cs, Hf y Zr, de la montmorillonita por el reactivo $MgCl_2$ fue baja. La recuperación máxima fue para el Ce y Co en un 50-60%. Extracciones subsecuentes (Fase 2-5) produjeron la recuperación de solo el 70% de estos elementos. Esto sugiere que para estos elementos el método es inadecuado.

En este estudio, la precisión de la técnica se evaluó en réplicas de dos muestras de sedimento superficial (cuadruplicado y sextuplicado de estaciones 46 y 68, respectivamente), sometidas al mismo tratamiento aplicado al total de las muestras analizadas para fases. Los resultados se presentan en la Tabla 4.3.

De los resultados obtenidos en las 182 determinaciones (nivel de concentración de trece metales estudiados en cinco fases y su concentración total obtenido por análisis y por sumatoria, realizado en réplicas de dos muestras), se observa que para algunos metales y en ciertas fases, el nivel de concentración estuvo por debajo del límite en que puede ser determinado (L.D. señalados anteriormente para cada metal), siendo anuladas por este concepto un 18% del total de análisis para la Fase 1 (Ag, Cr, Cu, Li, Ni, V y Zn) y Fase 2 (Ag, Cd y V); los resultados que se lograron obtener (150 valores) pueden ser clasificados de acuerdo al criterio del Comité sobre Mejoramiento Ambiental (American Chemical Society, 1980), con el siguiente grado de confianza:

- 7 resultados con un valor $< 3\sigma$ se consideran como "No Detectados" ,
- 71 resultados cuyo valor es $> 3\sigma$ y $< 10\sigma$ se consideran cercanos al límite de detección ubicándose en la región de cuantificación menos cierta,
- los restantes 72 resultados cuyo valor es $\geq 10\sigma$ se consideran completamente confiables.

Se observó baja reproducibilidad de los resultados en los siguientes elementos en cada una de las fases de extracción:

- La Ag mostró una pobre precisión en todas las fases en las que se logró detectar en ambas réplicas de sedimento.
- El Co presenta coeficientes de variación altos en la Fase 1 (21 a 40%), mientras que el Pb hace lo mismo en la Fase 4 (29 a 53%) en ambas muestras.
- En el caso del Cd, Cr, Fe, Ni, V y Zn, estos presentan diferencias en el coeficiente de variación en por lo menos dos fases entre una muestra de sedimento y otra. Esto puede ser debido a la heterogeneidad de las muestras de sedimento más que a los procedimientos analíticos ya que en todos estos casos solo uno de los dos sedimentos presenta una alta variabilidad (Tessier *et al.*, 1979).

Cabe señalar que la precisión es comúnmente baja cuando la concentración se aproxima al límite de detección y mejora al incrementarse la concentración, lo cual sucede para algunos metales sobretodo en las primeras fases en que los niveles son generalmente bajos.

De esta tabla 4.3 se puede apreciar que las determinaciones de los siguientes elementos en cada una de las fases se consideran de pobre calidad analítica por tener coeficientes de variación mayor al 15% respecto a la concentración promedio:

Fase 1	Fase 2	Fase 3	Fase 4	Fase 5
Cd, Co, Mn	Cr, Fe, Ni	Ag, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Pb	Fe, Pb, V, Zn	Ag, Cr, Fe, Ni, V, Zn

Tabla 4.3. Precisión del Procedimiento de Extracción Secuencial en dos muestras de sedimento superficial^a.

Promedio y desviación estándar ^b			Promedio y desviación estándar ^b			Promedio y desviación estándar ^b					
Fases ^c	Muestra 46	Muestra 68	Fases ^c	Muestra 46	Muestra 68	Fases ^c	Muestra 46	Muestra 68			
Ag	1	-	1	-	-	1	5.82±0.51	3.90±0.25			
	2	-	2	0.88±0.15	0.81±0.15	2	5.62±0.5	6.47±0.84			
	3	-	3	0.34±0.08	0.64±0.07	3	3.17±1.03	-			
	4	-	Cu	4	6.24±0.1	1.05±0.19	Pb	4	2.42±1.29	1.96±0.57	
	5	1.02±0.26		0.69±0.17	5	7.30±0.71		5.45±0.67	5	15.26±1.76	12.36±1.27
	Σ	1.16±0.2		1.29±0.22	Σ	14.95±0.57		7.97±0.75	Σ	32.29±4.0	24.69±2.2
	M _T	1.33±0.16		0.99±0.27	M _T	16.47±0.83		8.89±0.58	M _T	33.07±1.69	24.89±1.65
Al	1	~0%	1	~0%	-	1	-	-			
	2	0.02±0.003 %	0.02±0.003 %	2	~0%	0.01±0.003 %	2	-	-		
	3	0.07±0.008 %	0.07±0.005 %	3	0.33±0.03%	0.2±0.015%	3	14.37±1.28	-		
	4	0.12±0.013 %	0.04±0.002	Fe	4	0.3±0.1% ^d	-	V	4	5.50±1.79	6.66±0.49
	5	2.0±0.32%	1.7±0.2%		5	1.5±0.45%	2.8±0.45%		5	27.87±7.8	68.4±6.76
	Σ	2.2±1.3%	1.8±0.2%		Σ	2.1±0.46	3.1±0.46		Σ	47.74±24	75.05±10.5
	M _T	2.9±0.1%	1.1±0.15%		M _T	3.6±0.78%	4.4±0.95%		M _T	62.5±0.92	73.48±2.51
Cd	1	0.61±0.19	0.61±0.05	1	-	-	1	-	-		
	2	-	-	2	0.40±0.04	0.26±0.02	2	9.24±0.61	2.00±0.2		
	3	-	0.17±0.07 ^d	3	1.42±0.14	0.97±0.04	3	17.14±1.33	10.48±1.61		
	4	0.14±0.01	-	Li	4	1.73±0.22	1.42±0.13	Zn	4	18.46±0.56	16.39±0.5
	5	-	0.24±0.03		5	8.13±0.85	5.29±0.55		5	8.11±1.77	9.52±1.15
	Σ	2.8±0.56	1.73±0.74		Σ	11.74±0.76	7.98±0.48		Σ	52.95±11.6	38.56±1.7
	M _T	1.13±0.11	0.81±0.08		M _T	13.41±0.31	8.91±1.12		M _T	117.8±7.36	70.66±13.0
Co	1	0.75±0.16	0.4±0.16 ^d	1	65.21±2	2.22±0.71	1	-	-		
	2	1.35±0.06	1.13±0.06	2	18.4±1.83	19.42±1.94	2	-	-		
	3	1.86±0.32	1.19±0.32	3	27.71±2.57	28.26±1.82	3	-	-		
	4	2.37±0.11	1.03±0.11	Mn	4	166±2.8	74.18±4.73	4	-	-	
	5	4.10±0.7	5.5±0.7		5	106±21	267±47	5	-	-	
	Σ	10.44±0.61	9.27±0.86		Σ	824±151	391±63	Σ	-	-	
	M _T	13.06±0.45	8.92±0.41		M _T	675±63	371±55	M _T	-	-	
Cr	1	-	-	1	-	-	1	-	-		
	2	0.57±0.07	0.58±0.14	2	1.78±0.1	1.22±0.31	2	-	-		
	3	2.13±0.44	0.61±0.09	3	1.88±0.11	-	3	-	-		
	4	2.35±0.39	-	Ni	4	1.95±0.2	1.01±0.14	4	-	-	
	5	7.29±2.24	16.93±1.93		5	6.62±1.82	4.55±0.31	5	-	-	
	Σ	12.34±2.69	18.12±2.19		Σ	12.23±1.63	6.78±1.1	Σ	-	-	
	M _T	25.11±3	17.80±2.22		M _T	12.78±0.59	7.71±0.59	M _T	-	-	

^a Valor medio y desviación estándar se expresan en mg/kg. Para los cálculos se eliminaron los datos que están por debajo del L.D. (representados por un guión).

^b Los resultados corresponden a cuatro y seis réplicas para muestras de estación 46 y 68, respectivamente.

^c La secuencia es la descrita en el texto: 1. Intercambiable, 2. Carbonatos..., Σ representa la suma de las cinco fases y MT representa la concentración total del metal.

^d Resultados por debajo a tres desviaciones estándar.

Se realizó una comparación de la suma promedio de las concentraciones en las fracciones individuales con la concentración total promedio del metal en determinaciones de réplicas de dos muestras de sedimentos (Tabla 4.3). Se observó que la hipótesis nula ($H_0: M_T = \Sigma$) adoptada en que ambos promedios de la concentración total y sumatoria son estadísticamente iguales es rechazada para Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Li y Zn, en la muestra de sedimento de la estación 46; mientras que en la muestra de la estación 68 solo se rechazó la hipótesis en el caso del Zn y Al, indicando que ambos valores son diferentes ($H_A: M_T \neq \Sigma$).

El Cd presenta una concentración del metal total que difiere de la sumatoria del orden de 11 a 15 veces la desviación estándar del M_T , el V en la muestra 46 varió 16 veces, Al entre 5 y 6 veces, Fe entre 1 y 2 veces, y Zn con variación entre los 2 y 9 veces la desviación estándar.

En general se puede señalar el buen comportamiento entre ambos valores para la mayoría de los metales y que las diferencias presentadas se deben tanto al método instrumental como a las propiedades intrínsecas de las muestras de sedimento.

4.4 División del área de estudio.

Con el fin de realizar comparaciones y discutir los resultados más adecuadamente se hizo una subdivisión del área de estudio en siete grupo de estaciones denominadas de acuerdo al nombre propio del lugar y de la actividad dominante en esa región (ver Figura 2.1). En la siguiente tabla se presentan las regiones y las estaciones correspondientes que se agruparon:

Región	Estaciones
Aguas interiores/Zona de Manglar (AI)	1, 2, 3, 4, 8, 9, 10, 11, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43
Cabeza Lagunar/Zona de Manglar (CL)	5, 6, 7, 12, 13, 46, 47
Zona Industrial (ZI)	14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 48, 49, 50, 51
Zona Portuaria(ZP)	22, 23, 44, 45
Estero del Infiernillo (EI)	52, 53, 54, 55, 56, 57, 58
Boca del puerto (BP)	59, 60, 61, 62, 63
Asociada a Emisor (AE)	64, 65, 66, 67, 68

Aguas Interiores: comprende las estaciones de colecta ubicadas en los esteros de Pichichines, Confitas, Barrón, Zacate y Caimán.

Cabeza Lagunar: corresponde a las estaciones localizadas en el cuerpo lagunar principal aguas arriba, y que se comunica con los esteros.

Zona Portuaria: comprende las estaciones ubicadas en el cuerpo lagunar principal en la porción intermedia que recibe más directamente los efluentes de la industria que se encuentra asentada en sus cercanías.

Estero del Infiernillo: en esta zona se encuentran ubicadas las estaciones del pequeño cuerpo de agua conocido como Estero del Infiernillo, que recibe descargas principalmente municipales de los asentamientos humanos circundantes.

Boca del Puerto: en esta zona se agruparon las estaciones localizadas en o cerca de los muelles donde se realiza el movimiento de las embarcaciones turísticas, camaroneras, atuneras y pasajeras. Se encuentra en la porción extrema del cuerpo lagunar 5 estaciones; constituye el sitio por donde el cuerpo lagunar se comunica con las aguas costeras.

Asociada a Emisor: comprende a las estaciones ubicadas en o cerca del Emisor Submarino que descarga los efluentes municipales de Mazatlán.

4.5 Tratamiento estadístico de los datos

Se aplicaron las pruebas y notaciones estadísticas más comunes como son: cálculo de medias, varianzas, desviaciones estándar, coeficientes de variación, rangos; pruebas de significación como comparación de la variabilidad de dos grupos de datos (F), comparación de medias de dos grupos de datos (t Student); pruebas de relación entre variables: análisis de regresión y coeficientes de correlación.

Se obtuvieron las regresiones lineales para cada metal en función del Al y del Li. Estas ecuaciones se obtuvieron utilizando las siguientes fórmulas (Sokal, 1969; Zar, 1984; Miller y Miller, 1988):

$$Y_i = \alpha + \beta X_i$$

$$\sum_{i=1}^n (Y_i - \hat{Y}_i)^2$$

$$\begin{aligned}\sum xy &= \sum (X_i - \bar{X})(Y_i - \bar{Y}) \\ \sum x^2 &= \sum (X_i - \bar{X})^2 \\ \sum y^2 &= \sum (Y_i - \bar{Y})^2 \\ b &= \frac{\sum xy}{\sum x^2} \\ a &= \bar{Y} - b\bar{X} \\ r^2 &= \frac{b \sum xy}{\sum y^2}\end{aligned}$$

Donde X representa las concentraciones tanto del Al como del Li, y Y representa las concentraciones de cada metal normalizado.

Se estimó el error estándar de la regresión ($s_{y,x}$) como un indicador de la exactitud con la cual las ecuaciones predicen la dependencia de los metales, para lo cual se empleó la siguiente ecuación:

$$s_{y,x}^2 = \frac{\sum y^2 - \frac{(\sum xy)^2}{\sum x^2}}{n - 2}$$

Se efectuaron comparaciones de los errores estándar entre ecuaciones aplicando una prueba de comparación F. Esta prueba considera la proporción de las varianzas para ambas ecuaciones, por lo que la cantidad calculada (F) es dada por $F = s_1^2/s_2^2$. En la hipótesis nula se asume que los valores de cada una de las ecuaciones son normales y que sus varianzas son iguales. La hipótesis nula es verdadera si $F \leq 1$ o menor al valor crítico de tablas (Zar, 1984) lo cual indica que no hay diferencia significativa entre las varianzas de los dos métodos. Para el valor de tablas de F, se toma en cuenta el número de grados de libertad tanto del numerador como del denominador (GL-1) siendo $F_{67,67} = 1.490$.

Además del error estándar calculado para cada ecuación, se calculó el intervalo de confianza para el coeficiente de regresión (pendiente, b) y para el intercepto (a). Las ecuaciones empleadas son las siguientes:

$$s_b = \sqrt{\frac{s^2_{y,x}}{\sum x^2}} ; S_b = \sqrt{s^2_{y,x} \left[\frac{1}{n} + \frac{\bar{X}^2}{\sum x^2} \right]}$$

Se aplicó una prueba de comparación de pendientes de dos ecuaciones (t Student's), las fórmulas empleadas para la prueba son (Zar, 1984):

$$t = \frac{b_1 - b_2}{s_{b_1-b_2}}, \quad s_{b_1-b_2} = \sqrt{\frac{(s^2_{y,x})_p}{(\sum x^2)_1} + \frac{(s^2_{y,x})_p}{(\sum x^2)_2}}$$

También se aplicó una prueba de comparación entre ordenadas de dos ecuaciones, las fórmulas utilizadas son (Zar, 1984):

$$s_{a_1-a_2} = \sqrt{(s^2_{y,x})_p \left[\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2} + \frac{\bar{X}_1^2}{(\sum x^2)_1} - \frac{\bar{X}_2^2}{(\sum x^2)_2} \right]}, \quad t = \frac{a_1 - a_2}{s_{a_1-a_2}}$$

$$Ac = (\sum x^2)_1 + (\sum x^2)_2$$

$$Bc = (\sum xy)_1 + (\sum xy)_2$$

$$Cc = (\sum y^2)_1 + (\sum y^2)_2$$

$$SSc = Cc - \frac{Bc^2}{Ac}$$

$$DFc = n_1 + n_2 - 3$$

$$(s^2_{y,x})_c = \frac{SSc}{DFc}$$

$$t = \frac{(\bar{Y}_1 - \bar{Y}_2) - b_c(\bar{X}_1 - \bar{X}_2)}{\sqrt{(s^2_{y,x})_c \left[\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2} + \frac{(\bar{X}_1 - \bar{X}_2)^2}{Ac} \right]}}$$

Se usó una prueba t Student para evaluar si las pendientes de cada metal son diferentes de cero ($H_0: b = 0$ contra $H_A: b \neq 0$). Los grados de libertad para esta

prueba son $n-2$, el valor crítico de t , al nivel del 5% de significancia, es $t_{0.001(2), 66} =$

3.4. La ecuación empleada es (Zar, 1984): $t = \frac{b - 0}{s_b}$.

El error estándar para cada valor estimado de Y_i (s_{y_i}) se obtuvo de la siguiente ecuación:

$$s_{y_i} = \sqrt{s^2_{v.x} \left[\frac{1}{n} + \frac{(X_i - \bar{X})^2}{\sum x^2} \right]}$$

4.5.1 Factores de enriquecimiento.

Para estimar el contenido en "exceso" de los elementos analizados en sedimentos superficiales en relación a la abundancia promedio en la corteza terrestre, se calculó un factor de enriquecimiento (EF) de acuerdo a la siguiente fórmula (Buat- Menard y Chesselet, 1979; Martin y Meybeck, 1979):

$$E.F._{Al}^M = \left[\frac{M}{Al} \right]_{total} \times \left[\frac{Al}{M} \right]_c, \quad E.F._{Li}^M = \left[\frac{M}{Li} \right]_{total} \times \left[\frac{Li}{M} \right]_c$$

donde el subíndice total se refiere a las concentraciones encontradas del metal en estudio y del Al o Li (empleados como elementos de referencia), y c a sus niveles naturales en la corteza terrestre.

En los cálculos de los valores de $EF_{Al, Li}^M$ se emplearon los promedios de los niveles naturales de las rocas superficiales expuestas, computadas sobre la base de una proporción de 52 pizarras, 15 areniscas, 7 calizas y 26 rocas ígneas compuestas (Leopold *et al.*, 1964). Los valores de referencia fueron tomados de Martin y Meybeck (1979), y son los siguientes (en mg/kg):

Ag	Al	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Li	Mn	Ni	Pb	V	Zn
0.7	69300	0.2	13	71	32	35900	42	720	49	16	97	127

4.5.2 Concentración en exceso

La concentración en "exceso" del elemento en el sedimento superficial en relación con su concentración promedio en los estuarios se estimó de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$M_{\text{exceso}} = M_{\text{total}} - (Al_{\text{total}} \times \left[\frac{M}{Al}\right]_c)$$

$$M_{\text{exceso}} = M_{\text{total}} - (Li_{\text{total}} \times \left[\frac{M}{Li}\right]_c)$$

donde M_{total} y Al o Li $_{\text{total}}$ representan la concentración del elemento y del Al o Li en el sedimento superficial y $(M/Al \text{ o } Li)_c$ la proporción entre la concentración promedio del elemento y el Al o Li en los estuarios. Además se calculó el porcentaje del M_{exceso} empleando M_{total} .

$$\% M_{\text{exceso}} = \frac{M_{\text{exceso}}}{M_{\text{total}}}$$

Para la normalización geoquímica se empleo Al (Martin y Maybeck, 1979) y Li (Loring, 1990) como elementos conservativos ya que se asume que tienen un flujo uniforme de la corteza fuente a los sedimentos, y que raramente son introducidos antropogénicamente. Cambios en la proporción de sus concentraciones con respecto a otros elementos pueden señalar el enriquecimiento del sedimento.

4.5.3 Factor antropogénico.

Para cuantificar presumiblemente los cambios derivados de la actividad humana en el Estero de Urías, se calculó un factor antropogénico (AF) a partir de los datos del núcleo, de acuerdo a la siguiente formula (Szefer *et al.*, 1995):

$$A.F. = \frac{M_{(0-5, 5-10 \text{ cm})}}{M_{(40-45, 45-50 \text{ cm})}}$$

Representando el cociente de la media de las concentraciones del elemento en las capas superiores ($M_{0-5 \text{ y } 5-10 \text{ cm}}$) y la media de los valores correspondientes en las capas profundas ($M_{40-45 \text{ y } 45-50 \text{ cm}}$) de un núcleo sedimentario representativo.

4.5.4 Cálculo de la concentración normalizada del metal.

Para conocer la importancia de las arenas y carbonatos al actuar como diluyente se aplicó una de las técnicas de normalización por tamaño de grano que tienen generalmente el propósito de clarificar tendencias, aunque los datos no reflejan siempre concentraciones químicas verdaderas (Horowitz, 1991).

El primer paso es calcular el factor de dilución; la concentración normalizada del elemento es luego calculada multiplicando la concentración total por el factor de dilución:

Factor de dilución = $100 / (100 - \text{porcentaje de arenas})$

Dato normalizado del metal = (Factor de dilución)(Concentración total del metal en mg/kg).

Factor de dilución = $100 / (100 - \text{porcentaje de carbonatos})$

Concentración normalizada del metal = (Factor de dilución)(Concentración total del metal en mg/kg).

4.6 Mapas y Gráficos.

Se elaboraron gráficos del área de estudio en que se indica la distribución espacial del tamaño medio de grano, porcentaje de carbono orgánico e inorgánico, niveles totales de metales así como distribución promediada por regiones de cada elemento en las diferentes fases geoquímicas, esto con el fin de efectuar comparaciones de sedimentos geográficamente próximos y poder identificar puntos de contaminación.

Se elaboraron gráficos del carbono orgánico, carbonatos y metales pesados contra el tamaño de grano. Se construyeron gráficos de todos los metales pesados estudiados contra Al y Li como variables independientes para detectar posibles áreas de enriquecimiento. Se elaboraron mapas en los que se muestra la distribución espacial de los niveles totales de metales y su asociación promediada por regiones a las diferentes fracciones geoquímicas. Se presentan en mapas las áreas que resultaron enriquecidas o contaminadas por los diferentes métodos de normalización.

5. RESULTADOS Y DISCUSION

5.1 Comportamiento de los parámetros texturales de los sedimentos superficiales.

En la Tabla 5.1 se presentan los parámetros fisicoquímicos y texturales determinados en muestras de sedimentos superficiales y la Tabla 5.2 muestra el resumen estadístico de estas propiedades fisicoquímicas. Se observa que en la región denominada Aguas Interiores bordeada por bosques de manglar, predominan las arcillas limosas cuya humedad promedio es de 61.4%; en las regiones Cabeza Lagunar y Zona Industrial predominan las arenas arcillosas con una humedad promedio que oscila entre los 42.4 a 45%; en la Zona Portuaria dominan las arenas con humedad que varía entre 29 y 79%; en el Estero del Infiernillo el sedimento esta dominado por las arcillas limosas con un contenido de humedad de 54.8%, mientras que las regiones Boca del Puerto y Asociada a Emisor la textura varió desde arenas a arenas limosas con bajos contenidos de humedad (29.1 y 33.8%, respectivamente).

La distribución del tamaño promedio de grano de los sedimentos superficiales del área de estudio se muestra en la Figura 5.1, en está se observa una tendencia a la acumulación de sedimentos finos, que va desde las estaciones francamente marinas con sedimentos más gruesos (Boca del Puerto) hacia las menos influenciadas por las corrientes de mareas ubicadas en las regiones Aguas Interiores y Estero del Infiernillo con sedimentos de tamaño de grano más pequeño.

Tabla 5.1 Parámetros fisicoquímicos y texturales en el sedimento superficial del puerto de Mazatlán y áreas adyacentes.

REGIONES	Muestra	% Húm	%CaCO3	% C org	% Arenas	% Limos	% Arcillas	MZ	S ₄₅	Clasificación textural
Aguas Interiores	1	37.1	2.3	2.5	71.4	11.3	17.3	3.6	3.3	Areno arcillosas
	2	68.9	3.7	3.9	36.0	26.1	37.9	6.2	3.3	Arcillo arenosas
	3	66.1	4.1	1.8	24.8	26.5	48.8	7.1	2.9	Arcillo limosas
	4	57.7	4.6	3.6	45.1	22.4	32.5	5.8	3.2	Areno arcillosas
	8	27.3	1.0	0.9	87.1	3.8	9.1	3.4	2.2	Areno arcillosas
	9	59.7	2.7	4.2	38.1	15.5	46.4	6.6	3.1	Arcillo arenosas
	10	59.7	2.7	4.2	38.1	15.5	46.4	6.6	3.1	Arcillo arenosas
	11	57.5	2.5	3.6	53.4	9.8	36.7	5.0	3.8	Areno arcillosas
	24	37.6	5.0	1.4	67.2	27.9	4.9	4.4	2.5	Arenas limosas
	25	71.5	4.5	4.0	6.8	34.6	58.7	8.3	2.0	Arcillas limosas
	26	60.5	3.8	4.4	14.3	41.8	43.9	7.6	2.5	Arcillas limosas
	27	64.3	4.0	4.3	5.7	40.7	53.7	8.2	1.9	Arcillas limosas
	28	68.1	4.2	4.1	4.0	32.8	63.2	8.5	1.7	Arcillas limosas
	29	43.2	3.6	2.9	64.6	18.5	16.9	4.6	2.8	Arenas limosas
	30	66.5	5.0	8.5	9.0	34.1	56.9	8.1	2.1	Arcillas limosas
	31	66.3	4.9	4.3	4.2	31.7	64.2	8.5	1.8	Arcillas limosas
	32	66.2	3.1	3.4	2.4	27.6	70.1	8.5	1.9	Arcillas limosas
	33	59.8	2.2	3.0	58.0	11.6	30.4	4.5	3.9	Areno arcillosas
	34	67.7	4.4	5.8	27.7	23.2	49.1	6.9	3.2	Areno arcillosas
	35	67.6	2.4	4.8	3.8	24.1	72.1	8.7	1.7	Arcillas limosas
	36	70.0	4.4	4.9	4.3	21.8	73.9	8.7	1.7	Arcillas limosas
	37	63.9	5.5	3.8	9.8	25.3	65.0	8.2	2.3	Arcillas limosas
	38	67.4	3.7	4.3	4.3	27.0	68.6	8.6	1.7	Arcillas limosas
	39	62.3	4.2	2.9	12.2	38.6	49.3	8.0	2.3	Arcillas limosas
	40	69.6	3.0	5.6	5.2	21.6	73.2	8.6	1.8	Arcillas limosas
	41	70.2	4.8	5.0	4.8	21.9	73.4	8.7	1.8	Arcillas limosas
	42	70.1	5.9	5.5	7.2	30.2	62.6	8.4	2.0	Arcillas limosas
	43	71.8	4.7	7.3	22.2	39.3	38.6	6.8	2.6	Limo arcillas
	5	53.8	2.5	3.4	30.1	35.0	34.9	6.4	2.8	Limo arcilla arenosa
	6	63.0	4.1	4.1	11.8	33.2	55.0	7.9	2.3	Arcillo limosas
	7	30.4	2.5	1.1	81.6	7.7	10.7	3.3	2.5	Areno arcillosas
	12	46.1	1.7	2.2	73.8	9.5	16.7	3.6	3.1	Areno arcillosas
	13	38.9	7.8	1.6	69.0	12.9	18.2	3.7	3.4	Areno arcillosas
	46	35.2	7.6	1.9	83.1	9.0	7.9	3.7	2.1	Arenas
	47	47.8	5.7	2.8	18.2	32.6	49.3	7.3	2.6	Arcillo limosas

Continuación Tabla 5.1

Zona Industrial	14	43.2	16.9	1.9	56.0	20.4	23.6	4.4	3.5	Arena arcillosas	
	15	60.6	2.2	3.2	21.2	37.2	41.5	6.8	2.7	Arcilla limosa	
	16	68.5	3.9	4.0	5.5	38.1	56.4	8.2	1.9	Arcilla limosa	
	17	24.4	4.4	0.6	94.8	5.0	0.2	2.7	1.4	Arenas	
	18	56.4	2.6	5.2	45.2	26.1	28.6	5.4	3.0	Arenas limosas	
	19	43.7	1.9	2.6	58.0	21.5	20.5	5.1	2.6	Arenas limosas	
	20	39.2	1.3	1.6	83.0	11.0	6.0	3.8	2.0	Arenas	
	21	35.8	11.3	1.5	65.5	22.0	12.5	3.9	3.0	Arena limosa	
	48	33.0	3.0	1.4	76.4	9.6	14.0	3.9	2.5	Arenas	
	49	34.8	2.6	1.9	84.9	9.2	5.9	3.0	2.3	Arenas	
	50	26.4	3.1	0.9	95.5	4.5	0.0	3.3	1.1	Arenas	
Zona Portuaria	51	47.0	6.8	1.3	46.6	28.5	25.0	5.8	2.9	Arena limosa	
	22	70.2	5.0	4.3	1.8	35.4	62.8	8.5	1.5	Arcillo limosa	
	23	35.3	4.8	1.7	77.0	10.2	12.8	4.1	2.5	Arenas	
	44	28.9	17.8	0.9	87.9	5.3	6.8	2.8	2.4	Arenas	
	45	35.2	39.0	1.5	90.7	2.1	7.3	1.7	2.5	Arenas	
	Estero Infiernillo	52	44.3	4.7	3.0	37.7	31.7	30.6	6.0	2.9	Areno limo arcillosos
		53	36.6	3.4	1.8	59.6	18.1	22.3	4.9	3.1	Areno arcillosos
		54	52.9	4.7	3.1	3.5	39.8	56.7	8.2	1.9	Arenas arcillosas
		55	60.1	4.7	3.5	1.1	47.0	51.9	8.2	1.6	Arcillo limosa
		56	72.1	5.1	11.4	25.7	34.2	40.1	6.6	2.7	Arcillo limosa
		57	70.4	4.8	4.6	0.5	37.8	61.7	8.7	1.2	Arcillo limosa
58		47.7	4.3	3.9	46.3	51.4	2.3	4.1	2.9	Limo arenas	
59		26.3	11.8	0.6	93.3	2.8	3.9	3.3	1.4	Arenas	
60		26.6	3.1	1.0	92.4	5.4	2.3	3.3	1.5	Arenas	
61		30.6	14.8	1.5	69.9	19.2	10.9	4.3	2.1	Arena limosa	
Boca del Puerto		62	32.3	14.2	1.4	67.8	21.5	10.7	4.2	2.4	Arena limosa
	63	29.8	13.9	0.9	81.6	16.0	2.4	3.8	2.0	Arenas	
	64	59.3	16.2	2.1	10.2	59.9	30.0	7.3	2.0	Limo arcillas	
	65	31.0	8.6	1.4	90.0	5.0	5.0	3.5	1.7	Arenas	
	66	25.6	23.6	1.1	95.0	3.2	1.8	3.1	1.2	Arenas	
	67	26.6	23.3	1.7	90.2	8.6	1.2	3.3	1.2	Arenas	
	Asociada a Emisor	68	26.6	21.0	1.5	94.0	5.2	0.8	3.2	1.2	Arenas

Tabla 5.2. Resumen estadístico de los parámetros fisicoquímicos y texturales en sedimento superficial del puerto Mazatlán y áreas adyacentes.

REGIONES	Muestra	% Húm	%CaCO3	% C org	% Arenas	% Limos	% Arcillas	Mz	\$Mz	Clasificación textural
Aguas Inferiores 28 muestras	Prom	61.4	3.8	4.1	26.1	25.2	48.7	7.0	2.5	Arcillas limosas
	s	11.4	1.2	1.6	25.4	9.7	20.0	1.7	0.7	
	Min	27.3	1.0	0.9	2.4	3.8	4.9	3.4	1.7	
	Max	71.8	5.9	8.5	87.1	41.8	73.9	8.7	3.9	
Cabeza Lagunar 7 muestras	Prom	45.0	4.6	2.4	52.5	20.0	27.5	5.1	2.7	Arenas arcillosas
	s	11.2	2.5	1.0	31.2	12.8	19.0	2.0	0.4	
	Min	30.4	1.7	1.1	11.8	7.7	7.9	3.3	2.1	
	Max	63.0	7.8	4.1	83.1	35.0	55.0	7.9	3.4	
Zona Industrial 12 muestras	Prom	42.8	5.0	2.2	61.0	19.4	19.5	4.7	2.4	Arenas arcillosas
	s	13.5	4.6	1.3	28.3	11.7	17.0	1.6	0.7	
	Min	24.4	1.3	0.6	5.5	4.5	0.0	2.7	1.1	
	Max	68.5	16.9	5.2	95.5	38.1	56.4	8.2	3.5	
Zona Portuaria 4 muestras	Prom	42.4	16.7	2.1	64.3	13.2	22.4	4.3	2.3	Arenas
	s	18.8	16.1	1.5	42.1	15.2	27.0	3.0	0.5	
	Min	28.9	4.8	0.9	1.8	2.1	6.8	1.7	1.5	
	Max	70.2	39.0	4.3	90.7	35.4	62.8	8.5	2.5	
Infiernillo 7 muestras	Prom	54.8	4.5	4.5	24.9	37.1	38.0	6.7	2.3	Arcillas limosas
	s	13.3	0.5	3.2	24.0	10.9	21.2	1.8	0.8	
	Min	36.6	3.4	1.8	0.5	18.1	2.3	4.1	1.2	
	Max	72.1	5.1	11.4	59.6	51.4	61.7	8.7	3.1	
Boca del Puerto 5 muestras	Prom	29.1	11.5	1.1	81.0	13.0	6.0	3.8	1.9	Arenas y arenas limosas
	s	2.6	4.9	0.4	12.0	8.4	4.4	0.5	0.4	
	Min	26.3	3.1	0.6	67.8	2.8	2.3	3.3	1.4	
	Max	32.3	14.8	1.5	93.3	21.5	10.9	4.3	2.4	
Asociadas a Emisor 5 muestras	Prom	33.8	18.5	1.5	75.9	16.4	7.7	4.1	1.5	Arenas
	s	14.4	6.3	0.4	36.8	24.4	12.5	1.8	0.4	
	Min	25.6	8.6	1.1	10.2	3.2	0.8	3.1	1.2	
	Max	59.3	23.6	2.1	95.0	59.9	30.0	7.3	2.0	

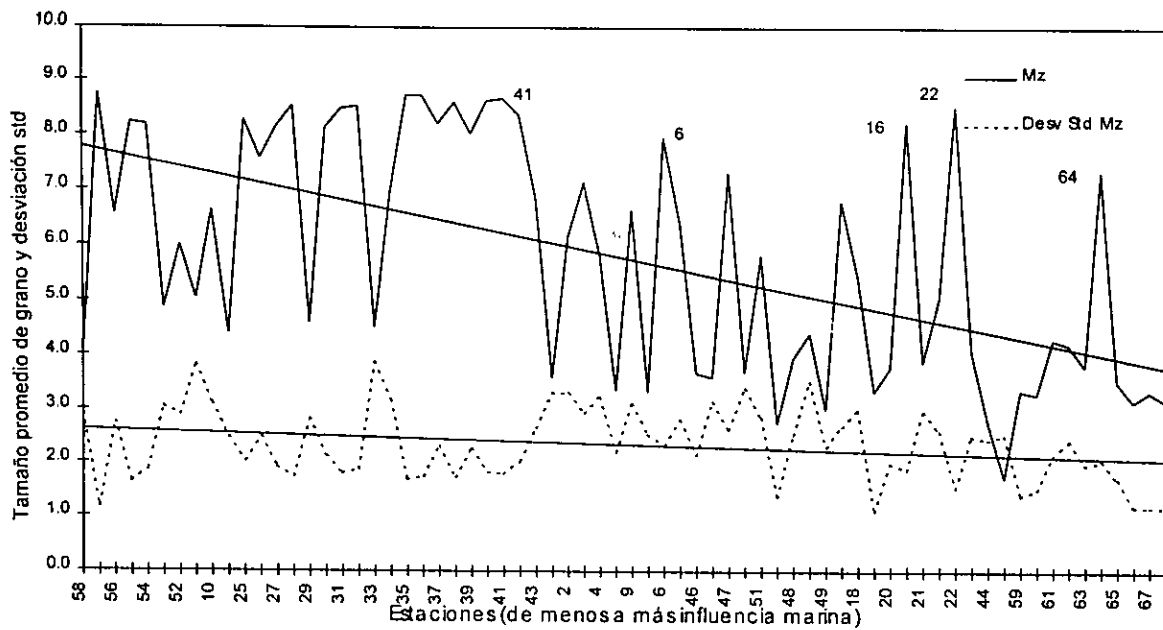


Figura 5.1. Distribución espacial del tamaño promedio de grano (M_z en unidades de Ø) y su desviación estándar (s_{M_z}).

El Estero del Infiernillo presenta altos valores de tamaño de grano ($M_z = 6.7\text{Ø}$) comparables con el de Aguas Interiores, pudiéndose establecer que en ambas regiones los sedimentos finos son aportados mediante escurrimientos terrígenos, y su acumulación es favorecida por la presencia de los bosques de manglar situados en estas áreas los cuales funcionan como trampas del material fino. Además, dada las condiciones geomorfológicas de estas zonas, en el Estero del Infiernillo y en algunos canales de la región Aguas Interiores, el efecto de la corriente de marea está restringido evitando con esto el transporte de los materiales más finos hacia otras zonas.

En la Figura 5.2, se indican las posiciones de las muestras de sedimentos en el diagrama ternario-triangular, según sus porcentajes de arena, limo y arcilla, propuesto por Sheppard (1954). Los porcentajes individuales de tales constituyentes y los parámetros estadísticos de Folk y Ward (1957) se presentan en la Tabla 5.1 y 5.2.

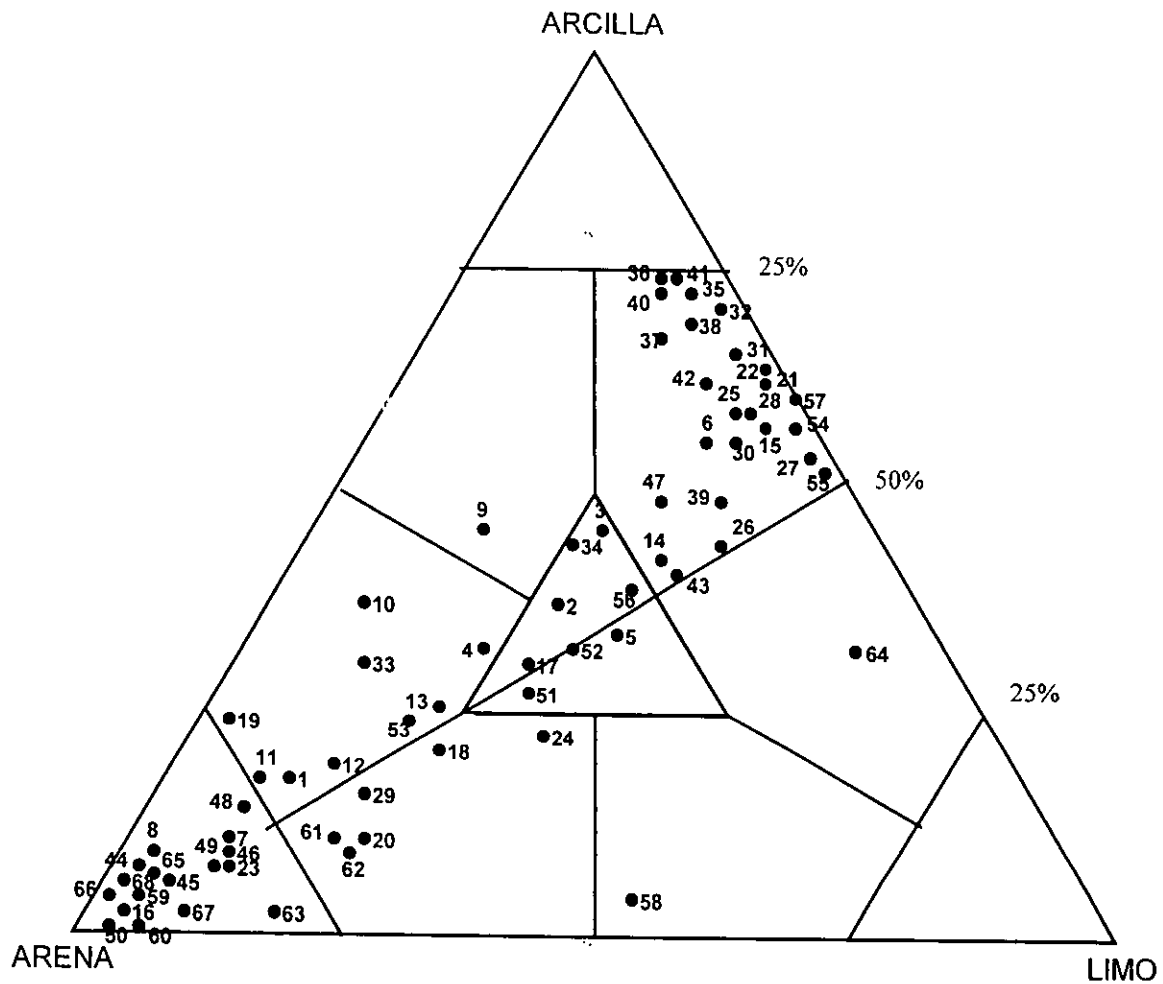


Figura 5.2 Triángulo de Sheppard (1954) que muestra la clasificación textural de los sedimentos.

La mala clasificación (s_{Mz}) de los sedimentos, es decir, la amplia dispersión en el tamaño de partículas en relación con su diámetro medio gráfico se puede apreciar en las Tablas 5.1 y 5.2 y en la Figura 5.1. Como era de esperarse, se tiene un ligero ascenso en la dispersión del tamaño de grano desde las estaciones situadas en el océano adyacente hacia el interior del sistema de Uñas (Figura 5.1). Lo anterior indica el efecto cada vez menor que tiene la corriente de mareas sobre los sedimentos conforme penetra hacia el interior del cuerpo de agua, dado que el tamaño de grano y la clasificación son generalmente indicadores del régimen de energía dominante (como vientos,

olas, dirección de corrientes y su intensidad), que influyen sobre la granulometría del sedimento del sitio de depositación (Folk, 1968).

En las regiones Boca del Puerto y Asociada a Emisor se presentan los valores más bajos de coeficiente de clasificación (1.9 y 1.5, respectivamente) indicando sedimentos mal clasificados pero de mayor energía que el resto de las regiones situadas al interior del sistema de Urías, cuyos valores oscilan entre 2.3 y 2.5 en promedio. En el interior del Estero del Infiernillo el valor de la desviación estándar es comparable con el de la Zona Industrial, lo cual indica que en ambas regiones presentan un régimen de energía similar.

5.2 Correlación entre parámetros fisicoquímicos y texturales con metales.

Los resultados obtenidos para los niveles elementales de Ag, Al, Cd, Co, Cu, Cr, Fe, Li, Mn, Ni, Pb, V y Zn se muestran en la Tabla 5.3 y el resumen estadístico en la Tabla 5.4. Los resultados son expresados como mg del metal por kg de sedimento seco, excepto para Al y Fe expresado como porcentaje en peso de sedimento seco.

Considerando las fracciones granulométricas se presenta una correlación significativa entre las porciones de arcillas, arenas y tamaño promedio de grano con el contenido de humedad y carbono orgánico (Tabla 5.5).

El coeficiente de clasificación no mostró correlación significativa con ninguno de los características fisicoquímicas determinadas, aunque existe cierta relación con la distribución espacial del tamaño promedio de grano en la mayoría de las regiones.

Tabla 5.3. Concentración total de los metales pesados en los sedimentos superficiales de diferentes regiones localizadas en el puerto de Mazatlán y áreas adyacentes (mg/kg, excepto Al y Fe en %).

REGIONES	Muestra	Ag	Al	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Li	Mn	Ni	Pb	V	Zn	
Aguas Interiores	1	0.8	1.2	0.5	4.7	8.6	11.9	1.9	7.3	208.8	8.0	19.5	23.5	54.0	
	2	1.7	3.5	1.1	11.7	15.1	30.2	5.4	19.5	283.4	13.8	43.4	53.7	98.5	
	3	1.5	3.5	1.1	11.7	14.6	34.5	4.6	23.6	355.1	14.6	48.2	45.8	136.8	
	4	1.5	2.3	0.9	8.7	13.9	24.5	3.1	22.4	307.3	13.2	37.4	40.1	84.3	
	8	1.0	1.1	0.5	5.1	10.9	7.7	3.2	7.2	340.1	6.4	15.9	34.0	46.4	
	9	1.5	3.0	1.2	10.9	18.3	30.7	4.8	22.1	423.7	18.2	41.0	61.3	103.7	
	10	1.3	2.9	0.9	8.0	11.1	21.3	2.8	17.8	257.3	11.7	33.5	33.5	100.5	
	11	0.8	1.9	0.5	5.4	7.6	12.5	1.5	10.5	172.3	7.8	19.1	30.5	65.3	
	24	0.8	4.9	0.5	5.0	8.6	12.8	1.4	8.5	158.2	12.5	25.5	27.7	52.4	
	25	1.2	4.8	1.0	10.6	16.9	36.0	3.4	23.8	473.3	17.9	56.9	37.4	140.0	
	26	1.6	4.6	0.9	11.6	15.3	38.8	3.6	25.5	413.8	16.2	61.1	34.4	153.4	
	27	1.6	4.6	1.0	11.8	15.1	38.6	3.3	25.8	319.0	20.1	56.9	46.3	148.9	
	28	1.5	2.0	0.9	10.0	17.3	35.7	3.0	23.9	299.2	19.2	56.1	45.2	140.8	
	29	1.1	3.8	0.6	6.8	10.0	17.8	1.7	11.6	237.5	9.5	28.0	31.0	74.3	
	30	1.1	4.9	0.9	10.6	16.1	30.3	1.9	18.1	352.1	23.6	38.8	68.6	113.2	
	31	1.5	6.2	1.0	10.7	16.1	35.7	2.7	26.4	369.7	16.2	58.6	51.3	153.8	
	32	1.4	3.7	1.1	11.8	17.1	41.0	5.2	34.2	213.3	18.1	62.7	55.9	163.7	
	33	1.1	5.5	0.7	8.2	12.5	24.6	2.7	19.6	241.9	12.9	37.1	35.8	99.2	
	34	0.9	5.5	1.1	10.9	19.5	31.1	4.2	22.1	248.5	20.1	40.4	58.3	131.3	
	35	1.4	5.9	1.0	11.3	21.3	37.0	4.5	26.2	281.6	20.1	45.4	55.2	140.6	
	36	1.6	5.7	1.2	10.8	21.9	36.4	3.9	25.7	363.1	20.6	50.3	56.2	145.9	
	37	1.6	5.5	1.1	11.5	16.3	39.5	4.4	30.9	230.9	18.7	57.8	46.9	151.2	
	38	1.2	4.3	1.0	10.1	22.7	37.0	3.7	26.7	281.6	21.5	47.9	52.1	132.4	
	39	0.8	7.2	0.9	9.1	14.9	28.7	3.0	20.9	250.7	14.3	37.9	37.4	96.4	
	40	1.7	5.9	1.3	10.9	18.8	36.6	3.8	27.7	194.1	26.7	54.2	67.7	144.2	
	41	1.7	5.1	1.3	11.6	19.6	38.1	3.8	27.9	337.0	26.2	50.3	63.8	158.0	
	42	1.7	4.4	1.3	11.3	19.2	35.4	5.5	25.4	201.0	23.2	52.2	57.4	146.0	
	43	1.5	1.9	1.2	10.7	20.2	33.0	4.1	20.2	201.0	30.3	40.0	73.7	136.5	
	Cabeza Lagunar	5	1.1	2.4	0.9	9.0	12.7	25.4	3.6	15.4	277.5	16.8	38.6	43.6	94.2
		6	1.5	3.1	1.0	11.2	16.0	36.5	6.7	25.3	390.9	18.4	51.8	57.6	132.6
		7	1.0	1.0	0.5	6.0	7.6	11.2	2.5	7.6	373.0	6.6	14.7	27.9	57.8
		12	0.9	2.0	0.7	9.2	10.8	20.2	2.0	15.4	324.5	12.8	36.9	32.3	66.8
		13	1.4	2.1	1.0	10.9	14.1	26.8	2.4	17.3	436.4	23.3	45.6	43.4	110.8
		46	1.3	2.9	1.1	11.0	26.0	16.5	3.6	13.4	677.9	12.8	53.1	65.4	133.2
		47	1.4	7.3	1.1	13.6	17.2	43.4	3.2	29.8	504.0	24.5	55.1	57.5	177.5

Tabla 5.3. (Continuación)

REGIONES	Muestra	Ag	Al	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Li	Mn	Ni	Pb	V	Zn	
Zona Industrial	14	0.9	3.0	1.2	8.9	15.5	53.2	2.7	21.1	290.9	24.4	55.1	54.6	144.2	
	15	1.7	3.5	1.6	12.5	21.2	91.7	3.5	27.3	329.0	23.4	69.4	56.6	299.7	
	16	0.5	0.9	0.4	5.2	8.7	9.5	9.5	1.7	6.0	199.1	6.1	15.5	13.8	61.4
	17	1.0	3.3	1.2	8.3	16.9	40.8	2.5	14.6	275.3	24.9	39.3	45.2	151.8	
	18	0.8	3.8	0.9	9.2	19.5	50.4	2.8	16.1	261.8	14.7	36.1	32.4	186.3	
	19	0.5	2.5	0.4	4.9	12.5	19.1	1.7	10.9	246.1	8.6	23.4	20.3	55.2	
	20	0.8	2.5	0.9	6.9	15.5	25.2	2.2	12.0	333.5	11.5	33.7	25.9	95.0	
	21	1.7	5.8	1.4	11.1	25.5	90.9	3.2	27.4	402.9	21.4	69.4	40.1	347.8	
	48	0.6	1.6	0.6	5.1	8.2	16.0	1.8	7.8	235.7	9.6	16.4	24.8	76.8	
	49	0.6	1.7	0.5	4.8	9.2	15.6	1.6	7.4	178.5	8.3	28.4	24.1	110.8	
	50	0.9	1.4	0.5	6.4	12.1	10.2	2.8	8.4	302.7	7.0	16.3	50.2	94.8	
	51	1.1	3.8	0.9	11.9	18.0	32.4	5.8	20.6	419.2	18.9	43.7	76.8	156.4	
	Zona Portuaria	22	0.8	2.3	0.9	7.4	20.9	41.0	2.0	12.5	275.3	12.0	130.5	22.8	140.4
		23	0.8	2.0	0.6	8.0	18.7	29.2	2.7	15.1	393.9	11.0	40.4	36.7	107.1
		44	1.7	1.2	1.3	8.1	13.3	15.7	1.5	7.8	342.9	10.2	48.2	25.0	94.7
		45	0.6	1.3	0.6	5.6	7.7	11.2	1.4	7.9	167.3	10.6	17.6	22.8	61.8
		52	1.0	4.6	1.1	13.7	32.2	61.8	4.8	21.2	297.5	22.9	76.8	77.7	212.1
	Estero Infernillo	53	1.4	3.5	0.9	10.3	22.3	40.0	6.9	14.7	223.6	15.8	47.1	58.6	132.0
		54	1.6	7.2	1.1	17.6	37.4	68.2	9.5	28.9	295.0	29.6	55.0	100.4	205.5
		55	1.7	7.8	1.5	15.9	37.6	69.8	8.8	27.8	216.6	28.3	54.4	99.6	211.0
		56	1.3	3.3	1.2	13.0	29.0	50.1	7.8	17.2	249.5	20.5	44.4	66.9	120.7
57		1.2	1.9	1.3	10.8	23.0	35.5	5.4	10.6	157.7	17.8	41.7	63.7	119.6	
58		1.0	2.1	0.9	8.4	22.3	31.4	3.8	11.7	161.2	12.5	34.4	41.8	80.0	
59		0.9	1.4	0.5	6.8	16.4	8.9	6.5	10.1	403.7	7.3	20.6	51.3	56.6	
60		0.5	1.5	0.7	8.0	16.3	9.4	3.4	13.0	393.3	8.2	21.0	40.6	79.2	
Boca del Puerto	61	0.9	2.4	0.7	10.3	14.5	14.0	4.7	17.0	440.0	10.3	31.7	38.2	105.2	
	62	1.4	2.1	0.8	10.3	42.5	16.3	4.2	18.5	419.2	15.8	35.7	38.0	100.3	
	63	0.7	1.7	0.8	8.8	14.6	13.0	2.4	14.2	324.3	9.1	26.0	38.0	107.7	
Asociada a Emisor	64	2.0	3.0	1.1	11.7	18.4	34.4	5.9	24.8	606.3	14.9	56.4	39.1	177.0	
	65	0.7	1.1	0.6	7.5	15.2	11.5	3.5	10.7	320.5	7.2	22.7	41.2	91.1	
	66	0.8	0.9	0.9	8.4	15.4	8.4	3.3	8.3	478.1	8.5	24.0	53.7	69.0	
	67	1.1	1.2	0.8	8.6	19.7	11.0	3.9	9.4	514.5	8.8	28.8	64.5	90.6	
	68	1.1	1.3	0.9	9.5	21.9	10.0	4.2	9.7	471.2	8.8	27.4	82.6	85.2	

Tabla 5.4. Resumen estadístico de las concentraciones totales de metales pesados en muestras de sedimento superficial de regiones del puerto de Mazatlán y áreas adyacentes (niveles en mg/kg, excepto Fe y Al en %).

REGIONES		Ag	Al	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Li	Mn	Ni	Pb	V	Zn
Aguas Interiores 28 muestras	Prom	1.3	41.3	0.9	9.7	15.7	29.9	34.6	21.5	286.3	17.2	43.4	47.3	118.3
	Min	0.3	16.2	0.2	2.3	4.1	9.6	11.5	7.0	80.3	5.9	13.2	13.6	35.6
	Max	0.8	10.6	0.5	4.7	7.6	7.7	14.3	7.2	158.2	6.4	15.9	23.5	46.4
Cabeza Lagunar 7 muestras	Prom	1.2	29.5	0.9	10.2	14.9	25.7	34.4	17.7	426.3	16.4	42.3	46.8	110.4
	Min	0.2	20.3	0.2	2.4	5.8	11.2	15.6	7.5	132.9	6.3	14.1	14.0	41.7
	Max	0.9	9.6	0.5	6.0	7.6	11.2	20.1	7.6	277.5	6.6	14.7	27.9	57.8
Zona Industrial 12 muestras	Prom	1.5	72.8	1.1	13.6	26.0	43.4	67.0	29.8	677.9	24.5	55.1	65.4	177.5
	Min	0.9	28.1	0.9	7.9	15.2	37.9	26.8	15.0	289.6	14.9	37.2	38.7	148.3
	Max	0.4	13.5	0.4	2.8	5.4	28.9	11.6	7.6	73.6	7.3	19.2	18.5	91.8
Zona Portuaria 4 muestras	Prom	0.5	8.7	0.4	4.8	8.2	9.5	15.9	6.0	178.5	6.1	15.5	13.8	55.2
	Min	1.7	58.1	1.4	11.9	25.5	90.9	58.1	27.4	419.2	21.4	69.4	76.8	347.8
	Max	1.0	17.0	0.9	7.3	15.1	24.3	19.0	10.8	294.8	11.0	59.2	26.8	101.0
Infiernillo 7 muestras	Prom	0.5	5.4	0.3	1.2	5.9	13.5	5.9	3.6	97.9	0.8	49.3	6.7	32.5
	Min	0.6	12.1	0.6	5.6	7.7	11.2	13.8	7.8	167.3	10.2	17.6	22.8	61.8
	Max	1.7	23.4	1.3	8.1	20.9	41.0	26.6	15.1	393.9	12.0	130.5	36.7	140.4
Boca del Puerto 5 muestras	Prom	1.3	43.5	1.1	12.8	29.1	51.0	67.0	18.9	228.7	21.0	50.5	72.7	154.4
	Min	0.3	23.3	0.2	3.2	6.8	15.9	21.2	7.4	56.8	6.4	13.6	21.5	54.0
	Max	1.0	19.4	0.9	8.4	22.3	31.4	38.0	10.6	157.7	12.5	34.4	41.8	80.0
sociadas a Emisor 5 muestras	Prom	1.7	78.0	1.5	17.6	37.6	69.8	94.9	28.9	297.5	29.6	76.8	100.4	212.1
	Min	0.9	18.2	0.7	8.8	20.9	12.3	42.4	14.6	396.1	10.2	27.0	41.2	89.8
	Max	0.3	4.0	0.1	1.5	12.1	3.1	15.5	3.3	43.8	3.3	6.6	5.8	21.7
sociadas a Emisor 5 muestras	Prom	0.5	14.0	0.5	6.8	14.5	8.9	24.0	10.1	324.3	7.3	20.6	38.0	56.6
	Min	1.4	23.6	0.8	10.3	42.5	16.3	65.3	18.5	440.0	15.8	35.7	51.3	107.7
	Max	1.1	15.0	0.9	9.2	18.1	15.1	41.6	12.6	478.1	9.6	31.9	56.2	102.6
sociadas a Emisor 5 muestras	Prom	0.7	9.0	0.6	7.5	15.2	8.4	33.1	8.3	320.5	7.2	22.7	39.1	69.0
	Min	2.0	29.7	1.1	11.7	21.9	34.4	59.1	24.8	606.3	14.9	56.4	82.6	177.0
	Max													

Evidentemente, que el contenido de arenas y arcillas determina predominantemente el valor del tamaño promedio de grano ($r=0.96$ y $r=-0.98$, respectivamente) y en menor proporción el contenido de limos ($r=0.74$). El área superficial de los minerales presentes esta determinada por el siguiente orden ascendente: partículas de arenas (área del orden de decenas a cientos de cm^2/g), los limos (área superficial en el orden de cientos a miles de cm^2/g), y las arcillas (del orden de decenas de m^2/g) (Horowitz, 1991).

En cuanto a la relación existente entre el tamaño promedio de grano y la concentración de materia orgánica, se encontró una fuerte correlación positiva ($r=0.67$) entre el incremento de la concentración del carbono orgánico y el incremento de los finos en el sedimento, lo cual se atribuye frecuentemente a la adsorción del carbono orgánico en la superficie de los minerales (Mayer, 1994).

Las correlaciones con el tamaño promedio de grano (Mz) son fuertes para la mayoría de los metales, excepto para Cr, Mn y V que presentan la misma tendencia pero no llega a ser significativa ($P<0.001$). Estas correlaciones son inversas con respecto al tamaño de grano ya que el sedimento al ser más fino, Mz aumenta. Los materiales con grandes áreas superficiales (tamaño de grano más fino) son el principal sitio de transporte y colección de elementos trazas (Förstner y Wittmann, 1981; Horowitz y Elrick, 1987).

Tabla 5.5. Coeficiente de correlación entre los factores fisicoquímicos y las concentraciones de los metales pesados determinados en sedimentos superficiales del puerto de Mazatlán y áreas adyacentes

	% Húm	% CaCO ₃	% C org	% Arenas	% Limos	% Arcillas	Mz [Ø]	S _{wt}	Ag	Al	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	U	Mn	Ni	Pb	V	Zn				
% Húm	1.00							1.00																	
% CaCO ₃	-0.41	1.00																							
% C org	0.80	-0.32	1.00																						
% Arenas	-0.93	0.38	-0.69	1.00																					
% Limos	0.69		0.54	-0.82	1.00																				
% Arcillas	0.91	-0.39	0.68	-0.95	0.59	1.00																			
Mz [Ø]	0.91	-0.41	0.67	-0.98	0.74	0.96	1.00																		
S _{wt}								1.00																	
Ag	0.49			-0.56	0.47	0.53	0.54		1.00																
Al	0.52		0.37	-0.63	0.50	0.61	0.62		0.50	1.00															
Cd	0.54		0.38	-0.54	0.43	0.52	0.51		0.72	0.43	1.00														
Co	0.48		0.41	-0.61	0.57	0.54	0.59		0.73	0.65	0.67	1.00													
Cr					0.38				0.43	0.39		0.71	1.00												
Cu	0.44			-0.55	0.56	0.46	0.49		0.55	0.63	0.69	0.73	0.57	1.00											
Fe				-0.37	0.40		0.38		0.50			0.72	0.66	0.43	1.00										
U	0.64		0.40	-0.74	0.56	0.73	0.73		0.74	0.76	0.65	0.80	0.43	0.70	0.46	1.00									
Mn																	1.00								
Ni	0.52		0.49	-0.61	0.52	0.57	0.58		0.63	0.66	0.68	0.79	0.56	0.75	0.44	0.76		1.00							
Pb	0.50			-0.61	0.54	0.55	0.58		0.57	0.50	0.57	0.63	0.48	0.69		0.63		0.59	1.00						
V									0.46	0.41	0.44	0.77	0.68	0.50	0.71	0.48		0.67		1.00					
Zn				-0.38	0.41				0.49	0.53	0.57	0.63	0.53	0.90		0.62		0.64	0.66	0.42	1.00				

Total de muestras: 68; G.L. 67

Coefficiente de correlación significativo (P<0.001): 0.37

Espacios en blanco: coeficiente de correlación no significativo

En la Figura 5.3.A y 5.3.B. se representan las concentraciones de los metales con una correlación positiva en relación con el tamaño promedio de grano (Mz). Se observa que las pendientes de las líneas para cada elemento tienen la misma tendencia a incrementarse con la disminución del tamaño de grano.

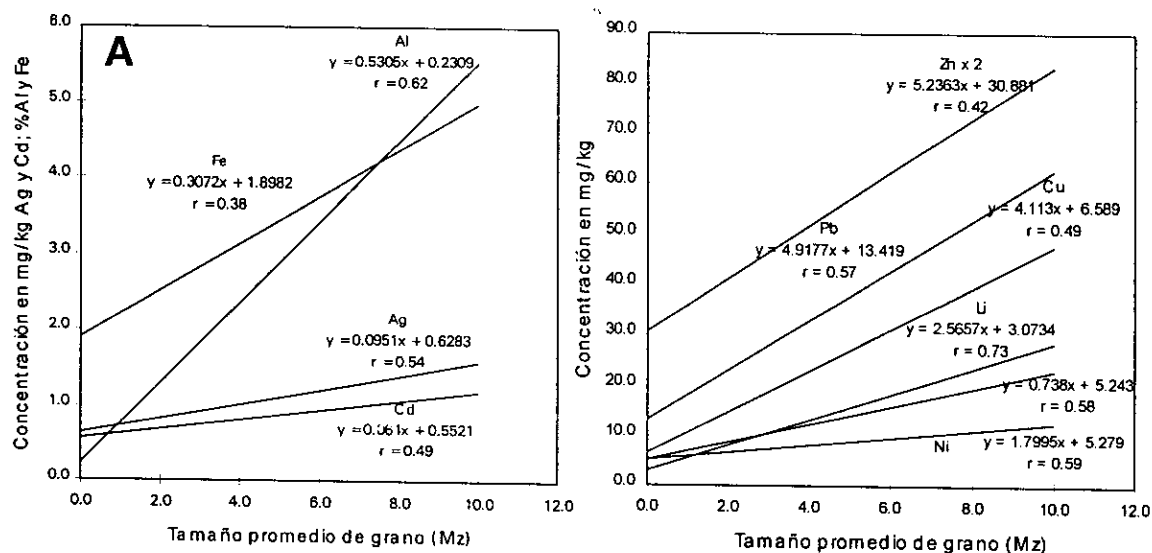


Figura 5.3A y 5.3B. Interrelaciones entre la concentración de metales pesados y el tamaño promedio de grano.

Se efectuó una prueba estadística para determinar que metales presentan una misma proporción en la variación de su concentración en función del tamaño de grano. Se observó que la mayoría de los metales presentan pendientes diferentes entre sí, es decir, sus proporciones de acumulación en relación al tamaño de grano son diferentes, lo cual implica que las relaciones entre tamaño de grano y concentración difieren entre los metales, excepto, para algunos metales como Fe-Al, Al-Co, Cd-Ag, Cu-Pb, Li-Ni y Li-Cu, en los que no se encontraron diferencias significativas entre sus proporciones de acumulación en los sedimentos en relación al tamaño de grano, lo cual puede ser observado en la Tabla 5.6.

Tabla 5.6. Resumen estadístico de la comparación de pendientes resultantes de la normalización de la concentración de metal en relación al tamaño promedio de grano. Solo se presenta los resultados de los metales en los que la hipótesis nula fue aceptada (Ho: se acepta cuando en ambas pendientes no se encuentran diferencias significativas).

	Mz	Fe - Al		Al - Co		Cd - Ag		Cu - Pb		Li - Ni		Li - Cu	
prom	5.77	3.67	3.29	3.29	9.51	0.92	1.18	30.34	41.81	17.89	15.67	17.89	30.34
$\Sigma X, \Sigma Y$	393	250	224	224	646	63	80	2063	2843	1216	1066	1216	2063
$\Sigma X^2, \Sigma Y^2$	2571	1117	959	959	6630	63	104	84369	141869	25512	19491	25512	84369
ΣXY		1535	1454	1454	3957	381	491	13161	17911	7803	6699	7803	13161
$\Sigma X^2, \Sigma Y^2$	304	200	221	221	484	5	9	21776	22973	3753	2795	3753	21776
Σxy		93	161	161	224	19	29	1249	1493	779	546	779	1249
Pendiente Al (b)		0.307	0.530	0.530	0.738	0.064	0.095	4.113	4.918	2.566	1.799	2.566	4.113
Intercepto (a)		1.898	0.231	0.231	5.243	0.552	0.628	6.589	13.419	3.073	5.279	3.073	6.589
r		0.378	0.622	0.622	0.584	0.493	0.544	0.486	0.565	0.730	0.593	0.730	0.486
res SS		171.60	135.65	135.65	318.97	3.89	6.53	16640	15631	1754	1812	1754	16640
$(s^2_{r,x})_p$		2.328		3.444		0.079		244.47		139.34		139.34	
Comparación de pendientes													7
sb1-b2		0.124		0.151		0.023		1.269		0.958		0.958	
t		1.803		1.380		1.364		0.634		1.615		1.615	
t0.05, 132		1.978		1.978		1.978		1.978		1.978		1.978	

Los coeficientes de correlación entre el porcentaje de arenas y la mayoría de los metales fueron significativamente negativos (excepto Mn, Cr y V), lo cual es debido al carácter diluyente de las arenas por su bajo o nulo contenido de metales dado su composición predominantemente de cuarzo y feldespatos (Páez-Osuna *et al.*, 1983). En cambio con los limos y arcillas los coeficientes de correlación son positivos y significantes, excepto para Mn y V. Siendo los coeficientes de correlación más altos con las arcillas que con limos. Esta capacidad para acumular metales que presentan los limos y arcillas esta determinada por el área superficial (Horowitz, 1991).

Para conocer la importancia de las arenas al actuar como diluyente se aplicó una de las técnicas de normalización por tamaño de grano que tienen generalmente el propósito de clarificar tendencias, aunque los datos no reflejan siempre concentraciones químicas verdaderas (Horowitz, 1991). En este caso,

asumimos que solo el contenido de limos y arcillas ($< 63 \mu\text{m}$) intervienen en la concentración de metales y la adición de las arenas provoca el efecto de dilución. Se obtuvieron las diferencias por estación de las concentraciones totales y normalizadas para cada metal, observándose promedios de dilución de dos a tres órdenes de magnitud (170 a 340%). Los metales menos afectados son el Al, Li y Cu (170 a 190%), mientras que Mn y V son los más diluidos por las arenas (340 y 200, respectivamente). En todos los casos, se observó una mayor dilución conforme aumenta el contenido de arenas para todos los metales con correlaciones que varían de 0.56 a 0.74.

Al graficar los valores corregidos y sin corregir, se observa como la adición de arenas a los sedimentos tiene una influencia importante en los modelos de dispersión de los elementos 'traza' (Horowitz y Elrick, 1988). En la Figura 5.4, se ejemplifica claramente los dos modelos de distribución entre datos corregidos y sin corregir para el Li siendo similar para el resto de los metales, con variaciones mayores en las estaciones con porcentajes más altos de arenas.

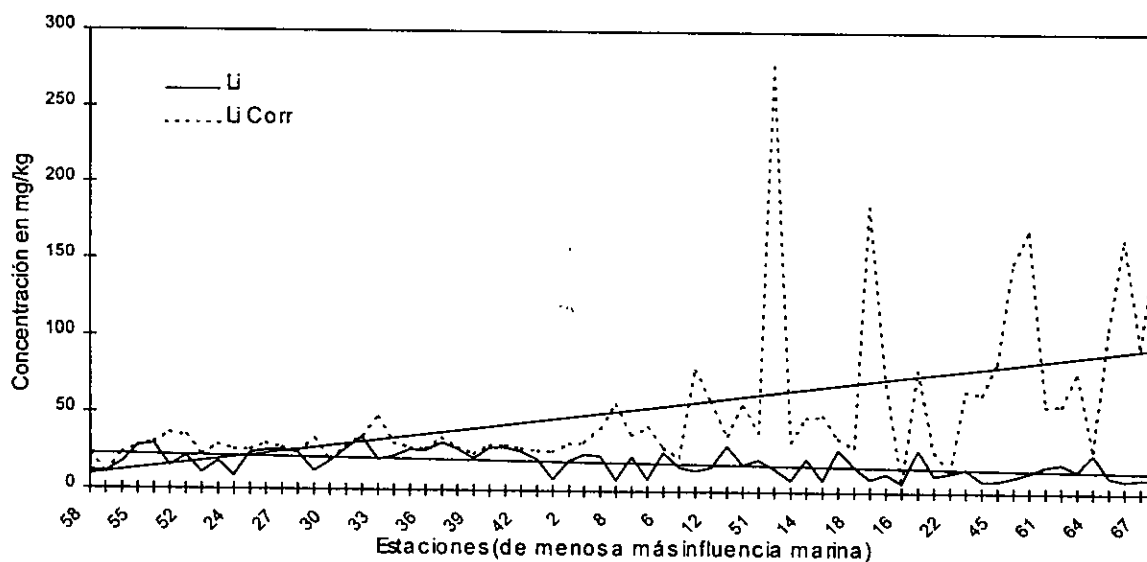


Figura 5.4. Comportamiento de la concentración real del Li en los sedimentos superficiales con arenas y la concentración corregida libre de arenas.

5.3 Distribución espacial de la materia orgánica

La distribución de materia orgánica en sedimentos superficiales se presenta en la Figura 5.5. Los valores para cada estación y el resumen estadístico se presentan en las Tabla 5.1 y 5.2.

Los niveles de carbono orgánico oscilan entre 0.6 y 11.4%. Los más altos porcentajes de materia orgánica se localizan en el Estero del Infiernillo con un promedio de 4.5% (máximos de hasta 11.4%, estación 56). La región Aguas Interiores presenta una concentración ligeramente menor con 4.1% de carbono orgánico en promedio. Las regiones Cabeza Lagunar, Zona Industrial y Zona Portuaria sufren un descenso marcado en su valor promedio respecto al de Aguas Interiores, y gradual entre ellos (2.4, 2.2 y 2.1 %, respectivamente). Las regiones Boca del Puerto y Asociada a Emisor situadas en el mar adyacente presentan los valores más bajos (1.1 y 1.5%, respectivamente).

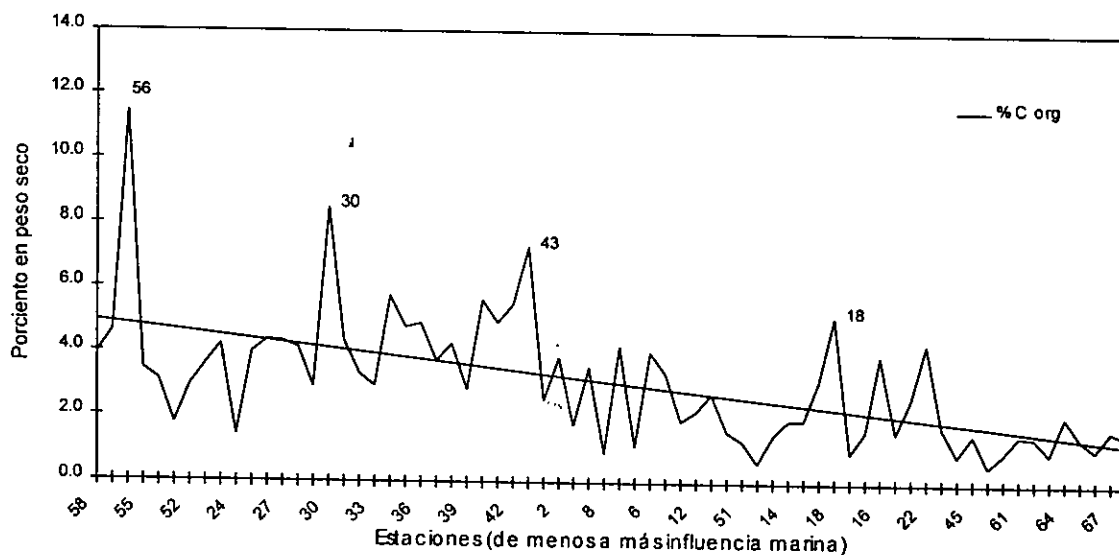


Figura 5.5. Distribución espacial de la concentración de carbono orgánico en sedimentos superficiales del puerto de Mazatlán y áreas adyacentes. Se indican las estaciones con mayores porcentajes de materia orgánica.

Existe una disminución en el contenido orgánico conforme se ubican las estaciones hacia el exterior del sistema de Urías como puede ser observado en la Figura 5.5, en concordancia con el comportamiento del tamaño de grano que disminuye hacia el interior. El contenido de carbono orgánico por regiones presenta el siguiente orden Estero del Infiernillo \approx Aguas Interiores > Cabeza Lagunar > Zona Industrial > Zona Portuaria > Boca del Puerto \approx Asociada a Emisor.

Las altas concentraciones encontradas en Aguas Interiores se debe básicamente a dos fuentes: los importantes aportes de materia orgánica al sistema a través de arroyos (alóctona) y, a la alta producción de hojarasca de los bosques de manglar de que esta rodeada el área (autóctona). En el caso del Estero del Infiernillo, los altos niveles se relacionan a las dos causas naturales señaladas anteriormente, a los que se suman las numerosas descargas domésticas efectuados por un 30% de la población del Puerto de Mazatlán asentados en las márgenes de este cuerpo de agua.

Es importante señalar además, que el Estero del Infiernillo y algunos esteros/canales de las Aguas Interiores, tienen deficiencias en la circulación e intercambio con aguas marinas lo cual favorece procesos de eutroficación o acumulación de materia orgánica, y que el gran aporte de sedimentos finos que prevalece en ambas regiones produce una baja porosidad en el sedimento lo cual reduce la oxidación de la materia orgánica (Voutsinou-Taliadouri y Varvanas, 1995).

La estación 56, ubicada en el Estero del Infiernillo, destaca por presentar los niveles máximos de carbono orgánico en el área de estudio con aproximadamente 12.0%. En la Figura 5.6, se aprecia que solo ésta estación supera la doble desviación estándar del modelo lineal obtenido al graficar el % de C orgánico contra el Mz. La estación 56, está ubicada en la parte central del

estero de Urías y esta asociada a una zona que recibe importantes aportes de aguas domésticas. El alto contenido de materia orgánica está relacionado con la acumulación natural debida a la predominancia de finos en esa área, y además, con el aporte directo de aguas domésticas. Es importante señalar que otras estaciones sin quedar fuera de estos límites presentan altas concentraciones; tal es el caso de la estación 18 situada en la Zona Industrial con un valor de 5.2%, asociada a los desechos de aguas residuales de plantas procesadoras de alimentos (atuneras y camaroneras); las estaciones 30 y 43 provenientes de la región Aguas Interiores (8.5 y 5.8%, respectivamente) se relacionan además de las causas naturales mencionadas, con la descarga de aguas enriquecidas con nutrientes aportadas por una granja camaronera situada en el área; la estación 64 localizada en la Bahía mostró el valor más alto de las regiones Boca del Puerto y Asociada a Emisor (2.1%), producto del aporte de aguas no tratadas del emisor que descarga sobre el área en que se tomó la muestra.

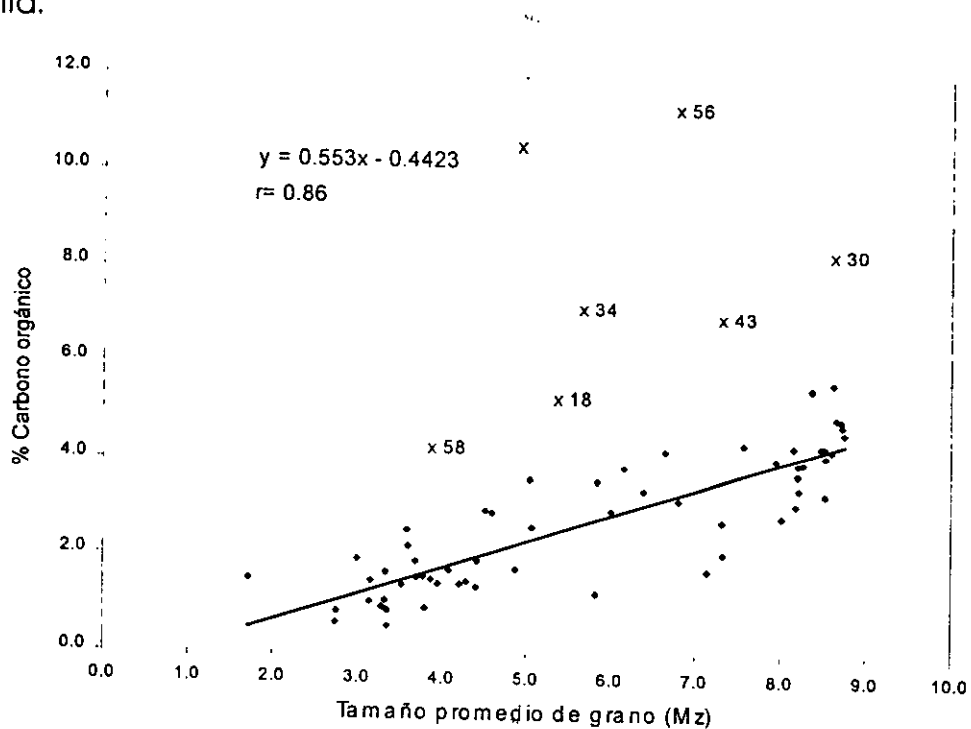


Figura 5.6. Relación entre el contenido orgánico con el tamaño promedio de grano.

Como ha sido señalado por diferentes autores (e.g. Kuenen, 1965; Förstner y Wittmann, 1981; Salomons y Förstner, 1984; Horowitz y Elrick, 1987), el carbono orgánico muestra una correlación positiva con la disminución del tamaño de grano y el incremento del área superficial. En el presente caso, se presentó una significativa correlación con el contenido de arcillas y limos ($r = 0.68$ y $r = 0.54$, respectivamente), y con el tamaño promedio de grano ($r = 0.86$, al ser eliminadas las estaciones con niveles anómalos señalados en en la Fig. 5.6) confirmando la afinidad de la materia orgánica de asociarse con sedimento de grano fino. Esto es debido a que el material fino con grandes áreas superficiales funciona como sustrato mecánico que puede concentrar materiales depositados como la materia orgánica que a su vez puede actuar como recolector de elementos (Jenne, 1976). A mayor área superficial del sedimento, es decir, a menor tamaño de grano, mayor es su capacidad para concentrar materia orgánica y otros sustratos geoquímicos (Horowitz, 1991) (Figura 5.6).

La cantidad de materia orgánica dentro del sedimento controla, en cierto grado, las propiedades mecánicas y físicas, tales como capacidad de retención de agua, porosidad y compresibilidad, esto se pudo constatar en la alta correlación de materia orgánica con el contenido de humedad ($r = 0.80$).

Según Orson *et al.*, (1992), diferentes autores han sugerido que la presencia de materia orgánica puede concentrar metal acumulado en el sustrato, mientras que otros han encontrado muy poca o ninguna correlación entre materia orgánica y las concentraciones de metales. Algunos autores señalan que la capacidad de la materia orgánica para concentrar metales depende del elemento y de los constituyentes y tipo de materia orgánica (Swason *et al.* 1966; Saxby *et al.*, 1969; Rashid, 1974; Bunzl *et al.*, 1976; Jonasson, 1977). Esta capacidad parece estar relacionada con algunos factores, incluyendo: área superficial grande, capacidad de intercambio catiónico alta, carga negativa superficial alta, y captura física. También se relaciona con la estabilidad de los complejos constituyentes de los organo-metales.

En este estudio, la mayoría de los metales mostró poca correlación con la materia orgánica (Ag, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb, V y Zn). Solo cinco de los trece metales tienen correlación significativa ($P < 0.001$; $r \geq 0.37$) con la materia orgánica, lo cual confirma su capacidad de acumular solo ciertos metales. Los metales que en este caso se pueden considerar biogénicos son el Al, Cd, Co, Li y Ni (ver correlaciones en Tabla 5.5).

Para el caso del Mn ($r = -0.29$), la materia orgánica actúa aparentemente como un diluyente de su concentración. Esto puede estar relacionado con las condiciones redox que se presentan cuando el contenido de materia orgánica se incrementa en los sedimentos, su biodegradación provoca condiciones reducidas y favorece la movilización o migración del Mn hacia la columna de agua y, de esta manera, en las capas sedimentarias se produce una disminución relativa del metal en relación a las capas donde al haber condiciones redox oxidantes se favorece la precipitación y estabilidad de los óxidos de manganeso.

5.4 Distribución espacial de carbonatos

La distribución espacial de los carbonatos mostró mayor variación que el resto de los parámetros fisicoquímicos, oscilando sus valores desde 1 a 39 % como CaCO_3 (Tabla 5.1).

El carbonato encontrado en sedimentos de ambientes modernos tiene un origen biológico y se forma bajo condiciones marinas (Milliman, 1974; Wilson, 1975; Sellwood, 1978) lo cual concuerda muy bien con los resultados obtenidos en este estudio, ya que las mayores concentraciones encontradas en los sedimentos, se ubicaron en estaciones influenciadas más por aguas marinas (Figura 5.7).

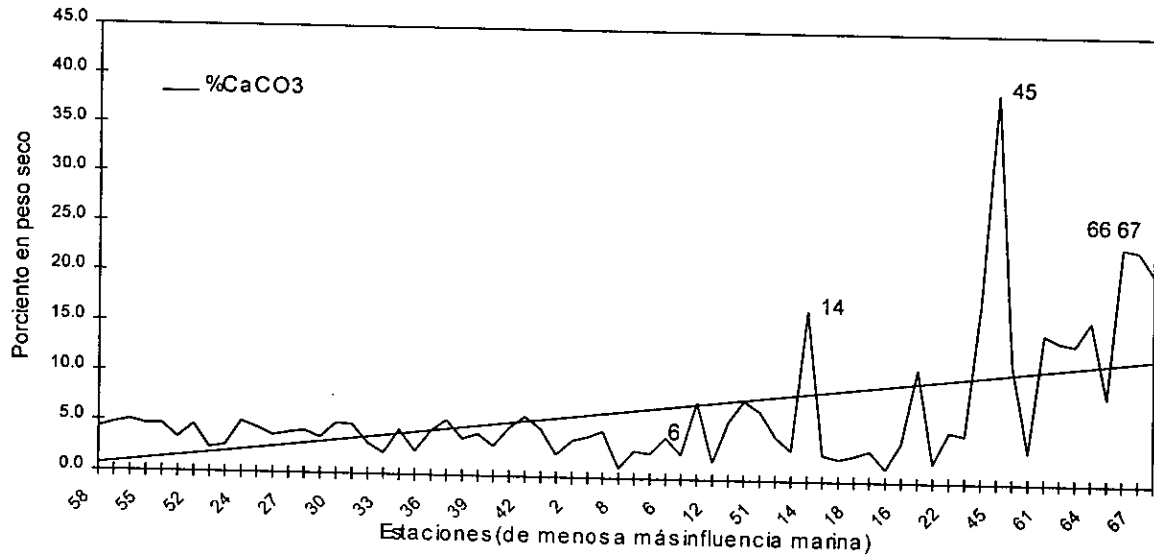


Figura 5.7. Distribución espacial de los carbonatos (%) en sedimentos superficiales del puerto de Mazatlán y áreas adyacentes. Se indican las estaciones con mayores porcentajes.

Las estaciones situadas en las regiones Asociada a Emisor presentaron un promedio máximo del 18.5% (rango 8.6 a 23.6%); Zona Portuaria 16.7% (rango 4.8 a 39%); y Boca del Puerto 11.5% (rango 3.1 a 14.8). La estación 45 situada sobre la boca de entrada al puerto, presenta el más alto valor (39%).

En la zona de mayor influencia marina, la estación 60 presenta un bajo valor de carbonatos (3.1%) lo cual podría estar relacionado con la alteración de algunos parámetros ambientales que controlan el crecimiento de organismos productores de carbonato de calcio (Lees, 1975).

En regiones dominadas por sedimentos lodosos y con menor influencia oceánica se presentan niveles promedio más bajos: Aguas Interiores con $3.8 \pm 1.0\%$, Cabeza Lagunar $4.6 \pm 2.5\%$, Zona Industrial $5.0 \pm 1.0\%$ y Estero del Infiernillo $4.5 \pm 0.5\%$. Además, los carbonatos se componen enteramente de

conchas de una simple especie de gasterópodos, lo cual es común en lagunas dominadas por lodos en los trópicos (Moore, 1989).

La razón de las bajas concentraciones en estas áreas tiene que ver con la susceptibilidad del carbonato a modificaciones de diagénesis temprana drásticas, ya que el carbonato en sedimentos marinos consiste de fases de carbonatos metaestables, como aragonita, magnesita y calcita las cuales son fácilmente disueltas y recristalizadas por agua dulce o mezcladas con agua marina encontrada en cuerpos someros, condiciones dadas principalmente en Aguas Interiores y Estero del Infiernillo. Por otro lado, esta ausencia de carbonatos puede estar relacionada con una alta producción de bióxido de carbono, debida a la descomposición de materia orgánica en estos sedimentos, que puede disolver los cristales de calcita que llegan al fondo y mantenerlos en solución.

Las correlaciones entre los elementos con los sustratos geoquímicos del sedimento, que incluye carbonatos, se describen en la Tabla 5.5. Los carbonatos de origen biogénico en sedimentos marinos no contienen metales 'trazas' a excepción del Sr y Mg de acuerdo con Chester (1990), por lo que es de esperar que ninguno de los metales presentase correlación significativa ($P < 0.001$) con el contenido de carbonato. Por el contrario, aunque no se tienen correlaciones negativas significativas, se observa una tendencia a decrecer la concentración de la mayoría de los metales conforme aumenta el contenido de carbonatos, siendo el Mn el único elemento que presenta una correlación positiva con los carbonatos pero no significativa ($P < 0.001$, $r = 0.30$).

La adición de material de grano grueso (como los carbonatos en forma de fragmentos calcáreos que contienen concentraciones muy bajas de metales) al material de grano fino enriquecido con metales pesados puede provocarle un efecto de dilución (Dossis y Warren, 1980). En este estudio, era particularmente

importante verificar si existe tal efecto de dilución, ya que las muestras de sedimentos corresponden a ambientes marinos con producción de carbonatos. Por este motivo, se calculó el factor de dilución y la concentración normalizada del elemento para cada estación de acuerdo con las ecuaciones indicadas en la metodología (Horowitz, 1991). Posteriormente, se obtuvo una diferencia entre la concentración total del metal y la normalizada libre de carbonatos. Se encontraron que tales diferencias representan entre 6.2 y 8.4% de la concentración promedio total, es decir, el efecto de dilución por carbonatos para las concentraciones de los metales totales es de $7.2 \pm 0.5\%$. Al correlacionar las diferencias encontradas (metal total menos normalizado) con respecto a los contenidos de carbonatos para cada estación, se observó una fuerte correlación directa entre las concentraciones normalizadas de todos los metales ($P < 0.001$, $r \geq 0.7$), excepto Cu ($r = 0.61$).

Al graficar los datos corregidos y sin corregir se observa que las estaciones más afectadas por la dilución son las que a su vez presentan las mayores concentraciones de CaCO_3 y que están situadas preferentemente en regiones como Asociada a Emisor, Boca del Puerto y Zona Portuaria (ver Figura 5.8, correspondiente al Mn, el cual es el más afectado por la dilución con 8.2%).

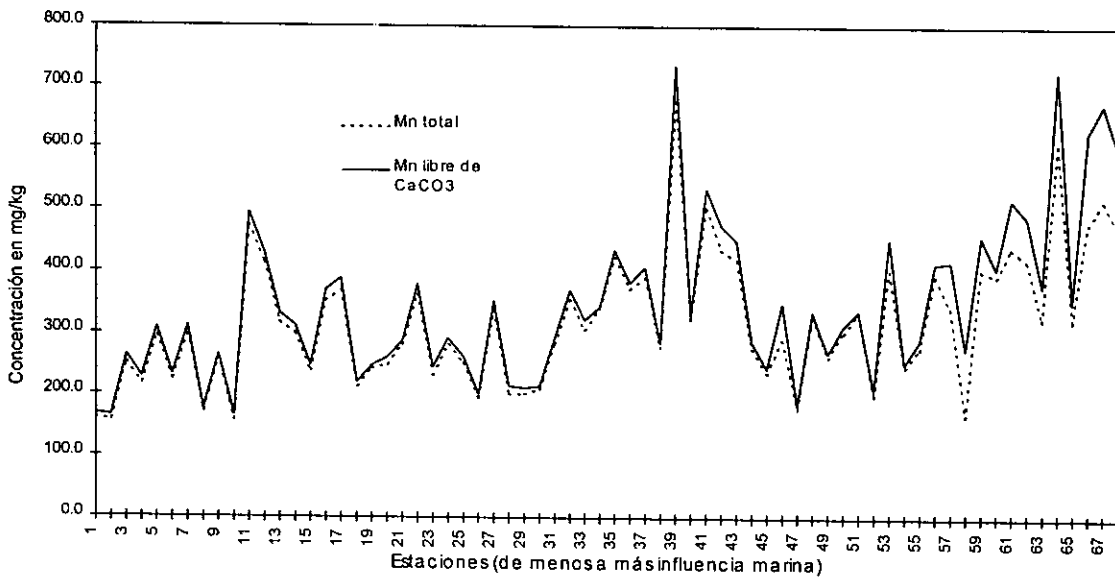


Figura 5.8. Comportamiento de los niveles reales de Mn (mg/kg) en los sedimentos superficiales y de los niveles libres de carbonatos.

5.5 Distribución espacial de los metales pesados

A continuación se describe la distribución espacial de las concentraciones elementales de cada uno de los metales analizados en el área de estudio.

5.5.1 Plata

La distribución espacial de la plata en las diferentes regiones se presenta en la Figura 5.9. Los valores oscilan entre 0.5 a 2.0 mg/kg, con los siguientes promedios por región: Aguas Interiores, 1.3 ± 0.3 mg/kg ; Estero del Infiernillo, 1.3 ± 0.3 mg/kg; Cabeza Lagunar, 1.2 ± 0.2 mg/kg; Zona Industrial, 0.9 ± 0.4 mg/kg; Zona Portuaria, 1.0 ± 0.5 mg/kg; Boca del Puerto, 0.9 ± 0.3 mg/kg y Asociada a Emisor 1.1 ± 0.5 mg/kg.

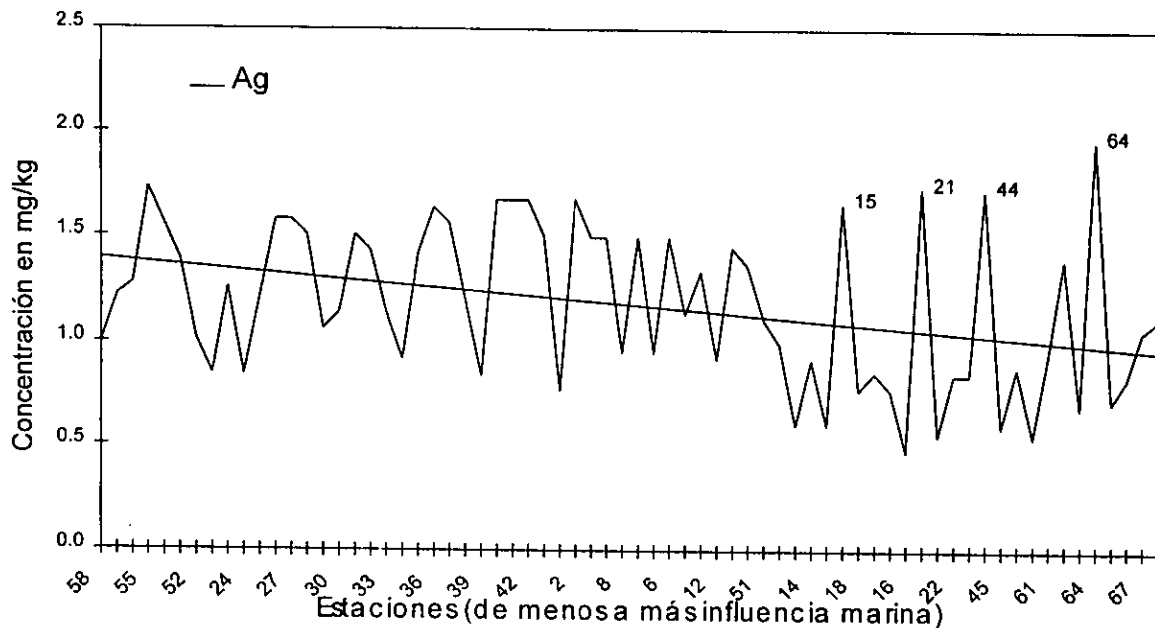


Figura 5.9. Distribución espacial de la concentración de Ag (mg/kg) en sedimentos superficiales del puerto de Mazatlán y áreas adyacentes.

En la misma Figura 5.9 se observa que en general los niveles promedio de plata por regiones son similares, con una ligera tendencia a disminuir desde el interior del sistema hacia el mar abierto. En la región Asociada a Emisor, la estación 64 (localizada en el área en que desemboca el emisor submarino) presenta el máximo valor de Ag (2.0 mg/kg) la cual, dada la tendencia, debería estar aproximadamente a la mitad.

Otros valores relativamente altos (1.7 mg/kg) se encontraron en las estaciones 2 y 55, situadas en las regiones de captación de materiales (Aguas Interiores y Estero del Infiernillo, respectivamente) con poca influencia de la corriente de marea que propicia la acumulación de sedimentos finos ricos en metales. La estación 21 y 44, cuyas concentraciones también fueron relativamente elevadas, están relacionadas con desechos de industrias procesadoras de alimentos y navales.

5.5.2 Aluminio

Los valores del Al oscilaron entre 0.9 a 7.8% con los siguientes porcentajes promedios para los diferentes regiones: Aguas Interiores $4.1\pm 1.6\%$; Cabeza Lagunar $3.0\pm 2.0\%$; Zona Industrial $2.8\pm 1.3\%$; Zona Portuaria $1.7\pm 0.5\%$; Estero del Infiernillo $4.3\pm 2.3\%$; Boca del Puerto $1.8\pm 0.4\%$ y Asociada a Emisor $1.5\pm 0.8\%$ (Tabla 5.4).

Las regiones Aguas Interiores y Estero del Infiernillo, principales áreas de captación de material terrígeno, presentan los niveles mayores de este metal el cual disminuye gradualmente conforme nos alejamos de tales áreas. Esto se observa claramente en el gráfico de la Figura 5.10, en el que se muestra como los valores más altos corresponden a las estaciones del interior y los menores fuera del sistema de Urías.

Los niveles elevados de las estaciones 39, 54 y 55 (7.2% a 7.8%), situadas en Aguas Interiores y Estero del Infiernillo, están relacionadas con el mismo aporte natural, pero debido a las condiciones de flujo y reflujo restringido en estas estaciones la acumulación y el enriquecimiento son mayores. Sin embargo, las concentraciones de las estaciones 47 (7.3%), situada en Cabeza Lagunar y 21 (5.8%) en Zona Industrial, podrían estar relacionadas con la presencia de desechos industriales de la planta Termoeléctrica y las plantas procesadoras de alimentos.

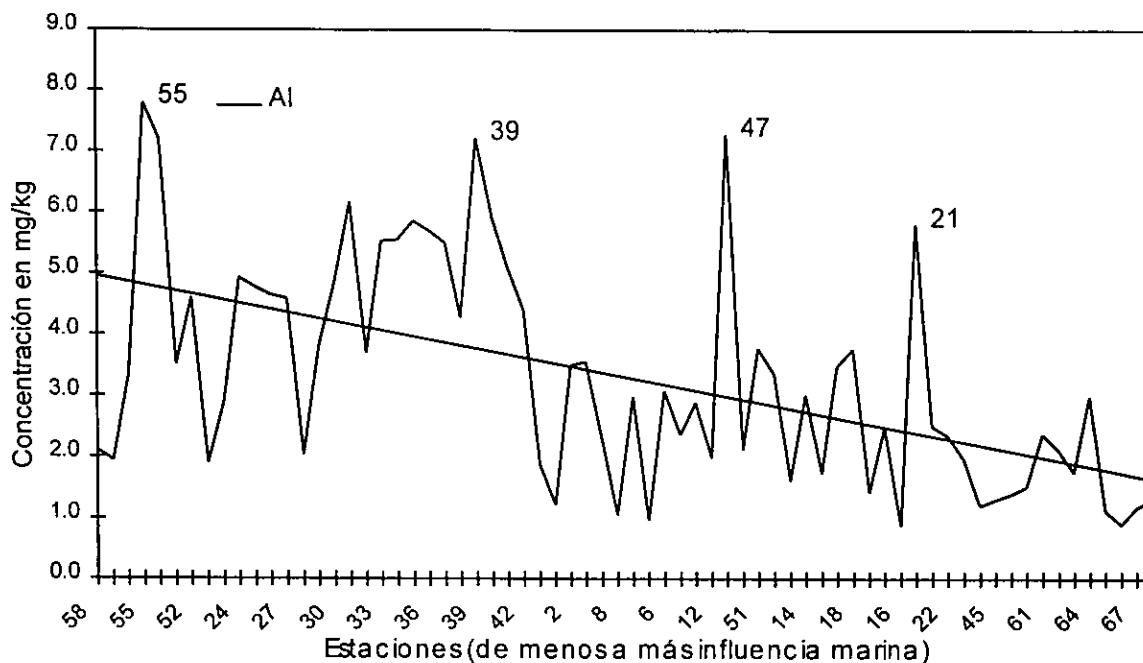


Figura 5.10. Distribución espacial de la concentración del Al (en %) en sedimentos superficiales del puerto de Mazatlán y áreas adyacentes.

5.5.3 Cadmio

La distribución espacial del cadmio se presenta en la Figura 5.11, en ella se observa que tiene el mismo comportamiento de distribución que la Ag, con una ligera tendencia a disminuir hacia el mar abierto.

Sus concentraciones variaron entre 0.4 a 1.5 mg/kg, con un promedio para la mayoría de las regiones de 0.9 mg/kg, excepto Estero del Infiernillo con un promedio de 1.1 ± 0.2 y Boca del Puerto con 0.7 ± 0.1 mg/kg. En general, la distribución del Cd se mantuvo uniforme en la mayoría de los sedimentos superficiales estudiados.

Las mayores concentraciones se encontraron en las estaciones 15 y 21 de la Zona Industrial (1.6 y 1.4 mg/kg, respectivamente), la estación 44 de la Zona

Portuaria, cerca de la boca (1.5 mg/kg) y la 55 del Estero del Infiernillo (1.3 mg/kg).

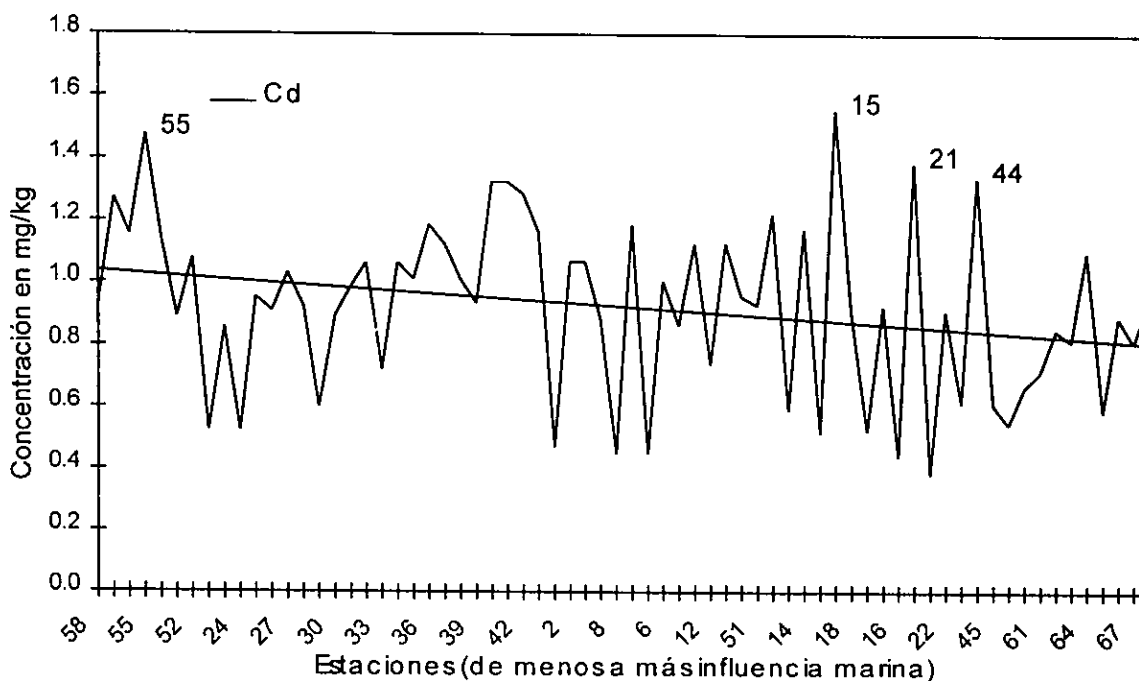


Figura 5.11. Distribución espacial de la concentración del Cd (mg/kg) en sedimentos superficiales del puerto de Mazatlán y áreas adyacentes.

5.5.4 Cobalto

La Figura 5.12, muestra que la distribución de la concentración de Co en las diferentes regiones estudiadas es relativamente constante con una muy ligera tendencia a disminuir desde el interior al exterior del sistema de Uruas. La concentración mínima encontrada es de 4.7 mg/kg con un máximo de 17.6 mg/kg. Los valores promedio por regiones son los siguientes: Aguas Interiores 9.7 ± 2.3 ; Cabeza Lagunar 10.2 ± 2.4 ; Zona Industrial 7.9 ± 2.8 ; Estero del Infiernillo 12.8 ± 3.2 ; Boca del Puerto 8.8 ± 1.5 y Asociada a Emisor 9.2 ± 1.6 mg/kg.

Los niveles máximos se encontraron en las estaciones 54 y 55 del Estero del Infiernillo (17.6 y 15.9 mg/kg, respectivamente).

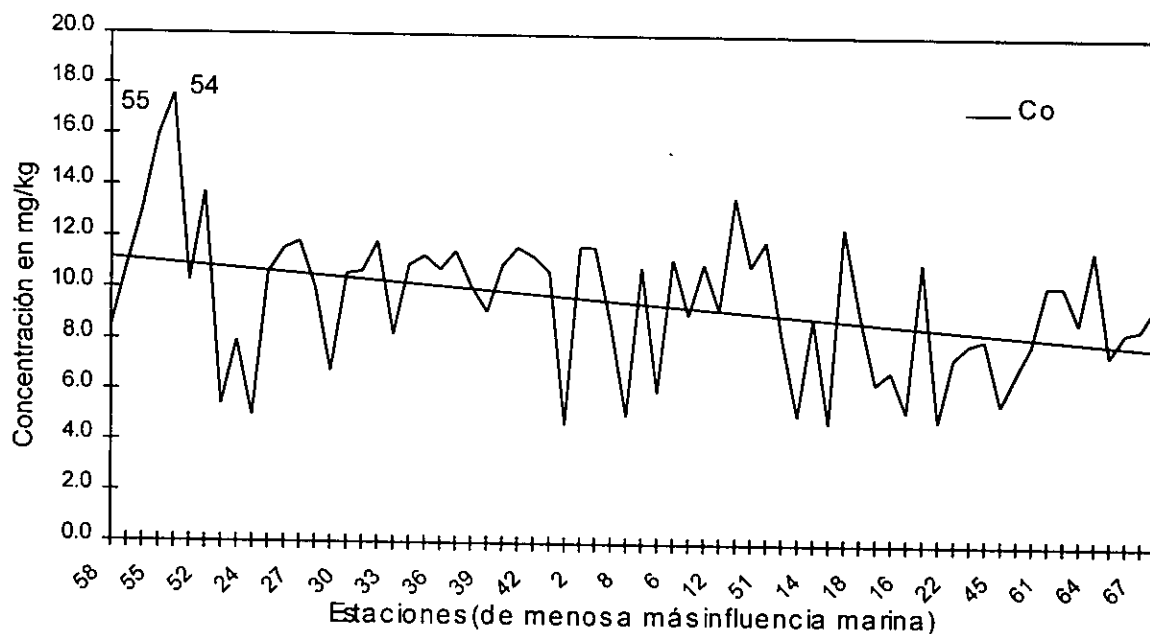


Figura 5.12. Distribución espacial de la concentración del Co (mg/kg) en los sedimentos superficiales del puerto de Mazatlán y áreas adyacentes.

5.5.5 Cromo

La distribución del Cr es prácticamente uniforme, con un incremento anormal en la Boca del Puerto, y se nota la misma tendencia que presenta el Co (Figura 5.13). Los valores promedio observados en las distintas regiones son: Aguas Interiores, 15.7 ± 4.1 mg/kg; Cabeza Lagunar, 14.9 ± 5.8 mg/kg; Zona Industrial, 15.2 ± 5.4 mg/kg; Zona Portuaria, 15.1 ± 5.9 mg/kg; Estero del Infiernillo, 29.1 ± 6.8 mg/kg; Boca del Puerto, 20.9 ± 12.1 mg/kg y región Asociada al Emisor, 18.1 ± 2.9 mg/kg.

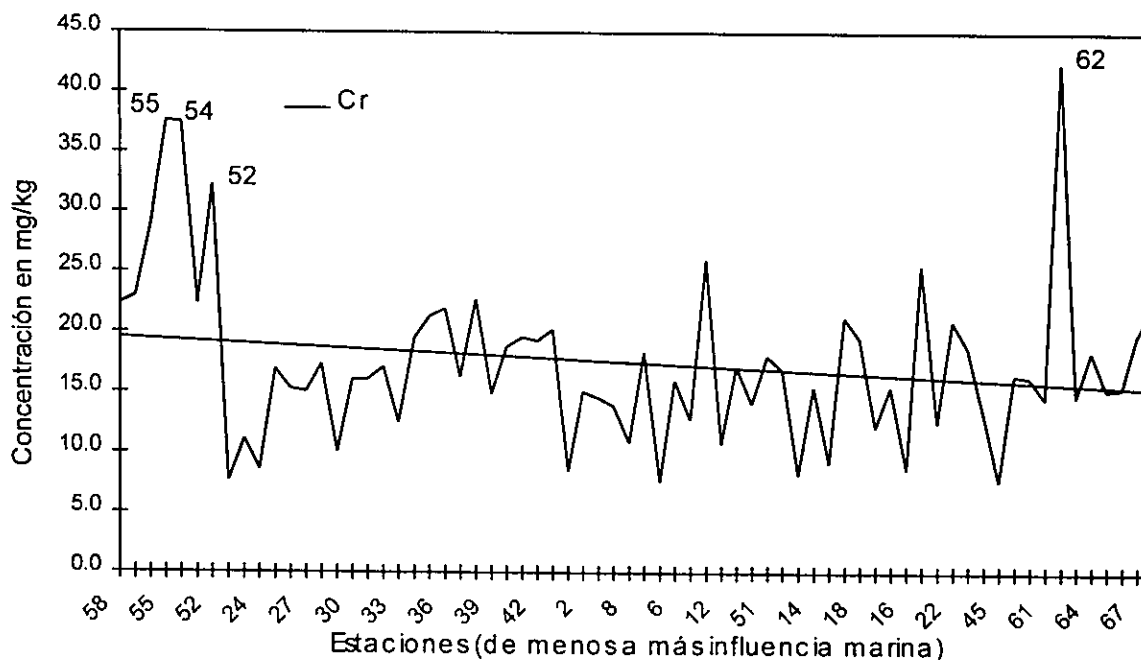


Figura 5.13. Distribución espacial de la concentración Cr (mg/kg) en los sedimentos superficiales del puerto de Mazatlán y áreas adyacentes.

El Estero del Infiernillo es la región que presenta los niveles más altos del Cr, y son las estaciones 54 y 55 (37.4 y 37.6 mg/kg, respectivamente) los que tienen los máximos. La estación 62, situada en la Boca del Puerto en la porción externa, presenta una acumulación anormalmente alta de Cr (42.5 mg/kg).

5.5.6 Cobre

Al igual que otros metales, se tiene que las concentraciones de cobre muestran una disminución gradual hacia el mar abierto, con incrementos importantes en la región industrial. Los valores varían entre 7.7 a 90.9 mg/kg. Las Aguas Interiores presentan un promedio de 29.9 ± 9.6 mg/kg; Cabeza Lagunar, 25.7 ± 11.2 mg/kg; Zona Industrial, 37.9 ± 28.9 mg/kg; Infiernillo, 51.0 ± 15.9 mg/kg; Boca del Puerto, 12.3 ± 3.1 mg/kg y Asociada a Emisor, 15.1 ± 10.9 mg/kg.

La región del Estero del Infiernillo presenta el promedio más alto, indicando que la principal ruta es producto del aporte de terrígenos, pero los máximos valores por estaciones se encuentran en la región Zona Industrial; de acuerdo con la Figura 5.14, las estaciones 15 y 21 (91.7 y 90.9 mg/kg, respectivamente) tienen concentraciones anormalmente altos.

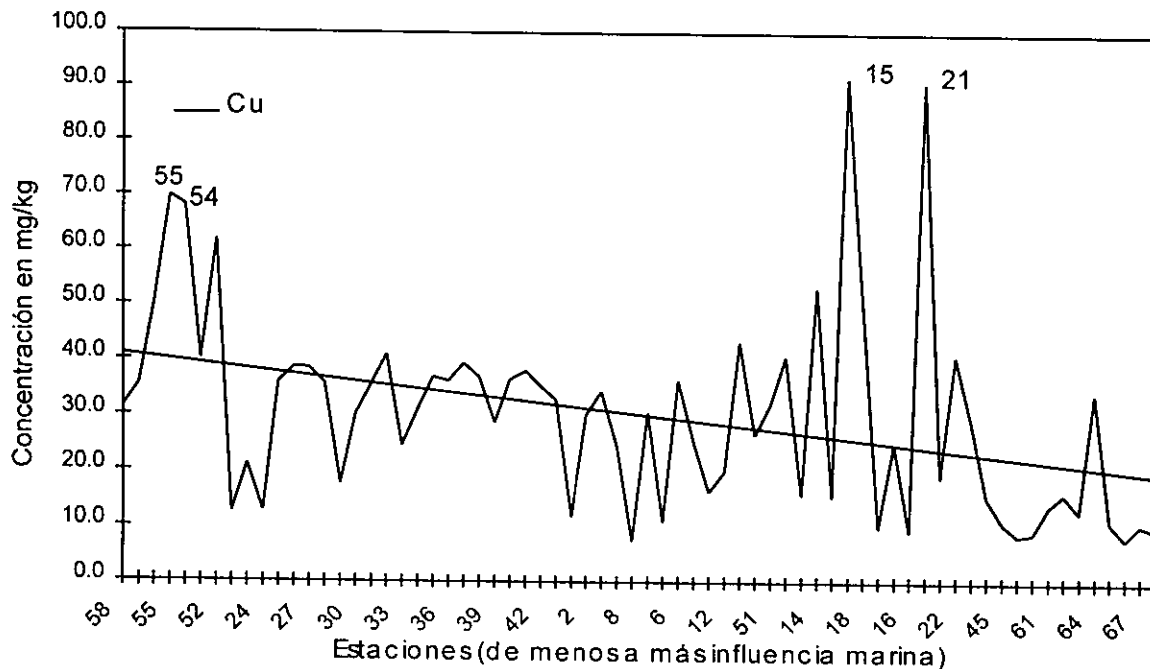


Figura 5.14. Distribución espacial de la concentración del Cu (mg/kg) en sedimentos superficiales del puerto de Mazatlán y áreas adyacentes.

5.5.7 Hierro

La distribución espacial de la concentración del Fe presenta una tendencia a disminuir desde las estaciones menos influenciadas por las corrientes marinas hacia la boca de entrada al Puerto, con una recuperación en las estaciones fuera del sistema.

Los niveles promedios para las diferentes regiones son los siguientes: Aguas Interiores, 3.5 ± 1.1 %; Cabeza Lagunar, 3.4 ± 1.6 %; Zona Industrial, 2.7 ± 1.2 %;

Zona Portuaria, 1.9 ± 0.6 %; Estero del Infiernillo, 6.7 ± 2.1 %; Boca del Puerto, 4.2 ± 1.6 % y Asociada a Emisor 4.2 ± 1.0 %.

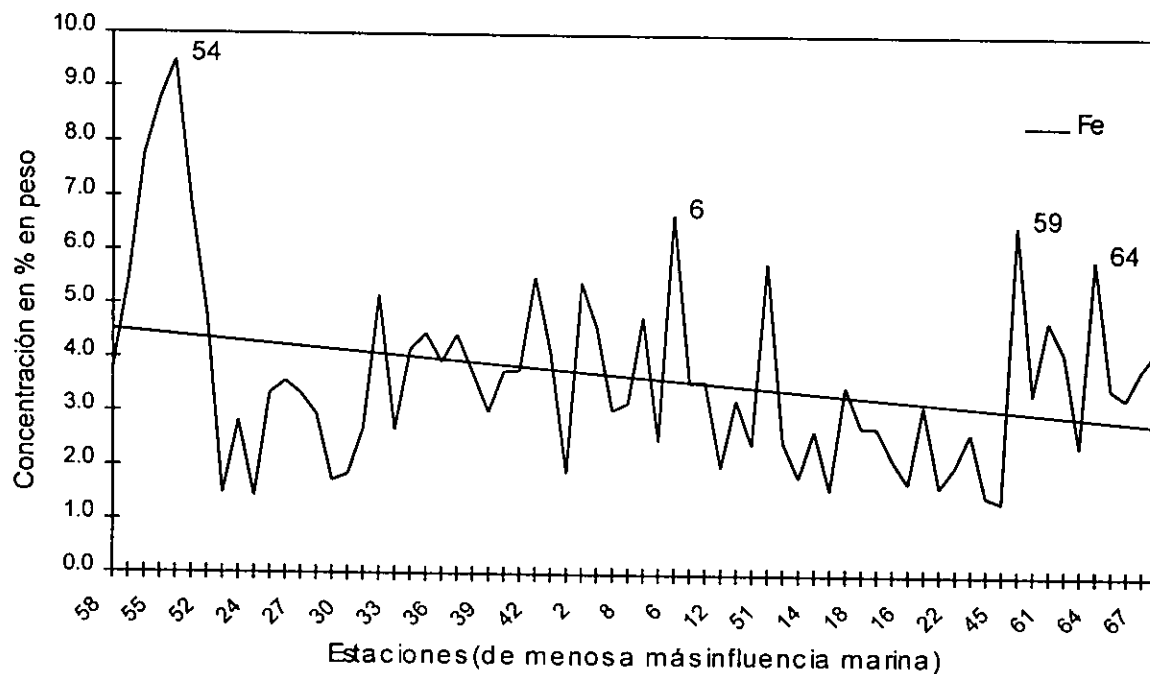


Figura 5.15. Distribución espacial de la concentración del Fe (%) en sedimentos superficiales del puerto de Mazatlán y áreas adyacentes.

Las estaciones 53 al 56 del Infiernillo presenta las mayores concentraciones (de 6.9 a 9.5%). La estación 6 de la región Cabeza Lagunar, la 59 de la Boca del Puerto y la 64 Asociada a Emisor también presentan altos valores de Fe (6.7, 6.5 y 5.9%, respectivamente).

5.5.8 Litio

Las concentraciones del Li oscilaron entre 6.0 a 34.2 mg/kg, con promedios por regiones de 21.5 ± 7.2 mg/kg para Aguas Interiores, 17.7 ± 7.6 mg/kg para Cabeza Lagunar, 15.0 ± 7.6 mg/kg Zona Industrial, 10.8 ± 3.6 mg/kg Zona Portuaria, 18.9 ± 7.4 mg/kg Infiernillo, 14.6 ± 3.3 mg/kg Boca del Puerto y 12.6 ± 6.9 mg/kg para la región Asociada a Emisor.

Las estación 32, con mayor acumulación de Li (34.2 mg/kg), está asociada a la zona de captación de material terrígeno. Las estaciones 47, 15 y 21 también presentan altas concentraciones del metal (29.8 mg/kg, 27.3 mg/kg y 27.4 mg/kg, respectivamente).

En la Figura 5.16 se puede observar que en la distribución espacial de las concentraciones del Li existe una tendencia marcada a disminuir hacia afuera del sistema, presentándose las mayores concentraciones en regiones Estero del Infiernillo y Aguas Interiores y las menores Boca del Puerto y Asociada a Emisor.

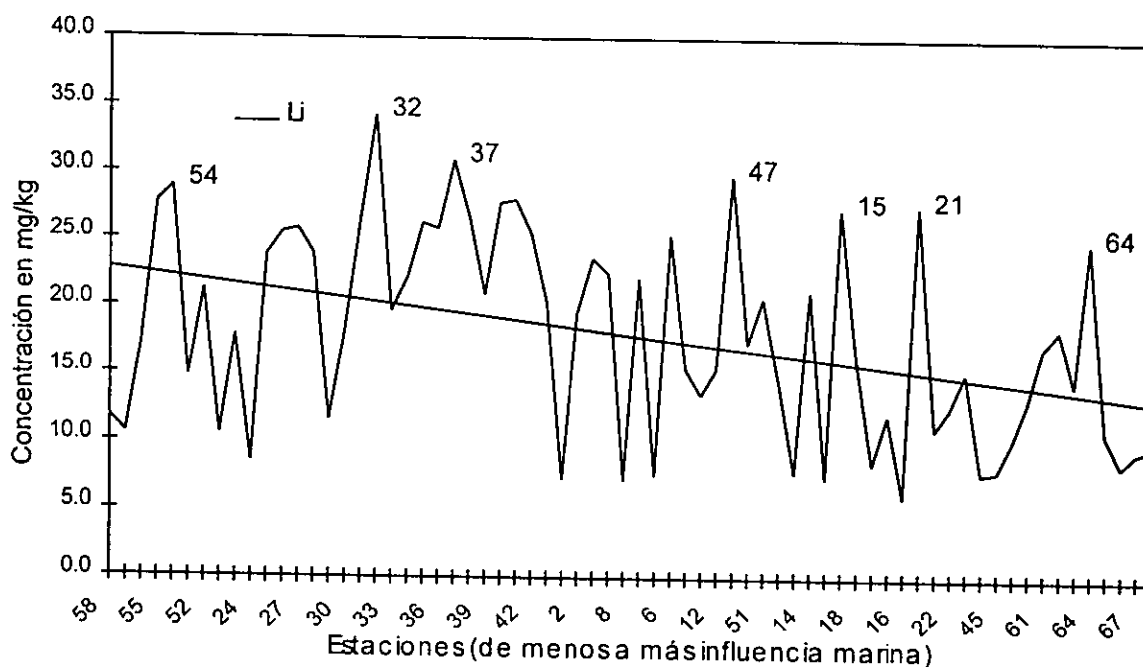


Figura 5.16. Distribución espacial de las concentraciones del Li (mg/kg) en sedimentos superficiales del puerto de Mazatlán y áreas adyacentes.

5.5.9 Manganeso

La distribución espacial de las concentraciones del Mn presenta variaciones que van desde 157.7 hasta 677.9 mg/kg. Las concentraciones promedio para las regiones estudiadas son: Aguas Interiores, 286.3 ± 80.3 mg/kg; Cabeza Lagunar, 426.3 ± 132.9 mg/kg; Zona Industrial, 289.6 ± 73.6 mg/kg; Zona Portuaria,

294.8±97.9 mg/kg; Estero del Infiernillo, 228.7±56.8 mg/kg; Boca del Puerto, 396.1±43.8 mg/kg y Asociada a Emisor, 478.1±103.2 mg/kg.

La distribución espacial de este metal presenta mucha variación entre las regiones, aunque en la Figura 5.17 se observa claramente como se incrementan los niveles hacia el mar abierto. Se presentan picos en la estación 25 de las Aguas Interiores (473.3 mg/kg), 46 y 47 de la región Cabeza Lagunar (677.9 y 504.0 mg/kg, respectivamente) y en la estación 64 de la región Asociada a Emisor (606.3 mg/kg). Las regiones Estero del Infiernillo y Zona Industrial presentan niveles en su mayoría por debajo de la línea de tendencia (o correlación), lo cual indica un empobrecimiento en los sedimentos de este metal.

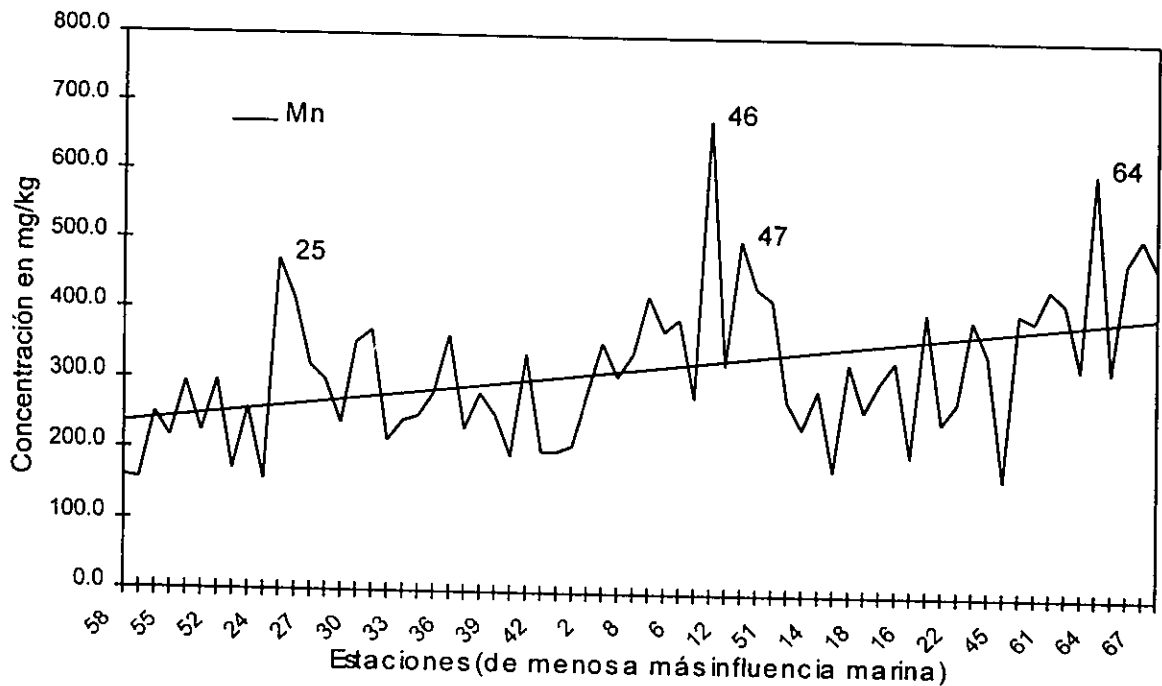


Figura 5.17. Distribución espacial de las concentraciones del Mn (mg/kg) en sedimentos superficiales del puerto de Mazatlán y áreas adyacentes.

5.5.10 Níquel

El contenido del Ni en los sedimentos superficiales estudiados mostró un mínimo de 6.1 mg/kg y un máximo de 30.3 mg/kg. La distribución promedio en las diferentes regiones son: Aguas Interiores, 17.2 ± 5.9 mg/kg; Cabeza Lagunar, 16.4 ± 16.3 mg/kg; Zona Industrial, 14.9 ± 7.3 mg/kg; Zona Portuaria, 11.0 ± 0.8 mg/kg; Estero del Infiernillo, 21.0 ± 6.4 mg/kg; Boca del Puerto, 10.2 ± 3.3 mg/kg y Asociada a Emisor, 9.6 ± 3.0 mg/kg.

Las estaciones 54 y 43 presentan los máximos niveles de Ni (29.6 y 30.3 mg/kg, respectivamente) todas relacionadas con el área de depósito de material terrígeno (ver Figura 5.18).

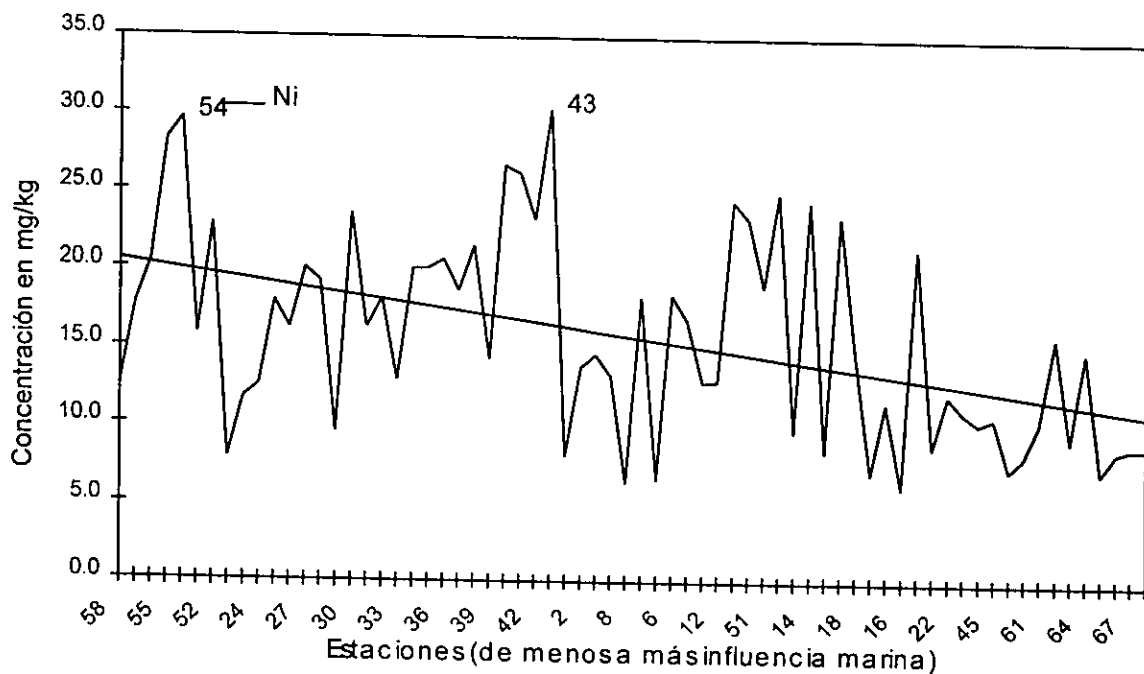


Figura 5.18. Distribución espacial de las concentraciones del Ni (mg/kg) en los sedimentos superficiales del puerto de Mazatlán y áreas adyacentes.

El comportamiento de distribución espacial presenta una tendencia marcada a disminuir su concentración hacia el mar abierto.

5.5.11 Plomo

La distribución a lo largo del sistema estudiado se presenta en la Figura 5.19, observándose niveles mínimos de 14.7 mg/kg y máximos de hasta 130.5 mg/kg. Los valores promedio por regiones son los siguientes: Aguas Interiores 43.4±13.2 mg/kg; Cabeza Lagunar 42.3±14.1 mg/kg; Zona Industrial 37.2±19.2 mg/kg; Zona Portuaria 59.2±49.3 mg/kg; Estero del Infiernillo 72.7±21.5 mg/kg; Boca del Puerto 27.0±6.6 mg/kg y Asociada a Emisor 31.9±13.9 mg/kg. En general, se observa una tendencia a la disminución de las concentraciones desde el interior del sistema hacia las estaciones del mar abierto, como se muestra en la Figura 5.19.

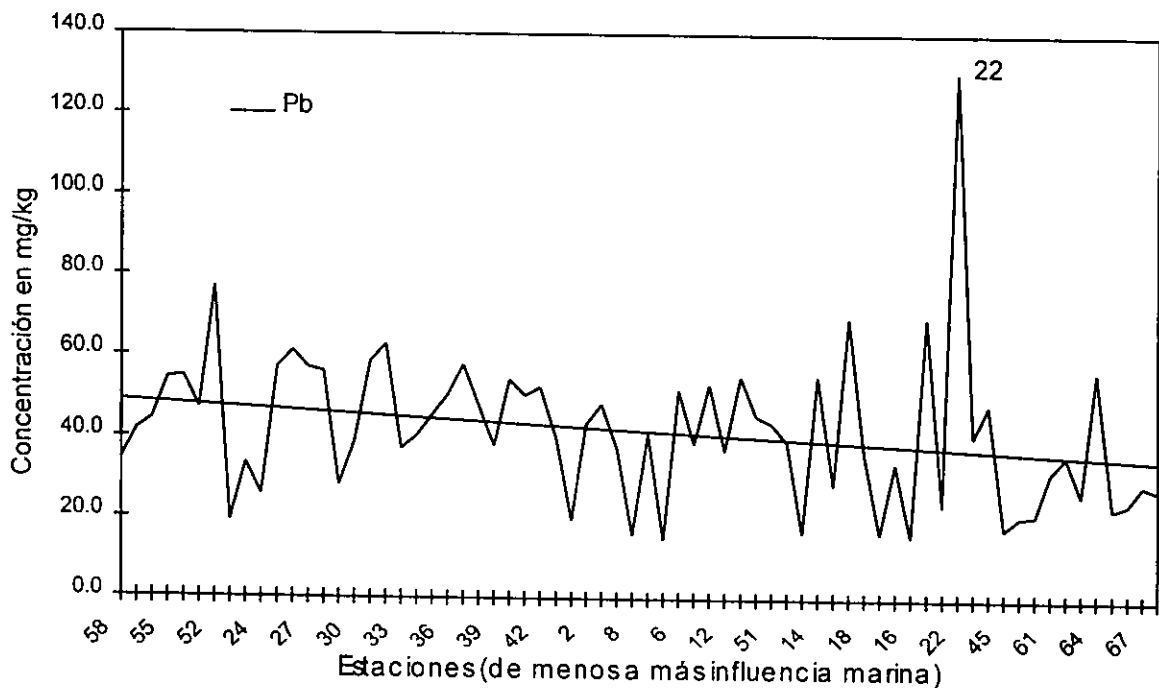


Figura 5.19. Distribución espacial de las concentraciones del Pb (mg/kg) en los sedimentos superficiales del puerto de Mazatlán y áreas adyacentes.

El máximo valor del Pb por estación se localizó en la región Zona Portuaria (estación 22) con 130.5 mg/kg. Otros valores elevados están en las estaciones 52

del Estero del Infiernillo (76.8 mg/kg), 15 (69.4 mg/kg) y 21 (69.4 mg/kg) de la Zona Industrial.

5.5.12. Vanadio

Las concentraciones del V muestran una variación dentro del rango de 13.8 a 100.4 mg/kg. Los promedios por regiones indican una disminución gradual hacia el mar abierto, aunque con incremento anormal en la estación 68 de la región Asociada al Emisor como se puede observar en la Figura 5.20. Los siguientes promedios se encontraron por regiones: Aguas Interiores, 47.3 ± 13.6 mg/kg; Cabeza Lagunar, 46.8 ± 14.0 mg/kg; Zona Industrial, 38.7 ± 18.5 mg/kg; Zona Portuaria, 26.8 ± 6.7 mg/kg; Estero del Infiernillo, 72.7 ± 21.5 mg/kg; Boca del Puerto, 41.2 ± 15.8 mg/kg y Asociada a Emisor, 56.2 ± 18.0 mg/kg.

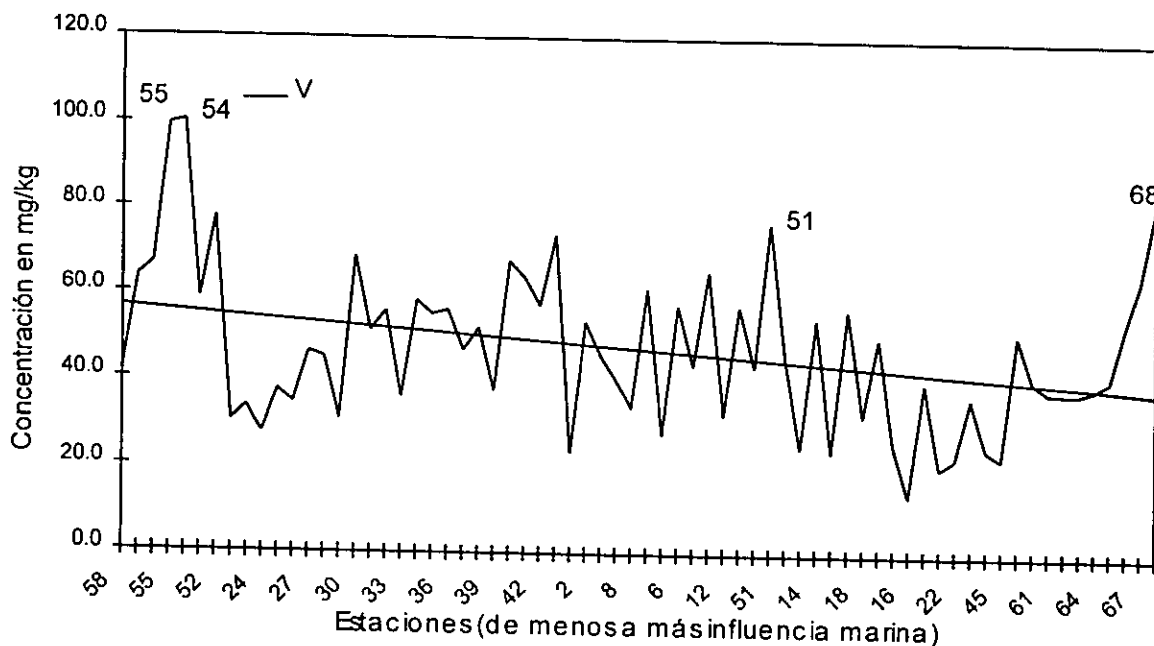


Figura 5.20. Distribución espacial de las concentraciones del V (mg/kg) en los sedimentos superficiales del puerto de Mazatlán y áreas adyacentes.

F. J. ... DEBE
 SALI ... BIBLIOTECA

La región Estero del Infiernillo presenta los promedios más elevadas (estaciones 54 y 55 con máximos cercanos a 100 mg/kg) apreciándose un claro enriquecimiento no observado en las Aguas Interiores, la otra región de captación de ferrígenos. Otras estaciones con niveles elevados es la 51 (76.8 mg/kg) de la Zona Industrial y 68 de la región Asociada a Emisor y 82.6 (mg/kg).

5.5.13 Zinc

La distribución del Zn se muestra en la Figura 5.21. Presenta un valor mínimo de 46.4 y un máximo de 347.8 mg/kg. Las concentraciones promedio por regiones fueron: Aguas Interiores, 118.3 ± 35.6 mg/kg; Cabeza Lagunar, 110.4 ± 41.7 mg/kg; Zona Industrial, 148.3 ± 91.8 mg/kg; Zona Portuaria, 101.0 ± 32.5 mg/kg; Estero del Infiernillo, 154.4 ± 54.0 mg/kg; Boca del Puerto, 89.8 ± 21.7 mg/kg y Asociada al Emisor, 102.6 ± 42.6 mg/kg. Los valores promedio máximos se localizan en las estaciones 15 y 21 de la Zona Industrial (299.7 y 347.8 mg/kg).

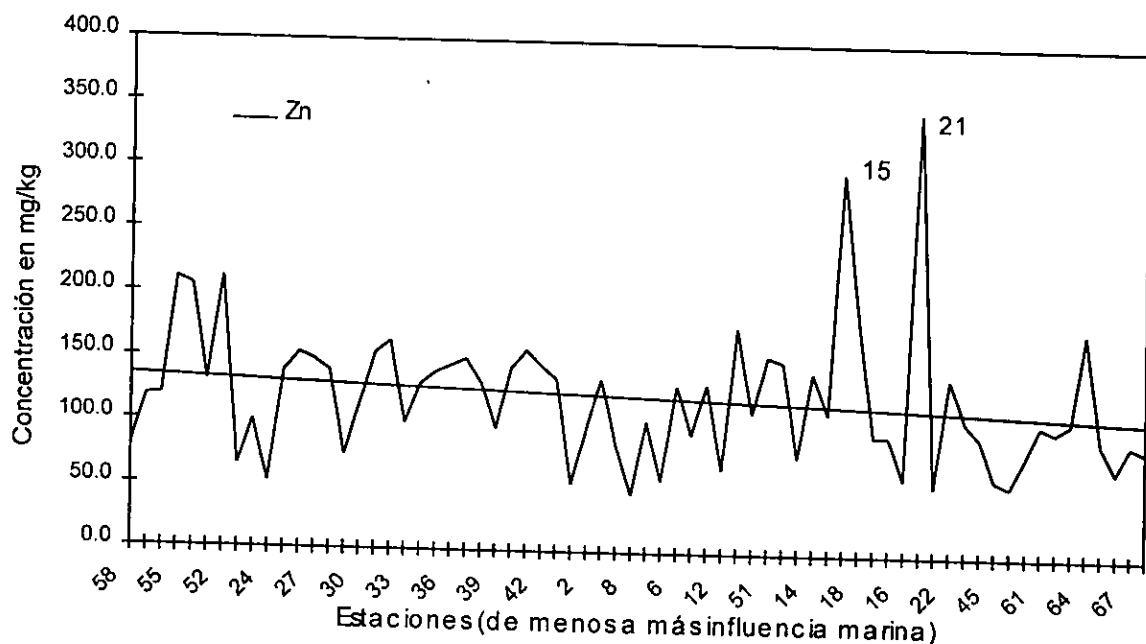


Figura 5.21. Distribución espacial de las concentraciones del Zn (mg/kg) en los sedimentos superficiales del puerto de Mazatlán y áreas adyacentes.

La distribución superficial de los metales se resume a continuación, mostrándose las regiones de mayor a menor concentración para cada metal.

- Ag Estero del Infiernillo = Aguas Interiores > Cabeza Lagunar > Asociada a Emisor > Zona Portuaria > Zona Industrial = Boca del Puerto
- Al Estero del Infiernillo ≈ Aguas Interiores > Cabeza Lagunar > Zona Industrial > Boca del Puerto > Zona Portuaria > Asociada a Emisor
- Cd Estero del Infiernillo > Aguas Interiores = Cabeza Lagunar = Zona Industrial = Zona Portuaria = Asociada a Emisor > Boca del Puerto
- Co Estero del Infiernillo > Cabeza Lagunar > Aguas Interiores > Asociada a Emisor > Boca del Puerto > Zona Industrial > Zona Portuaria
- Cr Estero del Infiernillo > Boca del Puerto > Asociada a Emisor > Aguas Interiores > Zona Industrial = Zona Portuaria = Cabeza Lagunar
- Cu Estero del Infiernillo > Zona Industrial > Aguas Interiores > Cabeza Lagunar ≈ Zona Portuaria > Asociada a Emisor > Boca del Puerto
- Fe Estero del Infiernillo > Boca del Puerto ≈ Asociada a Emisor > Aguas Interiores = Cabeza Lagunar > Zona Industrial > Zona Portuaria
- Li Aguas Interiores > Estero del Infiernillo ≈ Cabeza Lagunar > Zona Industrial ≈ Boca del Puerto > Asociada a Emisor > Zona Portuaria
- Mn Asociada a Emisor > Cabeza Lagunar > Boca del Puerto > Zona Portuaria ≈ Zona Industrial = Aguas Interiores > Estero del Infiernillo
- Ni Estero del Infiernillo > Aguas Interiores > Cabeza Lagunar > Zona Industrial > Zona Portuaria > Boca del Puerto > Asociada a Emisor
- Pb Zona Portuaria > Estero del Infiernillo > Aguas Interiores ≈ Cabeza Lagunar > Zona Industrial > Asociada a Emisor > Boca del Puerto
- V Estero del Infiernillo > Asociada a Emisor > Aguas Interiores > Cabeza Lagunar > Boca del Puerto > Zona Industrial > Zona Portuaria
- Zn Estero del Infiernillo > Zona Industrial > Aguas Interiores > Cabeza Lagunar > Asociada a Emisor > Zona Portuaria > Boca del Puerto

En general se puede señalar que el comportamiento de distribución espacial es similar para la mayoría de los metales, con las más altas concentraciones localizadas principalmente en las regiones Estero del Infiernillo y Aguas Interiores con una tendencia a reducirse hacia el mar abierto. El modelo de distribución del contenido de Mn en el sedimento es totalmente contraria al del resto de los metales estudiados, cuya tendencia es a disminuir hacia dentro del sistema con valores más bajos en el Estero del Infiernillo. Solo la región Cabeza Lagunar presenta una concentración anormalmente alta en relación al comportamiento en general del metal como puede ser observado en la Tabla 5.4 (resumen estadístico) y Figura 5.17 (distribución espacial del Mn).

Las regiones Aguas Interiores y Estero del Infiernillo son las que reciben los aportes de los materiales que llegan al sistema por arroyos y por el efecto de las mareas se distribuyen a lo largo del cuerpo de agua hasta el océano adyacente, por lo que se sugiere que una parte significativa de los metales pesados introducidos dentro de las regiones señaladas se exportan a través de las corrientes de mareas hacia el océano principalmente asociados con material particulado.

El Estero del Infiernillo contiene promedios más altos en la mayoría de los metales, incluso mayor que la región Aguas Interiores que recibe mayores aportaciones de material terrígeno por tener arroyos más grandes y una mayor cuenca de captación. El motivo puede ser atribuido a que en esta región hay una mayor acumulación gradual de los metales en el sedimento por las restricciones en el transporte de materiales hacia otras áreas dadas las características geomorfológicas, sin descartar el evidente aporte antropogénico a través de descargas industriales y domésticas que se vierten a ese cuerpo de agua.

Por tanto, se puede establecer que la fuente principal de la mayoría de los metales al sistema proviene del material terrígeno derivado del intemperismo de

las rocas y transportado mediante los diversos escurrimientos. Esto se puede evidenciar más claramente para metales como Ag, Al, Cd, Co, Li, y Ni (observar figuras de distribución espacial), que presentan además modelos de distribución muy similares entre sí.

A excepción del Mn, los demás metales presentaron un patrón de distribución similar. Algunos metales reciben aportes adicionales a la proveniente de material terrígeno y, dado a los sitios en que ocurren se puede señalar que son derivados de la actividad del hombre. Tal es el caso del Cr y Fe que presentan notables incrementos en las regiones Boca del Puerto y Asociada al Emisor; el Cu y Zn con incrementos substanciales en la Zona Industrial; el V con importantes aportaciones en la región Asociada a Emisor; el Pb cuyo nivel máximo se localiza en la Zona Portuaria siendo determinado prácticamente por la estación 22, que se ubica en las cercanías de un astillero dedicado a la construcción y reparación de buques.

De acuerdo con las regiones señaladas como sitios de aporte de metales, se pueden señalar algunas estaciones con concentraciones elevadas respecto al resto sin ser señalados precisamente como puntos críticos, lo cual es determinado más adelante haciéndose necesario la aplicación de algunos análisis estadísticos mediante la normalización con elementos conservativos.

Algunos de estos sitios se localizan en la parte central del Estero del Infiernillo (estaciones 54 y 55). Estos niveles elevados resultan de la acumulación de materiales, principalmente de finos que son el principal sitio de transporte y colección de elementos 'trazas' (Förstner y Wittmann, 1981; Horowitz y Elrick, 1987), debido a restricciones geomorfológicas. Además, el Estero del Infiernillo recibe los vertimientos de aguas domésticas sin tratar de cerca del 30% de la población. Otra fuente de metales, principalmente de V, podría derivarse de desechos industriales a través del canal de aguas residuales de PEMEX.

Las estaciones 15 y 21, localizadas en la región denominada Zona Industrial, están enriquecidas principalmente por Cu y Zn, y en menor proporción por Ag y Cd. Estos incrementos se relacionan muy probablemente con los vertimientos de aguas residuales de aproximadamente 20 plantas procesadoras de alimentos. Estas aguas son ricas en materia orgánica, la cual es reconocida como importante sustrato para recolectar algunos metales ya que no solo proveen superficie de adsorción, sino además, los ambientes reducidos que forman reducen su removilización (Voutsinou, 1992). Además, en este sitio se reciben vertimientos de aguas de sentina, aceites y grasas de las embarcaciones principalmente pesqueras tanto camaroneras y atuneras que se atracan en los muelles de las plantas. Otro hecho relevante es que esta región constituye el sitio donde las aguas del flujo y reflujo interaccionan y anulan los vectores de las corrientes, provocándose condiciones que favorecen la sedimentación de materiales suspendidos.

En la región Zona Portuaria se encuentran las estaciones 22 y 44 con niveles elevados de Pb y Ag, respectivamente. La primera estación (22), esta localizada en el sitio en que desembocan las aguas del Estero del Infiernillo y se mezclan con las del sistema de Urías. Aledañas a esta región se encuentran ubicados los principales muelles para embarcaciones de la Armada, pesqueras, mercantes, turísticas y petroleros, además del flujo constante de otras embarcaciones menores. Existe también un astillero para la construcción y reparación de embarcaciones menores. La estación 44, es un punto de paso para embarcaciones de todo tipo, y esta situado cerca de la estación del transbordador.

En la región Boca del Puerto se localiza la estación 59 y 62 que presentan un importante incremento de Fe y Cr, respectivamente. Ambas estaciones son puntos de paso para embarcaciones de todo tipo, y no se tiene conocimiento

de desechos de industrias, cercanos o directos, por lo que tales enriquecimientos se pueden explicar por el efecto combinado de la hidrodinámica y la morfología del cuerpo lagunar, en unión con los procesos de mezclado y sedimentación.

La región Asociada al Emisor, presenta una elevación marcada en Ag en la estación 64 y menos drásticas en Cu, Cd, Fe, Li y Mn. Este incremento anormal en algunos metales es el resultado del vertimientos de aguas no tratadas por parte de la planta de aguas negras de la ciudad JUMAPAM, cuyo emisor submarino desemboca justamente en el área de esta estación. Además, es necesario mencionar que las aguas de suministro de la red municipal en Mazatlán son ricas en Mn y Fe, y que finalmente se descargan por el emisor.

En general, se encontró que los metales 'traza' de fuentes antropogénicas se concentran en las fracciones de tamaño de grano más pequeñas del sedimento limoso-arcilloso lo cual concuerda con los resultados obtenidos en otros estudios (Förstner y Wittmann, 1979; Salomons y Förstner, 1984).

5.6 Correlación entre metales

La Tabla 5.6 muestra la matriz de correlación entre metales con respecto a las diferentes características fisicoquímicas determinadas. Estas últimas relaciones han sido previamente discutidas, solo es necesario hacer notar que la distribución espacial de la concentración de los metales, excepto Mn, coincide en general con el comportamiento observado para el tamaño promedio de grano y la materia orgánica. La tabla muestra valores altamente significantes para la mayoría de las relaciones entre los metales, lo que confirma lo observado en las distribuciones espaciales siguiendo prácticamente un mismo

modelo. El Mn es el único metal con poca o ninguna relación con el resto de los metales, y las propiedades fisicoquímicas, lo cual también va de acuerdo con el modelo de distribución espacial que se presenta.

Estas asociaciones pueden ser explicadas en términos de una fuente común para los metales, y que la fuente es básicamente derivada del material terrígeno del intemperismo natural de las rocas, transportado hacia el sitio de estudio mediante escurrimientos que son depositados principalmente en las regiones del Estero del Infiernillo y las Aguas Interiores.

El caso del Mn, se sabe que su principal fuente de aportación es también derivada de escurrimientos continentales, pero su distribución es distinta y su poca o nula asociación con el resto de los metales se debe a un comportamiento químico diferente pudiendo traer como resultado su removilización de los sedimentos como ha sido señalado previamente (Szefer *et al.*, 1995).

Aunque la mayoría de datos presenta una correlación significativa ($P < 0.001$), hay un grupo de metales que no presentan relación significativa entre uno o dos elementos, principalmente del mismo grupo. Estos metales son Cr, Fe, Pb, V y Zn. Anteriormente se señaló que este grupo de elementos recibe un aporte adicional en diferentes sitios del sistema, por lo que una correlación no significativa puede ser explicada en parte debido a las diferentes fuentes secundarias de aportación. Por ejemplo, el Cr y Fe, descrito anteriormente como elementos con un comportamiento similar presentan una buena relación entre sí ($r = 0.57$), pero no con Al cuyo origen proviene de una sola fuente. El mismo Fe no guarda relación con el Pb y Zn, ya que mientras el primero se enriquece en la regiones Boca del Puerto y Asociada a Emisor, el Pb y el Zn se ven incrementados

en la Zona Industrial, con una alta relación directa entre ambos ($r=0.66$). El V no presenta relación con el Pb y Zn pero si con el Cr y Fe y se enriquecen en el mismo sitio, la región Asociada a Emisor.

Por lo tanto, se pueden establecer dos hipótesis: la primera que señala que hay dos posibles fuentes secundarias con diferente peso según el metal: (a) una que aporta Cu, Pb y Zn, y que es vertida en las regiones Zona Industrial y Zona Portuaria, y (b) otra que aporta Cr, Fe y V, y que es vertida en las regiones Boca del Puerto y Asociada a Emisor; o bien, una segunda hipótesis: el comportamiento de Cr, Fe y V es distinto al del resto de los metales y es similar entre ellos. Las secciones que vienen enseguida van a permitir dejar más claro este primer planteamiento.

5.6.1 Comportamiento de los metales con respecto al aluminio y litio como elementos conservativos: Normalización de las concentraciones de metales pesados.

La normalización de la concentración de los metales se aplicó para determinar si las muestras de sedimento analizado están enriquecidas con metales cuando se compara con los niveles básicos en condiciones 'naturales'.

Cuando se normalizaron los metales con respecto al Li, se observó que el Mn fue el único metal que no presentó un coeficiente de correlación significativa ($P<0.001$, $r\geq 0.37$), el resto de los metales presenta coeficientes estadísticamente significativos y positivos, lo cual implica que los incrementos en la concentración de los metales estudiados están asociados al incremento en la concentración del Li, en tanto que el Mn no presenta ninguna asociación lineal directa con las variaciones del Li.

Como se muestra a continuación, es posible explicar el comportamiento de los niveles con los modelos de regresión lineal simple en el caso de la Ag en 55%, Cd en 43%, Co en 64%, Cr en 18.6%, Cu en 49.4%, Fe en 21.5%, Ni en 57.5%, Pb en 40%, V en 22.6% y Zn en un 38%. Los bajos porcentajes del Cr, Fe y V son debidos a la relativamente alta dispersión de los niveles encontrados en éstos metales.

	Ag	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	V	Zn
Datos Ecuación 2 Li											
r	0.742	0.655	0.802	0.431	0.703	0.463	0.105	0.758	0.633	0.476	0.619
R ²	54.9969	42.8833	64.2646	18.5977	49.4122	21.4795	1.11266	57.4717	40.0153	22.6451	38.3539
Datos Ecuación 1 Al											
r	0.500	0.432	0.647	0.395	0.628	0.346	-0.067	0.660	0.503	0.406	0.526
R ²	25.0052	18.6414	41.8155	15.5662	39.4672	11.9798	0.45517	43.5133	25.3199	16.4719	27.6364

El comportamiento al normalizar con Al fue similar que para el Li, solo que en este caso el coeficiente de correlación del Fe, aunque positivo no fue significativo ($r=0.35$). Al normalizar el Mn con el Al, al igual que con el Li, presenta un r prácticamente de cero, es decir, un cambio en la magnitud del Al no implica ningún cambio en la del Mn. De nuevo el V y Cr, y desde luego el Fe, muestran los porcentajes de variación que pueden ser explicados por los modelos lineales más bajos (< 20%), y se suma además a este grupo el Cd.

Al comparar los coeficientes de correlación obtenidos a partir de la normalización con Li y Al, observamos que con el Li es posible explicar en mayor porcentaje la variación de los niveles por los modelos de regresión que con el Al para todos los metales. Esto indica que para este cuerpo de agua en particular es más adecuado normalizar las concentraciones de los metales pesados con Li que con Al.

5.6.2 Modelos de regresión lineal a partir de la normalización con Al y Li

En la Tabla 5.7 se muestra el resumen de los cálculos estadísticos realizados para la obtención de los modelos de regresión lineal para cada metal en función del Al y Li. Se presentan los errores estándares para cada ecuación, los coeficientes de regresión (b), los interceptos (a), error estándar para pendientes e interceptos (s_b y s_a) y el coeficiente de correlación.

Tabla 5.7. Resumen del análisis estadístico de las regresiones lineales resultantes de la normalización con Al y Li.

	Al (Fe x 1)	Li (Fe x 2)	Ag	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Ni	Pb	V	Zn
Promedio	3.29	17.89	1.18	0.85	8.96	17.41	30.21	3.67	15.02	43.14	46.56	106.79
$\Sigma x^2, \Sigma y^2$	221	3753	9	5	464	3213	21774	200.558	2768	23358	19623	219222
Σxy			23	15	207	333	1378	72.88	516	1143	845	3660
Al (b) pendiente			0.102	0.068	0.937	1.504	6.234	0.330	2.334	5.172	3.824	16.554
Intercepción (a)			0.840	0.631	5.871	12.454	9.676	2.588	7.327	26.106	33.970	52.264
r			0.500	0.432	0.647	0.395	0.628	0.346	0.660	0.503	0.406	0.526
res SS			7.0	4.4	270.2	2712.7	13180	177	1563.6	17444	16391	158637
MS($s^2_{y,x}$)			0.11	0.07	4.09	41.10	199.70	2.67	23.69	264.30	248.34	2403.59
$s_{y,x}$			0.32	0.26	2.02	6.41	14.13	1.64	4.87	16.26	15.76	49.03
s_b			0.02	0.02	0.14	0.43	0.95	0.11	0.33	1.09	1.06	3.30
s_a			0.08	0.07	0.51	1.62	3.57	0.41	1.23	4.11	3.98	12.38

	Al (Fe x 1)	Li (Fe x 2)	Ag	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Ni	Pb	V	Zn
$\Sigma x^2, \Sigma y^2$	3.29	17.89	9.3	5.4	464	3213	21774	200.56	2768	23358	19623	219222
Σxy	221	3753	138.4	93.5	1058	1497	6354	402.07	2443	5922	4084	17763
Li (b) pendiente			0.037	0.025	0.282	0.399	1.693	0.10714	0.651	1.578	1.088	4.733
Intercepción (a)			0.518	0.408	3.913	10.271	-0.076	1.76	3.368	14.912	27.099	22.120
r			0.742	0.655	0.802	0.431	0.703	0.463	0.758	0.633	0.476	0.619
res SS			4.2	3.1	165.9	2615	11015	157.479	1177	14011	15179	135142
MS($s^2_{y,x}$)			0.06	0.05	2.51	39.6	166.9	2.388	17.8	212.3	230	2048
$s_{y,x}$			0.25	0.22	1.59	6.29	12.92	1.54	4.22	14.57	15.17	45.25
s_b			0.00	0.00	0.03	0.10	0.21	0.03	0.07	0.24	0.25	0.74
s_a			0.08	0.07	0.50	1.99	4.08	0.49	1.34	4.61	4.80	14.31

El primer grupo de datos se refiere a la concentración del metal en función del Al, mientras que los que aparecen en la segunda parte de la tabla, son los que están en función del Li.

Comparación del error estándar de la ecuación 1 y de la ecuación 2.

Los errores estándares ($s_{y,x}$) de las ecuaciones 1 y 2 no presentan diferencias significativas entre sí para la mayoría de los metales, excepto para Ag y Co ($F_{calculado} > 1.60$). Es importante remarcar que aunque los errores sean similares, siempre son menores en las ecuaciones que están en función del Li.

	Ag	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Ni	Pb	V	Zn
$s_{y,x}$	0.32	0.26	2.02	6.41	14.13	1.64	4.87	16.26	15.76	49.03
$s_{y,x}$	0.25	0.22	1.59	6.29	12.92	1.54	4.22	14.57	15.17	45.25
$F_{67,67}=1.60$	1.666	1.424	1.628	1.037	1.197	1.121	1.328	1.245	1.08	1.174

Comparación del error estándar de pendiente e intercepto de ecuación 1 y 2 obtenida para cada metal.

La hipótesis nula adoptada es que los valores de cada una de las ecuaciones son normales, y que sus varianzas son iguales. La hipótesis nula es verdadera si el valor F no excede al valor crítico obtenido (Zar, 1984).

De acuerdo con los resultados de la prueba de comparación de desviaciones F mostrados en la Tabla 5.8, el valor calculado de F es mayor a $F_{67,67} = 1.60$ ($P < 0.05$) para las comparaciones de los errores estándares de las pendientes de ecuación 1 y 2 para todos los metales, por lo que hay diferencias significativas entre las varianzas de las pendientes de las dos ecuaciones al nivel del 5%. El error estándar es siempre menor en la pendiente que está en función del Li dado las diferencias en magnitud. La misma prueba se aplicó para la comparación de los errores en el intercepto de las ecuaciones, observándose que no hay una diferencia significativa entre ambas para todos los metales ($F_{calculado} \leq 1.2$; valor crítico de tablas $F_{67,67}=1.60$), es decir, el error de los interceptos entre ambas ecuaciones es estadísticamente el mismo. Los interceptos de ambas

ecuaciones se dan en las mismas unidades en % para el Fe y ppm para el resto de los metales.

Tabla 5.8. Resultados de F-test para la comparación de pendientes e interceptos de las ecuaciones 1 y 2 (en función del Al y Li, respectivamente).

	Ag	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Ni	Pb	V	Zn
S_{bAl}	0.02	0.02	0.14	0.43	0.95	1.1	0.33	1.09	1.06	3.3
S_{bLi}	0	0	0.03	0.1	0.21	0.25	0.07	0.24	0.25	0.74
$F_{0.01, 87, 87} = 1.60$	28.28	24.17	27.63	17.6	20.31	19.02	22.54	21.13	18.32	19.92
S_{aAl}	0.08	0.07	0.51	1.62	3.57	4.13	1.23	4.11	3.98	12.38
S_{aLi}	0.08	0.07	0.5	1.99	4.08	4.88	1.34	4.61	4.8	14.31
$F_{0.01, 87, 87} = 1.60$	1.063	0.909	1.039	0.662	0.763	0.715	0.847	0.794	0.689	0.749

Comportamiento de las Pendientes.

Se usó una prueba t Student para evaluar si las pendientes de cada metal son diferentes de cero ($H_0: b = 0$ contra $H_A: b \neq 0$). Para todos los metales, excepto el Mn, la hipótesis nula fue rechazada, es decir, presentan pendientes positivas y significativamente diferente de cero ($P < 0.001$). En la Tabla 5.9 muestra tales resultados.

Tabla 5.9. Resumen de los cálculos para evaluar $H_0: b = 0$ contra $H_A: b \neq 0$. Presentación de los metales con H_0 rechazada.

	Ag	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Ni	Pb	V	Zn
Al (b) pendiente	0.102	0.068	0.937	1.504	6.234	0.330	2.334	5.172	3.824	16.554
Li (b) pendiente	0.037	0.025	0.282	0.399	1.693	0.107	0.651	1.578	1.088	4.733
S_{bAl}	0.02	0.02	0.14	0.43	0.95	0.11	0.33	1.09	1.06	3.30
S_{bLi}	0.00	0.00	0.03	0.10	0.21	0.03	0.07	0.24	0.25	0.74
t_{Al}	4.7	3.9	6.9	3.5	6.6	3.0	7.1	4.7	3.6	5.0
t_{Li}	9.0	7.0	10.9	3.9	8.0	4.2	9.4	6.6	4.4	6.4
$t_{0.001, 134} = 3.4$										

El Mn presenta pendiente negativa al relacionarse con el Al (-3.99 ppm de Mn/ % Al), mientras que con el Li la pendiente es positiva (1.52 ppm de Mn/ppm de Li), pero en ambos casos, la pendiente no es diferente significativamente de cero,

es decir, no guarda ninguna relación estadística con ninguno de los dos factores de normalización. Además, los valores de error estándar para ambos coeficientes de regresión superan en magnitud a estos, lo que da idea de la enorme variación de los datos, razón por la cual no se ajustan a un modelo de regresión lineal.

Comparación de pendientes de la ecuación 1 y 2 para un mismo metal.

De acuerdo con los resultados mostrados en la Tabla 5.10, se observa que las pendientes de las ecuaciones en función del Al y del Li, al ser comparadas resultaron ser significativamente diferentes entre sí para la mayoría de los metales. Esto es conveniente para predecir valores comparables, ya que una misma pendiente produciría valores totalmente distintos por las diferencias en la magnitud del Al (%) y del Li (ppm).

Tabla 5.10. Resumen estadístico de la comparación de pendientes y elevaciones del metal normalizado con Al y con Li.

	Ag	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Ni	Pb	V	Zn
$(S^2_{Y,X})_p$	0.08	0.06	3.30	40.36	183.30	253.04	20.76	238.30	239.16	2225.60
S_{b1-b2}	0.02	0.02	0.13	0.44	0.94	1.10	0.32	1.07	1.07	3.26
$t_{calculada}$	3.26	2.59	5.21	2.51	4.85	2.02	5.34	3.36	2.56	3.62
$t_{0.05, 132} = 1.978$										
S_{a1-a2}				2.571					6.258	
$t_{calculada}$				0.84934					1.09784	
Ac				3974					3974	
Bc				1830					4929	
Cc				6426					39246	
b c				0.461					1.240	
SS				5583					33132	
$(S^2_{Y,X})_p$				41.9774					249.113	
$t_{calculada}$				1.47835					0.22986	
$t_{0.05, 133} = 1.978$										

El Mn fue la única excepción, ya que se encontró que ambas pendientes y elevaciones las cuales no presentan diferencias significativas. Esto se explica por

la correlación cercana a cero en ambos modelos de regresión, lo que a su vez confirma que el Mn no es un metal cuyo comportamiento en los sedimentos pueda ser explicado con modelos lineales por ello también se eliminó de la tabla anterior. En lo posterior, el Mn no será considerado en los análisis estadísticos para las regresiones.

Comparación de interceptos

Al efectuar una comparación entre los interceptos de cada metal obtenidas de normalizar tanto con Al como con Li, se observó que para dos metales el valor del intercepto de las ecuaciones no presenta diferencias significativas. Estos son Cr con interceptos de 12.45 y 10.27 mg/kg, y V con interceptos de 34.97 y 27.09 mg/kg (ecuación 1 y 2, respectivamente).

Comparación de modelos lineales entre metales

La relación directa que existe entre la concentración de los diferentes metales estudiados, excepto Mn, ha sido ya establecida. Pero con el fin de conocer si algunos metales muestran similitud en sus relaciones tanto con el Al como con el Li, se aplicó una prueba t Student de comparación de pendientes y elevaciones. La hipótesis nula (H_0) que se adopta es que las pendientes o elevaciones de ambas ecuaciones son iguales, lo cual es rechazado (H_A) si $|t| \geq t_{0.05(2), 132}$. El valor crítico de tablas es de 1.98 (Zar, 1984). De acuerdo con resultados presentados en la Tabla 5.11, se observó que en algunos metales sus pendientes no presentan diferencias significativas entre sí para ambas normalizaciones, es decir, $|t|$ calculada es menor al valor crítico. Esto indica que presentan coeficientes de regresión comunes, por lo que sus magnitudes de acumulación son estadísticamente iguales. Tal es el caso del Cr y Co, que muestran incrementos de 1.5 mg/kg de Cr y 0.94 mg/kg de Co por cada punto porcentual de Al; y de 0.4 mg/kg y 0.3 mg/kg por cada ppm de Li. El Cu, Pb y V presentan

también coeficientes de regresión con diferencias no significativas, que son 6.2, 5.2 y 3.8 mg/kg por cada punto porcentual de Al, respectivamente y 1.7, 1.6 y 1.1 mg/kg por cada ppm de Li, respectivamente. Por último, el V y el Ni, con 3.8 y 2.3 mg/kg por unidad porcentual de Al; y 1.1 y 0.6 mg/kg por ppm de Li.

Tabla 5.11. Resumen estadístico de la comparación de pendientes en los diferentes metales normalizados con Al. Se presentan los resultados que no presentan diferencias significativas entre sus pendientes.

	Al	Cr - Co	Cu - Pb	V - Ni	V - Cu	V - Pb
Promedio	3.29	17.41	8.96	30.21	43.14	46.56
$\Sigma X, \Sigma Y$	223.99	1183.80	609.15	2054.49	2933.76	3166.39
$\Sigma X^2, \Sigma Y^2$	959	23821	5921	83846	149931	167065
ΣXY		4232	2214	8146	10807	11276
$\Sigma X^2, \Sigma Y^2$	221	3213	464	21774	23358	19623
Σxy		333	207	1378	1143	845
Al(b) pendiente		1.504	0.937	6.234	5.172	3.824
Intercepción (a)		12.454	5.871	9.676	26.106	33.970
r		0.395	0.647	0.628	0.503	0.406
res SS		2713	270	13180	17444	16391
MS($s^2_{y,x}$)		23	232.00	136	224	256
S_{b1-b2}		0.452	1.449	1.109	1.424	1.523
t calculada		1.254	0.733	1.343	1.694	0.886
$t_{0.05, 132} = 1.978$						

Tabla 5.12. Resumen estadístico de la comparación de pendientes en los diferentes metales normalizados con Li. Se presentan los resultados que no presentan diferencias significativas entre sus pendientes.

	Li	Cr - Co	Cu - Pb	V - Ni	V - Cu	V - Pb
Promedio	17.9	17.41	8.96	30.21	43.14	46.56
$\Sigma X, \Sigma Y$	1216.4	1184	609	2054	2934	3166
$\Sigma X^2, \Sigma Y^2$	25512.4	23821	5921	83846	149931	167065
ΣXY		22674	11955	43106	58403	60725
$\Sigma x^2, \Sigma y^2$	3752.7	3213	464	21774	23358	19623
Σxy		1497	1058	6354	5922	4084
Al(b) pendiente		0.399	0.282	1.6932	1.5782	1.0882
Intercepción (a)		10.271	3.913	-0.0757	14.9122	27.0991
r		0.431	0.802	0.703	0.633	0.476
res SS		2615	166	11015	14011	15179
MS($s^2_{y,x}$)		21	189.591	123.912	198.439	221.14
S_{b1-b2}		0.106	0.318	0.257	0.325	0.343
t calculada		1.104	0.362	1.701	1.860	1.427
$t_{0.05, 132} = 1.978$						

En el resto de los metales no se observó ninguna igualdad, lo cual sugiere patrones de incrementos de la concentración de los metales con el incremento de la concentración del Al distintos entre sí, aunque provengan de una misma fuente.

Aunque algunos metales no presentaron diferencias significativas entre sus pendientes de las ecuaciones obtenidas a partir de la normalización del Al y del Li, no sucede lo mismo con sus interceptos, es decir, todos presentan diferentes posiciones verticales sobre el gráfico.

Transformación cuadráticas de los ejes X y Y (concentración del Al o Li, y concentración del metal, respectivamente)

Se obtuvieron las regresiones lineales de los datos con transformaciones a raíces cuadradas, con el fin de asegurar que los datos cumplieran con las condiciones asumidas para obtener un modelo de regresión lineal simple y que se refieren a la normalidad y estabilidad de la varianza. Se efectuaron diferentes combinaciones de los datos transformados y sin transformar, los cuales son: eje X (concentración del Al y Li) y eje Y (concentración del metal) transformados a raíces cuadradas, eje X transformado y eje Y normal, eje X normal y eje Y transformado. Los resultados se presentan en la Tabla 5.13. Posteriormente, los coeficientes de correlación r de las distintas combinaciones fueron comparados entre sí y con los iniciales (datos sin ninguna transformación). Para la mayoría de los metales y tanto en Al como en Li, la transformación a raíces cuadradas de ambos ejes presentó siempre líneas más rectas, es decir, coeficientes de correlación más altos con relación a los datos sin transformar como se muestra en la Tabla 5.14. Aunque para el caso de la relación Fe-Al la no-correlación significativa persiste para todas las combinaciones ($p < 0.001$; $r = 0.35$), lo mismo que para las relaciones del Al y Li con el Mn ($p < 0.001$; $r < 0.13$). Los elementos

más favorecidos por la transformación a raíces de los ejes son el Cu (+ 9-10%) y Pb (+ 11 %). La Ag, Cd, Co y Fe muestran ligeras variaciones no sistemáticas.

Tabla 5.13. Modelos lineales resultantes de la normalización con Al y Li, aplicando transformaciones cuadráticas y efectuando diferentes combinaciones.

	Y, X	Raiz Y, Raiz X	Y, Raiz X	Raiz Y, X	Y, X	Raiz Y, Raiz X	Y, Raiz X	Raiz Y, X
	Plata (Al)				Hierro (Al)			
Pendiente	0.102	0.188	0.391	0.049	0.330	0.299	1.201	0.081
Intercepto	0.840	0.743	0.495	0.910	2.588	1.347	1.577	1.602
r	0.500	0.529	0.523	0.503	0.346	0.346	0.346	0.342
	Plata (Li)				Hierro (Li)			
Pendiente	0.037	0.142	0.299	0.017	0.107	0.239	0.884	0.029
Intercepto	0.518	0.483	-0.059	0.758	1.757	0.880	0.022	1.353
r	0.742	0.738	0.736	0.740	0.463	0.510	0.468	0.503
	Cadmio (Al)				Niquel (Al)			
Pendiente	0.068	0.158	0.268	0.040	2.334	1.192	8.814	0.312
Intercepto	0.631	0.634	0.386	0.778	7.327	1.703	-0.377	2.757
r	0.432	0.482	0.469	0.446	0.660	0.707	0.683	0.675
	Cadmio (Li)				Niquel (Li)			
Pendiente	0.025	0.120	0.207	0.014	0.651	0.730	5.392	0.088
Intercepto	0.408	0.412	-0.002	0.652	3.368	0.768	-7.255	2.215
r	0.655	0.677	0.666	0.663	0.758	0.796	0.768	0.782
	Cobalto (Al)				Plomo (Al)			
Pendiente	0.937	0.587	3.488	0.156	5.172	1.675	20.243	0.427
Intercepto	5.871	1.934	2.867	2.444	26.106	3.500	7.792	5.018
r	0.65	0.64	0.66	0.63	0.503	0.606	0.540	0.564
	Cobalto (Li)				Plomo (Li)			
Pendiente	0.282	0.407	2.337	0.049	1.578	1.076	13.005	0.130
Intercepto	3.913	1.278	-0.696	2.086	14.912	1.980	-10.578	4.099
r	0.80	0.82	0.81	0.81	0.633	0.716	0.638	0.707
	Cromo (Al)				Vanadio (Al)			
Pendiente	1.504	0.657	5.484	0.177	3.824	1.025	13.718	0.280
Intercepto	12.454	2.953	7.831	3.515	33.970	4.919	22.607	5.787
r	0.395	0.417	0.394	0.411	0.406	0.409	0.399	0.408
	Cromo (Li)				Vanadio (Li)			
Pendiente	0.399	0.426	3.393	0.050	1.088	0.719	9.124	0.085
Intercepto	10.271	2.340	3.391	3.206	27.099	3.739	8.875	5.187
r	0.431	0.497	0.449	0.476	0.476	0.527	0.488	0.510
	Cobre (Al)				Zinc (Al)			
Pendiente	6.234	2.240	23.627	0.583	16.554	3.014	62.647	0.788
Intercepto	9.676	1.356	-11.048	3.348	52.264	4.742	-2.612	7.409
r	0.628	0.707	0.653	0.671	0.526	0.577	0.545	0.551
	Cobre (Li)				Zinc (Li)			
Pendiente	1.693	1.319	13.863	0.160	4.733	1.891	38.577	0.230
Intercepto	-0.076	-0.179	-27.053	2.411	22.120	2.195	-52.559	5.893
r	0.703	0.765	0.704	0.758	0.619	0.665	0.617	0.661

Tabla 5.14. Diferencias entre los coeficiente de determinación (R^2) con o sin transformaciones cuadráticas para cada metal normalizado con el Al y Li.

	Y, X	Raíces	Diferencia R^2	Y, X	Raíces	Diferencia R^2
Plata				Hierro		
R^2 Aluminio	0.250	0.279	0.029	0.120	0.120	0.000
R^2 Litio	0.550	0.544	-0.006	0.215	0.260	0.046
Cadmio				Niquel		
R^2 Aluminio	0.186	0.233	0.046	0.435	0.500	0.065
R^2 Litio	0.429	0.458	0.029	0.575	0.634	0.060
Cobalto				Plomo		
R^2 Aluminio	0.418	0.416	-0.002	0.253	0.367	0.114
R^2 Litio	0.643	0.676	0.033	0.400	0.512	0.112
Cromo				Vanadio		
R^2 Aluminio	0.156	0.174	0.018	0.165	0.167	0.002
R^2 Litio	0.186	0.247	0.061	0.226	0.278	0.051
Cobre				Zinc		
R^2 Aluminio	0.395	0.500	0.105	0.276	0.333	0.056
R^2 Litio	0.494	0.586	0.092	0.384	0.443	0.059

Relación de las concentraciones naturales de los metales con el Al y Li

Los métodos de normalización de Windom (1989) y Schropp *et al.*, (1990) fueron utilizados para determinar el grado de enriquecimiento de metales en los sedimentos superficiales en el puerto de Mazatlán y áreas adyacentes. Se obtuvieron las regresiones lineales para diez metales empleando al Al y Li como factores normalizadores, usando métodos rigurosamente estadísticos. Previo a estos análisis de regresión y como un intento para que los modelos resultantes mostraran mejor las relaciones naturales entre el Al o Li y los metales en estudio, todas las muestras en las que se observó un aporte adicional antropogénico fue removido del grupo de datos.

Para efectuar tal remoción de datos se empleó la combinación de dos criterios, el primero se refiere a la eliminación de los puntos fuera de los intervalos de

confianza al 95% que fueron determinados de la siguiente forma: se estimaron los valores de cada metal a partir de los modelos lineales en función del Al y del Li establecidos anteriormente. Se determinó el intervalo de confianza para cada valor estimado de Y_i existente en la población para un valor dado de X_i ($L_1 = Y_i - t_{0.05(2), 67} S_{Y_i}$; $L_2 = Y_i + t_{0.05(2), 67} S_{Y_i}$). Una vez calculados los límites de confianza para cada metal en cada una de las estaciones, se procedió a eliminar de la base de datos aquellas estaciones que presentan valores por encima del límite máximo (L_2) en los dos modelos lineales. Cabe señalar que los puntos que quedan por debajo del límite mínimo (L_1) no fueron eliminados. Mediante este criterio se eliminaron los valores de las siguientes estaciones en las que se sospecha un enriquecimiento con los diferentes metales:

Metal	Estaciones
Hata (25 estaciones, 37%)	2, 3, 4, 6, 9, 10, 13, 15, 21, 26, 27, 28, 36, 40, 41, 42, 43, 44, 46, 53, 56, 57, 62, 64, 68
Cadmio (14 estaciones, 21%)	2, 3, 5, 9, 10, 12, 13, 14, 15, 17, 21, 44, 56, 57
Cobalto	
Cromo (14 estaciones, 21%)	22, 23, 43, 46, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 62, 67, 68
Cobre (12 estaciones, 18%)	14, 15, 17, 18, 21, 22, 23, 54, 55, 56, 57, 58
Ferro	
Niquel (13 estaciones, 19%)	5, 13, 14, 14, 30, 40, 41, 42, 43, 52, 54, 56, 57
Plomo (12 estaciones, 18%)	14, 15, 21, 22, 25, 26, 28, 44, 46, 52, 53, 57
Vanadio	
Zinc (16 estaciones, 24%)	15, 17, 18, 20, 21, 22, 23, 44, 46, 49, 51, 52, 53, 54, 55, 64

El segundo criterio aplicado es también para asegurar que cualquier relación estadística encontrada entre los metales y el Al o Li estuviera basada solamente en concentraciones naturales. Para esto se emplearon guías desarrolladas por Long y Morgan (1990) y Long *et al.*, (1995) para eliminar algunos puntos antes de los análisis. Estas guías se desarrollaron de una base de datos de efectos biológicos que contienen las concentraciones de contaminantes al ocurrir un efecto adverso; las guías son referidas como efectos de bajo rango (ERL) y efectos de mediano rango (EML), y delinean las concentraciones a las cuales los efectos biológicos adversos ocurren raramente (<ERL), ocasionalmente (ERL-EML), o frecuentemente (>ERM). A continuación se presentan los datos empleados como referencia para la eliminación de datos previamente a las

regresiones en algunos metales (las concentraciones se dan en mg/kg de peso seco):

Metal	Efecto de Bajo Rango	Efecto de Mediano Rango
Ag	1	3.7
Cd	1.2	9.6
Cr	81	370
Cu	34	270
Ni	20.9	51.6
Pb	46.7	218
Zn	150	410

Debido a que las concentraciones que exceden el ERL o EML son consideradas tóxicas para la biota en cierta magnitud, todas las muestras de sedimentos que tienen concentraciones $>$ ERL fueron eliminados en los análisis subsecuentes. En este procedimiento se realizaron algunas excepciones, ya que algunas estaciones no fueron eliminadas aún cuando los niveles de ciertos metales se encontraban por encima de ERL pero que al mismo tiempo las concentraciones de Al o Li también fueron altas. Estos valores representativos de altas concentraciones de Al o Li, al ser eliminados, provocaban ligeros pero perceptibles descensos en el coeficiente de determinación correspondiente (por ejemplo; estaciones 25, 30, 40, 41, 47). Esto sugiere que los valores de ERL para ciertos metales (Ag, Cu, Pb y Ni) no son apropiados para altos valores de Al (Summers *et al.*, 1996) y en particular la guía para el Ni, tiene baja exactitud (Long *et al.*, 1995).

Para metales como Cd, Cr y Zn, no hubo necesidad de eliminar ninguna estación por este criterio ya que todas sus concentraciones se encuentran dentro de los niveles en los que se asume que no hay un efecto adverso para la biota (niveles 'naturales'). Para otros como Fe, Co y V, no se encontraron en la literatura disponible los valores de ERL y EML.

Para cada metal los valores de las siguientes estaciones fueron eliminados:

<i>Metal (% de eliminación)</i>	<i>Estaciones</i>
Plata (7%)	5,29,32,51,67
Cobre (7%)	6,32,42,52,53
Níquel (3%)	15, 21
Plomo (9%)	6, 27,32, 42, 51, 64

Haciendo un balance general de las estaciones eliminadas para los metales por ambos criterios, se observa que la Ag es el metal con mayor porcentaje de valores eliminados con un 44% del total de muestras, mientras que en el resto de los metales, se eliminaron valores entre un 21 y un 26% de las estaciones. El caso de la Ag podría sugerir que el área de estudio se encuentra enriquecida con este metal, aunque es importante señalar la pobre reproducibilidad lograda en las determinaciones analíticas.

En resumen, de las estaciones eliminadas por regiones se observa que en la región Estero del Infiernillo, fue necesario eliminar prácticamente todas sus estaciones para la mayoría de metales; en la Zona Industrial una buena cantidad de sus estaciones por tener excesos principalmente de Cr, Cu, Pb y Zn; posteriormente en la región Asociada a Emisor y Boca del Puerto se eliminaron algunas estaciones para Ag, Co, Cr, Fe y V.

Algunas de estas estaciones figuran fuera de los límites críticos en las gráficas metal contra Al y Li elaboradas previamente a su eliminación (esto es discutido posteriormente).

Obtención de los modelos lineales para niveles naturales

Después de eliminar de la base de datos las estaciones con niveles en 'exceso', se procedió a aplicar el mismo procedimiento analítico para el cálculo de los modelos lineales, comparación de regresiones, estimación de los valores de los diferentes metales de las ecuaciones resultantes, etc.

Comparación de los coeficientes de determinación

Al efectuar una comparación de los coeficientes de determinación antes y después de la remoción de los datos enriquecidos, observamos incrementos importantes para todos los metales con o sin transformaciones y combinados (ver Tabla 5.15). Para los metales en función del Al, los coeficientes de determinación (R^2) se incrementaron en magnitudes del 10 al 30% (Zn y Pb, respectivamente), para la normalización con Li, los incrementos fueron desde un 12.5 a 47.5% (Ag y Zn, respectivamente).

Estos valores se refieren a los obtenidos solo en los ejes sin transformaciones. La influencia de la transformación de uno o ambos ejes a raíces cuadradas se ve reflejada en permitir que se obtengan mayores coeficientes de correlación entre las concentraciones de los distintos metales en los modelos lineales resultantes. La incidencia de R^2 más altos varía de una combinación a otra para cada metal y en ocasiones para un mismo metal al estar en función del Al y del Li.

Tabla 5.15. Modelos lineales resultantes de graficar cada metal contra Al y Li, aplicando transformaciones de raíces cuadradas y efectuando las diferentes combinaciones, después de eliminar las estaciones consideradas como 'enriquecidos'.

	Y, X	Raiz Y	Raiz X	Y, Raiz X	Raiz Y, X	Y, X	Raiz Y	Raiz X	Y, Raiz X	Raiz Y, X
	Plata (Al)				Hierro (Al)					
Pendiente	0.102	0.188	0.391	0.049	0.330	0.299	1.201	0.081		
Intercepto	0.840	0.743	0.495	0.910	2.588	1.347	1.577	1.602		
r	0.500	0.529	0.523	0.503	0.346	0.346	0.346	0.342		
	Plata (Li)				Hierro (Li)					
Pendiente	0.037	0.142	0.299	0.017	0.107	0.239	0.884	0.029		
Intercepto	0.518	0.483	-0.059	0.758	1.757	0.880	0.022	1.353		
r	0.742	0.738	0.736	0.740	0.463	0.510	0.468	0.503		
	Cadmio (Al)				Niquel (Al)					
Pendiente	0.068	0.158	0.268	0.040	2.334	1.192	8.814	0.312		
Intercepto	0.631	0.634	0.386	0.778	7.327	1.703	-0.377	2.757		
r	0.432	0.482	0.469	0.446	0.660	0.707	0.683	0.675		
	Cadmio (Li)				Niquel (Li)					
Pendiente	0.025	0.120	0.207	0.014	0.651	0.730	5.392	0.088		
Intercepto	0.408	0.412	-0.002	0.652	3.368	0.768	-7.255	2.215		
r	0.655	0.677	0.666	0.663	0.758	0.796	0.768	0.782		
	Cobalto (Al)				Plomo (Al)					
Pendiente	0.937	0.587	3.488	0.156	5.172	1.675	20.243	0.427		
Intercepto	5.871	1.934	2.867	2.444	26.106	3.500	7.792	5.018		
r	0.65	0.64	0.66	0.63	0.503	0.606	0.540	0.564		
	Cobalto (Li)				Plomo (Li)					
Pendiente	0.282	0.407	2.337	0.049	1.578	1.076	13.005	0.130		
Intercepto	3.913	1.278	-0.696	2.086	14.912	1.980	-10.578	4.099		
r	0.80	0.82	0.81	0.81	0.633	0.716	0.638	0.707		
	Cromo (Al)				Vanadio (Al)					
Pendiente	1.504	0.657	5.484	0.177	3.824	1.025	13.718	0.280		
Intercepto	12.454	2.953	7.831	3.515	33.970	4.919	22.607	5.787		
r	0.395	0.417	0.394	0.411	0.406	0.409	0.399	0.408		
	Cromo (Li)				Vanadio (Li)					
Pendiente	0.399	0.426	3.393	0.050	1.088	0.719	9.124	0.085		
Intercepto	10.271	2.340	3.391	3.206	27.099	3.739	8.875	5.187		
r	0.431	0.497	0.449	0.476	0.476	0.527	0.488	0.510		
	Cobre (Al)				Zinc (Al)					
Pendiente	6.234	2.240	23.627	0.583	16.554	3.014	62.647	0.788		
Intercepto	9.676	1.356	-11.048	3.348	52.264	4.742	-2.612	7.409		
r	0.628	0.707	0.653	0.671	0.526	0.577	0.545	0.551		
	Cobre (Li)				Zinc (Li)					
Pendiente	1.693	1.319	13.863	0.160	4.733	1.891	38.577	0.230		
Intercepto	-0.076	-0.179	-27.053	2.411	22.120	2.195	-52.559	5.893		
r	0.703	0.765	0.704	0.758	0.619	0.665	0.617	0.661		

A continuación se presenta un resumen de las combinaciones de ejes que presentaron el grado más alto de asociación para metal en función del Al (Tabla 5.16) y del Li (Tabla 5.17).

Tabla 5.16. Resultados de las regresiones y transformaciones que fueron aplicadas a cada metal contra Al.

Metal (Y)	Transformación	N	r	R ²	Pendiente	Intercepto
Plata	Ninguna	38	0.778	0.605	0.113	0.582
Cadmio	raiz Y, X	54	0.766	0.587	0.055	0.783
Cobalto	Y, raiz X	52	0.697	0.485	3.488	2.212
Cromo	raiz Y, X	54	0.655	0.428	0.164	2.313
Cobre	Y, raiz X	51	0.8	0.645	17.262	-5.811
Fierro	Y, raiz X	50	0.413	0.171	0.758	1.582
Níquel	raiz Y, raiz X	53	0.806	0.65	1.113	1.622
Plomo	Y, raiz X	50	0.819	0.671	19.766	2.365
Vanadio	raiz Y, raiz X	50	0.56	0.313	1.093	4.286
Zinc	Y, raiz X	52	0.635	0.403	44.301	12.4

Tabla 5.17. Resultados de las regresiones y transformaciones que fueron aplicadas a cada metal contra Li.

Metal (Y)	Transformación	N	r	R ²	Pendiente	Intercepto
Plata	Ninguna	38	0.841	0.708	0.035	0.408
Cadmio	raiz Y, X	54	0.826	0.682	0.017	0.699
Cobalto	Y, raiz X	52	0.9	0.81	2.31	-1.331
Cromo	raiz Y, X	54	0.884	0.781	0.05	1.933
Cobre	Y, raiz X	51	0.93	0.857	11.011	-20.863
Fierro	Ninguna	50	0.73	0.533	0.087	1.366
Níquel	raiz Y, raiz X	53	0.876	0.768	0.652	0.891
Plomo	Ninguna	50	0.928	0.861	1.664	8.584
Vanadio	raiz Y, raiz X	50	0.816	0.666	0.815	2.812
Zinc	Ninguna	52	0.827	0.683	3.834	19.993

La correlación entre todos los metales con el Al y con el Li es significativa ($P < 0.001$), pero se observó una mejor asociación de todos los metales al estar en función del Li que al estar en función del Al. Esto indica que la variación de los metales puede ser explicada en función tanto del Al como del Li, pero se describen mejor y en mayor grado las variaciones de los metales con la variación del Li.

Comparación del error estándar de estimación

Los errores estándares de estimación ($s_{y,x}$) de las ecuaciones presentan una disminución de más del 30% en relación con los que se tienen en las ecuaciones obtenidas con el total de las muestras, por lo que la eliminación de las muestras con concentraciones anómalas permite lograr modelos lineales para predecir valores con mayor precisión.

Al comparar los errores estándares de las ecuaciones del Al y del Li para cada metal, se observaron diferencias significativas para algunos metales como Co, Cu, Fe, Pb, V y Zn, mientras que para la Ag, Cd, Cr y Ni no se presentan diferencias en el error de ambas ecuaciones a diferencia de la prueba aplicada para el total de muestras en que en la mayoría de los metales no se encontraron diferencias significativas. Los valores de los errores estándares, para aquellos metales en los que se encontró diferencia significativa, son siempre menores cuando están en función de Li. Esto comprueba lo señalado anteriormente, que la normalización con Li presenta una precisión significativamente más grande que la normalización con el Al. En la Tabla 5.18, se muestra el resumen de las comparaciones de error estándar y los valores para cada metal.

Tabla 5.18. Comparación de las varianzas de la ecuación en función del Al y en función del Li obtenidas para cada metal.

	Ag	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	N	Pb	V	Zn
Al s_{yx}	0.195	0.188	1.808	3.438	6.98	0.858	3.116	7.828	9.758	27.661
Li s_{yx}	0.171	0.143	1.1	2.79	3.933	0.642	2.546	4.89	6.995	19.88
$F_{calculado}$	1.31	1.74	27	1.52	3.15	1.79	1.5	2.56	1.95	1.95
$F_{0.05(10,9)}$	1.88	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75

Comportamiento de los errores típicos del coeficiente de regresión y del intercepto.

El error estándar para la pendiente y el intercepto de las ecuaciones para cada metal se presenta en la Tabla 5.19, y el resultado de la prueba de F demuestra que no hay diferencias significativas entre el error para la estimación del intercepto entre ambas ecuaciones, excepto para el Co y Cu, en los que se observó que es significativamente menor para las ecuaciones en función del Li.

Por otro lado, las varianzas de las pendientes muestran diferencias significativa entre ambas ecuaciones para todos los metales lo cual se debe a la diferencias en magnitud de una y otra ecuación (Al en % y Li en ppm).

Tabla 5.19. Resultados de la prueba de F para la comparación de pendientes e interceptos de las ecuaciones 1 y 2 (en función del Al y Li, respectivamente).

Li-Al	Ag	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	N	Pb	V	Zn
S_{Li}	0.059	0.051	0.551	1.005	1.939	0.251	0.846	2.115	2.967	7.884
S_{Al}	0.065	0.048	0.393	0.975	1.385	0.225	0.854	1.729	2.549	7.062
$F_{\text{calculado}}$	0.823	1.147	1.969	1.061	1.962	1.249	0.981	1.498	1.355	1.246
S_{Li}	0.015	0.013	0.145	0.267	0.538	0.067	0.235	0.559	0.8	2.163
S_{Al}	0.004	0.002	0.02	0.049	0.075	0.012	0.046	0.095	0.13	0.366
$F_{\text{calculado}}$	16.392	28.47	53.431	29.406	51.679	32.866	25.953	34.344	38.147	35.016
$F_{0.05, DF-1}$	1.88	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75

Comportamiento de pendientes e interceptos

De acuerdo con los resultados mostrados en la Tabla 5.20, todas las pendientes fueron positivas y significativamente diferentes de cero ($P < 0.001$), excepto para Fe (Al) ($t_{\text{calculada}} < t_{0.001, 100}$) pudiéndose asumir la dependencia de su concentración con Al solo con un nivel de significación del 5% ($t_{0.05, 100} = 1.984$). Esto puede ser debido a las unidades, ya que al convertir a mg/kg la tasa de acumulación en

función del Al es de 2080 mg/kg de Fe por cada 10000 mg/kg de Al, lo cual en la naturaleza es muy representativo aunque estadísticamente sea igual a cero

Tabla 5.20. Resumen de los cálculos para evaluar $H_0: b = 0$ contra $H_A: b \neq 0$. Presentación de los metales con H_0 rechazada.

	Ag	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Ni	Pb	V	Zn
Al (b) pendiente	0.113	0.077	0.923	1.313	4.684	0.208	2.157	5.271	3.426	12.039
Li (b) pendiente	0.034	0.025	0.28	0.395	1.393	0.087	0.569	1.664	1.173	3.834
S_{bAl}	0.015	0.013	0.145	0.267	0.538	0.067	0.235	0.559	0.8	2.163
S_{bLi}	0.004	0.002	0.02	0.049	0.075	0.012	0.046	0.095	0.13	0.366
t_{Al}	7.5	5.9	6.4	4.9	8.7	3.1	9.2	9.4	4.3	5.6
t_{Li}	9.3	10	14.1	8	18.6	7.5	12.3	17.5	9.1	10.5

$t_{0.001,134} = 3.4$

Las pendientes obtenidas para un mismo metal en función, tanto del Al como del Li, muestran diferencias significativas entre sí, lo que indica que las tasas de acumulación del metal en función de uno y otro elemento conservativo son diferentes debido a los distintos órdenes de magnitud en que se dan, ya que el Al se determina en porcentaje mientras que el Li en mg/kg de peso seco.

Para la mayoría de los modelos lineales, el intercepto es significativo y mayor de cero (> 0.0 mg/kg), excepto Cu en función del Li. Los interceptos varían desde < 1.0 mg/kg para Ag y Cd hasta 44.3 mg/kg para el Zn en función del Al. De acuerdo con Summers *et al.*, (1996) el valor de los interceptos para los modelos lineales debería corresponder a una concentración natural de 0.0 mg/kg del metal cuando la concentración del Al o del Li es igual a 0.0 mg/kg, es decir, en el origen. Aunque el intercepto para la mayoría de los metales en el presente caso alcanza magnitudes importantes como para subestimarlos hasta niveles de 0.0 mg/kg.

Según Szefer (1996), los interceptos positivos para el Pb, V, Zn que resultan de graficar contra Al, indican que otras fuentes naturales son las responsables de la

ocurrencia en los sedimentos además de los aluminosilicatos. Tales fuentes podrían ser otros minerales, por ejemplo, el Pb podría derivarse de la galena (PbS), el Zn de la esfalerita (ZnS) y el Fe de la calcopirita (CuFeS_2), minerales que coincidentemente se explotan en el área de captación de los arroyos que desembocan al sistema de Urías (Rodríguez-Torres, 1978).

Comparación de la concentración del metal estimada a partir del modelo lineal en función del Al con la determinada del modelo en función del Li.

Conociendo los parámetros estimados, pendiente y ordenada, para las ecuaciones de las regresiones lineales, se procedió a predecir el valor de cada metal (Y_i , variable dependiente) esperado para el valor del Al o Li (X_i , variable independiente) en cada estación considerada con niveles naturales.

Se aplicó una prueba t de Student de comparación entre los valores estimados por ambas ecuaciones, se empleó el mismo método de comparación de medias pero empleando cada uno de los valores estimados (Y_i como media) para cada estación y se calculó el error estándar correspondiente para cada valor estimado (s_{Y_i}).

Posteriormente, se determinó si entre ambos errores estándares existe diferencia significativa (dos colas), es decir para cada estación se determinó un valor de F. Se empleó una prueba de F de dos colas ya que no interesa el sentido, sino conocer si existe diferencia o igualdad entre el s_{Y_i} (Al) y el s_{Y_i} (Li) para cada estación. De acuerdo con la Tabla 5.21, se encontró que porcentajes distintos del total de las estaciones presentan diferencias significativas entre los errores estándares por lo que para estas estaciones no es posible aplicar la prueba de comparación de los valores estimados por una y otra ecuación.

Para los diferentes metales los siguientes porcentajes de la población total de las estaciones presentan diferencias entre los errores estándares: Ag y Co, 13%, Cr 28%, Ni, 26%, Cd, 44%, Fe, 46%, V, 48%, Zn, 54%, Pb, 86% y Cu con 96%. Para los tres últimos metales, la mayoría de las estaciones no se distribuye de manera normal ni sus varianzas son iguales, por lo que no se puede aplicar una prueba t Student de comparación. Para el resto de los metales, en que la mayoría de las estaciones se comportaron normalmente con varianzas iguales, se les estimó un error estándar común de los dos errores estándar individuales. Este valor a su vez se empleó para el cálculo de t para la comparación de dos valores.

Se obtuvieron los valores de t para comparar el valor determinado analíticamente con el estimado a partir de la ecuación en función del Al, empleando el error estándar para el Al ($s_{v(AI)}$); el valor de t para la comparación entre el valor determinado analíticamente y el estimado con la ecuación en función del Li, empleando el error estándar correspondiente al valor estimado ($s_{v(Li)}$); y por último, el valor de t para comparar los valores estimados a partir de una y otra ecuación empleando el error estándar en común ($s_{v(AI-Li)}$). Los resultados se presentan en la Tabla 5.21.

El valor t calculado es mayor al valor crítico de tablas para las tres comparaciones en prácticamente todas las estaciones, es decir, se encuentran diferencias significativas entre el valor obtenido por la determinación química cuantitativa con el estimado por la ecuación en función del Al y con la ecuación en función del Li y entre ambas para todos los metales. La H_0 planteada de que los valores presentaban igualdad significativa es rechazada.

Por lo tanto, se puede establecer que estos modelos lineales son capaces de predecir valores comparables con los reales y entre una ecuación y otra, sin embargo, tales valores no son estadísticamente iguales.

Tabla 5.21. Resumen de la comparación de dos valores estimados a partir de ecuación 1 y ecuación 2. Parámetros promediados.

	Ag	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Ni	Pb	V	Zn
Al s_{Y_i}	0.044	0.035	0.345	0.643	1.344	0.167	0.583	1.517	1.893	5.313
Li s_{Y_i}	0.038	0.027	0.211	0.525	0.764	0.126	0.483	0.953	1.368	3.81
$F_{calculado}$	1.41	1.89	2.99	1.68	3.4	1.99	1.61	2.74	2.18	2.19
$F_{97,87(0.05)}$	1.88	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75
Común s_{Y_i}	0.0412	0.0316	0.2875	0.5912	1.0973	0.1488	0.5396	1.2719	1.6638	4.6533
$t_{calculado (Metal)-Y(AI)}$	15.346	24.667	22.066	23.201	22.19	22.333	21.233	22.734	22.35	22.421
$t_{calculado (Metal)-Y(Li)}$	16.692	23.872	19.975	23.222	22.383	21.54	22.681	23.093	22.171	20.664
$t_{calculado Y_i(AI)-Y_i(Li)}$	10.175	16.616	21.802	14.461	24.805	13.237	21.541	22.999	15.071	16.798
$t_{0.05, n1+n2-2}$	1.991	1.983	1.984	1.983	1.983	1.984	1.983	1.984	1.984	1.984

Aplicación de los modelos lineales al total de muestras.

Los modelos de regresión finales fueron aplicados a todos los datos para calcular los valores estimados de cada metal para cada valor de Al o Li que fue determinado en cada estación, y su correspondiente error estándar (s_{Y_i}). Posteriormente, se calcularon los intervalos de confianza para cada valor estimado de Y_i tanto en función del Al como del Li por metal. El intervalo de confianza inferior y superior es dado por: $L_1 = Y_i - t_{\alpha(2), (n-2)} s_{Y_i}$ y $L_2 = Y_i + t_{\alpha(2), (n-2)} s_{Y_i}$, respectivamente.

La determinación analítica real en cada estación de cada uno de los diez metales fue comparada contra el límite de confianza superior al 95% de los valores estimados. Si la concentración analítica de un metal es mayor al del límite de confianza superior (L_2) de la concentración estimada basada en la concentración del Al y en la del Li, entonces el sitio es considerado como enriquecido con ese metal (Summers *et al.*, 1996).

Posteriormente, con el fin de conocer la influencia antropogénica sobre el sistema se identificaron las áreas cuyas concentraciones de metales pesados se

encuentran en niveles naturales diferenciándose de aquellas en las que hay un evidente enriquecimiento.

Un ejemplo: Ag en estación 1.

Por ejemplo para la Ag, sustituyendo los valores de la estación 1 (1.2% y 7.3 mg/kg para Al y Li, respectivamente) los niveles calculados son:

$$[Ag, \text{mg/kg}]_{\text{estación1}} = 0.582 + 0.113 * [Al, \%]_{\text{estación1}} \pm 0.195 = 0.71 \pm 0.043 \text{mg/kg}$$

$$[Ag, \text{mg/kg}]_{\text{estación1}} = 0.412 + 0.034 * [Li, \text{mg/kg}]_{\text{estación1}} \pm 0.171 = 0.66 \pm 0.044 \text{mg/kg}$$

La $|t|$ para la comparación entre las dos ecuaciones, es dada por:

$$t = \frac{[Y_i, \text{mg / kg}]_{Al} - [Y_i, \text{mg / kg}]_{Li}}{s \sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}}}$$

y para la estación 1 el valor medido de Ag es de 0.77 mg/kg, por lo que $|t|$ calculada tiene un valor de 5.87 y 11.00 al aplicar la prueba con el valor estimado de ecuación 1 y 2, respectivamente. Mientras, que al comparar entre los valores estimados de las dos ecuaciones es de 4.67. El valor crítico de tablas ($t_{0.05, 76-2} = 1.992$) es menor a los calculados, por lo que para las tres comparaciones sus valores difieren significativamente.

La misma Ag en la estación 1, presenta los siguientes intervalos de confianza (nivel del 95%):

En función del Al $L_1 = 0.71 - (1.992)(0.04) = 0.62$ y $L_2 = 0.71 + (1.992)(0.04) = 0.80$

En función del Li $L_1 = 0.66 - (1.992)(0.04) = 0.58$ y $L_2 = 0.66 + (1.992)(0.04) = 0.75$

La determinación analítica de la Ag en la estación 1 es de 0.8 mg/kg, el cual no esta fuera del intervalo de confianza para el Al, aunque si para el Li, pero el criterio es que para ambos factores normalizadores quede fuera del L_2 para ser considerado como sitio enriquecido.

Aplicación del criterio de normalización de Szefer (1996).

Con los mismos valores estimados y empleando los errores estándares resultantes para los modelos lineales resultantes en función del Al y del Li para cada metal, se procedió a establecer límites críticos de acuerdo con el criterio de Szefer (1996). Esto consiste en determinar que estaciones presentan concentraciones reales de los distintos metales por encima del valor estimado más el doble de la desviación estándar correspondiente (límite crítico para estación i es $L_c = Y_i + 2 s_{xy}$). Para esto se calculó la diferencia existente entre la concentración real y el valor estimado a partir de las ecuaciones basadas en el Al y en Li, esta diferencia se dividió entre la desviación estándar correspondiente con el fin de conocer el número de desviaciones estándares que representa tal diferencia. Se consideran fuera del límite crítico aquellas estaciones cuyas concentraciones presentan diferencias con respecto al valor estimado mayores al doble de la desviación estándar: $([Metal actual]_i - Y_i) > 2 s_{xy}$. Los sitios con concentraciones anormales, fuera del límite de la doble desviación estándar, están señalados en las Figura 1 a Figura 10 en Anexo 1 para cada metal en función del aluminio y en función del litio.

Haciendo una comparación de ambos criterios podemos establecer que de acuerdo a Summers (1995), se encuentra una mayor área de sitios enriquecidos con los distintos metales, en tanto que de acuerdo con el criterio de Szefer (1996), los sitios que se consideran enriquecidos son menos y siempre corresponden a sitios señalados como enriquecidos por el método anterior.

Con el fin de diferenciar los sitios enriquecidos resultantes del criterio de Summers (1996) y del criterio de Szefer (1996), y en virtud de que este último involucra niveles más altos de metales con relación con el valor estimado del modelo lineal, en los mapas de las Figura 1 a Figura 10 en Anexo 2, se señalan tales sitios que se denominan 'enriquecidos' con el metal a las estaciones que resulten del

criterio de Summers (1995) y 'contaminado' con el metal a las estaciones resultantes del criterio de Szefer (1996).

Podemos notar como algunas estaciones de las diferentes regiones en que se dividió el área de estudio sobresalen de las del resto por encontrarse con niveles por encima de los naturales.

Localización de sitios enriquecidos o contaminados en las diferentes regiones.

Aguas Interiores

Las estaciones 2, 3 y 4 están contaminadas con Ag y Cd y enriquecidas con Co, Cu y Fe. Estas estaciones están frente a los canales de mareas que se comunican con el canal principal (estero Sirena, Pichichines y Caimán) y se trata de áreas cubiertas totalmente por bosques de manglar con dominancia de sedimentos finos.

Las estaciones cercanas y que reciben las descargas de una granja acuícola, principalmente las 26-32 y 41-43, están enriquecidas con Ag, Cd, Cu y Pb.

Cabeza Lagunar

La estación 5 está enriquecida con todos los metales, excepto Zn. Esta estación esta sobre un área de muy baja energía que en períodos de reflujos queda prácticamente descubierta. La corriente de marea favorece un transporte de finos hacia esta área de baja energía durante el flujo y solo una parte es recuperada durante el reflujos habiendo un aporte neto de materiales en la zona.

La estación 6 esta contaminada con Fe y Pb, y enriquecida con Ag, Cd y V. Esta por debajo de la estación anterior presentando también sedimento fino (Mz=7.2).

Zona Industrial

La estación 13, se encuentra contaminada con Ag, Cd y Ni, y enriquecida con el resto de los metales, excepto Fe. Se encuentra ubicada frente a termoeléctrica (aproximadamente a 100 m).

La estación 14 presenta contaminación con Cd, Cu, Ni, Pb y V, y está enriquecida con Zn. Se relaciona con el canal de vertimiento del agua caliente de la planta termoeléctrica.

La estación 51 influenciada por la termoeléctrica, esta contaminada con Fe, y enriquecida con el resto de los metales, excepto Cd y Cr.

La estación 15 se encuentra contaminada con todos los metales, excepto Fe. Esta asociada a la planta ADESA dedicada a la producción de pescado enlatado y harina de pescado, al rastro municipal y con el canal de vertimiento de aguas residuales de PEMEX.

La estación 17 esta contaminada con Cd, Cu, Ni y Zn, y enriquecida con V. Se encuentra aledaña al área de descarga del agua caliente de la termoeléctrica.

La estación 21 se encuentra contaminada con la mayoría de los metales, excepto Co, Fe y V, y enriquecida con Ni. Esta ubicada cerca de la boca del Estero del Infiernillo (aproximadamente a 300 m) y se relaciona con industrias procesadoras de atún (PROPEMAZ) y de camarón (al menos 6 plantas congeladoras) y con dos astilleros.

Estero del Infiernillo

En las estaciones correspondientes a esta región se presentan desviaciones por más del doble de la desviación estándar de las relaciones lineales para los elementos Cu, Fe, Ni y V en la mayor parte del estero, en tanto que el resto de los metales presenta al menos una o dos estaciones contaminadas y el resto enriquecidas.

Esta región esta relacionada básicamente con el vertimiento de aguas domésticas de aproximadamente el 30% de los habitantes de Mazatlán cuyas viviendas están en las márgenes de este cuerpo de agua así como de vertimientos clandestinos de industrias dedicadas a la construcción.

Zona Portuaria

Solamente la estación 44 situada sobre la parte interna de la boca del sistema de Urías presenta niveles de contaminación con Ag y Cd, y esta enriquecida con Co, Ni, Pb y Zn.

Asociada a Emisor

La estación 64, cuya ubicación se encuentra sobre la descarga del emisor submarino, aparece como un sitio de contaminación con Ag, Fe, Pb y Zn, y enriquecido con Co.

Boca del Puerto

En esta región destaca la estación 62 que presenta niveles de contaminación con Ag y enriquecimiento con Co, Ni y V.

Comparación de pendientes entre metales.

El efectuar comparaciones entre los modelos lineales obtenidos para los distintos metales con el fin de encontrar similitudes en su distribución en función de los elementos conservativos, además de la tendencia positiva con que se correlacionan con tales elementos, se observó que algunos metales presentan relaciones entre ellos que permanecen prácticamente constantes con la variación de la concentración de los metales independientes (Al o Li).

Esto se dedujo de efectuar una prueba de t Student para comparación de coeficientes de regresión (b) de cada metal con el coeficiente de regresión de los otros metales. En las Tabla 5.22 y 5.23 se presenta el resumen del análisis estadístico para los metales en los que la siguiente hipótesis nula es verdadera H_0 : pendiente de un metal en función del Al y/o del Li es igual a la pendiente de otro metal en función del Al y/o del Li.

Se observan diferentes resultados para estas pruebas cuando se aplican en los datos sin y con transformaciones y cuando están en función del Al o del Li . En la Tabla 5.22, que presentan los resultados de las ecuaciones en función del Al, se muestra como las siguientes parejas de metales no tienen diferencias significativas en el valor de sus pendientes: Ag-Cd y Cr-Co; mientras que en la Tabla 5.23 para los mismos metales en función del Li, solo la H_0 para la Ag-Cd es aceptada y es rechazada por el resto de las parejas de metales.

Se aplicó también la prueba de comparación a las ecuaciones resultantes de la normalización con la transformación de ambos ejes, lo cual no solo provee más elementos para decidir retener o rechazar una hipótesis, sino que además es más exacto ya que la mayoría de los metales muestra mejor asociación con los elementos conservativos al aplicar una transformación de sus ejes a raíces cuadráticas.

Tabla 5.22. Resumen de la prueba t Student para la $H_0: b_1(\text{Al}) = b_2(\text{Al})$, o bien $H_A: b_1(\text{Al}) \neq b_2(\text{Al})$. Ejes normales.

Aluminio	Ag Cd		Cr Co		V Ni		V Pb		Pb Cu	
n	36	52	52	50	48	52	48	48	48	49
Al (b) pendiente	0.131	0.085	1.552	1.083	4.255	2.38	4.255	5.875	5.875	5.335
Intercepción (a)	0.548	0.495	10.119	4.934	26.179	5.535	26.179	18.09	18.09	7.492
Residual SS	0.95	1.71	515.36	120.08	3844	425	3844	2279	2279	1791
S_{yx}	0.03	0.03	10.11	2.45	81.78	8.33	81.78	48.49	48.49	37.31
$(S^2_{yx})_p$	0.05		6.48415		2.831		0.952		1.913	
$S_{b_1-b_2}$	0.02459		0.30128		0.19907		0.11276		0.15429	
t	1.88966		1.55625		9.41772		14.3721		3.5004	
Comparación entre interceptos de las ecuaciones de los diferentes metales										
$S_{a_1-a_2}$	0.09287		1.10311		0.70399		0.40647		0.5473	
t	0.56699		4.69984		29.3232		19.8993		19.3635	
Residual DF	88		102		99		96		97	
t crítico	1.987		1.984		1.984		1.985		1.985	

Tabla 5.23. Resumen de la prueba t Student para la $H_0: b_1(\text{Li}) = b_2(\text{Li})$, o bien $H_A: b_1(\text{Li}) \neq b_2(\text{Li})$. Ejes normales.

Litio	Ag Cd		Cr Co		V Ni		V Pb		Pb Cu	
n	36	52	52	50	48	52	48	48	48	49
Al (b) pendiente	0.036	0.025	0.387	0.276	1.172	2.38	1.172	1.688	1.688	1.396
Intercepción (a)	0.397	0.331	8.002	3.293	18.224	5.535	18.224	8.152	8.152	-0.373
Residual SS	0.97	1.08	404.42	59.88	2327	425	2327	1121	1121	772
S_{yx}	0.03	0.02	7.93	1.22	49.51	8.33	49.51	23.86	23.86	16.09
$(S^2_{yx})_p$	0.065		4.73773		2.629		1.008		1.763	
$S_{b_1-b_2}$	0.00721		0.05581		0.04244		0.02745		0.03677	
t	1.50883		1.99764		14.1611		18.8027		7.9408	
Comparación entre interceptos de las ecuaciones de los diferentes metales										
$S_{a_1-a_2}$	0.1327		1.11412		0.81419		0.52147		0.67664	
t	0.49542		4.22621		18.5441		19.3154		12.5991	
Residual DF	88		102		99		96		97	
t crítico	1.987		1.984		1.984		1.985		1.985	

Las Tablas 5.24 y 5.25, presentan los resultados de comparación de pendientes entre los metales mencionados anteriormente, observándose que para los siguientes metales sus coeficientes de regresión no presentan diferencias significativas: Ag-Cd, Co-Cr, V-Ni, V-Pb y Pb-Cu para las ecuaciones en función

del Al, en tanto que para las ecuaciones en función de Li, la H_0 se rechazó solo para la relación V-Pb, reteniéndose para el resto.

Tabla 5.24. Resumen de la prueba t Student para la $H_0: b_1(\text{Al}) = b_2(\text{Al})$, o bien $H_A: b_1(\text{Al}) \neq b_2(\text{Al})$. Ejes transformados.

Aluminio	raiz Ag	raiz Cd	raiz Co	raiz Cr	raiz V	raiz Ni	raiz V	raiz Pb	raiz Pb	raiz Cu
n	36	52	50	52	48	52	48	48	48	49
Al (b) pendiente	0.228	0.186	0.7103	0.7359	1.3012	1.1933	1.3012	1.8093	1.8093	2.0594
Intercepción (a)	0.5841	0.544	1.6388	2.5773	3.9909	1.5071	3.9909	2.8805	2.8805	1.2815
Residual SS	0.29	0.66	3.64	8.82	24.71	7.93	24.71	16.33	16.33	18.36
S_{YX}	0.01	0.01	0.07	0.17	0.53	0.16	0.53	0.35	0.35	0.38
$(S_{YX})_p$	0.048		0.15		0.403		0.403		0.194	
$S_{b_1-b_2}$	0.08764		0.16214		0.26769		0.26395		0.17594	
t	0.47826		0.15783		0.40314		1.92482		1.42141	
Comparación entre interceptos de las ecuaciones de los diferentes metales										
$S_{b_1-a_2}$	0.15714		0.2926		0.47166		0.46782		0.30709	
t	0.25376		3.2077		5.26613		2.37361		5.20701	
Residual DF	88		102		99		96		97	
t crítico	1.987		1.984		1.984		1.985		1.985	

Tabla 5.25. Resumen de la prueba t Student para la $H_0: b_1(\text{Li}) = b_2(\text{Li})$, o bien $H_A: b_1(\text{Li}) \neq b_2(\text{Li})$. Ejes transformados.

Litio	raiz Ag	raiz Cd	raiz Co	raiz Cr	raiz V	raiz Ni	raiz V	raiz Pb	raiz Pb	raiz Cu
n	36	52	50	52	48	52	48	48	48	49
Al (b) pendiente	0.1376	0.122	0.4094	0.4288	0.8171	0.6552	0.8171	1.1413	1.1413	1.1804
Intercepción (a)	0.4356	0.364	1.1475	2.0582	2.818	0.8837	2.818	1.3757	1.3757	-0.0572
Residual SS	0.29	0.43	1.88	6.65	14.07	5.91	14.07	8.97	8.97	10.78
S_{YX}	0.01	0.01	0.04	0.13	0.3	0.12	0.3	0.19	0.19	0.22
$(S_{YX})_p$	0.064		0.126		0.361		0.361		0.206	
$S_{b_1-b_2}$	0.05819		0.07452		0.12829		0.13369		0.101	
t	0.26682		0.26025		1.2626		2.42489		0.38699	
Comparación entre interceptos de las ecuaciones de los diferentes metales										
$S_{b_1-a_2}$	0.23791		0.31972		0.53801		0.55864		0.41489	
t	0.30011		2.84836		3.59525		2.58185		3.45352	
Residual DF	88		102		99		96		97	
t crítico	1.987		1.984		1.984		1.985		1.985	

A continuación se muestra un resumen de los resultados obtenidos en la aplicación de estas pruebas de comparación, en el que para la H_0 retenida se representa con una v en tanto que la rechazada o H_A se representa con una f.

	Normales		Transformados	
	Al	Li	Al	Li
Ag-Cd	v	v	v	v
Cr-Co	v	f	v	v
V-Ni	f	f	v	v
V-Pb	f	f	v	f
Cu-Pb	v	f	v	v

Con el fin de reducir el riesgo de cometer el error de rechazar una hipótesis nula cuando es verdadera (error tipo 1) o de lo contrario retener una hipótesis nula cuando es falsa (error tipo 2), se decidió que las relaciones con dos o más H_0 retenidas son consideradas con pendientes estadísticamente paralelas entre sí con un nivel de significación del 5%. Esto es para Ag-Cd, Cr-Co, V-Ni y Cu-Pb, mientras que para la relación con una sola H_0 verdadera (V-Pb) se rechaza por ser menor el riesgo de que en realidad sus pendientes no sean paralelas (error tipo 1 < error tipo 2).

Si comparamos los resultados previos a la eliminación de las estaciones anómalas, notamos que algunas de las relaciones encontradas después de la eliminación se repiten. Estas relaciones de metales con coeficientes de regresión en común son Cr con Co, V con Ni, Pb con Cu, y además, ahora se suma la relación Ag-Cd. La similitud en los resultados con la totalidad de la muestra y eliminando los sitios enriquecidos indica que las relaciones encontradas correspondientes para sedimentos naturales se aplican adecuadamente para la mayoría de los sitios estudiados para estos metales. El caso de la Ag con el Cd es la única relación que resulta después de eliminar las estaciones anómalas, y

como se había señalado anteriormente, la Ag fue el metal al que se le eliminaron la mayor cantidad de estaciones con lo cual podemos notar que el comportamiento natural de la Ag y Cd no corresponde al comportamiento que se da actualmente en el área de estudio, aunque no es posible determinar con la firmeza necesaria que el área de estudio este contaminada por Ag, ya que es el metal que mostró una precisión más pobre en los análisis de cuantificación.

Cabe aclarar que la igualdad en pendientes no puede verse con la exactitud matemática, es decir, esto no significa que las ecuaciones describan rectas totalmente paralelas. Más bien lo que indica es que en los sedimentos estos metales presentan comportamientos de acumulación que permanecen relativamente constantes entre ellos con la variación en la concentración de los elementos conservativos. Es decir, las diferencias en sus concentraciones naturales que pudieran ser encontradas entre tales metales a una concentración dada de Al o de Li es estadísticamente la misma que será encontrada cuando las concentraciones de estos últimos cambien, y que la magnitud de esa diferencia es equivalente a la que se da entre las ecuaciones al sustituir en ambos niveles de cero del elemento conservativo, en otras palabras es igual a la diferencia entre el intercepto de un metal menos el intercepto del otro metal con el que guarda la relación.

Lo anterior puede ser más claramente observando en el gráfico D de la Figura 5.22, en el que se observa como la diferencia de los interceptos entre V y Ni permanece constante al variar sus concentraciones en función de la variación del Al. Aunque en este caso se observa geométricamente el paralelismo entre ambos metales en función del Al, es importante aclarar que esto no necesariamente tiene que ocurrir para la demostración de la igualdad de las pendientes, además los valores calculados de las diferencias tampoco son exactos, ya que solo se está demostrando el patrón que siguen estos metales de conservar diferentes proporciones unos con otros y que estas permanecen

relativamente constantes. En la misma Figura 5.22, se observan otras líneas con pendientes significativamente iguales pero que sus ecuaciones no describen líneas totalmente paralelas en el gráfico (ver Ag-Cd).

Posteriormente se aplicó una prueba de comparación de interceptos a los metales en cuyas pendientes no se encontraron diferencias significativas para determinar si tienen un mismo intercepto (Tablas 5.24 y 5.25). Solo para la Ag y Cd la H_0 que indica que ambos interceptos son iguales fue retenida. Esto indica que en los modelos lineales que describen el comportamiento de la Ag y del Cd no se encuentran diferencias significativas, es decir, que no solo la tasa de acumulación en función de la concentración del elemento conservativos son similares, sino que además, no se encuentran diferencias significativas en las magnitudes de su concentración.

Niveles de acumulación de metales en el sedimento

De acuerdo a los valores de las pendientes, se puede establecer un orden de acumulación de los diferentes metales en el sedimento en función de la concentración del Al (mg/kg del metal por 10,000 mg/kg de Al): Fe (2500) >>> Zn (14.789) > Pb (5.875) = Cu (5.535) > V (3.426) > Ni (2.380) > Cr (1.552) = Co (1.083) > Ag(0.131) = Cd (0.085). Mientras que para el Li se da el siguiente orden (mg/kg del metal por mg/kg de Li): Fe (850) >> Zn (3.791) > Pb (1.688) = Cu (1.396) > V (1.172) = Ni (0.571) > Cr (0.387) = Co (0.276) > Ag(0.036) = Cd (0.025).

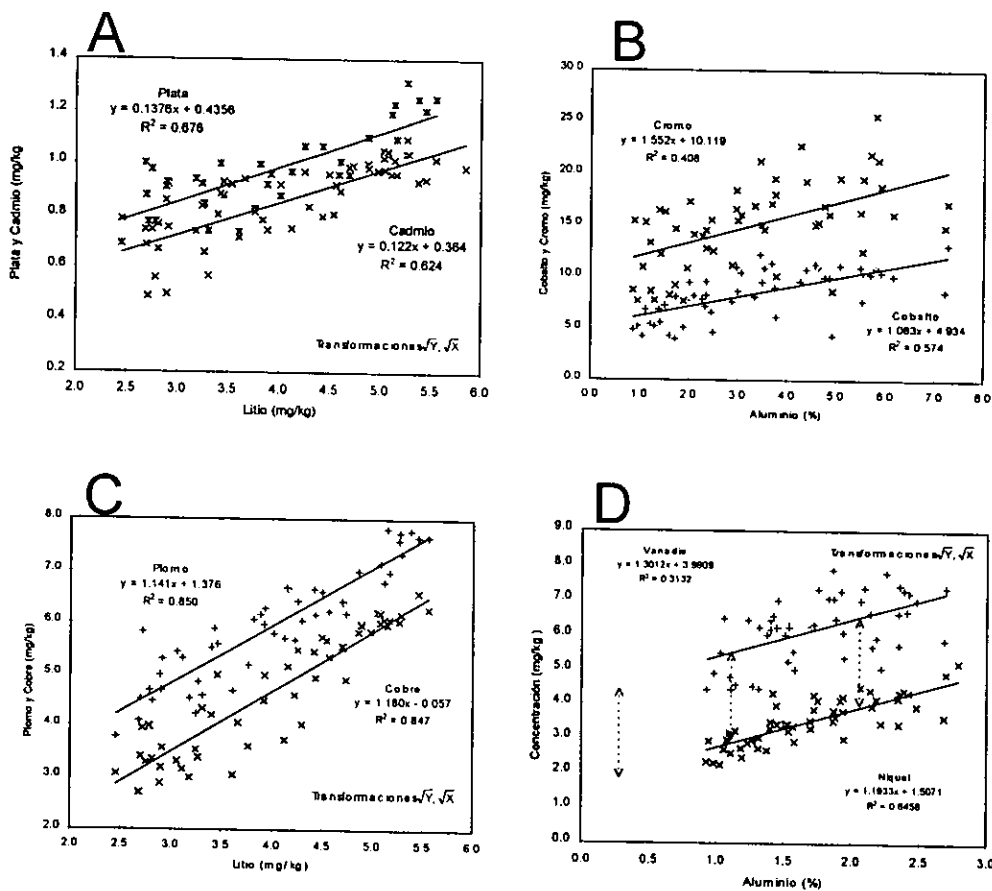


Figura 5.22. Comportamiento de los modelos lineales entre metales cuyas pendientes no presentaron diferencias significativas. A: Ag y Cd contra Li; B: Co y Cu contra Al; C: Pb y Cu contra Li y, D: V y Ni contra Al.

5.7 Factor de enriquecimiento

Dividiendo la relación metal/Al y metal/Li de las muestras analizadas con su correspondiente relación para la corteza terrestre, se obtuvo un factor de enriquecimiento (EF). En las Tablas 1 y 2 del Anexo 3 se presentan los valores de $EF_{Al \text{ o } Li}^M$, M_{exc} y $\%_{exc}$ calculados en cada estación para los distintos elementos.

A continuación se presentan los valores promediados para las diferentes regiones (Tabla 5.26 y 5.27).

Tabla 5.26. Factor de Enriquecimiento Promedio (EF_{Al}^M), cantidad de metal en exceso (M_{exc}) y porcentaje en exceso ($\%_{exc}$) estimados para cada metal empleando Al como elemento conservativo.

REGIONES	Ag			Cd			Co			Cr			Cu			Fe		
	EF^{Ag}	M_{exc}	$\%_{exc}$	EF^{Cd}	M_{exc}	$\%_{exc}$	EF^{Co}	M_{exc}	$\%_{exc}$	EF^{Cr}	M_{exc}	$\%_{exc}$	EF^{Cu}	M_{exc}	$\%_{exc}$	EF^{Fe}	M_{exc}	$\%_{exc}$
Aguas Interiores	3.8	0.9	67.1	9.2	0.8	86.9	1.4	1.4	13.3	0.4	-26.7	-178	1.7	10.7	32.2	1.4	0.6	7.0
Cabeza Lagunar	5.3	0.9	76.9	13.7	0.8	90.7	2.1	4.0	45.7	0.6	-15.3	-101	2.1	11.9	48.0	2.1	1.4	36.1
Zona Industrial	3.5	0.6	68.7	10.5	0.7	87.5	1.6	2.2	29.5	0.6	-13.6	-83.4	2.7	24.8	57.3	1.5	0.7	24.6
Zona Portuaria	6.6	0.8	79.8	17.0	0.7	92.6	2.3	3.7	53.5	0.9	-2.3	-22.4	2.9	16.2	63.1	1.6	0.7	36.5
Estero del Infiernillo	3.6	0.9	67.6	9.3	0.8	86.0	1.7	4.1	36.3	0.8	-15.5	-45.3	2.8	30.8	62.5	2.5	3.7	55.4
Boca del Puerto	4.8	0.7	77.9	11.7	0.5	91.2	2.4	4.8	58.7	1.1	2.2	-4.4	1.5	3.8	30.4	3.5	3.0	66.5
Asociada a Emisor	7.8	1.0	86.9	18.7	0.7	94.0	3.4	5.6	68.1	1.4	2.8	15.4	2.1	8.1	50.8	4.4	3.1	76.1
REGIONES	Mn			Ni			Pb			V			Zn			Li		
	EF^{Mn}	M_{exc}	$\%_{exc}$	EF^{Ni}	M_{exc}	$\%_{exc}$	EF^{Pb}	M_{exc}	$\%_{exc}$	EF^{V}	M_{exc}	$\%_{exc}$	EF^{Zn}	M_{exc}	$\%_{exc}$	EF^{Li}	M_{exc}	$\%_{exc}$
Aguas Interiores	0.6	-292	-116	0.6	-12.9	-90.0	5.3	35.5	78.2	0.9	-12.7	-35.0	1.8	42.5	33.2	1.0	-3.6	-23.6
Cabeza Lagunar	1.3	13.7	2.9	0.8	-5.3	-32.2	7.2	36.5	84.9	1.3	4.7	13.9	2.3	56.4	53.9	1.1	-0.1	3.8
Zona Industrial	0.9	-104	-32.9	0.7	-5.6	-47.2	6.1	31.3	82.3	1.1	1.3	-2.2	2.9	96.8	61.5	0.9	-2.1	-17.0
Zona Portuaria	1.3	56.2	13.1	0.9	-1.3	-10.8	14.2	55.3	90.8	1.2	4.4	13.5	3.3	69.8	68.4	1.1	0.5	3.3
Estero del Infiernillo	0.4	-380	-160	0.7	-10.7	-46.4	6.2	43.9	81.8	1.3	8.0	15.6	2.1	74.7	50.2	0.8	-7.5	-33.3
Boca del Puerto	1.6	140.9	35.4	0.8	-2.8	-31.5	6.6	23.5	84.7	1.7	16.4	37.5	2.7	56.4	62.1	1.3	3.5	23.7
Asociada a Emisor	2.6	268.8	57.0	1.0	-1.0	-5.5	10.0	29.3	89.8	3.3	36.1	57.7	3.9	75.2	74.2	1.4	3.5	28.1

Tabla 5.27. Factor de Enriquecimiento Promedio (EF_{Li}^M), cantidad de metal en exceso (M_{exc}) y porcentaje en exceso ($\%_{exc}$) estimados para cada metal empleando Li como elemento conservativo.

REGIONES	Ag			Cd			Co			Cr			Cu			Fe		
	EF^{Ag}	M_{exc}	$\%_{exc}$	EF^{Cd}	M_{exc}	$\%_{exc}$	EF^{Co}	M_{exc}	$\%_{exc}$	EF^{Cr}	M_{exc}	$\%_{exc}$	EF^{Cu}	M_{exc}	$\%_{exc}$	EF^{Fe}	M_{exc}	$\%_{exc}$
Aguas Interiores	4.0	1.0	73.2	9.8	0.8	89.2	1.4	2.5	28.7	0.5	-20.7	-131	1.8	13.4	44.4	2.1	1.7	46.7
Cabeza Lagunar	4.7	0.9	76.5	12.0	0.8	90.9	1.9	4.0	43.7	0.5	-15.1	-110	1.9	12.0	46.3	2.5	2.0	53.8
Zona Industrial	4.0	0.7	73.3	11.3	0.7	89.6	1.7	2.8	39.9	0.7	-10.1	-59.9	3.0	26.3	63.1	2.4	1.4	53.4
Zona Portuaria	6.3	0.8	78.9	16.4	0.7	92.1	2.2	3.6	51.7	0.8	-3.2	-27.6	2.8	15.9	61.3	2.1	1.0	52.8
Estero del Infiernillo	4.6	1.0	76.2	11.5	0.8	89.9	2.2	6.4	53.2	1.0	-2.8	-6.5	3.6	36.5	72.2	4.5	5.1	76.1
Boca del Puerto	3.7	0.6	70.8	8.9	0.5	88.4	1.9	3.7	45.7	0.8	-3.8	-35.1	1.1	1.2	8.7	3.8	3.0	67.8
Asociada a Emisor	5.7	0.9	81.5	13.4	0.7	91.6	2.4	4.5	55.4	1.0	-3.1	-18.6	1.5	5.4	31.5	4.3	3.1	75.9
REGIONES	Mn			Ni			Pb			V			Zn			Al		
	EF^{Mn}	M_{exc}	$\%_{exc}$	EF^{Ni}	M_{exc}	$\%_{exc}$	EF^{Pb}	M_{exc}	$\%_{exc}$	EF^{V}	M_{exc}	$\%_{exc}$	EF^{Zn}	M_{exc}	$\%_{exc}$	EF^{Al}	M_{exc}	$\%_{exc}$
Aguas Interiores	0.9	-82.0	-34.9	0.7	-8.7	-59.7	5.6	36.8	81.8	1.0	-4.4	-11.6	1.9	53.3	45.4	1.2	5.9	4.6
Cabeza Lagunar	1.6	122.3	24.9	0.8	-5.2	-38.4	6.7	36.6	84.1	1.2	5.0	11.2	2.2	56.8	50.7	1.0	0.2	-11.7
Zona Industrial	1.3	33.0	14.3	0.8	-3.2	-26.8	6.9	32.1	84.9	1.3	6.1	13.8	3.3	103.1	67.0	1.2	3.4	10.7
Zona Portuaria	1.7	109.4	34.1	0.9	-1.9	-16.6	14.3	55.1	90.1	1.1	3.2	11.5	3.2	68.3	66.8	1.0	-0.8	-5.2
Estero del Infiernillo	0.8	-95.0	-40.2	0.9	-1.9	-8.4	8.0	46.7	86.7	1.6	25.3	37.4	2.8	97.3	62.8	1.3	12.4	23.1
Boca del Puerto	1.7	146.5	36.7	0.6	-6.9	-71.6	5.0	22.2	79.9	1.3	8.3	17.4	2.0	45.8	50.4	0.8	-5.8	-31.9
Asociada a Emisor	2.5	262.7	55.3	0.7	-5.1	-47.3	7.1	27.9	85.7	2.4	28.0	40.6	2.8	64.5	64.0	0.7	-5.8	-40.3

Haciendo una comparación entre los resultados de ambas tablas, observamos que los valores calculados son comparables entre sí, e incluso para algunos no existen diferencias significativas. Esto indica que al emplear Al o Li como elementos de referencia se obtienen resultados similares.

En la Tabla 5.26 y en la Figura 5.23 (EF en función del Al), y en la Tabla 5.27 y Figura 5.24 (EF en función del Li), se observa lo siguiente para cada metal:

- Para la Ag, el EF_{Al} varió entre 3.5 a 7.8, y el EF_{Li} entre 3.7 a 6.3; las regiones Zona Portuaria y Asociada a Emisor son las que presentan los valores más altos de EF_{Al} (6.6 y 7.8, respectivamente) y EF_{Li} (6.3 y 5.7, respectivamente).
- El EF_{Al} del Cd varía entre 9.2 a 18.7 y el EF_{Li} de 8.9 a 16.4; las regiones Zona Portuaria y Asociada a Emisor presentan los más altos valores de EF_{Al} (17 y 18.7, respectivamente) y EF_{Li} (16.4 y 13.4, respectivamente). Solo Aguas Interiores y Estero del Infiernillo tienen $EF_{Al} < 10$, y Aguas Interiores y Boca del Puerto $EF_{Li} < 10$.
- El Co presentan EF_{Al} y EF_{Li} menor o cercano a 2, solo en la región Asociada a Emisor se presenta un valor de 3.4.
- El Cr presenta $EF_{Al} < 1$ para la mayoría de las regiones, excepto en Boca del Puerto y Asociada a Emisor con 1.1 y 1.4, respectivamente; asimismo el EF_{Li} es igual a la unidad en la región Boca del Puerto y Asociada a Emisor, para el resto es menor a uno.
- El Cu mostró EF_{Al} entre 2.1 y 2.7 para la mayoría de las regiones, excepto Aguas Interiores y Boca del Puerto con $EF_{Al} < 2$. En tanto que el EF_{Li} varía entre 2.8 a 3.6 en las regiones Zona Industrial, Zona Portuaria y Estero del Infiernillo, y para el resto $EF_{Li} < 2$.
- El Fe tiene EF_{Al} menores o cercanos a 2 en las regiones que están situadas dentro del sistema de Urías, salvo en Estero del Infiernillo con $EF_{Al} = 2.5$; en tanto que para las regiones marinas (Boca del Puerto y Asociada a Emisor) el EF_{Al} es

de 3.5 y 4.4, respectivamente. El EF_{Li} presentó un comportamiento similar, siendo el Estero del Infiernillo el que presentó el factor más alto con $EF_{Li}=4.5$.

- El Mn presenta valores de $EF_{Al}<1$ en las regiones Aguas Interiores, Zona Industrial y Estero del Infiernillo; EF_{Al} entre 1 y 2 para el resto, excepto Asociada a Emisor con 2.6. El comportamiento de los valores EF_{Li} es prácticamente el mismo en las diferentes regiones.
- El Ni presenta tanto EF_{Al} como EF_{Li} cercanos a la unidad en todas las regiones.
- El Pb presenta valores EF_{Al} y EF_{Li} entre 5 y 10 en la mayoría de las regiones, salvo en la región Zona Portuaria con 14.2 y 14.3, respectivamente.
- El V presenta valores cercanos a la unidad de EF_{Al} y EF_{Li} en la mayoría de las regiones, excepto Asociada a Emisor con EF_{Al} y EF_{Li} de 3.3 y 2.4, respectivamente.
- El Zn presenta EF_{Al} que oscilan entre 1.8 a 3.9, siendo las regiones de la Zona Portuaria y Asociada a Emisor con 3.3 y 3.9; el EF_{Li} varía entre 1.9 a 3.3.

En resumen, los diferentes metales mostraron un factor de enriquecimiento descendente en el siguiente orden: $Cd>Pb>Ag>Fe\approx Cu\approx Co>V\approx Mn>Cr\approx Ni$.

El Cd, Pb y Ag se caracterizan por EF_{Al}^M y $EF_{Li}^M \gg 1$. Esto indica que estos elementos están significativamente enriquecidos en relación con el material de la corteza terrestre y que sus concentraciones no están totalmente controladas por el intemperismo continental. Esta suposición está respaldada por las correlaciones relativamente bajas con el Al y Li. Szefer *et al.*, (1996) encontraron los mismos resultados al efectuar estudios en sedimentos del golfo de Gdansk y en el sur del mar Báltico, concluyendo que los enriquecimientos de Cd, Pb y Ag, se deben a fuentes antropogénicas. Estos elementos son bien conocidos por el efecto tóxico que causan cuando son incorporados por los organismos marinos (Bryan y Langston, 1992).

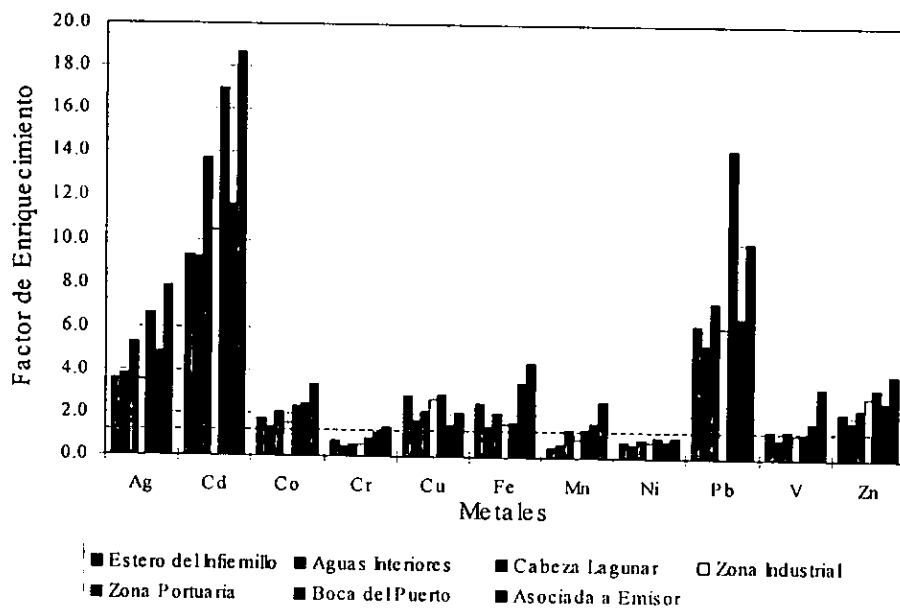


Figura 5.23. Factores de Enriquecimiento promedio de metales pesados normalizados con Al en distintas regiones del Puerto de Mazatlán y áreas adyacentes.

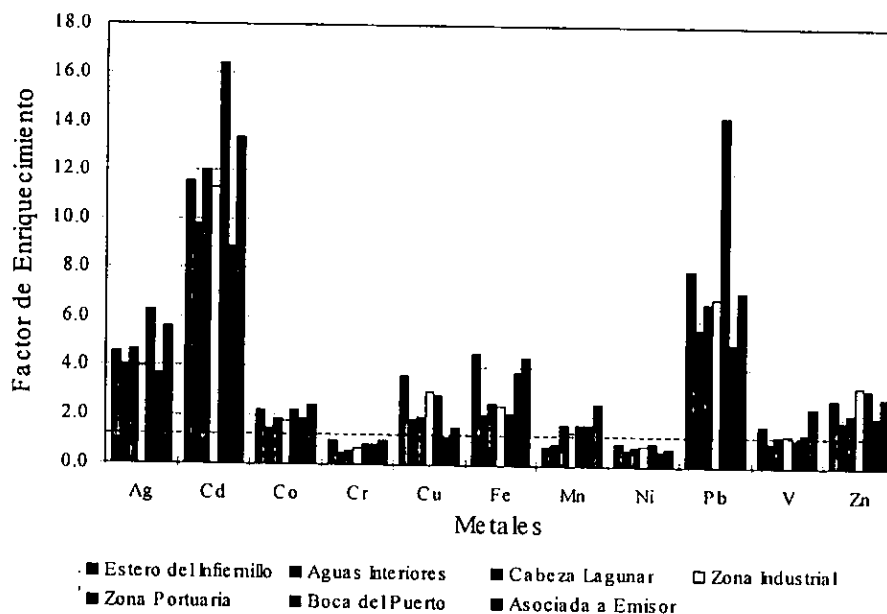


Figura 5.24. Factores de Enriquecimiento promedio de metales pesados normalizados con Li en distintas regiones del Puerto de Mazatlán y áreas adyacentes.

Otros elementos como Zn, Fe, Cu y Co presentan EF_{Al}^M y $EF_{Li}^M > 1$, lo que indica que tienen otras fuentes, naturales o antropogénicas, además de las del intemperismo de la corteza terrestre. El Zn y Cu han sido ampliamente señalados en la literatura como elementos depositados por actividades antropogénicas (Förstner y Wittmann, 1979; Páez-Osuna, 1996) y, sobre todo, el Zn muestra correlaciones relativamente bajas con el Al y Li ($r=0.53$ y 0.62 , respectivamente). El Fe, que no muestra correlación significativa con el Al (pero sí con Li), es un elemento que no tiene una fuente antropogénica significativa (Schropp *et al.*, 1990), y esta baja correlación puede ser producto de la fuerte asociación con otras fases además de con las arcillas minerales, como pueden ser los óxidos de Fe. No se puede descartar el hecho de que el enriquecimiento relativo en algunas regiones puede ser derivado principalmente de la actividad naviera por procesos de eliminación de óxidos de Fe en embarcaciones pesqueras.

Metales como Cr, Ni y V, además de Al y Li (uno en relación con el otro), muestran una correlación positiva con ambos elementos conservativos y tanto el EF_{Al}^M y EF_{Li}^M presentan valores cercanos a la unidad, lo cual indica que el intemperismo de la corteza terrestre puede ser la principal fuente de su concentración en los sedimentos analizados. La región Asociada al Emisor es la excepción para V con ligeros incrementos en ambos factores de enriquecimiento, calculados para este elemento.

El Mn no tiene correlación con el Al ni con el Li, sin embargo, muestra valores de EF cercanos a 1, salvo en la región Asociada al Emisor (ver Figura 5.23 y 5.24). Esto indica que una proporción significativa de este metal en esta región está asociada con otras fases diferentes a las arcillas minerales (Szefer *et al.* 1995). La separación del Mn del Al es más probable debido a la remobilización diagénica del Mn en los sedimentos (Boström *et al.* 1983).

De acuerdo con Tiller *et al.*, (1989) existen varios niveles de contaminación por metales pesados en sedimentos:

- Sedimentos limpios con valores de $EF \leq 1$
- Sedimentos 'menos contaminados' con valor de EF mayor a la unidad y menor a 10 ya que no hay un daño aparente en la biota del sitio de estudio.
- Sedimentos contaminados cuyos valores de EF arrojan niveles por encima de 10 veces su valor natural ($EF > 10$).

En el Anexo 2 se presentan las Figuras 1 a 10 en las que se pueden observar los sitios 'semicontaminados' (de EF mayor a la unidad y menor a 10) y 'contaminados' ($EF > 10$). En general, se observa que los sitios 'semicontaminados' coinciden con los señalados anteriormente como enriquecidos de acuerdo al criterio de Summers *et al.*, (1996), en tanto que los 'contaminados' se ubican en su mayoría en los puntos resultantes de la aplicación del criterio de Szefer (1996).

La concentración promedio en exceso para Ag, Cd y Pb es $> 70\%$; para Co, Cu, Fe y Zn, entre 10 y 70% ; para V y Mn se observaron concentraciones por debajo de las naturales, hasta 60% , en tanto que para Cr y Ni no se observaron enriquecimientos. Por el contrario, niveles inferiores a los naturales fueron observados en la mayoría de las regiones, lo cual es obvio de acuerdo a los resultados de los factores de enriquecimiento.

5.8 Geoquímica de los metales pesados en la columna sedimentaria.

5.8.1 Comportamiento textural de los sedimentos en el núcleo sedimentario.

En la Tabla 5.28 se presentan las concentraciones de carbono orgánico, parámetros texturales y los metales determinados en las 10 secciones (de cinco centímetros) en que se dividió el núcleo. El sitio de colecta del núcleo está ubicado en la cabeza lagunar y se encuentra señalado en la Figura 3.1.

Tabla 5.28. Características fisicoquímicas del núcleo sedimentario.

Prof (cm)	% Arc	% Are	% Lim	Mz	s _{Mz}	% Corg	Ag	Al	Cd
0-5	25.66	10.41	63.93	7.19	2.01	4.84	1.88	41.30	1.42
5-10	24.66	17.26	58.08	6.85	2.22	7.02	1.42	35.05	1.52
10-15	18.63	28.93	52.44	6.30	2.31	7.38	1.52	27.74	1.48
15-20	14.76	27.91	57.33	6.14	2.25	8.96	1.52	32.19	1.44
20-25	15.56	17.28	67.16	6.51	2.12	6.84	1.42	29.97	1.37
25-30	22.25	2.60	75.14	6.99	1.81	9.33	1.33	33.78	1.33
30-35	19.64	11.93	68.43	7.09	1.85	8.67	1.13	43.84	1.37
35-40	18.44	0.82	80.75	6.94	1.78	9.51	2.10	29.76	1.44
40-45	18.58	24.08	57.34	6.62	2.29	7.05	1.42	35.47	1.40
45-50	20.02	11.00	68.98	6.69	2.03	7.64	1.61	86.83	1.59

Prof (cm)	Co	Cr	Cu	Fe	Li	Mn	Ni	Pb	V	Zn
0-5	12.21	21.18	34.22	30.58	14.58	278.13	19.61	37.95	93.22	143.54
5-10	12.67	25.08	32.90	31.50	13.16	225.33	22.40	34.38	107.41	111.32
10-15	10.82	23.14	26.69	25.48	12.12	188.57	20.20	30.15	74.80	97.63
15-20	11.37	23.33	19.35	27.14	11.26	184.70	14.80	25.50	69.47	80.03
20-25	11.00	25.85	21.90	24.69	13.50	196.31	14.12	24.23	58.16	87.53
25-30	11.19	22.36	19.64	30.07	14.88	149.88	12.60	23.38	54.17	89.81
30-35	12.48	26.24	170.08	33.16	14.19	169.22	73.23	33.11	55.50	215.94
35-40	11.37	22.94	19.07	32.98	13.07	173.09	12.43	27.19	51.51	75.47
40-45	11.19	19.64	17.66	26.37	10.31	186.64	11.08	24.23	41.52	89.16
45-50	11.00	18.28	18.51	30.05	10.74	182.77	12.43	28.46	47.51	77.75

De acuerdo al criterio de Sheppard (1954), se encontró que la característica textural distintiva de los sedimentos en el núcleo es que la mayoría son limos arcillosos y el resto son limos arenosos, variando su tamaño de grano promedio desde 6.14 a 7.19 ϕ (limos medianos a finos de acuerdo con las clases de tamaño de Wentworth, 1922). Los porcentajes de arcillas, arenas y limos se graficaron según el incremento con la profundidad (Figura 5.25). Se observa que las arcillas presentan una distribución más uniforme que las arenas y limos, las cuales variaron de acuerdo con la profundidad, de forma contraria entre sí.

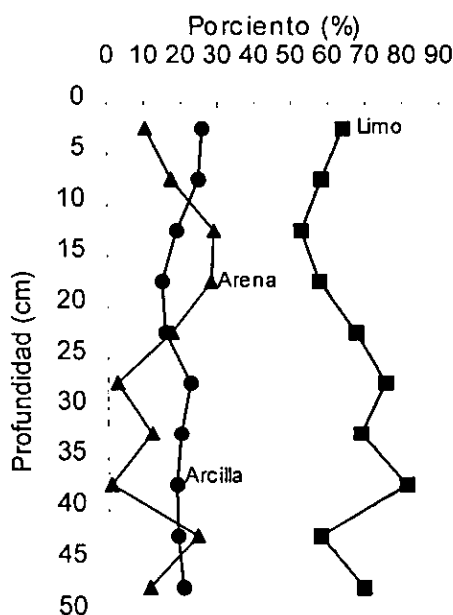


Figura 5.25. Distribución vertical de las proporciones de arenas, limos y arcillas en un núcleo sedimentario recolectado en la región denominada Cabeza Lagunar.

En cuanto a la variación de tamaño promedio de grano, se observaron tres patrones de distribución en diferentes secciones del núcleo (Figura 5,26): la tendencia en las capas inferiores fue la acumulación de sedimentos finos ($r = -0.75$); posteriormente la tendencia favorece a la acumulación de un sedimento más grueso ($r = 0.94$), y a partir de la sección 15-20 cm hacia la superficie se observa como el sedimento tiende a ser más fino ($r = -0.98$).

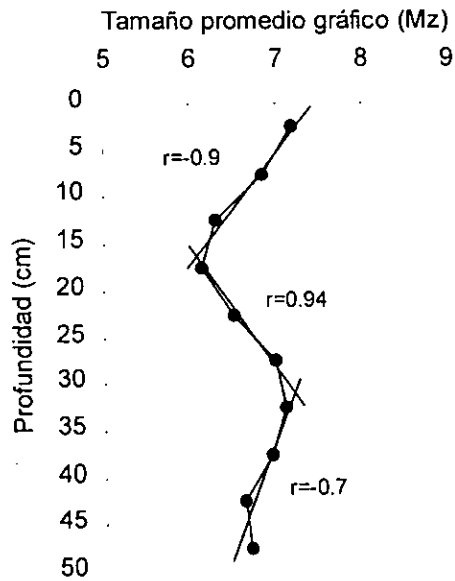


Figura 5.26. Distribución vertical del tamaño promedio de grano.

De acuerdo al valor de la desviación estándar los sedimentos del tamaño promedio de grado ($s_{Mz}=2.07$ en promedio), se clasifican como muy mal clasificados. En la Figura 5.27 se observa un comportamiento no sistemático del coeficiente de clasificación con respecto a la profundidad, sugiriendo la existencia de condiciones hidrodinámicas muy variables en el área de estudio.

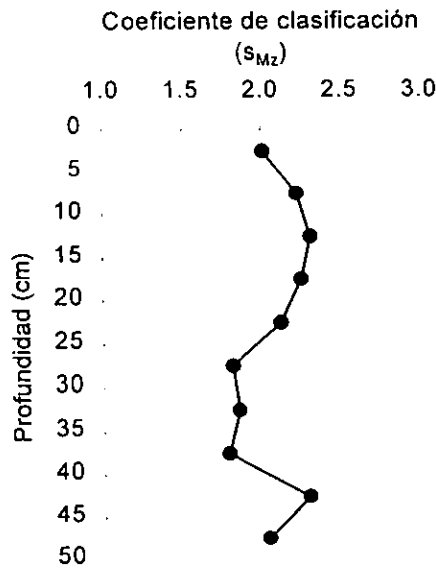


Figura 5.27. Distribución vertical del coeficiente de clasificación (s_{Mz}).

5.8.2 Distribución vertical de la materia orgánica

El modelo de distribución vertical de la materia orgánica se muestra en la Figura 5.28, aunque es muy variable desde las capas inferiores hasta la sección 20-25 cm, es muy notorio que a partir de esta sección y hasta las capas de sedimento depositado recientemente, la cantidad porcentual de materia orgánica ha estado disminuyendo muy a pesar del proceso de degradación (Berner, 1980) y que se ha observado una reducción en el tamaño promedio de grano como se señaló anteriormente.

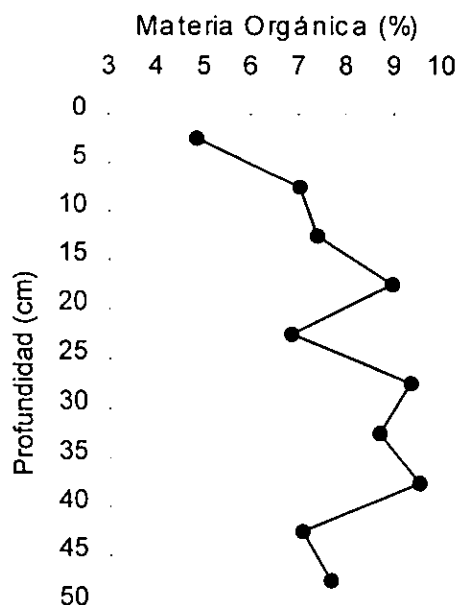


Figura 5.28. Distribución vertical de la materia orgánica.

Esta reducción en el aporte de materia orgánica en años recientes podría estar relacionada con el cierre permanente de canales que comunicaban al sistema directamente con el Río Presidio debido a la construcción de la carretera que une a la Carretera Internacional con el aeropuerto. Otra razón podría ser el descenso de la productividad en los bosques de manglar que rodean al área en que se recolectó el núcleo.

5.8.3 Distribución vertical de metales

En las Figuras 5.29.y 5.30 muestran la distribución vertical de los metales en el núcleo. Se observa que el Cu, Ni y Zn presentan patrones bien definidos y muy parecidos en todo el núcleo y como se puede observar en la Tabla 5.29, con altos coeficientes de correlación ($P < 0.001$, $r > 0.93$) entre sí, pudiéndose inferir que en este grupo de metales la reconcentración se comporta de forma similar en el sedimento. El Mn, Pb y V conforman otro grupo de metales con características de comportamiento similares entre sí, ya que también guardan una importante correlación en su distribución vertical produciendo un coeficiente de correlación $r > 0.72$. En tanto que el Co al relacionarse con el Pb ($r = 0.76$) y con el Zn ($r = 0.72$) mantiene el comportamiento de ambos grupos.

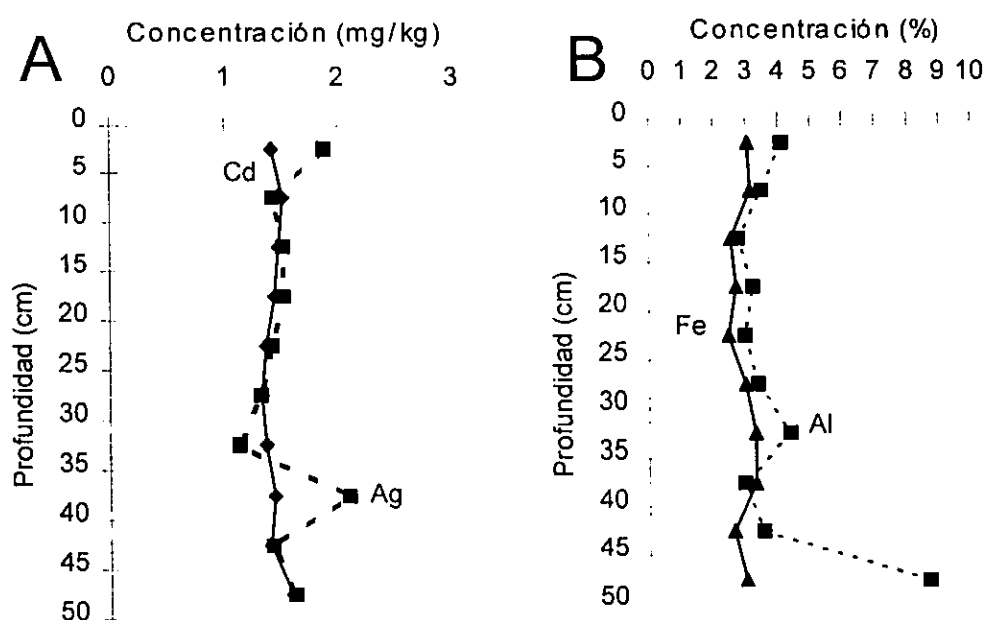


Figura 5.29. Distribución vertical de la Ag y Cd (A); Al y Fe (B).

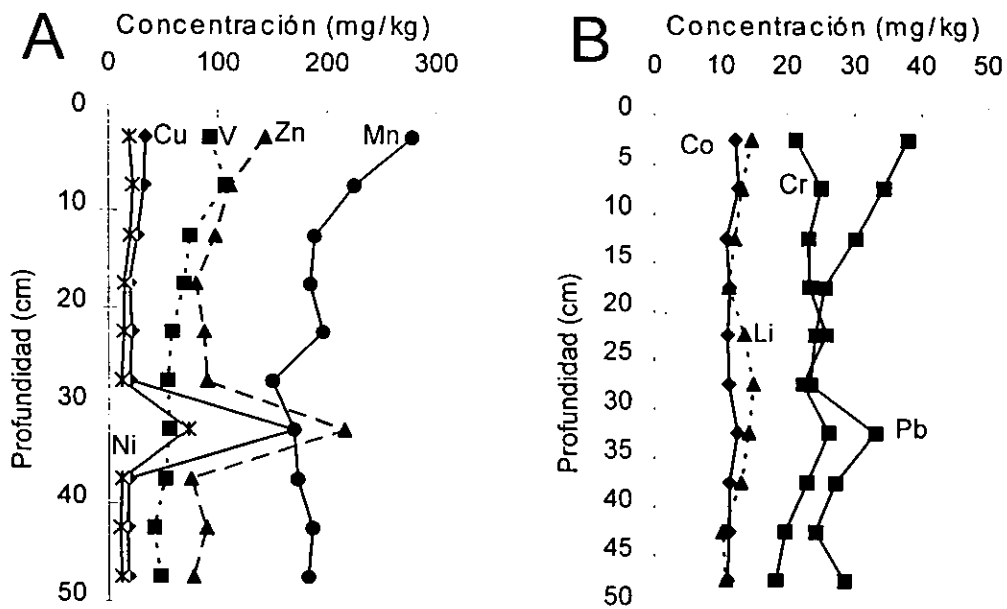


Figura 5.30. Distribución vertical de la Cu, V, Zn y Mn (A); Co, Cr, Li y Pb (B).

Tabla 5.29. Matriz de correlación entre los metales, materia orgánica y parámetros texturales en el núcleo sedimentario ($p < 0.001$).

	Prof	% Arc	% Arg	% Lim	Mz	σ	% C	Ag	Al	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Li	Mn	Ni	Pb	V	Zn	
Prof	1.00																				
% Arc		1.00																			
% Arg			1.00																		
% Lim			-0.93	1.00																	
Mz		0.74	-0.80		1.00																
σ			0.93	-0.93	-0.73	1.00															
% C							1.00														
Ag								1.00													
Al									1.00												
Cd										1.00											
Co											1.00										
Cr												1.00									
Cu													1.00								
Fe			-0.73		0.78	-0.72								1.00							
Li															1.00						
Mn							-0.88									1.00					
Ni																	1.00				
Pb																		1.00			
V		-0.90												0.76					1.00		
Zn															0.72					1.00	

El resto de los metales no se asociaron significativamente con algún otro metal, aunque se puede observar en las Figuras 5.48 y 5.49 como algunos presentan modelos de distribución semejantes sin arrojar coeficientes de correlación significativos.

El Al presenta un comportamiento similar al Fe, solo que en la sección 45-50 cm se presenta un fuerte incremento en la concentración del Al a más del doble de la concentración promedio. El Mn muestra una clara tendencia a disminuir su concentración hasta la sección 25-30 cm, observándose que a partir de la sección 30-35 cm se muestra una ligera elevación. Además presenta una relación inversa con la materia orgánica, lo cual se explica por las condiciones anóxicas que provoca está última propiciando la migración del Mn hacia capas más oxidantes. La distribución del Mn en el núcleo es probablemente el resultado de la re-disolución de los compuestos de Mn originalmente depositados, con una migración hacia arriba en la columna sedimentaria y reprecipitación en la zona oxidada (Wangersky y Joensuu, 1967).

Las concentraciones en las capas superficiales (0-10 cm) de metales como Cu, Cr, Li, Ni, Mn, Pb, V y Zn son mayores a las de las secciones profundas (40-50 cm), lo cual indica que su tasa de acumulación ha sido incrementada actualmente pudiendo intervenir otra fuente adicional a la natural ya existente, y dado a los metales presentados, excepto Li, es muy probable que se deba a actividades antropogénicas.

Se observó que la concentración del Cd, Fe y Co mantuvieron una distribución vertical relativamente constante con respecto a la profundidad. Esto aunado a los valores de Factor Antropogénico (AF, ver sección de Metodología) resultantes cercanos a la unidad ($1.0 > AF < 1.1$), sugiere que la concentración de estos metales se deriva de una fuente natural, la cual no ha sufrido variación alguna en la ubicación donde se recolectó el núcleo.

El Ni, Cu y Zn que presentan prácticamente un mismo modelo de distribución, y en menor proporción el Pb, muestran un enriquecimiento anormal en la sección 30-35 cm. Aunque no se puede precisar con certeza que ocasionó tal enriquecimiento ni en que fecha, es un hecho que ocurrió un evento hace unas

tres o cuatro décadas suponiendo una tasa de sedimentación promedio de 1.0 cm/año, similar a la obtenida en Laguna de Mitla (Páez-Osuna y Osuna-López, 1987). Este evento tuvo que ver con el incremento sustancial en el aporte de materia orgánica que provocó un cambio en las condiciones redox prevalecientes en el sistema, lo cual se evidencia con un fuerte incremento que sufre la relación Cu/Zn (0.79) en esa misma sección, como se muestra en las Figura 5.31 A,B,C. Se ha observado que la relación Cu/Zn se incrementa en los sedimentos cuando el ambiente cambia de condiciones oxidantes a reductoras (Manheim, 1961).

Estas condiciones anóxicas favorecen la concentración anómala de Cu, Ni, Pb y Zn y podría estar relacionada con la formación y precipitación de sulfuros metálicos.

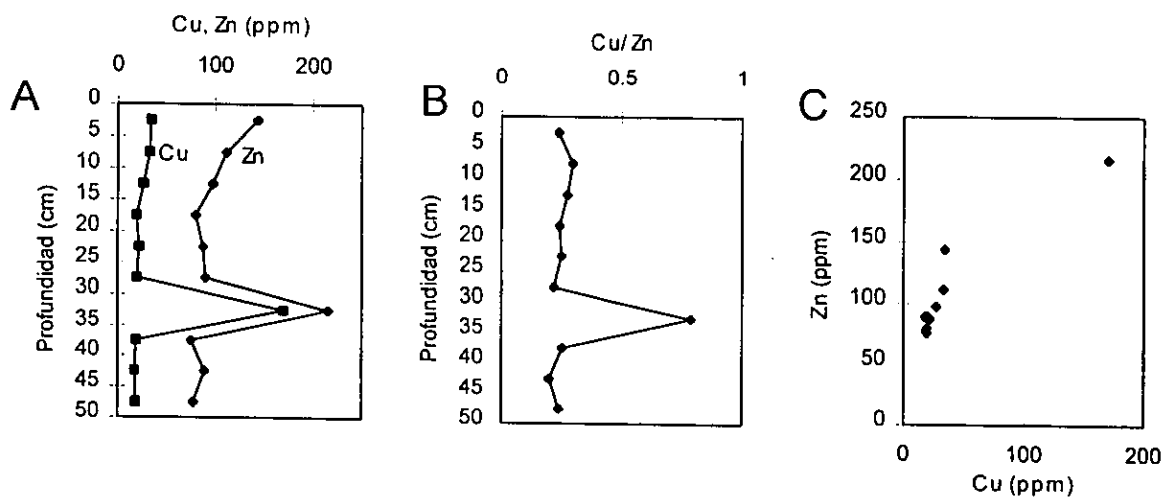


Figura 5.31. Distribución vertical del Cu y Zn (A); variación con la profundidad de la relación Cu/Zn (B) y relación de la concentración del Cu y Zn (C).

5.8.4. Factor Antropogénico (AF)

Para determinar los cambios causados por la civilización en el estero de Urías, se calculó un factor antropogénico AF el cual es el cociente de la media de las concentraciones del elemento en las capas superiores (0-5 y 5-10 cm) y la media de los valores correspondientes en las capas profundas (40-45 y 45-50 cm), cuyos valores representan la concentración básica del metal en el sedimento (Brügmann y Hennings, 1982; Szefer y Skwarzec, 1988). En la siguiente tabla se muestran los resultados de AF para cada metal (Tabla 5.30).

Tabla 5.30. Factor Antropogénico para los distintos metales en núcleo del estero de Urías.

Sección	Ag	Al	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Li	Mn	Ni	Pb	V	Zn
N _{0-5 cm}	1.88	4.13	1.42	12.2	21.2	34.2	3.06	14.58	278.1	19.61	37.95	93.2	143.5
N _{5-10 cm}	1.42	3.50	1.52	12.7	25.1	32.9	3.15	13.16	225.3	22.40	34.38	107.4	111.3
N _{40-45 cm}	1.42	3.55	1.40	11.2	19.6	17.7	2.64	10.31	186.6	11.08	24.23	41.5	89.2
N _{45-50 cm}	1.61	-	1.59	11.0	18.3	18.5	3.00	10.74	182.8	12.43	28.46	47.5	77.8
AF _{1,2}	1.09	1.08	0.98	1.12	1.22	1.86	1.10	1.32	1.36	1.79	1.37	2.25	1.53

Los valores de AF para Ag, Al, Cd, Co y Fe están cercanos a la unidad indicando poca variación en las concentraciones de las capas profundas con las superficiales. Se observaron valores ligeramente por encima a la unidad para Cr, Li, Mn y Pb, en tanto que hay un enriquecimiento moderado de algunos metales en sedimentos superficiales, valores de $AF > 1$ para Cu, Ni, V y Zn, aunque ningún metal exhibió muy altos valores de AF, siendo el V el que presenta el máximo valor ($AF=2.25$). Estos análisis químicos del núcleo de sedimento del Estero de Urías indican que la mayoría de los metales provienen principalmente de las mismas fuentes naturales en esa región, ya sea como partículas de suelo acarreados al cuerpo de agua por drenaje terrestre y por depositación atmosférica; y solo hay un aparente enriquecimiento antropogénico únicamente con Cu y V, para esta región del cuerpo lagunar.

5.9. Fraccionamiento geoquímico de los metales pesados.

5.9.1. Comparación del contenido total de metal y la suma obtenida a partir de las cinco fracciones geoquímicas.

Se obtuvieron las diferencias entre la suma de las concentraciones individuales de cada fracción y la concentración total para cada uno de los metales en estudio en cada estación. De tales diferencias se calculó el promedio (Δ_{prom}) y su desviación estándar ($\sigma_{\Delta_{prom}}$). Se efectuó una prueba de hipótesis simple aplicando la siguiente ecuación $t = (\Delta_{prom} - \mu_0) / \sigma_{\Delta_{prom}}$. Se asume la hipótesis nula de que ambos valores deben ser iguales, por tanto $\mu_0 = 0$, mientras que en la hipótesis alternativa $\mu_0 \neq 0$. La Tabla 5.31 muestra los resultados.

Tabla 5.31. Resultados de las variables calculadas, incluyendo el coeficiente de correlación entre ambos juegos de datos (Σ Fases y M_T).

METAL	Dif _{prom} = Σ Fases - Total	desv dif	t ¹ calculada	Correlación ² (r)
Ag	0.07	0.31	0.24	0.71
Al	0.40	1.45	0.27	0.60
Cd	0.05	0.15	0.31	0.90
Co	-0.15	0.76	-0.19	0.96
Cr	-2.35	6.02	-0.39	0.66
Cu	-1.54	1.98	-0.78	1.00
Fe	-1.09	1.40	-0.78	0.64
Li	-1.16	1.63	-0.71	0.97
Mn	-61.12	148.56	-0.41	0.19
Ni	-0.62	1.50	-0.41	0.97
Pb	-3.43	6.93	-0.49	0.95
V	-3.41	8.31	-0.41	0.88
Zn	-5.11	14.41	-0.35	0.98

GL = n-1 = 34

¹t valor crítico de tablas (0.995) = 2.72 ²r (estadísticamente significativo) = ± 0.43

Para todos los metales el valor calculado de t es menor al obtenido en la tabla de distribución ($t=0.995$; $GL = 34$), lo cual indica que los valores obtenidos tanto por sumatoria de fases como por extracción total no son estadísticamente diferentes. A excepción el Mn, para todos los demás metales se obtuvo una alta correlación ($r \geq 0.60$), lo cual confirma la anterior aseveración.

5.9.2 Distribución de la concentración de los metales en las fracciones geoquímicas.

La distribución de la concentración de los metales Ag, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Li, Mn, Ni, Pb, V y Zn en las diferentes fracciones geoquímicas se presenta en la Tabla 1 del Anexo 4. El rango, media y desviación estándar de tales concentraciones por regiones se muestra en la Tabla 2 en el mismo Anexo 4.

Fase 1. Fracción adsorbida e intercambiable.

De las 35 muestras analizadas, para la fracción 1 se logró extraer en el 100% de las muestras al Mn, Ni y Zn; los siguientes metales lograron ser extraídos en parte de las muestras: Cd en 86%, Li en 51%, Co en 20%, y Pb y Cu en alrededor del 15% del total de muestras. Ag, Cr y V no fueron detectados en la fracción adsorbida del sedimento, mientras que Al y Fe se encuentran en concentraciones muy bajas ($<0.01\%$) por lo que no fueron consideradas.

Las concentraciones de los metales que se lograron extraer de las muestras de sedimento analizadas representan, en general, bajos porcentajes de la concentración total para la mayoría de los metales ($<10\%$). El Cd es la excepción con niveles promedio de 83% y máximos de hasta 100% de la concentración total de metal adsorbido e intercambiable, tales concentraciones fueron encontradas asociadas con los sedimentos finos ubicados principalmente dentro del Estero del Infiernillo, Zona Industrial y parte de la Cabeza Lagunar.

El Co fue extraído en un 13% en promedio (intervalo de 6 a 22% de la concentración total); para el Mn, Ni, Pb y Zn entre 5 y 6%, Cu 3% y Li solo 1% resultó ser extraído con la solución de $MgCl_2$ al 1N. Los estudios de Presley et al. (1972) y Rosental *et al.*, (1985) también muestran una proporción de Cu pequeña en esta fracción.

Diferentes materiales que son componentes comunes de los sedimentos y que tienen grandes áreas superficiales, tales como arcillas minerales, hidróxidos de hierro, óxidos de manganeso y materia orgánica, son capaces de llevar a cabo el mecanismo para la captura por adsorción de elementos 'trazas' sobre la superficie (Jenne 1976; Horowitz, 1991). La adsorción puede ocurrir con o sin intercambio catiónico, y no debe ser confundida con la absorción, que involucra la penetración de una sustancia dentro del cuerpo o superficie inerte de otro material. En la Tabla 5.32 se presentan las correlaciones entre los metales extraídos en la Fase 1 con algunos componentes del sedimento que pudieran funcionar como superficies de adsorción.

Una relación inversa con los carbonatos se presenta con las concentraciones de la Fase 1 del Cd, Co y Pb ($r=-0.52$, -0.69 y -0.66 , respectivamente). El único metal que muestra una fuerte asociación con los carbonatos es el Cu ($r=0.74$), lo cual implica que el Cu podría estar adsorbido en la fase carbonatada.

De los metales detectados, se observa que el Co es el único elemento cuya concentración presenta una fuerte correlación directa con el contenido de carbono orgánico ($r=0.68$), en tanto que para el Pb y Zn, la materia orgánica presenta un aparente efecto de dilución en sus concentraciones extraídas en la Fase 1 ($r=-0.52$ y $r=-0.45$, respectivamente). Sin embargo, se observa que estas mismas concentraciones de la Fase 1 varían directamente con Al, Cu, Fe, Li, Mn, Ni y/o V extraídos de la fracción oxidable compuesta por materia orgánica y

sulfuros, lo cual implica que son los sulfuros los que juegan un papel relevante de la adsorción de Pb y Zn.

Tabla 5.32. Correlación entre los componentes del sedimento y los metales extraídos en la Fase 1 ($P < 0.001$).

	% Húm	%CaCO ₃	% C org	% Are	% Lim	% Arc	Fe-F3	Mn-F3	Cd-F1	Co-F1	Cu-F1	Li-F1	Mn-F1	Ni-F1	Pb-F1	Zn-F1
% Húm	1.00															
%CaCO ₃		1.00														
% C org	0.91		1.00													
% Arenas	-0.92		-0.84	1.00												
% Limos	0.79		0.64	-0.92	1.00											
% Arcillas	0.93		0.89	-0.96	0.76	1.00										
Fe-F3			-0.43				1.00									
Mn-F3		0.52					0.58	1.00								
Cd-F1		-0.52							1.00							
Co-F1	0.65	-0.69	0.68	-0.58	0.43	0.67	-0.79	-0.44		1.00						
Cu-F1		0.74									1.00					
Li-F1												1.00				
Mn-F1	0.44			-0.48	0.47	0.44			0.63				1.00			
Ni-F1									0.46	-0.64				1.00		
Pb-F1	-0.65	-0.66	-0.52			-0.44	-0.59	-0.53	0.85		1.00	-1.00	0.67	0.73	1.00	
Zn-F1	-0.44		-0.45						0.66	-1.00				0.76	0.96	1.00

El Co y Mn se encuentran relacionados inversamente con el contenido de arenas ($r = -0.58$ y $r = -0.48$, respectivamente); sin embargo, estos mismos metales en la fracción adsorbida e intercambiable están asociados con los limos ($r = 0.43$ y 0.47 , respectivamente) y arcillas (0.47 y 0.44 , respectivamente), esto se debe a la gran área superficial y a la capacidad de intercambio catiónico de moderada a alta de los minerales arcillosos (Förstner y Wittmann, 1981; Horowitz y Elrick, 1987). La concentración del Pb extraído en esta Fase 1 tiene una relación inversa ($r = -0.44$) con las arcillas.

Las concentraciones de Pb varían inversamente no solo con el contenido de carbonatos, materia orgánica y arcillas, sino también con el contenido de Fe y Mn en la Fase 3, representante de los óxidos, los cuales provocan un efecto de

dilución sobre la concentración de este metal (-0.59 y -0.53). El Co presenta una relación inversa con los óxidos de Fe y Mn ($r=-0.79$ y -0.44 , respectivamente).

En cuanto a la relación existente entre los metales extraídos de esta Fase 1, se observa como las concentraciones del Cd, Mn, Ni, Pb y Zn presentan una estrecha relación unos con otros (r desde 0.46 hasta 0.96), las cuales difieren de la concentración del Co que varía inversamente con la del Ni y Zn ($r=-0.64$ y -1.0), y de Li con una correlación de -1.0 con Pb. El Cu y Pb extraídos en esta fase presentan una muy marcada correlación positiva ($r=1.0$).

Lo anterior permite sugerir que la concentración del Co en esta fracción adsorbida e intercambiable está controlada por las arcillas y la materia orgánica; el Cu está adsorbido principalmente en los carbonatos; el Mn en esta fracción está regulado por la cantidad de finos presentes en el sedimento (limos y arcillas); la concentración del Pb y Zn en Fase 1 está adsorbida principalmente en los sulfuros y por la afinidad que presenta el Ni con estos dos elementos se puede establecer que también este último está adsorbido en los sulfuros.

La concentración del Cd, Pb y Ni de la fracción adsorbida o intercambiable está relacionado directamente con las concentraciones del Al, Cu, Fe, Li, Ni, y V y, en menor proporción, con las de Co, Cr, Pb, Mn y Zn extraídos en la Fase 4. Además, el Cu, Mn y Zn también se relaciona con dos o tres de los metales extraídos de la fracción oxidable mencionados anteriormente. Solo el Co extraído en esta Fase 1 se relaciona inversamente con metales extraídos de la Fase 4 (Al, Cr, Li, V y Zn). Esta relación existente entre las concentraciones de seis metales extraídos en Fase 1 con los metales extraídos de la Fase 4 indica la importancia que presentan los compuestos orgánicos y sulfuros en la captura iónica en los sedimentos.

El Cd de la Fase 1 presenta buena correlación con la concentración extraída en la Fase 5, lo mismo que con Cu, Li y Ni. La concentración del Co en Fase 1 varía inversamente con las concentraciones del Cr, V y Zn, mientras que el Pb se comporta similarmente con Al, Fe y V. El Ni en la Fase 1 está en correlación significativa solo con Ni en Fase 5, al igual que el Mn quien además se correlaciona con el Li. El Li y el Cu variaron con la concentración del Cd Fase 5, solo que el Cu lo hace de manera inversa.

La concentración adsorbida e intercambiable del Cd se relacionó directa y significativamente con el Al, Cd, Cu, Li, Ni y Zn de la concentración total. El Co, sin embargo, mantuvo su relación inversa con los niveles totales del Cd, Co, Cr, Li, Mn, V y Zn. El Cu estuvo variando su concentración en función directa de la Ag, Cd, Pb y Zn total. El Li estuvo en correlación directa con el Ni, e inversa con Cd y Co. La concentración del Mn estuvo en correlación de la Ag, Li y Ni. El Ni Fase 1 esta en función directa con Cd, Cu, Ni y Zn total. El Pb varió inversamente con Ag, Co, Fe y V, y directamente solo con Ni.

Fase 2. Fracción asociada a carbonatos

En la segunda extracción se detectó Li, Mn, Ni, Pb y Zn en las 35 muestras analizadas para fraccionamiento geoquímico, Cu, Fe y Al en 33, 30 y 28 muestras respectivamente, Co en 28 y Cd en solamente 7 muestras, en tanto que la Ag, Cr y V no fue posible detectarlos por encontrarse en niveles por debajo de la capacidad de detección del equipo (Límites de detección 0.1, 0.1 y 2.2 mg/kg, respectivamente).

En general, se extrajeron bajos porcentajes de metales asociados a la fracción carbonatada en relación con el contenido total de los metales. Los niveles del Al, Fe y Li, aunque detectables, son bajos (<3% con relación al contenido total). El Cu se extrajo en porcentajes del 2 al 12% con relación al Cu total. El Cd, Pb,

Zn, Mn, Co y Ni son los elementos cuyas concentraciones extraídas después del tratamiento con la solución amortiguadora de acetato acidificada representan una apreciable proporción del metal total: de 22 a 41% para Cd, 7 al 39% para Pb, 1 hasta 30% para Zn, 2 a 27% para Mn, 6 a 23% para Co y del 2 al 21% para el Ni.

..

De acuerdo a Pingitore (1978), el ion Mn^{+2} puede sustituir al ion Ca^{+2} del carbonato de calcio (calcita) dando $MnCO_3$. Estudios de elementos asociados con la fracción carbonatada muestran que hay un incremento promedio en el contenido de Mn en sedimentos con un alto porcentaje de la fracción carbonatada (Deurer *et al.*, 1978).

Los niveles de Cd asociadas con los carbonatos y fases reducibles participan también de manera importante en la concentración total. En estudios similares con sedimentos costeros, Gupta y Chen (1975), Rapin *et al.*, (1983), Rosental *et al.*, (1985) encontraron que más del 50% del Cd esta asociado a esta fracción.

Estos resultados están en concordancia con los obtenidos por Förstner y Wittmann (1981), que indican que el Cd, Ni, Pb y Zn tienen una especial afinidad con los carbonatos y pueden coprecipitar con minerales carbonatos a pH altos. Para estos metales, la coprecipitación con carbonatos es un importante mecanismo de remoción, especialmente cuando los oxihidróxidos de hierro y agregados orgánicos son menos abundantes en los sedimentos (Förstner y Wittmann, 1981).

Se observa en la Tabla 5.1 que la estación 45, que presentó el máximo de carbonatos tiene aportes importantes de Cd y Pb asociados a la fase carbonatada; sin embargo, esta fase no es un factor significativo en la contribución al contenido total de la mayoría de metales de los sedimentos. El carbonato de Pb es emitido a partir de la combustión de la gasolina y, ya que la

bahía esta rodeada de carreteras, ésta podría ser la fuente más cercana de Pb. Sin embargo, las fuentes industriales pueden ser significativas en esta áreas.

Los resultados de este trabajo son similares a los obtenidos por Filipek y Owen (1979) que encontraron concentraciones ligeramente altas de Zn en la fracción carbonatada. Ellos sugieren que el Zn, proviene de algunas fuentes de polución e ingresa al sedimento como un ion adsorbido o como una especie de carbonato.

Los resultados muestran que en sedimentos con altos contenidos de carbonatos, la fase carbonatada no es un factor significativo en la contribución al contenido total de metales de los sedimentos.

Al efectuar una correlación entre las concentraciones extraídas de los diferentes metales y en relación con el contenido de carbonatos (ver Tabla 5.33). Se observa que solamente la concentración del Mn en la Fase 2 se relaciona significativamente con los carbonatos ($r=0.50$), el resto de los metales muestra una misma tendencia, pero no es significativa.

Tabla 5.33. Correlación entre las concentraciones de los metales extraídos en la Fase 2 y con el contenido de carbonatos del sedimento ($P<0.001$).

	%CaCO ₃	Al-F2	Cd-F2	Co-F2	Cu-F2	Fe-F2	Li-F2	Mn-F2	Ni-F2	Pb-F2	Zn-F2
%CaCO ₃	1.00										
Al-F2		1.00									
Cd-F2			1.00								
Co-F2				1.00							
Cu-F2					1.00						
Fe-F2				-0.55							
Li-F2			0.62		0.70		1.00				
Mn-F2	0.50		-0.61			0.57		1.00			
Ni-F2				0.62	0.48		0.63		1.00		
Pb-F2				0.50	0.66		0.64		0.64	1.00	
Zn-F2					0.93		0.58			0.48	1.00

En cuanto a la relación entre metales extraídos en esta fracción, se nota que en su mayoría tienden a relacionarse directa y significativamente unos con otros (coeficiente de correlación r desde 0.48 a 0.93), excepto la concentración del Mn que presenta una relación inversa con la cantidad de Cd en esta fracción ($r=-0.61$). El comportamiento anterior es similar al del contenido total de los metales en que se observa como el Mn presenta un comportamiento químico distinto al del resto de los metales. Se asume que el Mn es movilizadado desde los sedimentos de grano fino con altos contenidos de materia orgánica y con condiciones frecuentemente anóxicas y es depositado en ambientes oxidantes enlazados a los carbonatos y otros componentes del sedimento. El contenido de Fe enlazado a carbonatos muestra un comportamiento similar al Mn por relacionarse inversamente con la concentración del Co en esta misma fracción ($r=-0.55$).

Fase 3. Asociada a óxidos de Fe y Mn

Los metales pesados enlazados a las fases reducibles asociadas a óxidos de Fe y Mn por coprecipitación y por sorción (adsorción y absorción) preexisten dentro de agregados. Estos procesos son muy sensibles a los cambios en el potencial redox, y a la menor variación entre estación y estación, los cuales pueden afectar grandemente las cantidades relativas dentro de esta fracción. Esta fase es una de las más importante de las fracciones lábiles (Fase 1 a Fase 4).

El Al en esta fase se extrajo en la totalidad de las muestras con un promedio de 3% con máximos de 7% en relación al total. El Cd se extrajo solo en 8 de las 35 muestras con un promedio del 27% y máximos de hasta 37% (estación 45). El Co en esta fase se extrajo en la totalidad de las muestras con un promedio de 15% y máximos de hasta 44% (estación 45). El Cu fue removido de esta fracción en el 49% de las muestras con promedio de 4% y máximos de 8%. El Cr se obtuvo en el 57% de las muestras en un rango entre 6 a 25%. El Fe, Li, Mn y Ni se logró

extraer en el total de las muestras en niveles promedio de 10 a 12% con máximos de 20%, excepto para Ni, con un máximo de hasta 40%. El Pb en esta fracción fue detectado en el 57% de las muestras con un promedio del 18% y máximos de hasta 27% atrapados posiblemente por óxidos de Mn, los cuales tienen una alta afinidad por el Pb. El V se extrajo en el 80% de las muestras en niveles promedio del 19% del total presente y máximos de hasta 37%. El Zn se extrajo en la totalidad de las muestras con promedios de 16% y máximo de 28%.

Singh y Subramanain (1984) explican que los coloides de los óxidos de Fe-Mn actúan como eficientes colectores de muchos metales, por lo que las concentraciones relativamente altas de algunos elementos puede ser atribuidos a la floculación de coloides de Fe y Mn transportados al sistema vía escurrimientos de agua dulce.

Tabla 5.34. Correlación entre las concentraciones de metales extraídos en Fase 3 y con la concentración total de Fe y Mn ($P < 0.001$).

	Fe-MT	Mn-MT	Al-F3	Cd-F3	Co-F3	Cu-F3	Cr-F3	Fe-F3	Li-F3	Mn-F3	Ni-F3	Pb-F3	V-F3	Zn-F3
Fe-MT	1.00													
Mn-MT		1.00												
Al-F3			1.00											
Cd-F3				1.00										
Co-F3				0.98	1.00									
Cu-F3			-0.49	0.67		1.00								
Cr-F3						0.63	1.00							
Fe-F3		0.63	0.47	-0.59				1.00						
Li-F3									1.00					
Mn-F3		0.54		0.49	0.66			0.58		1.00				
Ni-F3				0.98	0.76	0.43	0.63				1.00			
Pb-F3						0.46			0.56			1.00		
V-F3				0.94							0.52		1.00	
Zn-F3						0.84	0.69				0.43	0.49		1.00

De acuerdo con lo observado en la tabla 5.34 la concentración del Al en Fase 3 muestra una relación inversa con el Cu ($r = -0.49$) y directa con la concentración de Fe en Fase 3 ($r = 0.47$). La concentración del Cd en esta fracción está

fuertermente correlacionada con Co, Ni y V ($r \geq 0.94$), además de con el Cu y Mn ($r = 0.67$ y 0.49 , respectivamente) en Fase 3; sin embargo, con el Fe extraído en esta fase muestra una relación inversa ($r = -0.59$). El Co también se relaciona positivamente con el Mn y Ni ($r = 0.66$ y 0.77 , respectivamente).

El Ni, Cu y Cr tienen una similitud uno con el otro en la extracción con hidroxilamina. Esto concuerda con los resultados de Presley *et al.*, (1972) y Rosental *et al.*, (1985).

Fase 4: Asociado a la materia orgánica y/o sulfuros.

La Ag no fue detectada en esta fracción. El Al extraído en las muestras fue en promedio del 4% con máximos de 14% en la totalidad de las muestras. El Cd en esta etapa solamente se encontró en 2 muestras en un 24% (estación 6 y 13). El Co fue recuperado en el total de las muestras, con un nivel promedio del 14% y máximo de 31%.

El Cu se recuperó en el 89% de las muestras en promedio del 30% y máximo de 56%. Otros autores han encontrado concentraciones elevadas de Cu en esta fracción de los sedimentos y han sugerido que la forma principal del Cu es como complejos Cu-orgánicos (Shimp *et al.*, 1971; Presley *et al.*, 1972; Nissenbaum, 1972; Forstner y Hunt, 1975; Gupta y Chen; 1975; Tessier *et al.*, 1979; Helsinger y Friedman, 1982; Rapin *et al.*, 1983; Rosental *et al.*, 1985).

El Cr en esta fase se extrajo en 24 muestras con 19% en promedio y máximo de 29%. El Cr es extraído de los sedimentos con peróxido de hidrógeno, a través de la descomposición de la materia orgánica y conversión del Cr(III) a Cr(VI) (Helsinger y Friedman, 1982). Filipek y Owen (1979) indican que las grandes proporciones del Cr se presentan en ésta fracción. Esto es probable en el estado de oxidación del Cr (III), el cual es fácilmente unido con las formas orgánicas

dentro de las partículas del sedimento. Estos complejos son relativamente inertes, y formas termodinámicamente metaestables que pueden existir por largos períodos de tiempo (Rosental *et al.*, 1985).

El Fe se extrajo en el 100% de las muestras y, la cantidad del metal que fue incorporada dentro de la fracción 4 fue muy variable, oscilando desde 1% en algunas muestras hasta un 33% (7% en promedio). Este bajo porcentaje del Fe en esta fracción probablemente resulta de la competencia entre los complejos Fe-orgánicos y las formas de hidróxidos de Fe. Esta situación es complicada debido a que los óxidos de Fe pueden unirse con compuestos orgánicos, incluyendo húmicos, sustancias en sedimentos y mucho de este material puede ser removido en la fracción 4.

El promedio del Li y Mn extraídos en esta fase es de 6% con máximos de 11 y 17%, respectivamente, en todas las muestras. El Ni se encontró en todas las muestras dentro de un rango de 5 a 23% con promedio del 13%.

El Pb extraído también en el total de las muestras, osciló entre un 2 a 29% del total del metal presente en el sedimento. El contenido promedio en esta fase es del 7% del total del Pb.

El V solo fue encontrado para esta fracción en 15 muestras con un promedio de 12% y máximo de 32%. El Zn se detectó en el 100% de las muestras con una variación del 2 al 25%.

Todos los metales presentan en general una relación estrecha entre sí, como lo evidencian los coeficientes de correlación mostrados en la Tabla 5.35. Son el Mn, Pb, V y Zn, los que no se relacionan entre sí (excepto Zn y Pb con $r = 0.44$) pero sí con la mayoría del resto de los elementos. Las mejores correlaciones son presentadas por el Li y Ni con el Al, y Ni con Fe ($r \geq 0.80$).

Tabla 5.35. Correlación entre la concentración de metales extraídos de la fase 4 con respecto a la cantidad de carbono orgánico ($P < 0.001$).

	%C org	Al-F4	Co-F4	Cu-F4	Fe-F4	Li-F4	Mn-F4	Ni-F4	Pb-F4	V-F4	Zn-F4
%C org	1.00										
Al-F4	0.44	1.00									
Co-F4		0.48	1.00								
Cu-F4		0.71		1.00							
Fe-F4		0.55	0.60	0.51	1.00						
Li-F4		0.80	0.54	0.64	0.50	1.00					
Mn-F4		0.45			0.70	0.43	1.00				
Ni-F4		0.80	0.68	0.69	0.85	0.79	0.58	1.00			
Pb-F4	0.50	0.71		0.73		0.47		0.52	1.00		
V-F4		0.67		0.43	0.59	0.59		0.78		1.00	
Zn-F4		0.53		0.72		0.79		0.54	0.44		1.00

Fase 5: asociada a la fracción residual

En esta fracción se extrajeron todos los metales en todas las muestras, excepto Cd que solo se encontró en 6 muestras. Las concentraciones de metales en la fracción residual o inerte son más altas que las observadas en cualquiera de las extracciones precedentes, representando más del 50% de la concentración del metal en total.

La totalidad de la Ag se encontró en la fracción residual o inerte, lo cual indica que nada de la Ag presente en los sedimentos estudiados está disponible para la biota, aunque se encuentran niveles considerados como enriquecidos con respecto a los naturales, tal como se observa en la Figura 1 en el Anexo 2. El Al se encontró en todas las muestras con promedio del 92% del total (rango de 82 a 97%). El Cd se encontró solo en 6 muestras y tuvo un promedio del 76% y máximo de hasta 100%. El Co se recuperó con agua regia del sedimento en un 61% en promedio y máximo de 83%, mientras que el Cu, en un promedio del 65% con máximo de 93%.

El Cr se extrajo en esta fase en un 46 a 100% con un valor promedio del 79%. Las más altas concentraciones del Cr estuvieron asociadas con sedimentos finos. La mayor parte del Cr está definitivamente incorporado dentro de las arcillas minerales, principalmente de la illita. Este mineral está, desde el punto de vista genérico, asociado con condiciones de bajo Eh y pH, lo cual favorece a la incorporación del ion Cr^{+3} dentro de la estructura de la illita.

El Fe se removió de esta fracción en niveles del 54 a 95% con un promedio del 84%. Esta es una medida de los hidróxidos u óxidos bien cristalizados (Rapin y Förstner, 1983). El Li se recuperó de esta fracción en un rango que osciló entre 70 y 92%. El Mn se extrajo entre un 41 a 84% y un promedio de 68%. El Ni se removió de la fase residual en un 60% en promedio (rango de 33 a 78%). En general el Ni se comportó con valores comparables con los niveles naturales de Martin y Meybeck (1979).

El Pb se logró extraer en 62% en promedio y su proporción osciló entre un 38 y un 87%. El relativamente bajo contenido residual en algunas estaciones confirma el origen antropogénico del metal.

El V fue extraído en un 79% en promedio y una oscilación del 49 al 100%. El carácter 'detritico' es pronunciado en el caso del V, su distribución en los sedimentos superficiales es caracterizado y controlado por los valores básicos naturales en las rocas.

La mayoría de los metales extraídos en la Fase 5 se correlacionaron inversamente con el tamaño de grano, como se indica en la Tabla 5.36. Se observa como la concentración de los metales varía directamente con el porcentaje de limos y arcillas, e inversamente con el contenido de arenas. Esto revela claramente que el ataque realizado sobre esta fracción residual,

efectivamente comprende a los silicoaluminatos, los cuales a su vez constituyen la porción principal de las fracciones lodosa y arcillosa.

Los metales que no variaron en función de las propiedades texturales del sedimento son el Cd, Cr, Mn y V de la fase 5.

Tabla 5.36. Correlación entre las concentraciones de metales extraídos de la fracción residual (Fase 5) y las propiedades texturales del sedimento ($r > 0.43$ significativa, $P < 0.001$).

	%Are	%Limos	%Arc	Mz	Ag-F5	Al-F5	Cd-F5	Co-F5	Cu-F5	Cr-F5	Fe-F5	Li-F5	Mn-F5	Ni-F5	Pb-F5	V-F5	Zn-F5
%Arenas	1.00																
%Limos	-0.92	1.00															
%Arcillas	-0.96	0.76	1.00														
Mz	-0.98	0.88	0.94	1.00													
Ag-F5	-0.51	0.69		0.47	1.00												
Al-F5	-0.54	0.56	0.47	0.56	0.47	1.00											
Cd-F5							1.00										
Co-F5	-0.66	0.67	0.58	0.66	0.71	0.72		1.00									
Cu-F5	-0.77	0.74	0.72	0.74	0.68	0.71		0.85	1.00								
Cr-F5							-0.50	0.48		1.00							
Fe-F5	-0.53	0.46	0.52	0.54	0.43	0.56		0.84	0.65	0.51	1.00						
Li-F5	-0.80	0.77	0.74	0.79	0.70	0.64		0.88	0.93		0.69	1.00					
Mn-F5													1.00				
Ni-F5	-0.66	0.59	0.64	0.63	0.55	0.69	-0.48	0.82	0.92		0.67	0.86		1.00			
Pb-F5	-0.81	0.73	0.78	0.79	0.52			0.61	0.68		0.47	0.64		0.56	1.00		
V-F5							-0.44	0.60		0.55	0.66		0.47			1.00	
Zn-F5	-0.71	0.70	0.65	0.69	0.72	0.59		0.90	0.86	0.44	0.74	0.93		0.76	0.62		1.00

5.10 Biodisponibilidad.

Se enfatiza que la distribución de la cantidad de un metal dado en las diferentes fracciones obtenidas a partir de los procedimientos de extracción secuencial no necesariamente refleja la asociación real del metal con las distintas fases en el sedimento, sin embargo, puede ser considerado como fase operacionalmente definida por los métodos de extracción. Esto es útil para estimar los riesgos potenciales que los metales presentes en el sedimento pueden significar a la biota, ya que algunas fracciones a las que puede estar enlazado el metal están disponibles para los organismos. Se consideran fases biodisponibles la 'adsorbida e intercambiable' (Fase 1), la enlazada a los carbonatos (Fase 2) y la enlazada a la materia orgánica (Fase 4).

A continuación se describe el comportamiento de la biodisponibilidad para cada metal en las diferentes regiones del área de estudio.

Plata

Como ya se señaló, la plata se encuentra en diferentes regiones del área de estudio, en niveles considerados como enriquecidos e incluso contaminados, sin embargo, de la totalidad del elemento se extrajo asociado a la fracción litogénica, por lo que, basándose en estos resultados, no representa ningún riesgo ecológico. Lo anterior puede ser observado en la Figura 5.32.

Aluminio

La distribución del Al en las diferentes fracciones geoquímicas puede ser observada en la Figura 5.33. Menos del 10% fue extraído de las fracciones no litogénicas del sedimento siendo en la fracción residual donde se encuentra más del 90% del Al total.

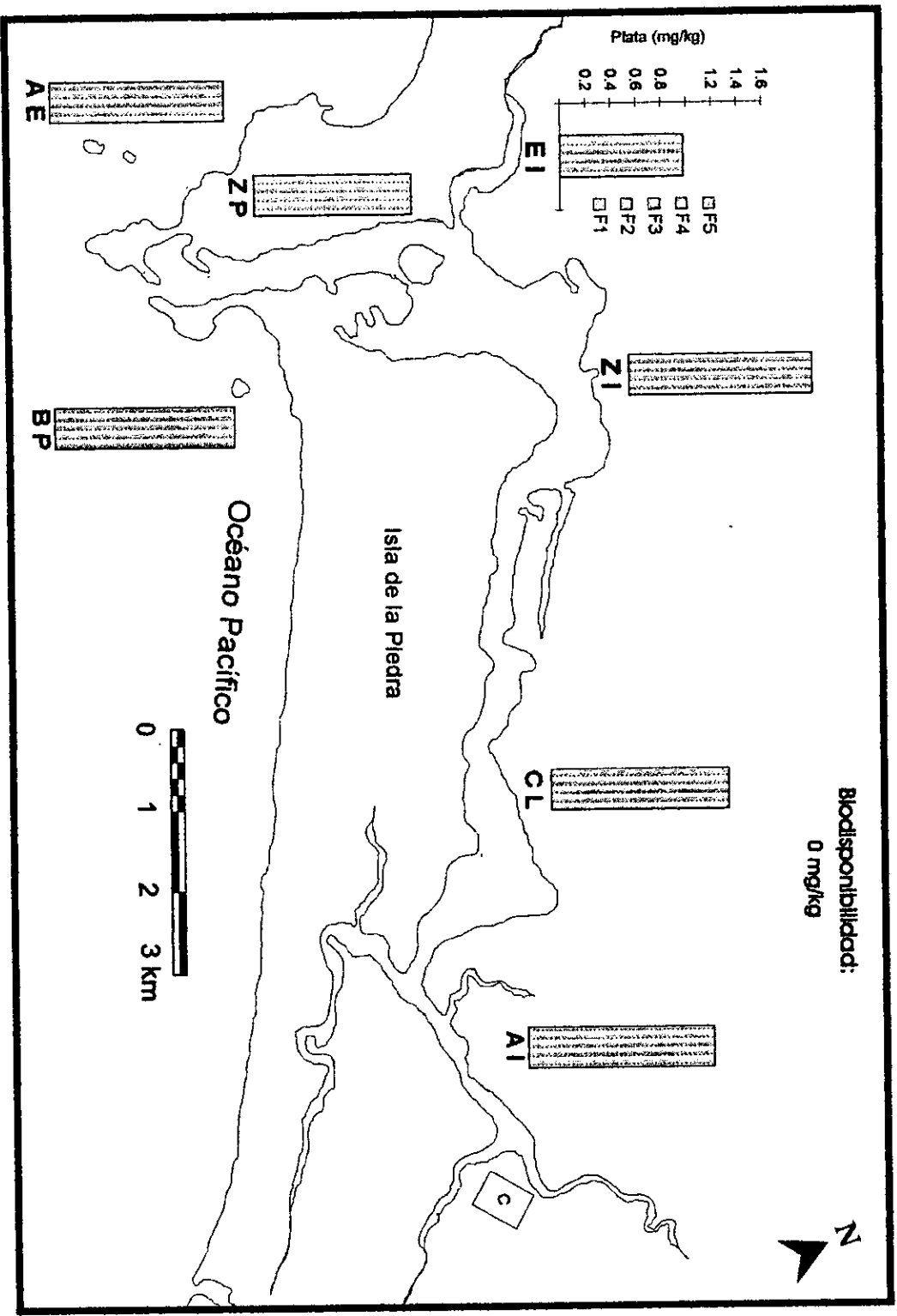


Figura 5.32. Concentración de la Ag en las diferentes fases geoquímicas y su fracción biodisponible en sedimentos superficiales del Puerto de Mazatlán y áreas adyacentes.

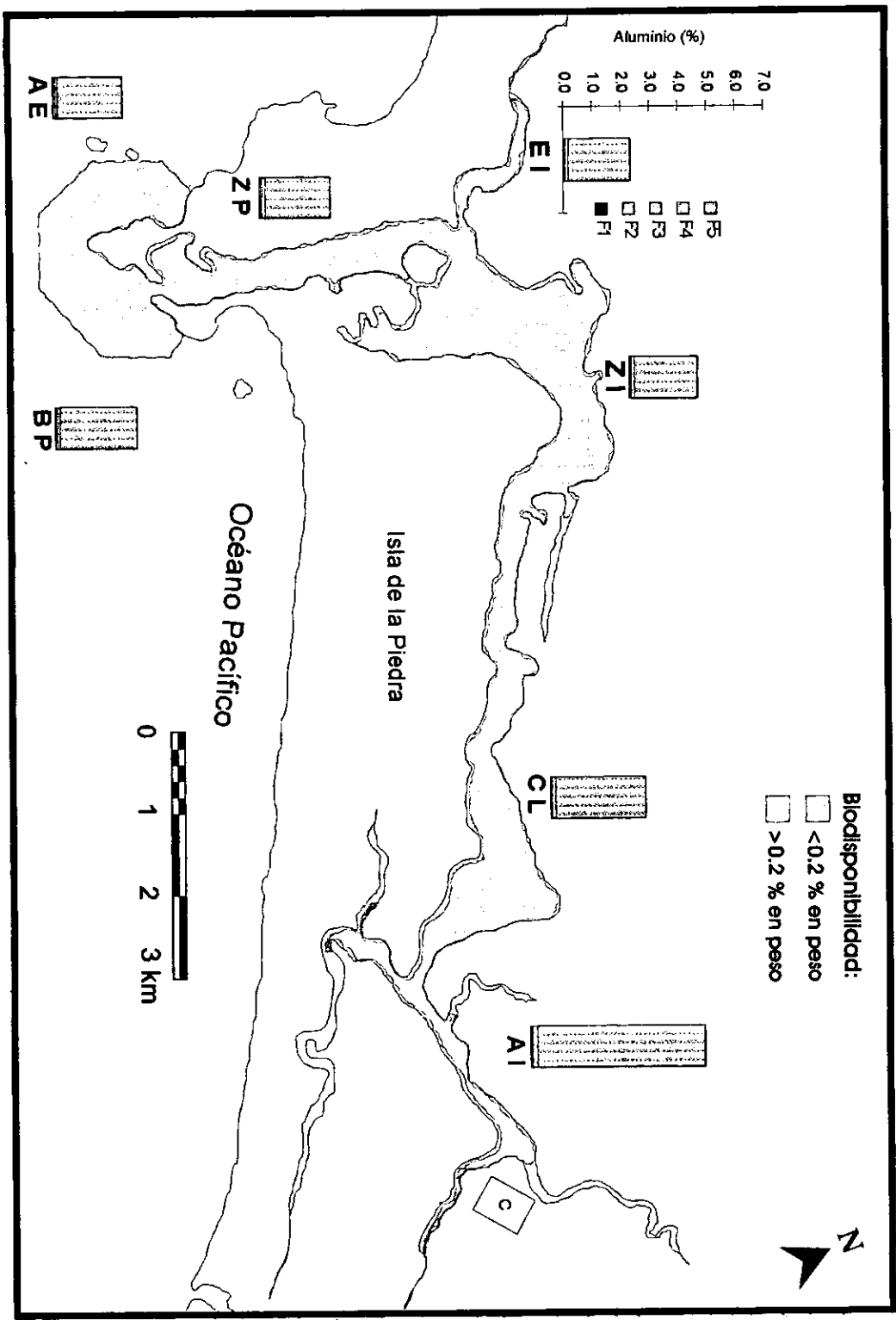


Figura 5.33. Concentración del Al en las diferentes fases geoquímicas y su fracción biodisponible en sedimentos superficiales del Puerto de Mazatlán y áreas adyacentes.

En cuanto a la disponibilidad del Al, se indica que muy bajos porcentajes de la totalidad del metal presente en el sedimento puede ser considerado como riesgoso para la biota (<0.2% del Al total). Algunas estaciones bien localizadas, como la 17, 21, 23, 52 y 64 presentan valores ligeramente por encima a 0.2% de Al biodisponible.

Cadmio

El Cd, al igual que la Ag, se encuentra en niveles por encima de los naturales en diversos puntos del área de estudio como lo indica la Figura 5.34. La mayor parte del metal fue extraído de la fracción intercambiable (83% del Cd asociado a F1). Este comportamiento es diferente al obtenido en el resto de los metales, en los que la F1 es la fase geoquímicamente menos significativa de los sedimentos en relación con el contenido total. Esto significa que el Cd está fácilmente disponible y relativamente móvil para el consumo biológico, un proceso facilitado por los bajos pH de los sistemas digestivos de muchos organismos bentónicos. La fase carbonatada resultó ser la segunda fracción importante para la captación del Cd presente en el área de estudio, obteniéndose un promedio del 29% del Cd total en el 20% de las estaciones muestreadas. El Cd extraído de la F3 presenta resultados muy cercanos a los obtenidos en la F2, encontrándose un promedio del 27% en las estaciones localizadas principalmente fuera del sistema de Urías. Solamente dos estaciones (6 y 13), ubicadas en la región Cabeza Lagunar presentan Cd asociado a la materia orgánica y/o sulfuros en un 24%. En cuatro estaciones la totalidad del Cd se encontró en la fracción residual (8, 19, 49 y 50), en tanto que las estaciones 64 y 68 se extrajo el 33 y 20% del Cd total, respectivamente.

La Figura 5.34 muestra que la concentración biodisponible del metal fue de ≤ 1.0 mg/kg para las regiones Aguas Interiores, parte de la región denominada Cabeza Lagunar, Zona Portuaria, Boca del Puerto y Asociada a Emisor, en tanto

que las regiones Estero del Infiernillo y Zona Industrial alcanzaron niveles de metal biodisponible mayores a 1.1 mg/kg de Cd. En particular, las estaciones 20 y 21 de la zona Industrial muestran niveles de 1.3 y 1.4 mg/kg, respectivamente.

Tales resultados muestran un incremento en la concentración del Cd biodisponible en el área de estudio en relación con la registrada por Osuna-López *et al.*, (1986), con niveles de 0.1 a 0.6 mg/kg. La mayoría de las estaciones estudiadas presentan niveles comparables con los encontrados en sedimentos de la Bahía de San Quintín, B.C., con máximos de hasta 1.0 mg/kg (Gutiérrez-Galindo *et al.*, 1991) y con sedimentos del Río Coatzacoalcos y Laguna Ostión en Veracruz, con niveles que oscilaron entre 0.6 y 1.0 mg/kg de Cd biodisponible (Páez-Osuna *et al.*, 1986). Sin embargo, aún los niveles máximos encontrados en este estudio son menores a los registrados para sedimentos del sistema lagunar Altata-Ensenada del Pabellón, Sinaloa, con valores de hasta 2.1 mg/kg (Green-Ruiz, 1996).

Cobalto

En la distribución que presenta el Co en las distintas fracciones geoquímicas (Figura 5.35), se observa que la fracción intercambiable o adsorbible es la menos importante con una contribución promedio del 13% en las estaciones localizadas en la región Cabeza Lagunar y Zona Industrial. Una concentración muy similar se observó entre las fases 2, 3 y 4, en tanto que en la fracción residual (Fase 5) se encuentran los niveles más altos del Co total con un promedio del 61%.

Los resultados de los niveles de Co biodisponible en los sedimentos estudiados variaron entre 0.5 y 4.4 mg/kg (ver Figura 5.35), muy similares a los registrados previamente por Osuna-López *et al.*, (1986) de 0.4 a 3.8 mg/kg. Los niveles más altos de Co biodisponible se localizan en las estaciones ubicadas en el Estero del

Infiernillo (estación 52 y 54 con 3.6 y 3.9 mg/kg de Co biodisponible, respectivamente) y en la parte menos profunda de la región Cabeza Lagunar, la estación 46 en particular presenta niveles de 4.4. mg/kg de Co. Estos niveles máximos están por encima que los registrados para sedimentos de la Laguna Sontecomapan, Veracruz, de 2.2 a 3.1 mg/kg (Ponce *et al.*, 1994) y menores que los registrados para sedimentos del Río Coatzacoalcos y Laguna Ostión en Veracruz con niveles máximos de hasta 12.0 mg/kg de Co biodisponible (Páez-Osuna *et al.*, 1986) y a los sedimentos de Altata-Ensenada del Pabellón con 9.1 mg/kg (Green-Ruiz, 1996).

Cromo

El comportamiento del Cr fue similar en todas las muestras, ya que no se logró extraer el metal de las primeras dos fracciones. La tercera fase relacionada con los óxidos de Fe/Mn contiene un 14% del cromo total, en tanto que la fase asociada a materia orgánica y sulfuros presentan concentraciones de 19% de este elemento. El contenido del metal en la fracción residual fue el más alto, mostrando que la contribución más importante se debe al intemperismo continental, con valores del 79% en promedio del Cr total.

En la Figura 5.36 se observa que los mayores niveles de Cr biodisponible se localizan en la región del Estero del Infiernillo, en particular en las estaciones 52 y 54 (6.7 y 6.2 mg/kg de Cr biodisponible), en la zona Industrial, la estación 21 con 4.9 mg/kg y la estación 17, cercana a la desembocadura del canal de agua de enfriamiento de la Termoeléctrica con 4.6 mg/kg de Cr biodisponible. El resto de las estaciones presenta valores que oscilan entre no detectable (<0.4 mg/kg) y 3.6 mg/kg, comparables con los registrados por Osuna-López *et al.*, (1986) para esta misma área de estudio (0.3 a 3.0 mg/kg de Cr biodisponible).

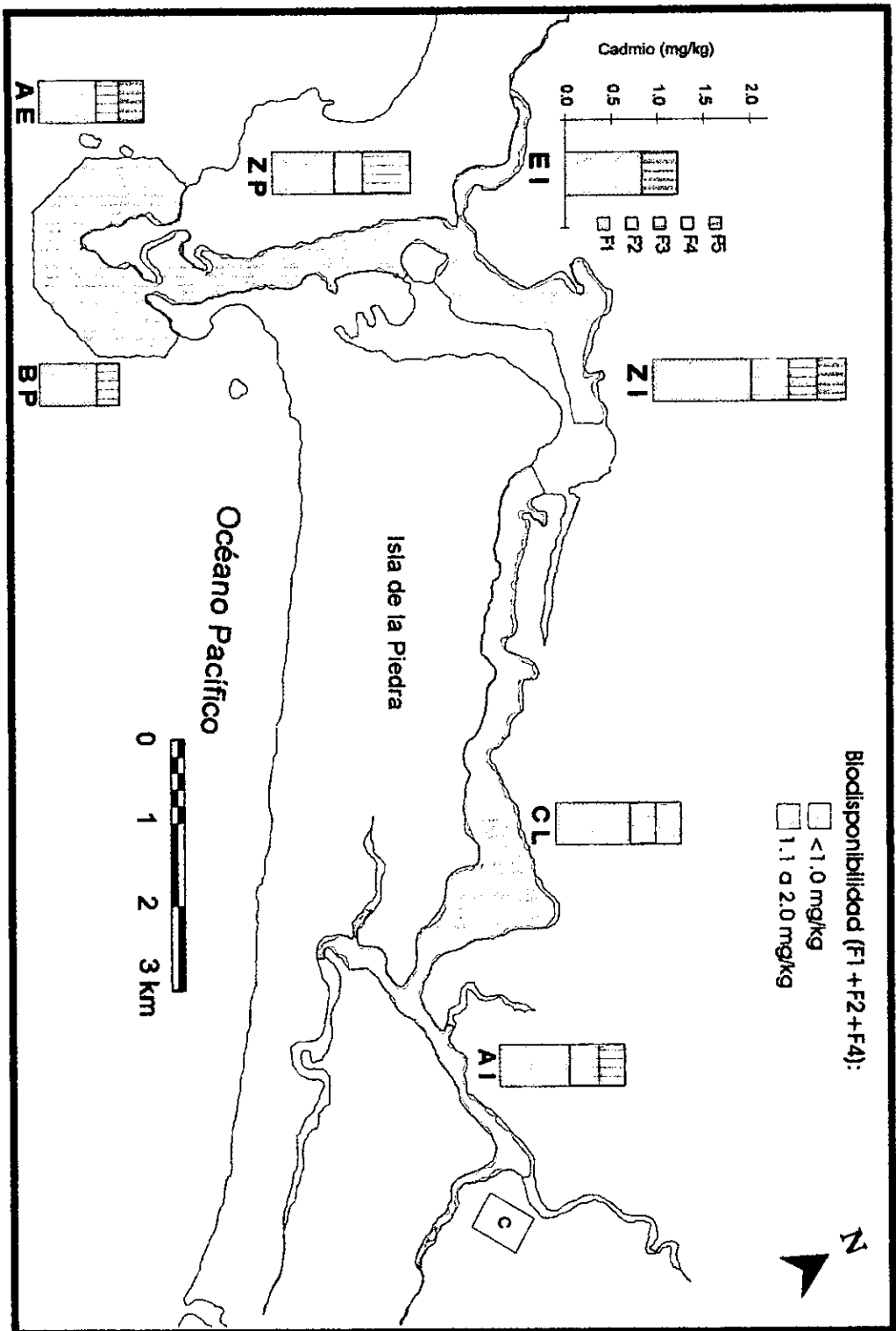


Figura 5.34. Concentración del Cd en las diferentes fases geoquímicas y su fracción biodisponible en sedimentos superficiales del Puerto de Mazatlán y áreas adyacentes.

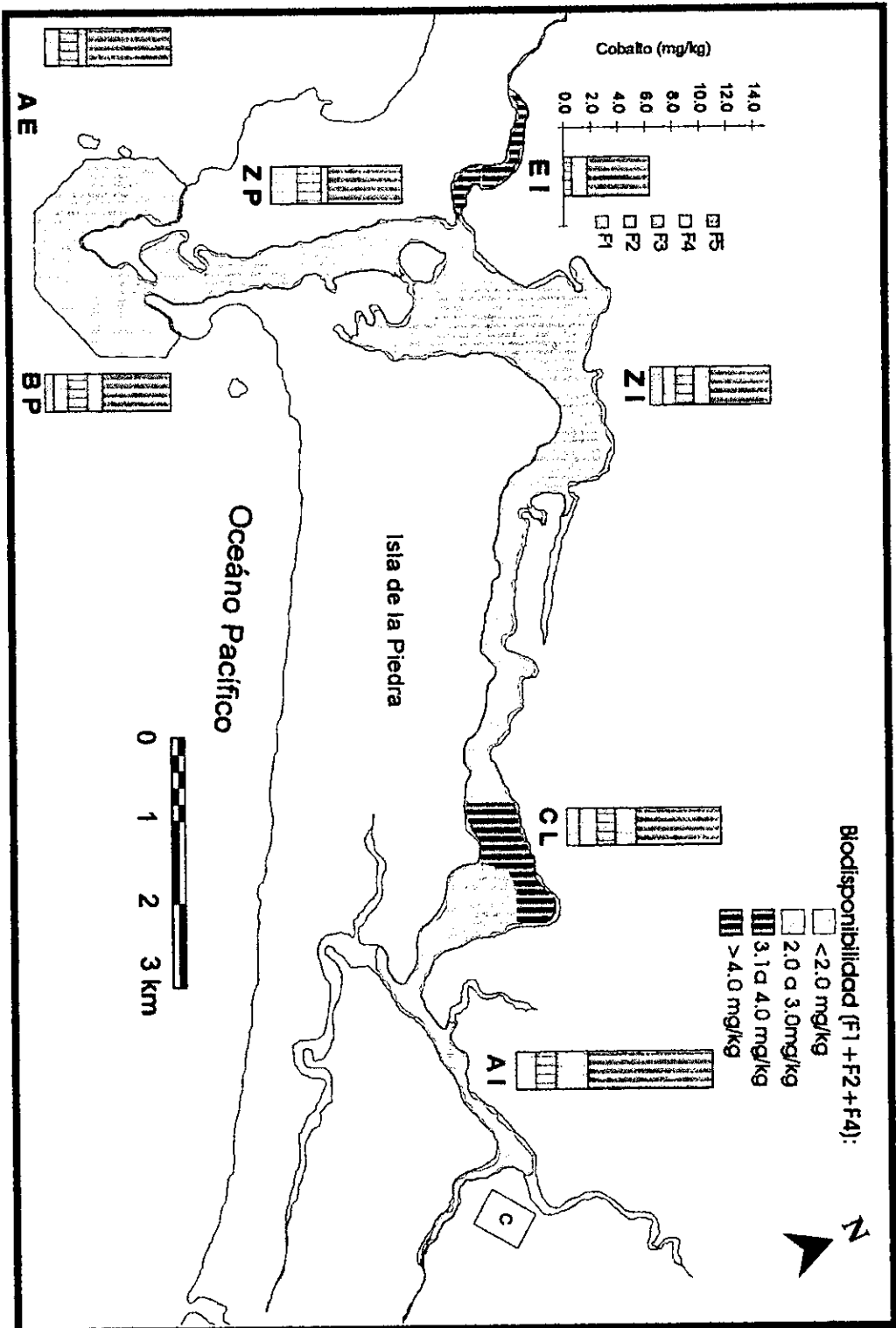


Figura 5.35. Concentración del Co en las diferentes fases geoquímicas y su fracción biodisponible en sedimentos superficiales del Puerto de Mazatlán y áreas adyacentes.

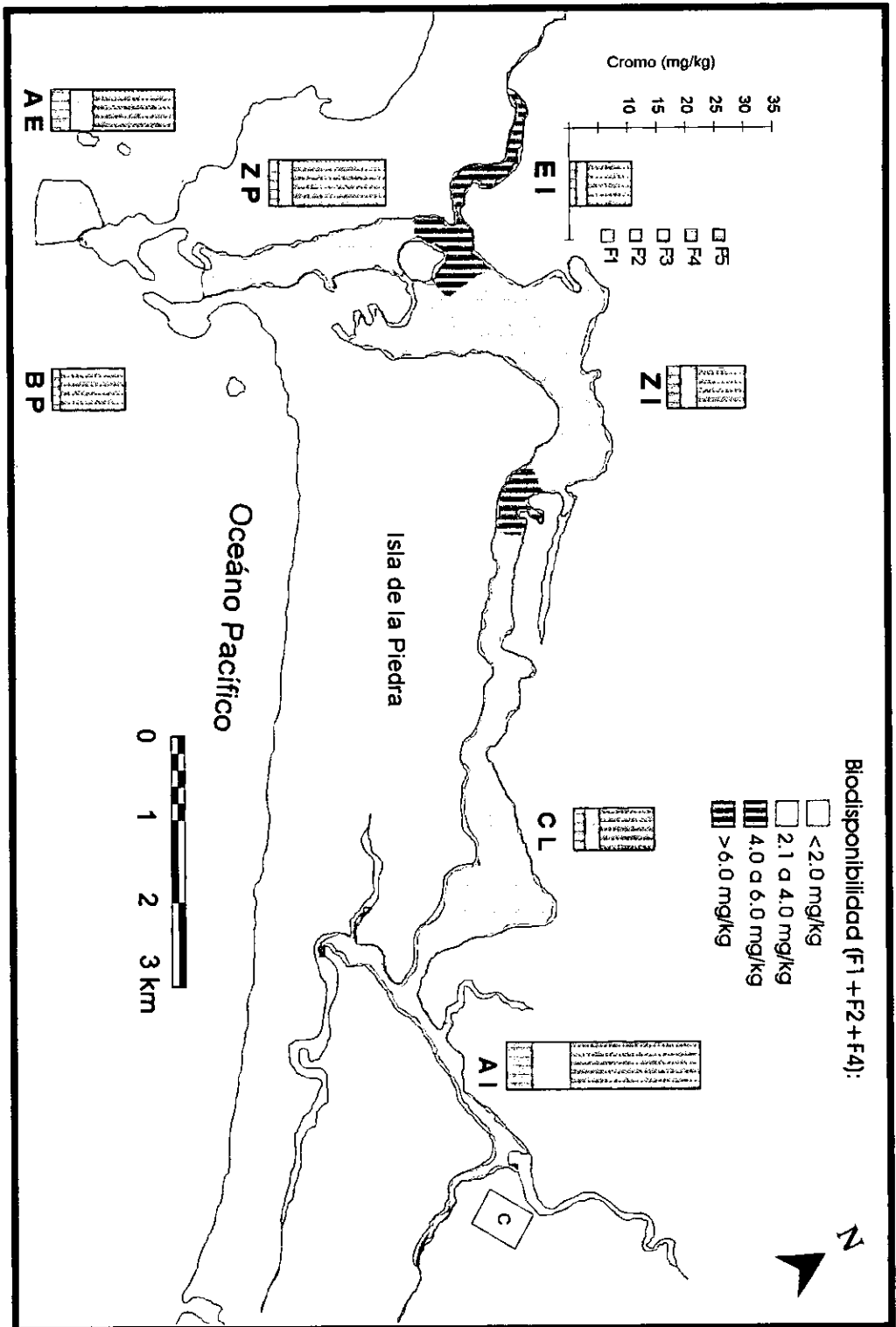


Figura 5.36. Concentración del Cr en las diferentes fases geoquímicas y su fracción biodisponible en sedimentos superficiales del Puerto de Mazatlán y áreas adyacentes.

En relación con sedimentos de otras áreas, se tienen valores similares a los sedimentos de Laguna Sontecomapan y Altata-Ensenada del Pabellón que presentan valores de 2.1 a 2.9 y no detectado a 4.9 mg/kg, respectivamente (Ponce *et al.*, 1994; Green-Ruiz, 1996).

Cobre

La fracción intercambiable y la asociada a óxidos son las que presentan los valores de Cu más bajos con un 3% y 4%, en promedio, respectivamente. La fracción carbonatada contribuye con el 6% en promedio del Cu total con máximos superiores al 10% en las estaciones localizadas en la región asociada al emisor en la estación 45. El Cu está contenido muy ampliamente en la fracción 4 (30%), relacionada con la solubilización de la fracción oxidable presente en los sedimentos (materia orgánica y sulfuros) y se correlaciona bien con el contenido orgánico. Las estaciones de la zona Industrial presentan, proporcionalmente, las más altas concentraciones de Cu extraído de la materia orgánica y/o de sulfuros, particularmente las estaciones 17, 20, 21, 48 y 49 las cuales tienen concentraciones elevadas del metal asociado a la F4 (cerca al 50% del Cu total). Esto coincide con altas cantidades de materia orgánica encontradas en esas mismas estaciones afectadas importantemente por actividades antropogénicas. En el resto de las regiones, el Cu se encontró asociado mayormente a la fracción residual, con un promedio del 65% del Cu total.

Sin duda, la característica más conspicua de este metal es su fuerte asociación con la fracción enlazada a materia orgánica. Esta tendencia es típica en este metal en sedimentos (Salomons y Förstner, 1980).

El comportamiento de la fracción biodisponible del Cu puede ser observado en la Figura 5.37, encontrándose que este metal constituye un peligro para la biota

en las estaciones de la región Estero del Infiernillo, Zona Portuaria, Zona Industrial y en la estación 64 asociada con la descarga de la planta de tratamiento de aguas residuales. En estas estaciones se tienen niveles que van desde los 10 a más de 40 mg/kg de Cu biodisponible. La estación 21, ubicada en la región de la Zona Industrial presenta 49 mg/kg de Cu disponible para la biota.

Los niveles de Cu biodisponible encontrados en el presente estudio están muy por encima respecto a los registrados por Osuna-López *et al.*, (1986) que van desde 0.2 a 0.9 mg/kg en sedimentos de la misma área de estudio, ni con los encontrados en sedimentos del Río Coatzacoalcos, Laguna Ostión y Laguna Sontecomapan en Veracruz cuyos valores oscilaron entre 0.2 a 1.3 mg/kg (Páez-Osuna *et al.*, 1986) y 0.18 a 0.73 mg/kg (Ponce *et al.*, 1994). En comparación con sedimentos de Bahía San Quintín en Baja California y de la laguna Altata-Ensenada del Pabellón, los niveles máximos registrados para estas dos regiones son menores a los máximos encontrados en este estudio (13.42 y 5.33 mg/kg de Cu disponible) (Gutiérrez-Galindo *et al.*, 1991; Green-Ruiz, 1996).

Hierro

La extracción de Fe en la fracción intercambiable o adsorbida resultó ser despreciable, a diferencia de otros estudios en los que el Fe en esta fracción 1 se ha registrado en intervalos entre 1 a 5% (Presley *et al.*, 1972) y 8% (Chester y Messiha-Hana, 1970; Chao, 1972; Förstner y Hunt, 1975; Deurer *et al.*, 1978). En la fracción asociada a los carbonatos se extrajo solamente el 1% del Fe total presente en los sedimentos. El Fe extraído de la fracción relacionada con los óxidos representó el 10% del total, siendo la estación 13 la que tiene una mayor proporción de Fe asociado a la F3 con un 20%. De la fracción asociada a la materia orgánica y sulfuros se extrajo un promedio del 7% con una alta variación. La estación 17 presenta un nivel máximo del 33% de Fe asociado a esta fracción 4. El resto del Fe se encontró en la fracción residual (Figura 5.38).

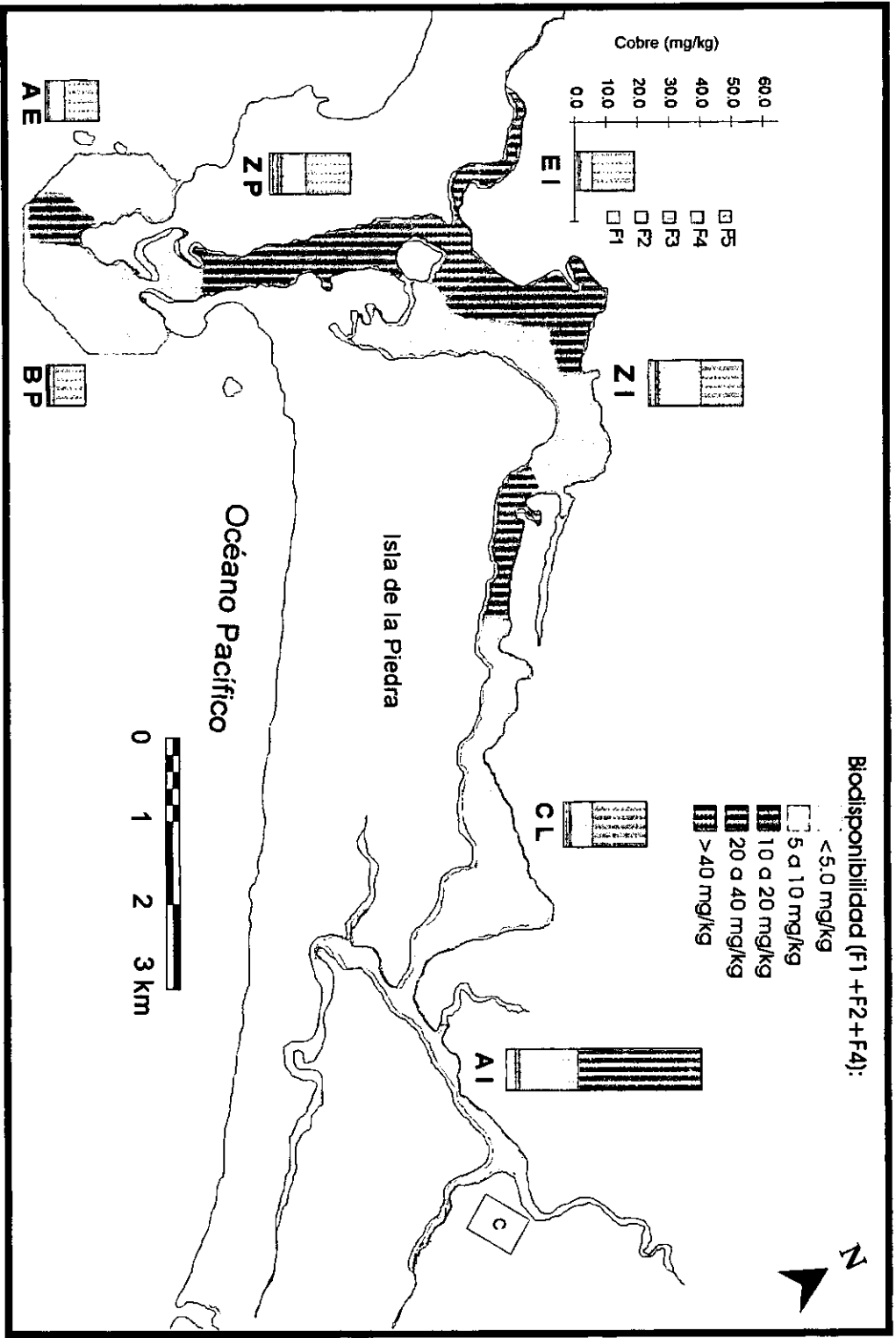


Figura 5.37. Concentración del Cu en las diferentes fases geoquímicas y su fracción biodisponible en sedimentos superficiales del Puerto de Mazatlán y áreas adyacentes.

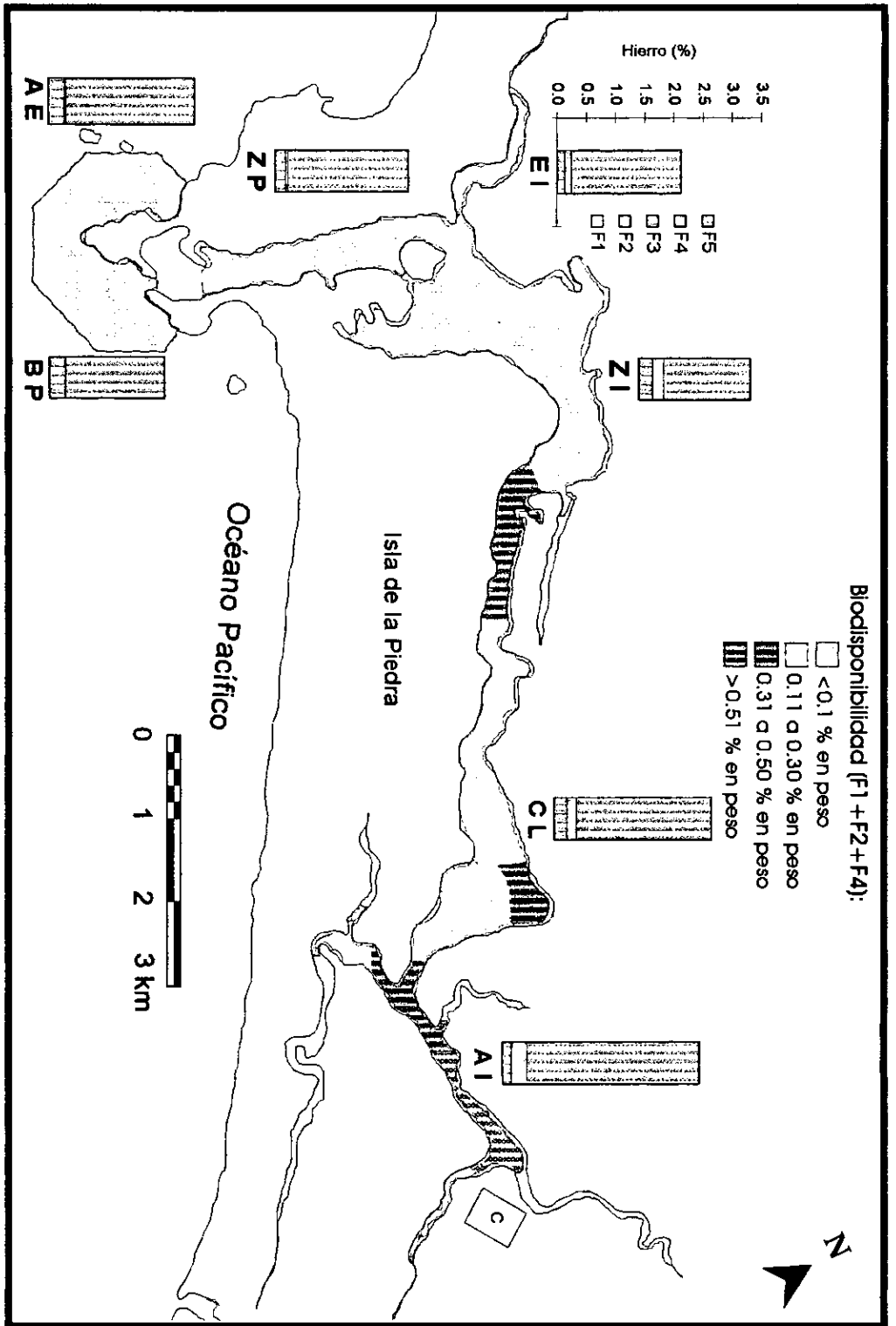


Figura 5.38. Concentración del Fe en las diferentes fases geoquímicas y su fracción biodisponible en sedimentos superficiales del Puerto de Mazatlán y áreas adyacentes.

Los niveles de Fe biodisponible oscilaron normalmente entre 0 y 0.3%, con niveles superiores solamente en la estación 17 con 0.6% y en la estación 52 con 0.4%. Estos resultados son comparables, en general, con los obtenidos por Osuna-López *et al.*, (1986) en las misma región, que variaron desde 0.05 a 0.3%, siendo mayores que los registrados para el sistema lagunar Altata-Ensenada del Pabellón (0.003 a 0.1% de Fe biodisponible) (Green-Ruiz, 1996) y menores que los encontrados en sedimentos del Río Coatzacoalcos y Laguna Ostión cuyos niveles oscilan entre 0.07 y 1.44% (Páez-Osuna *et al.*, 1986).

Litio

La contribución de la fracción intercambiable y adsorbida al Li total es de aproximadamente el 1%, en tanto que en la fracción carbonatada se extrajo el 3%. El Li enlazado a los óxidos de Fe y Mn representó el 11% con una variación de 4 a 20%. El Li asociado a la fracción oxidable constituye el 6% del Li total. La gran mayoría del metal en todas las estaciones se encontró asociado con la fracción residual con valores que van desde 70 a 92% y un promedio del 79% del Li total.

Aproximadamente el 10% de Li total se encuentra asociado en las fracciones 1, 2 y 4, por lo que no constituye un peligro potencial para la biota. En la Figura 5.39, se observa como parte de la región Aguas Interiores, Zona Industrial y Portuaria presentan niveles menores a 0.1 mg/kg de Li biodisponible, en tanto que las regiones Cabeza Lagunar, Estero del Infiernillo, Zona Portuaria, Boca del Puerto y Asociada a Emisor presentan niveles del 0.11 a 0.20 mg/kg. Las estaciones 21 de la Zona Industrial y 64 Asociada a Emisor tienen los niveles más altos con 2.6 y 2.2 mg/kg de Li biodisponible, respectivamente.

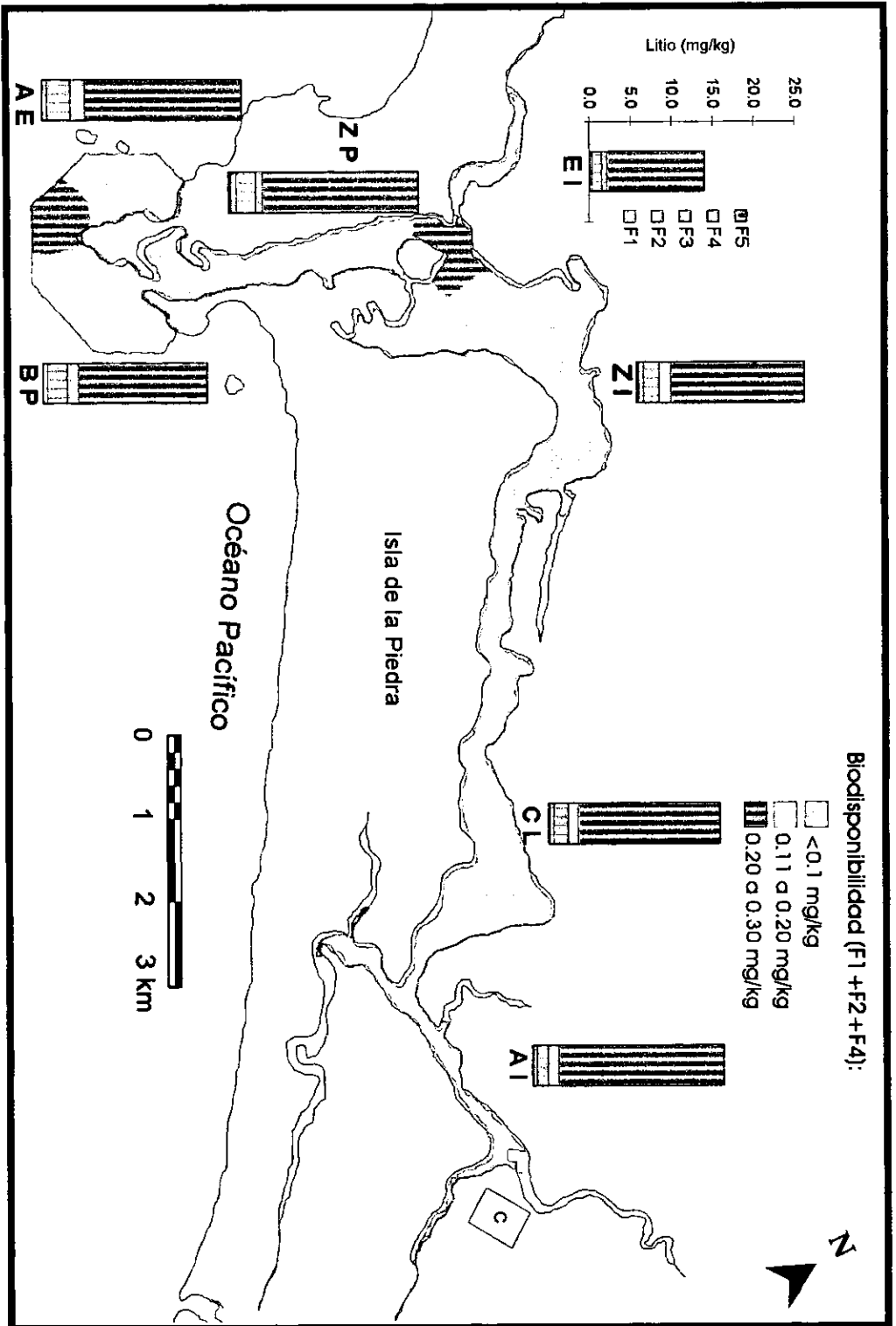


Figura 5.39. Concentración del Li en las diferentes fases geoquímicas y su tracción biodisponible en sedimentos superficiales del Puerto de Mazatlán y áreas adyacentes.

Manganeso

El Mn extraído de la fracción 1 fue aproximadamente el 5% del total. Las concentraciones más altas en esta fase se encuentran en las estaciones de las regiones Aguas Interiores y Cabeza Lagunar. La extracción de Mn de la fracción carbonatada resultó ser muy variable, con un promedio del 11% del total y los más altos porcentajes de extracción se obtuvieron principalmente en las estaciones situadas fuera del sistema de Urías, mismas que presentan los valores más altos de carbonatos en los sedimentos. Estudios de elementos trazas asociados con la fracción carbonatada muestran que hay un incremento promedio en el contenido de Mn en sedimentos con un alto porcentaje de la fracción carbonatada (Deurer *et al.*, 1978). El Mn presente en la muestra como óxidos o hidróxidos de Mn, o asociado con óxidos e hidróxidos de Fe representa un 10% del total, con máximos de 22% en las estaciones 46 de la región Cabeza Lagunar y 45 de la Zona Portuaria. La fracción oxidable contribuyó con el 6% del Mn total, siendo las estaciones 17 y 52 las más importantes con un 16 y 17% del Mn total, respectivamente. El Mn en la fracción 5 se presentó en niveles del 68% del total.

La Figura 5.40 muestra la distribución del Mn biodisponible. En ella se puede apreciar que en la mayoría de los sedimentos tienen niveles por debajo de los 100 mg/kg. Las estaciones 17 y 47 ubicadas dentro del sistema del Estero de Urías, presentan niveles cercanos a los 140 mg/kg, mientras que las estaciones 45 y 51, relacionadas más con aguas oceánicas presentan niveles ligeramente superiores a los 100 mg/kg. La estación 64, relacionada con las descargas de los desechos de la planta tratadora de aguas residuales, muestra el valor más elevado con 202.5 mg/kg de Mn biodisponible.

Estos valores encontrados son mayores a los registrados para sedimentos de la Bahía San Quintín, B.C. (Gutiérrez-Galindo *et al.*, 1991) con 8.5 a 40.8 mg/kg

pero sustancialmente menores a los encontrados por Green-Ruiz (1996) en los sedimentos lagunares de Altata-Ensenada del Pabellón, cuyos niveles fueron de 5317 mg/kg de Mn biodisponible.

Níquel

Solo un 6% del Ni total se asoció con la fracción 1, aunque los valores resultaron muy variables con mínimos de 1% y máximos de hasta el 14%. En el tratamiento con la solución amortiguadora acético-acetato se extrajo un 10% del Ni total, siendo las estaciones 20, 44 y 45 con niveles más altos (18, 19 y 21% del Ni total). La extracción de este metal de la fracción reducible representa el 12% del Ni total, siendo en la estación 45 donde se logró extraer hasta un 40% del Ni total asociado a la F3. Aproximadamente el 13% del Ni se encontró en la fracción 4, donde los valores altos para Ni se encontraron en las estaciones ubicadas fuera de la boca del Puerto y en la estación 17 con un 23% del Ni total. Algunos autores como Presley *et al.*, (1972) han señalado el alto grado de asociación entre el Ni y la materia orgánica. En los sedimentos del Puerto de Mazatlán el Ni estuvo presente principalmente en la fracción residual con aproximadamente el 60% del total.

La concentración biodisponible del Ni varió entre 1.4 y 7.8 mg/kg con un valor promedio de 3.3 mg/kg (ver Figura 5.41). Los resultados en las estaciones en general son comparables con los encontrados previamente por Osuna-López *et al.*, (1986) quienes evaluaron niveles de 2.2 a 4.9 mg/kg. El Ni biodisponible en mayor cantidad se localiza en los sedimentos de la estación 17 (frente a Termoeléctrica), con 7.8 mg/kg, en tanto que en la mayoría de las estaciones se encontraron niveles entre 3.1 y 6.0 mg/kg de Ni biodisponible.

El máximo nivel (7.8 mg/kg) es comparable con el obtenido en Río Coatzacoalcos y Laguna Ostión, Ver., de 8.1 mg/kg (Páez-Osuna *et al.*, 1986),

mayor al registrado en Laguna Sontecomapan, Ver., de 3.7 mg/kg y menor al encontrado por Green-Ruiz (1996) en Altata-Ensenada del Pabellón de 12.5 mg/kg de Ni disponible para la biota.

Plomo

La fracción intercambiable de Pb fue extraída solo en el 14% de las muestras representando un 6% del metal total. Cantidades sustanciales de Pb (19% del total) se removieron por acidificación ligera (fase 2) en las 35 muestras analizadas y en la tercera etapa de extracción (18% del Pb total) en 20 muestras. Solo una pequeña fracción del Pb se encontró en la fracción 4. El contenido promedio en esta fase es del 7% del total del Pb. Aproximadamente el 62% del Pb total se encuentra asociado a la fracción 5.

El Pb potencialmente biodisponible varió desde 2.1 a 26.3 mg/kg con un promedio de 9.4 mg/kg (Figura 5.42). Los mayores niveles se encuentran en las estaciones 52 del Estero del Infiernillo (24.7 mg/kg) y en la estación 22 de la Zona Portuaria (26.3 mg/kg). Esta última presenta, además, los niveles totales más altos del área de estudio. Se observa un incremento en los niveles de Pb en el área de estudio en relación con los valores registrados por Osuna-López *et al.* (1986), que van desde 1.4 a 10.6 mg/kg. En relación con los niveles de 1.0 a 10.0 mg/kg reportados para Río Coatzacoalcos y Laguna Ostión, Ver., por Páez-Osuna *et al.* (1986) se observa que los obtenidos en este estudio son superiores; sin embargo, el máximo de 26.3 mg/kg, encontrado en la estación 22, es una tercera parte más bajo con respecto al máximo encontrado por Green-Ruiz (1996) en la laguna de Altata-Ensenada del Pabellón, donde se cuantificaron 72.4 mg/kg.

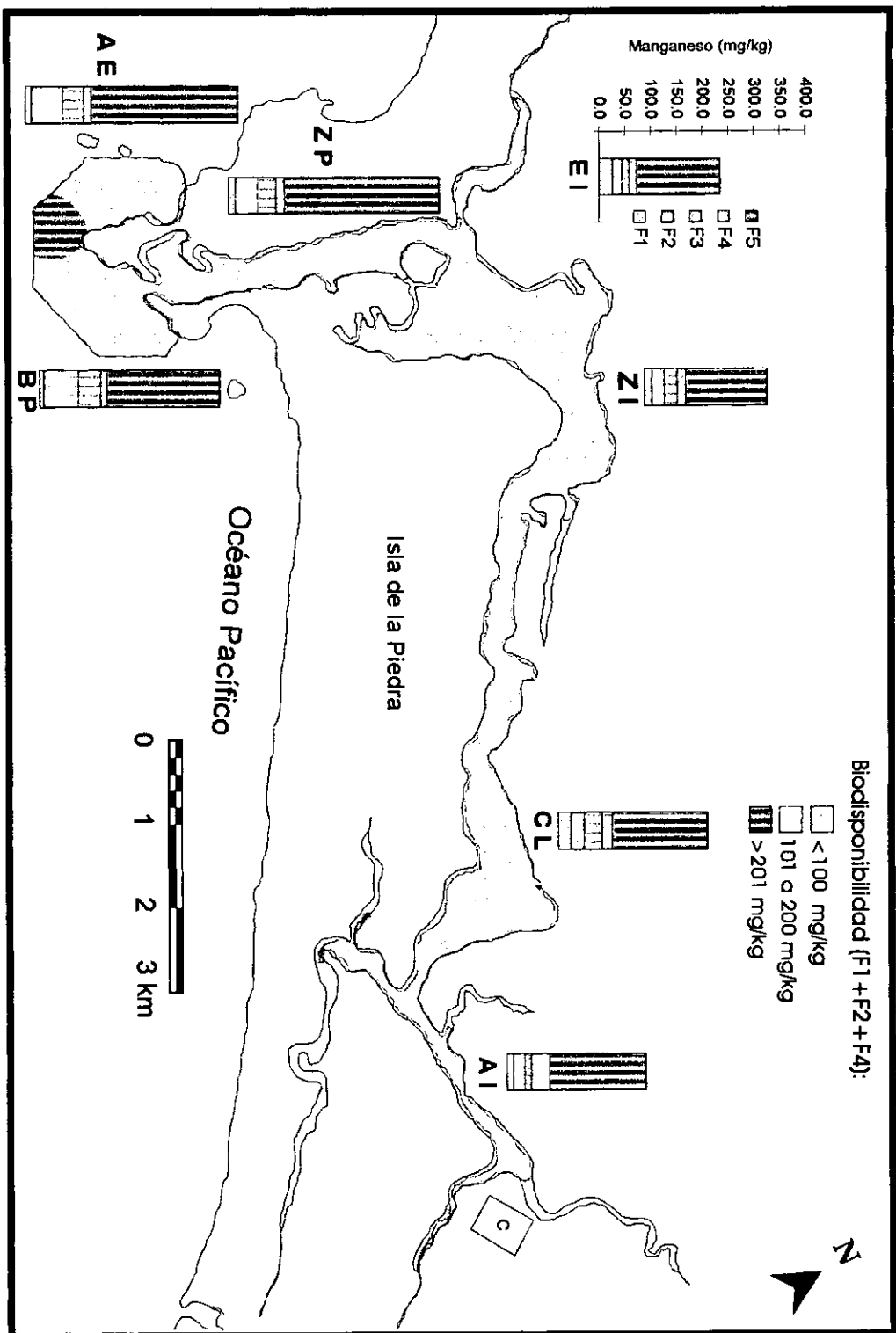


Figura 5.40. Concentración del Mn en las diferentes fases geoquímicas y su fracción biodisponible en sedimentos superficiales del Puerto de Mazatlán y áreas adyacentes.

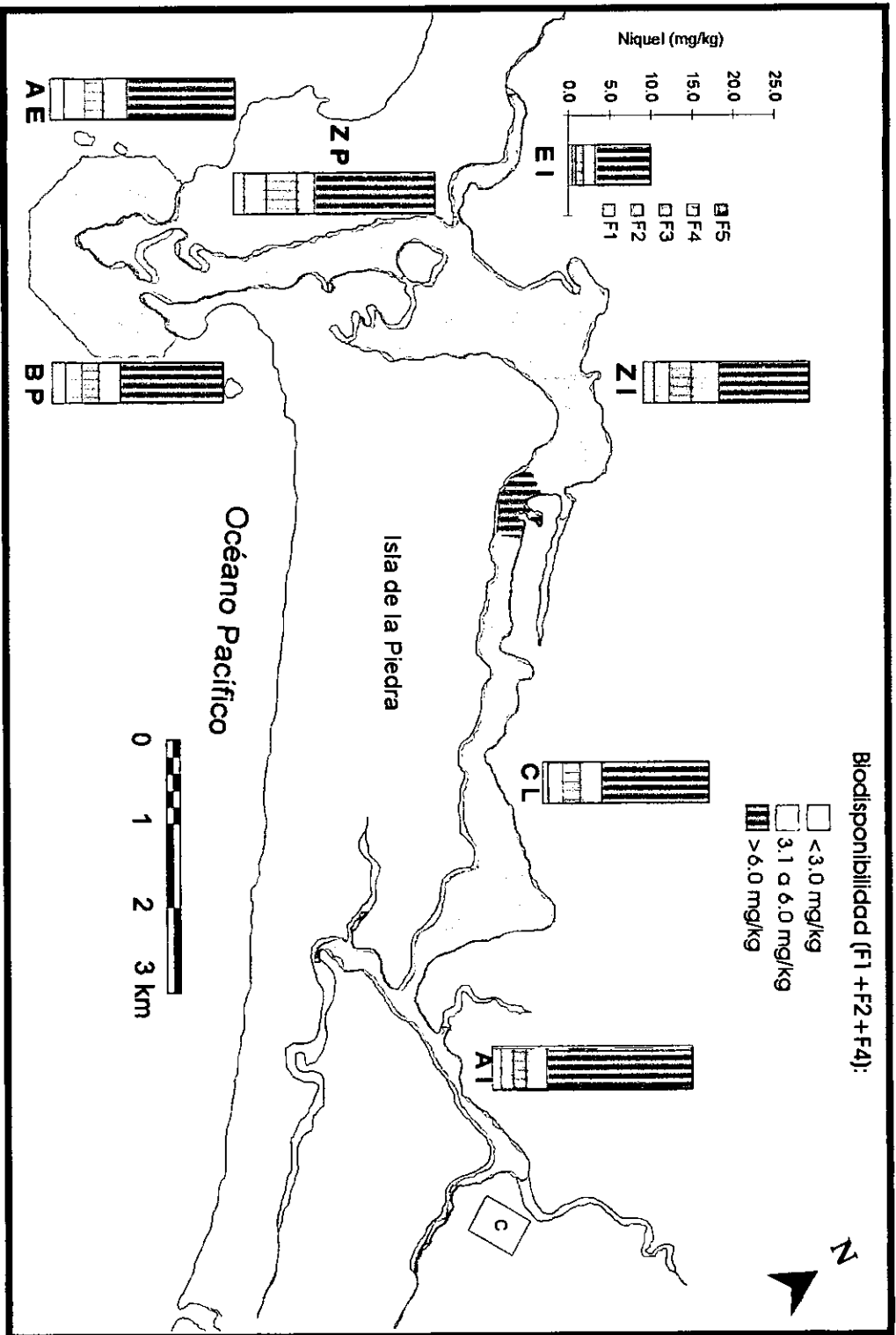


Figura 5.41. Concentración del Ni en las diferentes fases geoquímicas y su tracción biodisponible en sedimentos superficiales del Puerto de Mazatlán y áreas adyacentes.

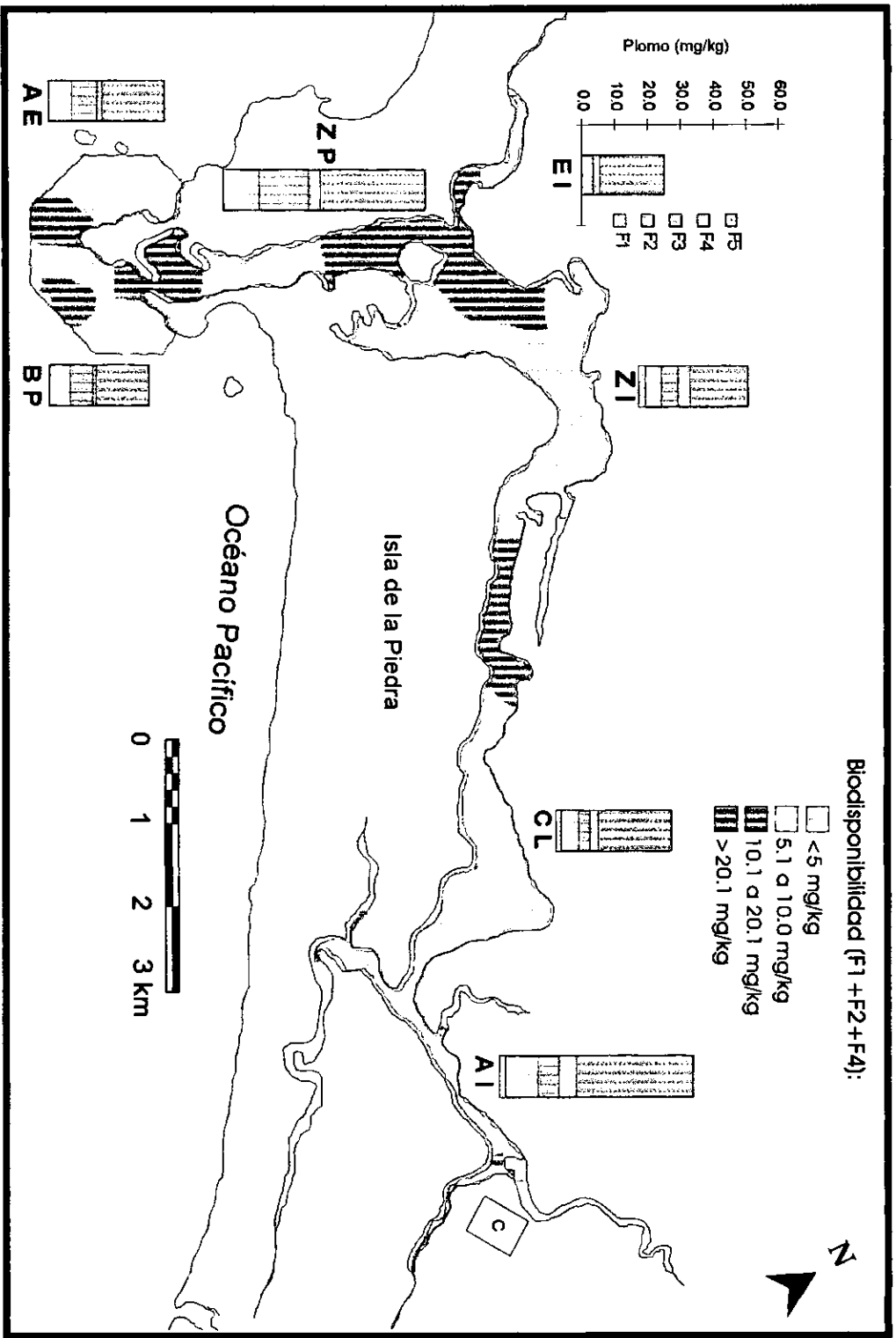


Figura 5.42. Concentración del Pb en las diferentes fases geoquímicas y su fracción biodisponible en sedimentos superficiales del Puerto de Mazatlán y áreas adyacentes.

Vanadio

En la Figura 5.43, se observa que el V se extrajo básicamente de tres de las cinco etapas de extracción. La fracción reducible aportó desde un 6 a un 37% del V total con un promedio del 19%. De la fracción asociada a la materia orgánica y a los sulfuros se obtuvo entre el 3 y 32% con un promedio del 12%. La fracción residual aportó el 79% en promedio del V total.

El comportamiento espacial del V biodisponible se muestra en la misma Figura 5.43, donde se observa que una gran parte de las estaciones muestreadas no presentan V biodisponible. Las estaciones ubicadas dentro del estero del Infiernillo presentan valores máximos de 6.6 mg/kg, en tanto que algunas estaciones de la Zona Industrial, Cabeza Lagunar y Aguas Interiores tienen valores menores a 5 mg/kg de V biodisponible. La estación 6 de la Cabeza Lagunar y 17 de la Zona Industrial presentan los niveles máximos cercanos a 13 mg/kg de V biodisponible.

Zinc

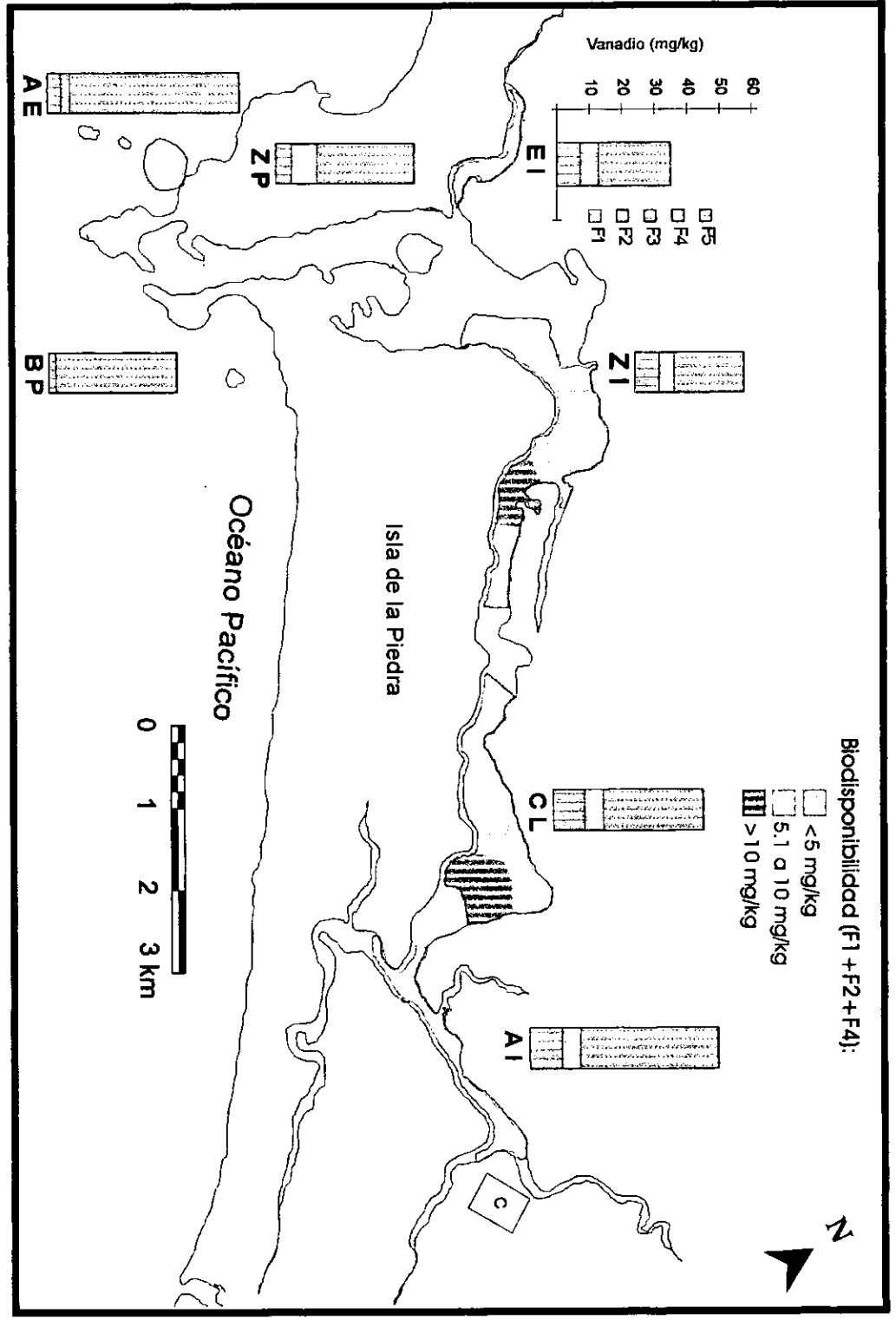
El Zn muestra una distribución en la fracción intercambiable muy variable que va desde cantidades despreciables hasta 33% del Zn total en la estación 17 (6% en promedio). El Zn disuelto por acidificación ligera fue también muy variable, oscilando desde 1 a 30%, y encontrándose los mayores niveles en las estaciones ubicadas dentro de la Zona Industrial (estación 21, con 30%, 49 con 27%), en la estación 22 de la Zona Portuaria y en la 52 del Estero del Infiernillo, con 27%. Un promedio de aproximadamente el 16% del Zn total fue removido con clorhidrato de hidroxilamina en ácido acético con una variación de 6 a 28% coincidiendo los más altos niveles con los sedimentos ubicados en la Zona Industrial y Portuaria y en el estero del Infiernillo. El Zn asociado a la fracción oxidable varió entre 2 y 25%, con un promedio del 12%, encontrándose sus

niveles más altos en las regiones ubicadas fuera del sistema de Uñas. La comparativamente alta concentración del Zn en la fracción 4 esta asociada muy probablemente con la parte sulfídrica de esta fracción. El porcentaje de metal total extraído de los minerales residuales varió entre 34% y 84%, con un promedio del 59% del total de Zn.

Los resultados de este trabajo son similares a los obtenidos por Filipek y Owen (1979), que encontraron concentraciones ligeramente altas de Zn en la fracción carbonatada y reducible. Ellos sugieren que el Zn proviene de algunas fuentes de polución, que ingresa al sedimento como un ion adsorbido o como una especie de carbonato. Calmano *et al.*, (1982) encontraron altas concentraciones de Zn en la fases reducibles e intercambiables, las cuales son liberadas bajo condiciones anaerobias.

El contenido biodisponible del Zn en los sedimentos osciló entre 6 y 130 mg/kg con un promedio de 28 mg/kg como se muestra en la Figura 5.44. Comparando los resultados obtenidos por Osuna-López *et al.*, (1986), de 2.8 a 20.3 mg/kg con los actuales, observamos que solamente en las regiones Aguas Interiores y Cabeza Lagunar y en algunas estaciones de la Zona Portuaria estos niveles se han mantenido. Sin embargo, en el resto de las estaciones y, particularmente en el Estero del Infiernillo y algunas estaciones de la Zona Industrial y Portuaria, se tienen incrementos muy importantes en el Zn biodisponible, cuyo máximo es de 130 mg/kg en la estación 21, la cual se caracteriza por recibir una gran cantidad de desechos industriales. Comparando estos resultados con los encontrados en otros estudios de diferentes cuerpos de aguas del país, se observa que ninguno de sus niveles máximos es equiparable con el obtenido en este estudio (Páez-Osuna *et al.*, 1986; Gutiérrez-Galindo *et al.*, 1991; Ponce *et al.*, 1994; Green-Ruiz, 1996).

Figura 5.43. Concentración del V en las diferentes fases geoquímicas y su fracción biodisponible en sedimentos superficiales del Puerto de Mazatlán y áreas adyacentes.



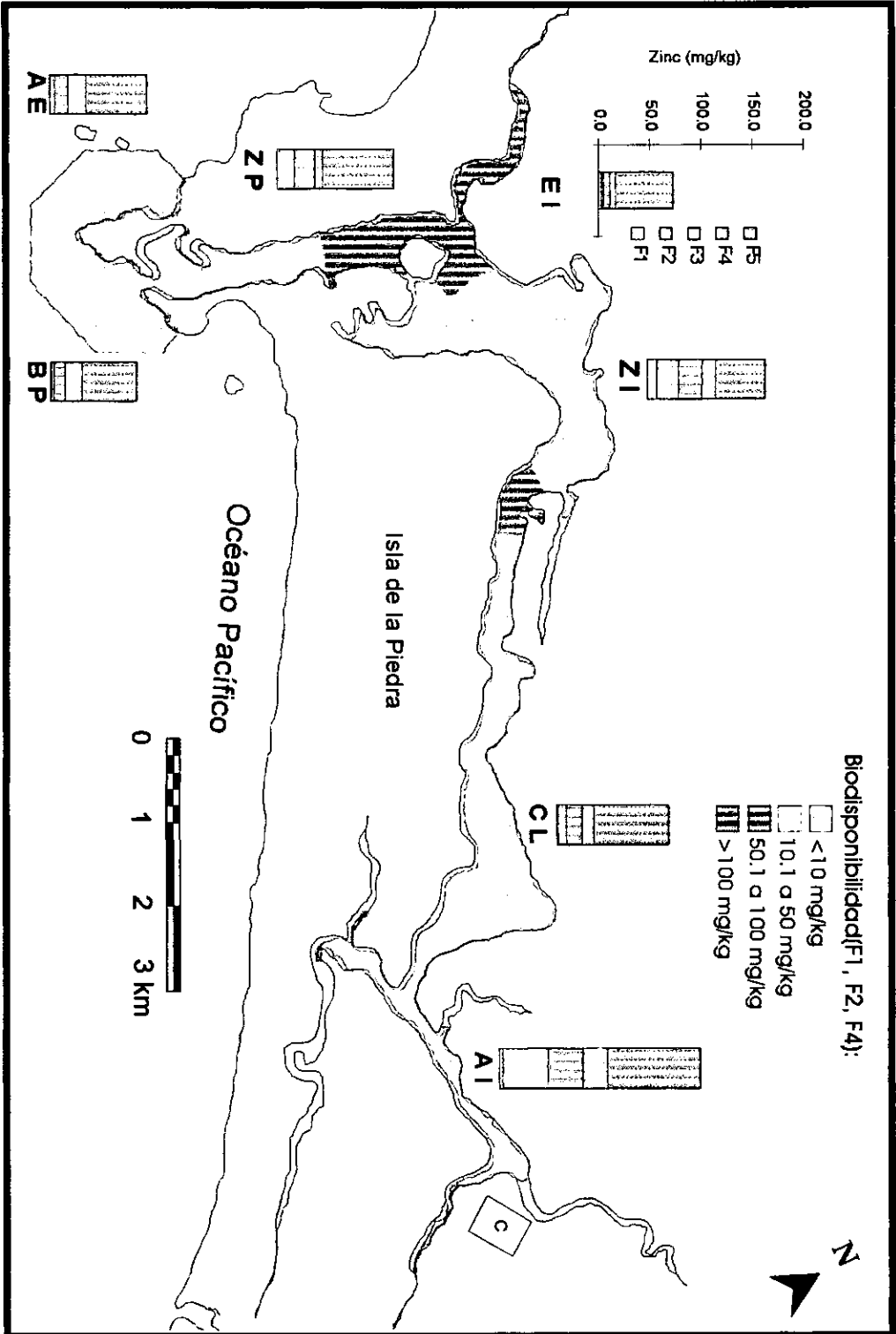


Figura 5.44. Concentración del Zn en las diferentes fases geoquímicas y su fracción biodisponible en sedimentos superficiales del Puerto de Mazatlán y áreas adyacentes.

6. CONCLUSIONES

1. El tamaño promedio de grano de los sedimentos superficiales del área de estudio presenta una tendencia a la acumulación de finos mayor en los sedimentos que están dentro del Estero de Urías en regiones Aguas Interiores ($Mz=7.0$) y Estero del Infiernillo ($Mz=6.7$) y menor hacia fuera del sistema en regiones Boca del puerto ($Mz=3.8$) y Asociada a Emisor ($Mz=4.1$). En relación con la clasificación, se tiene un ligero ascenso en la dispersión del tamaño de grano desde las estaciones situadas en el océano adyacente hacia las ubicadas al interior del sistema de Urías, esto demuestra el efecto cada vez menor que tiene la corriente de mareas conforme penetra hacia el interior del cuerpo de agua, dado que el tamaño de grano y la clasificación son generalmente indicadores del régimen de energía dominante (como vientos, olas, dirección de corrientes y su intensidad), que influyen sobre la granulometría del sedimento del sitio de depositación.
2. Las fracciones granulométricas presentan una correlación positiva significativa entre las porciones de arcillas, limos, arenas (negativa) y tamaño promedio de grano con el contenido de humedad y carbono orgánico.
3. Excepto para Cr, Mn y V que presentan una misma tendencia pero no llega a ser significativa, se encontraron altas correlaciones entre las concentraciones de metales con el tamaño de grano. Se observó que algunos metales (Al y Fe, Cd y Ag, Cu y Pb, Li y Ni, Ni y Cu) presentan una misma variación proporcional con respecto al tamaño promedio de grano. Al obtener las diferencias por estación de las concentraciones de metal total y concentraciones normalizadas considerando a las arenas como un diluyente para cada metal, se presentaron promedios de dilución de dos a tres órdenes de magnitud (170 a 340%). Los metales menos afectados son Al, Li y Cu (170 a 190%), mientras que Mn y V son los más diluidos por las arenas

(340 y 200, respectivamente). En todos los casos, se observó una mayor dilución conforme aumenta el contenido de arenas para todos los metales lo cual indica la importante influencia en los modelos de dispersión de los oligoelementos.

4. Los niveles de carbono orgánico oscilaron entre 0.6 y 11.4%. Los más altos porcentajes se localizan en el Estero del Infiernillo con un promedio de 4.5% (máximos de hasta 11.4%). La región Aguas Interiores presenta una concentración ligeramente menor con 4.1% de carbono orgánico en promedio. Las regiones Cabeza Lagunar, Zona Industrial y Zona Portuaria sufren un descenso marcado en su valor promedio respecto al de Aguas Interiores, y gradual entre ellos (2.4, 2.2 y 2.1 %, respectivamente). Las regiones Boca del Puerto y Asociada a Emisor situadas en el mar adyacente presentan los valores más bajos (1.1 y 1.5%, respectivamente). La mayoría de los metales mostró poca correlación con la concentración de la materia orgánica (Ag, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb, V y Zn). Solo cinco de los trece metales tienen correlación significativa ($p < 0.001$; $r \geq 0.37$) con la materia orgánica, lo cual confirma su capacidad de acumular solo ciertos metales. Los metales que en este caso se pueden considerar biogénicos son el Al, Cd, Co, Li y Ni.
5. Considerando la distribución de la concentración de los metales el promedio por región se presentó de la siguiente manera: (a). Los niveles más altos de Ag, Al, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, V y Zn, se encontraron en los sedimentos recolectados en el cuerpo lagunar conocido como estero del Infiernillo, seguido muy de cerca en la mayoría de los casos por los sedimentos de la región denominada Aguas Interiores, (b). en el caso del Mn y el Pb los niveles más elevados se encontraron en la región Asociada al Emisor y en la Zona Portuaria, respectivamente.

6. Los altos valores de correlación para la mayoría de las relaciones entre los metales, permite concluir que las distribuciones espaciales siguen prácticamente un mismo modelo. Estas asociaciones pueden ser explicadas en términos de una fuente común de aporte para los metales siendo básicamente derivada del material terrígeno del intemperismo natural de las rocas, transportado hacia el sitio de estudio mediante escurrimientos que son depositados principalmente en las regiones del Estero del Infiernillo y las Aguas Interiores. El caso del Mn, tiene la misma fuente de aportación derivada también de escurrimientos continentales, sin embargo, su patrón de distribución y su poca o nula asociación con el resto de los metales se debe a un comportamiento químico diferente.
7. Estaciones o sitios que sobresalen por sus niveles enriquecidos, son para el Cd, Ag, Cu y Zn las estaciones 15 y 21 que se ubican adyacentes a la Zona Industrial del Puerto. En el caso de Pb la estación 22 sobresale con respecto a los demás, estando ubicada en la zona del canal principal del Puerto.
8. Al comparar los coeficientes de correlación obtenidos a partir de la normalización con Li y Al, se tiene que con el Li es posible explicar en mayor porcentaje la variación de los niveles por los modelos de regresión lineal que con el Al para todos los metales. Esto indica que para este cuerpo de agua en particular es más adecuado normalizar las concentraciones de los metales pesados con el Li que con Al.
9. Con relación a las anomalías evidenciadas en la normalización de las concentraciones de metales, se concluye que para ambas normalizaciones, el Cu y Zn en las estaciones 15 y 21 ubicadas en la Zona Industrial presentan niveles anómalos. Para el caso del Co, Cr, Fe y V en sedimentos del Estero del Infiernillo revelaron un comportamiento anómalo. Los niveles de Ag y Cr de los sedimentos localizados en el área asociada al emisor submarino mostraron

también un comportamiento anormal. El Pb de manera similar mostró una clara anomalía en el sitio de la estación 22 ubicada sobre el canal de navegación frente a los astilleros del Puerto.

10. El Cd, Pb y Ag se caracterizan por EF_{Al}^M y $EF_{Li}^M \gg 1$, lo que indica que sus concentraciones no están totalmente controladas por el intemperismo continental concluyendo que los enriquecimientos de Cd, Pb y Ag, se deben a fuentes antropogénicas. El Zn, Fe, Cu y Co presentan EF_{Al}^M y $EF_{Li}^M > 1$, lo que indica que tienen otras fuentes, naturales o antropogénicas, además de las del intemperismo de la corteza terrestre. El Fe que no muestra correlación significativa con el Al (pero sí con Li), es un elemento que comparativamente no tiene una fuente antropogénica significativa y esta baja correlación puede ser producto de la fuerte asociación con otras fases además de las arcillas minerales, como pueden ser los óxidos de Fe. Aunque no se puede descartar que el enriquecimiento relativo en algunas regiones puede derivarse de la actividad naviera principalmente por procesos de eliminación de óxidos de Fe en embarcaciones pesqueras. El Cr, Ni y V, además de Al y Li (uno con relación al otro), muestran una correlación positiva con ambos elementos conservativos y tanto el EF_{Al}^M y EF_{Li}^M presentan valores cercanos a la unidad, lo cual indica que el intemperismo de la corteza terrestre es la principal fuente de aportación en los sedimentos analizados. El Mn no tiene correlación con Al ni con Li, sin embargo, muestra valores de EF cercanos a 1, salvo en la región Asociada al Emisor. Esto indica que una significativa proporción de este metal en esta región está asociada con otras fases diferentes a las arcillas minerales. En resumen, los diferentes metales mostraron un factor de enriquecimiento descendente en el siguiente orden: $Cd > Pb > Ag > Fe \approx Cu \approx Co > V \approx Mn > Cr \approx Ni$. Los valores de EF alcanzados por la Ag y Pb corresponden a sitios 'semicontaminados' principalmente las regiones Zona Portuaria y Asociada a Emisor. El valor de EF del Cd, cercano o mayor a 10 en todos los casos, permite clasificar a éstas áreas como sitios

'contaminados', principalmente las regiones Zona Portuaria y Asociada a Emisor. El Co, Cu y Zn presentan EF mayores ligeramente a la unidad, en tanto que el resto de los metales como Cr, Fe, Mn, Ni y V presentan EF cercano a la unidad.

11. En la distribución vertical de los metales en el núcleo sedimentario, se tiene que el Cu, Ni y Zn presenta patrones bien definidos y muy parecidos en todo el núcleo con altos coeficientes de correlación ($r > 0.93$) entre sí, pudiéndose inferir que este grupo de metales se comportan de forma similar en la columna sedimentaria. El Mn, Pb y V conforman otro grupo de metales con características de comportamiento similares entre sí, ya que también guardan una importante correlación ($p < 0.001$; $r > 0.72$) en su distribución vertical. En tanto que el Co al relacionarse con el Pb ($r = 0.76$) y con el Zn ($r = 0.72$) mantiene el comportamiento cercano al de ambos grupos.
12. Las concentraciones en las capas superficiales (0-10 cm) de metales como Cu, Cr, Li, Ni, Mn, Pb, V y Zn son mayores a las de las secciones profundas (40-50 cm), lo cual indica que su tasa de acumulación ha sido incrementada actualmente pudiendo intervenir otra fuente adicional a la natural pre-existente, excepto Li, es muy probable que ello se deba a actividades antropogénicas.
13. Los valores de AF para Ag, Al, Cd, Co y Fe están cercanos a la unidad indicando poca variación en las concentraciones de las capas profundas con las superficiales. Se observaron valores ligeramente por encima de la unidad para Cr, Li, Mn y Pb, en tanto que hay un enriquecimiento moderado de algunos metales en sedimentos superficiales, valores de $AF > 1$ para Cu, Ni, V y Zn.

14. Los valores de las medias obtenidos tanto por la sumatoria de las concentraciones de cada metal por fase como por extracción total no resultaron estadísticamente diferentes. A excepción del Mn, para todos los demás metales se obtuvo una alta correlación entre las concentraciones elementales y la suma cada metal asociada a cada fracción extraída ($r \geq 0.60$), lo cual confirma la aceptabilidad de las metodologías involucradas en el fraccionamiento geoquímico.
15. Con relación al fraccionamiento geoquímico de los sedimentos, se presentaron variaciones dependiendo del metal y de la fase en particular: (a) La Ag estuvo prácticamente el 100% asociado a la fracción residual o litogénica; (b) Al y Li con un porcentaje del 80-90% asociados también a la fase litogénica; (c) La mayor parte del Cd fue extraído de la fracción intercambiable y la fracción orgánica, este comportamiento es diferente al obtenido con el resto de los metales, en los que la F1 resultó ser la fase geoquímicamente menos significativa de los sedimentos en relación con el contenido total; (d) Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, V y Zn con un porcentaje entre el 60-80% asociado a la fracción residual de los silicoaluminatos, y el resto distribuido principalmente entre las fracciones oxidable, reducible y carbonatada. Lo anterior revela que la biodisponibilidad de mayor a menor proporción va a estar dada como sigue: Cd>Cu>Pb>Ni>Zn>Mn>Li>Fe>Al>V>Ag.
16. Cuando se hace una comparación entre las diferentes metodologías de normalización con los criterios de diferentes autores, se observa que los puntos considerados como contaminados por el criterio de Szefer siempre coinciden con los sitios considerados como enriquecidos por el criterio de Summers y estos a su vez con los sitios semicontaminados según el criterio de Tiller.

7. Literatura citada.

- Ackermann, F. (1980). A procedure for correcting the grain size effect in heavy metal analysis of estuarine and coastal sediments. *Environ. Technol. Lett.*, 1:518-527.
- Ackermann, F., Bergmann, M. and Schleichert, G. U. (1983). Monitoring of heavy metals in coastal and estuarine sediments-a question of grain size: <20 μm versus <60 μm . *Environ. Technol., Lett.*, 4:317-328.
- Agemian, H. A. y Chau, A.S.Y. (1977). A study of different analytical extraction methods for nondetrital heavy metals in aquatic sediments. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 6:69-82.
- Agemian, H. and Chau, A. S. Y. (1976). Evaluation of extraction techniques for the determination of metals in aquatic sediments. *The Analyst.*, 101:761-767.
- Alvarez-León, R. (1980). Hidrología y zooplancton de tres esteros adyacentes a Mazatlán, Sinaloa, México. *An. Centro Cienc. Del Mar y Limnol.*, UNAM, 7:177-194.
- Álvarez-Rivera, U., Rosales Hoz, L., Carranza-Edwards, A. (1986). Heavy metals in blanco river sediments, Veracruz, Mexico. *An. Inst. Cienc. Del Mar y Limnol. Univ. Nal. Autóm. México*, 13(2):1-10.
- Álvarez-Rivera, V. (1983). Distribución de metales pesados en sedimentos del río Blanco, Veracruz. Master Degree Thesis. CCH-UNAM.
- American Chemical society. 1980. Guidelines for data acquisition and data quality evaluation in environmental chemistry. *Anal. Chem.* 52:2242-2249.
- Balci, A. and Türkoglu M. (1993). Heavy metals in sediments from Izmir Bay, Turkey. *Mar. Pollut. Bull.*, 26:106-106.
- Bathurst, R. G. C. (1974). Carbonate sediments and their diagenesis. Elsevier, Amsterdam, 338 pp.
- Benjamin, M. M. and J. O. Leckie. (1981a). Multiple-site adsorption of Cd, Cu, Zn and Pb on amorphous iron oxyhydroxide. *J. Colloid Interface Sci.*, 79:209-221.
- Benjamin, M. M. and J. O. Leckie. (1981b). Competitive adsorption of Cd, Cu, Zn and Pb on amorphous iron oxyhydroxide. *J. Colloid Interface Sci.*, 83:410-419.
- Berner, R. A. (1981). A new geochemical classification of sedimentary environments. *Journal of Sedimentary Petrology*, 51: 359-365.
- Berner, R. A. (1981). Early diagenesis a theoretical approach. Princeton University Press. Princeton N.J. 1-241.

- Brannon J.M., J.R. Ross, R.M. Engler y I. Smith. (1977). The distribution of heavy metals in sediment fractions from mobile Bay, Alabama. *In: Chemistry of Marine Sediments* (Yen, T.F. ed.). Ann Arbor Science. Ann Arbor 125-149.
- Breder, R. (1982). Optimization studies for reliable trace metal analysis in sediments by atomic absorption spectrometric methods. *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 313:395-402.
- Breteler, R.J., I. Valiela y J.M. Teal (1981). Bioavailability of mercury in several Northeastern U.S. *Spartina* ecosystems. *Estuarine, Coastal, Shelf Sci.* 12:155-166.
- Brügmann, L. y Hennings, U. (1982). Stratigraphic and Spezifizierung von Metallen in Sedimenten der westlichen Ostsee. *Acta Hydrobiol.*, 10:41-53.
- Bruland, K.W., Bertine, K., Koide, M. and Goldberg, E.D. (1974). History of metal pollution in Southern California coastal zone. *Environ Sci. Technol.*, 8:425-432.
- Brusca, R. C. (1980). Common intertidal invertebrates of the Gulf of California. The University of Arizona Press. 2^{da} Ed. 513pp.
- Bryan, G W. and Langston, W. J. (1992). Bioavailability, accumulation and effects of heavy metals in sediments with special reference to United Kingdom estuaries: a review. *Environ. Pollut.*, 76:89-131.
- Bryan, G. W., W. J. Langston, L. G. Hummerstone. and G. R. Burt. (1985). A guide to the assessment of heavy metal contamination in estuaries using biological indicators. *Marine Biological association of the United Kingdom Occasional Publication.*, Plymouth 4:91.
- Buat- Menard, P. y Chesselet, R. (1979). Variable influence of the atmospheric flux on the trace metal chemistry of oceanic suspended matter. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 42:399-411.
- Bunzl,K., Schmidt, W., and Sanson, B. (1976). Kinetics of ion exchange in soil organic matter IV, adsorption of Pb^{+2} , Cu^{+2} , Cd^{+2} , Zn^{+2} , and Ca^{+2} , by peat: *Journal of soil science*, 27: 32-41.
- Caçador I., Vale C., and Catarino F. (1996). Accumulation of Zn, Pb, Cr, and Ni in sediments between roots of the Tagus estuary salt marshes, Portugal. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 42:393-403.
- Calmano, W., Wellershaus. S. and Förstner, U. (1982). Dredging of contaminated sediments in the Weser Estuary- chemical forms of some heavy metals . *Environ Technol. Letters*, (3): 199-208.
- Calmato, W. y U. Förstner. (1983). Chemical extraction of heavy metals in polluted river sediments in central Europe. *Sci. total Environ.* 28:77-90.

Calvo, C., Donazzolo R., Guidi F. and Orio, A.A. (1991). Heavy metal pollution studies by resuspension experiments in Venice lagoon. *Wat. Res.*, 25(10):1295-1302.

Carranza-Edwards, A., Márquez-García, A., Morales de la Garza, E. (1988^a). Estudios de los sedimentos de la plataforma continental del Estado de Guerrero y su importancia dentro de los recursos minerales del mar. *An. Inst. Cienc. Del Mar y Limnol.* UNAM. 13(3):241-262.

Carranza-Edwards, Rosales-Hoz, L., Lozano-Santa Cruz, R. (1988b). Estudio de metales en arenas de playa de San Antonio del Mar, B.C.N., México. *An. Inst. Cienc. Del Mar y Limnol.* UNAM. 13(1).

Carruesco, C.H. Y E. Lapaquellerie. (1985). Heavy metal pollution in the Arcachon Basin (France): Bonding states. *Marine Pollution Bulletin* 16(12):493-497.

Catanzaro, E. J. (1976). *Environ. Sci. Technol.*, 10: 386-388.

Chao, T. (1972). Selective dissolution of manganese oxides from soils and sediments with acidified hydroxylamine hydrochloride. *Proceedings of Soil Science Society of America*. 36: 746-768.

Chester R. Y M.J. Hughes. (1969). The trace element geochemistry of a North pelagic clay core. *Deep sea Res.* 16:639-654.

Chester, R. and Messiha-Hana, R. G. (1970). Trace element partition patterns in North Atlantic deep sea sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 34:1121-1128.

Chester, R. and M. J. Hughes. (1967). A chemical technique for separation of ferromanganese minerals, carbonate minerals and adsorbed trace elements from pelagic sediments. *Chem. Geol.*, 2:249-262.

Chester, R. and Voutsinou, F. G. (1981). The initial assessment of trace metal pollution in coastal sediments. *Mar. Pollut. Bull.*, 12:84-91.

Chester, R. (1990). *Marine Geochemistry*. Unwin Hyman Ltd., London. 659 p.

Contreras, E. F. (1985). Las lagunas costeras mexicanas. Centro de Ecodesarrollo. México, D.F. 95-98.

De Groot, A. J., W. Salomons, and E. E. Allersma. (1976). Processes affecting heavy metals in estuarine sediment, pp. 131-157. In J. D. Burton and P.S. Less (eds.), *Estuarine Chemistry*. Academic Press, London.

Deurer, R., U. Förstner and G. Schmoll. (1978). Selective chemical extraction of carbonate-associated metals from recent lacustrine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 42:425-427.

Dossis, P., and Warren, L. (1980). Distribution of heavy metals between the minerals and organic debris in a contaminated marine sediment, in Baker, R., ed., *Contaminants and sediments*, Ann Arbor, Mich., *Ann Arbor Science Publishers, Inc.*, 1: 119-142.

El-Rayis, O. A. (1984). Re-assessment of the titration method for determination of organic carbon in recent sediments. *Rapp. Comm. Int. Mer. Dedit.* 29(7):45-47.

Fairbridge R. (1980). The estuary: Its definition and geodynamic cycle. En E. Olausson and I. Cato (Edit). *Chemistry and Biochemistry of Estuaries*. Wiley, New York 1-35.

Filipek, L., and Owen, R. (1979). Geochemical associations and grain size partitioning of heavy metals in lacustrine sediments. *Chemical Geology*, 26:105-117.

Folk, R. L. (1951). Stages of textural maturity in sedimentary rocks. *Jour. Sedim. Petrol.*, 21:127-130.

Folk, R.L. y W.C. Ward. (1957). Brazos River bar: A study in the significance of grain size parameters. *Jour. Sediment. Petrol.*, 27:3.

Folk, R.L. (1974). *Petrology of Sedimentary Rocks*. Hemphills Pub. Co., Austin, Texas, p.151.

Förstner U. y S.R. y Patchineclam. (1979). Sediment associations of heavy metals in marine sediments with special reference to pollution in the German north sea. Symposium/Workshop on sediment and pollution interchnage in shallow seas. Texel, 24-26 sept. 1979. Paper No. 11.

Förstner U. (1985). Chemical forms and reactivities of metals in sediments, in *Chemical Methods for Assessing Bio-available metals in sludges and soils*. Leschber, R. D., Davis, R. D. and L'Hermite, P., Eds., Elsevier, New York. 1.

Förstner, U. (1982). Accumulative phases for heavy metals in limnic sediments. *Hydrobiologia*, 91:269-284.

Förstner, U. and G. T. M. Wittmann. (1981). *Metal pollution in the aquatic Environment*. Springer Verlag, 486 pp.

Förstner, U. and G. T. W. Wittman. (1983). *Metal pollution in the aquatic Environment*. Springer Berlin. 140-196.

Förstner, U. and G. T. W. Wittmann. (1979). *Metal pollution in the aquatic Environment*. Springer Verlag, 486 pp.

- Förstner, U. and Salomon, W. (1980). Trace metal analysis on polluted sediments. I. Assessment of sources and intensities.. *Environ. Technol., Lett.* 1:494-505.
- Förstner, U., Calmano, W. and Schoer, J. (1982). Heavy metals in bottom sediments and suspended material from the Elbe, Weser and Ems estuaries and from the German Bight (southeastern North Sea). *Thalassia Jugosl.*, 18:97-122.
- García E. (1973). Modificaciones al sistema de clasificación climática de Köpen. *Inst. Geog. UNAM*, 264 pp.
- Gibbs, R. J.. (1973). Mechanism of trace metal transport in rivers. *Nature*, 180: 71-73.
- Giordano, R., Musmeci, L. Ciaralli, L., Venillo, I., Chirico, M., Piccioni, A., Costantinis. (1992). Total contents and sequential extractions of Mercury, Cadmium, and Lead in coastal sediments. *Marine Pollution Bulletin*. 24(7):350-357.
- Goldberg, E. D., Gamble, E., Griffin, J. J. and Koide, M. (1977). Pollution History of Narragansett Bay as recorded in its sediments. *Estuar. Coast. Mar. Sci.*, 5:549-561.
- Goldberg, E.D. (1976). Pollution history of estuarine sediments. *Oceanus* 19(5):18-26.
- Gupta, S. K. & Chen, K. Y. (1975). Partitioning of trace metals in selective chemical fractions of near shore sediments. *Environmental Technology Letters*, 10: 129-158.
- Gutierrez-Galindo, E. A., G. Flores, R. Pro, J.A. Villaescusa y J. A. Gonzalez. (1991). Metales pesados en tejido y en biodepositos sedimentarios del ostión *Crassostrea gigas* de la zona de cultivo de Bahía San Quintín, Baja California Norte, México. *Inv. Mar. CICIMAR* 6(1):175-186.
- Hall, L. and Chang-Yen I. (1989). An evaluation of the extraction efficiencies of some common extractants for Fe, Cr, Mn, Ni, Pb and Cu on five grain-size fractionated, tropical marine sediments. *Environ. Pollut.*, 56:51-63.
- Hayes, W. J., Jr. (1975). Toxicology of pesticides, the William and Wilkins Co., Baltimore.
- Horowitz, A.J. and Elrick, K.A. (1987). The relation of stream sediment surface area, grain size and composition to trace element chemistry. *Applied Geochemistry*. 2:437-451.
- Horowitz, A., and Elrick, K. (1988). Interpretation of bed sediment trace metal data: methods for dealing with the grain size effect, in Lichtenberg, J., and others, eds., Chemical and biological characterization of sludges, sediments, dredge spoils, and drilling muds, ASTM STP 976, Philadelphia, Penn., 114-128.

Horowitz, A. J., Rinella, F. A., Lamothe, P., Miller, T. L., Edwards, T. K., Roche, R. L. and Ricker, D. A. (1989). Cross-sectional variability in suspended sediment and associated trace element concentration in selected rivers in the US. *In* Sediment and the Environment (Proceedings of the Baltimore Symposium) *IAHS (Int. Assoc. Hydrogeol. Sci.)* Publ.184: 57-66.

Horowitz, A. J., Rinella, F. A., Lamothe, P., Miller, T. L., Edwards, T. K., Roche, R. L. and Ricker, D. A. (1990). Variations in suspended sediment and associated trace element concentrations in selected riverine cross sections. *Environ. Sci. Technol.*, 24:1313-1320.

Horowitz, A., J. (1991). A primer on Sediment-Trace element chemistry. Second edition. Chelsea, Michigan: *Lewis publishers*. 136 pp.

Huntzicker, J. J., Friedlander, S. K. and C. I. (1975). Davidson, *Environ. Sci. Technol.*, 9: 448-456.

IAEA (International Atomic Energy Agency). (1985). Inter-comparison of trace element measurements in marine sediment sample SD-N-1/2. *Lab. Mar. Radioact., Int. At. Energy Agency, Monaco, IAEA/RL*, 124:74 .

IAEA. (1985). Intercomparison of trace element measurements in marine sediment sample SD-N-1/2. Monaco, 24: 74.

James y Choquette, 1984

Jenne, E. A. and Luoma, S. N., (1977). Forms of trace elements in soils, sediments, and associated waters: an overview of their determination and biological availability. *In*: R. E. Wildung and H. Drucker (Editors), *Biological Implications of metals in the environment*. NTIS (Natl. Tech. Info. Serv.), Springfield, Va., CONF-750929, 110-143.

Jenne, E., (1976) Trace element sorption by sediments and soils-sites and processes, in Chappell, W., and Peterson, K., eds., *Symposium on molybdenum*, New York, Marcel-Dekker. 2:425-553.

Jonasson, I. (1977). Geochemistry of sediment/water interactions of metals, including observations on availability, in Shear, H., and Watson, A., eds., *IJC/PLUARG*, Windsor, Ontario, 255-271.

Krumbein, W.C. y F.J. Pettijohn. (1938). *Manual of Sedimentary Petrography*. New York (Wiley).

Kuenen, Ph. (1965). Geological conditions of sedimentation, in Riley, J., and Skirrow, G., eds., *Chemical Oceanography*, New York, Academic Press, 2:1-22.

Lankford, R. R. (1977). Coastal lagoons of Mexico, their origin and classification. *In*: M. Wiley (Ed.). *Estuarine Processes*. Academic Press, NY 11:174-182.

- Lees, A. (1975). Possible influence of salinity and temperature on modern shelf carbonate sedimentation. *Marine Geol.*, 19:159-198.
- Leopold, J. B., Wolman, M. G. And Miller, J. P. (1964). Fluvial processes in Geomorphology. Freeman, San Francisco, 522 pp.
- Leppard, G. G. (1983). Trace element speciation in surface waters. Plenum Press, New York
- Li, Y. H. (1981). Ultimate removal mechanisms of elements from the ocean. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 45:1659-1664.
- Li, Y. H. (1982). Interelement relationship in abyssal Pacific ferro-manganese nodules and associated pelagic sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 46:1053-1060.
- Long, E. R. And L. G. Morgan. (1990). The potential for biological effects of sediment-sorbed contaminants tested in the National Status and Trends Program. *National Oceanic and Atmospheric Administration Technical Memorandum NOM OMA 52*, National Ocean Service, Rockville, Maryland.
- Long, E. R., D. D. Macdonald, S. L., Smith, and F. D. Calder. (1995). Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments. *Environmental Management*, 19:81-97.
- Loring D.H. y R.T.T. Rantala. (1977). Geochemical Analysis of Marine Sediments and Suspended Particulate Matter. *Technical report 700*: 58 .
- Loring, D. H, J. Can. (1976). *Earth Sci.*, 13:960-971
- Loring, D.H. (1990). Lithium - a new approach for the granulometric normalization of trace metal data. *Marine Chemistry*, 29:155-168.
- Lu, J.C.S. and Chen, K.Y. (1977). Migration of trace metals in interfaces of seawater and polluted superficial sediments. *Environ. Sci. Technol.*, 11:174-182.
- Lu, J.C.S. And Chen, K.Y. (1977). Migration Trace Metals in Interphases of Seawater and Polluted Superficial Sediments. *Environ. Sci. Technol.*, 11:174-182.
- Luoma, S. N. (1989). Can we determine the biological availability of sediment-bound trace elements?. *Hydrobiologia*, 176/177:379-396.
- Luoma, S. N. and Jenne E. A. (1976). Trace Subst. *Environ. Health*, 10: 343-351.
- Malo B. A.. (1977). Partial extraction of trace metals from aquatic sediments. *Environ. Sci. Technol.*, 11: 227-282.

Manjunatha, B. R., and Shankar, R. (1996). Signature of non-steady-state diagenesis in continental shelf sediments. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 42: 361-369.

Manhein, F.T. (1961). A geochemical Profile from the Baltic Sea. *Geochim. Cosmochim. Acta*. 25:52-70.

Marmolejo-Rivas y Páez-Osuna (1990). Trace metals in tropical coastal lagoon bivalves, *Mytella strigata*. *Bull. of environ.contamination and toxicology*. (45): 545-551.

Martin, J. M. and Meybeck, M. (1979). Elemental mass-balance of material carried by major world rivers. *Marine Chemistry*, 7:173-206.

Martin, J. M., Nirel, P. and Thomas, A. J. (1987). Sequential leaching techniques: promises and problems. *Mar. Chem.*,22:313-341.

Mayer, T. and M.G. Johnson (1994). History of anthropogenic activities in Hamilton Harbour as determined from the sedimentary record. *Environmental Pollution*. 86:341-347.

Meguelliati, N. (1982). Mise au point d'un schéma d'extraction selectives des polluants métalliques associés aux diverses phases constitutives du sédiment. *Thèses, Université de Pau, France*, p. 106.

Merian E. (1991). Metals and their compounds in the environment. *VCH Publishers*, New York, p. 1438.

Miller, J.C. and Miller, J. N. (1988) Statistics for analytical chemistry .John Wiley and Sons, New York, 227pp.

Milliman, J.D. (1971). The role of calcium carbonate in continental shelf sedimentation. Amer. Geol. Inst. Washington, D.C., *Application to the geological record (supplement)*, lecture 14: 35 .

Milliman, J. D. (1974^o). Marine carbonates. *Springer-Verlag/Berlin*, 375 pp.

Modak, D. P., Singh K. P., Chandra H. and Ray P. K. (1989a). Distribution of metals concentration in dissolved and particulate phases in the Ganges river water in West Bengal. *Sci. Total Envir.*, (communicated).

Modak, D. P., Singh K. P., Chandra H. and Ray P. K: (1992). Mobile and bound forms of trace metals in sediments of the lower ganges. *Wat. Res.*, 26:1541-1548.

Moody, J.R. y Lindstrom, R.M. (1977). Selection and cleaning of plastic containers for storage of trace element samples. *Anal. Chem.* 49:2264-2267.

Moore, C. H. (1989). Carbonate diagenesis and porosity. Elsevier, Amsterdam. 338 pp.

National Research Council. (1990). Managing troubled waters: The role of marine environmental monitoring. *National Academy Press*, Washington, D. C.

Negrel, Ph. (1997). Multi-element chemistry of Loire estuary sediments: anthropogenic vs. Natural sources. *Estuarine, Coastal and Shelf Sci.*, 44:395-410.

Nirel, P., (1987). Evolution de la distribution particulaire des éléments chimiques en milieu estuarien. Thèse. Université de Paris, 7:187.

Nirel, P., Thomas, A. J. and Martin, J. M. (1985). A critical evaluation of sequential extraction techniques. In: R. A. Bullman and J. R. Cooper (editors), *Speciation of fission and activation Products in the Environment*. Elsevier, 19-26.

Nissenbaum, A. (1972). Distribution of several metals in chemical fractions of a sediment core from the Sea Okhotsk: *Israeli Journal of Earth Science*, 21:143-154.

Nürnberg, H. W., Valenta, P., and Nguyen, V. D., (1983). The wet deposition of heavy metals from the atmosphere in the Federal Republic of Germany, in Proc. int. Conf. Heavy Metal in the Environment. Muller, G., Ed., *CEP Consultants*, Edinburgh, (1), 115.

Orson, R. A., Simpson, R. L. y Good, R. E. (1992). A mechanism for the accumulation and retention of heavy metals in tidal freshwater marshes of upper Delaware River Estuary. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 34: 171-186.

Ortner, P.B., Kreader C. and Harvey G.R. (1983). Interactive effects of metals and humus on marine phyto-plankton carbon uptake. *Nature* 301:57-58.

Osuna, López J. I., Páez, O. F. and Ortega, R. P. (1986). Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb y Zn en los sedimentos del puerto y antepuerto de Mazatlán. *Ciencias Marinas México*, 12(2):35-45.

Osuna-López, J. I., F. Páez-Osuna, C. Marmolejo-Rivas y P. Ortega-Romero. (1989). Metales pesados disueltos y particulados en el Puerto de Mazatlán. *An. Inst. de Ciencias del Mar y Limnol.* UNAM: 16 (2):224-230.

Osuna-López, J. I., H. M. Zazueta-Padilla, A. Rodríguez-Higuera and F. Páez-Osuna (1990). Trace metal concentrations in mangrove oyster (*Crassostrea corteziensis*) from Tropical Lagoon Environments, Mexico. *Marine Pollution Bulletin*. 21(10): 486-488.

Otte, R. (1991). Heavy metals and arsenic in vegetation of salt marshes and floodplains. PhD Thesis, Free University of Amsterdam, 188 pp.

Paéz Osuna, F., Fernández, H. Y Mandelli, E.F. (1983a) Mineralogía de los sedimentos de un núcleo de laguna Mitla, Gro., México. *An. Inst. Cienc. Del Mar y Limnol., UNAM. México*, 10:271-176.

Paéz Osuna, F., Osuna-López J.I. And Griffin J. (1983b). Elemental carbon in a tropical coastal lagoon sediment core. *Indian, J: Mar. Sci.*, 12:223-224.

Paéz Osuna, F., Fong-Lee, M.L., Fernández-Perez, H., Lozano-Santa-Cruz, R. and Villaseñor, G. (1984). Heavy metals & mineralogy in sediment cores from a tropical coastal lagoon, Mexico. *Indian J. Mar. Sci.*, 13:153-158.

Paéz Osuna, F., And Mandelli, E.F. (1985). ²¹⁰Pb in a tropical coastal lagoon sediment core. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 20:367-374.

Paéz Osuna, F., Botello, A.V. and Gutierrez, S. (1986). Heavy metals in Coatzacoalcos estuary and ostión lagoon, Mexico. *Mar. Poll. Bull.*, 17(11):516-519.

Paéz Osuna, F., Osuna López I. (1987). Acumulación de metales pesados en Mitla: una laguna costera tropical. *Ciencias Marinas*; 13: 97-112.

Paéz Osuna, F. (1988). Geoquímica de los metales pesados en los sedimentos del Mar de Cortés. *Tesis Doctoral*, UACPYP del CCH, Univ. Nac. Autón. De Méx., Estación Mazatlán, 396 pp.

Páez-Osuna, F., G. Izaguirre-Fierro, R. I. Godoy-Meza, F. González-Farías, J. I. Osuna-López. (1988). Metales pesados en cuatro especies de organismos filtradores de la región costera de Mazatlán: Técnicas de extracción y niveles de concentración. *Contaminación Ambiental* 4:31-39.

Páez-Osuna, F. y J. I. Osuna-López.(1988). Ventilias hidrotermales en la Cuenca de Guaymas y la región dorsal-este del Pacífico Oriental 21N: Aspectos Geoquímicos. *Ciencias del Mar* 4(10):33-40.

Paéz Osuna, F., Osuna López J. I. (1990). Aspectos genéticos de los sedimentos marinos de la boca del Golfo de California evidenciados por la geoquímica de sus metales pesados. *Geofísica Internacional*, 29:47-58

Páez-Osuna, F., y J.I. Osuna-López, (1990a). Heavy metals distribution in geochemistry fractions from the Lower Gulf of California. *An. Inst. Cienc. del Mar y Limnol.*, Univ. Nal. Auton. México 18:113-122.

Páez-Osuna y Osuna-López (1990b). Aspectos genéticos de los sedimentos marinos de la boca del golfo de California, evidenciados por la geoquímica de sus metales pesados. *Geofísica Internacional*, 29:47-58.

Páez-Osuna and Marmolejo-Rivas (1990). Trace metals in tropical coastal lagoon bivalves, *Crassostrea corteziensis*. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 45:538-544.

Páez-Osuna F., y Osuna-López J.I. (1992). Diagénesis temprana de metales pesados en los sedimentos del Pacífico adyacente a la boca del golfo de California. *Geofísica Internacional* 31(3): 289-304.

Páez-Osuna, F. (1996). Biomonitoring of marine heavy metal contamination and its application in Mexican Pacific waters: a promissory perspective. In *Pollution Processes in coastal Environments*. Marcovecchio, J. (Ed.) Mar de la Plata, Argentina 421-425.

Pickering, W. F. (1986). Metal ion speciation- soils and sediments. A review. *Ore Geol. Rev.*, 1:83-146.

Pingitore, E. N. (1978). The behaviour of Zn^{+2} and Mn^{+2} during carbonate diagenesis: theory and applications. *J. Sediment. Petrol.*, 48:799-814.

Piper, C.S., 1950. *Soil and Plant Analysis*. Interscience, New York.

Piper, D. Z. (1974). Rare earth element in the sedimentary cycle: a summary. *Chem. Geol.*, 14:285-304.

Ponce, G., A. Gonzalez, y L. Calva. (1994). Evaluación del impacto ambiental de la laguna de Sontecomapan, Veracruz. Serie Grandes Temas de Hidrobiología: Los Sistemas Litorales, UAMI, UNAM 2:115-125.

Posselt, H. S., Anderson, F. J. and Weber, Jr, W. J. (1968). *Environ. Sci. Technol.*, 12: 1087-1093.

Presley, B. J., Kolodny, Y., Nissenbaum A. and Kaplan I. R. (1972). *Geochim. Cosmochim. Acta*, 36: 1073-1090

Presley, B. J., Trefry, J. H. and Shokes, R. F. (1980). Heavy metal inputs to Mississippi delta sediments, a historical view. *Water, Air and Soil Pollution*, 13:481-494.

Pritchard, D.W. (1955). Estuarine circulation patterns. *Proc. Amer. Soc. Civ. Eng.*, 81:717.

Pritchard, D.W. (1967). What is an estuary: physical viewpoint. *Estuaries, Am. Ass Adv. Sci.*, Pub. No. 83, Washington, D. C. 3-5.

Prohic, E. and Kniewald. (1987). Heavy metal distribution in recent sediments of the KRKA river estuary-an example of sequential extraction analysis. *Marine Chemistry*, 22:279-297.

Rapin, F. and U. Förstner. (1983). Sequential leaching techniques for particulate metal speciation: the selectivity of various extractants. *Proceedings of the 4th International Conference on Heavy Metals in the Environment*, Heidelberg, CEP Consultants Ltd., (ed.), Edinburgh, U.K., 1074-1077.

Rapin, F., A Tessier, P.G.C. Campbell and R. Carignan. (1986). Potential artifacts in the determination of metal partitioning in sediments by a sequential extraction procedure. *Environ. Sci. Technol.*, 20:836-840.

Rapin, F., Nembrini, G. P., Förstner, U. and Garcia, J. L. (1983). Heavy metals in marine sediment phases determined by sequential extraction and their interaction with interstitial water. *Environ. Technol. Lett.*, 4:387-396.

Rashid, M. (1974). Adsorption of metals on sedimentary and peat humic acids: *Chemical Geology*, 13:115-123 .

Rauret, G., R. Rubio, J.F. López-Sánchez y E. Casassas. (1987). Determination and speciation of Copper of a river Mediterranean (River Tenes, Catalonia, Spain). *Wat. Res.* 22(4):449-455.

Rendell, P. S., G.E. Batley and A.J. Cameron. (1980). Adsorption as a control of metal concentrations in sediment extracts. *Environ. Sci. Technol.*, 14:314-318.

Rodriguez-Torres, R., 1978. Atlas Geológico y Evaluación Geológica-Minera del estado de Sinaloa. UNAM-Gobierno del Estado de Sinaloa.

Rosales, Hoz L., Carranza, E. L., Alvarez, R. U. (1986). Sedimentological and chemical studies in sediments from Alvarado lagoon system, Veracruz, Mexico. *An. Inst. Cienc. Del Mar y Limnol.* UNAM., 13(3):19-28.

Rosales, Hoz L., Carranza, E. L., Santiago, P. S., Méndez, J. C. and Doger. B. R. (1994). Study of anthropogenically induced trace metals on the continental shelf in the southeastern part of the Gulf of Mexico. *Rev. Int. Contam. Ambient.*, 10(1):9-13.

Rosental R., G.A. Eagle, M.J. Orren 1986. Trace metal distribution in different chemical fractions of Nearshore Marine Sediments. *Est. Coast Shelf Sci.* 22:303-324.

Rosental, R., Eagle, G. A. and Orren, M. J. (1985). Trace metal distribution in different chemical fractions of nearshore marine sediments. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 22:303-324.

Ruelas-Inzunza, J. R. (1998). *Balanus (Balanus eburneus, Fistulobalanus dentivarians, y Megabalanus caccopoma)* como biomonitores de la contaminación de metales pesados en las aguas del Puerto de Mazatlán, Sinaloa. *Tesis Maestría*. CCA, UACPYP, ICML, UNAM. 121pp.

Salomons, W. and De Groot A. J. (1978). Pollution history of trace metals in sediments, as affected by Rhine-River. In *Environmental Biogeochemistry* (Edited by Krumbain W. E.), 1:149-162.

Salomons, W. and Förstner, U. (1980). Trace metals analysis on polluted sediments, Part II. Evaluation of environmental impact. . *Environ. Technol Lett.*, 1:506-517.

Salomons, W. and Förstner, U. (1984). Metals in the Hydrocycle. *Spring Berlin.*, 69-76, 78-79.

Salomons, W. and Förstner, U. (1984). Metals in the Hydrocycle. . *Spring Berlin.*, 349 pp.

Saxby, J. (1969). Metal-organic chemistry of the geochemical cycle:Reviews of Pure and Applied Chemistry. 19:131-150.

Schropp, S. J., F. G. Lewis, H. L. Windom, J. D. Ryal, and F. D. Calder. (1990). Interpretation of metal concentrations in estuarine sediments of Florida using aluminum as a reference element. *Estuaries*, 13:227-235.

Schwertmann, U. (1964). Differenzierung der eisenoxide des Bodens durch photochesche extraktion mit saurer ammoniumoxalat-lösung. *Z. Pflanzenernähr. Düng. Bodenkde* 105:194-202.

Secretaría de Marina (1974). Estudio geográfico de la región de Mazatlán, Sinaloa. Secretaría de Marina. *Dirección General de Oceanografía y Señalamiento Marítimo, México.*

Secretaría De Recursos Hidráulicos (S.R.H.), (1976). Protección y mejoramiento de la calidad del agua. Resultados y proyecciones, planes y estrategias nacionales. Programa 1971-1976. México.

Sellwood, B. W. (1978). Shallow-water carbonate environments. In: H.G. Reading (Ed.), *Sedimentary Environments and Facies*. Elsevier/New York. 259-313 pp.

Sheppard, F.P. (1954). Nomenclature based on sand-silt-clay ratios. *Jour. Sediment. Petrol.*, 24(3):151-158.

Shimp, N. F., Scchleicher, J. A., Ruch, R. R., Heck, D. B. and Leland, H. V. (1971). Trace element and organic carbon accumulation in the most recent sediments of southern Lake Michigan. *Illinois Geological Survey Environmental Geology Note*. 41:25.

Singh SK and Subramanain V. (1984). Hydrous Fe and Mn oxides scavengers of heavy metals in the aquatic environment. *CRC Crit Rev Environ Control* 14(1):33-90.

- Skei, J. and P. E. Paus. (1979). Surface metal enrichment and partitioning of metals in a dated sediment core from a Norwegian Fjord. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 43:239-246.
- Smies, M. (1983). Biological aspects of trace element speciation in the aquatic environment. In *Trace Element Speciation in Surface Waters* (Edited by Leppard G.G.), Plenum Press, New York. p. 177.
- Sokal, R. R. and F. J. Rohlf. (1969). *Biometry: the principles and practice of statistics in biological research*. W. H. Freeman and Company, San Francisco.
- Sokal, R.R., and F.J. Rohlf. (1969). *Biometry*. W.H. Freeman and Co., San Francisco, CA. 776 pp.
- Span, D. and Gaillard, J. F. (1986). An investigation of a procedure for determining carbonate-bound trace metals. *Chemical Geology*. 56:135-142.
- Summerhayes, C.P., Ellis, J.P. and Stoffers, P. (1985). Estuaries as sinks for sediment and industrial waste- a case history from the Massachusetts coast.
- Summers, K. J., Wade, T. L., Engle, V. D. and Malaeb Z. A. (1996). Normalization of metal concentrations in estuarine sediments from the Gulf of Mexico. *Estuaries*, 19(3):581-594.
- Swanson, V., Frist, L., Radar, R., Jr., and Huffman, C., Jr. (1966). Metal sorption by northwest Florida humate: U.S. Geological Survey Professional Paper 550-C, 174-177.
- Szefer, P., Glasby, G. P., Szefer, K., Pempkowiak, J. And Kaliszan, R., 1996. Heavy-Metal pollution in superficial sediments from the southern Baltic Sea off Poland. Toxic & Hazardous Substance Control. *Journal of Environmental Science & Health en prensa*.
- Szefer P., Skwarzec B. (1988). Distribution and possible sources of some elements in the sediment cores of southern Baltic. *Mar. Chem.*, 23:109-129.
- Szefer, P. (1990b). Mass-balance of metals and identification of their sources in both river and fallout fluxes near Gdansk Bay, Baltic Sea. *Sci. Total Environ.*, 95:131-139.
- Szefer, P. and Kaliszan, R. (1993). Inter-elemental relationships in sediment cores from southern Baltic. Special Symposium of Emerging Industrial and Engineering Chemistry Division. *American Chemical Society, Atlanta, GA.*, 27-29.
- Szefer, P. and Skwarzec, B. (1988). Distribution and possible sources of some elements in the sediment cores of the southern Baltic. *Mar. Chem.*, 23:109-129.

- Szefer, P., Glasby, G. P., Szefer, K., Pempkowiak, J and Kaliszan, R. (1995). Heavy-metal pollution in surficial sediments from the southern Baltic Sea off Poland. *J. Environ. Sci. Health*. (in Press).
- Szefer, P., Jankowska, H., Wolowicz, M., Kusak, A and Pempkowiak, J. (1993). Vertical and horizontal distribution of heavy metals in bottom sediments from Gdansk Bay, Baltic Sea. Special Symposium of Emerging Industrial and Engineering Chemistry Division. American Chemical Society, Atlanta, GA., 27-29.
- Szefer, P., Kaliszan R. (1993). Distribution of elements in sediment cores of the southern Baltic from the point of view of principal component analysis. *Mar. Poll.*, 3:95-102.
- Szefer, P., Kusak, A., Szefer, K., Jankowska, H., Wolowicz, M., and Ahmed Alis A. (1995). Distribution of selected metals in sediment cores of Puck Bay, Baltic Sea. *Marine Pollution Bulletin*, 30(9):615-618.
- Szefer, P., Glasby, G. P., Pempkowiak, J and Kaliszan, R. (1995). Extraction studies of heavy-metal pollutants in surficial sediments from the southern Baltic Sea off Poland. *Chem. Geol.*, 120: 111-126.
- Tessier, A., Campbell P.G.C. and Bisson M. (1979). Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, 51(7):844-851.
- Tessier, A., Campbell P. G. C. (1987). Partitioning of trace metals in sediments: Relationships with bioavailability *Hydrobiologia*, 149:43-52.
- Tiller, K. G., Merry, R. H., Zarcinas, B. A., and Ward, T. J. (1989). Regional geochemistry of metal-contaminated surficial sediments and seagrasses in upper Spencer Gulf, South Australia. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 28:473-493.
- U.S. Environmental Protection Agency. (1982). Design of 301 (h) Monitoring Programs for Municipal Wastewater Discharges to Marine Waters. *Office of Water* Washington, D.C., 135 pp.
- Vázquez Botello, A. Y F. Páez-Osuna (1986). El problema crucial : La contaminación. Serie Medio Ambiente en Coatzacoalcos, Veracruz. Editado por el *Centro de Ecodesarrollo* 1:180.
- Voutsinou, K. F. (1982). Metal concentrations in polluted and unpolluted Greece sediments: a comparative study. *Vies Journ. Etud. Poll.* 245-259.
- Voutsinou-Taliadouri, F. y S. Varvanas. (1995). Geochemical and sedimentological patterns in the Thermaikos Gulf of Aqaba.

Wangersky, P. J. And Joensuu, O.I. (1967). The fractionation of carbonate deep-sea cores. *J. Geol.*, 75:148-177.

Wentworth, C.K. (1922). A scale of grade and class terms for clastic sediments., *Jour. Geol.*, 30:377-392.

Williams, C.H., David, D.J. & Iismaa, O. (1972). The determination of cadmium in soils, plants and fertilizers by dithizone extraction and atomic absorption spectroscopy. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 3:399-407.

Wilson, J.L. (1975). Carbonate facies in Geologic History. *Springer-Verlag*/New York. 471 pp.

Zar, Jerrold (1974). Biostatistical analysis. Department of Biological Sciences Northern Illinois University. Prentice-Hall. 2nd ed. 121 pp.

ANEXO 1

Indicación de puntos fuera de la doble desviación estándar en los modelos lineales resultantes de normalizar cada metal en función del Al y en función del Li de acuerdo al criterio de Szefer.

ANEXO 1

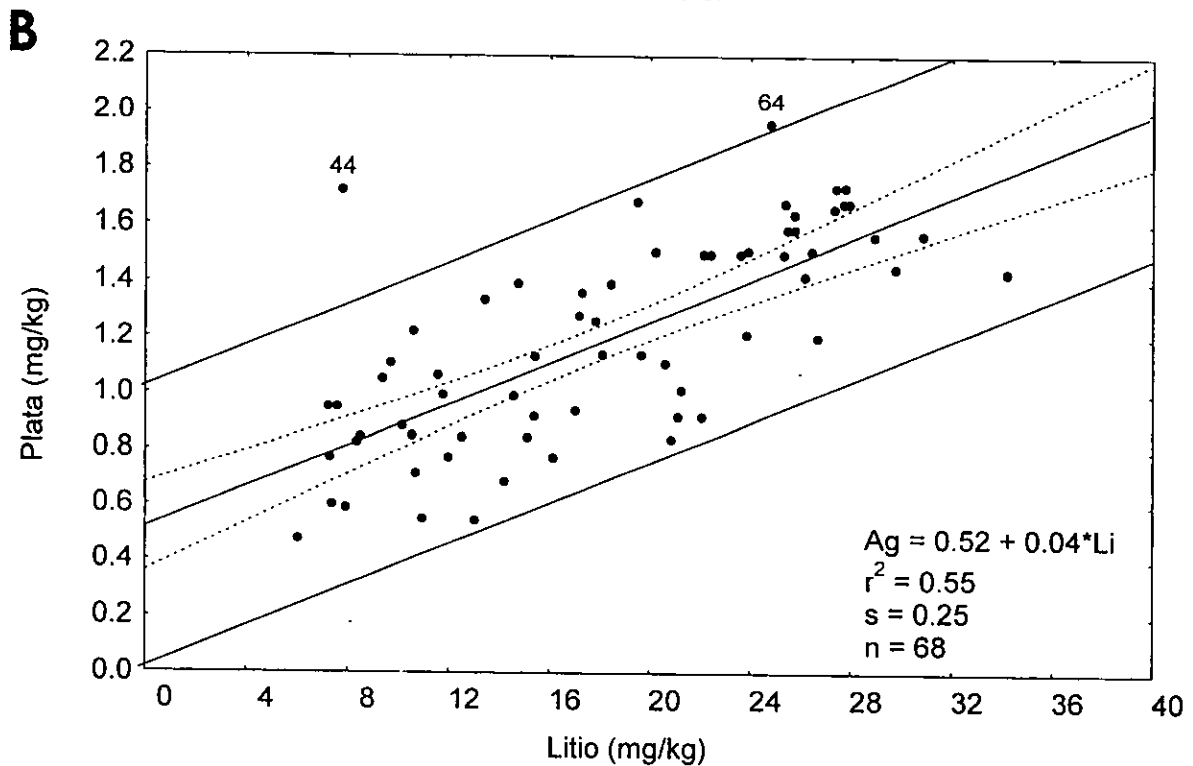
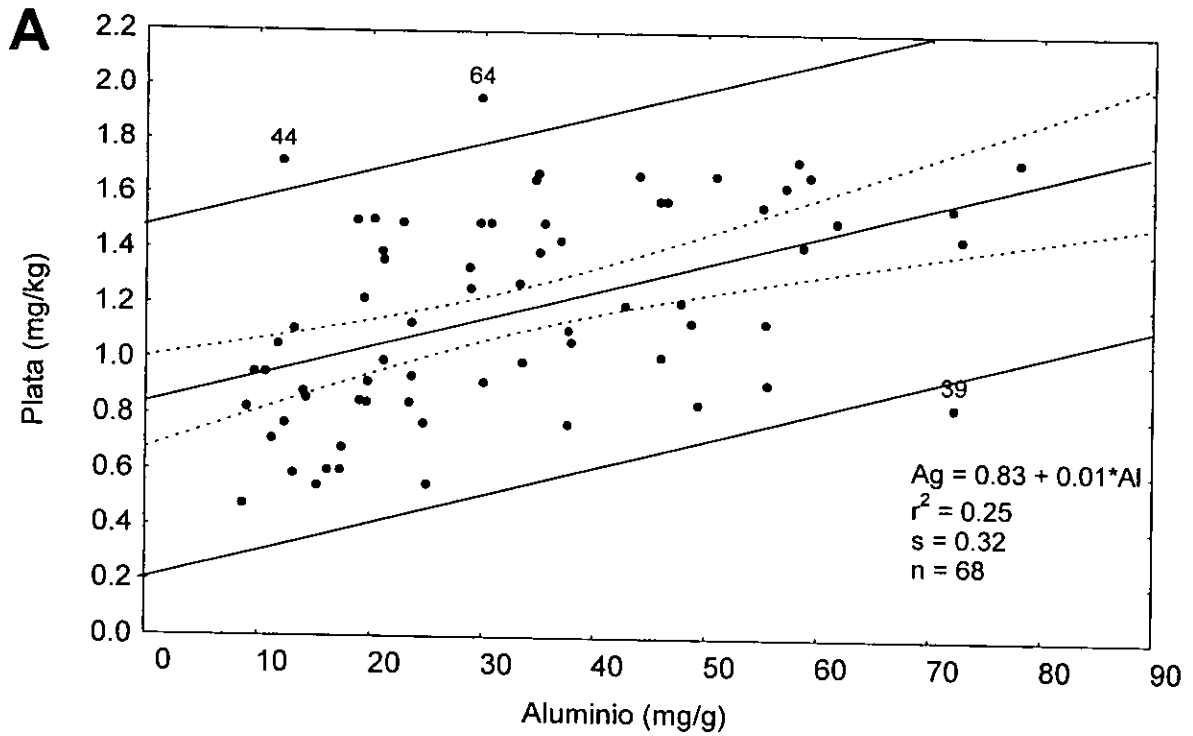


Figura 1. Indicación de puntos fuera de la doble desviación estándar en los modelos lineales resultantes al normalizar la Ag en función del Al (Figura 1A) y en función del Litio (Figura 1B) de acuerdo al criterio de Szefer (1996).

Anexo 1 (continuación)

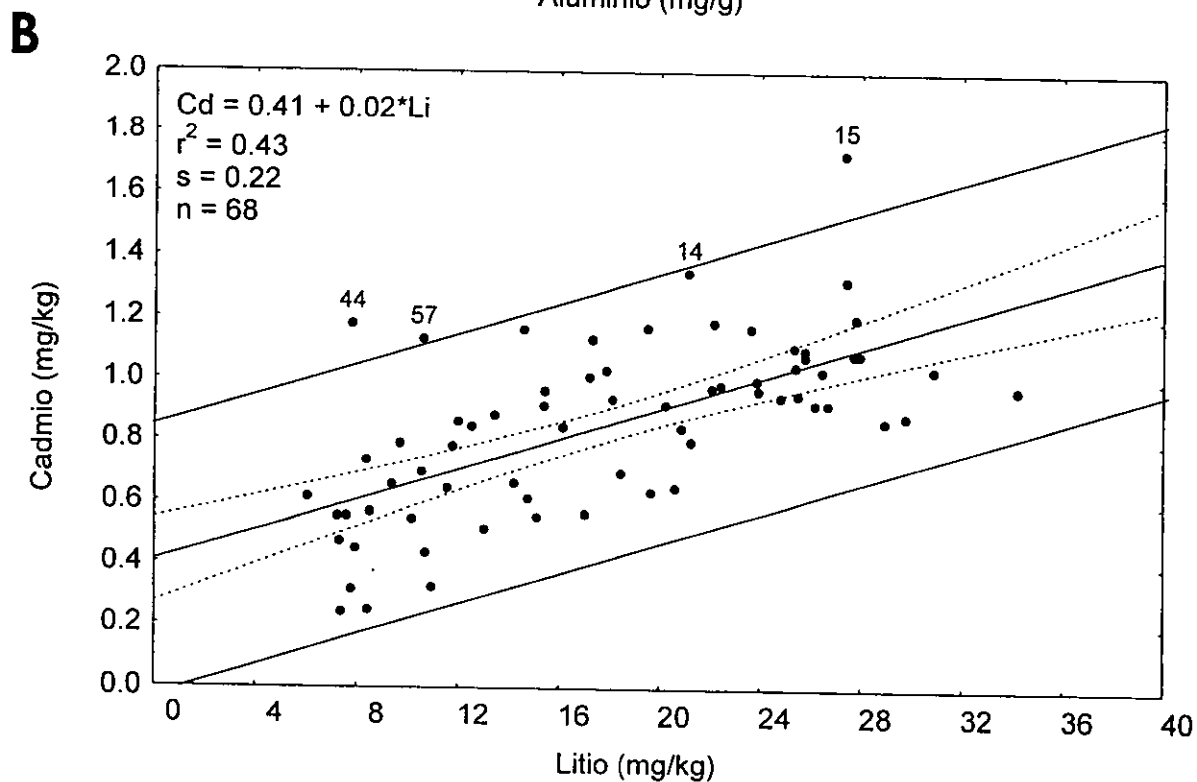
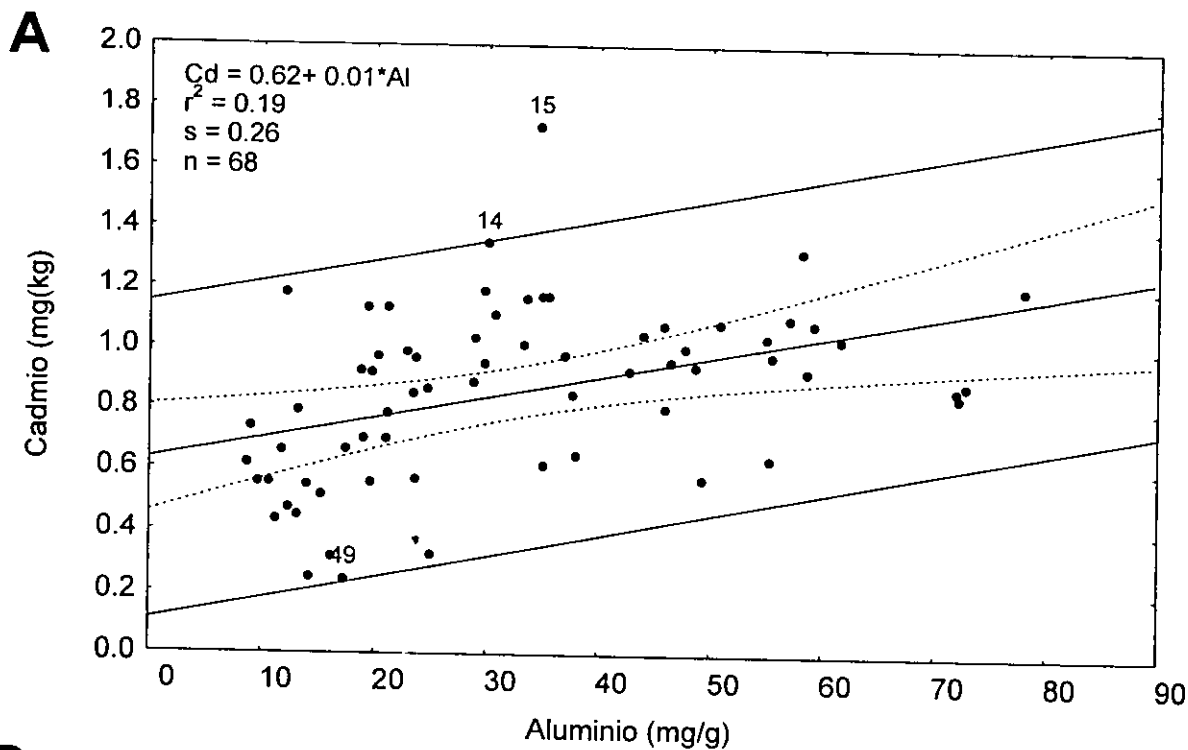


Figura 2. Indicación de puntos fuera de la doble desviación estándar en los modelos lineales resultantes al normalizar el Cd en función del Al (Figura 2A) y en función del Litio (Figura 2B) de acuerdo al criterio de Szefer (1996).

Anexo 1 (continuación)

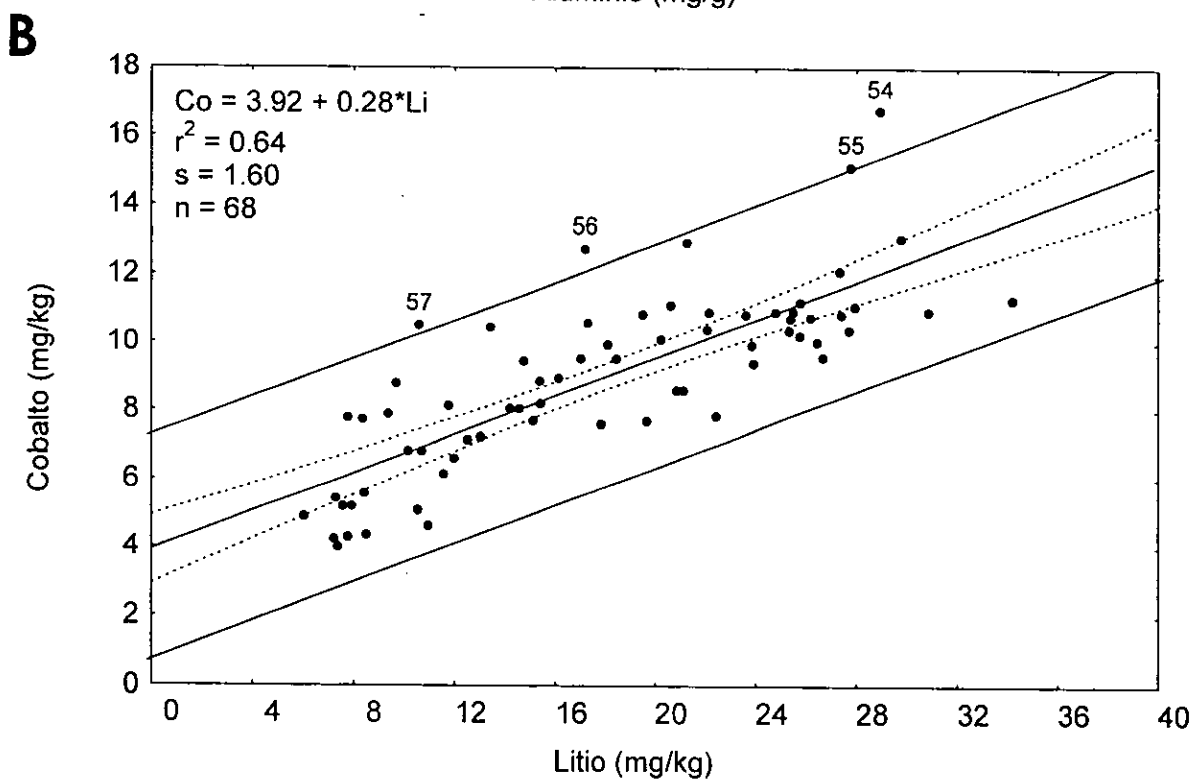
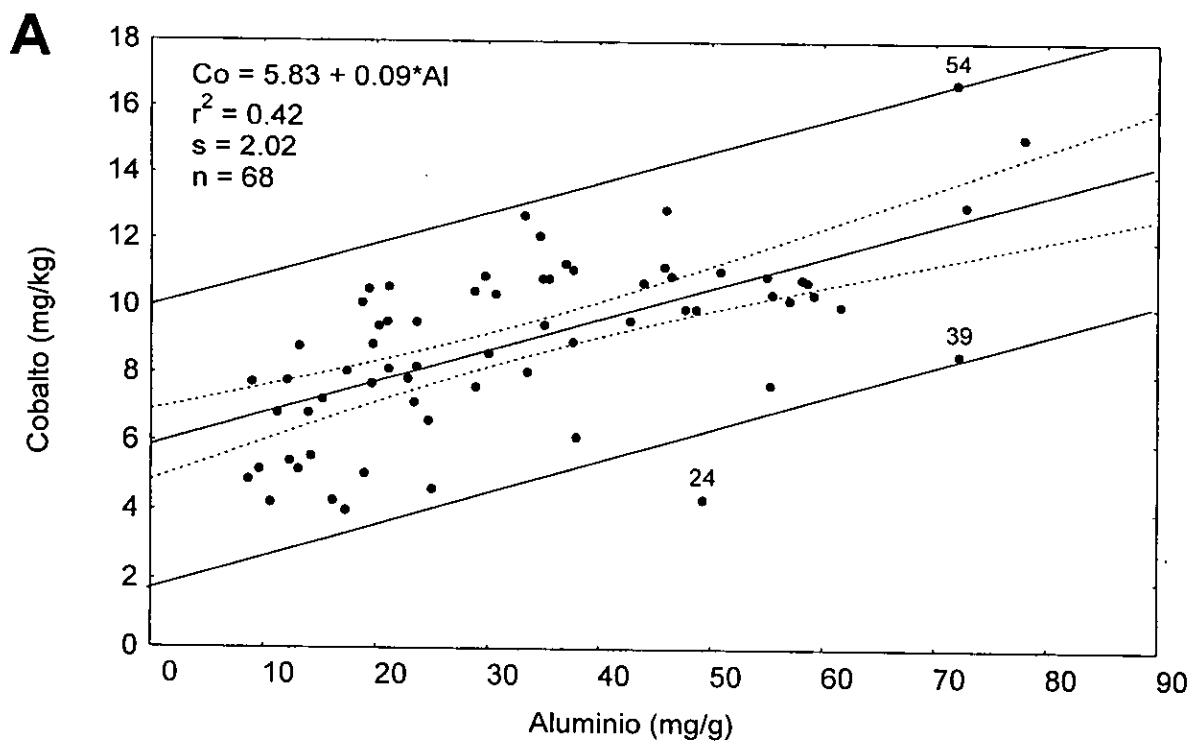
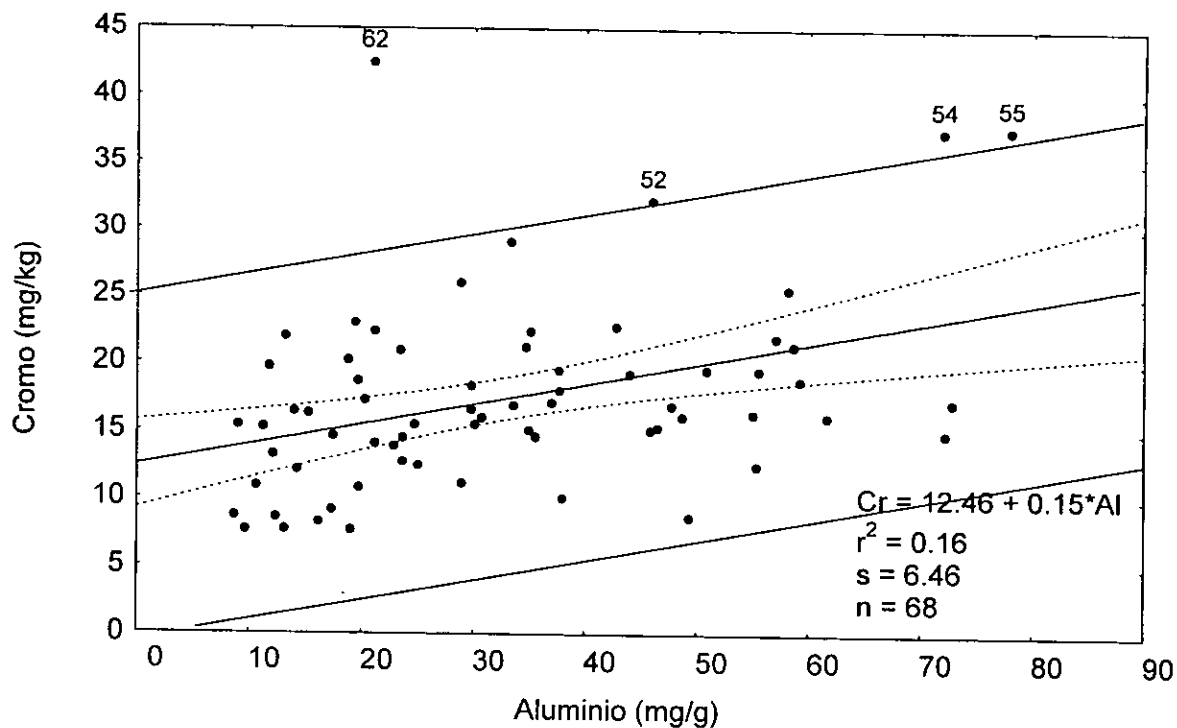


Figura 3. Indicación de puntos fuera de la doble desviación estándar en los modelos lineales resultantes al normalizar el Co en función del Al (Figura 3A) y en función del Litio (Figura 3B) de acuerdo al criterio de Szefer (1996).

Anexo 1 (continuación)

A



B

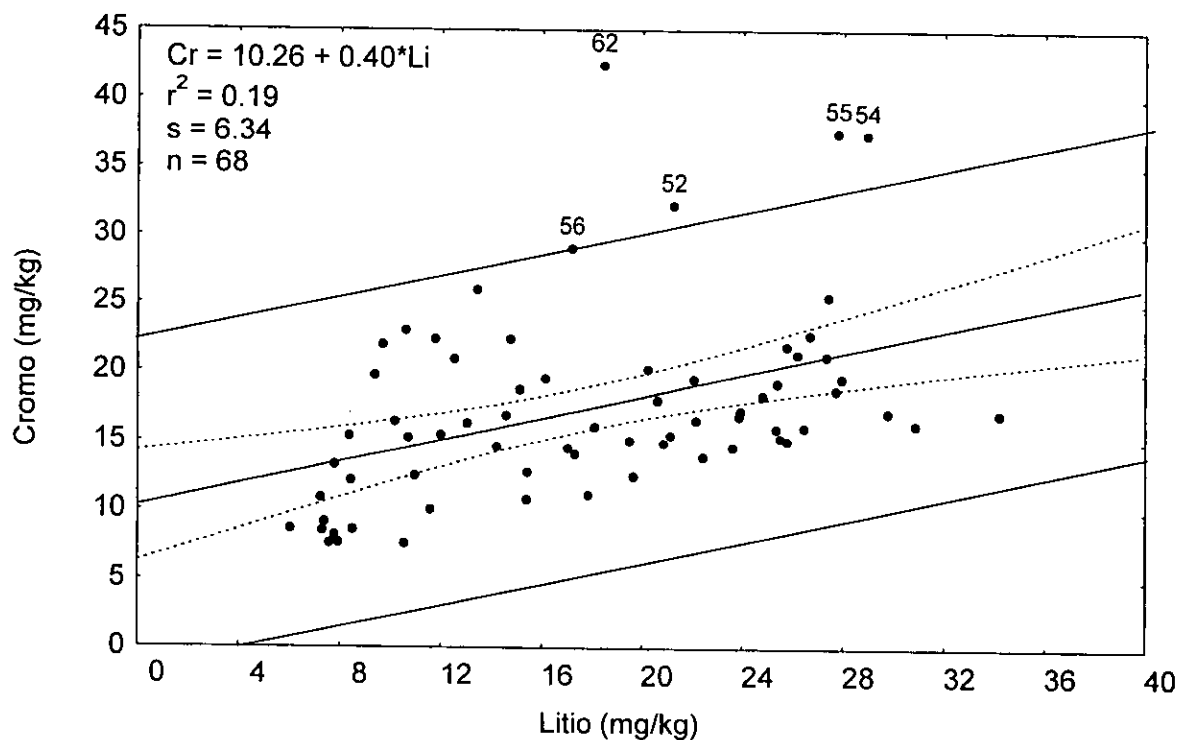
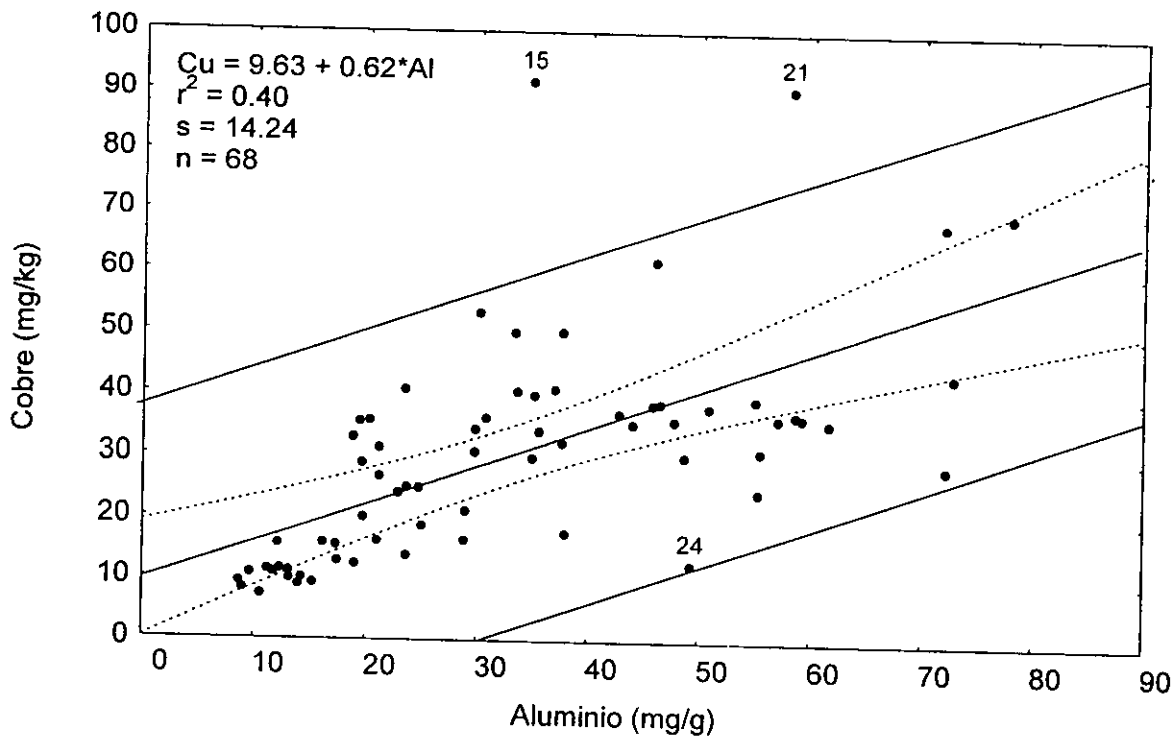


Figura 4. Indicación de puntos fuera de la doble desviación estándar en los modelos lineales resultantes al normalizar el Cr en función del Al (Figura 4A) y en función del Litio (Figura 4B) de acuerdo al criterio de Szefer (1996).

Anexo 1 (continuación)

A



B

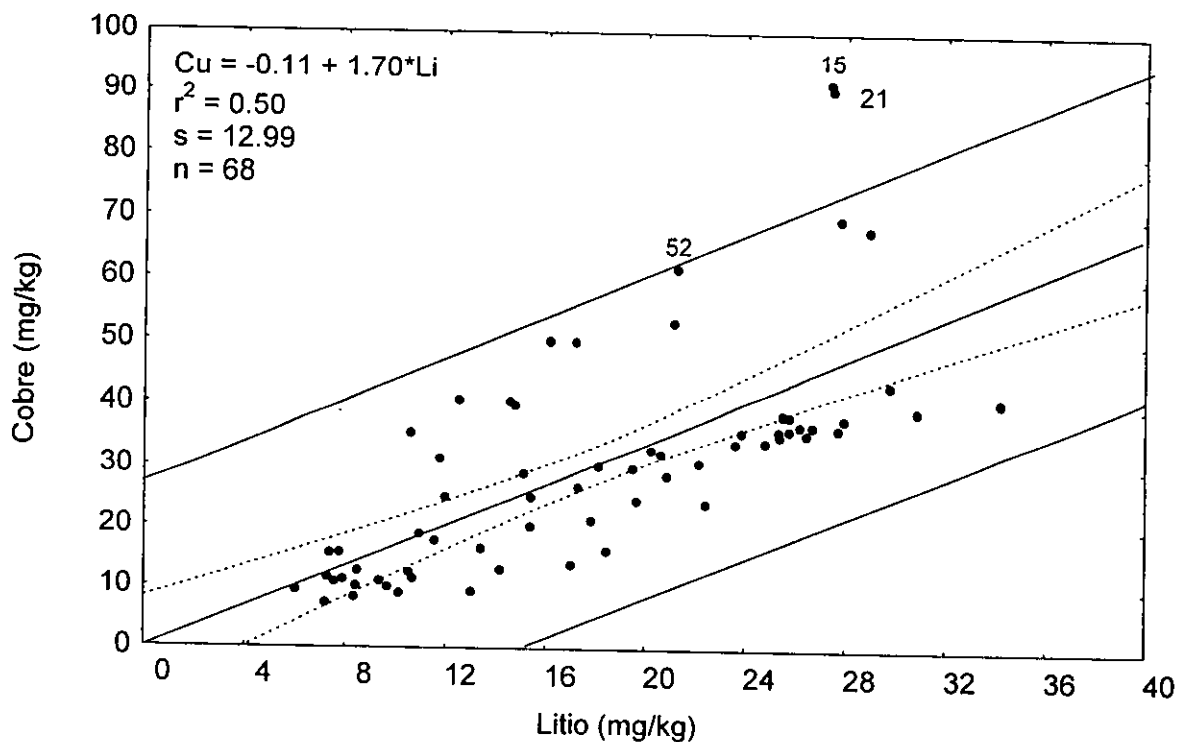


Figura 5. Indicación de puntos fuera de la doble desviación estándar en los modelos lineales resultantes al normalizar el Cu en función del Al (Figura 5A) y en función del Litio (Figura 5B) de acuerdo al criterio de Szefer (1996).

Anexo 1 (continuación)

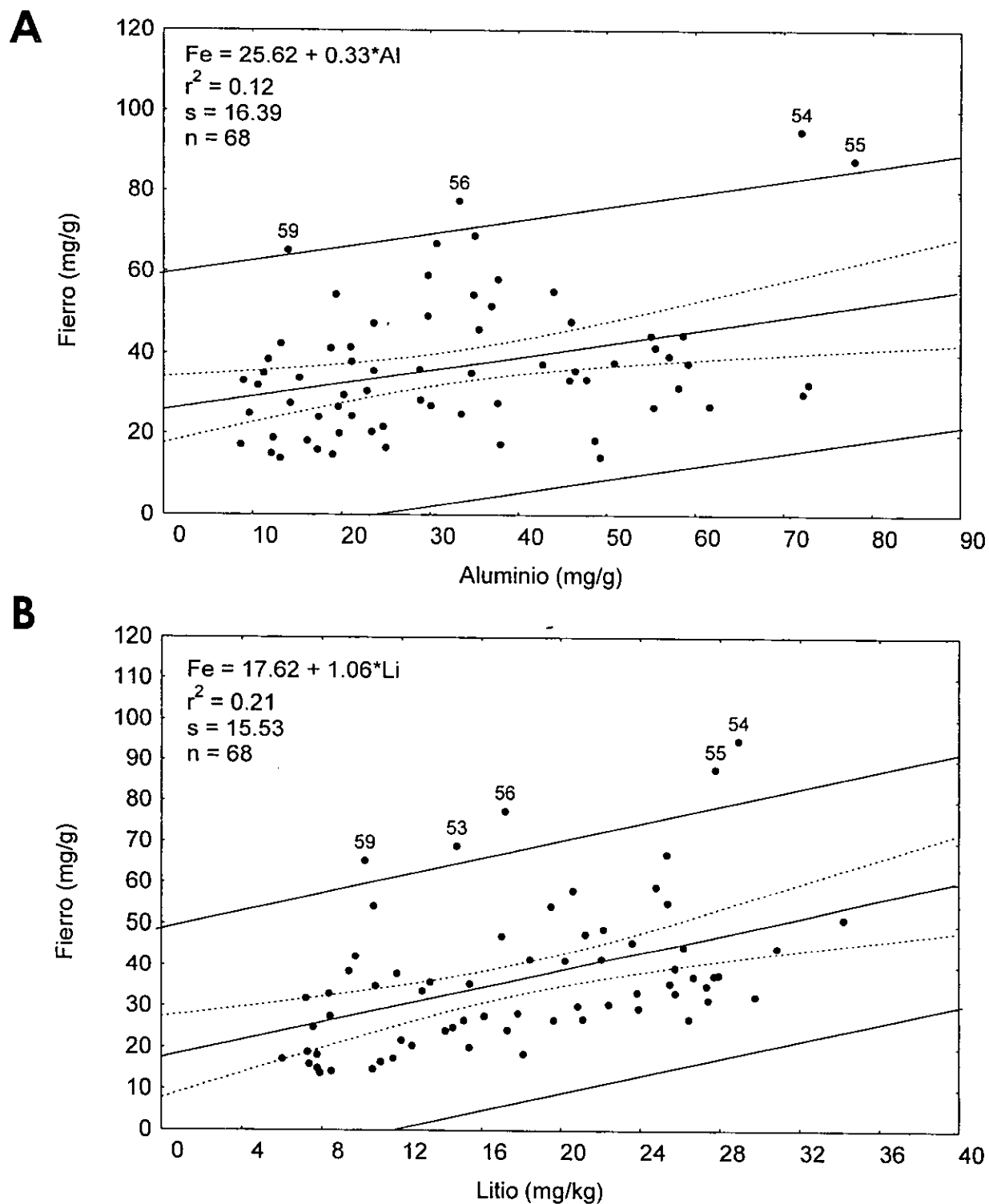


Figura 6. Indicación de puntos fuera de la doble desviación estándar en los modelos lineales resultantes al normalizar el Fe en función del Al (Figura 6A) y en función del Litio (Figura 6B) de acuerdo al criterio de Szefer (1996).

Anexo 1 (continuación)

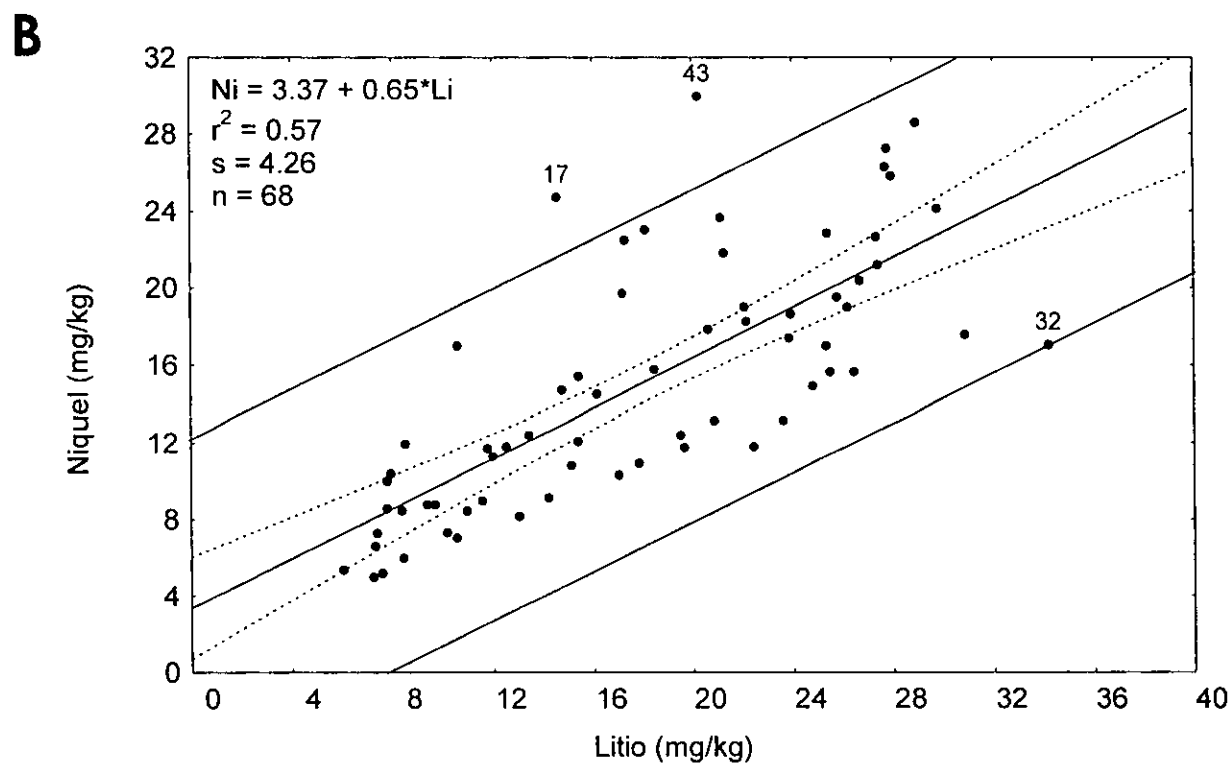
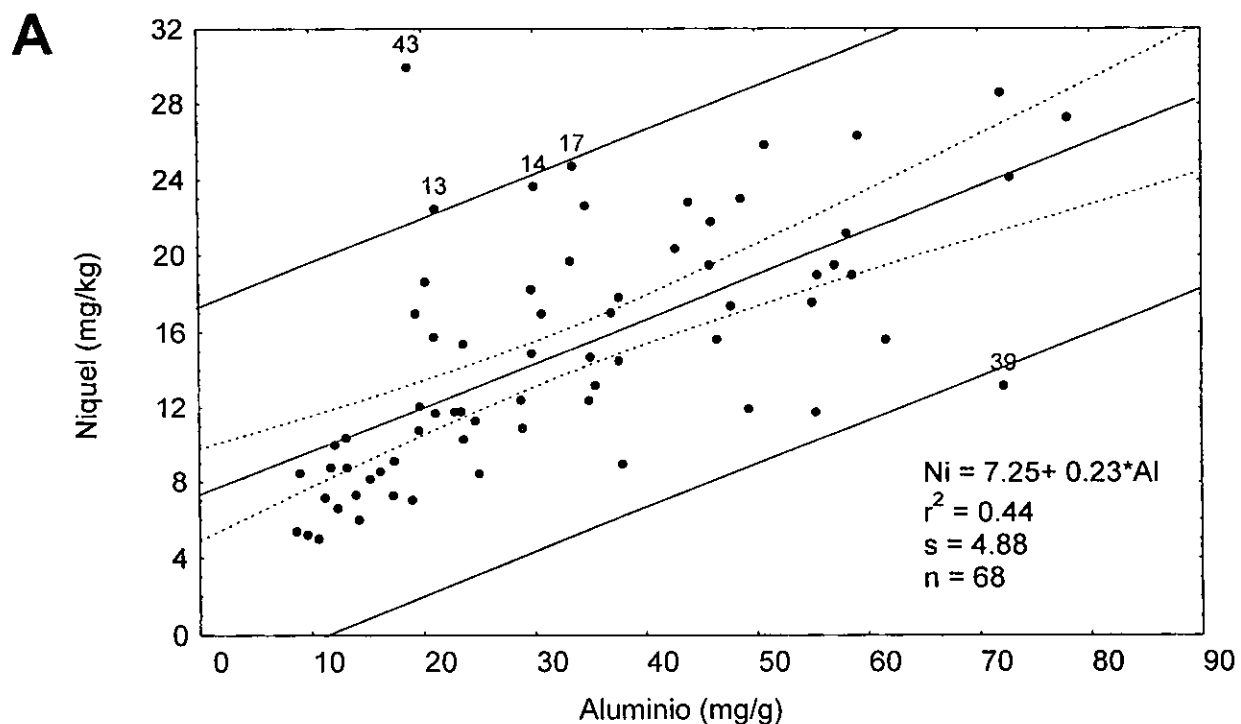


Figura 7. Indicación de puntos fuera de la doble desviación estándar en los modelos lineales resultantes al normalizar Ni en función del Al (Figura 7A) y en función del Litio (Figura 7B) de acuerdo al criterio de Szefer (1996).

Anexo 1 (continuación)

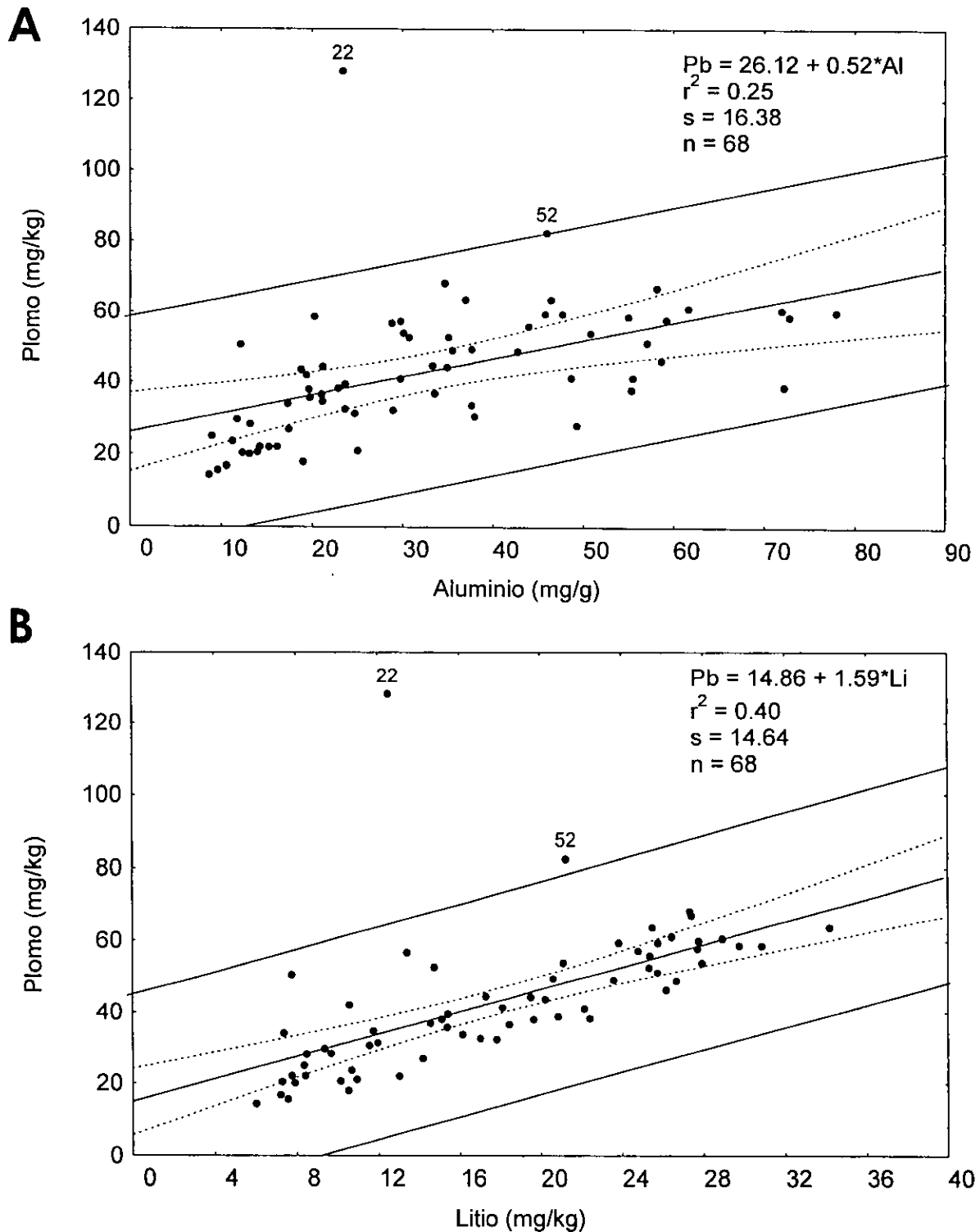


Figura 8. Indicación de puntos fuera de la doble desviación estándar en los modelos lineales resultantes al normalizar Pb en función del Al (Figura 8A) y en función del Litio (Figura 8B) de acuerdo al criterio de Szefer (1996).

Anexo 1 (continuación)

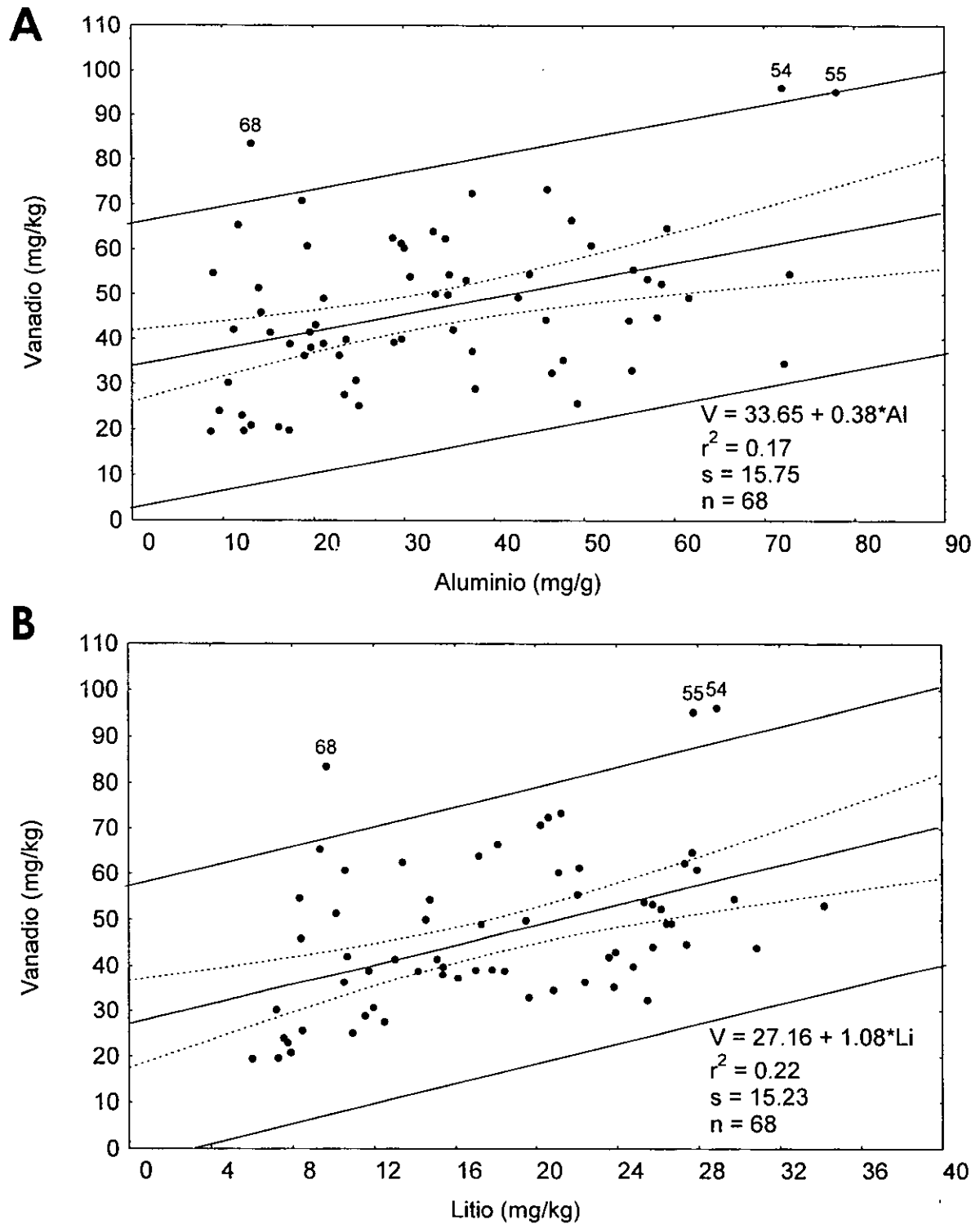


Figura 9. Indicación de puntos fuera de la doble desviación estándar en los modelos lineales resultantes al normalizar el V en función del Al (Figura 9A) y en función del Litio (Figura 9B) de acuerdo al criterio de Szefer (1996).

Anexo 1 (continuación)

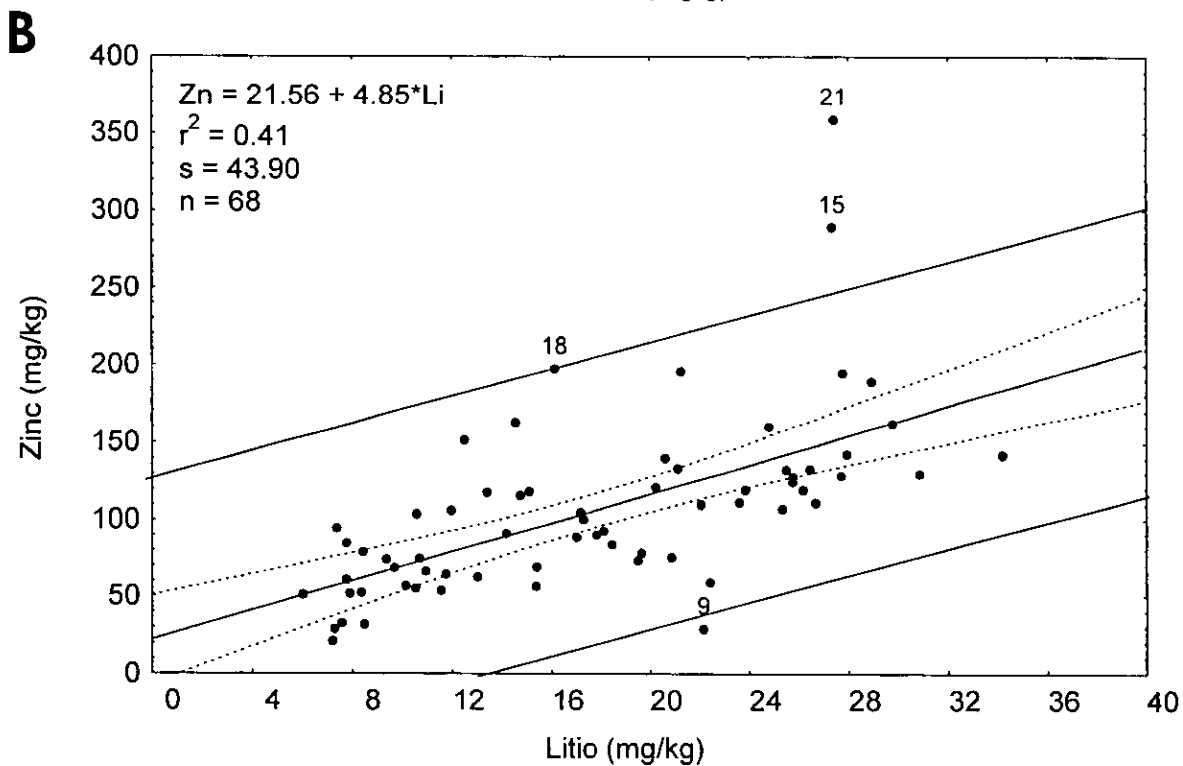
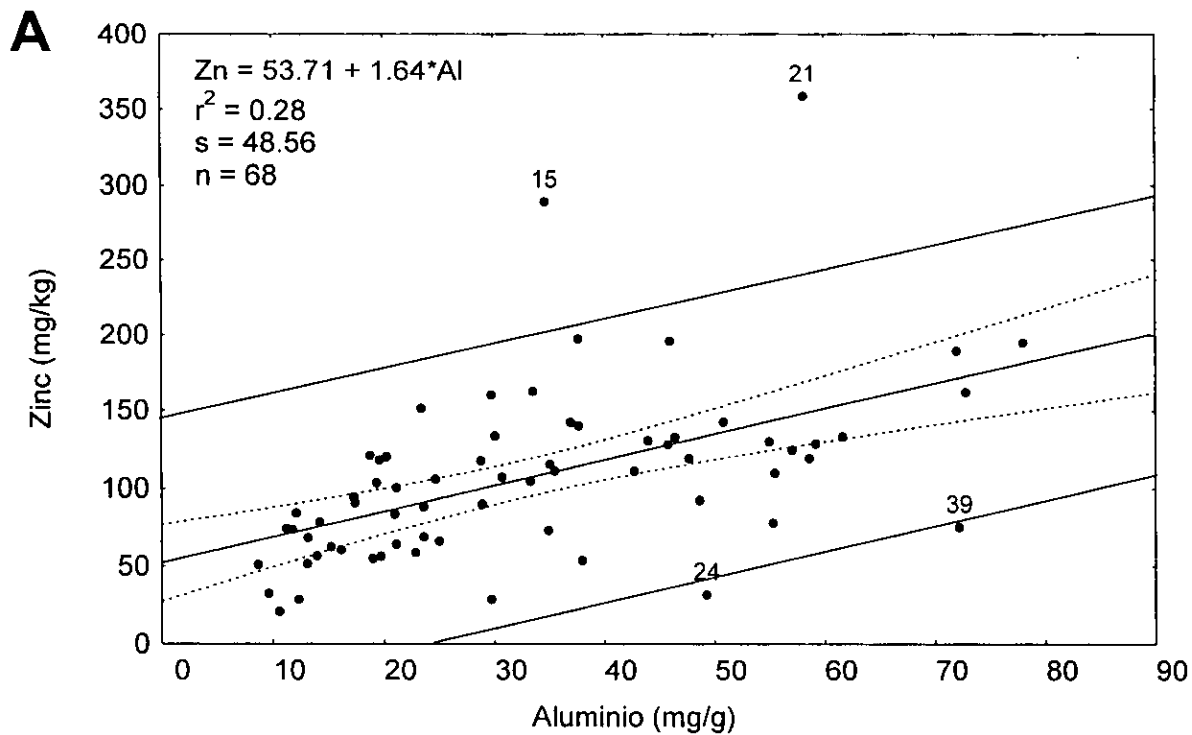


Figura 10. Indicación de puntos fuera de la doble desviación estándar en los modelos lineales resultantes al normalizar el Zn en función del Al (Figura 10A) y en función del Litio (Figura 10B) de acuerdo al criterio de Szefer (1996).

ANEXO 2

Ubicación de las áreas enriquecidas con metales pesados en sedimento superficial del Puerto de Mazatlán y áreas adyacentes de acuerdo con los criterios de normalización de Summers, Szefer y Tiller.

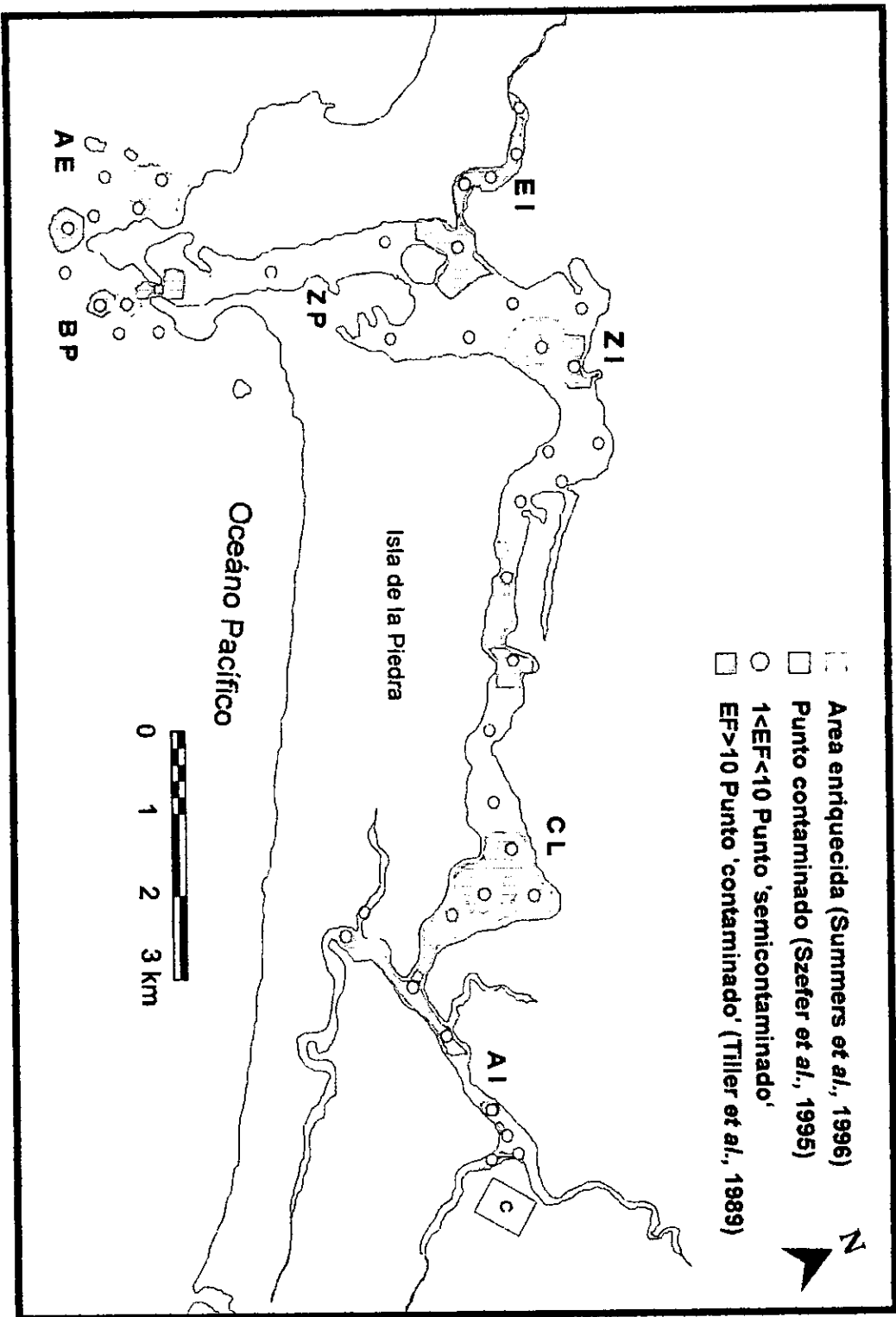


Figura 1. Ubicación de la áreas enriquecidas con Ag en sedimento superficial del Puerto de Mazatlán y áreas adyacentes.

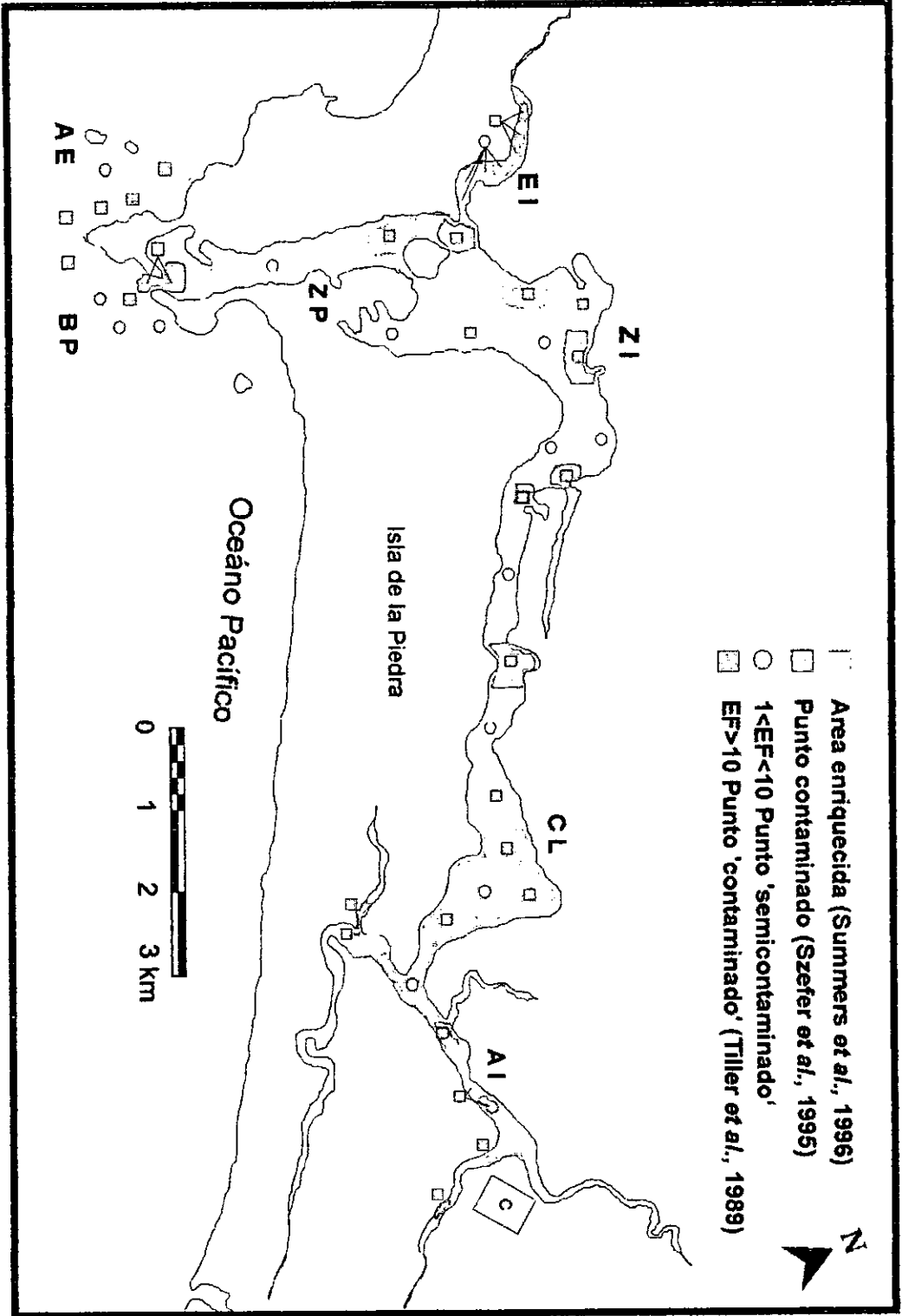


Figura 2. Ubicación de la áreas enriquecidas con Cd en sedimento superficial del Puerto de Mazatlán y áreas adyacentes.

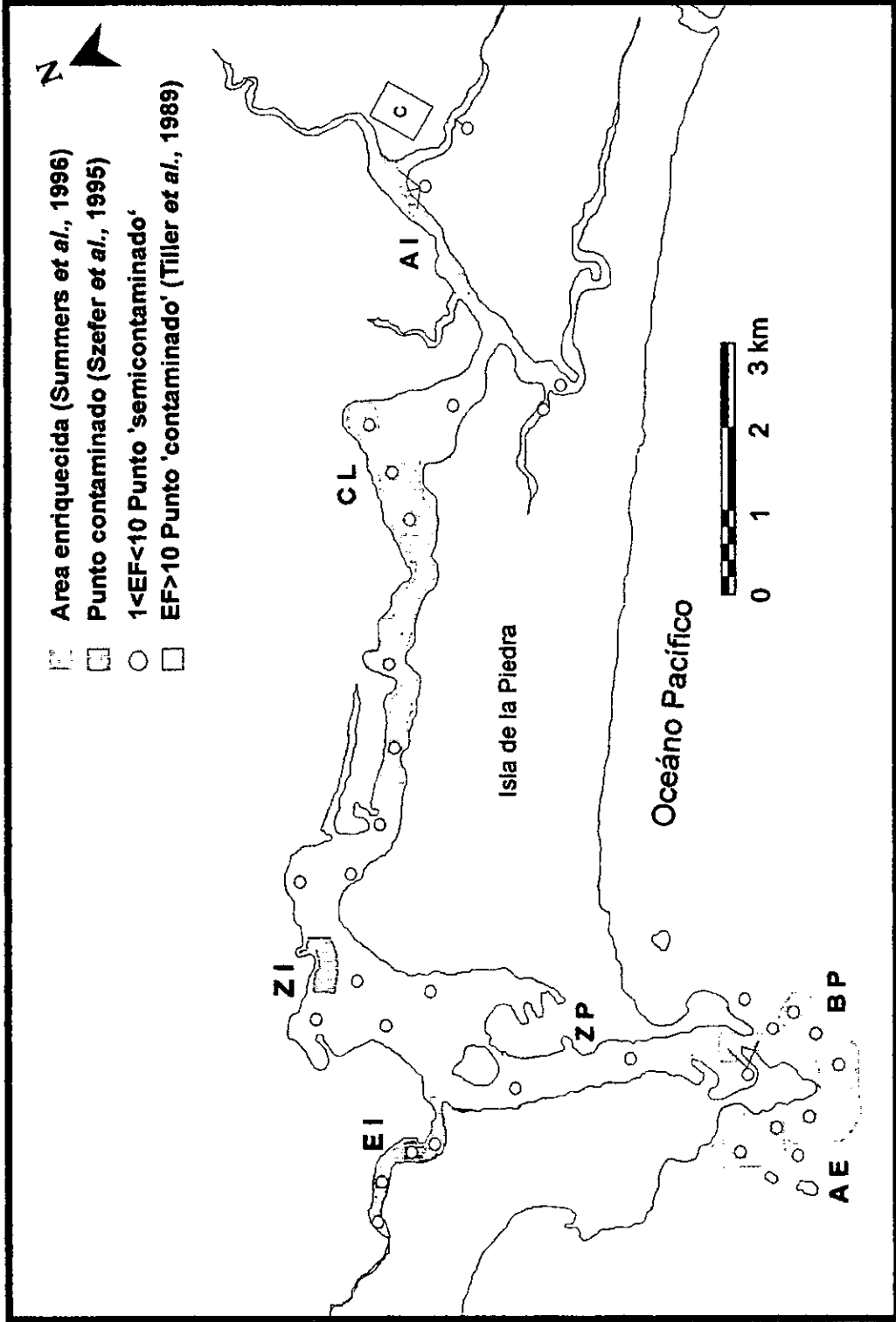


Figura 3. Ubicación de las áreas enriquecidas con Co en sedimento superficial del Puerto de Mazatlán y áreas adyacentes.

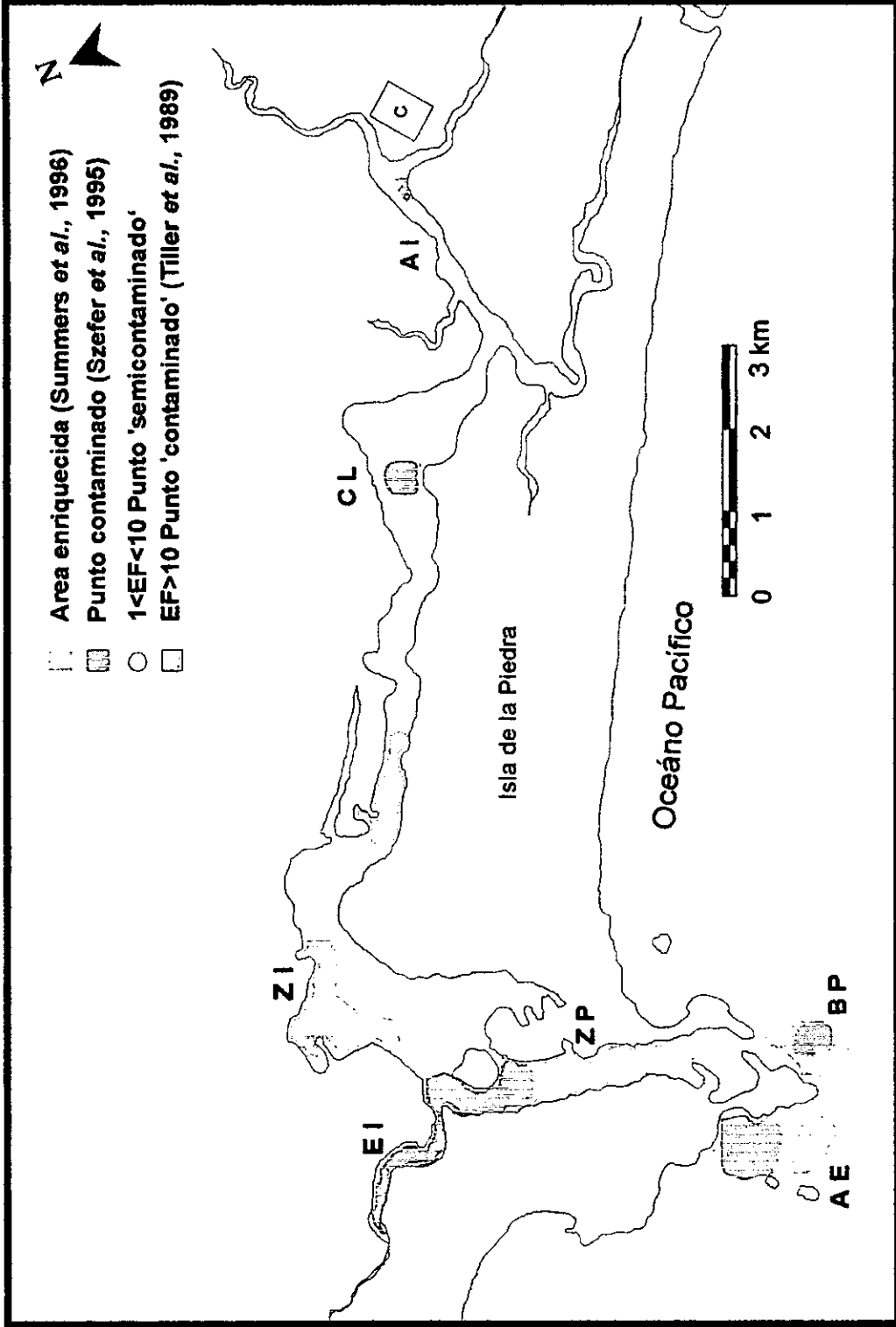


Figura 4. Ubicación de la áreas enriquecidas con Cr en sedimento superficial del Puerto de Mazatlán y áreas adyacentes.

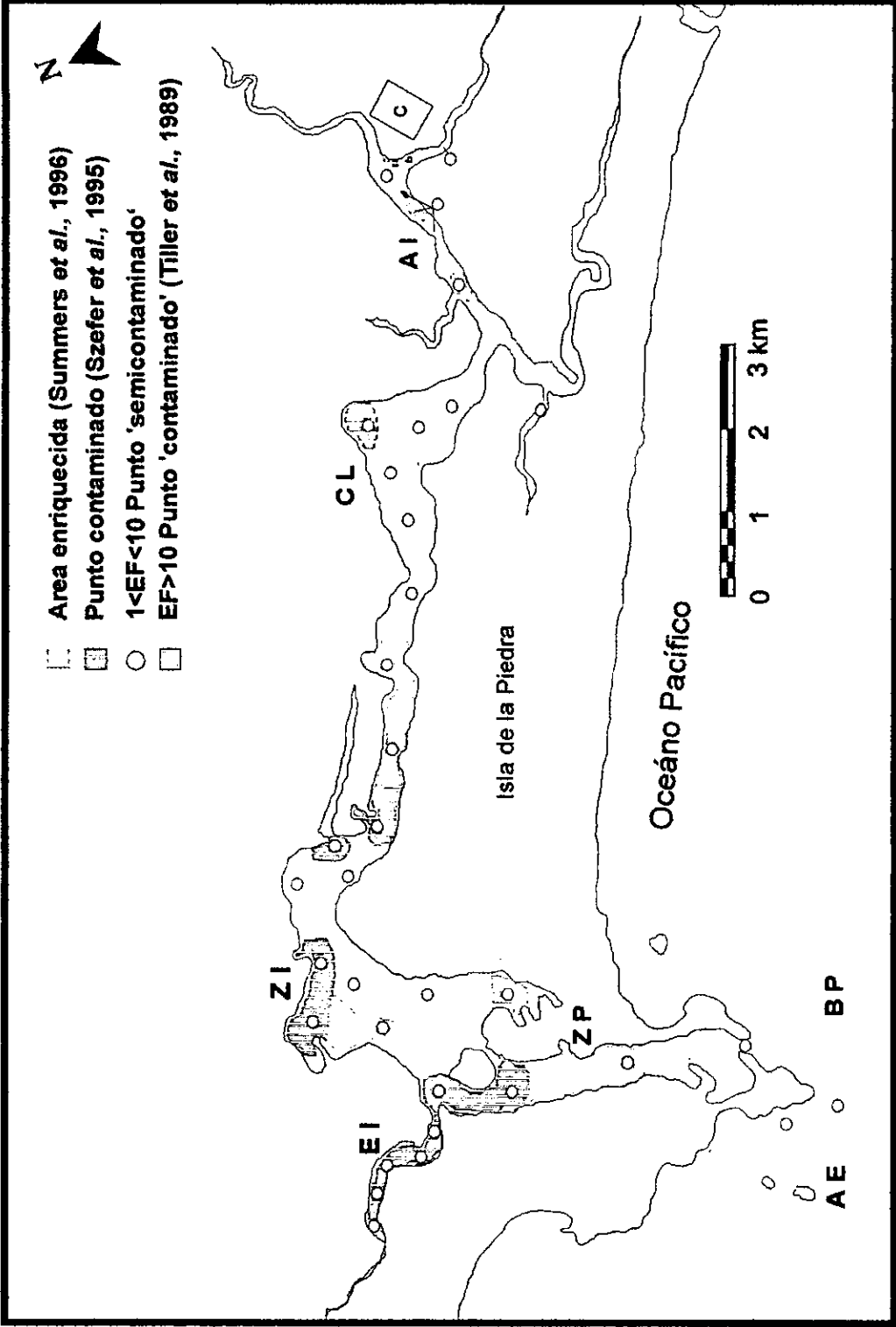


Figura 5. Ubicación de la áreas enriquecidas con Cu en sedimento superficial del Puerto de Mazatlán y áreas adyacentes.

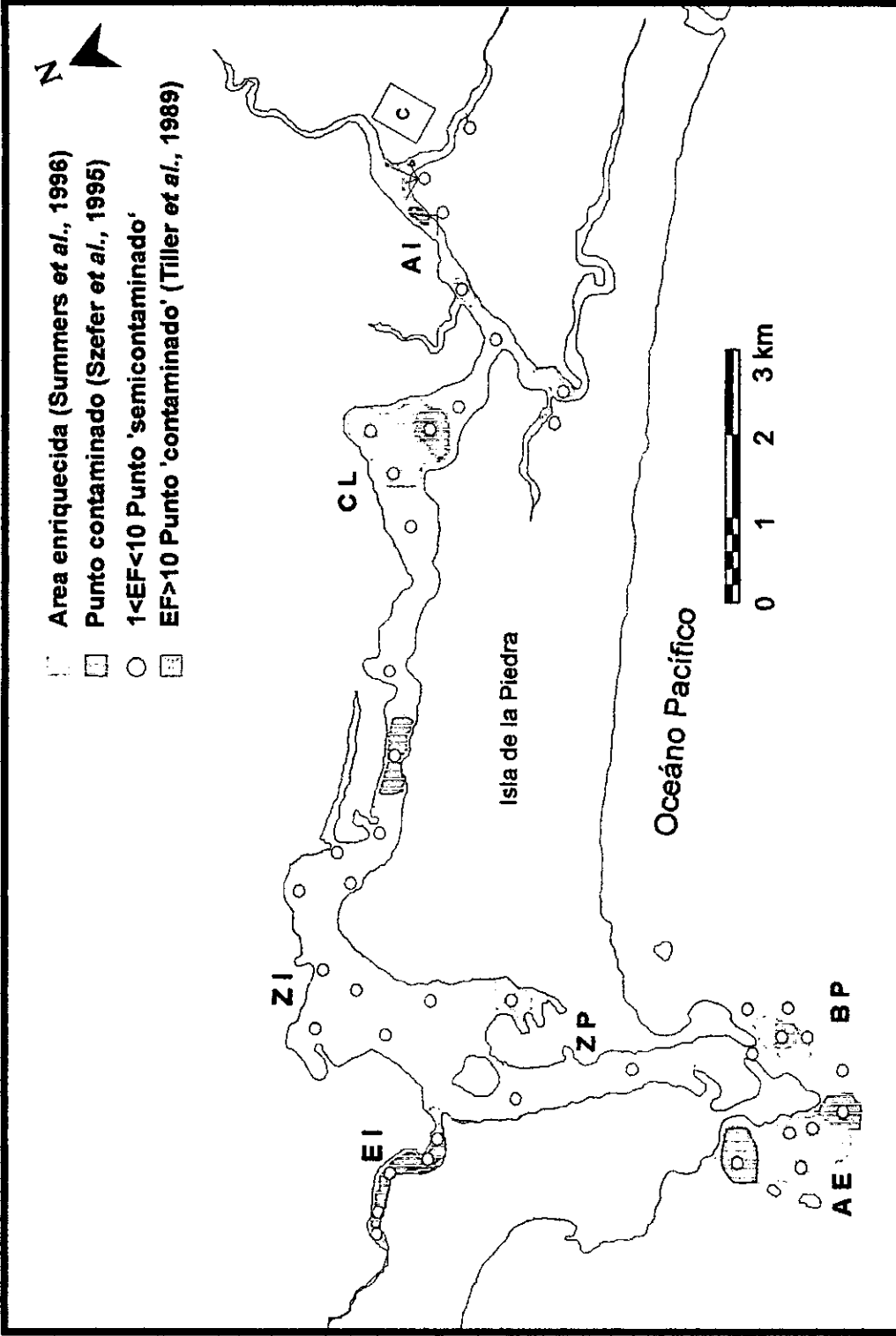


Figura 6. Ubicación de la áreas enriquecidas con Fe en sedimento superficial del Puerto de Mazatlán y áreas adyacentes.

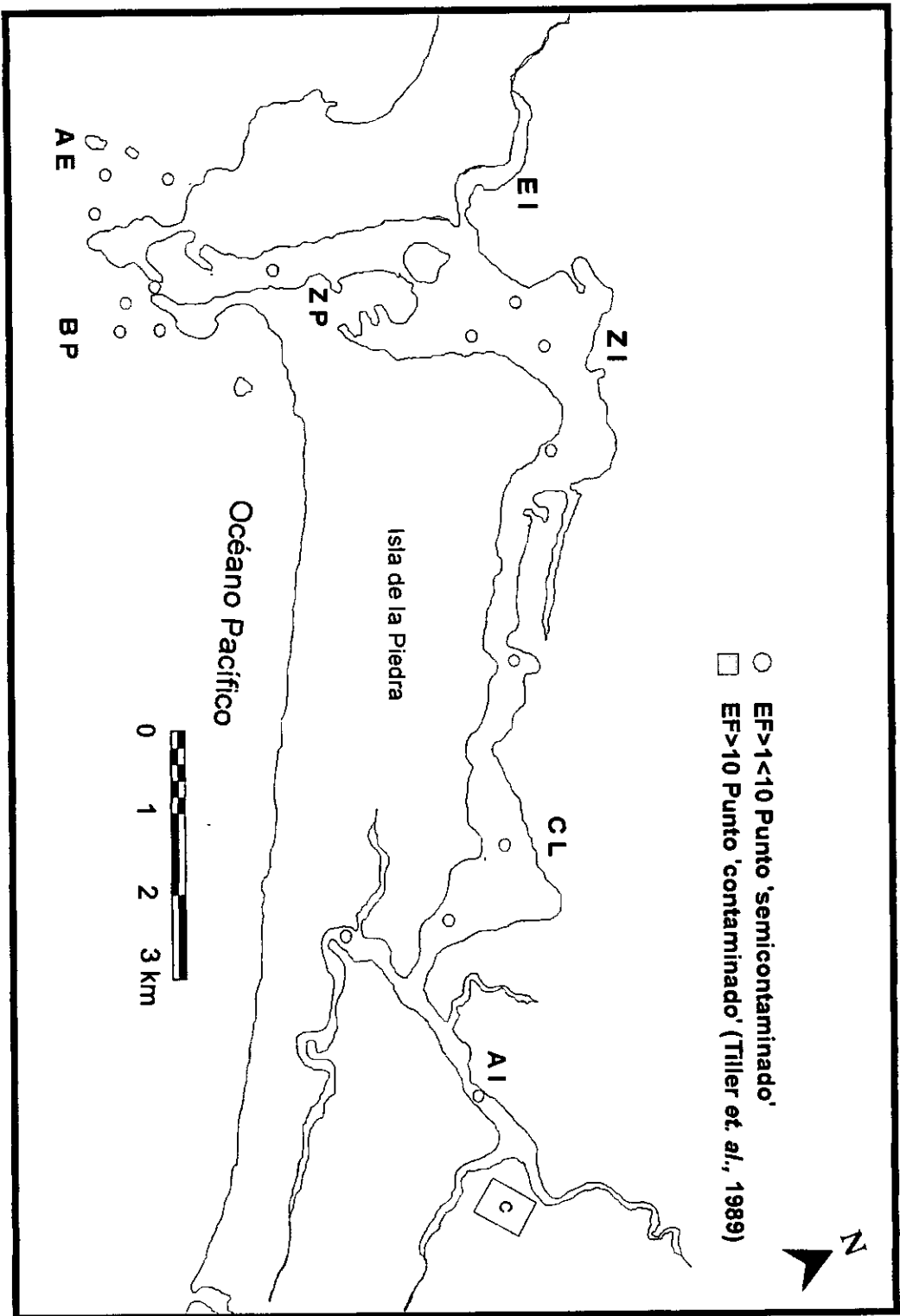


Figura 7. Ubicación de las áreas enriquecidas con Mn en sedimento superficial del Puerto de Mazatlán y áreas adyacentes.

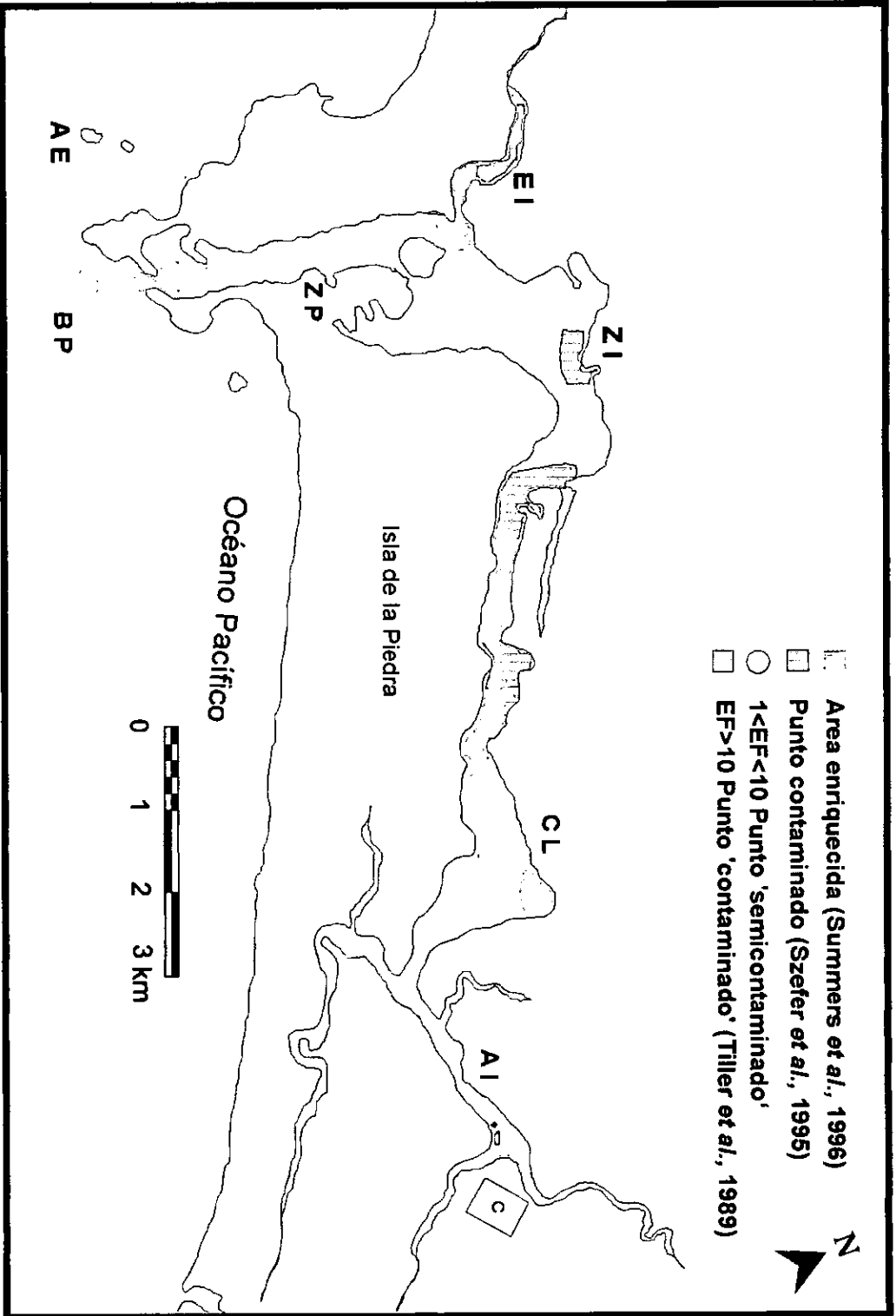


Figura 8. Ubicación de las áreas enriquecidas con Ni en sedimento superficial del Puerto de Mazatlán y áreas adyacentes.

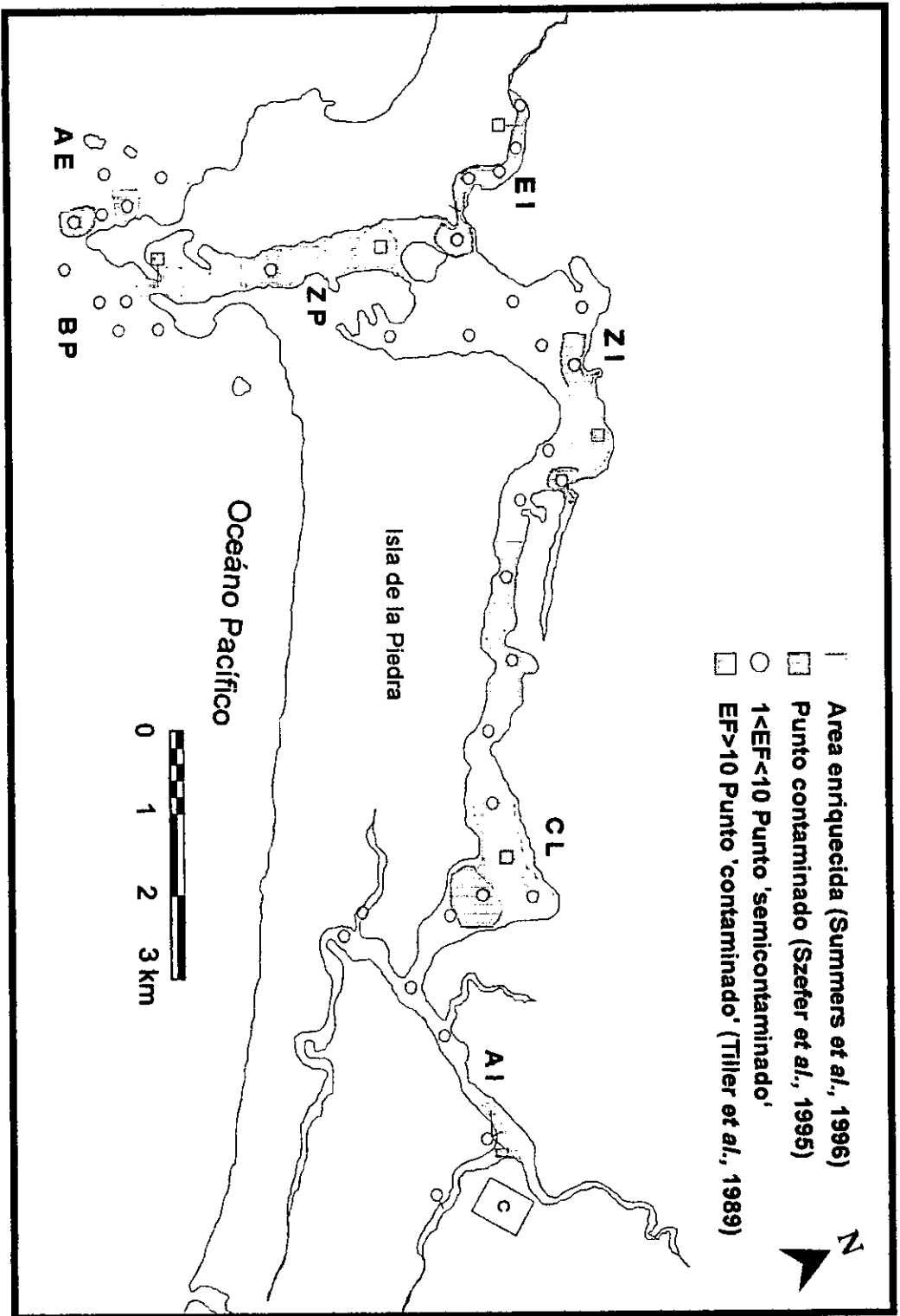


Figura 9. Ubicación de la áreas enriquecidas con Pb en sedimento superficial del Puerto de Mazatlán y áreas adyacentes.

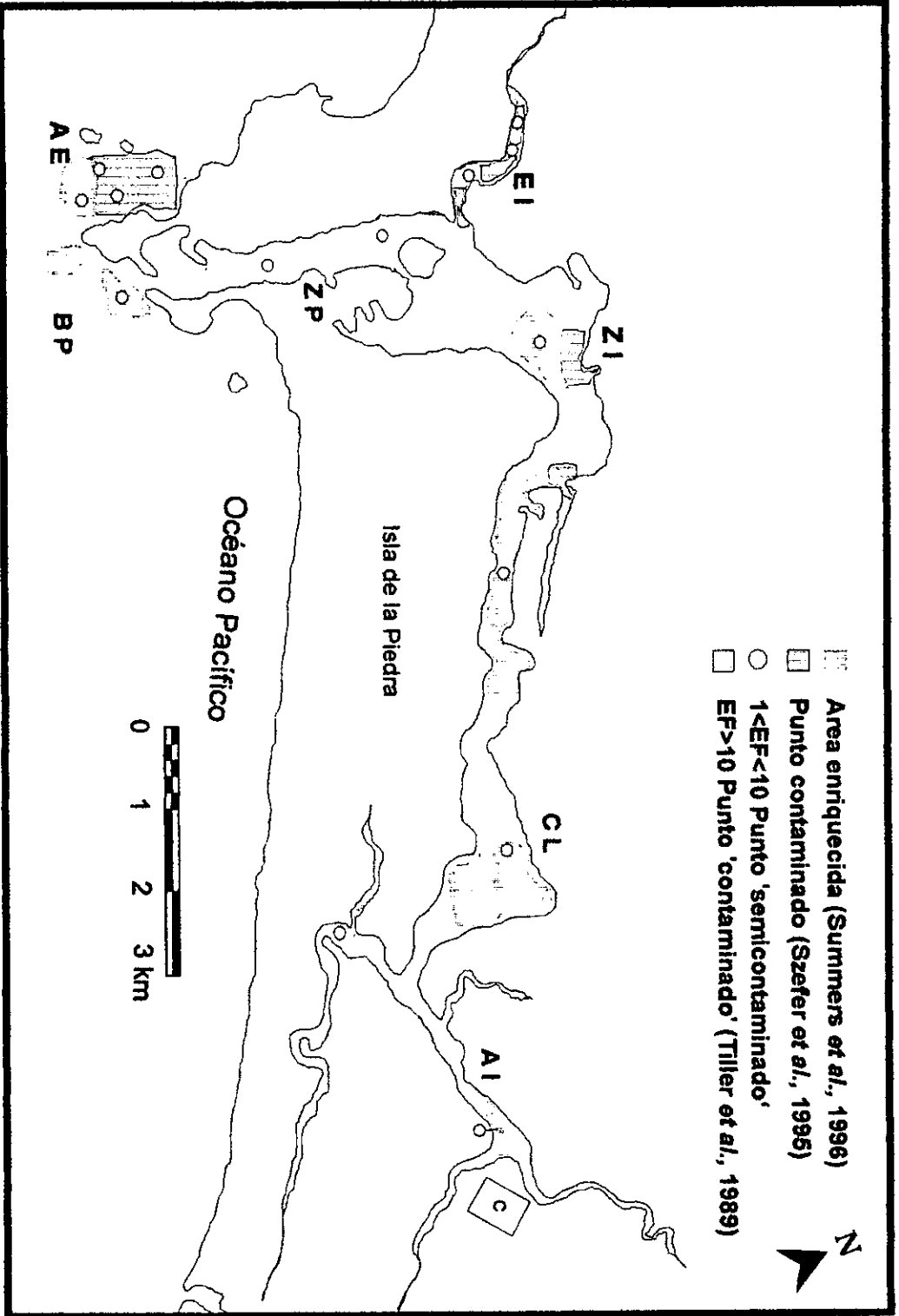


Figura 10. Ubicación de las áreas enriquecidas con V en sedimento superficial del Puerto de Mazatlán y áreas adyacentes.

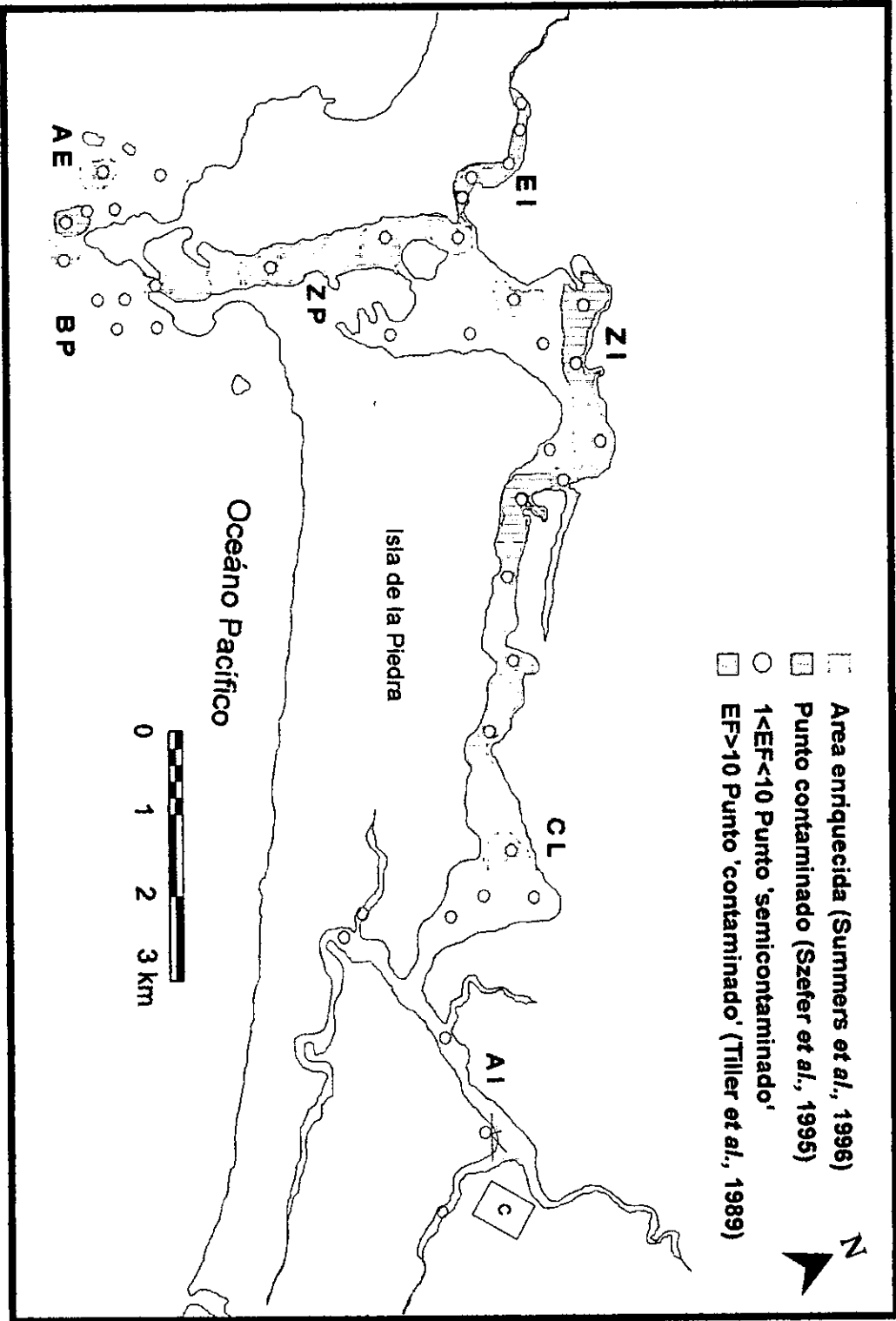


Figura 11. Ubicación de la áreas enriquecidas con Zn en sedimento superficial del Puerto de Mazatlán y áreas adyacentes.

ANEXO 3

Factor de enriquecimiento, concentración en exceso y porcentaje en exceso estimados en diferentes metales empleando al Al y Li como elementos conservativos en sedimentos superficiales de regiones del Puerto de Mazatlán y áreas adyacentes.

TABLA 1. FACTOR DE ENRIQUECIMIENTO (EF^{M_{exc}}), CONCENTRACION EN EXCESO (M_{exc}) Y PORCENTAJE EN EXCESO ((%)_{exc}) ESTIMADOS EN DIFERENTES ELEMENTOS EMPLEANDO AL ALUMINIO COMO ELEMENTO CONSERVATIVO EN SEDIMENTOS SUPERFICIALES DE REGIONES DEL PUERTO DE MAZATLAN Y AREAS ADYACENTES (concentración en mg/kg, excepto Fe en %).

REGIONES	Muestra #	EF _{Ag}	Plata M _{exc} (%) _{exc}	EF _{Cd}	Cadmio M _{exc} (%) _{exc}	EF _{Co}	Cobalto M _{exc} (%) _{exc}	EF _{Cr}	Cromo M _{exc} (%) _{exc}	EF _{Cu}	Cobre M _{exc} (%) _{exc}	EF _{Fe}	Fierro M _{exc} (%) _{exc}							
Aguas Interiores	1	6	0.6	83.8	13	0.4	92.5	2	3.1	57.4	1	-4.0	-47.1	2.0	5.8	50.7	2	1.0	54	
	2	5	1.3	79.0	12	1.1	91.4	2	4.3	39.6	0	-20.7	-137.5	1.9	13.7	46.0	2	3.0	55	
	3	4	1.1	76.1	11	1.1	91.2	2	4.2	38.7	0	-21.7	-149.0	2.1	17.7	52.0	2	2.1	46	
	4	6	1.3	84.6	15	0.9	93.3	2	3.5	45.3	1	-9.5	-68.3	2.3	13.6	56.3	2	1.5	48	
	8	9	0.8	88.8	18	0.5	94.5	2	2.2	52.9	1	0.0	0.4	1.5	2.4	33.0	4	2.5	77	
	9	5	1.2	79.9	14	1.1	92.8	2	5.3	48.9	1	-13.9	-83.9	2.2	17.0	55.3	2	2.8	58	
	10	4	1.0	76.8	12	0.9	91.9	1	2.2	28.6	0	-18.5	-166.3	1.6	7.9	37.1	1	0.8	29	
	11	4	0.7	77.4	13	0.6	92.2	1	1.5	29.6	0	-11.8	-154.6	1.4	3.7	29.7	1	0.1	10	
	24	2	0.3	41.1	4	0.4	75.0	0	-4.9	-113.2	0	-41.9	-484.4	0.6	-10.1	-79.4	0	-2.0	-142	
	25	3	0.7	60.3	7	0.9	86.2	1	1.0	10.0	0	-32.0	-189.6	1.6	13.8	38.6	1	0.0	0	
	26	3	1.1	70.3	7	0.8	85.9	1	2.2	20.3	0	-32.3	-211.6	1.8	17.3	44.6	1	0.3	9	
	27	3	1.1	70.7	8	0.9	87.7	1	2.6	23.3	0	-31.9	-211.4	1.8	17.4	45.1	1	0.1	4	
	28	7	1.3	86.4	17	0.9	94.0	2	5.6	59.6	1	-3.5	-20.0	3.8	26.3	73.8	2	1.5	52	
	29	3	0.7	64.1	6	0.5	83.1	1	-1.0	-15.8	0	-28.8	-286.7	1.0	0.2	1.2	1	-0.9	-52	
	30	2	0.6	56.9	7	0.8	85.0	1	0.8	8.2	0	-33.8	-210.1	1.3	7.7	25.6	1	-1.6	-84	
	31	2	0.9	58.7	6	0.9	82.7	1	-1.5	-15.3	0	-47.1	-292.8	1.3	7.2	20.2	1	-1.6	-60	
	32	4	1.1	74.0	9	0.9	89.1	2	4.4	38.7	0	-20.7	-121.4	2.4	23.9	58.3	2	2.6	50	
	33	2	0.6	50.9	4	0.5	74.9	1	-2.7	-35.1	0	-44.2	-355.0	1.0	-1.0	-4.3	1	-1.2	-45	
	34	2	0.4	39.0	6	0.8	83.6	1	0.0	-0.2	0	-37.4	-191.7	1.2	5.4	17.5	1	0.3	7	
	35	2	0.8	58.3	5	0.8	81.7	1	-0.2	-2.3	0	-38.8	-182.0	1.4	9.9	26.8	1	0.4	8	
	36	3	1.1	64.8	7	0.9	85.0	1	-0.5	-4.8	0	-36.6	-166.9	1.4	10.0	27.4	1	0.0	-1	
	37	3	1.0	64.5	7	0.9	84.7	1	0.6	5.6	0	-40.1	-246.3	1.6	14.0	35.5	1	0.6	13	
	38	3	0.8	64.1	7	0.8	86.7	1	1.6	16.3	1	-21.1	-92.8	1.9	17.2	46.6	1	0.7	20	
	39	1	0.1	13.3	4	0.6	75.3	1	-5.0	-57.7	0	-59.1	-397.3	0.9	-4.7	-16.3	1	-2.0	-68	
	40	3	1.1	64.3	6	0.9	84.2	1	-0.7	-7.0	0	-41.9	-223.4	1.3	9.2	25.2	1	-0.4	-10	
	41	3	1.2	69.3	7	0.9	86.4	1	1.5	13.9	0	-32.5	-166.3	1.6	14.6	38.4	1	0.2	6	
	42	4	1.2	73.5	8	0.9	87.9	1	2.5	23.1	0	-25.8	-134.1	1.7	15.0	42.6	2	2.4	44	
	43	8	1.3	87.4	17	0.9	94.1	3	6.6	65.1	1	1.0	4.9	3.8	24.3	73.7	3	2.8	68	
	Cabeza Lagunar	5	5	0.9	79.0	14	0.9	92.9	2	3.8	46.0	1	-11.4	-89.8	2.3	14.1	56.4	2	1.9	54
		6	5	1.2	79.3	13	1.0	92.0	2	4.6	44.5	1	-15.4	-96.7	2.6	22.0	60.8	3	4.6	68
		7	10	0.9	89.8	20	0.5	95.0	3	3.4	65.2	1	-2.2	-29.0	2.4	6.3	58.8	4	1.8	73
		12	5	0.7	78.3	16	0.9	93.8	2	5.2	58.3	1	-9.4	-87.5	2.2	11.0	54.8	1	0.6	31
		13	6	1.1	84.3	19	1.1	94.6	3	6.6	62.5	1	-7.6	-54.0	2.7	16.9	63.4	2	1.0	39
		46	5	1.0	78.2	11	0.8	90.6	2	5.0	48.3	1	-3.5	-13.5	1.2	3.2	19.3	2	1.6	44
		47	2	0.7	49.2	4	0.7	76.2	1	-0.6	-4.5	0	-57.4	-334.6	1.3	9.8	22.6	1	-1.8	-57

TABLA 1 (CONTINUACION).

Manganeso		Niquel		Plomo		Vanadio		Zinc		Litio						
EF ^{Mn}	M _{exc} (%) _{exc}	EF ^{Ni}	M _{exc} (%) _{exc}	EF ^{Pb}	M _{exc} (%) _{exc}	EF ^V	M _{exc} (%) _{exc}	EF ^{Zn}	M _{exc} (%) _{exc}	EF ^{Li}	M _{exc} (%) _{exc}					
1	37	18	-2.1	-31.8	7	17.5	86.0	1	2.5	12.5	2	31.4	58.2	1	-0.2	-2.3
1	-205	-72	-12.3	-99.0	5	36.2	81.8	1	1.0	2.1	2	34.6	35.1	1	-1.6	-8.4
1	-141	-40	-11.9	-90.0	6	40.9	83.3	1	-7.7	-18.2	2	71.9	52.5	1	2.1	8.9
1	-12	-4	-4.3	-36.8	7	33.0	86.2	1	4.3	12.0	2	42.4	50.4	2	8.6	38.3
2	192	56	-2.5	-49.7	7	14.3	85.4	2	15.4	50.9	2	27.0	58.2	1	0.8	11.0
1	8	2	-2.8	-15.2	6	34.2	83.3	1	19.7	32.2	2	49.2	47.5	1	4.1	18.7
1	-147	-57	-9.5	-87.3	5	25.6	79.3	1	-1.2	-3.2	2	47.6	47.3	1	0.3	1.8
1	-94	-54	-6.4	-90.5	4	13.5	75.5	1	9.6	26.6	2	30.5	46.8	1	-1.0	-9.3
0	-532	-336	-22.9	-191.6	2	16.7	59.5	0	-43.4	-169.1	1	-38.0	-72.5	0	-21.4	-252.3
1	-195	-41	-16.3	-93.9	5	48.5	81.5	1	-31.5	-89.3	2	52.6	37.6	1	-5.1	-21.2
1	-236	-57	-17.2	-110.0	6	52.9	83.1	0	-32.6	-100.9	2	68.3	44.5	1	-2.7	-10.4
0	-322	-101	-12.9	-66.1	6	48.9	82.2	1	-19.9	-44.9	2	65.0	43.6	1	-2.0	-7.8
1	16	5	4.3	23.2	13	54.0	92.0	2	14.8	34.3	4	103.7	73.7	2	11.7	48.7
0	-293	-124	-17.8	-199.2	3	21.8	71.4	1	-24.2	-83.9	1	4.8	6.4	1	-11.4	-98.9
1	-329	-93	-11.4	-49.4	4	30.1	72.8	1	-1.6	-2.4	1	24.1	21.3	1	-11.4	-62.8
0	-493	-133	-27.9	-178.6	4	46.9	76.7	1	-37.0	-75.3	1	40.9	26.6	1	-10.9	-41.2
0	-304	-142	-9.1	-53.1	7	55.1	86.6	1	1.4	2.7	2	96.1	58.7	2	11.8	34.6
0	-533	-220	-27.3	-232.3	3	25.2	66.4	0	-44.5	-134.8	1	-2.2	-2.2	1	-13.9	-70.7
0	-528	-213	-20.3	-106.7	3	28.5	69.0	1	-22.3	-40.2	1	29.6	22.5	1	-11.6	-52.5
0	-539	-192	-22.5	-118.5	3	32.7	70.7	1	-29.8	-56.9	1	33.2	23.6	1	-9.4	-35.8
0	-436	-120	-20.8	-106.8	4	38.1	74.3	1	-26.5	-49.7	1	41.3	28.3	1	-8.8	-34.3
0	-539	-234	-21.3	-121.4	5	46.0	78.3	1	-32.9	-74.8	2	50.4	33.3	1	-2.5	-8.1
0	-317	-113	-9.8	-48.3	5	38.9	79.8	1	-10.6	-21.6	2	54.1	40.9	1	0.8	2.9
0	-760	-303	-37.9	-287.2	2	22.2	57.1	0	-66.5	-192.6	1	-35.9	-37.2	0	-22.9	-109.8
0	-635	-327	-15.6	-59.1	4	44.2	76.4	1	-18.1	-28.0	1	35.7	24.7	1	-8.2	-29.5
0	-375	-111	-10.1	-39.1	5	42.2	78.2	1	-10.3	-16.9	2	64.8	41.0	1	-2.9	-10.3
0	-414	-206	-8.2	-36.1	6	45.8	81.8	1	-7.1	-13.0	2	65.4	44.8	1	-1.3	-5.0
1	-62	-31	16.7	55.8	10	39.3	90.1	3	44.5	62.9	4	102.1	74.8	2	8.9	43.8
1	-53	-19	-1.3	-8.4	7	34.0	86.2	1	6.8	17.0	2	51.0	54.1	1	1.1	7.2
1	-39	-10	-4.7	-27.6	7	45.6	86.5	1	10.9	20.2	2	76.4	57.6	1	6.7	26.6
3	238	64	-1.6	-30.9	7	13.3	85.7	2	10.6	44.0	3	40.1	69.5	1	1.7	23.0
1	49	15	-1.8	-15.3	8	31.2	87.3	1	10.4	27.5	2	30.7	45.9	1	3.4	22.3
1	140	32	7.5	33.5	9	39.6	89.0	2	19.5	39.7	3	72.1	65.0	1	4.5	25.9
2	275	41	-7.9	-63.8	9	50.1	88.3	2	22.2	35.6	3	80.4	60.4	1	-4.0	-30.1
0	-515	-102	-27.3	-113.3	3	41.9	71.4	1	-47.3	-86.8	1	44.2	24.9	1	-14.3	-48.2

TABLA 1 (CONTINUACION).

REGIONES	Muestra #		Plata		Cadmio		Cobalto		Cromo		Cobre		Hierro					
	EF	M _{exc}	EF	M _{exc}	EF	M _{exc}	EF	M _{exc}	EF	M _{exc}	EF	M _{exc}	EF	M _{exc}				
Zona Industrial	3	0.6	67.0	16	1.3	93.6	2	2.9	34.4	1	-15.3	-99.1	3.8	73.9	1	0.6	22	
	5	1.3	78.9	17	1.6	94.2	2	5.6	46.3	1	-14.3	-67.5	5.7	75.7	1	1.1	31	
	5	0.4	81.6	25	0.6	95.9	3	3.3	66.7	1	-0.2	-2.1	2.4	5.4	3	1.1	65	
	3	0.7	65.9	12	1.1	91.7	1	1.8	21.9	0	-17.4	-103.3	2.6	25.0	1	0.1	6	
	2	0.4	50.7	8	0.7	87.2	1	1.9	21.1	1	-19.0	-97.7	2.9	32.7	1	0.1	5	
	2	0.3	54.1	4	0.3	77.7	1	-0.1	-1.7	0	-13.1	-105.4	1.6	7.3	1	-0.1	-6	
	3	0.5	67.7	12	0.8	91.7	1	2.0	29.9	1	-9.8	-63.3	2.2	13.6	1	0.4	21	
	3	1.1	66.0	8	1.2	87.3	1	-0.1	-0.6	0	-34.0	-133.4	3.4	63.7	1	-0.9	-29	
	4	0.4	72.8	7	0.3	85.2	1	1.2	29.1	0	-8.3	-101.0	2.1	8.4	2	0.7	38	
	3	0.4	70.9	5	0.2	79.2	1	0.7	18.7	1	-8.6	-93.4	1.9	7.6	1	0.4	24	
	6	0.7	83.3	6	0.2	83.4	2	2.9	52.1	1	-2.5	-20.2	1.5	3.5	3	1.8	64	
	3	0.7	65.7	6	0.5	83.3	2	4.1	36.5	0	-20.6	-114.2	1.9	14.9	2	3.2	55	
	Zona Portuaria	4	0.6	72.0	13	0.8	92.0	2	2.7	38.5	1	-3.1	-14.7	3.8	29.9	1	0.4	20
		4	0.6	76.6	10	0.5	89.8	2	4.0	52.1	1	-1.4	-7.5	3.2	19.8	2	1.3	48
		14	1.6	92.9	34	1.1	97.0	3	5.5	70.8	1	0.9	6.5	2.8	10.1	2	0.7	44
		4	0.5	77.5	12	0.4	91.6	2	2.7	52.6	1	-5.7	-74.1	1.9	5.2	2	0.5	34
		2	0.5	54.2	6	0.7	83.4	1	4.3	33.3	1	-14.9	-46.2	2.9	40.5	1	1.6	33
		4	1.0	74.6	6	0.5	83.5	1	2.9	30.4	1	-13.5	-60.5	2.5	23.7	3	4.4	64
		2	0.8	53.4	4	0.7	76.1	1	3.2	19.4	1	-36.3	-97.0	2.0	34.9	2	4.5	47
Estero Infiernillo	2	0.9	54.5	5	1.0	81.3	1	0.5	3.2	0	-42.3	-112.7	1.9	33.7	2	3.3	38	
	4	0.9	73.7	11	0.9	90.5	2	6.5	51.0	1	-5.0	-17.4	3.3	34.7	3	5.4	70	
	6	1.0	84.0	20	1.1	95.1	3	6.9	65.5	1	3.1	13.7	4.0	26.5	4	4.1	75	
	5	0.8	78.6	13	0.7	92.2	2	4.2	51.3	1	0.7	3.3	3.2	21.6	3	2.3	61	
	6	0.7	84.0	14	0.5	92.6	3	4.2	61.6	1	2.1	12.9	1.4	2.5	7	5.5	85	
	4	0.4	71.7	12	0.5	91.4	3	4.4	60.5	1	0.7	4.2	1.3	2.2	3	2.3	69	
	4	0.7	74.6	8	0.5	88.0	2	5.1	53.5	1	-9.7	-66.8	1.3	3.0	3	3.1	65	
	7	1.2	84.8	12	0.6	91.3	2	5.6	58.7	2	21.0	49.4	1.7	6.5	3	2.7	65	
Boca del Puerto	4	0.5	74.3	13	0.6	92.4	2	4.8	59.5	1	-3.2	-21.8	1.6	4.9	2	1.2	49	
	7	1.7	84.6	11	0.9	90.9	2	5.3	48.9	1	-12.1	-66.0	2.5	20.6	3	3.8	65	
	6	0.6	84.1	13	0.4	92.5	3	4.7	69.1	1	3.8	24.6	2.2	6.3	4	2.7	78	
	9	0.7	89.0	29	0.7	96.5	5	6.0	78.2	2	6.2	40.4	2.0	4.1	5	2.7	81	
	9	0.9	88.8	19	0.6	94.9	4	5.7	72.1	2	7.7	39.1	2.0	5.5	5	3.0	79	
	8	1.0	88.0	21	0.8	95.2	4	6.3	71.9	2	8.5	38.6	1.6	3.9	5	3.3	78	
	Asociada a Emisor	4	0.5	74.3	13	0.6	92.4	2	4.8	59.5	1	-3.2	-21.8	1.6	4.9	2	1.2	49
		7	1.7	84.6	11	0.9	90.9	2	5.3	48.9	1	-12.1	-66.0	2.5	20.6	3	3.8	65
6		0.6	84.1	13	0.4	92.5	3	4.7	69.1	1	3.8	24.6	2.2	6.3	4	2.7	78	
9		0.7	89.0	29	0.7	96.5	5	6.0	78.2	2	6.2	40.4	2.0	4.1	5	2.7	81	

TABLA 1 (CONTINUACION).

EF	Manganeso		Niquel		Plomo		Vanadio		Zinc		Litio			
	M _{exc}	(%) _{exc}	EF ^{Ni}	M _{exc}	(%) _{exc}	EF ^{Pb}	M _{exc}	(%) _{exc}	EF ^V	M _{exc}	(%) _{exc}	EF ^{Li}	M _{exc}	(%) _{exc}
1	-130	-45	1	2.4	10.2	8	47.0	87.1	1	18.2	30.2	3	89.1	61.8
1	-156	-47	1	-1.8	-8.1	9	60.2	88.3	1	13.8	22.2	5	236.3	78.8
2	78	39	1	-0.7	-13.9	7	12.3	86.0	2	7.4	37.9	4	45.6	74.2
1	-194	-70	1	1.0	4.2	5	29.1	79.0	1	3.1	6.2	2	90.4	59.6
0	-265	-101	1	-12.1	-83.5	4	25.0	74.2	1	-15.4	-41.4	3	117.4	63.0
1	-103	-42	0	-9.2	-109.0	4	15.2	72.5	1	-9.8	-39.2	1	9.4	17.1
1	-12	-4	1	-6.1	-54.3	5	25.6	81.8	1	-3.8	-12.4	2	49.8	52.4
0	-411	-102	1	-19.9	-93.8	5	53.6	80.0	1	-36.5	-81.5	3	241.3	69.4
1	10	4	1	-2.8	-33.2	6	18.3	83.1	1	-2.1	-10.3	3	47.2	61.5
1	-63	-36	1	-4.9	-67.9	9	30.1	88.3	1	-4.4	-22.3	3	79.1	71.4
2	104	34	1	-4.1	-68.1	7	18.7	85.1	2	26.0	56.6	4	68.8	72.5
1	-108	-26	1	-8.8	-49.1	6	40.7	82.4	1	19.8	27.3	2	87.4	55.9
1	-52	-19	1	-4.7	-40.1	24	122.7	95.8	1	-5.2	-18.8	3	97.6	69.5
1	119	30	1	-3.1	-28.4	8	33.5	88.1	2	14.0	33.8	3	71.2	66.5
2	174	51	1	1.4	14.4	18	47.8	94.5	1	6.1	26.5	4	72.5	76.6
1	-16	-9	1	1.1	10.9	7	17.0	84.9	1	2.6	12.3	3	37.9	61.2
0	-346	-116	1	-10.7	-48.9	8	71.8	87.1	1	9.0	12.3	3	127.9	60.3
0	-267	-119	1	-10.1	-68.4	7	44.6	84.7	1	5.3	9.7	2	67.8	51.4
0	-712	-241	1	-22.3	-77.9	4	44.0	72.6	1	-4.6	-4.8	2	73.7	35.8
0	-875	-404	0	-27.9	-102.2	3	42.1	70.0	1	-13.9	-14.6	1	68.1	32.3
1	-216	-87	1	-3.8	-19.3	6	37.0	82.8	1	17.4	27.2	2	59.7	49.5
1	-113	-72	1	3.3	19.5	9	37.6	89.4	2	33.6	55.4	3	84.2	70.4
1	-134	-83	1	-3.2	-27.5	7	29.8	86.0	1	9.3	24.0	2	41.3	51.7
2	208	52	1	-2.6	-35.0	6	17.3	84.3	3	31.8	61.9	2	31.0	54.8
2	180	46	1	-2.6	-31.7	6	18.4	84.0	2	20.1	48.6	3	51.4	64.8
1	110	25	1	-6.4	-61.9	6	27.1	83.3	1	6.0	15.4	2	62.0	58.9
1	126	30	1	0.9	5.9	8	31.7	86.8	1	9.5	24.5	3	61.9	61.7
1	81	25	1	-3.2	-34.9	7	22.9	85.1	2	14.5	37.4	3	75.8	70.4
1	190	31	1	-6.1	-41.2	8	50.4	88.0	1	-1.7	-4.3	3	122.5	69.2
2	164	51	1	-0.8	-10.8	9	21.0	89.0	3	26.3	62.7	4	70.5	77.4
4	353	74	1	2.1	25.2	12	22.8	91.7	4	42.1	77.0	4	52.5	76.2
3	351	68	1	0.5	5.5	11	26.9	90.9	4	49.0	74.9	4	69.1	76.3
3	287	61	1	-0.5	-6.0	9	25.2	89.3	5	65.1	78.0	4	61.1	71.7

TABLA 2. FACTOR DE ENRIQUECIMIENTO (EF^{M_{exc}}), CONCENTRACION EN EXCESO (M_{exc}) Y PORCENTAJE EN EXCESO (%_{exc}) ESTIMADOS EN DIFERENTES ELEMENTOS EMPLEANDO AL LITIO COMO ELEMENTO CONSERVATIVO EN SEDIMENTOS SUPERFICIALES DE REGIONES DEL PUERTO DE MAZATLAN Y AREAS ADYACENTES (concentración en mg/kg, excepto Fe en %).

REGIONES	Muestra		Plata		Cadmio		Cobalto		Cromo		Cobre		Hierro							
	#	EF _{Ag}	M _{exc} (%)	EF _{Cd}	M _{exc} (%)	EF _{Co}	M _{exc} (%)	EF _{Cr}	M _{exc} (%)	EF _{Cu}	M _{exc} (%)	EF _{Fo}	M _{exc} (%)	EF _{Fe}	M _{exc} (%)					
Aguas Interiores	1	6	0.6	84.2	14	0.4	92.6	2	3.2	58.4	1	-3.7	-43.8	2.1	6.0	51.8	3	1.3	67.9	
	2	5	1.4	80.6	13	1.1	92.1	2	4.8	44.3	0	-17.9	-119.0	2.0	15.0	50.2	3	3.8	70.1	
	3	4	1.1	73.7	10	1.1	90.4	1	3.5	32.6	0	-25.3	-173.5	1.9	16.1	47.3	2	2.6	57.2	
	4	4	1.1	75.0	9	0.9	89.2	1	0.9	11.4	0	-24.0	-172.7	1.4	7.0	29.2	2	1.2	38.9	
	8	8	0.8	87.4	16	0.5	93.8	2	2.0	47.1	1	-1.3	-11.9	1.3	1.8	24.7	5	2.6	81.2	
	9	4	1.1	75.3	11	1.1	91.1	2	4.1	37.1	0	-20.9	-126.1	1.8	13.9	45.1	3	3.1	62.4	
	10	4	1.0	76.4	12	0.9	91.8	1	2.1	27.3	0	-19.0	-171.3	1.6	7.6	36.0	2	1.4	47.6	
	11	5	0.7	79.4	14	0.6	92.8	2	1.8	35.6	0	-10.2	-132.9	1.6	4.4	35.7	2	0.6	40.6	
	24	6	0.7	83.3	14	0.5	92.9	2	1.7	39.5	1	-5.7	-65.9	2.0	6.2	49.1	2	0.7	50.5	
	25	3	0.8	67.2	9	0.9	88.6	1	2.6	25.7	0	-23.4	-138.8	2.0	17.7	49.4	2	1.4	40.7	
	26	4	1.2	73.1	8	0.8	87.3	1	3.0	27.8	0	-27.8	-182.1	2.0	19.3	49.9	2	1.4	40.5	
	27	4	1.2	72.9	9	1.0	88.6	1	3.2	28.8	0	-28.5	-189.0	2.0	18.9	49.0	2	1.2	35.7	
	28	4	1.1	73.6	9	0.9	88.2	1	2.0	21.2	0	-23.1	-134.0	2.0	17.4	48.9	1	1.0	32.5	
	29	6	0.9	81.9	12	0.6	91.5	2	2.6	41.8	1	-9.5	-94.4	2.0	8.9	50.3	2	0.8	44.7	
	30	4	0.8	73.5	11	0.9	90.8	2	4.3	43.6	1	-14.5	-90.4	2.2	16.4	54.3	1	0.3	18.5	
	31	3	1.1	70.8	8	0.9	87.8	1	1.8	18.4	0	-28.6	-178.1	1.8	15.5	43.5	1	0.5	18.3	
	32	3	0.9	60.3	6	0.8	83.3	1	0.7	6.3	0	-40.7	-238.4	1.6	14.9	36.3	2	2.3	44.7	
	33	3	0.8	71.3	7	0.5	85.3	1	1.6	20.8	0	-20.8	-166.6	1.6	9.5	38.9	2	1.0	38.8	
	34	2	0.6	60.0	9	0.9	89.2	2	3.6	34.3	1	-17.8	-91.3	1.8	14.3	45.9	2	2.3	55.8	
	35	3	1.0	69.3	7	0.8	86.5	1	2.7	24.7	0	-22.9	-107.7	1.9	17.0	46.1	2	2.3	51.2	
	36	4	1.2	73.8	9	1.0	88.8	1	2.2	21.9	1	-21.6	-98.7	1.9	16.7	46.0	2	1.8	45.6	
	37	3	1.0	67.1	7	0.9	85.8	1	1.4	12.6	0	-35.9	-220.5	1.7	15.9	40.3	2	1.9	42.1	
	38	3	0.8	63.0	7	0.8	86.3	1	1.3	13.8	1	-22.4	-98.5	1.8	16.7	45.0	2	1.5	40.6	
	39	2	0.5	58.6	9	0.7	88.2	1	2.1	24.8	0	-20.4	-137.1	1.8	12.8	44.6	2	1.3	42.3	
	40	4	1.2	72.4	8	1.0	87.8	1	1.8	17.4	0	-28.1	-149.7	1.7	15.4	42.2	2	1.5	38.7	
	41	4	1.2	72.2	8	0.9	87.7	1	2.4	22.0	0	-27.7	-141.4	1.8	16.8	44.1	2	1.5	38.5	
	42	4	1.3	74.7	9	0.9	88.4	1	2.9	26.8	0	-23.7	-123.0	1.8	16.0	45.3	3	3.4	61.7	
	43	4	1.2	77.6	10	0.8	89.5	2	3.8	38.0	1	-14.0	-69.2	2.1	17.5	53.2	2	2.4	59.1	
	5	4	0.9	77.3	13	0.9	92.4	2	3.4	41.8	0	-13.3	-104.5	2.1	13.2	53.0	3	2.3	64.0	
	6	4	1.1	71.8	9	1.0	89.1	1	2.5	24.3	0	-26.8	-168.0	1.9	16.8	46.6	3	4.6	68.5	
	7	8	0.8	86.7	15	0.5	93.5	2	2.8	54.8	1	-5.2	-67.5	1.9	5.0	46.6	4	1.9	74.7	
	12	4	0.7	72.1	12	0.8	92.0	2	4.1	46.2	0	-15.2	-141.4	1.7	8.4	41.8	2	0.7	36.3	
	13	5	1.1	78.8	14	1.0	92.7	2	5.2	49.4	0	-15.2	-107.8	2.0	13.5	50.6	2	1.0	40.7	
	46	6	1.1	83.3	14	0.8	92.8	3	6.3	60.3	1	3.3	12.7	1.6	6.3	38.0	3	2.5	69.0	
	47	3	1.0	65.7	6	0.7	84.0	1	3.8	29.5	0	-33.1	-193.2	1.9	20.7	47.8	1	0.8	23.7	
	Cabeza Lagunar																			

TABLA 2 (CONTINUACION):

Manganeso		Niquel		Plomo		Vanadio		Zinc		Aluminio							
EF ^{Mn}	M _{exc} (%) _{exc}	EF ^{Ni}	M _{exc} (%) _{exc}	EF ^{Pb}	M _{exc} (%) _{exc}	EF ^V	M _{exc} (%) _{exc}	EF ^{Zn}	M _{exc} (%) _{exc}	EF ^{Al}	M _{exc} (%) _{exc}						
2	83.9	40.2	1	-1.9	-28.8	7	17.6	86.4	1	2.9	14.5	2	31.9	59.2	1	0.3	2.3
1	-50.9	-18.0	1	-10.4	-83.5	6	36.8	83.2	1	4.8	9.7	2	39.5	40.1	1	2.7	7.8
1	-49.5	-13.9	0	-14.3	-108.6	5	40.1	81.7	1	-12.5	-29.8	2	65.5	47.8	1	-3.5	-9.8
1	-77.0	-25.1	0	-14.4	-121.7	4	29.7	77.7	1	-15.5	-42.6	1	16.5	19.6	1	-14.2	-62.0
3	216.6	63.7	1	-3.4	-68.2	6	14.0	83.6	2	13.5	44.8	2	24.6	53.0	1	-1.3	-12.4
1	44.1	10.4	1	-7.6	-41.6	5	32.6	79.4	1	10.2	16.6	2	36.7	35.4	1	-6.8	-22.9
1	-48.4	-18.8	1	-9.9	-90.8	5	25.5	79.0	1	-2.0	-5.1	2	46.6	46.3	1	-0.5	-1.9
1	-8.2	-4.8	1	-5.2	-74.3	4	13.9	77.6	1	11.9	32.9	2	33.5	51.3	1	1.6	8.5
1	12.8	8.1	1	2.1	17.2	9	24.9	88.5	1	6.1	23.6	2	26.7	51.0	4	35.3	71.6
1	64.4	13.6	1	-10.4	-59.9	7	50.4	84.7	1	-19.8	-56.1	2	67.9	48.5	1	8.4	17.5
1	-23.2	-5.6	1	-14.1	-90.1	7	53.9	84.7	1	-26.5	-81.9	2	76.3	49.8	1	4.4	9.5
1	-122.6	-38.4	1	-10.5	-54.1	6	49.7	83.5	1	-15.3	-34.5	2	71.0	47.7	1	3.3	7.2
1	-110.8	-37.0	1	-9.3	-49.8	6	49.6	84.5	1	-12.1	-28.1	2	68.5	48.6	1	-19.2	-95.0
1	39.4	16.6	1	-4.5	-50.4	7	26.2	85.6	1	2.2	7.5	2	39.3	53.0	2	18.9	49.7
1	41.6	11.8	1	1.9	8.2	6	34.4	83.3	2	24.7	37.1	2	58.5	51.6	2	18.8	38.6
1	-83.6	-22.6	1	-15.2	-97.3	6	51.1	83.5	1	-11.9	-24.1	2	73.9	48.0	1	18.0	29.2
0	-372.8	-174.8	0	-22.8	-134.0	5	50.6	79.5	1	-25.9	-48.7	2	60.4	36.9	1	-19.5	-52.8
1	-94.9	-39.2	1	-11.1	-94.7	5	30.5	80.3	1	-12.4	-37.6	2	39.8	40.1	2	22.9	41.4
1	-129.6	-52.2	1	-6.8	-35.6	5	32.9	79.7	1	4.5	8.0	2	64.6	49.2	2	19.1	34.4
1	-167.1	-59.4	1	-11.6	-60.9	5	36.3	78.5	1	-8.1	-15.6	2	61.5	43.7	1	15.5	26.4
1	-78.3	-21.6	1	-10.5	-54.0	5	41.4	80.9	1	-6.1	-11.5	2	68.0	46.6	1	14.6	25.6
0	-298.0	-129.1	0	-18.4	-104.8	5	46.9	80.0	1	-27.2	-61.7	2	57.9	38.3	1	4.1	7.5
1	-175.6	-62.4	1	-10.7	-52.6	5	38.6	79.2	1	-12.4	-25.1	2	51.8	39.1	1	-1.3	-3.0
1	-106.8	-42.6	1	-11.1	-84.6	5	30.9	79.5	1	-13.6	-39.5	2	33.3	34.6	2	37.8	52.3
0	-280.8	-144.6	1	-6.0	-22.9	5	47.3	81.8	1	0.7	1.1	2	60.4	41.9	1	13.5	22.8
1	-141.8	-42.1	1	-6.7	-26.1	5	43.3	80.3	1	-3.6	-5.9	2	73.5	46.5	1	4.8	9.4
0	-234.0	-116.4	1	-6.8	-29.6	6	46.2	82.7	1	-4.1	-7.6	2	69.3	47.4	1	2.1	4.8
1	-145.7	-72.5	1	6.4	21.3	6	35.9	82.3	2	24.1	34.0	2	75.4	55.2	1	-14.6	-77.9
1	13.4	4.8	1	-2.6	-16.7	7	33.6	85.1	1	4.2	10.6	2	47.6	50.6	1	-1.8	-7.7
1	-43.4	-11.1	1	-12.6	-73.9	5	43.0	81.7	1	-4.7	-8.8	2	56.0	42.2	1	-11.1	-36.3
3	243.2	65.2	1	-3.6	-69.9	5	12.7	81.5	1	6.6	27.3	3	34.9	60.4	1	-2.9	-29.8
1	60.9	18.8	1	-5.9	-48.5	6	29.8	83.6	1	2.5	6.6	1	20.3	30.4	1	-5.7	-28.8
1	140.0	32.1	1	2.3	10.3	7	37.8	85.2	1	9.1	18.6	2	58.5	52.8	1	-7.4	-35.0
3	448.0	66.1	1	-3.2	-25.9	11	51.6	91.0	2	31.5	50.5	3	92.6	69.5	1	6.7	23.1
1	-6.1	-1.2	1	-10.6	-43.9	5	47.4	80.7	1	-14.2	-26.1	2	87.6	49.3	1	23.7	32.5

TABLA 2 (CONTINUACION).

REGIONES	Muestra #		Plata		Cadmio		Cobalto		Cromo		Cobre		Hierro						
	EF	Ag	M _{exc}	(%) _{exc}	EF	Cd	M _{exc}	(%) _{exc}	EF	Cr	M _{exc}	(%) _{exc}	EF	Fe	M _{exc}	(%) _{exc}			
Zona Industrial	14	3	0.6	61.7	13	1.2	92.5	1	2.0	23.9	0	-20.2	-130.9	3.3	37.1	69.7	2	0.9	34.8
	15	4	1.2	72.5	13	1.6	92.5	1	3.6	30.1	0	-25.0	-118.1	4.4	70.8	77.3	2	1.2	35.2
	16	5	0.4	78.9	21	0.6	95.3	3	3.0	61.8	1	-1.5	-17.2	2.1	4.8	51.2	3	1.2	70.9
	17	4	0.7	75.5	17	1.1	94.0	2	3.5	44.0	1	-7.7	-45.8	3.6	29.4	72.6	2	1.3	51.3
	18	3	0.5	65.1	11	0.8	90.9	2	4.0	44.2	1	-7.8	-39.9	4.1	37.8	75.5	2	1.4	51.4
	19	3	0.4	66.8	6	0.3	83.9	1	1.2	26.5	1	-6.0	-48.4	2.3	10.5	55.7	2	0.7	44.8
	20	4	0.6	74.1	15	0.8	93.4	2	2.9	43.9	1	-4.8	-30.7	2.7	15.8	63.5	2	1.2	54.2
	21	4	1.3	73.6	10	1.2	90.1	1	2.4	21.8	1	-20.8	-81.5	4.3	69.7	77.0	1	0.9	27.8
	48	5	0.5	78.5	9	0.3	88.3	2	1.9	43.8	1	-4.9	-59.4	2.7	10.0	62.8	3	1.2	64.6
	49	5	0.5	79.5	7	0.2	85.4	2	1.7	42.8	1	-3.3	-36.0	2.8	9.9	63.9	3	1.0	61.5
	50	6	0.7	83.7	6	0.2	83.8	2	3.0	53.3	1	-2.1	-17.4	1.6	3.7	36.6	4	2.1	74.6
Zona Portuaria	51	3	0.8	69.0	7	0.6	84.9	2	4.7	42.6	1	-16.8	-93.5	2.1	16.6	51.4	3	4.1	70.4
	22	4	0.6	75.3	14	0.8	93.0	2	3.3	45.8	1	-0.2	-1.2	4.3	31.2	76.6	2	1.0	49.1
	23	3	0.6	70.2	8	0.5	87.0	2	3.0	39.1	1	-6.8	-36.6	2.5	17.4	60.1	2	1.4	52.7
	44	13	1.6	92.5	32	1.1	96.9	3	5.4	69.1	1	0.1	1.1	2.7	9.8	62.3	2	0.9	56.9
	45	4	0.5	77.6	12	0.4	91.6	2	2.7	52.7	1	-5.7	-73.6	1.9	5.2	46.3	2	0.7	52.4
	52	3	0.7	65.1	8	0.7	87.4	2	6.3	49.1	1	-3.7	-11.5	3.8	45.5	73.8	3	3.0	63.0
	53	6	1.1	82.3	9	0.5	88.5	2	4.9	51.7	1	-2.6	-11.5	3.6	28.7	71.9	6	5.7	82.2
	54	3	1.1	69.1	6	0.7	84.1	2	7.8	46.5	1	-11.5	-30.7	3.1	46.1	67.6	4	7.1	74.6
	55	4	1.3	73.3	9	1.1	89.0	2	6.5	43.1	1	-9.4	-24.9	3.3	48.6	69.7	4	6.5	73.6
	56	4	1.0	77.6	12	0.9	91.9	2	7.4	58.2	1	0.0	-0.1	3.8	36.9	73.8	5	6.3	81.5
	57	7	1.0	85.6	22	1.1	95.5	3	7.2	68.8	1	5.1	22.1	4.4	27.4	77.3	6	4.5	83.8
Boca del Puerto	58	5	0.8	80.3	14	0.7	92.8	2	4.5	55.3	1	2.5	11.2	3.5	22.4	71.4	4	2.8	74.2
	59	5	0.7	80.9	11	0.5	91.2	2	3.7	53.9	1	-0.7	-4.3	1.2	1.2	13.6	8	5.7	87.1
	60	3	0.3	60.1	8	0.5	87.9	2	3.2	44.2	1	-5.7	-35.2	0.9	-0.6	-7.0	3	2.3	67.9
	61	3	0.7	69.8	7	0.5	85.7	2	4.3	44.7	1	-14.3	-98.4	1.1	1.0	6.8	3	3.3	70.1
	62	5	1.1	77.9	8	0.6	87.4	2	3.8	40.0	1	11.3	26.5	1.2	2.2	13.4	3	2.6	63.0
	63	3	0.4	65.4	10	0.6	89.8	2	3.7	45.5	1	-9.4	-64.0	1.2	2.1	16.4	2	1.2	50.9
	64	5	1.5	78.9	8	0.8	87.5	1	3.2	29.7	0	-23.6	-128.3	1.8	15.4	44.9	3	3.8	65.0
	65	4	0.5	75.0	9	0.4	88.3	2	3.5	51.5	1	-2.8	-18.4	1.4	3.3	28.8	4	2.6	74.6
	66	6	0.7	83.2	19	0.7	94.6	3	5.1	66.5	1	1.3	8.3	1.3	1.9	23.2	5	2.6	79.0
	67	7	0.90	85.18	15	0.6	93.2	3	5.0	63.3	1	3.9	19.7	1.5	3.8	34.8	5	3.1	79.8
	68	7	0.9	85.5	17	0.7	94.2	3	5.8	65.9	1	5.6	25.5	1.3	2.6	25.9	5	3.4	80.9

TABLA 2 (CONTINUACION).

Manganeso		Niquel		Plomo		Vanadio		Zinc		Aluminio							
EF ^{Mn}	M _{exc} (%) _{exc}	EF ^{Ni}	M _{exc} (%) _{exc}	EF ^{Pb}	M _{exc} (%) _{exc}	EF ^V	M _{exc} (%) _{exc}	EF ^{Zn}	M _{exc} (%) _{exc}	EF ^{Al}	M _{exc} (%) _{exc}						
1	-71.1	-24.4	1	-1.0	-4.1	7	45.9	85.1	1	11.5	19.1	2	80.3	55.7	1	-4.8	-16.0
1	-139.6	-42.4	1	-9.2	-40.7	7	57.8	84.7	1	-0.8	-1.3	4	217.1	72.4	1	-10.5	-30.2
2	95.9	48.2	1	-1.7	-30.8	6	12.0	83.9	1	5.6	28.7	3	43.2	70.4	1	-1.3	-14.8
1	25.7	9.3	1	7.7	31.3	7	31.3	85.0	1	16.4	32.7	3	107.8	71.0	1	9.5	28.3
1	-14.7	-5.6	1	-4.3	-29.9	5	27.5	81.8	1	0.0	-0.1	4	137.5	73.8	1	11.0	29.2
1	58.6	23.8	1	-4.3	-51.1	5	16.8	80.1	1	-0.2	-0.6	2	22.1	40.1	1	6.9	27.7
2	128.4	38.5	1	-2.7	-23.5	7	26.7	85.4	1	3.1	10.0	3	58.8	61.9	1	4.9	19.9
1	-66.9	-16.6	1	-10.8	-50.8	6	56.6	84.4	1	-18.4	-41.2	4	265.0	76.2	1	12.9	22.2
2	102.7	43.6	1	-0.5	-5.6	7	19.1	86.6	1	2.6	12.5	3	53.3	69.5	1	3.3	20.7
1	52.2	29.2	1	-1.3	-18.1	12	31.2	91.8	1	2.8	14.0	5	88.5	79.9	1	5.1	29.7
2	158.5	52.4	1	-3.8	-64.1	7	18.8	85.4	2	26.4	57.6	4	69.4	73.2	1	0.3	2.4
1	65.9	15.7	1	-6.2	-34.8	6	41.5	84.1	2	24.9	34.3	3	94.1	60.1	1	3.6	9.6
1	60.8	22.1	1	-2.8	-23.6	27	123.3	96.3	1	-1.3	-4.8	4	102.6	73.1	1	2.8	11.8
2	135.0	34.3	1	-6.8	-63.2	7	32.3	84.9	1	6.6	15.9	2	61.5	57.4	1	-5.3	-27.1
3	209.9	61.2	1	0.9	9.4	17	47.7	94.2	1	5.1	22.2	4	71.2	75.2	1	-0.7	-5.8
1	31.8	19.0	1	1.2	11.1	7	17.0	85.0	1	2.6	12.5	3	37.9	61.3	1	0.0	0.3
1	-66.7	-22.4	1	-3.0	-13.6	10	74.4	90.2	1	24.3	33.1	3	147.9	69.7	1	10.9	23.8
1	-29.1	-13.0	1	-2.5	-16.9	9	47.1	89.4	2	20.3	37.3	3	87.4	66.2	1	10.7	30.5
1	-200.8	-68.1	1	-5.2	-18.0	6	49.6	81.8	1	29.3	30.5	2	118.1	57.5	2	24.2	33.7
0	-259.3	-119.7	1	-5.1	-18.8	6	49.5	82.4	1	31.1	32.7	3	127.0	60.2	2	32.2	41.2
1	-44.9	-18.0	1	-0.3	-1.7	7	38.2	85.4	2	24.3	38.0	2	68.7	57.0	1	4.9	14.8
1	-23.7	-15.0	1	4.6	27.3	10	38.0	90.4	2	36.3	59.8	4	87.6	73.3	1	1.9	9.8
1	-40.2	-24.9	1	-2.0	-17.1	8	30.2	87.1	1	11.7	30.2	2	44.5	55.6	1	1.7	8.2
2	229.8	56.9	1	-4.5	-61.7	5	16.7	81.2	2	27.9	54.4	2	25.9	45.8	1	-2.8	-19.8
2	170.0	43.2	1	-7.0	-85.9	4	16.9	77.4	1	11.4	27.4	2	39.9	50.3	1	-6.3	-41.2
2	148.4	33.7	1	-9.5	-92.5	5	26.1	80.1	1	-0.2	-0.6	2	53.8	51.1	1	-4.5	-18.9
1	102.9	24.5	1	-5.8	-36.5	5	29.6	80.8	1	-3.7	-9.6	2	44.5	44.4	1	-9.5	-45.1
1	81.2	25.0	1	-7.4	-81.6	5	21.5	79.9	1	6.1	15.7	3	64.8	60.2	1	-6.0	-34.6
1	181.2	29.9	1	-14.0	-94.3	6	47.8	83.5	1	-17.3	-43.4	2	102.0	57.6	1	-11.2	-37.6
2	137.5	42.9	1	-5.3	-74.1	6	19.5	82.7	2	17.4	41.3	3	58.8	64.6	1	-6.4	-57.1
3	335.0	70.1	1	-1.3	-15.0	8	21.7	87.2	3	35.3	64.7	3	43.7	63.4	1	-4.8	-53.8
3	354.2	68.8	1	-2.2	-24.6	8	26.1	88.0	3	43.8	67.0	3	62.3	68.8	1	-3.7	-31.8
3	305.4	64.8	1	-2.5	-28.8	8	24.6	87.0	4	61.1	73.2	3	55.9	65.7	1	-2.8	-21.5