

1 03098



Posgrado en Ciencias del Mar y Limnología
Universidad Nacional Autónoma de México



UNAM

**Procesos geoquímicos de metales y nutrientes
en ambientes sedimentarios del sistema
Altata-Ensenada del Pabellón, Sinaloa**

T E S I S

que para obtener el grado de
Doctor en Ciencias del Mar y Limnología
(Química Acuática)

p r e s e n t a
M. en C. MARTÍN FEDERICO/SOTO JIMÉNEZ

Director de Tesis
DR. FEDERICO PÁEZ OSUNA

Comité Tutoral
DRA. MA. AURORA ARMIENTA HERNÁNDEZ
DRA. MARGARITA CABALLERO MIRANDA

Mazatlán, Sinaloa

2002

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

A las mujeres de mi vida:

mi abuela, mi madre, mi tía,

mi esposa y desde luego a

mi hija.

Este trabajo se realizó en el laboratorio de Geoquímica y Contaminación Costera de la Unidad Académica Mazatlán del Instituto de Ciencias del Mar y Limnología de la UNAM, con apoyo institucional a través del Proyecto CONACYT 27953T "Historia de la contaminación por metales pesados, nutrientes y algunos compuestos orgánicos en los sedimentos del sistema laguna Altata-Ensenada del Pabellón, Sinaloa".

Agradecimientos

Al Dr. Federico Páez Osuna, por su apoyo y asesoría brindada para realizar este trabajo. Al Comité Tutorial, Dra. Maria Aurora Armienta Hernández y Dra. Margarita Caballero Miranda, por las aportaciones efectuadas durante el desarrollo de esta investigación. Al Jurado de Examen de grado, por la revisión, críticas y aportaciones al trabajo escrito:

Dra. Guadalupe De La Lanza Espino

Dra. Ana Carolina Ruiz Fernández

Dr. Evguenie Choumiline

Dr. Martín Merino Ibarra

A la M.C. Fabiola Morales Hernández por su invaluable ayuda para la culminación de esta meta. Al Quim. Humberto Bojórquez Leyva, Margarita Cordero, Ma. Clara Ramírez Jáuregui, Mat. Germán Ramírez Reséndiz, Lic. Carlos Suárez Gutiérrez, Lic. Victoria Montes Montes, Lic. Pedro Allende Rosales, Ing. Alberto Castro y Natalia Medina Barba por el apoyo y facilidades brindadas para la realización de este trabajo. A los estudiantes Roberto Rey Herrera, Karla Sánchez Osuna, Antonio Lizarraga e Iván Sidney Hidalgo por su valiosa ayuda. A mis amigos y compañeros de proyecto y de laboratorio por los buenos momentos: M.C. Isidro Osuna, Biol. Héctor Zazueta, Biol. Gabriel López, M.C. Gildardo Izaguirre, Dr. Carlos Green, Dr. Jorge Ruelas, c.Dr. Martín Frías, Ing. Rebeca Eng Goon, c.Dra. Rosalba Alonso, Ing. Eva Bójorquez, Ing. Rebeca Garay, Ing. Daniela Arvizú, Biol. César Sánchez, Biol. Armando Calderón, Ing. Rigoberto Raygosa y Biol. Alejandro del Río.

INDICE GENERAL

	Página
INDICE DE FIGURAS	<i>iv</i>
ÍNDICE DE TABLAS	<i>viii</i>
1. INTRODUCCIÓN	1
2. ANTECEDENTES	4
3. OBJETIVO GENERAL	7
4.1. Objetivos específicos	7
4. AREA DE ESTUDIO	9
5. MÉTODOS	13
5.1. Colecta de muestras	13
5.2. Procesamiento de las muestras	13
5.3. Análisis de sedimentos	15
5.4. Análisis de agua (intersticial y de la columna)	20
5.5. Procesamiento de datos	21
6. RESULTADOS	25
6.1. Sedimentos	25
6.1.1. Características generales de los sedimentos	25
6.1.1.1. Distribución textural	25
6.1.1.2. Condiciones redox: interpretación del color y olor	28
6.1.1.3. Perturbación biológica	29
6.1.2. Nutrientes, metales y otros parámetros geoquímicos en sedimentos	30

6.1.3. Correlación entre contenidos de metales y nutrientes	51
6.1.4. Relaciones estequiométricas entre nutrientes	61
6.2. Agua	62
6.2.1. Nutrientes, metales y otros parámetros en agua	62
6.2.2. Correlación entre contenidos de metales y nutrientes	75
6.3. Capacidad de adsorción y flujos de difusión	81
7. DISCUSIÓN	86
7.1. Cambios texturales registrados en las columnas sedimentarias	86
7.2. Niveles naturales y enriquecidos de metales y nutrientes	87
7.2.1. Laguna Chiricahueto	88
7.2.2. Laguna Caimanero	96
7.2.3. Río Culiacán	99
7.2.4. Laguna Ensenada del Pabellón	107
7.3. Cambios históricos en el aporte de nutrientes y metales	113
7.4. Fechado radiométrico	115
7.5. Fechado con indicadores geoquímicos	116
7.6. Procesos de depósito	119
7.6.1. Tasas de acumulación de sedimentos	119
7.6.2. Tasas de acumulación de elementos	122
7.6.3. Principales fuentes de aporte de elementos	127
7.6.3.1. Nutrientes	127
7.6.3.2. Metales	129
7.7. Procesos diagénéticos de los nutrientes	143

7.7.1. Comportamiento de nutrientes	144
7.7.1.1. Relaciones estequiométricas de los nutrientes en sedimentos	144
7.7.1.2. Relaciones estequiométricas de los nutrientes disueltos	147
7.7.2. Mecanismo de descomposición de nutrientes	150
7.7.3. Descomposición y preservación de nutrientes	154
7.7.3.1. Eficiencia de la degradación	154
7.7.3.2. Rendimiento de la degradación	157
7.7.4. Procesos geoquímicos de los nutrientes	159
7.7.5. Tasas de remineralización y flujos de difusión de nutrientes	165
7.8. Procesos diagénéticos de metales	167
7.8.1. Hierro y manganeso	168
7.8.2. Cadmio, cobre, plomo, zinc y otros metales	169
7.9. Balance de masas de Nitrógeno y Fósforo	173
7.10. Beneficios ecológicos	180
8. CONCLUSIONES	183
9. REFERENCIAS	186
10. ANEXO I. Localización, clave y observaciones generales de los núcleos colectados en los sitios seleccionados del sistema lagunar Altata-Ensenada del Pabellón, Sinaloa.	204

ÍNDICE DE FIGURAS

	Página
Fig. 4.1. Localización de las estaciones de muestreo de los núcleos sedimentarios del sistema lagunar Altata-Ensenada del Pabellón. A). laguna Chiricahueto, B). laguna Caimanero, C). río Culiacán, D). laguna Ensenada del Pabellón.	10
Fig. 5.1. Diagrama de la preparación de las muestras de sedimentos y agua intersticial para los diferentes análisis físicos y químicos.	14
Fig. 6.1.a Distribución vertical de la composición textural del sedimento en cada sitio estudiado (lodos compuestos por % limos + % arcillas).	26
6.1.b Representación esquemática de las radiografías de rayos X para núcleos de la laguna Chiricahueto y de la laguna Altata-Ensenada del Pabellón (sitio EPI).	27
Fig. 6.2. Perfiles de porosidad, densidad, y contenidos de CaCO ₃ , C orgánico, N total, P total, P inorgánico, P orgánico y metales en los núcleos CHI99-3 y CHI99-4.	32
Fig. 6.3. Perfiles de porosidad, densidad, y de contenidos de CaCO ₃ , C orgánico, P total, P inorgánico, P orgánico y metales en los núcleos CAI99-1 y CAI99-3.	34
Fig. 6.4. Perfiles de porosidad, densidad, y de contenidos de CaCO ₃ , C orgánico, N total, P total, P inorgánico, P orgánico y metales en el núcleo RC98-1.	36
Fig. 6.5. Perfiles de porosidad, densidad, y de contenidos de CaCO ₃ , C	38

orgánico, N total, P total, P inorgánico, P orgánico y metales en los núcleos ERC99-1 y ERC99-5.

Fig. 6.6. Perfiles de porosidad, densidad, y de contenidos de CaCO_3 , C orgánico, N total, P total, P inorgánico, P orgánico y metales en el núcleo EPC99-9 40

Fig. 6.7. Perfiles de porosidad, densidad, y contenido de CaCO_3 , C orgánico, P total, P inorg, P orgánico y metales en el núcleo EPI99-1. 42

Fig. 6.8. Perfiles de porosidad, densidad, y de contenidos de CaCO_3 , C orgánico, P total, P inorg, P orgánico y metales en el núcleo BRI99-1. 44

Fig. 6.9. Perfiles de clorinidad, nutrientes y metales en agua intersticial de los sedimentos de la laguna Chiricahueto. 63

Fig. 6.10. Perfiles de clorinidad, nutrientes y metales en agua intersticial de los sedimentos de la laguna Caimanero. 64

Fig. 6.11. Perfiles de clorinidad, nutrientes y metales en agua intersticial de los sedimentos del río Culiacán (Sitio RC). 65

Fig. 6.12. Perfiles de clorinidad, nutrientes y metales en agua intersticial de los sedimentos del río Culiacán (Sitio ERC). 66

Fig. 6.13. Perfiles de clorinidad, nutrientes y metales en agua intersticial de los sedimentos de la desembocadura del río Culiacán (Sitio EPC). 67

Fig. 6.14. Perfiles de clorinidad, nutrientes y metales en agua intersticial de los sedimentos de la laguna Ensenada del Pabellón (Sitio EPI). 68

Fig. 6.15. Perfiles de clorinidad, nutrientes y metales en agua intersticial de los sedimentos de la laguna Ensenada del Pabellón (Sitio BRI). 69

Fig.7.1. Normalización del contenido de P total, P inorgánico y P orgánico en función del contenido del Fe en la columna sedimentaria de Chiricahueto.	86
Fig. 7.2. Perfiles de metales normalizados con Fe en sedimentos de la laguna Chiricahueto.	91
Fig. 7.3. Perfiles de las relaciones de Fe:Ag y Fe:Cd en sedimentos de la laguna Chiricahueto.	93
Fig. 7.4. Perfiles de nutrientes y metales normalizados con Al y/o Fe en sedimentos de la laguna Caimanero.	97
Fig. 7.5. Perfiles de nutrientes y metales normalizados con Al o Li en sedimentos de la parte alta del río Culiacán (sitio RC).	100
Fig. 7.6. Perfiles de nutrientes y metales normalizados con Al o Li en sedimentos de la zona estuarina del río Culiacán (sitio ERC).	101
Fig. 7.7. Perfiles de nutrientes y metales normalizados con Li en sedimentos de la desembocadura del río Culiacán (sitio EPC).	102
Fig. 7.8. Perfiles de nutrientes y metales normalizados con Al o Li en sedimentos de la laguna Ensenada del Pabellón (sitio EPI).	108
Fig. 7.9. Perfiles de nutrientes y metales normalizados con Al y Li en sedimentos de la laguna Ensenada del Pabellón (sitio BRI).	109
Fig. 7.10. a) Perfil estratigráfico de ^{210}Pb total, b) ^{210}Pb exceso para la columna sedimentaria del río Culiacán (sitio RC).	117
Fig. 7.11. Esquema del depósito de sedimentos en la laguna interior (a) y del río Culiacán de los sitios denominados ERC y RC (b).	123

Fig. 7.12. Comportamientos de las concentraciones de Ag en la columna sedimentaria y crecimiento de la población del municipio de Culiacán en función del tiempo.	135
Fig. 7.13. Variación de las relaciones estequiométricas C:P y N:P orgánico (a); y variación de las relaciones estequiométricas C:P y N:P inorgánico en los sedimentos de los sitios RC, ERC y CHI (b).	148
Fig. 7.14. Perfiles de las relaciones estequiométricas de las especies de N y P (a); y variación de N y P disueltos en agua intersticial de las columnas sedimentarias de diferentes sitios (b).	151
Fig. 7.15. Linealización de los modelos exponenciales obtenidos para nutrientes.	156
Fig. 7.16. Rendimiento de la degradación de nutrientes en sedimentos del río Culiacán (sitio RC). Fracción degradada versus logaritmo de la profundidad.	160
Fig. 7.17. Balance anual de N en sedimentos de la laguna Chiricahueto.	175
Fig. 7.18. Balance anual de P en sedimentos de la laguna Chiricahueto	176
Fig. 7.19. Balance anual de N en sedimentos de la parte alta del estuario del río Culiacán.	177
Fig. 7.20. Balance anual de P en sedimentos de la parte alta del estuario del río Culiacán.	178

ÍNDICE DE TABLAS

	Página
Tabla 5.1. Comparación de concentración de metales pesados en muestra de sedimento certificado IAEA-356 (IAEA, 1994) con los obtenidos en el laboratorio.	19
Tabla 5.2. Interpretación del factor de enriquecimiento y antropogénico.	23
Tabla 6.1. Niveles promedio (\pm error estándar) de nutrientes N, P y C orgánico en los sedimentos de los sitios selectos.	47
Tabla 6.2. Niveles promedio (\pm error estándar) de metales en los sedimentos de los sitios selectos.	49
Tabla 6.3. Matriz de correlación para las concentraciones de nutrientes, metales y demás parámetros analizados en los sedimentos de los sitios estudiados.	52
Tabla 6.4. Concentración promedio (\pm error estándar) de cloruros y nutrientes disueltos estudiados en la interfase agua sedimento (AC) y del agua intersticial (AI).	70
Tabla 6.5. Concentración media (\pm error estándar) de metales disueltos estudiados en la interfase agua sedimento (AC) y del agua intersticial (AI).	71
Tabla 6.6. Matriz de correlación para las concentraciones de nutrientes, metales y demás parámetros analizados en los sedimentos de los sitios estudiados.	76
Tabla 6.7. Coeficientes de adsorción K para solutos disueltos en agua	82

intersticial de la columna de agua de cada sitio selecto.

Tabla 6.8. Flujos de difusión de nutrientes y metales en los diferentes sitios estudiados. 84

Tabla 7.1. a). Factores antropogénicos estimados para cada metal en los diferentes sitios estudiados; b) factores de enriquecimiento estimados para cada metal en los diferentes sitios estudiados. 95

Tabla 7.2. Comparativo de la normalización de las concentraciones de metales con Al y Li en sedimentos de la laguna Ensenada del Pabellón (sitio EPI). 111

Tabla 7.3. Tasas recientes de acumulación de sedimentos y de elementos en los sitios CHI, RC y ERC del sistema laguna Altata-Ensenada del Pabellón. 120

Tabla 7.4. Relación estequiométrica media (\pm error estándar) de los nutrientes N, P, C orgánico en los sedimentos de los sitios selectos. 146

Tabla 7.5. Modelos matemáticos del comportamiento de los nutrientes y metales analizados en sedimentos de los diferentes sitios estudiados. 153

Resumen

Las columnas sedimentarias de siete sitios representativos (1300 muestras de sedimento y 200 de agua intersticial) del sistema lagunar Altata-Ensenada del Pabellón fueron analizadas para C, P, N, Al, Ag, Cd, Co, Cu, Cr, Fe, Li, Mn, Ni, Pb, V, Zn, y otros parámetros físicos. Los resultados indican que en general, las concentraciones de los nutrientes y metales se incrementan desde niveles naturales en las capas profundas a máximos en capas recientes. Los intervalos de concentración (mg kg^{-1}) de los elementos fueron: Ag, 1.4-3.6; Cd, 0.1-0.6; Co, 8.2-28; Cu, 30-40; Mn, 330-1770; Ni, 21-71; Pb, 12-60; y para C, N, P, Fe y Al fueron (g kg^{-1}) 13-41, 0.1-1.4, 0.6-2.1, 45-104 y 25-43, respectivamente. Altos flujos sedimentarios de Cd, Cu, Mn, Pb y Zn ($1-500 \text{ mg m}^{-2} \text{ año}^{-1}$) con relación a los flujos difusivos ($0.1-11.6 \text{ mg m}^{-2} \text{ año}^{-1}$), sugieren que el papel de los sedimentos es atrapar metales. El enriquecimiento de metales en los sedimentos superficiales fue debido al aporte antropogénico, de hecho, los factores de enriquecimiento y antropogénico (FE y FA > 1) revelan una ligera a moderada contaminación por N, P, Ag, Cd, Cu, Pb y Zn. Este enriquecimiento fue asociado a actividades antropogénicas como la agricultura que inicio en la región hace 50 años y que ahora cubre un área de 270,000 ha, a los desechos de aguas residuales de cerca de un millón de habitantes y en menor grado a la actividad industrial.

Los perfiles de nutrientes fueron descritos con una cinética de reacción de primer orden, controlada por la descomposición de materia orgánica que se produce tanto en la interfase agua-sedimento como en la columna sedimentaria, en condiciones óxicas e hipóxicas-anóxicas, respectivamente. Los flujos difusivos estimados sugieren que una mayor proporción de los nutrientes depositados se reciclan en la columna sedimentaria, mientras que el resto permanece almacenado como material refractario. Un balance de materia en la laguna de Chiricahueto, mostró que se acumularon $11.3 \text{ g m}^{-2} \text{ año}^{-1}$ de N y $3.9 \text{ g m}^{-2} \text{ año}^{-1}$ de P, de lo cual se regeneró 1.7 g N m^{-2} y 0.8 g P m^{-2} en la interfase agua-sedimento. Una mayor tasa de regeneración se estimó en los sedimentos hipóxicos-anóxicos en $6.4 \text{ g m}^{-2} \text{ año}^{-1}$ de N y $1.1 \text{ g m}^{-2} \text{ año}^{-1}$ de P. El flujo almacenado en los sedimentos profundos fue estimado en $1.5 \text{ g m}^{-2} \text{ año}^{-1}$ de N y $0.4 \text{ g m}^{-2} \text{ año}^{-1}$ de P.

Abstract

Organic and inorganic C, N and P, and Al, Ag, Cd, Co, Cu, Cr, Fe, Li, Mn, Ni, Pb, V and Zn, and standard physical sediment parameters were examined in seven sedimentary column representatives (1300 sediment and 200 porewater samples) from the Altata-Ensenada del Pabellón lagoon system located in the Pacific subtropical of Mexico. The results, in general indicated that the nutrient and metal concentrations began to increase over background levels at depths and reached a maximum at present time. The concentration ranges (mg kg^{-1}) of the elements were: Ag, 1.4-3.6; Cd, 0.1-0.6; Co, 8.2-28; Cu, 30-40; Mn, 330-1770; Ni, 21-71; Pb, 12-60; the intervals (g kg^{-1}) for C, N, P, Fe and Al were 13-41, 0.1-1.4, 0.6-2.1, 45-104 and 25-43, respectively. Results showed higher sedimentary flux of Cd, Cu, Mn, Pb and Zn ($1\text{-}500 \text{ mg m}^{-2} \text{ y}^{-1}$) relative to the diffusive flux of these metals ($0.1\text{-}11.6 \text{ mg m}^{-2} \text{ y}^{-1}$). Metal enrichment at the surface sediments compared with deeper sections of the sediment was interpreted as evidence of anthropogenic inputs, in fact, the enrichment and anthropogenic factors (EF and $\text{AF}>1$) revealed a slight to moderate pollution of N, P, Ag, Cd, Cu, Pb and Zn. This enrichment was associated to anthropogenic activities as the agriculture that started 50 years ago and nowadays cover about 270,00 ha, sewage wastes from close to one million of habitants established in the Culiacan valley and in lesser extent to the industrial wastes.

The nutrient profiles in sediments are described through a reaction kinetic of first order controlled by the decomposition of organic matter that takes place at the sediment-water interface and in the sedimentary column, under oxic and suboxic-anoxic conditions, respectively. The diffusive fluxes estimated suggested that a major proportion of nutrients deposited on sediment surface are recycled into the sedimentary column, while the rest are buried as refractory material. Mass balances carried out in Chiricahueto marsh sediments indicated a net sedimentation of $11.3 \text{ g N m}^{-2} \text{ y}^{-1}$ and $3.9 \text{ g P m}^{-2} \text{ y}^{-1}$, which results in an annual regeneration of 1.7 g N m^{-2} and 0.8 g P m^{-2} at the sediment-water interface. A major remineralization rate was estimated in $6.4 \text{ g N m}^{-2} \text{ y}^{-1}$ and $1.1 \text{ g P m}^{-2} \text{ y}^{-1}$ into the sedimentary column with suboxic to anoxic conditions. The estimated burial fluxes in the deeper sediments were $1.5 \text{ g N m}^{-2} \text{ y}^{-1}$ and $0.4 \text{ g P m}^{-2} \text{ y}^{-1}$.

1. INTRODUCCIÓN

En la zona costera de México se tienen al menos 123 lagunas costeras (Lankford, 1977), las cuales incluyen una gran variedad de ecosistemas, tales como sistemas de manglares, marismas, pantanos y lagunas interiores. En el noroeste de México se tiene una extensión de 236,000 ha de humedales (De la Lanza-Espino *et al.*, 1993), los cuales tienen una gran diversidad biológica y una rica y compleja cadena alimenticia (Flores-Verdugo *et al.*, 1996). Sin embargo, los cambios de prácticas de manejo del agua y en el uso de tierras en las últimas décadas, por la expansión de la agricultura intensiva, urbanización, industrialización y recientemente, en la instalación de granjas acuícolas han generado fuertes presiones ambientales. Algunos cambios incluyen la modificación o conversión de tierras bajas en terrenos "antropogénicamente útiles" y provocan su degradación por descarga de nutrientes, metales y otros contaminantes derivados de actividades productivas desarrolladas en sitios aledaños (USEPA, 1994).

El sistema lagunar Altata-Ensenada del Pabellón localizado en el estado de Sinaloa y asociado al valle agrícola del Río Culiacán, es un buen ejemplo de un sitio que ha experimentado presiones ambientales durante las últimas décadas por las diversas actividades antropogénicas, como las pesquerías de especies comerciales de exportación, agricultura intensiva de hortalizas de exportación, acuicultura de camarón, industria azucarera y, en menor escala, el turismo e inclusive, la urbanización de las áreas circundantes que cuentan con una

población de alrededor de 750,000 habitantes, principalmente del municipio de Culiacán. Tales actividades presentan fuentes bien localizadas de nutrientes y metales, los cuáles son transportados hacia diferentes tipos de humedales costeros, donde importantes cantidades son depositadas y almacenadas, principalmente en los sedimentos como lo demuestran numerosos estudios (e.g. Burke, 1975; Richardson *et al.*, 1978; Brinson *et al.*, 1981, Johnston, 1991; Hopkinson, 1992; Naiman y Descamps, 1997; Craft y Casey, 2000).

Los humedales actúan como trampas de sedimentos y eficientes bioreactores para la transformación de nutrientes, metales y otros químicos mejorando la calidad del agua, previniendo la contaminación del agua subterránea y contribuyendo a preservar condiciones "sanas" en la zona costera adyacente (Cooper *et al.*, 1987; Adam, 1990; Chescheir *et al.*, 1991; Johnston, 1993). La capacidad natural para la adsorción y reducción de contaminantes químicos, como nutrientes (N y P) ha sido establecida en humedales en estudios publicados como: Cooper *et al.*, 1987; Adam, 1990; Chescheir *et al.*, 1991; Reilly, 1991; Gilliam, 1994; Craft y Casey, 2000 entre otros. Phillips *et al.* (1993) señalan que el tratamiento natural de aguas residuales con humedales permite remover del 70% al 90% de la materia orgánica, 26% al 70% de nitrógeno, 12% al 70% del fósforo, así como altos porcentajes de algunos metales. Sin embargo, estos trabajos han sido realizados principalmente en humedales templados y sólo algunos pocos, han estudiado el papel de los sedimentos en la acumulación y reciclaje de contaminantes en humedales subtropicales y tropicales (e.g. McCaffrey y Thomson, 1980; Mayer *et al.*, 1999; Lau y Chu, 1999). La capacidad para procesar

compuestos contaminantes puede variar significativamente entre ambientes y por las condiciones de degradación en que se encuentren los humedales (Craft y Casey, 2000).

Aunque hay mucha información publicada acerca de los registros geoquímicos en columna sedimentaria, esta no es frecuentemente relacionada con los modelos de acumulación de contaminantes (Nriagu, 1996) y hay pocos estudios que relacionen el contenido de metales con sus fuentes (Nolting y Helder, 1991). El conocimiento sobre los flujos de acumulación de los potenciales contaminantes y de los procesos diagénéticos de regeneración y retención en los que participan, es esencial para evaluar el impacto potencial de las diversas actividades antropogénicas sobre los ambientes costeros tropicales y subtropicales. Además permite valorar la importancia ecológica de hábitats como los humedales para mitigar la presión antropogénica mediante la reducción de contaminantes, algunos de los cuales, además son idóneos para su estudio, por estar protegidos de la erosión y bioperturbación, lo que permite preservar registros de los cambios ambientales en sus sedimentos (McCaffrey y Thomson, 1980, Cearreta *et al.*, 2000).

2. ANTECEDENTES

Con el objetivo de evaluar el flujo de metales y otras sustancias químicas hacia los sedimentos del ambiente costero se han realizado numerosos estudios (e.g. Bruland *et al.*, 1974; Goff, 1997), estuarino (Goldberg *et al.*, 1977), de marismas (Bricker-Urso *et al.*, 1989; Cochran *et al.*, 1998) y lacustre (Nriagu *et al.*, 1979; Murray y Gottgens, 1997). Las características hidrográficas, geomorfológicas y texturales de los sedimentos del sistema lagunar Altata-Ensenada del Pabellón (AEP) fueron descritas por Peraza-Vizcarra (1973), Ayala-Castañares *et al.* (1994) y Green-Ruiz (1996). En el sistema lagunar AEP se han realizado estudios sobre la geoquímica de metales (Green-Ruiz, 1996; Guerrero-Galván, 1997; Green-Ruiz *et al.*, 2001) y nutrientes en sedimentos superficiales en el área (Páez-Osuna *et al.*, 1992; Guerrero-Galván, 1997; Pérez-Bernal, 1999). Los estudios sobre metales han identificado sedimentos asociadas con zonas de descargas de efluentes agrícolas enriquecidas con Pb, Ag, Cu, Fe, Co y Mn, y han demostrado la utilidad del Li y Al como elementos conservativos en los sedimentos de esta región. En lo que respecta a los nutrientes, altos niveles fueron relacionados con los escurrimientos de los suelos agrícolas y los efluentes municipales que se descargan directamente sobre el sistema sin recibir tratamiento alguno, las lagunas interiores y el estuario del Río Culiacán resultaron ser los sitios de mayor conflicto ambiental. Smith *et al.* (1997) bajo los auspicios de LOICZ (Land-Ocean Interactions in the Coastal Zone) realizaron un modelo preliminar sobre el balance de masas de agua, nitrógeno y fósforo en el sistema

lagunar AEP basado en una serie de suposiciones y consideraciones encontrando los mismos resultados.

Páez-Osuna *et al.* (1998a), propusieron la relación carbohidratos totales/carbono orgánico en los sedimentos lagunares como un indicador de efluentes agroindustriales. En este estudio se estima que 1500 ton de carbohidratos, derivados principalmente de efluentes de la industria azucarera, residen en los 5 cm superiores de la columna sedimentaria de las lagunas interiores y los esteros en un área de 28 km². Readman *et al.* (1992) y Carvalho *et al.* (1996) han señalado altos niveles de agroquímicos como pesticidas como aldrin, endrin y órgano-fosforados en agua, sedimentos y organismos del sistema AEP. De la Lanza Espino y Flores Verdugo (1998) establecieron que las aguas del sistema lagunar de Ensenada del Pabellón presentan una tendencia a la eutroficación, mientras que Páez-Osuna *et al.* (1998) clasificaron a esta región como una zona crítica y de conflicto ambiental debido a las diversas e intensas actividades desarrolladas sobre la cuenca de captación.

Aunque escasos, en el área existen trabajos de tipo biológico como los realizados por Salgado-Barragán (1993) sobre la distribución de moluscos en AEP con relación a la temperatura, salinidad y tipo de sustrato. Mendoza (1994) estudió la abundancia y distribución de copépodos meiobentónicos intermareales, concluyendo que el porcentaje mayor se encuentra en la parte superficial de los sedimentos (en el intervalo de 0-3 cm) y las mayores densidades de éstos organismos corresponden a la porción noroeste de la laguna y cerca de la

desembocadura del río Culiacán. En otro estudio hecho sobre la fauna meiobentónica en sedimentos de la zona intermareal, Gómez-Noguera (1996) concluye que los grupos dominantes en este ambiente son los nemátodos (92%), asociados con los copépodos (3%) y los foraminíferos (3%). La densidad de este tipo de fauna es controlada por la profundidad y el contenido de carbono y nitrógeno en los sedimentos. También se han estudiado los niveles de concentración de metales pesados en organismos, como almejas (Páez-Osuna *et al.*, 1993a), ostiones (Páez-Osuna *et al.*, 1993b), mejillones (Páez-Osuna *et al.*, 1994) y peces (Izaguirre-Fierro, 1992), determinándose que existe contaminación moderada de éstos organismos por Cu, Mn y Zn, atribuida al uso de grandes cantidades de fertilizantes y fungicidas metálicos en esta región.

3. OBJETIVO GENERAL

Conocer los procesos geoquímicos de acumulación y ciclaje de nutrientes y metales en sedimentos de localidades representativas del sistema subtropical lagunar Altata-Ensenada del Pabellón, Sinaloa, México.

3.1. Objetivos Específicos

1. Analizar metales (Ag, Al, Cd, Co, Cu, Fe, Li, Mn, Ni, Pb y Zn), nutrientes (carbono, nitrógeno y fósforo) y parámetros asociados (carbonatos, textura, porosidad) en sedimentos de núcleos del complejo lagunar Altata-Ensenada del Pabellón (AEP). Realizar la normalización de las concentraciones de metales y nutrientes empleando elementos de referencia.
2. A partir de los perfiles de metales y nutrientes normalizados, y de otros parámetros geoquímicos, discriminar el posible impacto antropogénico registrado en la columna sedimentaria.
3. Analizar metales (Cd, Cu, Fe, Mn, Pb y Zn), nutrientes (amonio, nitratos, nitritos y fosfatos) en el agua intersticial de núcleos representativos del complejo lagunar AEP.
4. Calcular los flujos difusivos de algunos metales y nutrientes en sitios seleccionados de AEP.
5. Conocer los procesos de acumulación, regeneración, difusión, removilización y retención de metales y nutrientes selectos en la interfase agua-sedimento y columna sedimentaria de diferentes sub-ambientes de un sistema subtropical.

6. Determinar la función de algunos ambientes del sistema lagunar en la reducción de los contenidos y su transformación de las especies químicas de nutrientes y metales.
7. Construir los modelos de los ciclos biogeoquímicos de nutrientes en sitios representativos del sistema laguna Altata-Ensenada del Pabellón.

4. ÁREA DE ESTUDIO

El sistema lagunar AEP está localizado entre 24°20' y 24°40' latitud norte y 107°30' y 108°00' longitud oeste (Figura 4.1). El clima de la región es de semiárido a árido, con una temperatura que varía de 19 a 33.3°C. La precipitación promedio anual es de 673 mm con lluvias predominantes en los meses de julio a septiembre (INEGI, 1999) mientras que la tasa de evaporación anual es de 1500 mm (De la Lanza-Espino y Flores-Verdugo, 1998). La marea de la región es mixta dominante diurna con una amplitud de 30 cm en la laguna de Altata y máximo 10 cm en Ensenada del Pabellón (Núñez-Riboni, 2001). El sistema lagunar tiene una cuenca de drenaje de 17,700 km², y en la región hidrológica del río Culiacán, se cuenta con una geología dominada por depósitos sedimentarios del Cuaternario (INEGI, 1994). Su profundidad promedio es de 2 m y consta de tres sub-sistemas: a) Ensenada del Pabellón (232 km²), b) Altata (75 km²) y c) las lagunas interiores de Caimanero (3 km²), Bataoto (2 km²) y Chiricahueto (23 km²). El sistema lagunar de Altata-Ensenada del Pabellón es un ecosistema acuático complejo y somero, cuya morfología está caracterizada por una serie de esteros, planicies de inundación, marismas, lagunas interiores, isletas, manglares, el río Culiacán y el cuerpo lagunar principal con su barrera arenosa y sus dos bocas. Esto da como resultado la formación de diferentes sub-ambientes con una hidrodinámica particular y condiciones físicas, químicas y biológicas peculiares. La laguna está conectada con el Golfo de California e intercambia sus aguas y sedimentos siguiendo el ciclo de mareas a través de su boca permanente.

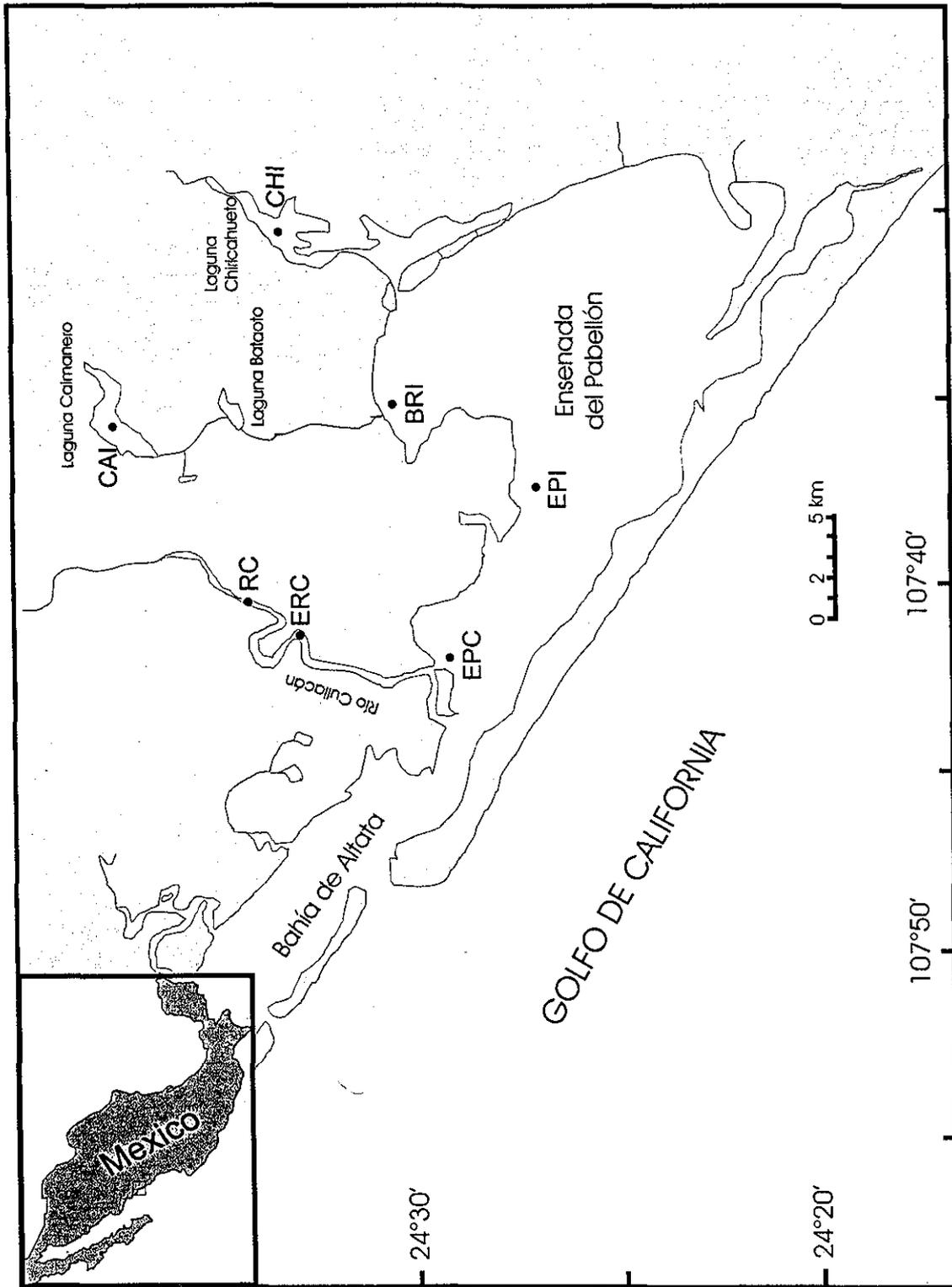


Figura 4.1. Localización de las estaciones de muestreo de los núcleos sedimentarios del sistema lagunar Altata-Ensenada del Pabellón: laguna Chiricahueto, laguna Caimanero, río Culiacán y laguna Ensenada del Pabellón.

De acuerdo con Lankford (1977), el sistema lagunar Altata-Ensenada del Pabellón es del tipo III A, i.e. laguna de plataforma con barrera interna, cuyo origen se atribuye a la formación de barreras arenosas a partir de la estabilización del nivel actual del mar, que protegieron a una depresión marginal de la plataforma continental, inundada durante la transgresión marina. La característica dominante de los sedimentos del complejo lagunar Altata-Ensenada del Pabellón son arenas limosas con grava y limos arenosos mal y muy mal clasificados. Los materiales propios del fondo de los canales naturales y de las áreas lagunares con influencia marina son arenas de grano fino. Los sedimentos en las áreas pantanosas son lodos formados por mezclas de limo y arcilla, muy mal clasificadas. La planicie del río Culiacán está formada por sedimentos de gran diversidad textural, comprendida desde las arenas con grava y arenas de grano medio, hasta los numerosos limos arenosos, arenas limosas y limos arcillosos (Peraza-Vizcarra, 1973; Ayala-Castañares *et al.*, 1994; Green-Ruiz, 1996).

La fuente más importante de contaminación de la región está representada por los efluentes de la agricultura intensiva que se desarrolla en los alrededores del sistema lagunar (273,000 ha) y que consiste principalmente de hortalizas y caña de azúcar. Estos efluentes drenan directamente por los esteros, lagunas interiores (Chiricahueto, Bataoto y Caimanero), y río Culiacán hacia el sistema lagunar principal. Otra fuente de contaminación son los efluentes urbanos procedentes de los pueblos aledaños (100,000 hab) y de las ciudades de Culiacán y Navolato (750,000 hab. y 50,000 hab, respectivamente), que son transportados sin tratar por el río Culiacán. Adicionalmente, durante los meses de diciembre a

junio, el ingenio azucarero "La Primavera" (Navolato, Sin.) descarga sus efluentes directamente hacia la laguna de Bataoto, mientras que el ingenio azucarero Rosales (Costa Rica, Sin.) descargó sus efluentes en la laguna de Chiricahueto hasta 1997 año en que dejó de operar.

5. MÉTODOS

5.1. Recolección de las muestras

Entre seis y diez núcleos fueron extraídos en cada uno de seis diferentes ambientes representativos del sistema lagunar Altata-Ensenada Pabellón: lagunas interiores (Chiricahueto y Caimanero) río Culiacán y laguna Ensenada del Pabellón (Fig. 4.1). La localización de cada sitio fue determinada mediante Sistema de Posición Global (GPS, siglas en inglés). Los núcleos fueron colectados manualmente por buceo libre, insertando tubos de acrílico (7.0 cm diámetro; 120 cm longitud) en el sedimento de la parte central de cada sitio, con una separación entre núcleos de 3 a 5 metros. La longitud de las columnas sedimentarias extraídas oscilan entre 60 y 105 cm. La Figura 5.1 esquematiza y resume el procedimiento para la recolección y procesamiento de las muestras.

5.2. Procesamiento de las muestras

Los núcleos recolectados fueron transportados inmediatamente al laboratorio evitando cualquier perturbación de las capas. Una vez en el laboratorio se realizó una descripción y medición de cada núcleo. Algunos núcleos se les tomó radiografías exponiendo los sedimentos en los tubos de acrílico a 90kV de potencia, 8 ma de intensidad durante 10-15 segundos. Se usó un equipo de difracción de rayos X marca Siemens y se reveló en plástico Kodak. En el Anexo I resume los datos de los núcleos colectados: posición, clave, profundidad y observaciones generales en el sedimento y sitio de muestreo.

DIAGRAMA DE FLUJO DE ANALISIS

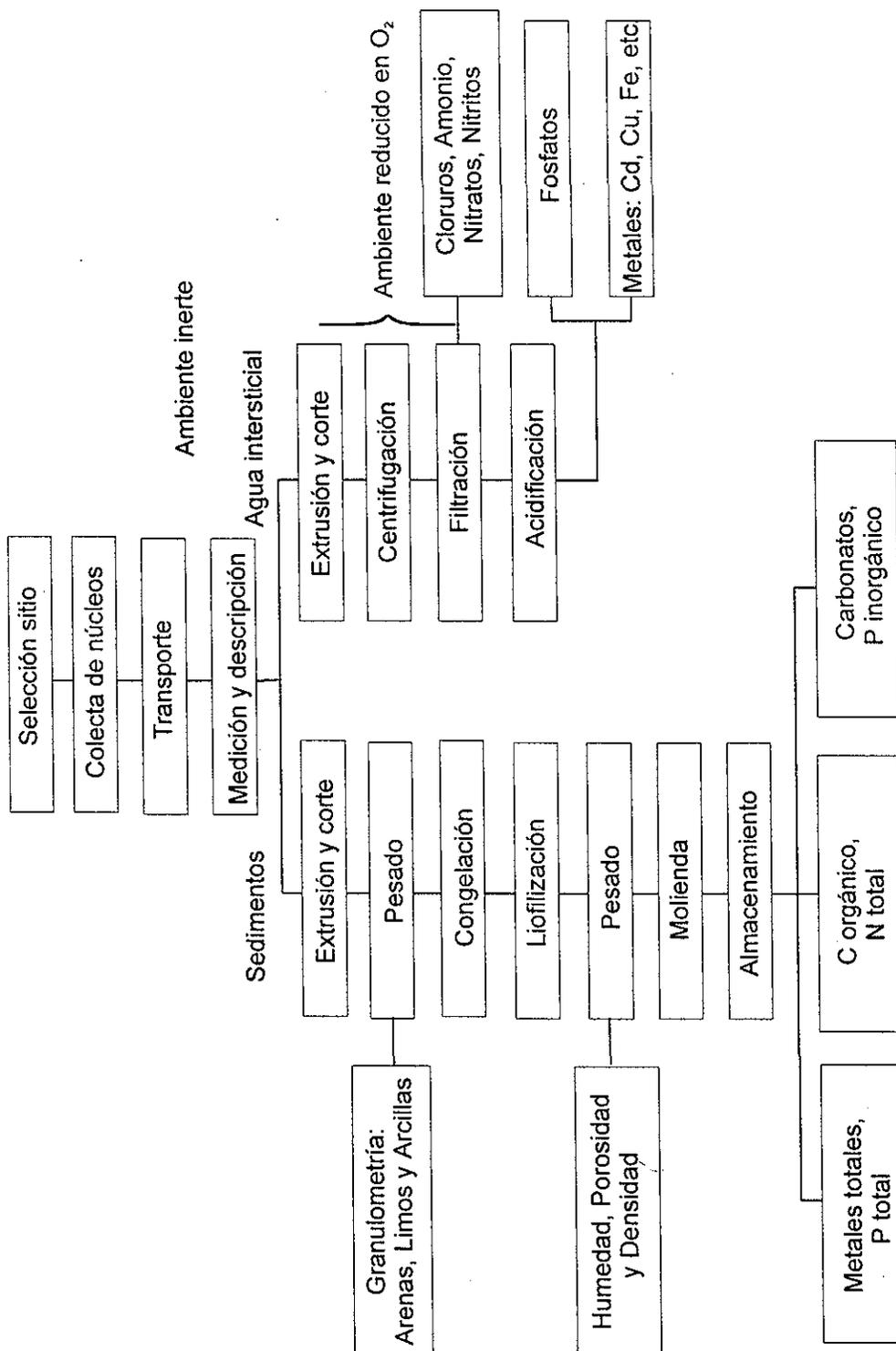


Figura 5.1. Esquema de la preparación de las muestras de sedimentos y agua intersticial para los diferentes análisis físicos y químicos.

Se colectó una muestra del agua sobrenadante (aproximadamente 5 cm de la interfase agua-sedimento) en cada núcleo antes de efectuar el corte. Posteriormente, se realizó la expulsión de los núcleos del tubo de acrílico con la ayuda de un soporte metálico, pistón de madera y PVC. Dos núcleos de cada sitio fueron seccionados en intervalos de 1 cm, colocando cada sección en bandejas de plástico de peso conocido. Cada sección fue secada por liofilización durante 48 hr a -40°C y 36×10^{-3} mbar. El sedimento seco fue pesado, mecánicamente molido removiendo los restos grandes de conchas, homogeneizado y almacenado para sus análisis posterior en recipientes de plástico con cierre hermético. Un núcleo de cada sitio fue asimismo seccionado en intervalos de 1 cm, cada sección fue pesada y colocada en matraces de 1 L para realizar análisis granulométrico.

Otro par de núcleos fue seccionado bajo condiciones inertes con N_2 gas en intervalos de 1 cm hasta los 8 cm de profundidad, 2.5 cm hasta los 28 cm y después en intervalos de 5 cm hasta el final. El agua intersticial fue extraída por centrifugación a 3000 rpm durante 30 min y recuperada bajo las mismas condiciones de atmósfera inerte. Cada muestra fue filtrada en membrana de 0.8 μm nitrocelulosa (Millipore^R, Type AA) y transferidas en viales de plástico. Inmediatamente después de la filtración, diferentes sub-muestras fueron tomadas para la determinación de amonio, nitratos, nitritos y cloruros; el resto de la muestra fue acidificada con HNO_3 concentrado.

5.3. Análisis sedimentos

La humedad fue calculada con los datos de pérdida de peso de los sedimentos liofilizados; la porosidad se determinó de acuerdo a la ecuación: $\phi = (M_w/1.0) / ((M_s/2.65) + (M_w/1.0))$, donde M_w es la masa del agua perdida durante el secado, M_s es el peso del sedimento seco, y 1.0 la densidad del agua (g/cm^3) del agua, y 2.65 es el valor de la densidad (g/cm^3) del sedimento considerando predominancia de limos y arcillas (Johnson *et al.*, 1992). La distribución textural de las muestras se determinó separando la fracción fina (limos y arcillas) de la fracción gruesa (arenas) mediante tamiz de 200 μm . La fracción fina fue analizada por la técnica de pipeteo considerando la ecuación de la velocidad de sedimentación de Stokes (Folk, 1974).

El contenido de carbono orgánico (Corg) se analizó mediante la oxidación con $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 1 N y titulación con $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.5 N (Loring y Rantala, 1992). El porcentaje de carbonatos fue determinado por titulación del exceso de HCl 1 M con NaOH 0.5 M (Rauret *et al.*, 1988). El contenido de nitrógeno (N) total fue analizado mediante el método tradicional de digestión Kjeldahl (Jackson, 1970). La exactitud de la técnica de C org, CaCO_3 y N total se corroboró con solución estándar de dextrosa, cantidades conocidas de carbonatos y urea, respectivamente. Coeficientes de variación resultantes de la valoración de seis réplicas variaron de 0.5 a 4.8% para C org, 0.4 a 6.3% para carbonatos y 0.8 a 3.5% para N total.

Para la determinación de metales, se emplearon alícuotas de sedimento seco, molido y homogeneizado de cada sección digiriéndolas en vasos de Teflon (Advanced Composite Vessels, 100 ml, CEM) de acuerdo al procedimiento de Loring y Rantala (1992). La digestión se realizó con 1 ml de agua regia ($\text{HNO}_3\text{:HCl}$, 1:3 v/v) y 6 ml de HF a 100% de potencia en horno de microondas (CEM, MSD 2000) en dos etapas de 30 min cada una. Las muestras digeridas fueron transferidas a frascos de polipropileno conteniendo 5 g de H_3BO_4 y diluidas a 50 ml con agua destilada. Los metales fueron analizados mediante un equipo de espectrofotometría de absorción atómica marca Varian utilizando flama (Varian SpectrAA 220 AAS) para la determinación de Cu, Fe, Li, Mn, Ni y Zn, y horno de grafito (Varian GTA 110 GFAAS) para la determinación de Ag, Al, Cd, Cr, Co, Pb y V. En el caso de Al, Co y Cr se empleó un tubo de grafito con plataforma pirolítica para asegurar condiciones isotermales en la cámara favoreciendo la reducción de interferencias (Loring y Rantala, 1992). Para el análisis de Ag, Cd, Co, Ni, Pb y Zn se usó lámpara de corrección por deuterio con el objeto de reducir las interferencias generadas por absorción molecular. Para la determinación de Al y Fe, las muestras se diluyeron con una solución matriz de KCl ($1500 \mu\text{g de K mL}^{-1}$) para suprimir su ionización (Loring y Rantala, 1992) y agua Milli-Q para Mn y Zn.

La exactitud de la técnica fue evaluada mediante el uso de material estándar de referencia sedimento IAEA-356 (IAEA, 1994) observándose resultados dentro del intervalo de confianza certificado para todos los metales (Tabla 5.1).

Los porcentajes de recuperación de metales variaron entre 87.7 y 115.4% del valor certificado, con la excepción del Li que no fue determinado en los resultados de intercalibración (IAEA, 1994). La precisión de la técnica fue evaluada con réplicas de material estándar, los resultados indican coeficientes de variación <10% para Cr, Cu, Fe, Li, Mn, Ni, Pb y Zn de <18% para Ag, Al, Cd y Co, y de 32 % para V. Los límites de detección fueron Ag y Cd 0.01; Co, Cr, Cu, Li, Mn, Ni, Pb y Zn, 0.05; Fe y Al, 0.1; y V 0.8 mg kg⁻¹.

La concentración de fósforo (P) total fue determinada por el método del molibdato de amonio-ácido ascórbico (APHA, 1992; Páez-Osuna et al. 1991) en un espectrofotómetro UV/VIS (Perkin Elmer Lambda 10) a partir de los extractos de muestra digerida para la obtención de metales. La extracción de P inorgánico se realizó por ataque del sedimento con HCl 1 M durante 1 h de agitación (sedimento/solución 0.05 kg L⁻¹), seguido de centrifugación a 4000 r.p.m. por 15 min. La concentración de P inorgánico en la solución final se determinó de la misma manera que el P total. El P_{org} fue calculado por diferencia entre P total y P inorgánico (Aspila et al., 1976; Krom y Berner, 1981). El límite de detección fue estimado en 2.2 µg L⁻¹ P-PO₄. El coeficiente de variación fue 4.0% para P total y 10.2% para P inorgánico.

Tabla 5.1. Comparación de concentraciones de metales pesados en muestra de sedimento certificado IAEA-356 (IAEA, 1994) con los obtenidos en el laboratorio.

Análito (Unidad)	Concentración establecida	Intervalo de confianza	Clase [†]	Concentración encontrada	Recuperación (%)	Coefficiente de Variación (%)
Ag (mg/kg)	8.41	5.2-11.6	B	8.4±1.2	99.9	13.8
Al (g/kg)	39.0	31.8-44.2	B	39.4±10.4	101.0	11.2
Cd (mg/kg)	4.47	4.3-4.8	A	4.3±0.52	96.0	12.1
Co (mg/kg)	15.0	14.1-16.4	A	13.1±2.4	87.7	17.9
Cr (mg/kg)	69.8	62.9-74.4	A	80.5±7.0	115.4	8.7
Cu (mg/kg)	365	351-375	A	338±22	92.5	6.4
Fe (g/kg)	24.1	22.5-25.1	A	25±1.5	103.6	5.9
Li (mg/kg)	No reportado			18.2±1.1		5.8
Mn (g/kg)	312	288-323	A	276±13	88.5	4.8
Ni (mg/kg)	36.9	35.1-40.1	A	36±2	96.7	5.6
Pb (mg/kg)	347	301-365	A	364±32	104.9	8.8
V (mg/kg)	55.5	32.8-60.1	B	52±17	93.5	31.8
Zn (mg/kg)	977	936-1019	A	948±39	97.0	4.1
P (g/kg)	0.975	0.88-1.07	C	0.87±0.04	89.5	4.3

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

5.4. Análisis de agua (intersticial y de la columna)

La determinación de clorinidad se realizó por titulación de una alícuota de agua previamente filtrada con solución de AgNO_3 0.1 N en presencia de dicromato de potasio como indicador. El contenido de P disuelto fue determinado por el método de molibdato-ácido ascórbico de acuerdo Murphy y Riley (1962) en un espectrofotómetro UV/VIS. La concentración de amonio fue valorada usando la reacción de Berthelot y leyendo en espectrofotómetro UV/VIS a 640 nm (Grasshoff et al., 1983). La determinación de nitratos se realizó por sustracción de los nitritos después de la reducción por columna de cadmio. Tanto nitratos como nitritos fueron analizados por diazotización y leyendo a 540 nm (Grasshoff et al., 1983). La precisión de las diferentes determinaciones expresadas como coeficientes de variación fueron: nitritos 4% a $20 \mu\text{g L}^{-1}$, nitrato+nitrato 9% a $90 \mu\text{g L}^{-1}$, fosfatos 3% a 0.2 mg L^{-1} , y amonio 9% a 0.3 mg L^{-1} .

Los metales Cd, Cu, Fe, Mn, Pb y Zn fueron determinados en el agua previamente filtrada y acidificada mediante espectrofotometría de absorción atómica por horno de grafito (Varian GTA 110 GFAAS). Se utilizó una solución de alta pureza de NH_4NO_3 al 5% en HNO_3 al 2% como modificador para reducir la interferencia por NaCl (Brodie et al., 1988). El modificador permite la formación de NH_4Cl y NaNO_3 los cuales son calcinados a menor temperatura que el NaCl. La dosificación del modificador se realizó de manera automática por el equipo antes de cada lectura en cantidades estequiométricamente calculadas en función del contenido de cloruros. Para la determinación de Fe y Mn se utilizaron $5 \mu\text{L}$ de

solución de ácido ascórbico al 0.1% para reducir interferencias en alícuotas de 20 μL de agua (Shaw *et al.*, 1990). La determinación del Cd, Pb y Mn se realizó utilizando plataforma pirolítica, para minimizar la interferencia de la matriz en combinación con el modificador químico.

Para evitar cualquier contaminación durante el muestreo y análisis de las muestras de sedimento y agua, se empleó solo material de plástico previamente lavado en ácido HCl 3 M y reactivos de alta pureza. El agua utilizada en la determinación de metales fue calidad Milli-Q. Antes de iniciar cualquier programa de lectura se realizaron las siguientes acciones: (1) limpieza del tubo de grafito (2-3 operaciones) para asegurar la eliminación de cualquier nivel residual en el tubo, y (2) determinación del nivel de contaminación de los reactivos mediante la medición de metales en blancos representativos. Se siguieron los parámetros preestablecidos en el programa de cómputo para la determinación de los metales del Varian SpectrAA 220.

5.5. Procesamiento de los datos

Se elaboraron gráficos de distribución vertical del contenido de los componentes texturales, del contenido de Corg, CaCO_3 , N total, P (total, inorgánico y orgánico), y de la concentración de cada metal en los sedimentos de los núcleos estudiados. Con los perfiles en que fue posible se obtuvieron modelos matemáticos que expliquen significativamente el comportamiento del parámetro con respecto a la profundidad del sedimento. Asimismo, se elaboraron gráficos de

la distribución vertical de cloruros, nutrientes (NH_4^+ , NO_3^- y PO_4^{-3}) y metales disueltos (Cd, Cu, Fe, Mn y Zn) en el agua intersticial de los sedimentos. Se realizaron pruebas de comparación múltiple de medias (Zar, 1984) para variables independientes y entre los niveles promedios de los parámetros estudiados en sedimentos y agua intersticial. Se hicieron análisis de correlación múltiple (Zar, 1984) entre nutrientes, metales y demás con el fin de observar las variaciones entre si.

Se realizó la normalización geoquímica de los nutrientes y metales utilizando Fe (Gerritse *et al.*, 1998), Al y Li (Schropp *et al.*, 1990; Loring, 1990; Szefer *et al.* 1996) como elementos de referencia de material de origen terrígeno natural, asumiendo que tienen un flujo uniforme de la corteza fuente a los sedimentos y que por pertenecer a los elementos de composición mayoritaria, su posible aporte antropogénico no altera su concentración. Se realizaron análisis de regresión lineal con los elementos de normalización. Los datos fueron examinados para detectar las concentraciones por encima del límite de predicción al 95%, los cuales fueron removidos de la base de datos por considerarse potencialmente influenciados por fuentes antropogénicas, después se procedió a establecer modelos de regresión basados solo en concentraciones naturales (Szefer *et al.* 1996; Covelli y Fontolan, 1997; Soto-Jiménez y Páez-Osuna, 2001c).

Asimismo, se calculó un factor de enriquecimiento (FE) para cada metal con el fin tener una mejor estimación del aporte antropogénico. El FE se calculó con

siguiente la relación (Salomons y Forstner, 1984; Sinex y Wright, 1988; Grant y Middleton, 1990):

$$FE = (M/Al \text{ o } Li)_{\text{muestra}} / (M/Al \text{ o } Li)_{\text{corteza}}$$

Los valores señalados por Martin y Meybeck (1979) para la corteza terrestre son Al 6.9%, Fe 3.6%, Cd 0.2, Co, 13, Cr 71, Cu 32, Li 42, Mn 720, Ni 49, Pb 16, V 97 y Zn 127 mg/kg. Además, para cuantificar los probables cambios en las concentraciones en tiempos recientes, derivados presumiblemente de la actividad humana en cada sitio estudiado, se calculó un factor antropogénico (FA) para cada metal de acuerdo a la siguiente fórmula presentada por Szefer et al. (1996):

$$AF = M_{\text{superficial}} / M_{\text{fondo}}$$

donde $M_{\text{superficial}}$ representa la media de las concentraciones del elemento en las primeras cinco capas superiores y M_{fondo} , la media de los valores correspondientes en las cinco capas más profundas, de acuerdo a la longitud del núcleo sedimentario. La interpretación de los resultados de ambos factores se resume en la tabla 5.2.

Tabla 5.2. Interpretación del factor de enriquecimiento y antropogénico.

Valor	Factor de Enriquecimiento (FE)	Factor Antropogénico (FA)
<1	Diluido con respecto al natural	Reducción actual del metal
≈1	Natural	Sin cambios en el tiempo
>1	Moderadamente enriquecido	Incremento moderado actual del metal
>>1	Excesivamente enriquecido	Incremento excesivo actual del metal

Se calcularon relaciones entre las concentraciones de los solutos en el agua intersticial (A_{int}) y en la columna de agua (A_{col}) fueron estimados mediante la expresión:

$$K = \frac{[Solutos]_{AI}}{[Solutos]_{CA}}$$

Los gradientes verticales de los nutrientes y metales en el agua intersticial fueron usados para calcular los flujos difusivos (F_d) a través de la interfase agua-sedimento. Debido a que la difusión molecular es el principal mecanismo de la distribución vertical de especies químicas en sedimentos lodosos (Huettel *et al.*, 1998), se empleó la expresión de la Ley de Fick (Berner, 1980):

$$F_d = -\phi D \frac{\partial C}{\partial Z}$$

utilizando los valores de los coeficientes de difusión (D , 25°C) presentados por Li y Gregory (1974): NH_4^+ 0.0624, NO_3^- 0.0599, PO_4^{3-} 0.0267, Cd^{2+} 0.0226, Cu^{2+} 0.0231, Fe^{2+} 0.0191, Mn^{2+} 0.0217, Pb^{2+} 0.0251, y Zn^{2+} 0.0225 $m^2 \text{ año}^{-1}$. El valor de porosidad (ϕ) es el correspondiente a los sedimentos de la capa superficial de cada núcleo donde se realiza la transferencia. ∂C representa el diferencial de concentración entre el nivel más alto y más bajo del nutriente o metal estudiado y ∂Z el diferencial de profundidad de las capas de sedimento en que el ∂C ocurre.

Las relaciones atómicas entre nutrientes y C org (C:N, C:P y N:P) en los sedimentos y el agua intersticial en los distintos sitios estudiados, fueron calculadas de acuerdo a Ruttemberg y Goñi (1997) mediante una conversión de unidades de masa a moles.

6. RESULTADOS

6.1. SEDIMENTOS

6.1.1. Características generales de los sedimentos

6.1.1.1. Distribución textural

La Figura 6.1 muestra los perfiles de distribución del contenido de lodos (% limos + % arcillas) en los sedimentos de cada sitio estudiado. En la laguna Chiricahueto se observó que el material depositado se compone principalmente de finos (>90%), del tipo limo-arcilloso (5-31% arcillas, 63-88% limos y 0.1-11% arenas) con poca variación granulométrica con la profundidad. El sedimento de Caimanero fue compuesto por lodos del tipo limo-arcillosos (23% arcillas, 74% limos y <4% arenas) en prácticamente toda la columna sedimentaria, con contenido de restos calcáreos en algunas secciones (12, 17 y 22 cm). Sólo por debajo de los 83 cm, el material presentó una fuerte reducción en el contenido de lodos (<60%).

Tres sitios fueron estudiados del río Culiacán, etiquetados como RC98 (río arriba), ERC99 (parte media o zona estuarina) y EPC99 (desembocadura). Debido a la falta de material y a la dificultad que representó la colecta de núcleos en la parte superior del río Culiacán (sitio RC) no se realizó el análisis granulométrico. Sin embargo, por las características observadas en las muestras analizadas se puede considerar, que los sedimentos fueron dominados por arenas limosas. En la sección del río denominada como estuario del río Culiacán (ERC), el perfil

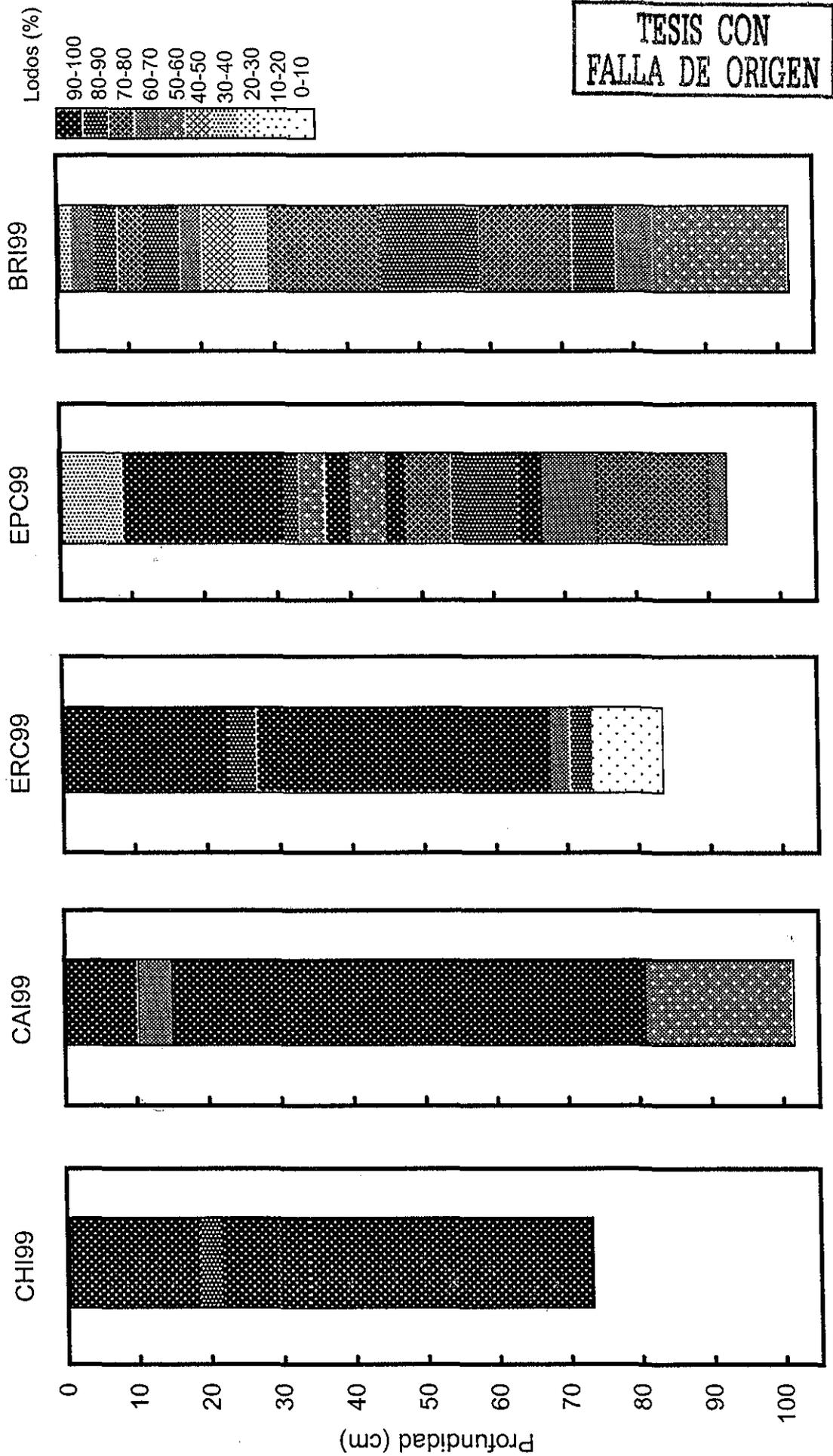


Fig. 6.1. Distribución vertical de la composición textural del sedimento en los núcleos selectos: lagunas interiores Chiricahueto (CHI) y Caimanero (CAI), río Culiacán (ERC y EPC), laguna Ensenada del Pabellón (BRI). Lodos compuestos por % limos + % arcillas.

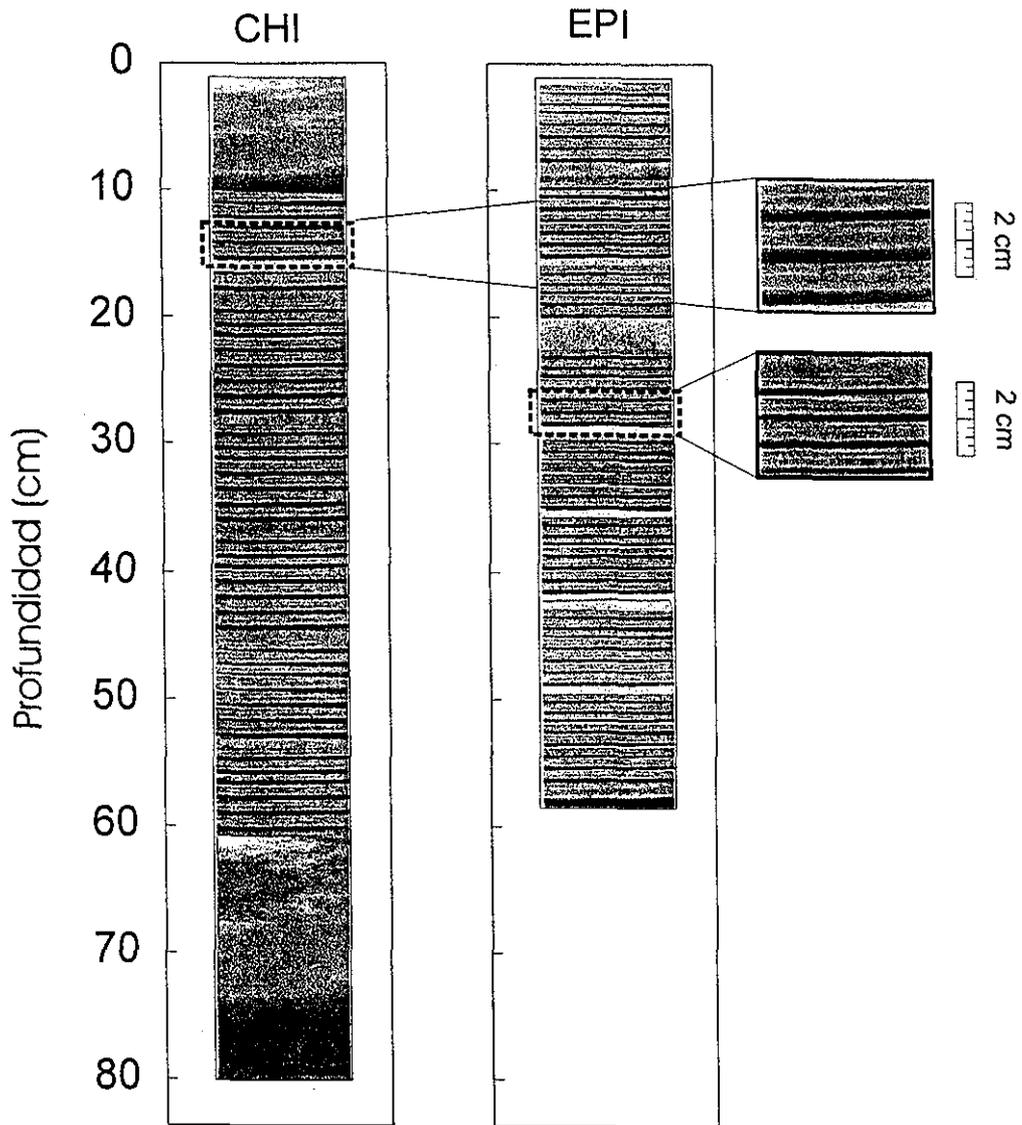


Fig. 6.1.b. Representación esquemática de radiografías de rayos X para núcleos de la laguna Chiricahueto y de la laguna Altata-Ensenada del Pabellón (sitio EPI).

granulométrico mostró prácticamente un mismo material dominado por finos (>90% de lodos), excepto por debajo de la capa 77 cm, donde se observó un cambio brusco a sedimentos gruesos, dominados por arenas (>60%). Por otro lado, la composición textural del sedimento de la desembocadura del río (sitio EPC) fue dominada por limos arenosos (70% limos) desde las capas profundas hasta la capa 14-15 cm, donde presentó un cambio brusco debido al depósito de sedimento predominantemente arenoso (>80% arenas).

Los sedimentos extraídos de la laguna Ensenada del Pabellón frente a la Isla "Las Iguanas" (sitio EPI) en el sistema principal, fueron del tipo limo-arenosos (68% limos, 21% arenas y 6% arcillas) con relativamente poca variación entre capas, excepto por debajo de 45 cm con material menos fino. Los sedimentos recolectados hacia el sur de la laguna frente a la boca del estero conocido como 'El Brinco' (sitio BRI) fueron del tipo limo-arenosos (53% limos, 36% arenas) con poca variabilidad con la profundidad.

6.1.1.2. Condiciones redox: interpretación del color y olor

La intensa coloración negruzca y olor a H_2S detectados en los sedimentos por debajo de la interfase agua-sedimento de la laguna Chiricahueto, Caimanero y en el estuario del río Culiacán (Anexo I) sugirieron condiciones reductoras prevalecientes con dominancia de finos. Sólo la capa de la interfase agua-sedimento, constituida por unos cuantos milímetros en el caso en CHI y RC, y hasta cerca de 1 cm en BRI y CAI, presentó condiciones óxicas con coloración entre café y verde olivo. Las coloraciones grisáceas y ausencia de olor a sulfuros

en la totalidad de las columnas sedimentarias de los sitios RC, EPC y EPI sugieren condiciones óxicas, mientras que la coloración y olor del sedimento del sitio BRI fueron características utilizadas para distinguir condiciones óxicas a hipóxicas en la superficie y anóxicas en algunas secciones, similares a las condiciones encontradas en los sitios CHI, CAI y ERC.

6.1.1.3. Perturbación biológica

La irrigación y bioperturbación no fue importante en los sitios donde se extrajeron los núcleos de la laguna Chiricahueto y del estuario del río Culiacán al no ser observada la presencia de infauna, ni evidencias tales como huellas o tubos clavados en la columna sedimentaria. Sin embargo, dentro de la laguna Chiricahueto se reconoce la presencia de algunas especies de meiofauna, principalmente nemátodos (2660 individuos cm^{-2}) y bajas densidades de copépodos y foraminíferos (6 individuos cm^{-2}) (Gómez-Noguera, 1996). Estos organismos sirven de alimento para aves que emplean este humedal como sitio de refugio o con fines reproductivos. Debido a la escasa columna de agua (<50 cm) de esta laguna, la influencia de las aves sobre el sedimento es evidente en la capa superficial donde fue posible observar huellas de patas y de la excavación de los picos durante su alimentación.

En laguna Caimanero, la presencia de restos calcáreos de almeja asiática *Corbicula fulminea* a diferentes profundidades (12,17 y 25 cm) fue una evidencia de que al menos en el pasado reciente estos organismos pudieron perturbar los sedimentos depositados durante su florecimiento. Dentro de la laguna Ensenada

del Pabellón, en el sitio denominado como EPI, se observó la presencia de especímenes llamados comúnmente chile de mar *Ptilosarcus undulatus* (Cnidaria), los cuales son capaces de excavar unos cuantos centímetros del sedimento, aunque el efecto perturbador de este organismo no fue observado, debido probablemente al alto grado de compactación del sedimento.

Observaciones de radiografías de rayos X realizadas en algunos núcleos permitieron distinguir capas laminadas en las columnas sedimentarias de Chiricahueto (CHI) y Las Iguanas (EPI). En la Figura 6.1.b se hace una representación esquemática de las capas alternantes de sedimentos de color gris claro y negro por debajo de la zona sub-superficial observadas en CHI (de 12 a 60 cm de profundidad) y en prácticamente toda la columna del EPI. Las capas tuvieron un espesor entre 7-12 mm las claras y <3 mm las oscuras, y 3-5 mm las claras y 1-3 mm las oscuras para CHI y EPI, respectivamente. En otros sitios no fue posible distinguir las estructuras sedimentarias, ya que el acomodo de capas ocurrió solo en ciertas secciones debido al alto contenido de conchas (CAI) y a lo suave y poco compactado del sedimento en las capas superiores (ERC).

6.1.2. Nutrientes, metales y otros parámetros en sedimentos

Los perfiles de porosidad, densidad, CaCO_3 , Corg, N total, P (total, inorgánico y orgánico) y metales estudiados en la columna sedimentaria de las lagunas interiores Chiricahueto (Fig. 6.2) y Caimanero (Fig. 6.3); del río Culiacán en los sitios RC (Fig. 6.4), ERC (Fig. 6.5) y EPC (Fig. 6.6); y laguna Ensenada del

Pabellón frente a la Isla "Las Iguanas" (Fig. 6.7) y frente al Estero "El Brinco" (Fig. 6.8).

La porosidad presentó un mismo comportamiento general en todos los sitios estudiados con altos niveles ($\phi \approx 0.9$) en las capas superficiales de los sedimentos con una disminución gradual con la profundidad hasta niveles de cercanos a 0.6. La densidad bruta contrariamente presentó una tendencia a incrementarse hacia las capas más recientes, oscilando entre 1.1 y 2.0 g cm⁻³. Cambios bruscos en la porosidad y densidad fueron observados a diferentes profundidades en los perfiles de los sitios CAI (83 cm), ERC (77 cm), EPC (14 cm) y EPI (45 cm), probablemente relacionados a cambios texturales en el material sedimentado.

Relativamente bajos contenidos de CaCO₃ (0.1 a 3.1%) fueron determinados en los sedimentos limo-arcillosos de las lagunas interiores, del río Culiacán en el sitio RC y de la laguna principal en el sitio BRI. En general hubo significantes variaciones en las diferentes capas sin tendencia definida con la profundidad. En el sitio ERC y EPC del río Culiacán, el contenido de CaCO₃ osciló entre 0.2 y 9% con niveles más bajos en las capas más profundas (>70 cm) e incrementos hacia las capas superiores. En el sitio EPI se observaron altos niveles de CaCO₃ (>10%) en las capas más profundas del núcleo, relacionados con la presencia de fragmentos de conchas, que además ocasionaron en las fuertes variaciones observadas en la granulometría, porosidad y densidad bruta en el material acumulado.

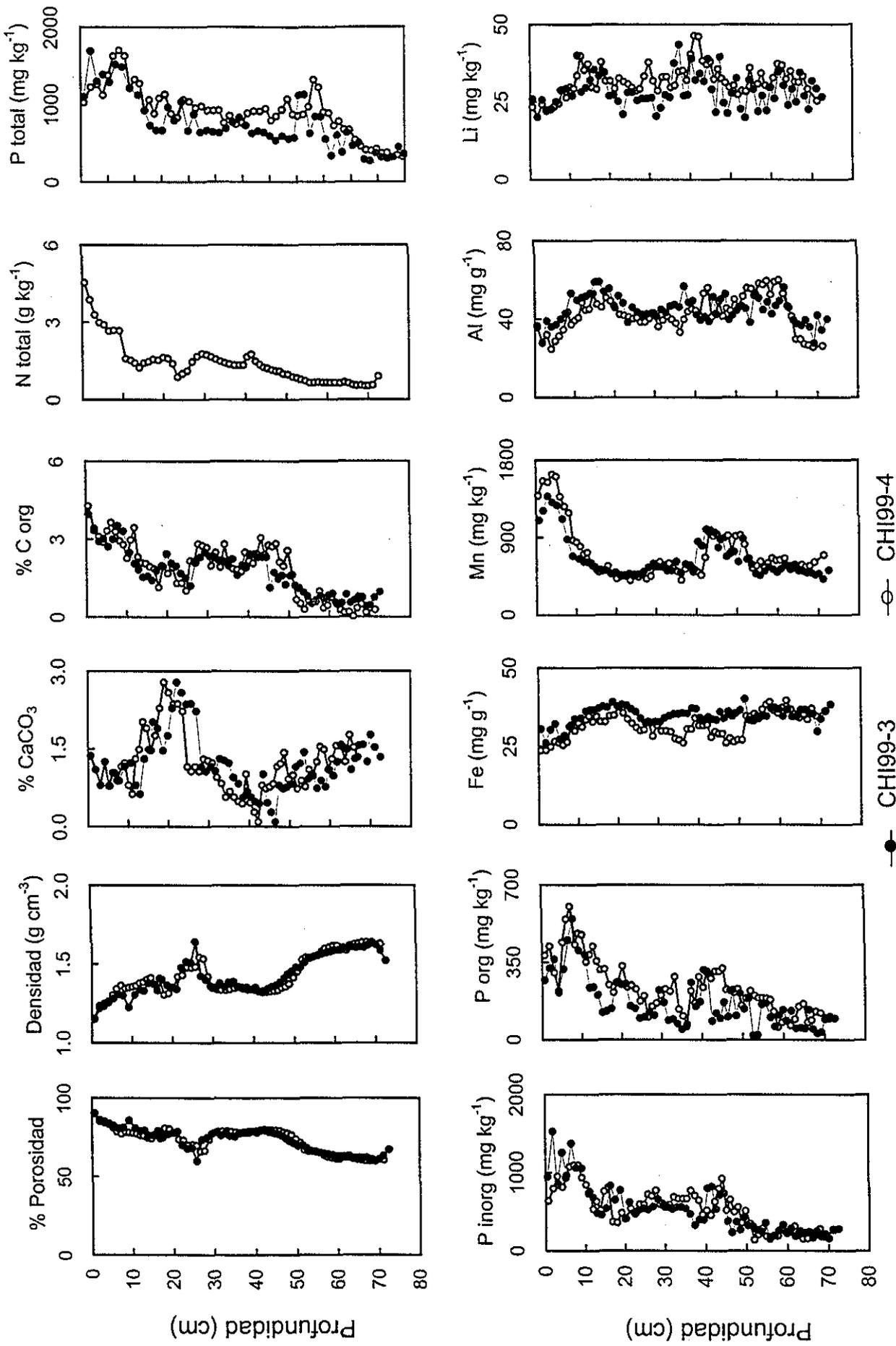
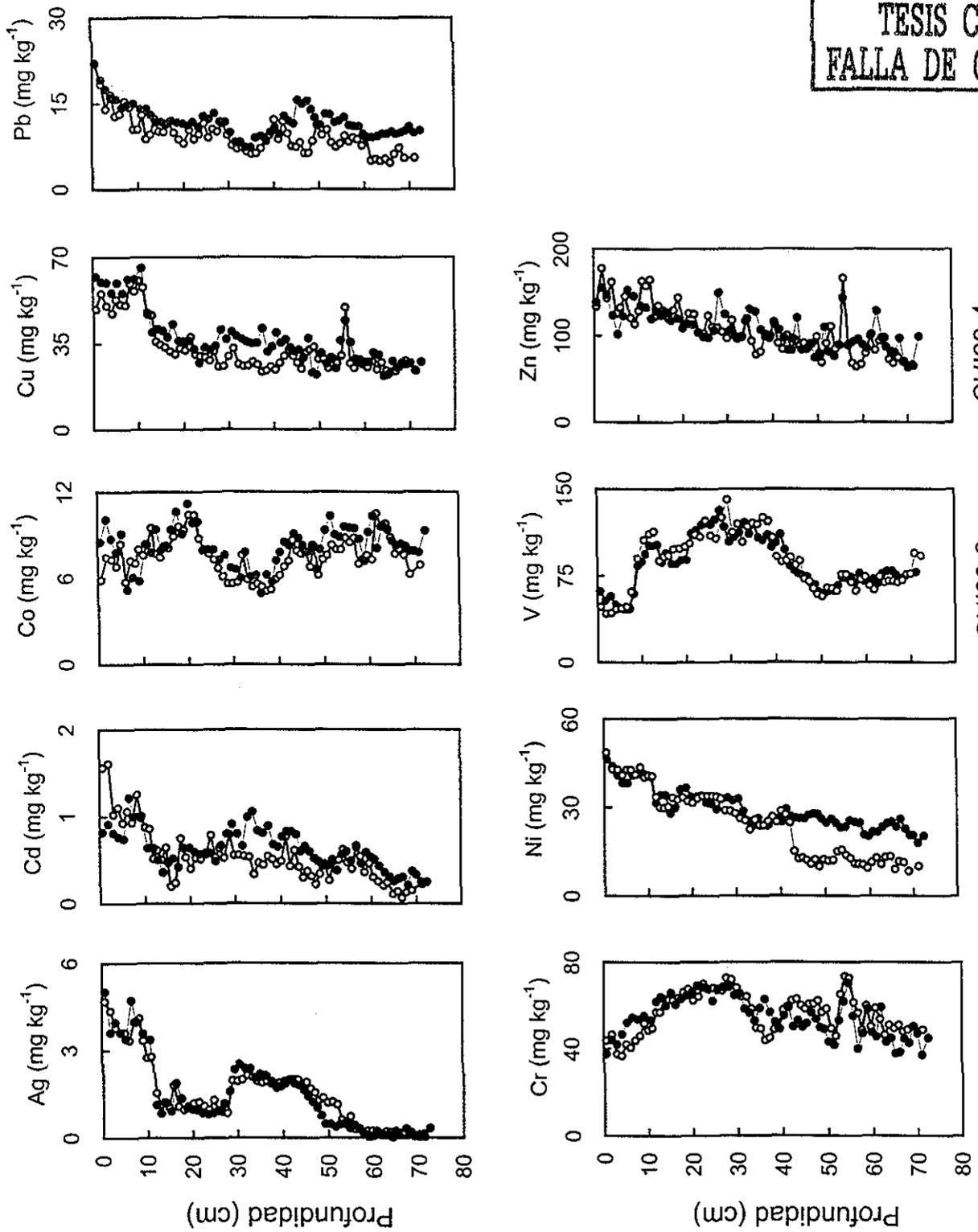


Fig. 6.2. Perfiles de porosidad, densidad, y contenido de $CaCO_3$, C orgánico, N total, P total, P inorgánico, P orgánico, Fe, Mn, Al y Li en núcleos CHI99-3 y CHI99-4.



● CHI99-3 ○ CHI99-4

Fig. 6.2 continuación. Perfiles de metales en núcleos CHI99-3 y CHI99-4.

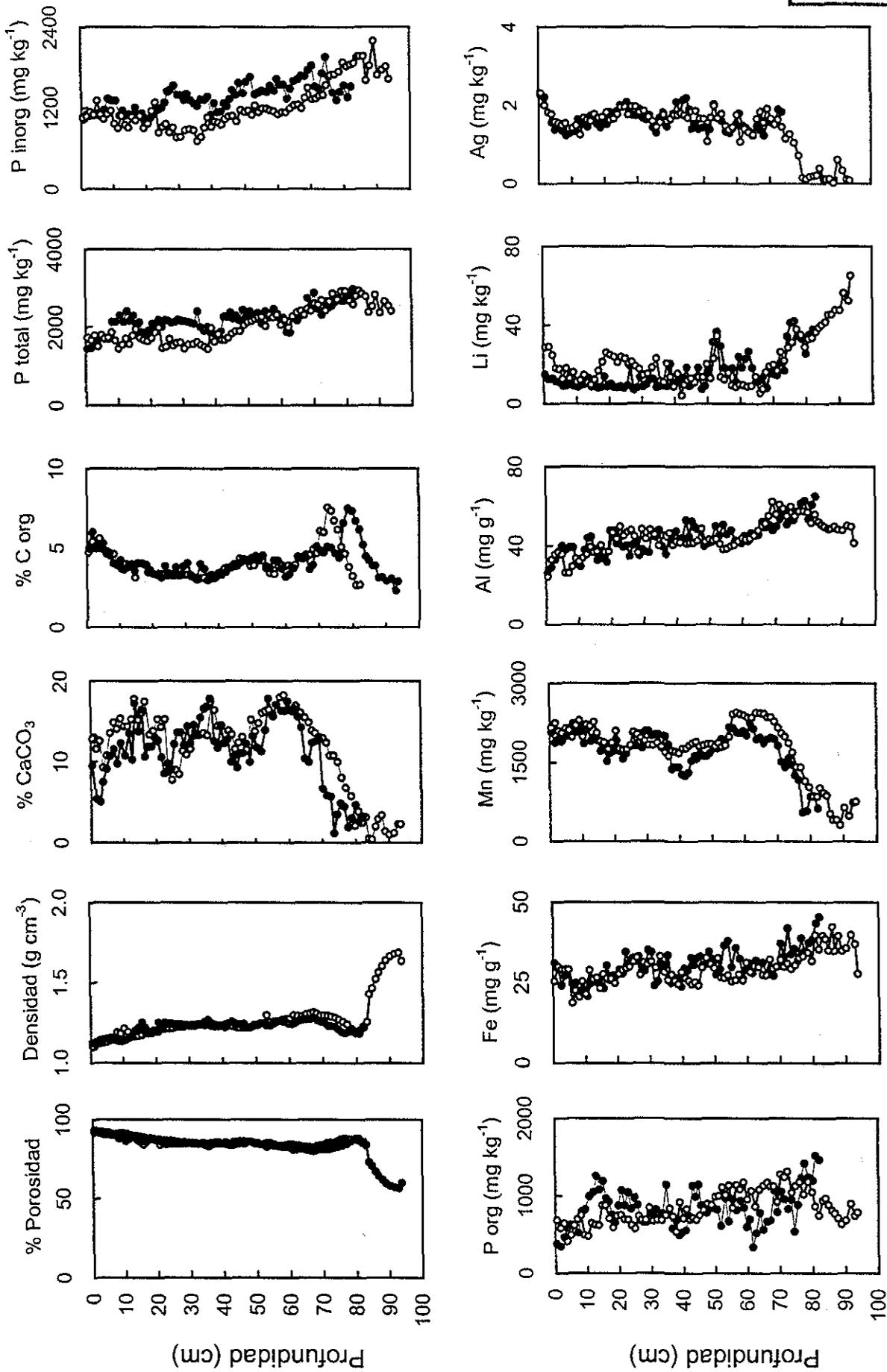


Fig. 6.3. Perfiles de porosidad, densidad, contenido de CaCO_3 , C orgánico, P total, P inorgánico, P orgánico, Fe, Mn, Al, Li y Ag en los núcleos CAI99-1 y CAI99-3.

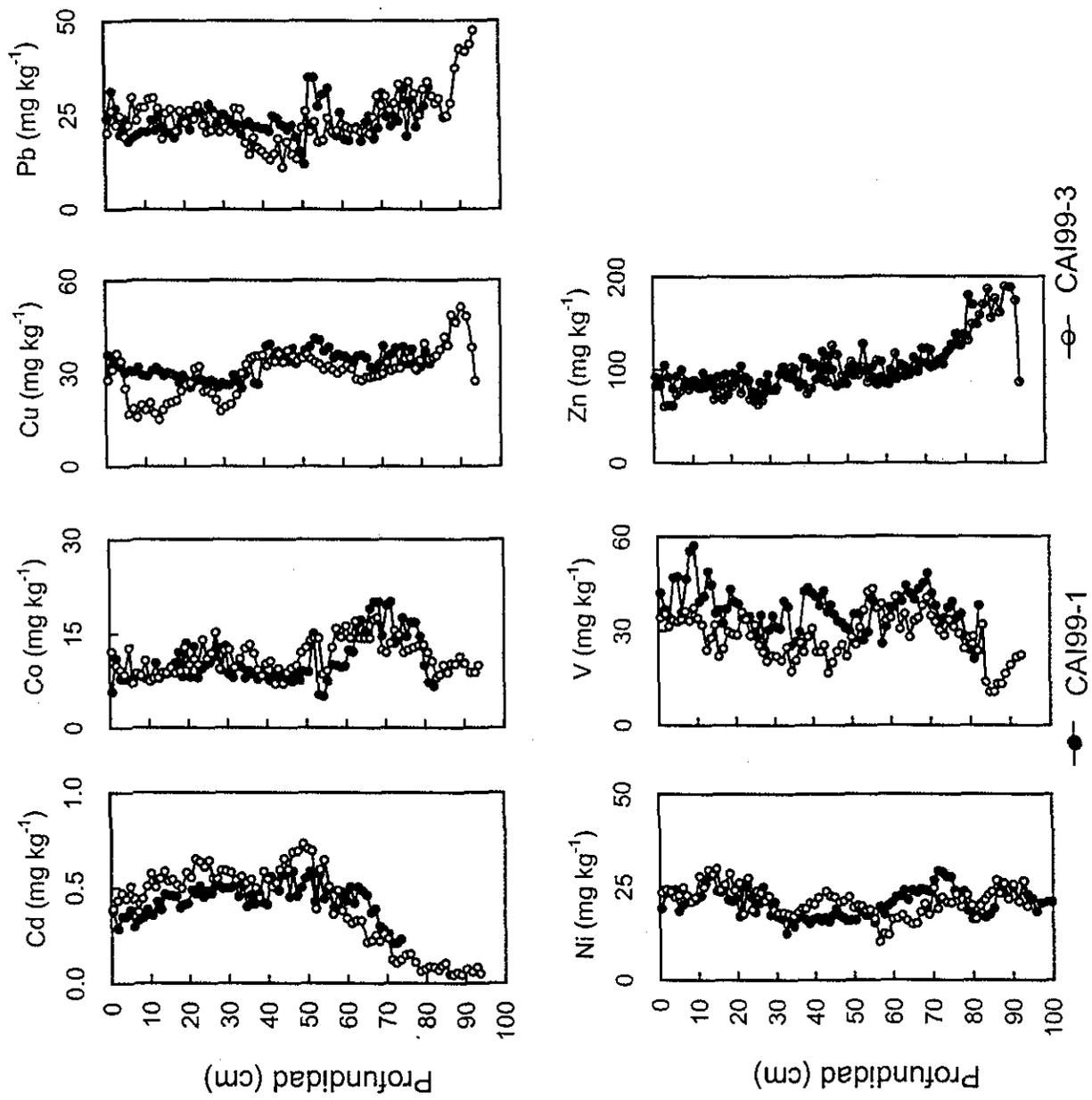


Fig. 6.3. continuación. Perfiles de metales en núcleos CAI99-1 y CAI99-3.

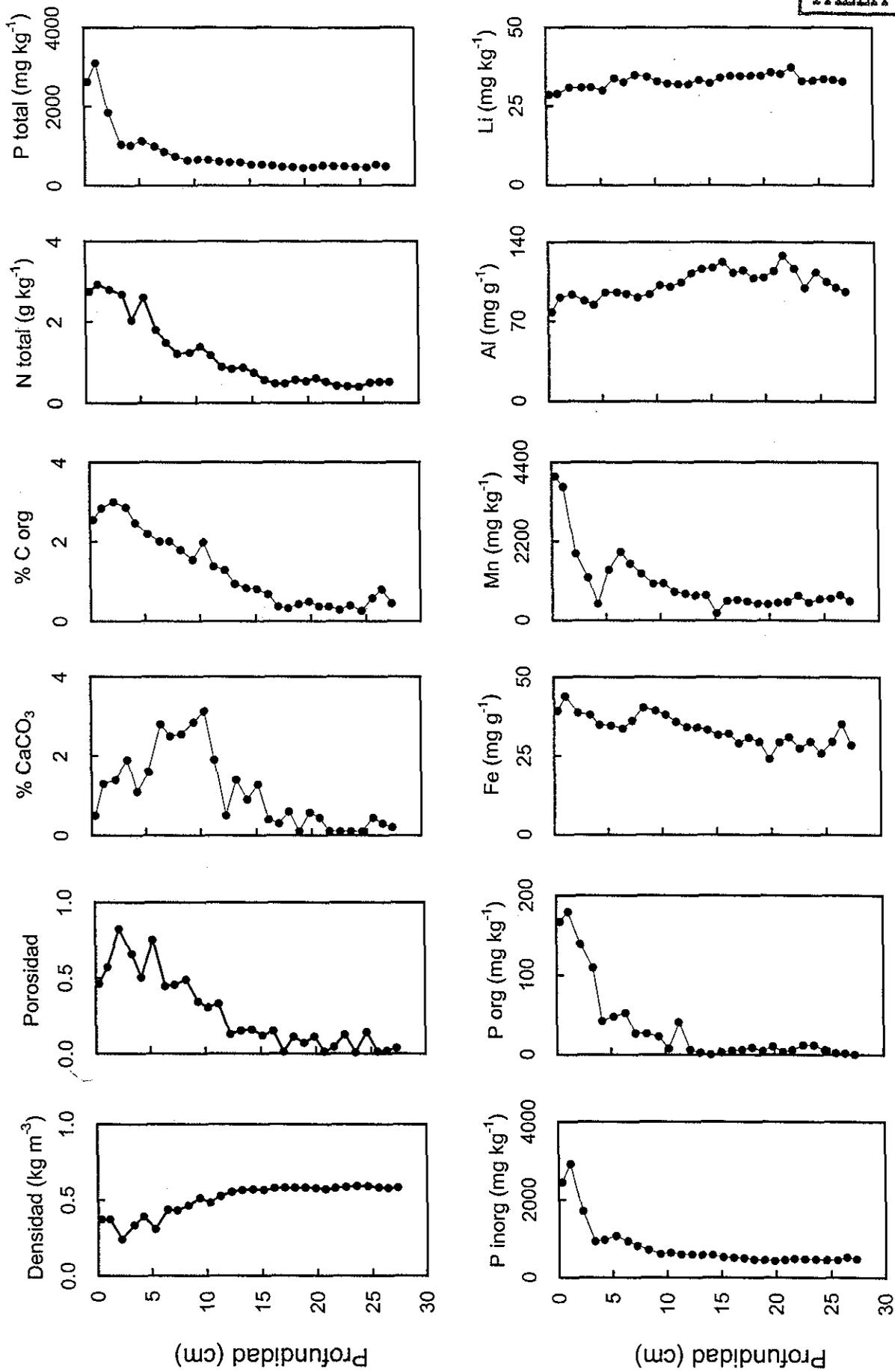


Fig. 6.4. Perfiles de porosidad, densidad, CaCO_3 , C orgánico, N total, P total, P inorgánico, Fe, Mn, Al y Li en núcleo RC98-1.

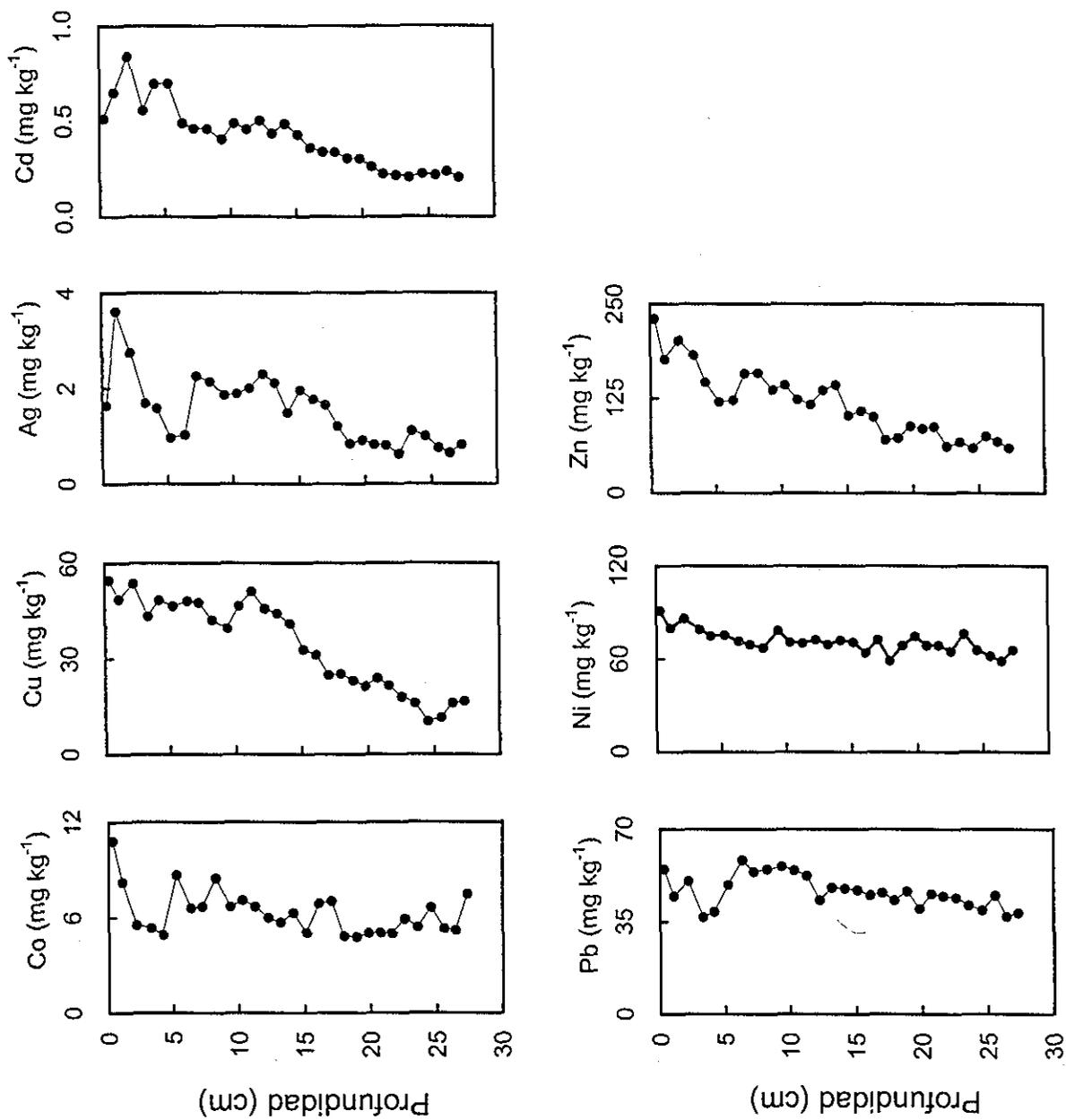


Fig. 6.4 continuación. Perfiles de metales en núcleo RC98-1.

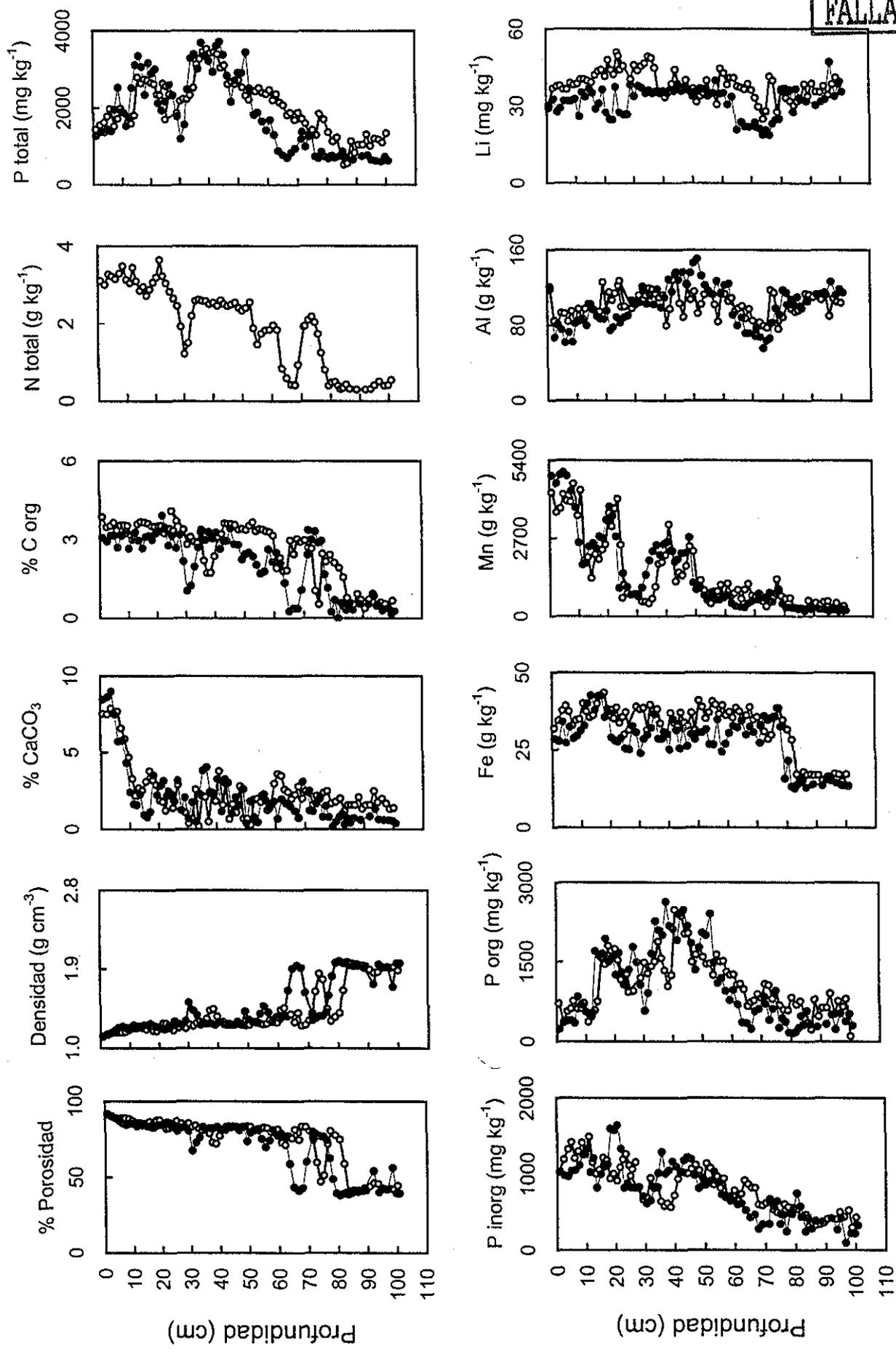


Fig. 6.5. Perfiles de porosidad, densidad, y contenido de $CaCO_3$, C orgánico, N total, P total, P inorgánico, P orgánico, Fe, Mn, Al y Li en núcleos ERC99-1 y ERC99-5.

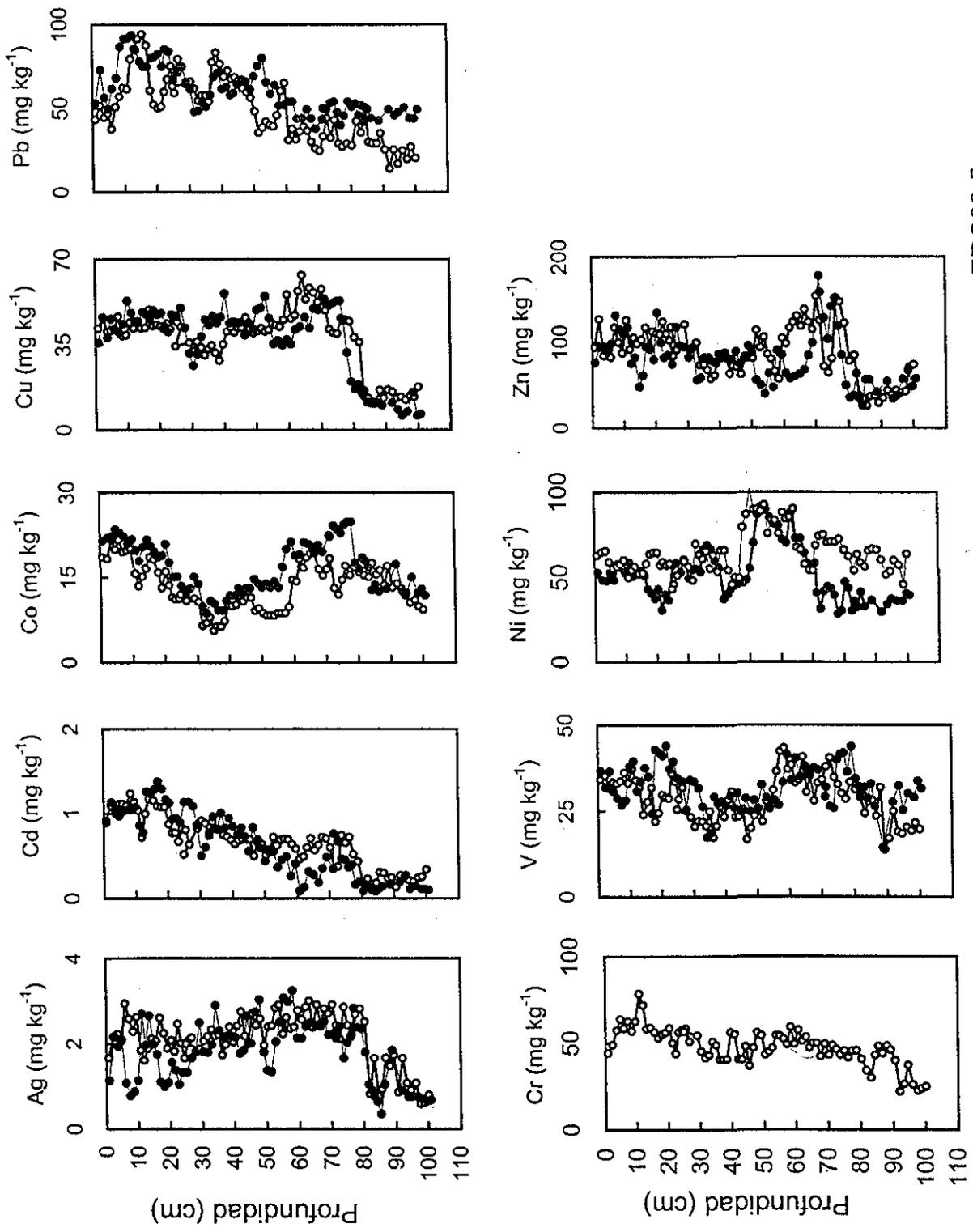


Fig. 6.5. continuación. Perfiles de metales en núcleos ERC99-1 y ERC99-5.

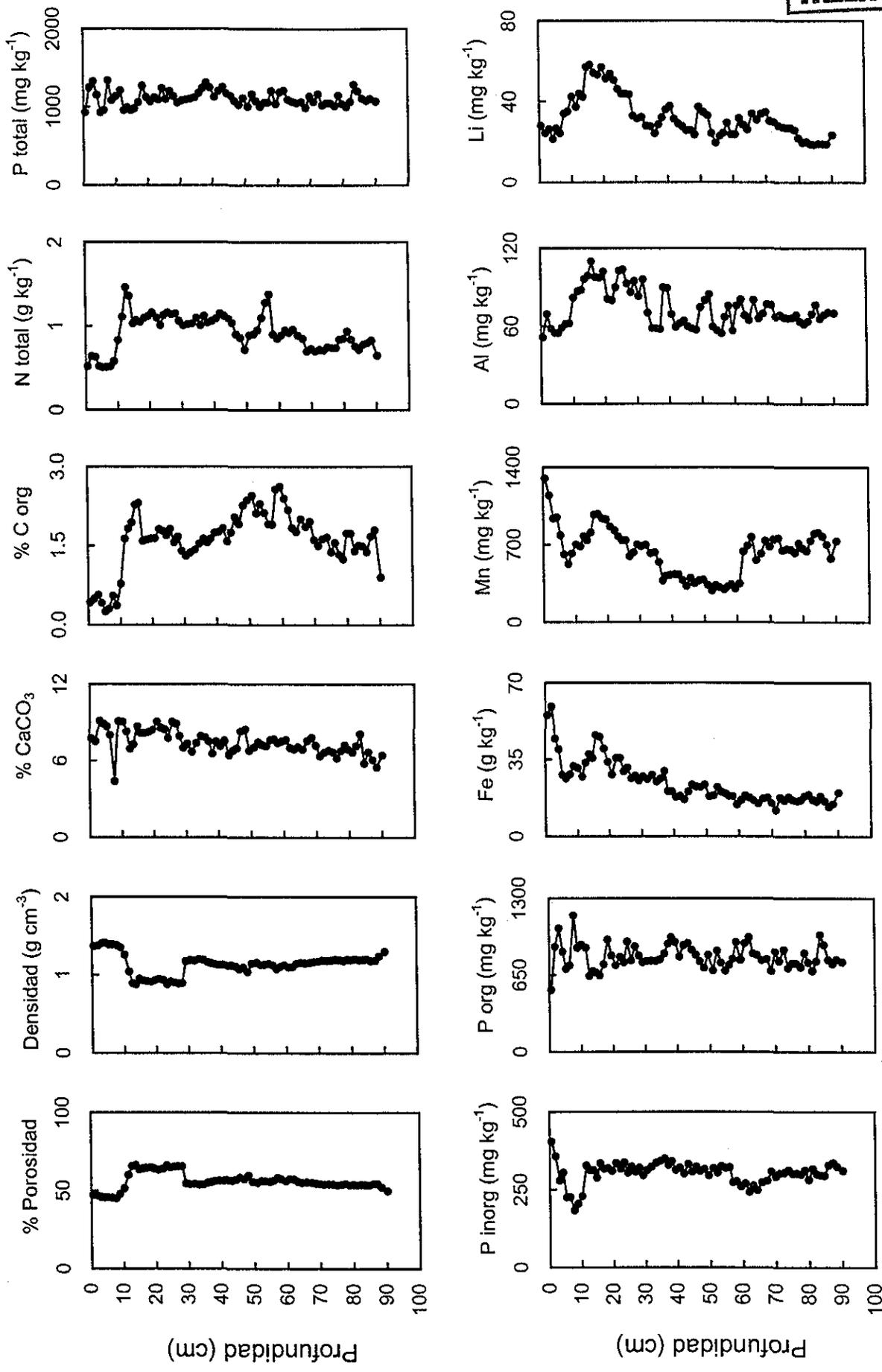


Fig. 6.6. Perfiles de porosidad, densidad, y contenidos de CaCO₃, C orgánico, N total, P total, P inorgánico, P orgánico, Fe, Mn, Al y Li en núcleo EPC99-9.

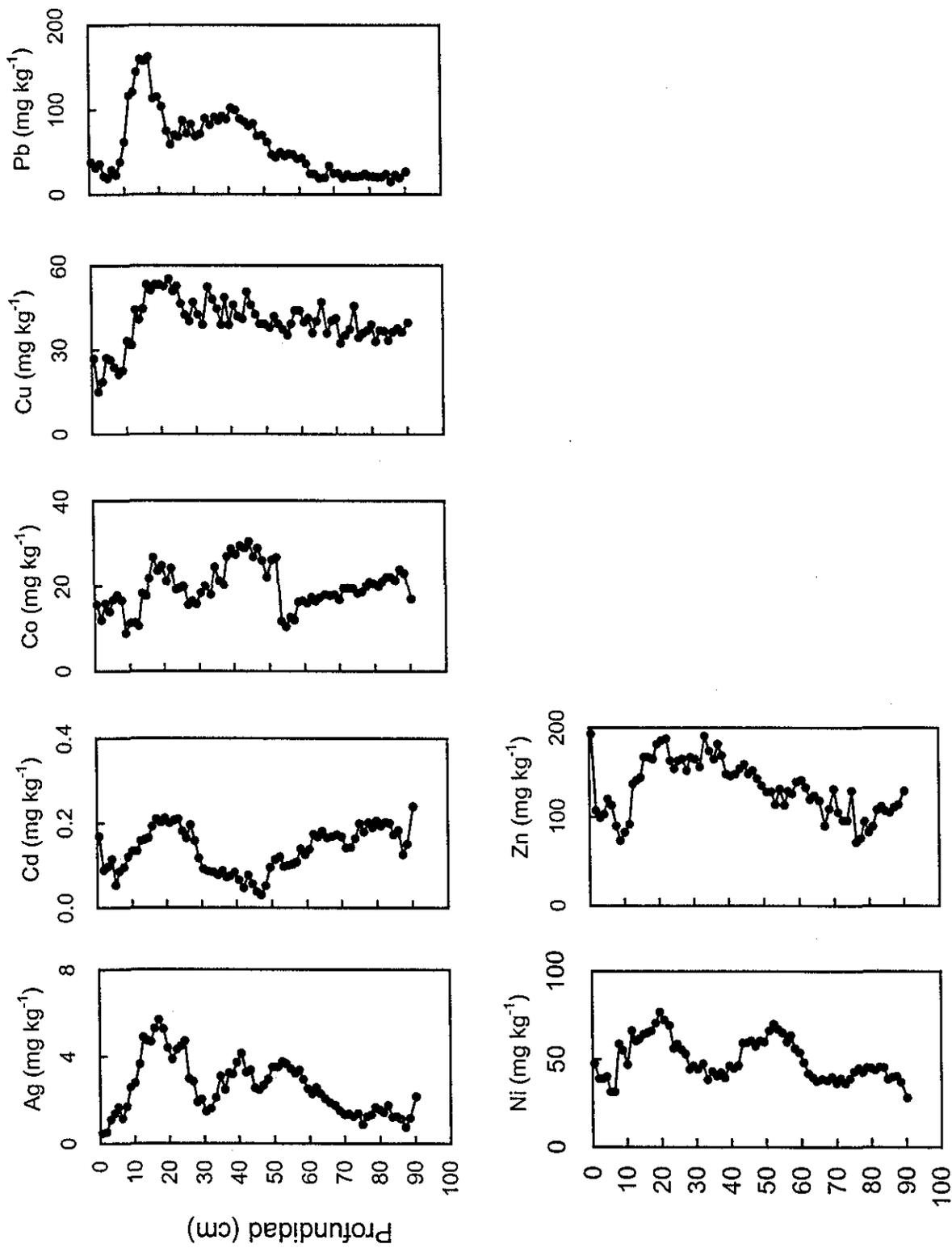


Fig. 6.6. continuación. Perfiles de metales en núcleo EPC99-9.

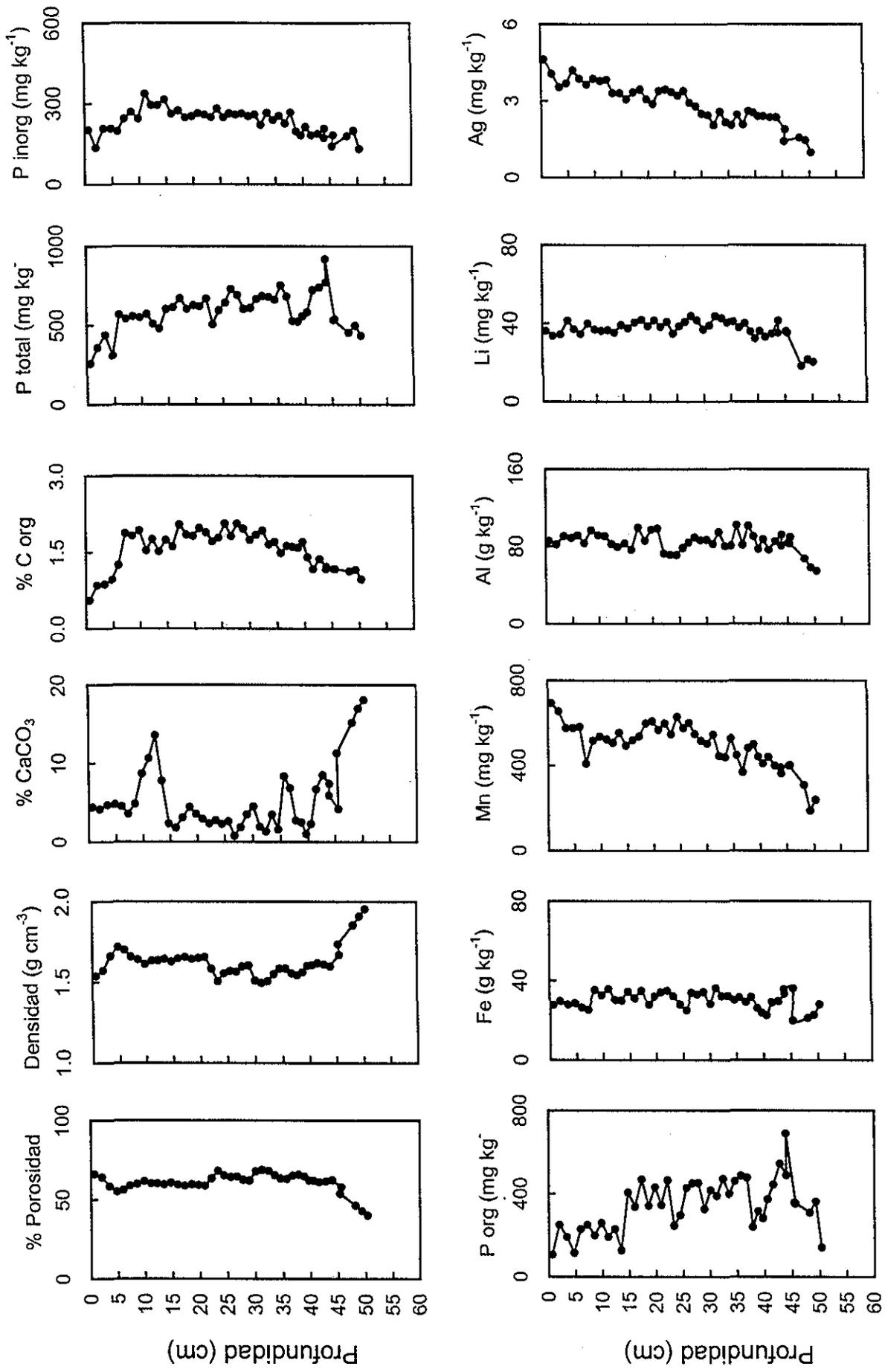


Fig. 6.7. Perfiles de porosidad, densidad, y de los contenidos de CaCO_3 , C orgánico, N total, P total, P inorgánico, P orgánico, Fe, Mn, Al, Li y Ag en el núcleo EPI99-1.

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

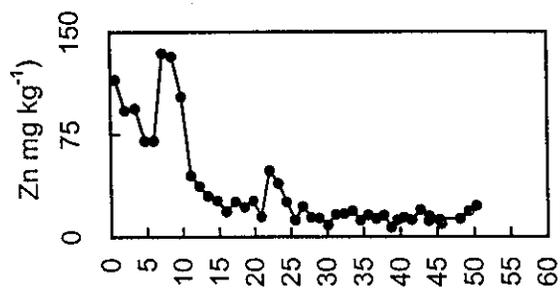
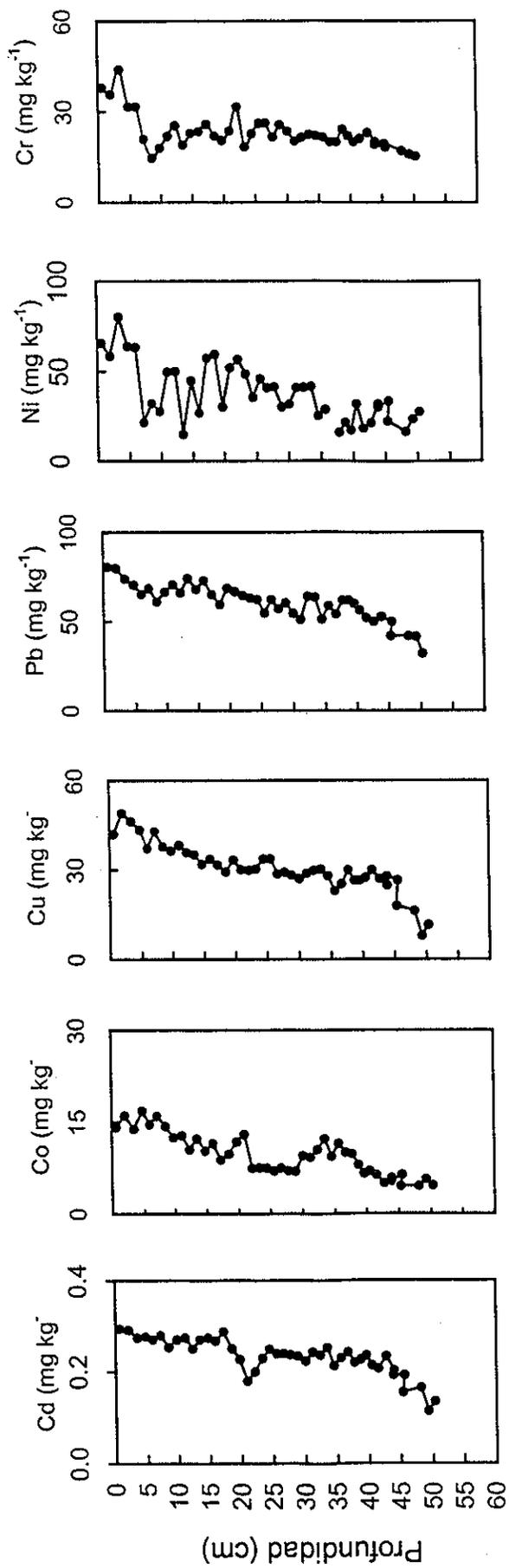


Fig. 6.7. continuación. Perfiles de metales en núcleo EPI99-1.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

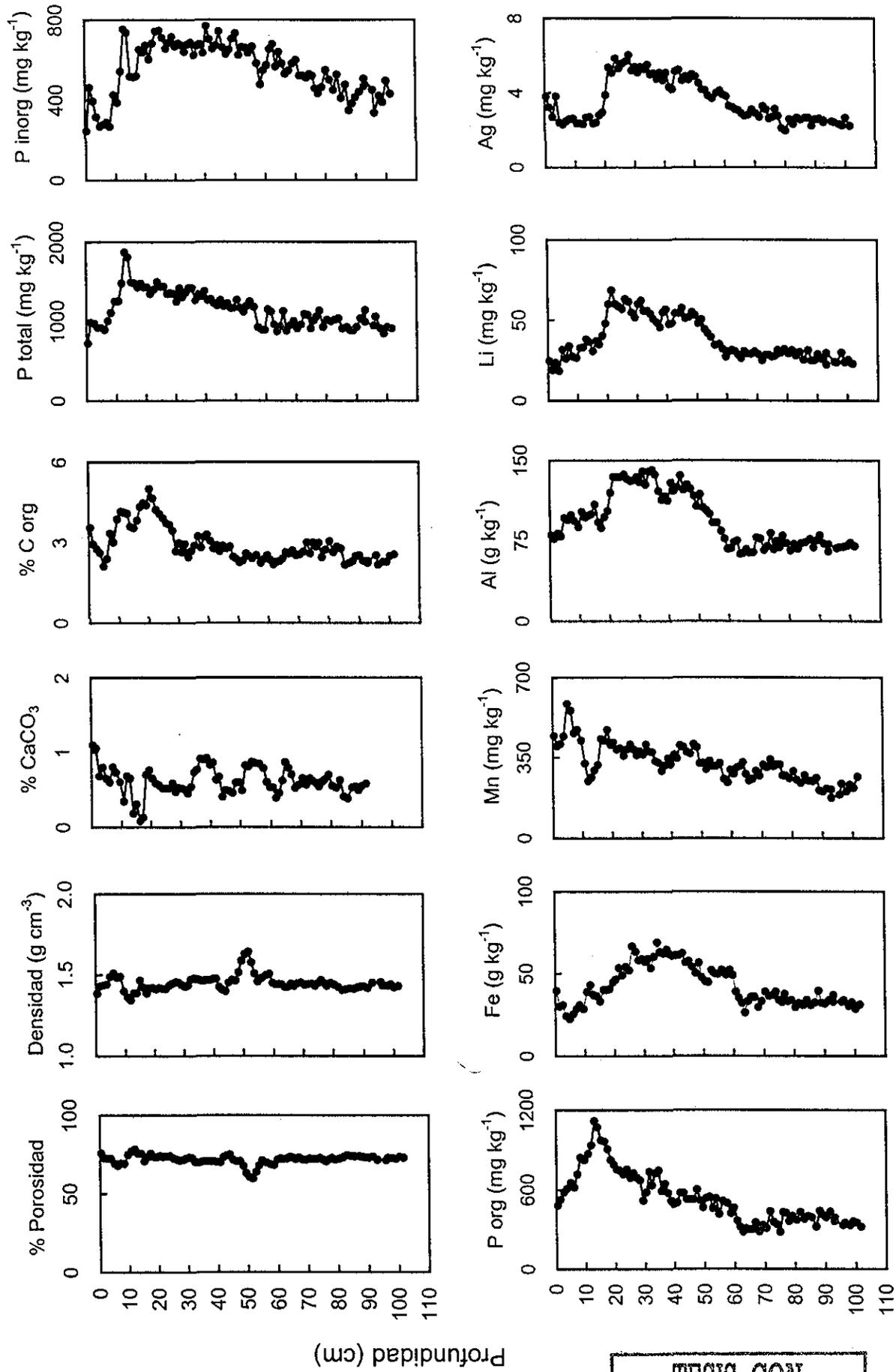


Fig. 6.8. Perfiles de porosidad, densidad, y contenidos de CaCO_3 , C orgánico, P total, P orgánico, P inorgánico en el núcleo BRI99-1.

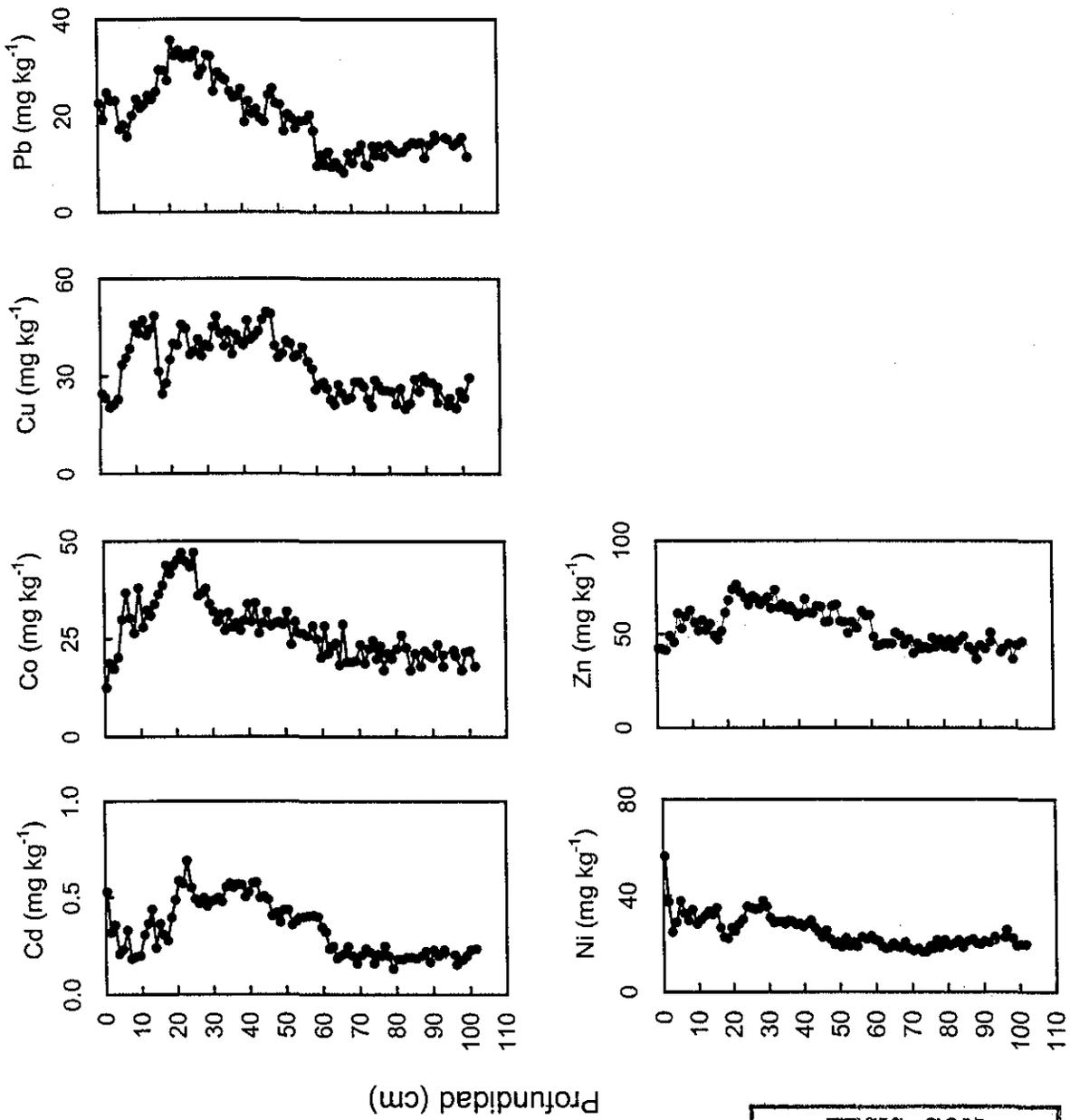


Fig. 6.8. continuación. Perfiles de metales en el núcleo BRI99-1.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Un resumen de los niveles de concentración de Corg, N y P (total, inorgánico y orgánico) determinados en los sitios de estudio se muestra en la tabla 6.1. Las concentraciones de Corg en los sedimentos finos de los sitios CHI, ERC, RC, EPI y BRI oscilaron entre 3 a 50 mg g⁻¹, con altos contenidos en las capas de sedimentos superficiales y una tendencia a disminuir a capas más profundas. En CAI se tuvieron los mas altos contenidos de Corg fueron con niveles máximos de 76 mg g⁻¹. Diferentes tendencias en el Corg se observaron a las capas de sedimentos del sitio CAI, en la capa 0 a 20 cm una disminución de 60 a 30 mg g⁻¹, niveles constantes hasta los 40 cm (30 mg g⁻¹), un máximo de 76 mg g⁻¹ a los 75 cm, y finalmente una disminución drástica a un mínimo de 19 mg g⁻¹. Esta distribución al parecer esta relacionada con diferencias en la textura del sedimento. En el sitio EPC, el contenido de Corg tuvo poca variación (23 a 28 mg g⁻¹) desde la base del núcleo a los 14 cm y una disminución hacia las capas superficiales con niveles de 5 mg g⁻¹ de Corg.

Las concentraciones de N total variaron desde 0.5 a 4.5 mg g⁻¹; con distribución vertical similar al Corg presentando niveles bajos y relativamente constantes en las capas de sedimento más profundas y una tendencia gradual a incrementarse hacia capas superficiales. Los sedimentos de la laguna Chiricahueto tuvieron los promedios mas altos (1.38 mg g⁻¹) que el resto de los sitios (<0.2 mg g⁻¹). Cambios de tendencias fueron observados a diferentes profundidades, por ejemplo para el sitio CHI a 52 cm, ERC a 77 cm y RC a 20 cm.

Tabla 6.1. Niveles promedio (± 1 error estándar) de nutrientes (N y P) y C orgánico en los sedimentos de los sitios selectos.

	Lagunas interiores		Río Culiacán			Ensenada del Pabellón	
	CHI	CAI	RC	ERC	EPC	EPI	BRI
C orgánico (%)	1.7 \pm 0.9	4.1 \pm 1	1.3 \pm 0.9	2.2 \pm 1.1	2.3 \pm 1.1	1.6 \pm 0.4	3.6 \pm 0.7
N total (g kg ⁻¹)	1.4 \pm 0.8	—	0.1 \pm 0.08	0.2 \pm 0.1	0.1 \pm 0.02	—	—
P total (mg kg ⁻¹)	670 \pm 350	2070 \pm 450	820 \pm 640	1840 \pm 1000	1110 \pm 100	589 \pm 110	1155 \pm 221
P inorg (mg kg ⁻¹)	520 \pm 300	1230 \pm 345	790 \pm 590	780 \pm 360	300 \pm 34	230 \pm 46	560 \pm 125
P org (mg kg ⁻¹)	166 \pm 110	840 \pm 210	35 \pm 50	1040 \pm 720	805 \pm 103	345 \pm 120	540 \pm 200

— No disponible

La distribución vertical del P total en los sedimentos estudiados varió de 215 a 3720 mg kg⁻¹, mayoritariamente asociado a la fracción inorgánica con del 60% en los sedimentos del sitio CAI, 75% en CHI y hasta 96% en RC; aunque la fracción orgánica llegó a alcanzar entre 57 y el 75% en los sedimentos de la laguna principal (EPC, EPI y BRI) y el estuario del río Culiacán (ERC). En general, ambas formas de P y el P total mostraron una misma tendencia a elevarse en las capas recientes y a disminuir exponencialmente con la profundidad similar a la distribución del Corg y N total. La excepción fue el perfil del sitio CAI con mayores concentraciones en las capas más profundas. En el sitio RC los niveles de P total y Pinorg permanecieron invariables entre los 12 y 27 cm, y por encima de esta sección se presentó un fuerte incremento intensificándose en la última capa 0-3 cm. Niveles por debajo del límite de detección fueron determinados de Porg en las capas por debajo de 17 cm del sitio RC. En el sitio EPC, los niveles de P (total, inorgánico y orgánico) mostraron poca variación con respecto a la profundidad.

En la tabla 6.2 se presenta un resumen de los niveles de concentración de los metales en los sedimentos de los sitios estudiados. El contenido promedio de metales en los sedimentos estudiados tuvo el siguiente orden: Al > Fe > Mn > Zn > V > Cr > Cu > Ni > Pb > Li > Co > Cd > Ag. En laguna Chiricahueto hubo una distribución vertical similar para Fe, Al, Li y en menor grado Cr y V con relativamente poca variabilidad y una ligera disminución en las capas superficiales. Los perfiles de Ag y Cd tuvieron niveles más bajos y relativamente constantes entre los 52 y 77 cm de profundidad, y en las capas más recientes hubo

Tabla 6.2. Niveles promedio (± 1 error estándar) de metales en los sedimentos de los sitios selectos.

	Lagunas interiores		Río Culliacán				Ensenada del Pabellón	
	CHI	CAI	RC	ERC	EPC	EPI	BRI	
	Ag (mg kg ⁻¹)	1.4 \pm 1.3	1.4 \pm 0.6	1.5 \pm 0.7	1.8 \pm 0.7	2.6 \pm 1.3	2.9 \pm 0.8	3.6 \pm 1.2
Al (g kg ⁻¹)	45 \pm 6.8	45 \pm 8	104 \pm 12	101 \pm 22	76 \pm 15	85 \pm 10	95 \pm 25	
Cd (mg kg ⁻¹)	0.6 \pm 0.2	0.4 \pm 0.2	0.4 \pm 0.2	0.6 \pm 0.4	0.1 \pm 0.05	0.2 \pm 0.04	0.3 \pm 0.1	
Co (mg kg ⁻¹)	8.2 \pm 1.4	11.3 \pm 2.6	6.3 \pm 1.4	17 \pm 5	20 \pm 5	9.6 \pm 3.4	28 \pm 8	
Cu (mg kg ⁻¹)	37 \pm 11.0	30.4 \pm 7.7	34 \pm 14	38 \pm 14	40 \pm 8	30 \pm 8	33 \pm 9	
Fe (g kg ⁻¹)	35 \pm 2.7	29.7 \pm 4.5	33 \pm 5	28 \pm 8	25 \pm 10	30 \pm 4	43 \pm 12	
Li (mg kg ⁻¹)	28 \pm 5	21.6 \pm 12.6	33 \pm 2	32 \pm 6	32 \pm 11	37 \pm 6	38 \pm 13	
Mn (mg kg ⁻¹)	660 \pm 230	1770 \pm 550	1030 \pm 990	1530 \pm 1350	640 \pm 210	495 \pm 105	330 \pm 79	
Ni (mg kg ⁻¹)	29 \pm 7	21.3 \pm 3.9	71 \pm 7	52 \pm 16	50 \pm 12	37 \pm 17	25 \pm 7	
Pb (mg kg ⁻¹)	12 \pm 3	24 \pm 7	47 \pm 6	60 \pm 14	59 \pm 38	60 \pm 10	20 \pm 7	
Zn (mg kg ⁻¹)	107 \pm 22	110 \pm 32	117 \pm 46	81 \pm 30	132 \pm 31	35 \pm 35	54 \pm 10	

incrementos moderados, principalmente por encima de los 12 cm. Por otro lado, las distribuciones de Cu, Pb y Zn fueron similares entre sí, con un ligero incremento por encima de la sección de los 52 cm, intensificándose a partir de los 20 cm.

En el sitio CAI los elementos de referencia (Al, Fe y Li) y Co, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb y Zn mostraron el mismo perfil con niveles más bajos en las últimas capas. El Mn, Ag y V por su parte, mostraron bajos niveles en las capas profundas (<80 cm) con una significativa elevación hacia las capas superficiales. En el sitio RC los niveles de Al y Li disminuyeron hacia las capas superficiales, mientras el resto de los metales, incluyendo al Fe, se incrementaron. Relativamente altas concentraciones de Al fueron observadas en los sedimentos limo-arcillosos del sitio ERC con una ligera tendencia a disminuir hacia las capas superiores al igual que el Li. En este sitio, metales como Fe, Cu, Zn y Ag presentaron un notable cambio de perfil de niveles bajos y constantes por debajo de la capa de los 80 cm a niveles máximos en la superficie. La distribución del Mn varió desde niveles relativamente bajos y constantes por debajo de 50 cm con incrementos hacia las capas superficiales. Solo los perfiles del Co, Ni y V mostraron una tendencia prácticamente uniforme a lo largo de la columna sedimentaria.

En el sitio EPC, la mayoría de los metales mostró una ligera tendencia al incremento en sus niveles de concentración desde las capas más profundas hasta la sección de los 14 a 15 cm, aunque los incrementos más notables se observaron entre los 30 y 15 cm de profundidad. Las capas por encima a la

sección 14-15 cm, tuvieron una reducción en el aporte de la mayoría de los metales, similar al observado por los nutrientes y Corg. Los perfiles de concentración de Al, Fe y Li mostraron niveles constantes a lo largo del núcleo EPI, en tanto que el resto de los metales mostró un incremento hacia las capas más recientes. Con excepción del Mn, los perfiles de todos los metales en el sitio BRI mostraron concentraciones bajas y constantes debajo de la capa de 60 cm y un incremento constante hacia las capas subsecuentes hasta la sección de los 20 cm, donde se observó una reducción en los niveles de concentración comparables con los niveles encontrados en las capas más profundas del núcleo.

6.1.3. Correlaciones entre contenidos de metales y nutrientes

En tabla 6.3 se muestran los resultados de las pruebas de correlación múltiple realizadas entre los nutrientes analizados en cada sitio (Microsoft Excel versión 2000). En general se observó una correlación significativa ($P < 0.05$) entre el contenido de Corg, N total y la porosidad que se relacionan inversamente con la profundidad del sedimento. En los sitios CHI y ERC se observó que el P total, Pinorg y Porg se correlacionaron significativamente con la porosidad y la profundidad. En los sitios CAI, RC, ERC y EPC se observó que el contenido de CaCO_3 tendió a decrecer conforme aumentó la profundidad al igual que el Corg, N y P. En el resto de los núcleos no se hallaron relaciones significativas entre las variables estudiadas. La fuerte correlación encontrada entre N total y Corg de los sitios CHI, RC, ERC, EPC sugiere que el N depositado en estos ambientes se encuentra principalmente enlazado a la materia orgánica. También se encontró

Tabla 6.3. Matriz de correlación para las concentraciones de nutrientes, metales y demás parámetros analizados en los sedimentos de los sitios estudiados. Por, porosidad; Are, arenas; Lim, limos; Arc, arcillas. En la matriz de correlación para cada sitio se indican los coeficientes de correlación significativo ($P < 0.05$).

Laguna Chiricahueto ($r_{72,0.01(2)} = 0.30$).

	Por	Are	Lim	Arc	CaCO ₃	C _{org}	N _{total}	P _{total}	P _{inorg}	P _{org}	Ag	Al	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Li	Mn	Ni	Pb	V	Zn	Prof	
Por	1.00																								
Are	0.46	1.00																							
Lim	-0.59	-0.69	1.00																						
Arc	-0.46	-0.44		1.00																					
CaCO ₃					1.00																				
C _{org}	0.91	0.57	-0.70	-0.44		1.00																			
N _{total}	0.85	0.47	-0.59	-0.44		0.91	1.00																		
P _{total}	0.81	0.67	-0.70	-0.33		0.87	0.87	1.00																	
P _{inorg}	0.78	0.64	-0.70	-0.36		0.86	0.87	0.97	1.00																
P _{org}	0.66	0.59	-0.59			0.68	0.68	0.82	0.71	1.00															
Ag	0.86	0.53	-0.57	-0.45		0.91	0.91	0.86	0.85	0.69	1.00														
Al			0.33	0.58							1.00														
Cd	0.73	0.50	-0.51	-0.35		0.79	0.68	0.69	0.70	0.56	0.80	1.00													
Co										-0.39	-0.47	1.00													
Cr					0.33						0.45		1.00												
Cu	0.75	0.55	-0.50	-0.45		0.77	0.85	0.84	0.80	0.78	0.86	0.62		1.00											
Fe	-0.34	-0.42		0.60		-0.48	-0.60	-0.51	-0.56	-0.35	-0.61	0.55	-0.47		1.00										
Li				0.76							0.52					0.33	1.00								
Mn	0.62	0.50	-0.38	-0.35		-0.43	0.63	0.73	0.67	0.67	0.52	0.69	-0.33	0.47		-0.31	0.59	-0.63	1.00						
Ni	0.74	0.47	-0.59	-0.42		0.81	0.86	0.84	0.81	0.74	0.78	0.52				0.83	-0.44		0.53	1.00					
Pb	0.52		-0.39	-0.40		0.52	0.69	0.57	0.55	0.55	0.53					0.63	-0.49		0.68	0.70	1.00				
V										0.36	-0.33	0.60				0.36			-0.53	-0.47	1.00				
Zn	0.63	0.58	-0.34	-0.45		0.62	0.66	0.66	0.63	0.57	0.63	0.53				0.74			0.31	0.70	0.40	1.00			
Prof	-0.82	-0.55	0.68	0.45		-0.83	-0.82	-0.84	-0.82	-0.67	-0.78	-0.62				-0.41	-0.80	0.32	-0.45	-0.90	-0.55	-0.72	1.00		

Tabla 6.3. continuación
Laguna Caimanero ($r_{94,0.01(2)} = 0.26$).

	Por	Are	Lim	Arc	CaCO ₃	C _{org}	P _{total}	P _{inorg}	P _{org}	Ag	Al	Cd	Co	Cu	Fe	Li	Mn	Ni	Pb	V	Zn	Prof	
Por	1.00																						
Are		1.00																					
Lim			1.00																				
Arc				1.00																			
CaCO ₃					1.00																		
C _{org}						1.00																	
P _{total}							1.00																
P _{inorg}								1.00															
P _{org}									1.00														
Ag										1.00													
Al											1.00												
Al												1.00											
Cd													1.00										
Co														1.00									
Cu															1.00								
Fe																1.00							
Fe																	1.00						
Li																		1.00					
Li																			1.00				
Mn																				1.00			
Mn																					1.00		
Ni																						1.00	
Ni																							1.00
Pb																							1.00
Pb																							
V																							1.00
V																							
Zn																							1.00
Zn																							
Prof																							1.00
Prof																							

Tabla 6.3. continuación

Río Culiacán sitio RC($r_{29,0.01(2)} = 0.46$).

	CaCO ₃	C _{org}	P _{total}	P _{inorg}	P _{org}	N _{total}	Ag	Al	Cd	Co	Cu	Fe	Li	Mn	Ni	Pb	Zn	Prof
CaCO ₃	1.00																	
C _{org}	0.63	1.00																
P _{total}	0.75	1.00																
P _{inorg}	0.74	1.00	1.00															
P _{org}	0.81	0.95	0.94	1.00														
N _{total}	0.49	0.96	0.84	0.83	0.89	1.00												
Ag	0.47	0.63	0.61	0.61	0.56	0.56	1.00											
Al	-0.79	-0.61	-0.60	-0.60	-0.66	-0.74	1.00											
Cd	0.53	0.88	0.64	0.64	0.66	0.87	0.68	-0.56	1.00									
Co		0.58	0.58	0.58	0.49	0.48	-0.49	1.00										
Cu	0.69	0.85	0.59	0.59	0.60	0.79	0.71	-0.56	0.88	1.00								
Fe	0.66	0.84	0.68	0.68	0.67	0.76	0.74	-0.64	0.71	0.48	0.79	1.00						
Li	-0.74	-0.74	-0.74	-0.74	-0.72	-0.78	-0.56	0.65	-0.71	-0.46	-0.63	-0.60	1.00					
Mn	0.71	0.94	0.94	0.89	0.89	0.78	0.52	-0.63	0.52	0.72	0.59	0.68	1.00					
Ni	0.69	0.71	0.71	0.71	0.77	0.76	0.48	-0.58	0.65		0.63	0.50	-0.64	0.65	1.00			
Pb	0.69									0.48	0.59	0.48				1.00		
Zn	0.55	0.88	0.74	0.74	0.78	0.85	0.71	-0.63	0.81	0.51	0.88	0.82	-0.67	0.74	0.77	0.49	1.00	
Prof	-0.65	-0.93	-0.72	-0.71	-0.75	-0.91	-0.70	0.65	-0.91	-0.47	-0.94	-0.81	0.67	-0.70	-0.73	-0.52	-0.92	1.00

Tabla 6.3. continuación

Río Culiacán sitio ERC ($r_{79,0.01(2)} = 0.27$).

	Por	Are	Lim	Arc	CaCO ₃	C _{org}	N _{total}	P _{total}	P _{inorg}	P _{org}	Al	Ag	Cd	Co	Cu	Fe	Li	Mn	Ni	Pb	V	Zn	Prof
Por	1.00																						
Are	-0.55	1.00																					
Lim	0.58	-0.91	1.00																				
Arc	-0.69	0.32	1.00																				
CaCO ₃	0.53				1.00																		
C _{org}	0.94	-0.30	0.41		0.49	1.00																	
N _{total}	0.95		0.35		0.58	0.94	1.00																
P _{total}	0.71	-0.27	0.45		0.72	0.72	1.00																
P _{inorg}	0.76				0.46	0.77	0.84	0.80	1.00														
P _{org}	0.58	-0.32	0.48		0.58	0.55	0.95	0.60	1.00														
Al		-0.66	0.57	0.51	-0.32					0.38	1.00												
Ag		0.31	-0.30	0.33						0.02	1.00												
Cd		0.81										1.00											
Co			0.37	-0.35									1.00										
Cu		0.77		0.33										1.00									
Fe		0.69	-0.46	0.54											1.00								
Li			-0.53	0.61												1.00							
Mn		0.68															1.00						
Ni		0.27	-0.42	0.44						0.25		0.53						1.00					
Pb		0.64																	1.00				
V			0.48	-0.51																	1.00		
Zn		0.52	-0.37	0.44																		1.00	
Prof		-0.82	0.35	-0.35																			1.00
																							-0.33
																							-0.73
																							-0.83
																							-0.61
																							-0.61
																							-0.47
																							-0.51
																							-0.34
																							0.49
																							0.40
																							0.47
																							0.61
																							0.47
																							0.32
																							-0.83
																							-0.61
																							-0.61
																							-0.40
																							-0.81
																							-0.60
																							-0.40

Tabla 6.3. continuación

Río Culiacán sitio EPC ($r_{79,0.01(2)} = 0.29$).

	Por	Are	Lim	Arc	CaCO ₃	C _{org}	N _{total}	P _{total}	P _{inorg}	P _{org}	Al	Ag	Cd	Co	Cu	Fe	Li	Mn	Ni	Pb	Zn	Prof	
Por	1.00																						
Are	-0.66	1.00																					
Lim	0.66	-0.99	1.00																				
Arc	0.58	-0.82	0.74	1.00																			
CaCO ₃					1.00																		
C _{org}	0.64	-0.60	0.59	0.47		1.00																	
N _{total}	0.79	-0.45	0.46	0.36		0.54	1.00																
P _{total}								1.00															
P _{inorg}	0.32					0.34			1.00														
P _{org}								0.94	-0.38	1.00													
Al	0.67	-0.76	0.75	0.67		0.45					1.00												
Ag	0.74	-0.52	0.51	0.54		0.36	0.46	0.70			0.55	1.00											
Cd	0.31	-0.42	0.40	0.43							0.40	0.04	1.00										
Co														1.00									
Cu	0.76	-0.59	0.57	0.60		0.60	0.65		0.31		0.52	0.61		0.45	1.00								
Fe		0.33	-0.36			0.50	-0.40		0.33		0.29					1.00							
Li	0.68	-0.65	0.63	0.66		0.44		0.42	0.06		0.78	0.73	0.32		0.52	0.49	1.00						
Mn													0.54		0.63	0.32	1.00						
Ni	0.62	-0.30	0.28	0.35		0.29	0.43	0.54	0.15		0.38	0.76			0.42	0.56	-0.16	1.00					
Pb	0.66	-0.29	0.29	0.29		0.36	0.29	0.68	0.32		0.58	0.81			0.57	0.45	0.71		0.60	1.00			
Zn	0.51						0.53		0.48		0.36	0.49		0.37	0.68	0.35	0.46		0.34	0.64	1.00		
Prof		-0.31	0.33			-0.57	0.38				-0.41				-0.82	-0.56	-0.31	-0.36	-0.56	-0.40	1.00		

Tabla 6.3. continuación

Laguna Ensenada del Pabellón sitio EPI ($r_{44,0.01(2)} = 0.38$).

	Por	Are	Lim	Arc	CaCO ₃	C _{org}	P _{total}	P _{inorg}	P _{org}	Ag	Al	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Li	Mn	Ni	Pb	Zn	Prof	
Por	1.00																						
Are	-0.38	1.00																					
Lim	-0.71	1.00																					
Arc	-0.40	0.49	1.00																				
CaCO ₃	-0.74			1.00																			
C _{org}	0.40	-0.78	0.58	0.19	-0.44	1.00																	
P _{total}	-0.62	0.53			0.48	1.00																	
P _{inorg}	0.39	-0.46	0.70		0.68		1.00																
P _{org}	-0.60	0.44				0.88		1.00															
Ag	0.54				-0.37		0.41	-0.40	1.00														
Al	0.45	0.48	-0.57		-0.43					1.00													
Cd	0.52	0.77	-0.41		-0.50		0.44	0.83	0.44	1.00													
Co	0.75					-0.41	-0.50	0.70	0.44	0.71	1.00												
Cr	0.67	-0.71				-0.73	-0.49	-0.60				1.00											
Cu	0.44	0.66	-0.29		-0.47			-0.38	0.86	0.42	0.86	0.80	0.51	1.00									
Fe	0.40					0.41	0.50		0.39						1.00								
Li	0.73	-0.61	0.67		-0.71	0.52	0.51	0.38	0.69	0.50	0.50	0.70	0.54	0.50	0.75	1.00							
Mn	0.56			0.48	-0.62		0.41	0.79	0.40	0.70	0.42	0.44	0.72	0.55	0.57	1.00							
Ni	0.41							0.61								0.61	1.00						
Pb	0.45	0.65	-0.47		-0.49		0.43	-0.37	0.84	0.44	0.83	0.79	0.42	0.86	0.46	0.76	0.51	1.00					
Zn	0.67					-0.51	-0.56	0.69			0.53	0.71		0.68			0.39	0.54	1.00				
Prof	-0.60					0.42	-0.41	0.52	-0.93	-0.81	-0.85	-0.41	-0.88				-0.75	-0.64	-0.86	-0.75	1.00		

Tabla 6.3. continuación

Laguna Ensenada del Pabellón sitio BRI ($r_{91,0,01(2)} = 0.27$).

	Por	Are	Lim	Arc	C	CaCO ₃	P _{total}	P _{inorg}	P _{org}	Ag	Al	Cd	Co	Cu	Fe	Li	Mn	Ni	Pb	Zn	Prof			
Por	1.00																							
Are		1.00																						
Lim			1.00																					
Arc				1.00																				
C org	0.41			0.62	1.00																			
CaCO ₃				-0.17	1.00																			
P _{total}	-0.35	0.70	0.34	0.65	-0.27	1.00																		
P _{inorg}	-0.29	0.67				0.66	1.00																	
P _{org}	-0.27	0.36	0.67	0.73	-0.28	0.79	1.00																	
Ag	-0.32	-0.66	0.55			0.45	0.69	0.20	1.00															
Al	-0.65	0.69	0.34	0.42		0.70	0.62	0.58	0.83	1.00														
Cd	-0.56	0.54	0.29	0.44		0.61	0.64	0.47	0.83	0.86	1.00													
Co		0.64	0.54	0.72	-0.29	0.74	0.48	0.70	0.46	0.69	0.60	1.00												
Cu		-0.52	0.64	0.29	0.41	0.71	0.57	0.61	0.63	0.83	0.72	0.61	1.00											
Fe		-0.58	0.58			0.56	0.72	0.28	0.87	0.82	0.85	0.46	0.69	1.00										
Li		-0.63	0.79		0.41	0.66	0.74	0.42	0.86	0.91	0.83	0.68	0.74	0.85	1.00									
Mn			0.59	0.40		0.28		0.52	0.32	0.51	0.40	0.52	0.34	0.20	0.37	1.00								
Ni		-0.27	0.59	0.46		0.38		0.60	0.34	0.51	0.51	0.38	0.40	0.28	0.31	0.53	1.00							
Pb		-0.57	0.57	0.45	0.63	0.71	0.43	0.72	0.65	0.83	0.79	0.77	0.62	0.64	0.77	0.56	0.62	1.00						
Zn		-0.62	0.70	0.27	0.42	0.63	0.61	0.53	0.81	0.87	0.84	0.71	0.78	0.77	0.86	0.43	0.45	0.76	1.00					
Prof	0.43		-0.65	-0.62		-0.56		-0.80	-0.37	-0.59	-0.56	-0.62	-0.53	-0.30	-0.42	-0.80	-0.74	-0.71	-0.55	1.00				

una correlación significativa entre los contenidos de Corg y P total, inorgánico y orgánico en los sitios CHI, RC, ERC y en EPI.

En relación con los metales hubo una fuerte correlación entre Al y Li con el contenido de limos y arcillas para los sedimentos de los diferentes sitios. El contenido de Fe solo varió directamente con el % de limos de los sitios CAI, ERC y BRI ($r \geq 0.42$) y con el % de arcillas del sitio CHI, sin embargo, mostró una relación significativa con la concentración de Al y Li en todos los sitios, aunque en RC y ERC esta relación fue inversa. En general se observó una correlación inversa con la profundidad de las concentraciones de Cd, Cr, Cu, Mn Ni, Pb y Zn, y directa con la porosidad en los sedimentos de la laguna Chiricahueto, del río Culiacán (RC, ERC y EPC) y de laguna principal en el sitio EPI. En el sitio BRI la relación inversa con la profundidad se presentó en todos los metales. En los sedimentos de la laguna Caimanero, la mayoría de los metales presentaron una relación inversa con la porosidad y directa con la profundidad, excepto Mn, que mostró una tendencia significativa a disminuir con la profundidad similar a la de los sitios CHI y ERC.

En los sedimentos del sitio CHI se observó altas correlaciones entre las concentraciones de Cr, Fe y V con el contenido de Al y Li. Los niveles de Ag, Cu, Mn, Ni, Pb y Zn que no correlacionaron con los niveles de los elementos de referencia, excepto Mn con una relación inversa con Al, mostraron altos coeficientes de correlación entre ellos y perfiles similares a incrementarse hacia

capas recientes. En los sedimentos de la laguna Caimanero la mayoría de metales, excepto Ni y V, presentaron correlaciones significativas con los elementos de referencia Al y Li y entre ellos. Las correlaciones para los metales fueron positivas, excepto para el Mn, que tuvo una relación negativa con los niveles de Al, Fe y Li. Correlación baja pero significativa, fue observada entre las concentraciones de Ni y V que se incrementaron hacia capas recientes.

En los sedimentos del río Culiacán en el sitio RC los metales, incluyendo al Fe y Mn, mostraron una relación inversamente proporcional con el contenido de Al y Li. La mayoría de los metales presentaron fuertes asociaciones entre sí ($r \geq 0.48$); bajos coeficientes fueron observados para el Co y Pb que tienen la misma tendencia a incrementarse a capas bajas pero con pendientes menores a la del resto de los elementos. En el sitio ERC del río Culiacán el Cd, Co, Cu, Fe, V y Zn también presentaron una relación inversa con las concentraciones de Al y Li y directa entre ellos, al igual que en el sitio RC. El contenido de Mn solo mostró relación directa y significativa con Fe. A diferencia de los sitios anteriores, en los sedimentos localizados en la desembocadura del río Culiacán, las relaciones entre Al y Li con la mayoría de los metales fueron positivas. En los sitios ERC y RC, las concentraciones de la mayoría de los metales se han estado incrementando hacia las capas depositadas recientemente en relación con los contenidos de los elementos de referencia Al y Li, que a su vez han estado experimentando un decremento en años recientes. En el sitio EPC se presentó una significativa inflexión en las concentraciones de la mayoría de metales relacionada con el

cambio del material depositado ocurrido en la sección 15-17 cm, dominado previamente por sedimentos limos arcillosos y posteriormente por arenas. Solo los contenidos de Fe y Mn tuvieron tendencias similares a incrementarse hacia la superficie como lo demuestran sus perfiles y su alto coeficiente de correlación.

En los sedimentos de la laguna principal en el sitio EPI se observaron relaciones directas entre la mayoría de los metales con Al y Li, excepto Cr, Ni y Zn. La tendencia de los metales fue a incrementarse hacia las capas recientes mostrando altos coeficientes de asociación entre sí, mientras que los elementos referencia tuvieron una distribución prácticamente constante con la profundidad. En el caso de Cr, Ni y Zn la tendencia a incrementarse en las capas superiores fue más pronunciada que para el resto de los metales, lo que explica su falta de correlación significativa con los elementos de referencia. En el otro sitio BRI, todos los elementos mostraron una alta correlación directa con los elementos de referencia, con altos coeficientes de correlación.

6.1.4. Relaciones estequiométricas entre nutrientes

Con el objeto de conocer la fuente potencial de materia orgánica y su proceso de degradación en los sedimentos, se estudio además, la tendencia de las relaciones C:N, C:P y N:P con la profundidad. Solo en el sitio EPC la razón C:N presentó una tendencia sistemática a reducirse con la profundidad ($r=-0.62$, $P<0.01$), mientras que la proporción C:P total y C:Pinorg a disminuir con la profundidad ($r\geq 0.59$; $P<0.01$) en los sitios CAI, RC y EPC. En los sitios RC y BRI se

incrementó la relación C:Porg con la profundidad, mientras que C:Pinorg se redujo. Aunque en los sedimentos del sitio CHI no se observó ninguna tendencia sistemática con la profundidad de las relaciones atómicas, los niveles de C:N y C:P (16 ± 2 y 74 ± 20 , respectivamente) calculados en los sedimentos por encima de 52 cm, donde ocurrió un cambio abrupto en la mayoría de elementos estudiados, presentaron una diferencia significativa ($P < 0.05$) con los estimados para los sedimentos por debajo de esa profundidad (13 ± 3 y 61 ± 18).

6.2. AGUA

6.2.1. Nutrientes, metales y otros parámetros en agua

Agua de la columna circundante a la interfase y en agua intersticial de los diferentes sitios estudiados, se analizaron y los resultados se presentan en las Figuras 6.9 a 6.15. Las tablas 6.4 y 6.5 muestran los niveles promedios de nutrientes y metales encontrados en el agua de la columna y en los perfiles sedimentarios de los diferentes sitios.

En laguna Chiricahueto se observaron las concentraciones más elevadas de cloruros en tanto que laguna Caimanero y la parte más alta del río Culiacán (sitio RC), se presentaron los niveles más bajos. El resto de los sitios tuvieron niveles entre 27 y 32 g L⁻¹ de cloruros. El contenido de N inorgánico disuelto (NID) fue principalmente determinado como NH₄⁺ y NO₃⁻, y en menor cantidad como NO₂⁻ e incluso en algunos sitios no fue posible determinar esta última

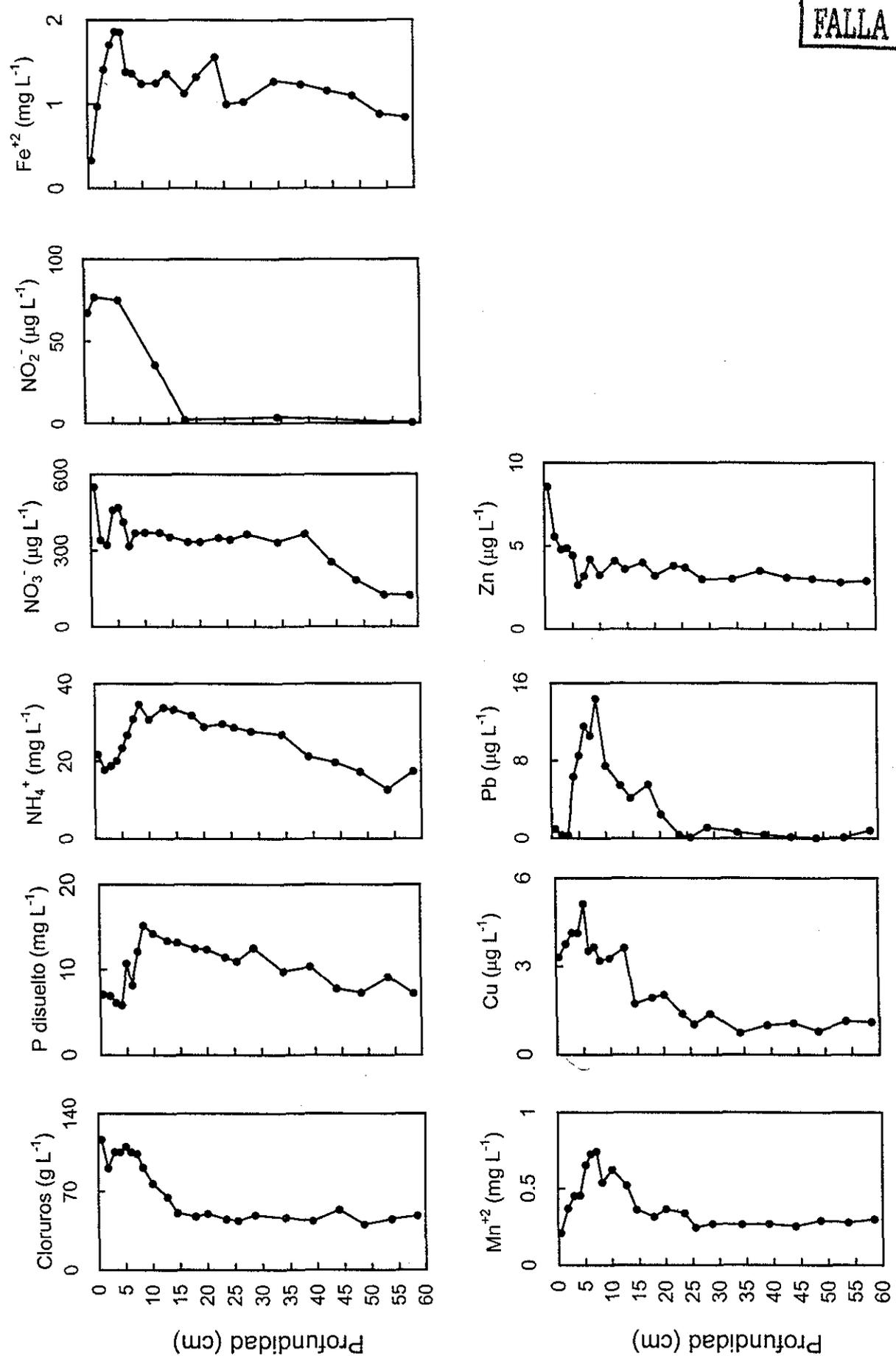


Fig. 6.9. Perfiles de clorinidad, contenido de nutrientes y metales disueltos en el agua intersticial de los sedimentos de la laguna Chiricahueto.

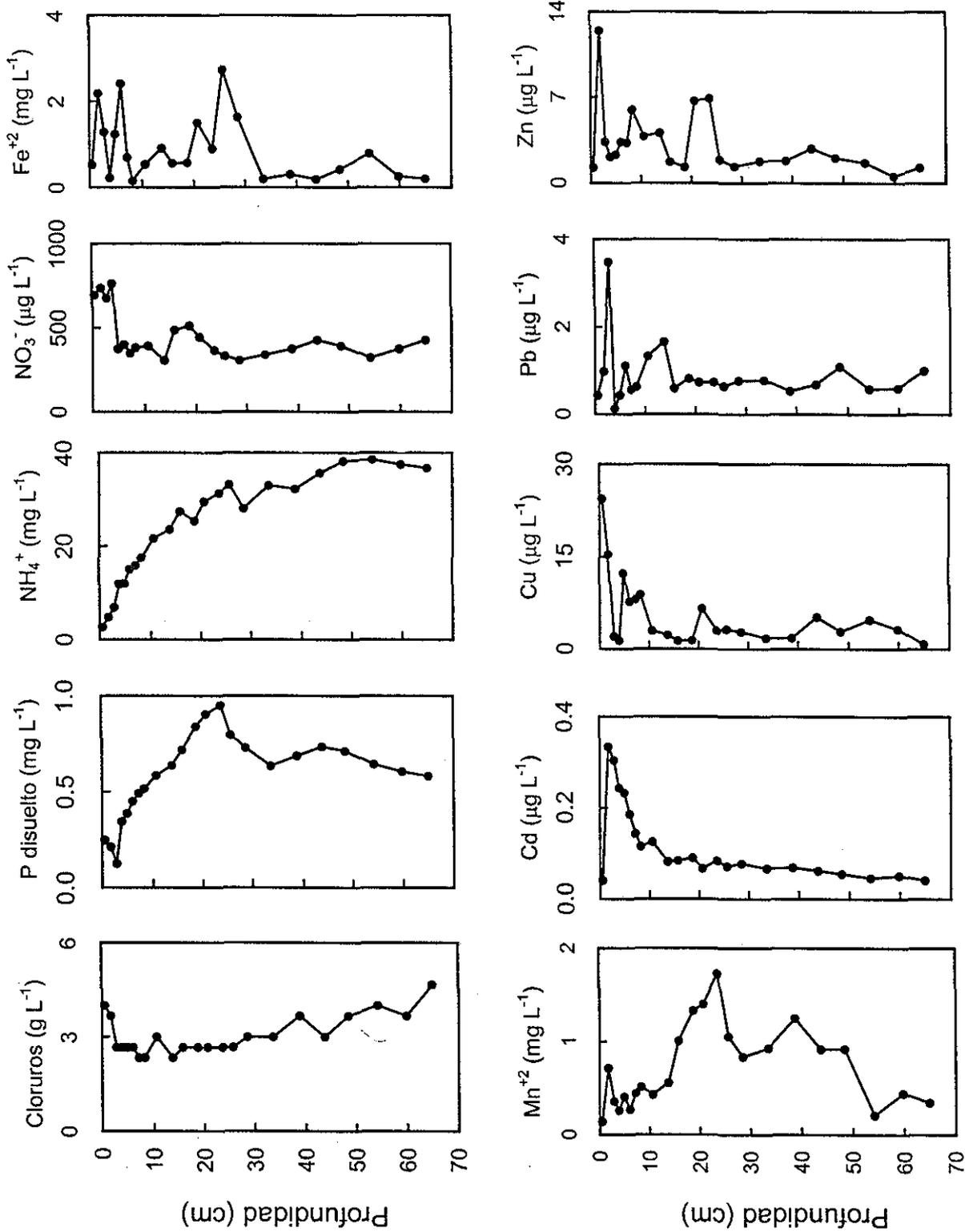


Fig. 6.10. Perfiles de clorinidad, contenido de nutrientes y metales disueltos en el agua intersticial de los sedimentos de la laguna Caimanero.

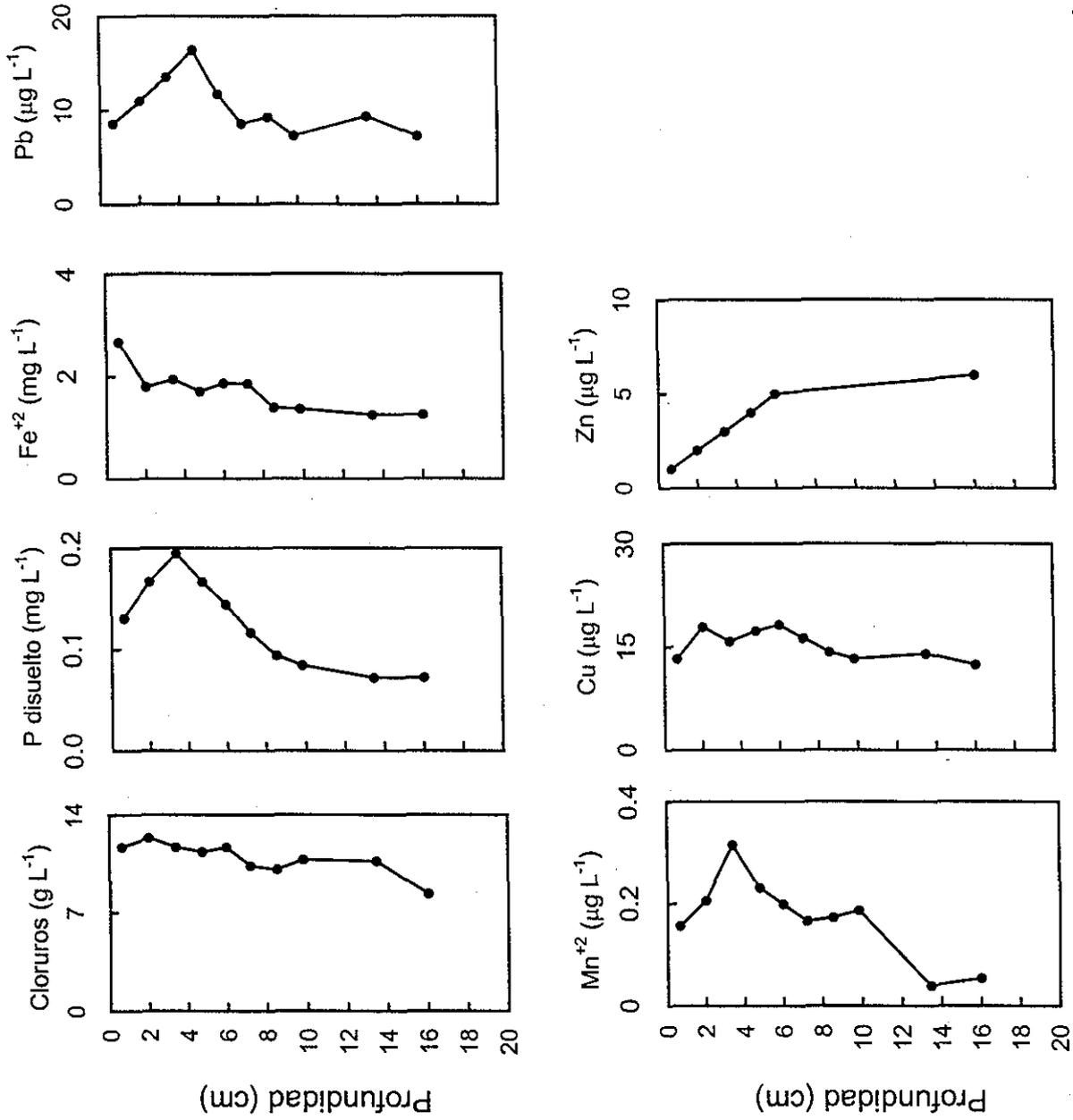


Fig. 6.11. Perfiles de clorinidad, nutrientes y metales disueltos en el agua intersticial de los sedimentos del río Culiacán (sitio RC).

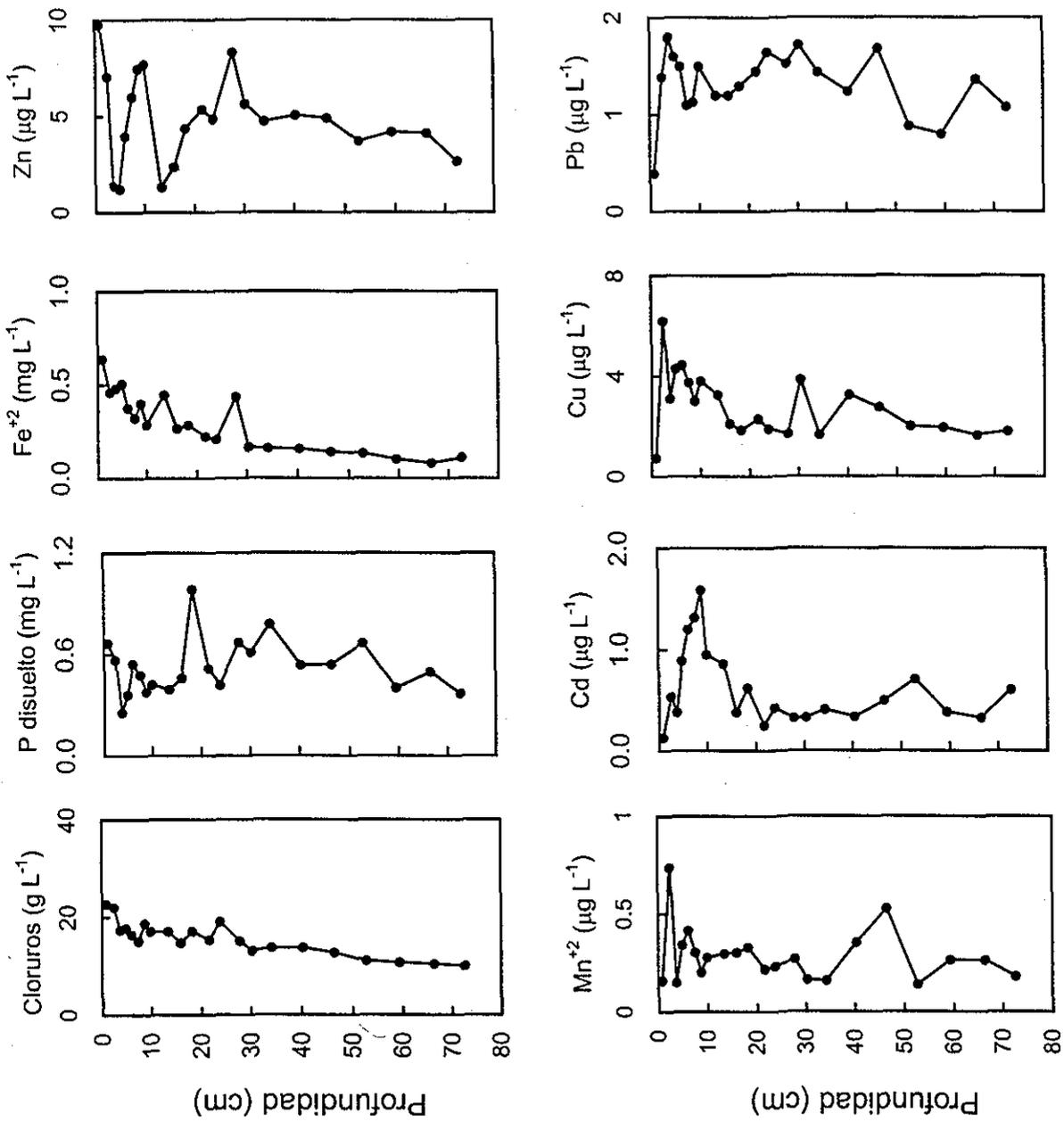


Fig. 6.12. Perfiles de clorinidad, nutrientes y metales disueltos en el agua intersticial de los sedimentos del río Culiacán (sitio ERC).

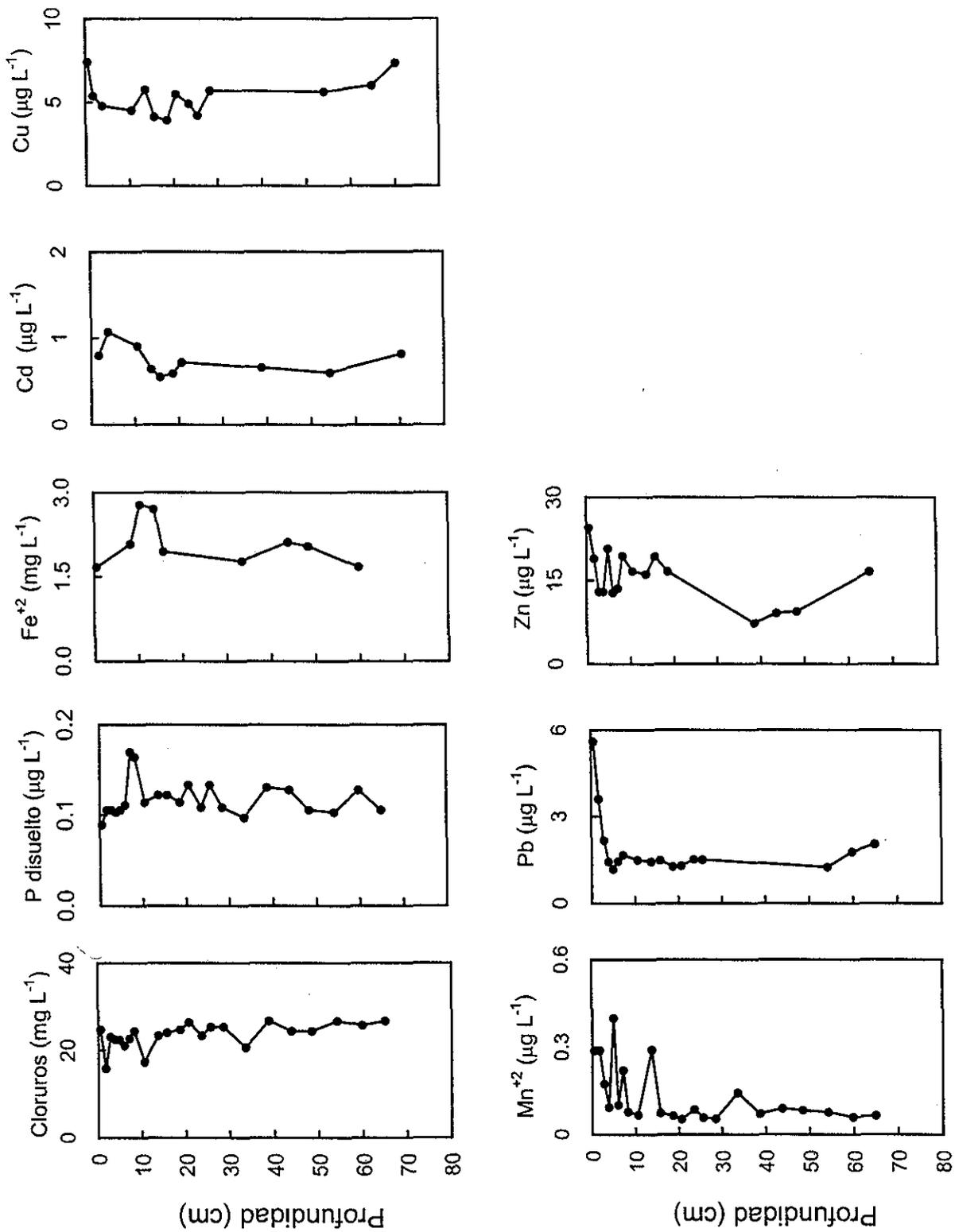


Fig. 6.13. Perfiles de clorinidad, nutrientes y metales disueltos en el agua intersticial de los sedimentos del río Culliacán (sitio EPC).

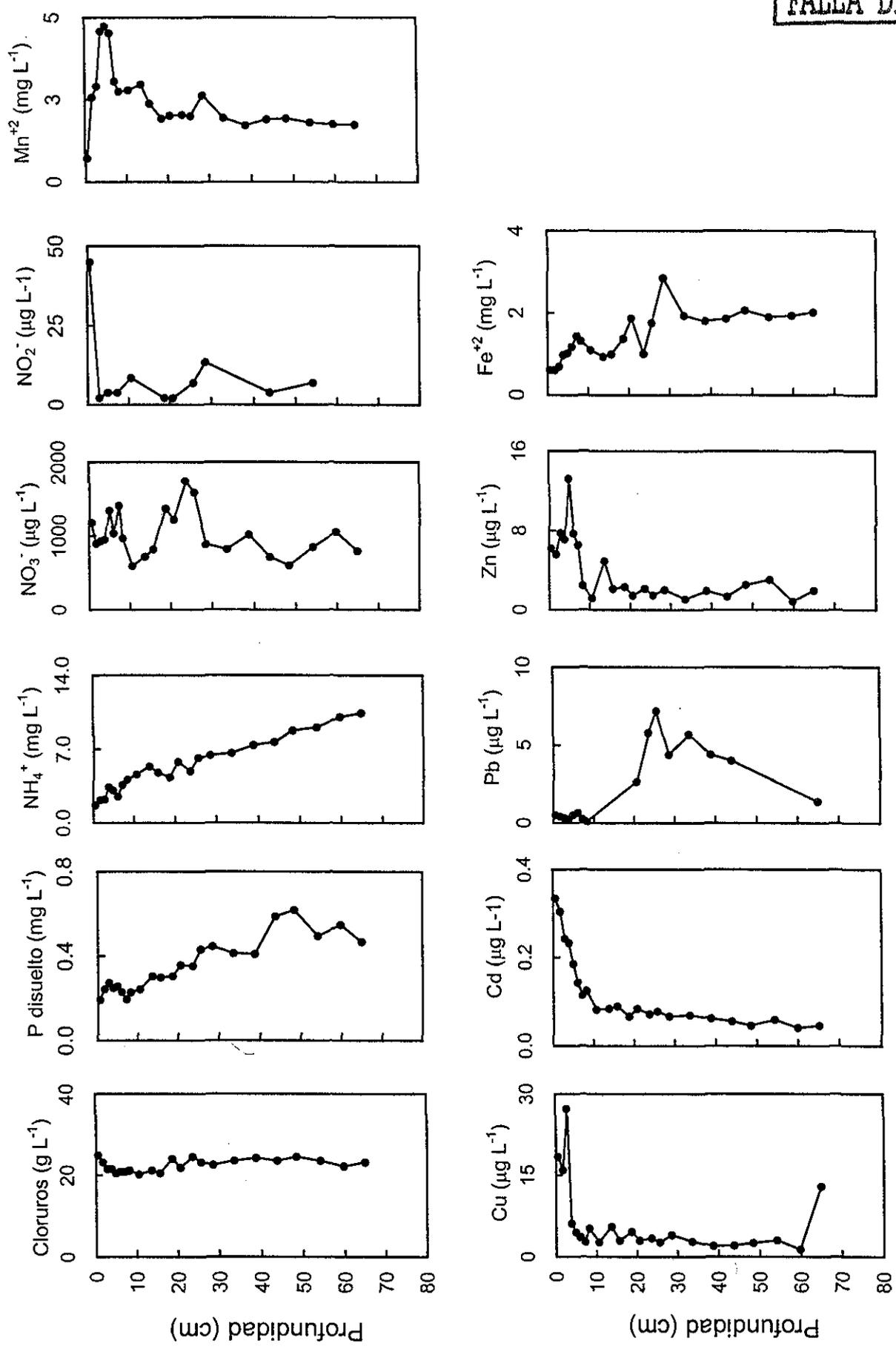


Fig. 6.14. Perfiles de clorinidad, nutrientes y metales disueltos en el agua intersticial de los sedimentos de la Laguna Ensenada del Pabellón (sitio EPI).

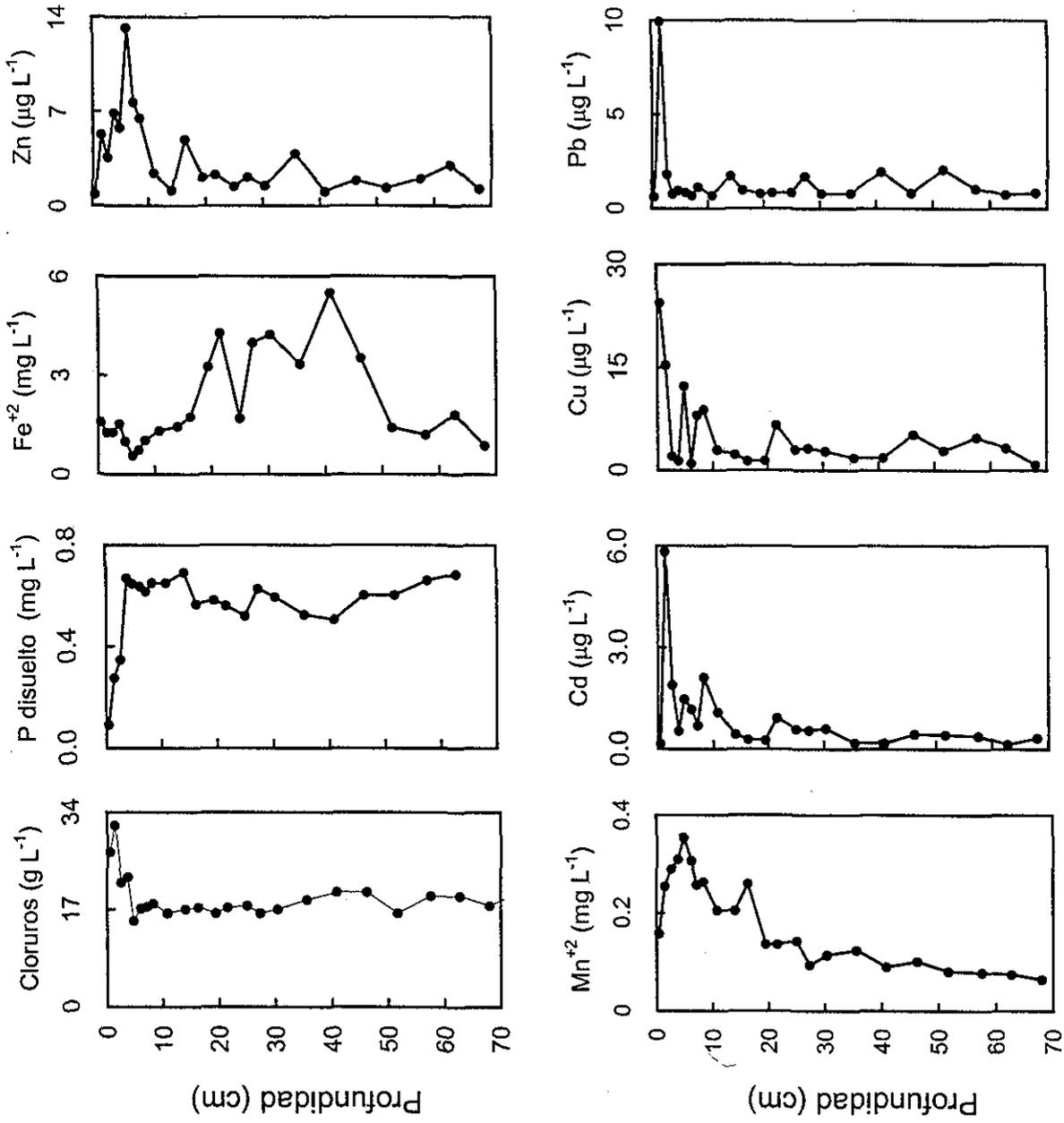


Fig. 6.15. Perfiles de clorinidad, nutrientes y metales disueltos en el agua intersticial de los sedimentos de la Laguna Ensenada del Pabellón (sitio BRI).

Tabla 6.4. Concentración media (± 1 error estándar) de cloruros y nutrientes disueltos en la interfase agua-sedimento (AC) y del agua intersticial (AI) de los sitios selectos.

	Lagunas Interiores		Río Culiacan				Ensenada del Pabellón	
	CHI	CAI	RC	ERC	EPC	EPI	BRI	
Cloruros (mg L ⁻¹)	AC	6.6 \pm 1.1	11.7 \pm 1.7	22.7 \pm 1.6	25 \pm 0.7	27 \pm 1.0	32 \pm 2.1	
	AI	70 \pm 27	3.2 \pm 0.7	9.9 \pm 1.2	15.22 \pm 3.61	24 \pm 2.7	19 \pm 3.6	
NH ₄ ⁺ (mg L ⁻¹)	AC	13.7 \pm 3.7	3.5 \pm 1.8	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
	AI	24.7 \pm 6.9	25 \pm 11	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
NO ₃ ⁻ (µg L ⁻¹)	AC	1450 \pm 330	540 \pm 180	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
	AI	330 \pm 110	440 \pm 133	N.D.	N.D.	1020 \pm 305	N.D.	
NO ₂ ⁻ (µg L ⁻¹)	AC	93 \pm 13	N.D.	N.D.	N.D.	42 \pm 30	N.D.	
	AI	37.9 \pm 35	N.D.	N.D.	N.D.	8.9 \pm 12	N.D.	
PO ₄ ⁻³ (mg L ⁻¹)	AC	1.7 \pm 0.03	0.05 \pm 0.01	0.08 \pm 0.02	0.2 \pm 0.1	0.1 \pm 0.02	0.08 \pm 0.08	
	AI	6.3 \pm 0.17	0.6 \pm 0.2	0.1 \pm 0.04	0.5 \pm 0.2	0.1 \pm 0.02	0.6 \pm 0.1	

N.D. No disponible

Tabla 6.5. Concentración media (± 1 error estándar) de los metales disueltos en la interfase agua-sedimento (AC) y del agua intersticial (AI) de los sitios selectos.

	Lagunas Interiores		Río Culliacan				Ensenada del Pabellón	
	CHI	CAI	RC	ERC	EPC	EPI	BRI	
Cd ($\mu\text{g L}^{-1}$)	AC	<L.D.	0.04 \pm 0.04	0.1 \pm 0.05	0.9 \pm 0.2	0.1 \pm 0.02	0.2 \pm 0.05	
	AI	<L.D.	0.1 \pm 0.1	0.6 \pm 0.4	0.7 \pm 0.2	0.1 \pm 0.08	0.8 \pm 1.2	
Cu ($\mu\text{g L}^{-1}$)	AC	<L.D.	3.4 \pm 1.2	7.5 \pm 1.2	7.4 \pm 3.1	5.1 \pm 1.2	2.5 \pm 1.0	
	AI	2.4 \pm 1.4	4.9 \pm 5.4	13.2 \pm 2.1	2.8 \pm 1.3	5.2 \pm 1	5 \pm 5.4	
Pb ($\mu\text{g L}^{-1}$)	AC	0.05 \pm 0.02	<L.D.	2.71 \pm 1.2	0.4 \pm 0.1	0.1 \pm 0.06	0.6 \pm 0.1	
	AI	0.74 \pm 0.87	0.9 \pm 0.7	8.3 \pm 3	1.3 \pm 0.3	1.9 \pm 1.1	1.4 \pm 1.8	
Zn ($\mu\text{g L}^{-1}$)	AC	11 \pm 4.1	6.5 \pm 3.9	7.9 \pm 5.1	9.8 \pm 3.2	4.8 \pm 1.8	0.8 \pm 0.1	
	AI	3.9 \pm 1.3	16 \pm 13	3.2 \pm 2.3	5 \pm 2.4	11 \pm 8	3.3 \pm 2.8	
Mn (mg L^{-1})	AC	0.1 \pm 0.04	0.1 \pm 0.01	0.05 \pm 0.02	0.2 \pm 0.1	0.3 \pm 0.1	0.2 \pm 0.1	
	AI	0.4 \pm 0.16	0.7 \pm 0.4	0.2 \pm 0.1	0.3 \pm 0.1	0.1 \pm 0.1	0.3 \pm 0.10	
Fe (mg L^{-1})	AC	0.2 \pm 0.1	0.3 \pm 0.1	0.3 \pm 0.1	0.4 \pm 0.1	0.7 \pm 0.1	1.6 \pm 0.3	
	AI	1.2 \pm 0.3	0.8 \pm 0.7	1.2 \pm 0.4	0.3 \pm 0.2	2.1 \pm 0.4	2 \pm 1.4	

especie por encontrarse en niveles cercanos o por debajo del límite de detección de la técnica. Los niveles de P disuelto como PO_4^{3-} encontrados en el agua fueron de 0.05 a 0.17 mg L^{-1} con mayores concentraciones en las lagunas interiores y prácticamente los mismos valores en el resto de los sitios estudiados ($0.08 \pm 0.08 \text{ mg L}^{-1}$). De los metales estudiados, el Fe fue el elemento más concentrado en la columna de agua, seguido del Mn, Zn, Cu y Pb. En sitios como CHI no fue posible la determinación de Cd y Cu, y en CAI de Pb por encontrarse por con niveles cercanos o por debajo del límite de detección de la técnica.

En el sitio CHI, la concentración de cloruros tuvo los más altos niveles en la superficie del núcleo y prácticamente sin variación en las capas por debajo de 15 cm. Las concentraciones de PO_4^{3-} se incrementaron desde la interfase agua-sedimento hasta los 8 cm de profundidad, por debajo de esta sección se observó un decremento en los niveles. La concentración de NH_4^+ mostró una tendencia similar al P. Las concentraciones de NO_3^- tuvieron una tendencia relativamente constante desde la interfase agua-sedimento hasta los 40 cm de profundidad, en las capas inferiores se observaron fuertes decrementos en los niveles. La concentración de NO_2^- osciló desde niveles por debajo del límite de detección ($<6 \mu\text{g L}^{-1}$) a $77 \mu\text{g L}^{-1}$, mostrando un máximo a los 6 cm, seguido de un abrupto descenso hacia las capas más profundas. Por su parte, el Mn disuelto mostró niveles altos en las capas sub-superficiales con un máximo a 6-7 cm de profundidad, entre 7 y 18 cm disminuyó, mientras que en las capas inferiores se tuvieron niveles prácticamente constantes. Una distribución similar al Mn fue

observada para Fe, Cu y Pb, pero con máximos en distintas profundidades. Al igual que ocurrió en la columna de agua no se detectó Cd disuelto en el agua intersticial del sitio CHI. Por otro lado, el contenido de Zn mostró una disminución desde la interfase agua-sedimento a la capa 6 cm, para después permanecer prácticamente invariable con la profundidad.

En el sitio CAI la concentración de cloruros disminuyó desde las capas más profundas hacia las recientes, excepto en los primeros 2 cm donde se muestra un ligero incremento. El P disuelto tuvo una tendencia a incrementarse desde la base a 23 cm y posteriormente un marcado descenso hacia las capas superiores. Por su parte el NH_4^+ tuvo la tendencia a disminuir desde los 50 cm hacia la interfase agua-sedimento. El NID como NO_3^- presentó poca variación desde las capas más profundas hasta capas sub-superficiales (<5 cm), sin embargo, por encima de 5 cm su contenido se incrementó drásticamente. Respecto al contenido de metales, el Fe presentó fuertes variaciones por encima de los 30 cm sin ninguna tendencia definida, aunque en capas inferiores a 30 cm los niveles son relativamente bajos y constantes. La distribución del Mn fue similar a la descrita para el P disuelto, se incrementó hacia la capa los 23 cm y posteriormente a decrecer. La distribución vertical del Cd, Cu, Pb y Zn se incrementaron de las capas más profundas hacia las sub-superficiales (1-3 cm). Con excepción del Cu los demás metales disminuyeron drásticamente en la interfase agua-sedimento.

En río Culiacán sitio RC, los niveles de cloruros, Fe y Cu prácticamente no variaron con la profundidad, en tanto que el P disuelto se incrementó desde los 10

cm hacia las capas sub-superficiales (3-4 cm) y posteriormente disminuyó en las capas superficiales. Los perfiles de Mn y Pb se incrementaron desde la interfase agua-sedimento a la capa 3-5 cm, similar a la del P disuelto, para posteriormente disminuir hacia las capas inferiores. En el sitio ERC, las concentraciones de cloruros fueron menores a las de la interfase agua-sedimento, mostrando una consistente disminución con la profundidad. El contenido de P disuelto tuvo una fuerte variación en los primeros 20 cm y después una ligera disminución con la profundidad. Metales como Fe, Zn y Cu decrecieron con la profundidad. El Cd y Pb se incrementaron desde la interfase a las capas 8 y 4 cm, respectivamente, para después disminuir en las capas inferiores. Las concentraciones de cloruros, P y Fe en el sitio EPC, se incrementaron ligeramente con la profundidad. Para el Mn, Pb y Zn se observó una disminución con la profundidad con fuertes variaciones en sus concentraciones en las capas superiores a los 20 cm. Debido a la escasez de agua intersticial ocluida en los sedimentos del río Culiacán (sitios RC, ERC y EPC) no fue posible estudiar la concentración de NID en ninguna de sus formas.

En la laguna Ensenada del Pabellón, sitio EPI, los cloruros tuvieron una ligera tendencia a incrementarse con la profundidad. El P disuelto y NID como NH_4^+ presentaron un marcado incremento con la profundidad, con una inflexión en el caso del P por debajo de los 40 cm. La distribución de NO_3^- presentó variaciones que dificultan distinguir una tendencia. Por su parte, el NO_2^- mostró una marcada disminución de su concentración desde la interfase agua-sedimento hacia las capas inferiores. El Cd, Cu y Zn presentaron niveles más elevados en las capas superficiales y más bajos en las capas profundas. Tanto el Fe como Pb

presentaron una tendencia a disminuir con la profundidad con máximos en las capas intermedias. Para el sitio BRI, la clorinidad mostró un marcado descenso desde la capa superficial hacia los 5 cm, para después presentar un incremento con la profundidad. El P disuelto tuvo un marcado incremento en los primeros 5 cm para después mantener el mismo tendencia de la clorinidad, es decir, una tendencia ligera a incrementarse a mayor profundidad. El Fe presentó bajos niveles en las capas por debajo de los 50 cm y por encima de los 20 cm e incrementos en la parte media (20-50 cm). Finalmente, Mn, Zn, Cd, Cu y Pb presentaron bajos niveles en la interfase agua-sedimento, máximos en las capas sub-superficiales y drásticos descensos en los niveles en las capas inferiores. Debido a la escasez de agua intersticial no fue posible determinar la concentración de NID en el sitio BRI.

6.2.2. Correlaciones entre contenidos de metales y nutrientes

En la tabla 6.6 se presentan los coeficientes de correlación de los solutos disueltos en las columnas sedimentarias estudiadas. Los resultados indican que la clorinidad varió inversamente con la profundidad en los sitios CHI, RC y ERC ($P < 0.05$) y directamente en CAI, EPC y EPI. El contenido de P se relacionó con la profundidad solamente en RC y EPI; mientras que NH_4^+ varió linealmente solo en EPI y CAI. Los NO_3^- y NO_2^- determinados en las lagunas interiores variaron de manera inversa con la profundidad, es decir, los niveles disminuyeron desde las capas superiores.

Tabla 6.6. Matriz de correlación para las concentraciones de solutos disueltos en agua intersticial de los sedimentos de los diferentes sitios estudiados.

Laguna Chiricahueto ($r=0.40$; $P<0.05$)

	Cl ⁻	P	NH ₄ ⁺	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	Fe	Mn	Zn	Cd	Cu	Pb	Prof
Cl ⁻	1.00											
P		1.00										
NH ₄ ⁺		0.85	1.00									
NO ₃ ⁻	0.61		0.40	1.00								
NO ₂ ⁻	0.94	-0.45		0.64	1.00							
Fe						1.00						
Mn	0.64			0.43	0.67	1.00						
Zn	0.58			0.63	0.50			1.00				
Cd	-0.58			-0.73	-0.84			-0.74	1.00			
Cu	0.91			0.60	0.88	0.41	0.74	0.48	-0.47	1.00		
Pb	0.55	0.46	0.55			0.55	0.85			0.60	1.00	
Prof	-0.79		-0.43	-0.81	-0.81		-0.58	-0.57	0.75	-0.84	-0.55	1.00

Tabla 6.6. continuación. Laguna Caimanero ($r=0.38$; $P<0.05$).

	Cl ⁻	P	NH ₄ ⁺	NO ₃ ⁻	Fe	Mn	Zn	Cd	Cu	Pb	Prof
Cl ⁻	1.00										
P		1.00									
NH ₄ ⁺		0.75	1.00								
NO ₃ ⁻		-0.63	-0.67	1.00							
Fe					1.00						
Mn		0.77	-0.42			1.00					
Zn			-0.38		0.38		1.00				
Cd		-0.67	-0.76	0.60	0.41		0.51	1.00			
Cu		-0.50	-0.63	0.38					1.00		
Pb								0.38		1.00	
Prof	0.66		0.86	-0.45	-0.39		-0.41	-0.65	-0.43		1.00

Tabla 6.6. continuación. Río Culiacán (río arriba) ($r=0.58$; $P<0.05$).

	Cl ⁻	P	Fe	Mn	Cu	Pb	Prof
Cl ⁻	1.00						
P	0.75	1.00					
Fe	0.60	0.59	1.00				
Mn	0.64	0.86		1.00			
Cu	0.65	0.73		0.57	1.00		
Pb		0.79		0.65	0.70	1.00	
Prof	-0.85	-0.83	-0.84	-0.74			1.00

Río Culiacán (sitio ERC) ($r=0.38$; $P<0.05$)

	Cl ⁻	P	Fe	Mn	Zn	Cd	Cu	Pb	Prof
Cl ⁻	1.00								
P		1.00							
Fe	0.84		1.00						
Mn				1.00					
Zn					1.00				
Cd						1.00			
Cu				0.66		0.45	1.00		
Pb							0.41	1.00	
Prof	-0.87		-0.83				-0.46		1.00

Río Culiacán (desembocadura) ($r=0.39$; $P<0.05$)

	Cl ⁻	P	Fe	Mn	Zn	Pb	Prof
Cl ⁻	1.00						
P		1.00					
Fe	-0.59		1.00				
Mn	-0.39			1.00			
Zn	-0.41			0.57	1.00		
Pb		-0.41	-0.55	0.43	0.43	1.00	
Prof	0.52			-0.52	-0.70		1.00

Tabla 6.6. continuación. Laguna Altata-Ensenada del Pabellón (sitio EPI) (r=0.40; P<0.05)

	Cl ⁻	P	NH ₄ ⁺	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	Fe	Cu	Pb	Cd	Zn	Prof
Cl ⁻	1.00										
P	0.49	1.00									
NH ₄ ⁺	0.34	0.89	1.00								
NO ₃ ⁻				1.00							
NO ₂ ⁻					1.00						
Fe						1.00					
Cu					0.44		1.00				
Pb	0.63	0.73	0.71			0.40		1.00			
Cd		-0.66	-0.78		0.45		0.52	-0.64	1.00		
Zn	-0.39	-0.48	-0.55					-0.58	0.49	1.00	
Prof.	0.45	0.90	0.98					0.76	-0.72	-0.51	1.00

Laguna Ensenada del Pabellón (sitio BRI) (r=0.38; P<0.05)

	Cl ⁻	P	Fe	Mn	Zn	Cd	Cu	Pb	Prof
Cl ⁻	1.00								
P	-0.76	1.00							
Fe			1.00						
Mn			-0.61	1.00					
Zn			-0.51	0.73	1.00				
Cd	0.59			0.44		1.00			
Cu	0.59	-0.67				0.39	1.00		
Pb	0.69	-0.42				0.88		1.00	
Prof			0.40	-0.83	-0.47	-0.45	-0.38		1.00

La variación de la clorinidad y los niveles de NH_4^+ no estuvieron relacionadas en ningún sitio con la profundidad ni entre sí. Solo en Chiricahueto hubo una correlación significativa con las otras dos formas del NID ($r=0.61$ con NO_3^- y 0.94 con NO_2^-) y la profundidad. Similarmente, los cloruros mostraron poca o ninguna relación con el P disuelto en la mayoría de los sitios, excepto en la laguna Ensenada del Pabellón (sitio EPI) donde se observó una correlación inversa y en la parte alta del río Culiacán (sitio RC) relacionados positivamente. En todos los sitios donde fue posible estudiar los contenidos de NH_4^+ , se observó que este nutriente mantiene una alta correlación con los contenidos de P disuelto. Contrariamente, las otras dos formas del NID no tuvieron relación directa con el P o lo hicieron de manera negativa, como ocurrió en las lagunas interiores. En general se observó una tendencia contraria entre las tendencias de NH_4^+ con los de NO_3^- y NO_2^- , pero solo en el sitio CAI la correlación fue significativa.

En relación con los metales disueltos en la columna de agua se encontró que los niveles de Cd, Mn y Fe son mayores en los sitios EPC, BRI y EPI que en las lagunas interiores y que en la parte superior del río Culiacán (CHI, CAI y RC). Cobre y Pb presentaron concentraciones más altas en el río Culiacán (RC, ERC, EPC) y menores en las lagunas interiores (CHI y CAI). El contenido de Zn fue mayor en el agua de la laguna Chiricahueto y menor en la laguna Ensenada del Pabellón (EPC, EPI, BRI). Por otro lado, las mayores concentraciones de Cd y Fe en el agua intersticial fueron observadas en los sitios de la laguna Ensenada del Pabellón y los más bajos en las lagunas interiores y río Culiacán. El contenido de

Cu y Pb fue más alto en el agua intersticial del río Culiacán como ocurrió en la columna de agua. La laguna Caimanero presentó los niveles más elevados de Mn y Zn disueltos en el agua intersticial.

En Chiricahueto se observó que los cloruros y algunos metales como Mn, Zn, Cu y Pb están directamente relacionados, y solo Cd mostró una tendencia contrario. La mayoría de los metales correlacionaron directamente entre sí, con la excepción del Cd, que presentó una tendencia contraria. Asimismo, se observó que Cd, Zn y Cu están relacionados con los nitratos y nitritos; Pb con P y NH_4^+ . En el agua intersticial de la laguna Caimanero el Mn se relacionó directamente con el P ($r=0.77$) y NH_4^+ ($r=0.42$), contrariamente Cd y Cu mantuvieron una relación inversa con ambos nutrientes, pero directa con los nitritos. La mayoría de los metales estudiados, excepto Mn, mostraron co-asociación directa y significativa entre sí. Debido a la baja clorinidad en el agua intersticial de este sitio, no se observó relación entre este soluto y los metales disueltos.

En la parte alta del río Culiacán (sitio RC), la variación de la concentración de metales como Fe, Mn y Cu disueltos en el agua intersticial si estuvo asociada al cambio de la clorinidad. Las variaciones en los contenidos de Fe, Mn, Cu y Pb estuvieron asociados directamente al tendencia del P y entre sí. En el sitio ERC, la denominada zona estuarina, la clorinidad afectó positivamente al Fe. Ningún metal estuvo relacionado con los nutrientes. Las variaciones de Cd, Cu y Pb estuvieron relacionadas entre sí ($r \geq 0.45$). En los sedimentos de la descarga del río (sitio EPC)

los contenidos de Fe, Mn y Zn en el agua intersticial mostraron tendencia contraria a la clorinidad. Los contenidos de Cu, Mn, Pb y Zn, muestran correlaciones significativas entre sí.

En el sitio EPI de la laguna principal, los contenidos de Mn y Zn se relacionaron inversamente con los cloruros; estos mismos elementos y el Cd mostraron una tendencia similar a los nutrientes P y NH_4^+ . Contrariamente la variación del contenido de Pb se encontró asociada a la clorinidad y nutrientes. Una asociación significativa se observó entre Cd, Cu, Mn y Zn. Una tendencia distinto a la mayoría de metales fue observado para Pb y en menor medida para Fe, los cuales estuvieron asociados directamente. En el sitio de BRI se observó que la clorinidad y los niveles de Cd, Cu y Pb varían directamente. Fuerte relación se observó también entre Mn y Zn y entre Cd y Pb.

6.3. CAPACIDAD DE ADSORCIÓN DE SOLUTOS Y FLUJOS DE DIFUSIÓN INTERFACIAL

La capacidad de los sedimentos para capturar o ser la fuente especies químicas disueltas fue evaluada mediante la determinación de las razones ($K_d = C_s/C$) entre la concentración media de solutos en el agua intersticial de la columna sedimentaria y su concentración en la columna de agua. Los resultados se muestran en la tabla 6.7.

Tabla 6.7. Coeficientes de adsorción K para los constituyentes disueltos en el agua intersticial y en la interfase agua-sedimento de cada sitio selecto..

	Lagunas Interiores		Río Culiacan			Ensenada del Pabellón	
	CHI	CAI	RC	ERC	EPC	EPI	BRI
Cloruros	0.59	0.48	0.85	0.67	0.95	0.83	0.61
NH ₄ ⁺	1.80	7.21	—	—	—	1.56	—
NO ₃ ⁻	0.23	0.81	—	—	—	1.19	—
NO ₂ ⁻	0.41	—	—	—	—	0.21	—
PO ₄ ⁻³	3.94	11.6	1.5	2.89	1.71	3.88	7.0
Cd	—	2.75	4.2	4.61	1.25	1.5	5.19
Cu	>>1	1.44	1.38	0.36	0.70	1.19	1.96
Pb	14.8	>>1	3.05	3.36	2.05	5.2	2.34
Zn	0.35	2.4	0.41	0.51	2.23	3.19	4.03
Mn ⁺²	5.0	5.0	3.4	1.75	0.45	1.39	0.85
Fe ⁺²	6.53	2.44	3.68	0.67	3.04	1.76	1.31

— NO CALCULADO

De acuerdo con Lerman (1979), un valor de $K_d > 1$ indica una fuerte adsorción de la especie química a las partículas sedimentarias. El valor K_d también puede indicar el sentido de los flujos difusivos de los solutos, un valor de $K_d < 1$ sugiere que el soluto migra preferentemente de la columna de agua al agua intersticial, mientras que $K_d > 1$ la migración preferencial ocurre del agua intersticial a la columna de agua. Un valor $K_d = 1$ indica que las concentraciones del soluto en ambas fase se encuentran en equilibrio.

Los resultados revelan que en general los niveles de Cl^- , NO_2^- y NO_3^- tienen $K_d < 1$, es decir, la columna de agua presentó concentraciones más altas que el agua intersticial. En cambio las concentraciones NH_4^+ , PO_4^{3-} , Fe, Cd, Pb, Mn disueltos en el agua intersticial fueron mayores a las concentraciones en la columna de agua por lo que presentan niveles de $K_d > 1$. El Cu presentó $K_d > 1$ en la mayoría de los sitios, excepto en las estaciones de la laguna principal. En tanto que Zn presentó $K_d > 1$ en la laguna principal y en Caimanero, y en el resto de los sitios $K_d < 1$.

Usando los diferenciales de concentración de los nutrientes y los metales disueltos en el agua intersticial (PO_4^{3-} , NH_4^+ , NO_3^- , Cd, Cu, Fe, Mn, Pb y Zn) se calcularon los flujos difusivos a través de la interfase agua sedimento (Tabla 6.9). El flujo difusivo de NH_4^+ y PO_4^{3-} presentó en todos los sitios un valor positivo, es decir, presentó una migración desde los sedimentos a la columna de agua. En las lagunas interiores los flujos de NH_4^+ y PO_4^{3-} fueron significativamente más altos que en la laguna principal. Los NO_3^- presentaron un influjo en los sedimentos de la

Tabla 6.8. Flujos de difusión de nutrientes ($\text{g m}^{-2} \text{año}^{-1}$) y metales ($\text{mg m}^{-2} \text{año}^{-1}$, excepto Fe y Mn en $\text{g m}^{-2} \text{año}^{-1}$) en los diferentes sitios estudiados.

	Lagunas Interiores		Río Culiacan				Ensenada del Pabellón	
	CHI	CAI	RC	ERC	EPC	EPI	BRI	
PO_4^{3-}	1.55	0.14	0.03	0.08	0.02	0.04	0.39	
NH_4^+	6.11	7.16	—	—	—	1.75	—	
NO_3^-	-378	326	—	—	—	-437	—	
Fe	0.53	1.46	-0.07	0.08	-0.25	0.11	-0.25	
Mn	0.14	0.57	0.04	0.15	-0.04	0.11	0.04	
Cd	—	0.3	0.02	0.3	0.3	-0.08	1.48	
Cu	0.6	-23.7	1.2	1.3	-1.4	-4.7	-19.6	
Pb	3.4	3.5	1.5	0.5	-0.9	8.9	0.7	
Zn	-1.7	11.6	-2.1	-2.2	-2.1	2.1	2.7	

— No determinado

laguna Chiricahueto y en la laguna principal ($K_d < 1$), y solo en Caimanero se observó un flujo hacia la columna de agua. Los flujos de metales fluctuaron de acuerdo al ión y el sitio. En las lagunas interiores todos los metales, excepto Zn y Cu, se movilizan o migran con bajos flujos desde los sedimentos al agua suprayacente. El Fe y Mn presentaron los flujos anuales más elevados. El Zn y Cu mostraron una difusión de la columna de agua a los sedimentos, contraria a la del resto de los metales.

En las estaciones localizadas en el río Culiacán, los flujos de difusión de Fe fueron del agua a los sedimentos en RC y EPC, respectivamente, y solo en ERC de los sedimentos al agua. El Mn presentó bajos flujos en RC y EPC y relativamente altos y positivos en ERC. El Cd, Cu y Pb presentaron bajos flujos positivos en los sitios RC y ERC, y negativo en EPC. El Zn por su parte presentó un mismo influjo en todos los sitios. En los sedimentos de la laguna Ensenada del Pabellón en el sitio EPI, Fe y Mn tuvieron un mismo flujo difusivo, en tanto que en el sitio BRI Fe se observó un influjo y el flujo del Mn descendió respecto a EPI. Plomo y Zn presentaron bajos flujos positivos en ambos sitios.

7. DISCUSIÓN

7.1. Cambios texturales registrados en la columna sedimentaria

El alto contenido de sedimentos limo-arcillosos (>90%) y la uniforme distribución textural encontrados en la columna sedimentaria de Chiricahueto, Caimanero y del estuario del río Culiacán sugieren ambientes predominantemente de baja energía. No obstante, los cambios bruscos observados en la textura de los sedimentos profundos en Caimanero (capas <83 cm) y en el estuario del río Culiacán (capas <77 cm) indicaron que anteriormente había otras condiciones de mayor energía en estos ambientes. En el caso del sitio ERC, el cambio fue atribuido a la reducción drástica del caudal del Río Culiacán en 1948 por la entrada en operación de la presa "Sanalona" (Ortega-Noriega, 1999) y la posterior disminución de los caudales de los ríos Tamazula y Humaya (que dan lugar al río Culiacán) debido a la apertura de la presa "Lic. Adolfo López Mateos" en 1964.

Por su parte, la distribución textural de los sedimentos de la laguna Ensenada del Pabellón sugirieron también condiciones hidrodinámicas de baja energía, principalmente el sitio BRI que se encuentra bordeado de manglares, que lo protegen de la influencia de la marea y de los vientos (Harbison, 1986; Lacerda *et al.*, 1993; Tam y Wong, 1993; 1995; 1996; Flores-Verdugo *et al.*, 1996). En el sitio EPI incluso fue posible observar el acomodo de las capas, lo cual puede sugerir poca perturbación. El sedimento estudiado se depósito probablemente después de instalarse la primera presa en la región, de otra manera los cambios texturales probablemente estarían registrados en los núcleos estudiados. Sin

embargo, el cambio brusco en la textura del material depositado a partir de las capas 14-15 cm en la columna sedimentaria del sitio EPC indica que las capas anteriores fueron depositadas en condiciones diferentes a las capas posteriores de esa sección, finos del tipo limo-arcillosos en la parte inferior a 14-15 cm y gruesos del tipo arenosos en la parte superior. Este cambio abrupto, registrado en las capas sub-superficiales de la columna sedimentaria, puede relacionarse con el cambio de curso del río Culiacán que anteriormente desembocaba algunos kilómetros al norte del sitio EPC y hace menos de 10 años abrió su actual boca a la altura del sitio conocido como el Contrabando. Este evento fue provocado por la creciente del río en 1993 a raíz de las fuertes lluvias ocasionadas por la tormenta tropical Lidia (CNA, 2001).

7.2. Niveles naturales y enriquecimientos de metales y nutrientes

Los resultados indicaron que los elementos normalizadores (Al, Li y Fe) reflejan la variabilidad granulométrica de los sedimentos en cada sitio estudiado, ya que en general su concentración depende de la variación en los contenidos de limos y/o arcillas, que a su vez actúan como acarreadores de nutrientes y metales (Horowitz, 1991; Lacerda *et al.*, 1993; Tam y Wong, 1993; 1995). Esto significa que la elección de cualquiera de estos elementos de referencia es válida para normalizar las concentraciones de metales para distinguir cambios debido a aportes naturales por variaciones texturales de las derivadas antropogénicamente (Schropp *et al.*, 1990; Covelli and Fontolan, 1997; Summers *et al.*, 1996).

7.2.1. Laguna Chiricahueto

En el caso de los sedimentos del sitio CHI, Al y Li no correlacionan con los nutrientes ni con la mayoría de los metales e incluso estos últimos presentaron tendencias contrarias a la distribución del Fe, excepto Cr y V. Sin embargo, en este sitio se sospecha que las condiciones de aporte de materiales cambiaron, como lo señalan los registros en la columna sedimentaria a los 52 cm. Es probable que las proporciones relativas de los elementos en los sedimentos depositados hayan sido modificadas, lo cual fue verificado utilizando un procedimiento de normalización (Fig. 7.1) donde se separó los paquetes de sedimentos por debajo y por encima de esa capa (Schropp *et al.*, 1990; Din, 1992; Summers *et al.*, 1996).

Un incremento lineal del P total con el contenido de Fe fue observado en las capas anteriores a 52 cm. La regresión lineal resultante de este comportamiento mostró una pendiente positiva y bajo intercepto. Sin embargo, en las capas subsecuentes (>52 cm) se observa una tendencia totalmente distinta con pendiente negativa y alto intercepto. Esto indica que hubo un fuerte incremento en el contenido de P, mientras que las concentraciones de Fe permanecieron aparentemente sin variación (Gerritse *et al.*, 1998). La normalización de Corg y N total presentó el mismo comportamiento que el P.

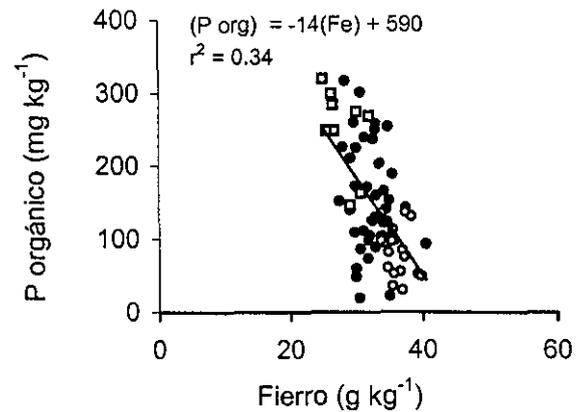
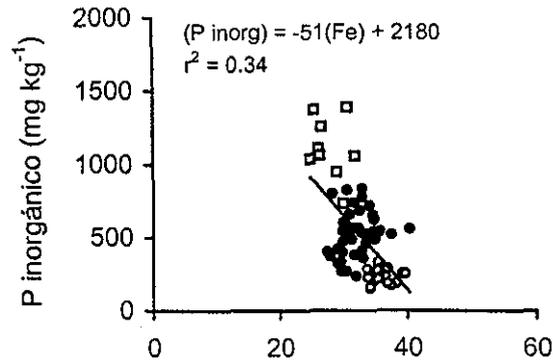
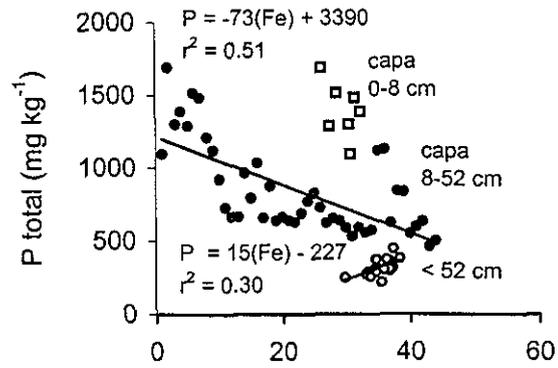
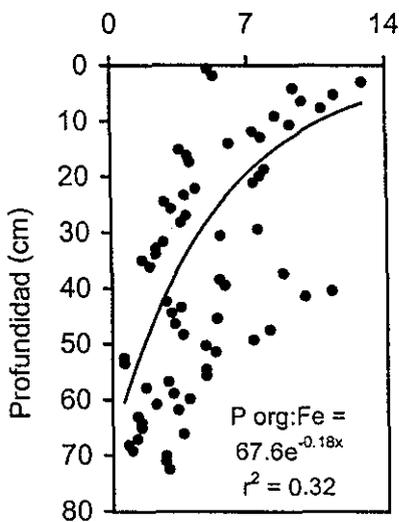
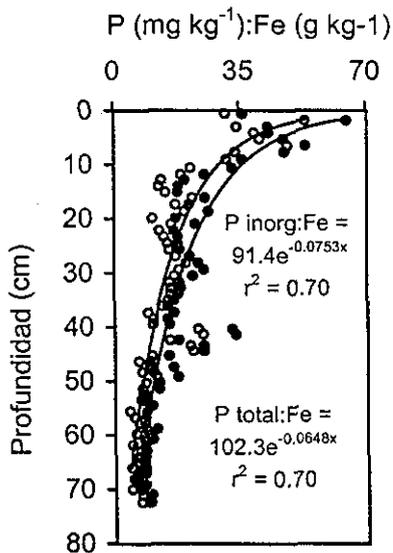


Fig. 7.1. Normalización del contenido de P total, P inorgánico y P orgánico en función del contenido del Fe en la columna sedimentaria de Chirichahueto.

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

Las secciones posteriores a 52 cm (principalmente 52-64 cm) presentaron puntos anómalos en los gráficos, con valores por encima del valor esperado más dos veces el error estándar ($12+s$) (Szefer *et al.*, 1996; Covelli y Fontolan, 1997; Soto-Jiménez y Páez-Osuna, 2001c). Al calcular las relaciones en masa P:Fe se observan cambios significativos con la profundidad: (1) por debajo de 52 cm la relación es 10 ± 2 , (2) encima de la capa 52 cm hasta 8 cm la relación fue 28 ± 4 , y (3) en las capas superficiales (0-8 cm) la relación se incrementó hasta 42 ± 5 . Estos resultados sugieren un aporte creciente de P, además de Corg y N total, no relacionado con cambios texturales, dado que el elemento normalizador permaneció prácticamente constante ($35.4\pm 2.7 \text{ mg g}^{-1}$, Fig.6.2) (Szefer 1990; Herut *et al.* 1993; Tam and Yao 1998).

Los perfiles de metales normalizados (Fig. 7.2) confirman que las concentraciones de Ag, Cd, Cu, Mn, Ni, Pb y Zn en la columna sedimentaria, no tienen los mismos perfiles descritos para los elementos de referencia, procedentes del intemperismo natural. Así que puede considerarse que solo los niveles de Co, Cr y V son de procedencia principalmente natural, mientras que la mayoría de otros elementos reflejan influencia de aportes adicionales a la matriz rocosa (Schropp *et al.*, 1990; Din, 1992; Summers *et al.*, 1996), probablemente antropogénica.

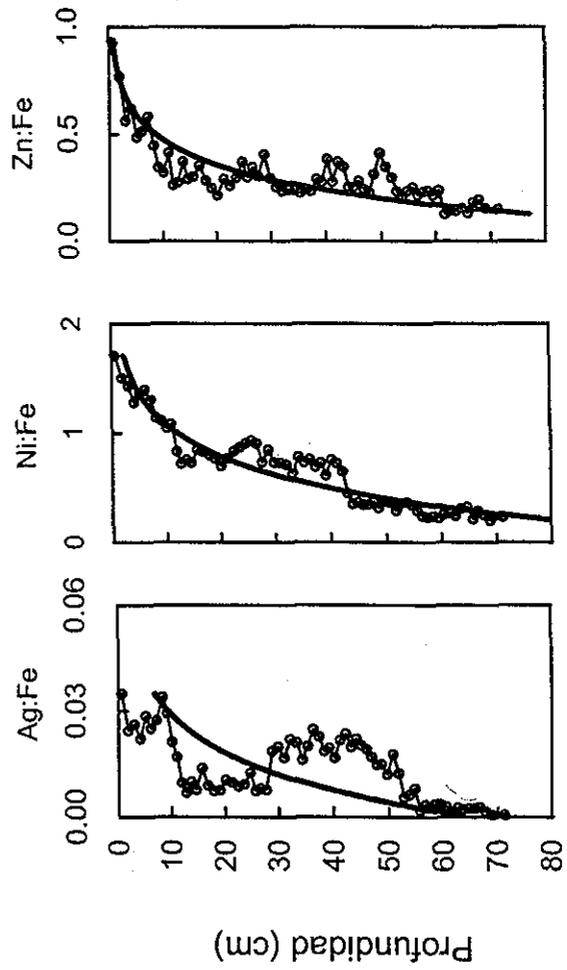
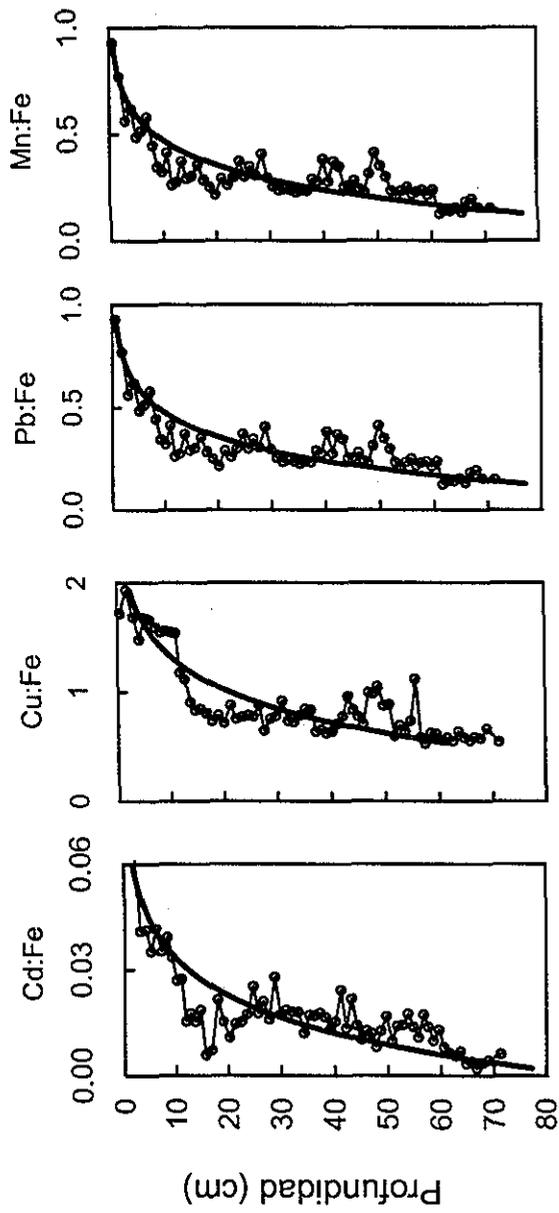


Fig. 7.2. Perfiles de metales normalizados con Fe en sedimentos de la laguna Chiricahueto.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Con el propósito de distinguir los aportes naturales de los antropogénicos, se estimó la relación en peso del Fe con algunos de estos metales. Por ejemplo, teóricamente en un kilogramo de sedimento de procedencia natural, derivado del intemperismo de las rocas (Martin y Meybeck, 1979), se tienen 36 g de Fe, 0.8 mg de Ag y 0.2 mg de Cd, es decir, hay una relación en masa (g) $1:2.2 \times 10^{-5}: 5.5 \times 10^{-6}$ Fe:Ag:Cd. La Figura 7.3 muestra los comportamientos con la profundidad de las relaciones Ag:Fe y Cd:Fe. Se observa que las capas más profundas (>60 cm) los sedimentos se encuentran con niveles de Ag muy bajos ($<0.2 \text{ mg kg}^{-1}$) con relaciones Ag:Fe $<1.0 \times 10^{-5}$, es decir, diluidas con respecto al contenido natural de Fe. Entre los 50 y 60 cm la relación fue cercana a 2.0×10^{-5} y después se incrementa drásticamente a valores Ag:Fe $>1.0 \times 10^{-4}$ hacia las capas recientemente depositadas. Un comportamiento similar se observó con Cd, con bajos niveles en las capas más profundas y relaciones Cd:Fe (5.9×10^{-6} a 9.1×10^{-6}) cercanas a la natural. Entre la capa 50-60 cm se incrementó la relación a valores entre 1×10^{-5} y 1.25×10^{-5} , con máximos en las capas superficiales donde hubo 24 g de Fe por 1 mg de Cd, cuando la relación natural es 180 g de Fe por 1 mg de Cd para sedimento derivado del intemperismo (Martin y Meybeck, 1979).

Las relaciones en el fondo de la columna sedimentaria pueden ser consideradas como naturales, sin embargo, por encima de los 50 cm, los cambios en la proporción metal:Fe indica un incremento en el aporte de metales, procedentes de una fuente distinta a la litogénica, probablemente antropogénica. Estos resultados coinciden con los obtenidos del análisis de los perfiles de los

nutrientes, donde también se pudieron diferenciar las capas de la columna sedimentaria con aportes naturales de las capas enriquecidas.

La evaluación de la magnitud global de este aporte se estimó mediante el cálculo de un factor antropogénico (FA), que establece la relación entre los niveles de los metales encontrados en las capas recientemente depositadas, posiblemente impactadas por actividades antropogénicas, y los niveles bajos y relativamente constantes de las capas más antiguas que pueden ser considerados como naturales en un contexto regional (Szefer *et al.* 1996). Los resultados (Tabla 7.1) indicaron un $FA < 1$ para V, $FA \cong 1$ para Al, Co, Cr, Fe y Li, $FA > 1$ para Cd, Cu, Mn, Ni, Pb y Zn, y $FA \gg 1$ para Ag. Similarmente, un factor de enriquecimiento (FE) empleando las relaciones de las concentraciones encontradas en el sedimento y las proporciones naturales entre un metal determinado y otro de referencia (en este caso Al) fue calculado para los sedimentos profundos y superficiales (Tabla 7.1). En los sedimentos profundos se encontraron $FE < 1$ para Ag y Ni, $FE \cong 1$ para Al, Li, Co, Cr, Mn, Pb y Zn, $FE > 1$ para Cu (1.6), Fe (1.9), V (1.7) y Cd (2.6). Mientras que en las capas superficiales los valores fueron $FE \cong 1$ para Al, Li, Co, Cr, y V, FE ligeramente mayor que 1 Fe (1.6), Ni (1.7), FE moderadamente mayor que 1 Cu (3.6), Mn (3.4), Pb (2.1) y Zn (2.2), y FE excesivamente mayor que 1 para Ag (9.6) y Cd (7.9).

Tabla 7.1a. Factores antropogénicos estimados para cada metal en los diferentes sitios estudiados.

Región	Al	Fe	Li	Ag	Cd	Co	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	V	Zn
Fondo (5 secciones más profundas)													
CHI	1.0	1.9	1.3	0.4	2.7	1.2	1.2	1.6	1.3	0.8	1.2	1.7	1.2
CAI	1.4	2.0	2.7	0.6	0.6	1.6	0.7	2.8	1.7	1.0	5.5	0.4	2.6
RC	1.0	0.6	0.5	0.7	0.7	0.3	0.2	0.3	0.6	0.9	1.7	0.1	0.3
ERC	1.0	0.3	0.6	0.7	0.8	0.5	0.2	0.3	0.4	0.8	0.9	0.1	0.3
EPC	1.0	0.5	0.5	1.9	0.9	1.7		1.2	1.0	0.8	1.4		0.9
EPI	1.0	0.7	0.6	1.8	0.7	0.4	0.2	0.5	0.4	0.5	2.5		0.1
BRI	1.0	0.9	0.6	2.9	1.0	1.5		0.7	0.3	0.4	0.9		0.3
Superficie (5 secciones más superficiales)													
CHI	1.0	1.6	1.1	9.6	7.9	1.3	1.2	3.6	3.4	1.7	2.2	0.9	2.1
CAI	1.0	1.7	1.2	4.9	4.7	1.7	0.5	2.0	6.2	1.0	2.9	0.7	1.1
RC	1.0	0.9	0.6	2.2	2.6	0.4		1.2	2.5	1.3	2.2		1.2
ERC	1.0	0.7	0.6	2.0	3.9	1.1	0.6	1.0	4.0	0.9	2.0	0.3	0.5
EPC	1.0	1.5	0.7	1.5	0.6	1.4		0.9	1.7	1.0	2.2		1.2
EPI	1.0	0.6	0.7	3.9	1.1	0.9	0.4	1.1	0.7	1.1	3.6		0.5
BRI	1.0	0.7	0.5	3.3	1.4	1.3		0.6	0.5	0.6	1.2		0.3

Tabla 7.1b. Factores de enriquecimiento estimados para cada metal en los diferentes sitios estudiados.

Región	Al	Fe	Li	Ag	Cd	Co	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	V	Zn
CHI	1.0	0.8	0.9	25.1	2.9	1.1	1.0	2.3	2.6	2.0	1.8	0.5	1.7
CAI	0.7	0.8	0.4	8.3	7.3	1.1	0.7	0.7	3.6	1.0	0.5	1.7	0.4
RC	0.8	1.3	0.9	2.6	3.0	1.2		3.5	3.8	1.3	1.1		2.9
ERC	0.9	2.2	0.9	2.8	4.2	1.9	2.0	2.9	10.3	1.1	2.1	1.7	1.7
EPC	0.8	2.6	1.3	0.7	0.6	0.7		0.6	1.5	1.1	1.3		1.1
EPI	1.2	1.1	1.4	2.7	1.8	3.0	2.1	2.7	2.0	2.7	1.8		5.8
BRI	1.2	0.9	0.9	1.3	1.6	1.0		0.9	2.0	1.7	1.6		1.0

El comportamiento de ambos factores confirma: (a) la procedencia predominantemente natural de los contenidos de todos los metales en las capas profundas; (b) que las concentraciones de Co, Cr, V y de los elementos de referencia corresponden a niveles naturales en toda la columna sedimentaria; (c) que hubo un incremento significativo en las concentraciones del Cd, Cu, Mn, Ni, Pb y Zn en los sedimentos de capas superficiales (Salomons and Forstner, 1984; Sinex and Wright, 1988; Grant and Middleton, 1990; Szefer *et al.*, 1996; Covelli y Fontolan, 1997; Soto-Jiménez y Páez-Osuna, 2001c). Estos mayores niveles en las capas superficiales corresponden al doble del contenido de Cu, Ni, Pb y Zn, al triple de la concentración de Cd y Mn, y casi 25 veces los niveles de Ag encontrados en los sedimentos del fondo. Con relación a los niveles de la corteza terrestre, las concentraciones de Ni, Pb y Zn en la superficie equivalen a dos veces el valor de referencia, 3 a 4 veces para Cu y Mn, y de 8 a 10 veces los de Ag y Cd.

7.2.2. Laguna Caimanero

Al efectuar la normalización de las concentraciones de P con Al y Fe (Fig. 7.4), se observó que alrededor de la capa 30-32 cm, las relaciones P total:Al y Pinorg:Al se incrementaron hacia las capas superiores ($r=0.86$, $P<0.05$), mientras que hacia las capas profundas existe una tendencia de las relaciones a reducirse ($r\leq-0.78$). Resultados similares se observaron con la relación P total:Fe y Pinorg:Fe, lo cual confirma que los sedimentos depositados por encima de la sección 30 cm tienen una mayor concentración del nutriente con relación al

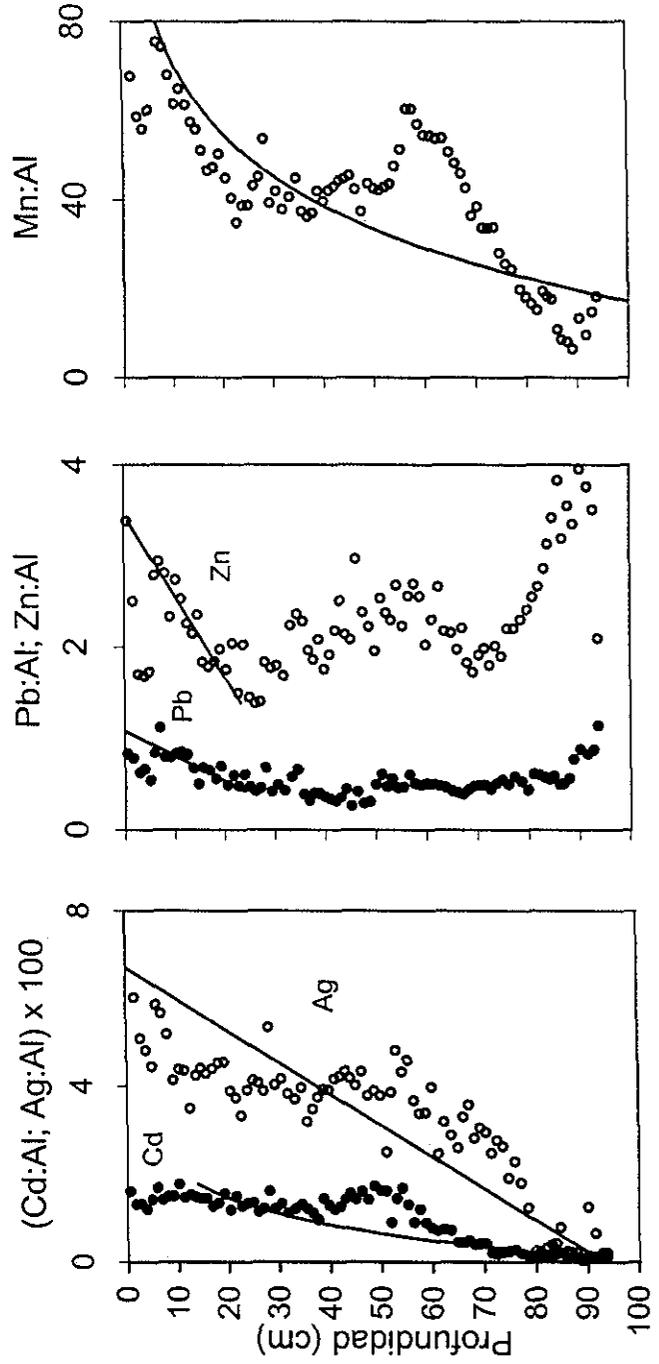
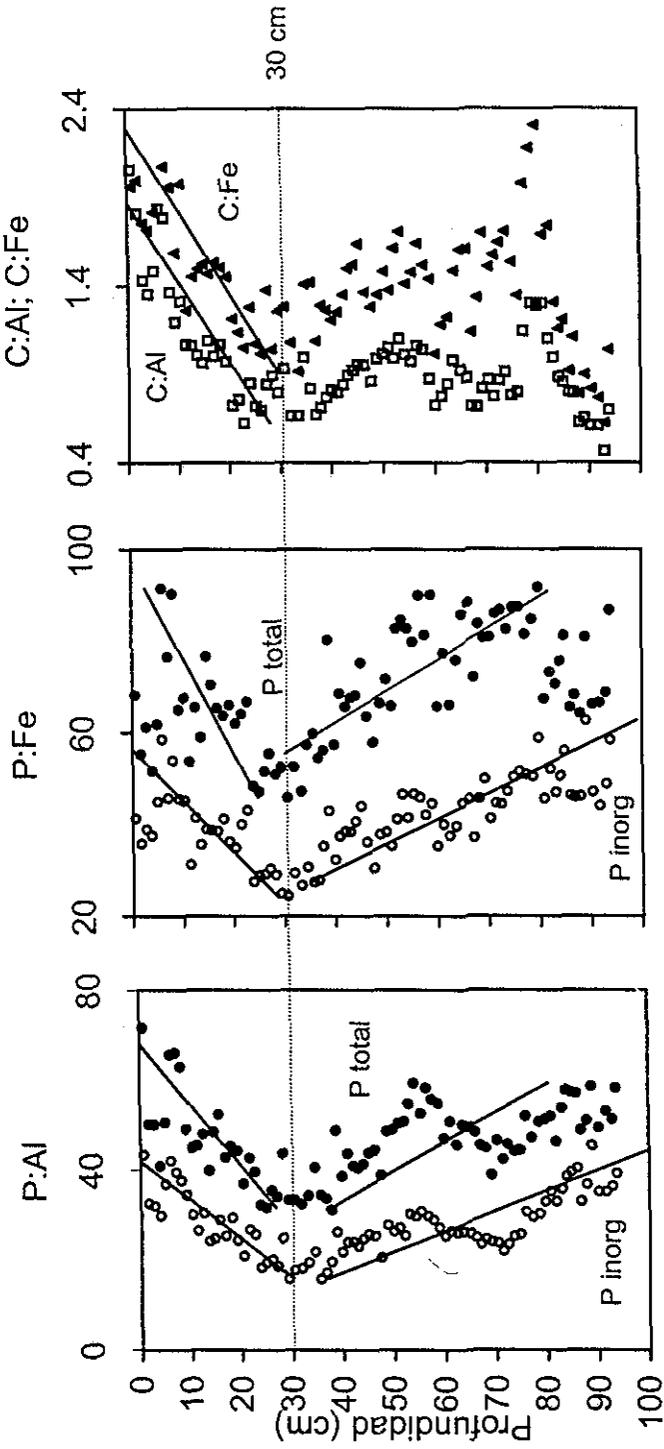


Fig.7.4. Perfiles verticales de nutrientes y metales normalizados con Al y/o Fe, en sedimentos de la laguna Caimanero.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

contenido de los elementos de referencia. Además, una normalización del Corg con Al y Fe fue realizada ya que el contenido del Corg es afectado por el tamaño de grano de los sedimentos que a su vez controla los niveles de ambos elementos de referencia (Schropp *et al.*, 1990). El perfil mostró más altas concentraciones de materia orgánica y P en las capas más recientes.

Metales como Ag, Cd y Mn, normalizados con Al, tuvieron una tendencia exponencial a incrementar sus concentraciones desde las capas más profundas hacia las superficiales ($Cd/Al = 2.85e^{-0.03z}$, $r^2=0.73$, y $Mn/Al = 76.7e^{-0.015z}$, $r^2 = 0.60$, y $Ag/Al = 9.2e^{-0.028z}$, $r^2 = 0.55$). En tanto que otros metales como Pb y Zn, tuvieron perfiles monótonos desde las capas profundas hasta la capa de los 30 cm y en las capas posteriores presentaron una tendencia a incrementarse linealmente ($Pb/Al = -0.124z + 8.5$, $r^2 = 0.48$ y $Zn/Al = -0.034z + 2.62$, $r^2 = 0.41$). Los resultados resaltan la importancia de los procedimientos de normalización, ya que el simple análisis de los perfiles de nutrientes y metales en la laguna Caimanero indicaron claramente una reducción en los niveles hacia las capas más recientemente depositadas.

Los factores antropogénico y de enriquecimiento (Tabla 7.1) mostraron que los niveles de Al, Cr, Fe, Li, Pb y Zn son significativamente más altos en los sedimentos del fondo que los superficiales. Sin embargo, la normalización refleja claramente la tendencia de algunos metales como Pb y Zn a enriquecerse a partir de la capa 30 cm a las capas superficiales, siguiendo el incremento del Corg y del P. Esto significa que hubo un incremento en la acumulación de materiales

derivados de actividades antropogénicas sobre las descargas a la laguna que en el pasado, lo cual ha sido observado en otros sitios similares (e.g. Lacerda *et al.*, 1993; Mackey *et al.*, 1992; Mackey y Hodgkinson, 1995; Tam yd Yao, 1998).

7.2.3. Río Culiacán

En los sedimentos de los sitios RC y ERC todos los nutrientes y metales, incluso Fe, presentaron comportamientos distintos a Al y Li. Esto permite considerar fuentes de aporte adicionales a la del Al y Li. Sin embargo, en este sitio al igual que en Chiricahueto, la normalización fue útil para obtener modelos matemáticos de comportamiento con coeficientes de determinación más elevados, es decir, con mejor ajuste entre los datos analizados y los modelados. En los sedimentos del sitio EPC se observaron cambios abruptos en la distribución de los elementos en los 15 cm superficiales de la columna sedimentaria, probablemente debidos a cambios texturales en el material depositado. Para compensar dichos cambios en tamaño de grano, las concentraciones de los constituyentes analizados se normalizaron utilizando a Al como elemento de referencia. Las Figura 7.5 a 7.7 muestra los niveles de nutrientes y metales normalizados.

Una tendencia a incrementarse exponencialmente desde las capas más profundas hacia las más superficiales fue observada en los perfiles normalizados, similar a lo observado con los datos sin normalizar. Las curvas descritas por los nutrientes normalizados tuvieron altos coeficientes de determinación (r^2) con valores de 0.72 para P, 0.82 para N y 0.87 para Corg.

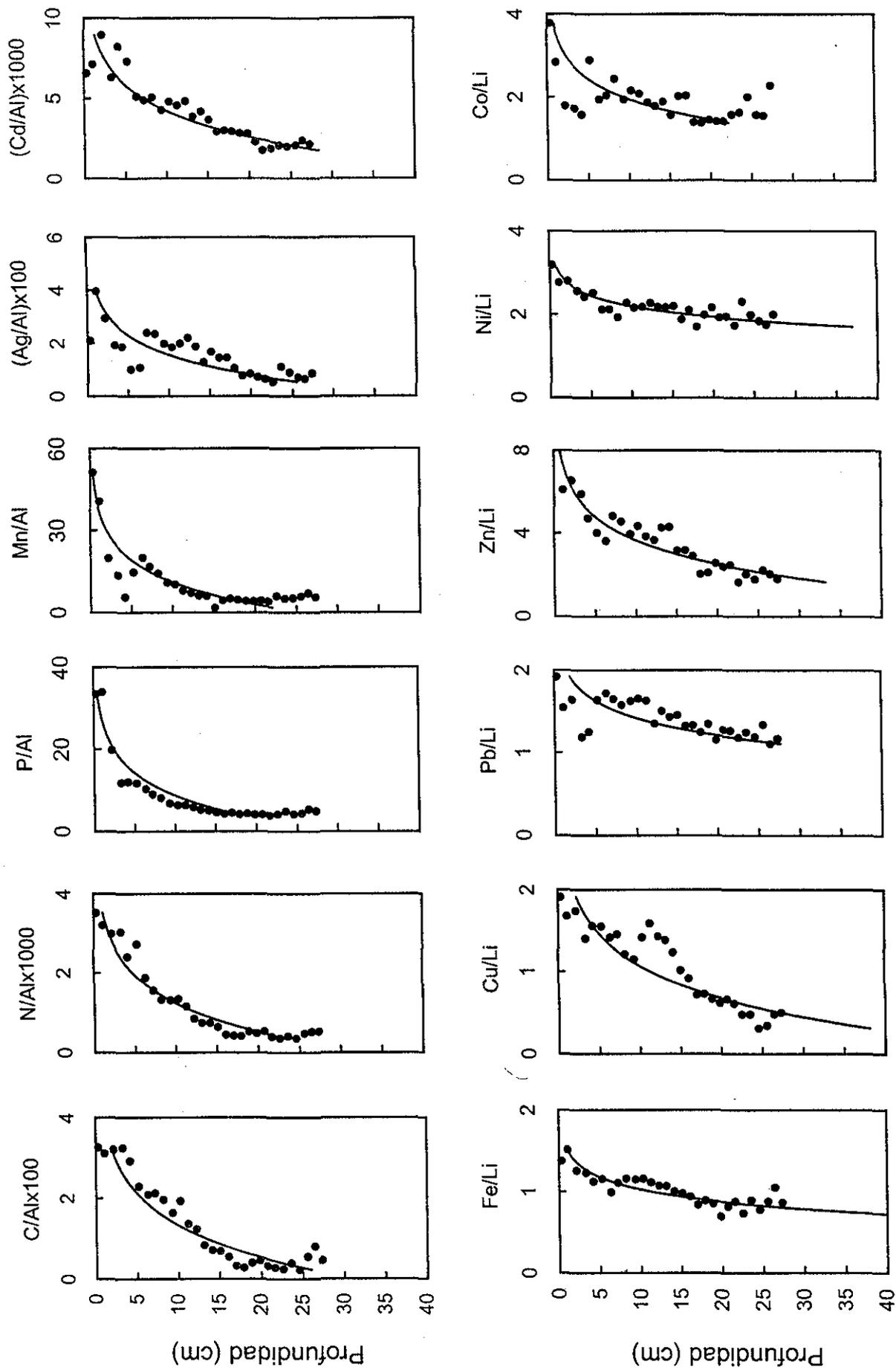


Fig. 7.5. Perfiles verticales de nutrientes y metales normalizados con Al o Li en sedimentos de la parte alta del Río Culiacán (sitio RC). (Se presentan los perfiles con mejor correlación).

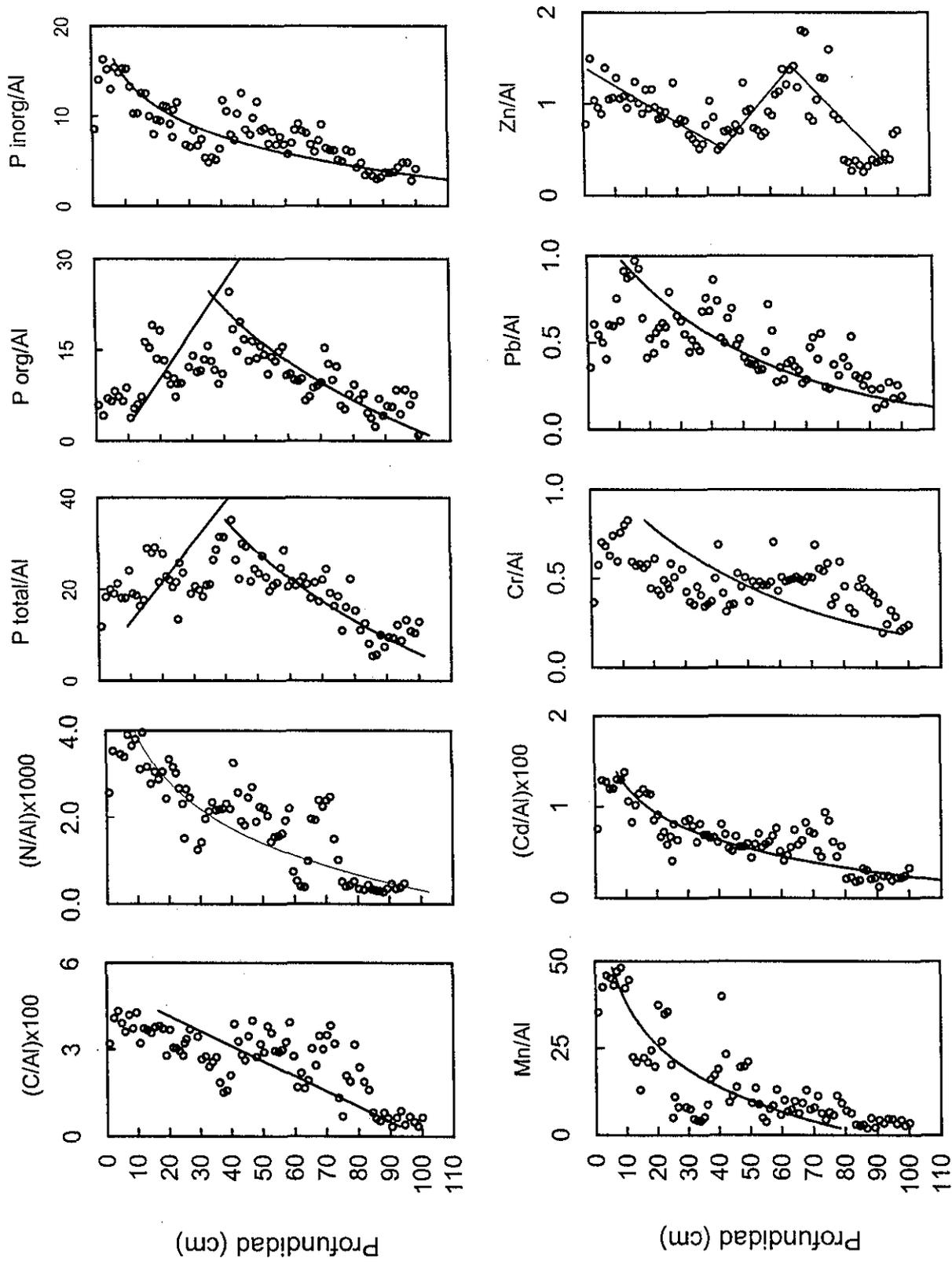


Fig. 7.6. Perfiles verticales de nutrientes y metales normalizados con Al o Li en sedimentos de la zona estuarina del Río Culiacán (sitio ERC).

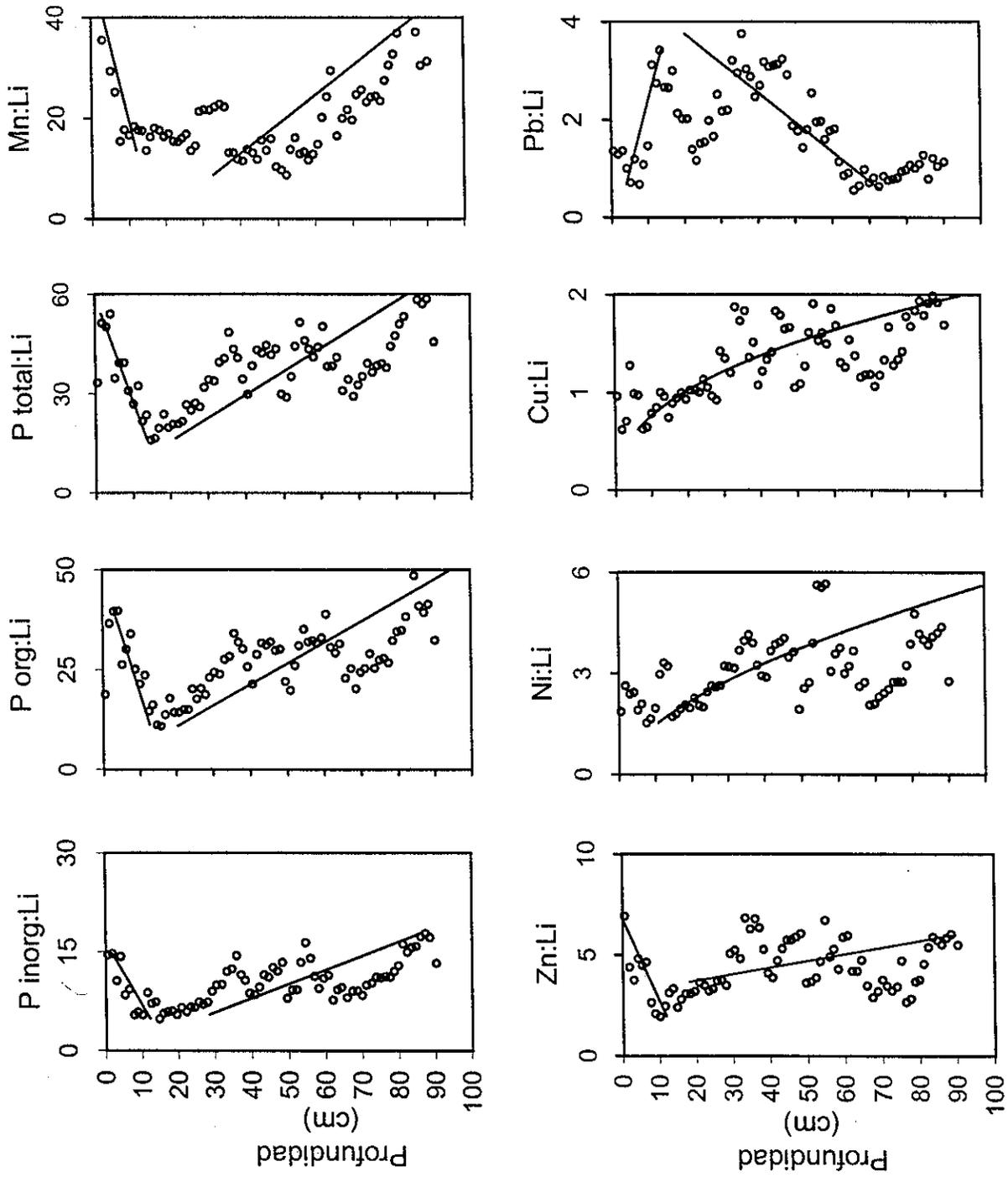


Fig. 7.7. Perfiles verticales de nutrientes y metales normalizados con Li en sedimentos de la desembocadura del Río Culiacán (sitio EPC).

La normalización del contenido de Corg y N total en el sitio ERC permitió una mejor definición de la tendencia a incrementarse hacia las capas recientes ($C/Al = -0.030z + 4.11$, $r^2=0.58$; $N/Al = -0.034z + 3.55$, $r^2=0.75$, respectivamente). Las relaciones P total y Porg (fracción mayoritaria) con el Al tienen dos tendencias diferentes en la columna sedimentaria: incrementos exponenciales ($r^2 \geq 0.74$, $P < 0.05$) desde las capas profundas hasta las capas 40-42 cm, y en capas posteriores hasta la más recientemente depositadas la tendencia fue a disminuir linealmente ($r^2 \geq 0.32$). Los incrementos de Corg y Norg y reducción de Porg sugieren que en los últimos años ha habido un mayor aporte de materia orgánica con menor contenido de P. Por su parte la normalización de P asociado a la fracción inorgánica definió un incremento exponencial hacia capas recientes ($P_{inorg}/Al = 13.8e^{-0.012z}$, $r^2 = 0.67$), es decir, una tendencia similar a la del Corg y N total.

En la Figura 7.7 se muestra la variación de la relación P total, Pinorg y Porg con Li para el sitio EPC. Hubo una disminución en las tres relaciones desde los sedimentos del fondo hacia las capas sub-superficiales: Porg:Li ($y = 1.9z - 0.14$, $r^2=0.51$), Pinorg:Li ($y = 4.7z + 3.0$, $r^2=0.46$) y P total:Li ($y = 1.4z - 2.0$, $r^2=0.52$). Esto indica que ocurrió una reducción en el contenido de P en relación con el aporte de Li, que representa a su vez el aporte de material fino. La disminución en el aporte de P, mayoritariamente orgánico, probablemente esta relacionada con la disminución de Porg observada en el estuario del río Culiacán (sitio ERC) y con

los relativamente bajos niveles en la parte alta del río (sitio RC). Sin embargo, al modificarse drásticamente las características texturales del material depositado en las capas sub-superficiales, la relación del nutriente con Li también fue alterada. La tendencia de la relación en peso del nutriente con el elemento de referencia a partir de la capa 12-14 cm, se incrementó notablemente y puede ser descrito por los siguientes modelos: $P_{org}/Li = -0.34z + 17$ ($r^2=0.48$), $P_{inorg}/Li = -1.04z + 17$ ($r^2=0.64$) y $P_{total}/Li = -0.32z + 19$ ($r^2=0.65$). En caso del N y del C_{org} también estos presentaron una tendencia similar al P, solo que menos definida.

En el sitio RC no se observaron diferencias significativas ($P<0.05$) entre los resultados de la normalización con Al o con Li, por lo que ambos son igualmente útiles como elementos de referencia. Los modelos matemáticos indican que todos los metales mostraron una tendencia a incrementarse exponencialmente desde las capas más profundas a las recientes, similar a lo observado en los sedimentos de la laguna Chiricahueto. Los modelos exponenciales descritos por la relación metal/Al fueron $Mn/Al = 20e^{-0.066z}$ ($r^2 = 0.71$), $Ag/Al = 2.7e^{-0.051z}$ ($r^2 = 0.65$) y $Cd/Al = 8.2e^{-0.056z}$ ($r^2 = 0.91$); mientras que las relaciones metal/Li fueron $Fe/Li = 1.31e^{0.019z}$ ($r^2 = 0.73$), $Cu/Li = 2.18e^{-0.06z}$ ($r^2 = 0.87$), $Pb/Li = 1.7e^{-0.013z}$ ($r^2 = 0.53$), $Zn/Li = 6.6e^{-0.049z}$ ($r^2 = 0.88$), $Ni/Li = 2.6e^{-0.014z}$ ($r^2 = 0.60$) y $Co/Li = 2.4e^{-0.016z}$ ($r^2 = 0.52$).

Los resultados de los factores antropogénicos en este sitio muestran que los niveles de Al y Li se han reducido con respecto a los niveles depositados anteriormente ($FA<1$). Los contenidos de Ni, Fe, Co y Pb en los sedimentos recientes se han incrementado muy poco en relación con los sedimentos

profundos (FA entre 1.1 y 1.3). Sin embargo, los contenidos de Mn, Cu, Cd, Ag y Zn se incrementaron notablemente con relación a los niveles encontrados en las capas más profundas (FA>3). Los factores de enriquecimiento en los sedimentos del fondo fueron menores a la unidad para la mayoría de los metales, excepto para Pb (FE=1.7). Esto indica que en los tiempos en que se depositaron las capas sedimentarias más profundas los niveles eran prácticamente naturales e incluso para algunos metales 'diluidos'. En las capas superficiales, los niveles de Fe y Co presentaron también FE<1, es decir, se han diluido respecto al valor natural. Para Ni, Zn y Cu se observa un ligero incremento con relación a los niveles de la corteza con FEs que oscilan entre 1.2 y 1.3. Por su parte el Mn, Cd, Ag y Pb presentaron FE>2 reflejando que los niveles se encuentran a más del doble de su concentración natural.

En el sitio ERC la normalización de los niveles de metales reveló que Cd, Cr, Mn y Pb tienen una tendencia a incrementarse con la profundidad hacia las capas recientes. Los modelos descritos fueron $Mn/Al = 33.7e^{-0.024z}$ ($r^2 = 0.63$), $Pb/Al = 0.77e^{-0.01z}$ ($r^2 = 0.54$), $Cd/Al = 1.27e^{-0.016z}$ ($r^2 = 0.68$) y $Cr/Al = 0.62e^{-0.006z}$ ($r^2 = 0.32$). El resto de los metales presentaron perfiles con tendencias distintas a diferentes profundidades, como las observadas en el perfil normalizado del Zn con comportamientos zigzagueantes.

Factores antropogénicos cercanos 1 para Al, Li y Ni indicaron que no hay diferencias entre las concentraciones recibidas en los sedimentos profundos y los superficiales. Las concentraciones de Co, Cr, Fe, Pb, V y Zn (FA \cong 2) en los

sedimentos más recientes se duplicaron respecto a los más profundos. Para Ag, Cu y Cd las concentraciones superficiales fueron 3 a 4 veces el valor de las profundas. El Mn fue el elemento que presentó el mayor factor antropogénico con 10.3, es decir, niveles superficiales mayores a los profundos en un orden de magnitud. Por otro lado, los resultados de los FEs empleando Al como elemento de referencia revelan que en las capas profundas los niveles de todos los metales se encuentran por debajo de las concentraciones de cada metal en la corteza (FE<1) (Salomons y Forstner, 1984; Sinex y Wright, 1988; Grant y Middleton, 1990). Incluso hay metales como Co, Cu, Cr, Fe, Mn, V y Zn cuyos niveles representaron solo del 10 al 50% del valor de referencia, es decir, se encuentran significativamente diluidos ($P < 0.05$). En los sedimentos superficiales los valores de FE para Cr, Fe, Li, Ni, V y Zn experimentaron ligeros incrementos pero siguen siendo menores a la unidad. FE=1 fueron observados para el Co y Cu. Sin embargo, metales como Ag, Pb (FE=2), Cd y Mn (FE=4) presentaron niveles dos a cuatro veces mayores que los establecidos como naturales para la corteza terrestre (Martin y Meybeck; 1979).

En el sitio EPC los perfiles descritos por los niveles de metales normalizados con Li presentaron diferentes comportamientos. La relación Cu/Li ($19x^{2.33}$, $r^2 = 0.50$) y Ni/Li ($5.3x^{1.701}$, $r^2 = 0.28$) mostró una tendencia a disminuir desde las capas más profundas hacia las más recientes. Las relaciones Mn y Zn con el Li disminuyeron desde las capas profundas hacia las capas sub-superficiales, sin embargo, por debajo de los 10 cm se invirtió la tendencia incrementándose hacia las capas superficiales. Las relaciones Ag/Li y Pb/Li

presentaron una tendencia a incrementarse desde las capas más profundas y a partir de la sección donde el tipo de sedimento depositado cambia drásticamente, su tendencia se invierte bruscamente al disminuir hacia las capas recientes. En este sitio los factores antropogénicos calculados son cercanos o menores a la unidad para la mayoría de los metales debido a la fuerte reducción en sus concentraciones observada en los sedimentos de las capas sub-superficiales a las superficiales. Solo Fe y Mn muestran $FA > 1$. También los factores de enriquecimiento relativo a la corteza terrestre fueron afectados, por ejemplo $FE_{superficie} < FE_{fondo}$ para Cd, Co y Cu. Solo Ag, Fe, Mn y Pb presentaron $FE > 1$ en la superficie. El resto de los metales presenta niveles cercanos a los de referencia.

7.2.4. Laguna Ensenada del Pabellón

En la Figura 7.8 y 7.9. se muestran los perfiles normalizados de los sedimentos del sitio EPI y BRI, respectivamente. Se observó, en la relación P:Al y P:Li en función de la profundidad en los sedimentos del sitio EPI, que el contenido del P disminuye linealmente desde el fondo a la superficie ($r=0.58$ para P:Al y $r=0.70$ para P:Li). Las ecuaciones mostradas fueron $P/Al = 0.06z + 5.4$ y $P/Li = 0.18x + 12$. Todo indica que el aporte de P total en esta sección de la laguna está disminuyendo. Este comportamiento fue influenciado por la reducción del Porg, que es la fracción dominante del P total en este sitio, el cual siguió una misma tendencia al del Corg. El modelo de regresión lineal descrito por este elemento normalizado fue $Porg/Li = 0.17x + 5$ ($r^2 = 0.46$).

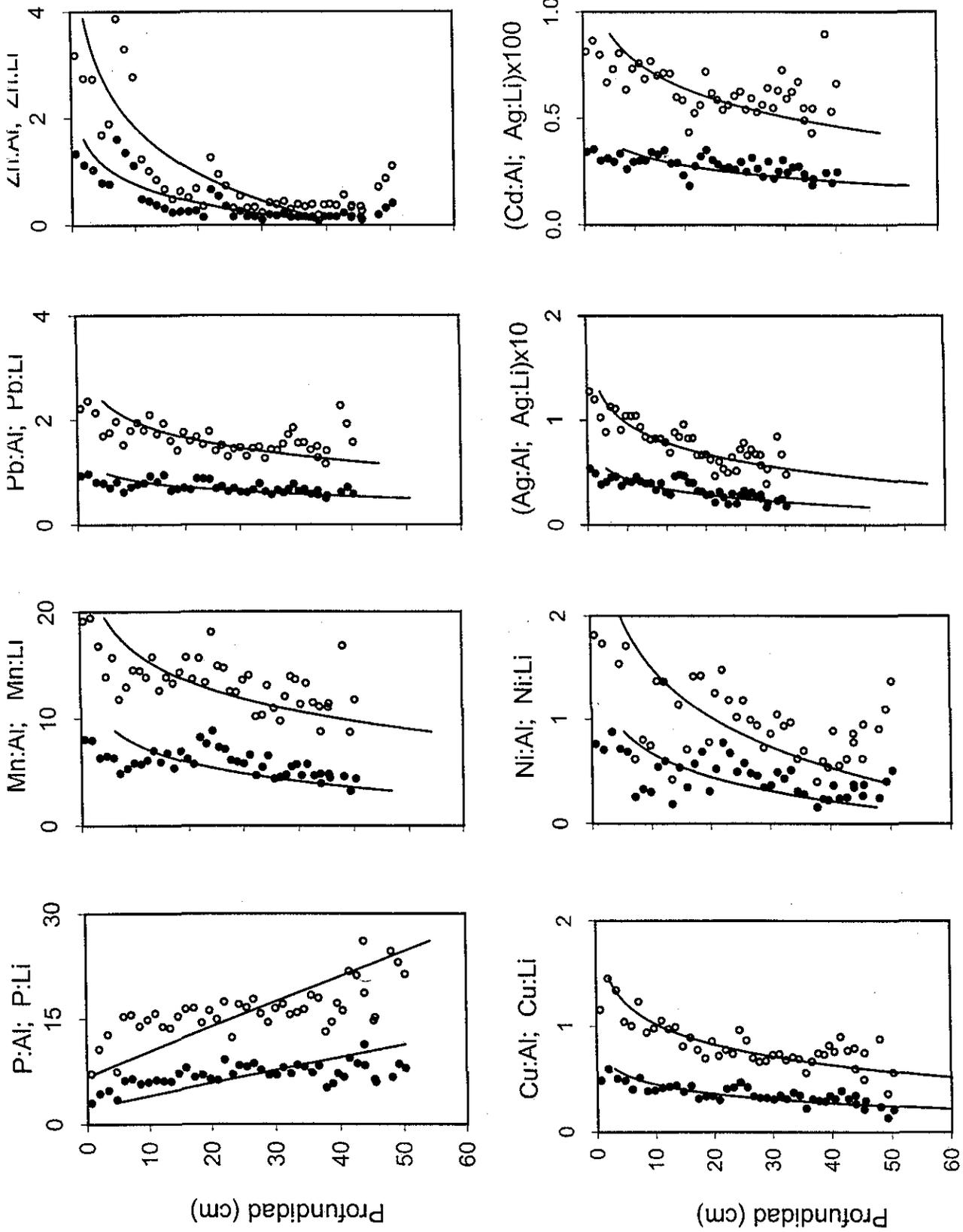


Fig. 7.8. Perfiles verticales de nutrientes y metales normalizados con Al (●) y con Li (○) en sedimentos de la laguna Ensenada del Pabellón frente a la Isla 'Las Iguanas' (sitio EPI).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

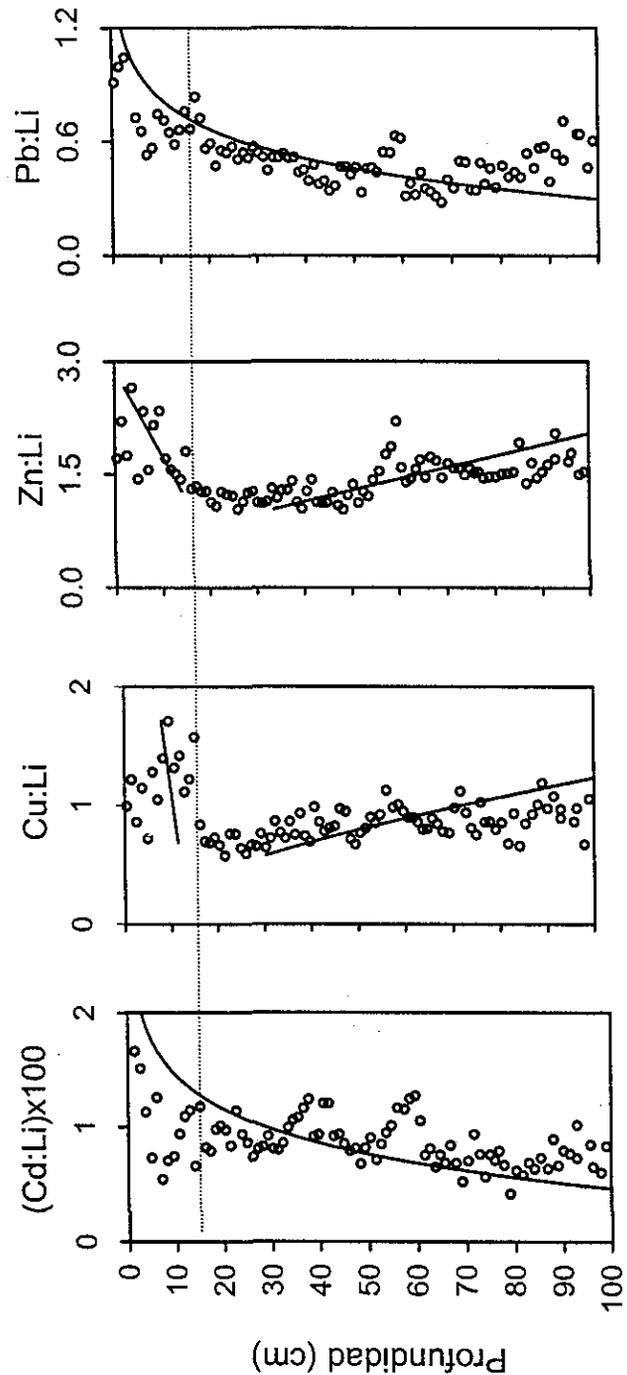
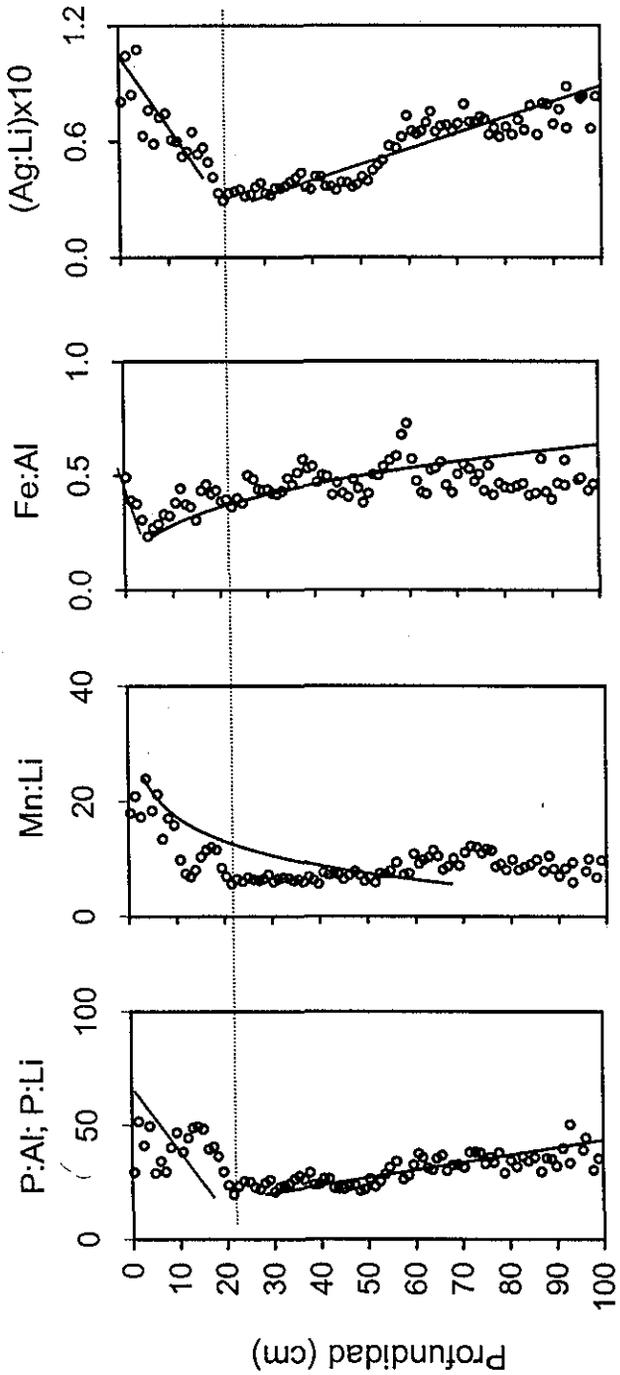


Fig. 7.9. Perfiles verticales de P y metales normalizados con Al y Li en sedimentos de la laguna Ensenada del Pabellón en el estero 'El Brinco' (sitio BR1).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

En general las tendencias de las relaciones $[\text{Metal}]/[\text{Al o Li}]$ se incrementaron exponencialmente en los sedimentos del sitio EPI, excepto Ni explicado con una regresión lineal. En este sitio se hizo un comparativo entre los resultados de la normalización con Al y con Li (Tabla 7.2). La mayoría de los metales presentaron pendientes significativamente iguales ($P < 0.05$) y factores pre-exponenciales significativamente diferentes ($P < 0.05$) al ser normalizados con Al y con Li. Por ejemplo, las pendientes del Cd/Al y Cd/Li fueron $0.006 \pm 3.6 \times 10^{-4}$ y $0.007 \pm 9.8 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ mientras que los factores pre-exponenciales fueron $0.0033 \pm 1.1 \times 10^{-4}$ y $0.0074 \pm 3.0 \times 10^{-4} \text{ mg g}^{-1}$. Las pendientes iguales sugieren que ambos elementos de referencia explican el comportamiento del metal de la misma manera, es decir, la velocidad de cambio de la concentración del metal puede ser estimada mediante Al o Li obteniéndose los mismos resultados.

La diferencia de los factores pre-exponencial refleja la proporción del metal con respecto Al y con respecto al Li, obviamente los factores son menores para Al que para Li debido a que se encuentra en mayor concentración el Al que el Li. Se comprobó que existe una relación constante entre ambos elementos de referencia mediante la siguiente fórmula $M:\text{Li}/M:\text{Al} = A_{M:\text{Li}} e^{-bz} / A_{M:\text{Al}} e^{-bz} = A_{M:\text{Li}} / A_{M:\text{Al}}$, donde M es el metal, A el factor exponencial obtenido de la relación con Al y con Li, b la pendiente de la curva y z la profundidad. Los resultados presentados en la Tabla 7.2 revelan un factor de relación prácticamente constante (2.201). Esto indica que la proporción en peso es aproximadamente 2.2 g de Al por 1 mg de Li. La relación natural de ambos metales es 1.65:1 (Martin y Meybeck, 1979). El incremento en la

relación puede ser atribuido principalmente al hecho que la técnica analítica subestima el contenido de Li en alrededor del 30% de acuerdo con estos resultados $[(2.2-1.65/1.65) \times 100 = 33\%]$. Sin embargo, dado que la variación del contenido de Li depende solo de las características granulométricas del sedimento y no de la técnica, y debido a la similitud de resultados obtenidos de la normalización con Al, los niveles subestimados de Li no modifican los resultados ni la discusión de esta investigación (Soto-Jiménez et al, 2001c).

Tabla 7.2. Comparativo de la normalización de las concentraciones de metales con Al y con Li en sedimentos de la laguna Ensenada del Pabellón (sitio EPI).

	Ag	Cd	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn
Metal/ Al	$0.52e^{-0.016z}$	$0.33e^{-0.007z}$	$0.51e^{-0.015z}$	$7.35e^{-0.009z}$	$0.007z + 0.63$	$0.86e^{-0.007z}$	$0.86e^{-0.041z}$
r ²	0.67	0.41	0.62	0.41	0.31	0.46	0.57
Metal/ Li	$1.12e^{-0.015z}$	$0.74e^{-0.006z}$	$1.14e^{-0.013z}$	$16.3e^{-0.008z}$	$0.015z + 1.42$	$y = 1.9e^{-0.006z}$	$1.89e^{-0.039z}$
r ²	0.64	0.26	0.57	0.39	0.29	0.26	0.51
A _{M:Li} / A _{M:Al}	2.17	2.24	2.24	2.21	2.14	2.21	2.20

En el sitio BRI, se observaron dos tipos de comportamiento en los metales:

(1) a incrementar las concentraciones exponencialmente desde las capas profundas hacia las superficiales, como Mn, Cd y Pb; (2) a decrecer lineal o exponencialmente desde las capas profundas hacia las capas sub-superficiales (por encima de 20 cm) y posteriormente a sufrir un incremento hacia las capas superficiales. En este segundo grupo se encuentra Ag, Cu y Zn, los cuales presentaron el mismo comportamiento que P total. El Fe normalizado con Al

presentó también una tendencia a decrecer pero de manera potencial y con el cambio de tendencia por encima de los 10 cm.

Los modelos exponenciales descritos por las relaciones fueron $Mn/Li = -2.2\ln(z) + 17$ ($r^2 = 0.36$, $P < 0.05$), $Cd/Li = -0.15\ln(z) + 1.4$ ($r^2 = 0.36$), $Pb/Li = -0.12\ln(z) + 1$ ($r^2 = 0.51$). Los modelos para las tendencias a decrecer fueron $Fe/Al = 0.3z^{0.114}$ ($r^2 = 0.23$), $(Ag/Li) \times 10 = 0.007z + 0.14$ ($r^2 = 0.85$), $Cu/Li = 0.18\ln(z) + 0.12$ ($r^2 = 0.33$) y $Zn/Li = 1.0e^{0.006z}$ ($r^2 = 0.55$). Finalmente en estos últimos metales se obtuvieron los modelos para los incrementos experimentados en las capas sub-superficiales, excepto para Cu que no se ajustó a ningún modelo dada su alta variabilidad. Los modelos fueron $Fe/Al = -0.09\ln(z) + 0.4$ ($r^2 = 0.89$, $P < 0.05$), $Ag/Li = 0.9e^{-0.036z}$ ($r^2 = 0.72$) y $Zn/Li = 2.2e^{-0.025z}$ ($r^2 = 0.42$).

Los sedimentos superficiales del sitio EPI los contenidos de Al, Fe y Li variaron ligeramente respecto a las secciones del fondo dado que se estimaron FA entre 1.1 y 1.4. Un factor de concentración cercano a 2 fue observado para Cd, Cr, Mn y Pb; para Ag, Co, Cu y Ni el $FA \cong 3$, y casi de 6 para Zn. Factores de enriquecimiento menores a la unidad fueron calculados para la mayoría de los metales en los sedimentos del fondo, solo Ag y Pb presentaron concentraciones enriquecidas en 1.8 y 2.5 veces el valor natural, respectivamente. En los sedimentos superficiales las concentraciones de la mayoría de los metales se mantuvieron por debajo o cercanas al valor de referencia ($EF \leq 1$). Esto indica que desde una referencia regional algunos metales han incrementado sus niveles en el

presente hasta en 6 veces con respecto a los niveles del pasado (e.g. Zn), pero con respecto al valor de referencia de la corteza siguen siendo niveles naturales, no obstante el fuerte incremento que se aprecia en los perfiles. Sólo Ag y Pb tienen concentraciones cercanas a 4 veces el valor de la corteza.

En el sitio BRI la mayoría de los metales presentó FA cercanos a 1 (Al, Ag, Cd, Co, Cu, Fe, Li, Ni y Zn), mientras que Mn, Cd, Ni y Pb casi duplicaron sus concentraciones iniciales. EFs significativamente menores a 1 fueron calculados para Mn, Li, Ni y Zn y cercano a 1 para Cu, Cd, Fe y Pb; solo Ag (EF=2.9) y en menor grado el Co (EF=1.5) muestran un enriquecimiento relativo al valor de la corteza en las capas profundas. Similares resultados se observaron en los EFs de las capas superficiales, siendo Ag (EF=3.3) el metal más enriquecido, y posteriormente Cd, Co y Pb con un ligero incremento con relación a la corteza (EF entre 1.2 y 1.4).

7.3. CAMBIOS HISTÓRICOS EN EL APORTE DE NUTRIENTES Y METALES

Cambios en la distribución de perfiles de los elementos estudiados junto con modificaciones de las relaciones atómicas pueden estar asociados con cambios históricos en el aporte de materia orgánica, nutrientes y metales, y/o reflejar algún tipo de alteración de los procesos de diagénesis temprana en los sedimentos (Macdonald *et al.*, 1991; Dunbabin y Bowmer, 1992; Lacerda *et al.*, 1993; Mackey *et al.*, 1992; Mackey y Hodgkinson, 1995; Tam y Yao, 1998). En el caso de los sedimentos de la laguna Chiricahueto se observó una clara inflexión de los perfiles verticales de los nutrientes y metales en la capa de los 52 cm, la

cual pudiera estar relacionada con los cambios del uso del suelo y del agua en la región al iniciarse la agricultura intensiva en 1948. Tales cambios quedaron registrados en la columna sedimentaria, como ha ocurrido en otros humedales (e.g. McCaffrey y Thomson, 1980, Cearreta *et al.*, 2000).

En los inicios de esta actividad, una agricultura artesanal fue practicada cultivando básicamente caña de azúcar y maíz en aproximadamente 11,000 ha desde principios del siglo XX. El uso natural de la tierra, y la presencia de bosques de matorral y humedales dominó durante cuatro décadas. Gradualmente, el área de tierra cultivada se incrementó hasta 30,000 ha a principios de la década de los 40's. Sin embargo, en 1948 al entrar en operación la presa 'La Sanalona' se puso en marcha también todo un sistema extensivo de canales de riego y una intensa deforestación de flora silvestre (bosques, matorrales y humedales) que incrementó drásticamente el área de cultivo a más de 90,000 ha (Ortega-Noriega, 1999) así como el potencial de los procesos erosivos sobre el suelo. Esta explotación del valle de Culiacán para la agricultura intensiva incrementó de manera paralela el uso de productos agroquímicos como fertilizantes y pesticidas, y consecuentemente altas cantidades de sustancias ricas en materia orgánica, nutrientes y metales comenzaron a llegar a los cuerpos de aguas que funcionan como receptores de tránsito o finales de las cuencas de captación (Smith *et al.*, 1997; Páez-Osuna *et al.*, 1998; Readman *et al.*, 1992; Carvalho *et al.*, 1996; De la Lanza Espino y Flores Verdugo, 1998).

Localizados en la ruta de descarga natural de una gran área del valle agrícola, las lagunas Chiricahueto y Caimanero han funcionado históricamente como trampas de sedimentos que absorben, almacenan y regeneran nutrientes y metales derivados de los campos agrícolas y de los desarrollos residenciales e industriales (Johnston, 1991; Hopkinson, 1992; Naiman y Descamps, 1997; Craft y Casey, 2000). Así que los cambios en el aporte de nutrientes y metales debido al incremento en el uso de agroquímicos quedan registrados en la columna sedimentaria de la laguna Chiricahueto. Consideramos que las capas por encima de 52 cm, fueron depositadas después de 1948. Es importante hacer mención que algunos núcleos colectados en esta laguna fueron analizados para compuestos organoclorados, encontrándose presencia en las capas sub-superficiales solo arriba de los 52 cm de profundidad (López-López, comunicación personal).

7.4. FECHADO RADIOMÉTRICO

Con el propósito de reconstruir la historia de la contaminación en los sedimentos de los sitios estudiados del complejo lagunar Altata-Ensenada del Pabellón, se realizaron estudios de fechado en núcleos representativos (Ruiz-Fernández *et al.*, 2001). El contenido de ^{210}Pb en exceso fue bajo y en algunos sitios (ejemplo Chiricahueto) mostrando perfiles monótonos con la profundidad. La explicación de estos bajos niveles de ^{210}Pb total es que son una consecuencia del bajo flujo de ^{210}Pb atmosférico en el área debido a la influencia de los vientos del oeste durante la mayor parte del año (Ruiz-Fernández *et al.*, 2001). Por otro lado las prácticas de preparación de las tierras de cultivo, remueven los terrenos agrícolas durante el barbechado hasta una profundidad de 25 cm, resultando en

un mezclado del material depositado anteriormente 'viejo' con el depositado recientemente 'nuevo'. El barbechado normalmente ocurre antes del tiempo de lluvias, así que material diluido en ^{210}Pb es arrastrado durante las lluvias y depositado en los cuerpos receptores, explicando de cierta forma los modelos irregulares observados. Solo en la parte superior del río Culiacán (sitio RC) fue posible establecer la cronología de la columna sedimentaria mediante este radioisótopo (Fig. 7.10). Los cálculos realizados indicaron que se tiene una tasa de sedimentación (ω) estimada en 0.4 cm de sedimento por año en esta parte del río (Ruiz-Fernández et al, 2002).

7.5. FECHADO CON INDICADORES GEOQUÍMICOS

Los sedimentos de la laguna Chiricahueto se han estado acomodando en capas, sin un mezclado significativo posterior confirmado por la ausencia de signos de bioturbación en los núcleos (McCaffrey y Thomson, 1980, Cearreta *et al.*, 2000). En este sitio en particular parece razonable que un valor tentativo de la tasa de sedimentación pueda ser calculado basado en marcas registradas en la columna sedimentaria. Se asumió que el cambio en el aporte por actividades antropogénicas registrado a los 52 cm ocurrió en 1948 y que la depositación de las capas de sedimento por encima de esta sección hacia la superficie ha ocurrido bajo un estado estable, el paquete de sedimentos considerado tenía una edad de 51 años en 1999 cuando los núcleos fueron recolectados. Por simple división considerando un aporte constante en las últimas cinco décadas, es posible estimar una tasa de sedimentación ($\omega=52 \text{ cm}/51 \text{ años}$) de 1.02 cm año^{-1} . Este valor

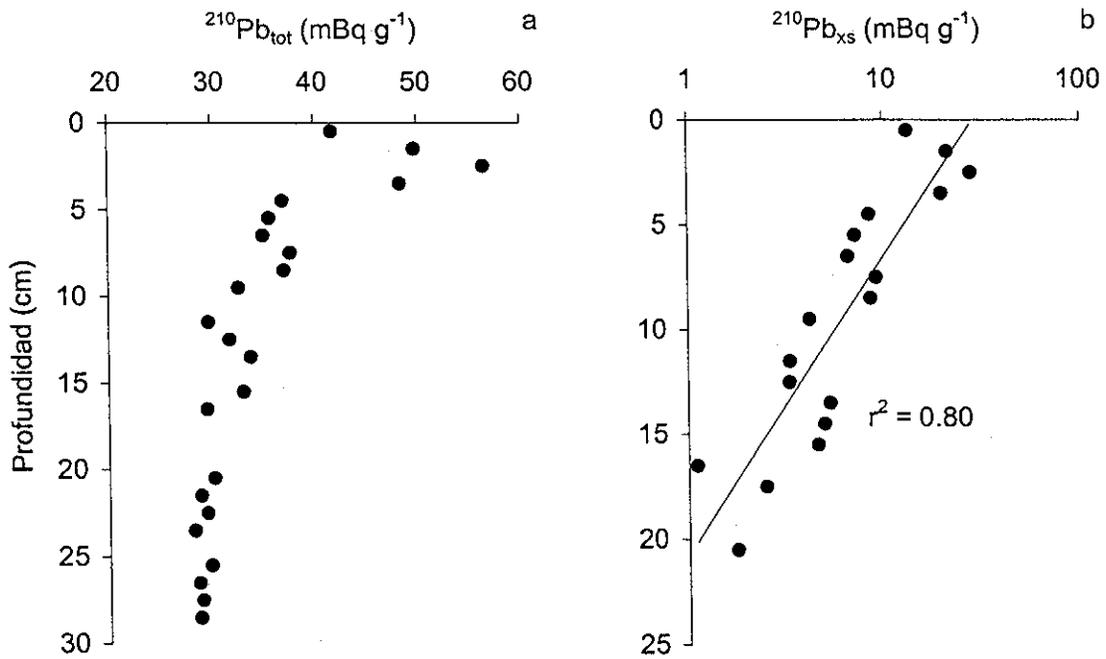


Fig.7.10. Perfil estratigrafico de ^{210}Pb total (a) y en exceso (b) para la columna sedimentaria del río Culiacán (sitio RC). Ruiz-Fernández et al., 2001c.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

calculado esta dentro del rango de los espesores de las capas claras laminadas observadas en la radiografía, que varían de 0.7 a 1.2 cm año⁻¹, cuya formación esta relacionada con el aporte de material pluvial a la laguna que toma lugar durante un período bien definido cada año. Un procedimiento similar para estimar la tasa de sedimentación en un humedal salado fue realizado recientemente por Caçador *et al.* (1996). La tasa calculada fue similar a las estimadas en lagunas costeras del Pacífico Mexicano (e.g. Páez-Osuna *et al.*, 1981; Ruiz-Fernández *et al.*, 2002)

Por otro lado, la inflexión registrada en los perfiles sedimentarios del sitio EPC por cambio en el material depositado ocasionado por un evento meteorológico en una fecha bien conocida, el huracán Lidia en 1993, permitió también realizar una estimación de la edad de la capa que va de 0 a 14 cm. Dado que el muestreo se realizó en 1999, es decir, 6 años después al evento, se han depositado 14 centímetros de sedimentos con una tasa de sedimentación promedio de 2.3 cm año⁻¹. Finalmente, en el estuario del río Culiacán (sitio ERC) donde se observó también un fuerte cambio textural en el material depositado en la capa 77 cm atribuido a la puesta en marcha de la presa "Sanaiona" en 1948, es posible estimar en promedio una tasa de sedimentación en 1.51 cm año⁻¹.

7.6. PROCESOS DE DEPÓSITO

7.6.1. Tasas de acumulación de sedimentos

Utilizando las tasas de sedimentación (TS) obtenidas en la parte alta del río Culiacán mediante el fechado radiométrico con ^{210}Pb , en el mismo río Culiacán en la zona estuarina en el sitio ERC y en la laguna Chiricahueto, se calcularon las tasas de acumulación de sedimento (TAS) para cada profundidad con la siguiente ecuación (Lyle y Dymond, 1976):

$$\text{TAS (kg m}^{-2} \text{ año}^{-1}) = [\text{TS(cm}^{-1} \text{ año}^{-1})][\text{densidad seca(kg m}^{-3})]$$

Los resultados de las capas recientes (últimos 5 años) fueron promediados y presentados en la tabla 7.3. Las tasas recientes de acumulación de sedimentos para la parte alta del río Culiacán oscilaron entre 0.15 y 0.16 g cm⁻² año⁻¹, es decir, se han acumulado de 1 a 1.6 kg de sedimento por m² cada año, durante los últimos 5 años. En la región estuarina del río Culiacán los sedimentos se acumularon a una velocidad de 3.2 a 5.7 kg m⁻² año⁻¹. Mientras que en las áreas de inundación de la laguna Chiricahueto las tasas calculadas variaron de 2.5 a 4.7 kg m² año⁻¹.

De acuerdo con estos resultados, dos sitios estudiados sobre el cauce del río Culiacán muestran tasas de acumulación de elementos significativamente ($P < 0.05$) diferentes entre sí. Las diferencias se derivan de distintas condiciones de sedimentación en estos sitios. El sitio ERC se encuentra en una zona

Tabla 7.3. Tasas recientes de acumulación de sedimentos y de elementos en los sitios CHI, RC y ERC del sistema laguna Altata-Ensenada del Pabellón.

SITIO	CHI	RC	ERC
Tasas de Acumulación de Sedimentos			
TAS ($\text{kg m}^{-2} \text{ año}^{-1}$)			
Sedimentos	3.79±0.82	1.30±0.25	4.35±0.98
Tasas de Acumulación de Elementos			
TAE ($\text{g m}^{-2} \text{ año}^{-1}$)* ($\text{mg m}^{-2} \text{ año}^{-1}$)			
C orgánico*	119±12	37±6	130±26
P total*	5.2±1.4	3.4±1.2	9.3±2.2
P orgánico*	1.3±0.3	0.2±0.1	4.5±1.1
P inorgánico*	3.9±1.4	3.2±1.1	4.8±1.1
N total*	12.9±1.0	3.8±0.7	14±3.3
Al*	134±36	113±19	339±51
Fe*	111±25	53±12	132±37
Mn*	4.8±1.3	4.4±1.9	21±1
Ag	15±1.5	3.5±1.3	7.3±2.6
Cd	3.1±0.6	0.8±0.1	4.4±1.1
Co	34±8	11±4	98±25
Cr	172±55	—	275±49
Cu	225±45	68±12	181±49
Li	88±18	38±6	132±34
Ni	156±23	112±22	217±47
Pb	67±7	65±14	256±66
V	171±38	—	141±22
Zn	500±94	265±61	405±119

de meandros del río, lo cual indica condiciones hidrodinámicas de calma caracterizada por la abundancia de vegetación riparia (pastos, arbustos y árboles) en las laderas. Esto disminuye las velocidades de flujo del agua y promueve la sedimentación, de tal manera que más del 90% de los sedimentos acumulados en esta región son $<63 \mu\text{m}$ (limo + arcilla). Los niveles encontrados en este sitio son comparables o menores a las tasas ($>5 \text{ kg m}^{-2} \text{ y}^{-1}$) encontradas en zonas riparias que reciben aportes agrícolas (e.g. Lowrance *et al.*, 1986; Johnston, 1993). En tanto que el sitio RC está sobre un cauce recto con manchones de bosque mesófilo en sus laderas con poca vegetación riparia. Esta condición de mayor energía permite que el agua superficial fluya a mayores velocidades, especialmente durante la época de lluvias. Lo anterior explica que haya menores depósitos de sedimentos en esta región que en el sitio ERC, y que el sedimento sea principalmente arenoso.

La tasa de sedimentación de sedimentos predominantemente finos de las áreas de inundación en la laguna Chiricahueto probablemente es causada (1) por la intensa movilización de los suelos desesterilizados debido uso de la tierra y su significativa perturbación durante los pasados 50 años desde que la agricultura intensiva empezó en la región, lo cual afecta también a todos los sitios estudiados; (2) por los efectos combinados de la vegetación, dominada por cuatro especies de plantas vasculares *Thypha latifolia*, *Salicornia pacifica*, *Batis maritima* y *Rhizophora mangle*, que atrapan sedimentos y a la simple sedimentación por las bajas velocidades de flujo del agua dentro de la zona de inundación. Estas altas

tasas de sedimentación son comparables a la encontrada en la zona riparia del río Culiacán y comparables también con los valores encontrados en otros humedales salados de áreas templadas afectados por la descarga de efluentes agrícolas, en los que se han evaluado tasas de acumulación de sedimento entre 1-5 kg m⁻² año⁻¹ de sedimento (Lefreuvre y Dame, 1994).

La Figura 7.11 esquematiza como los sedimentos son arrastrados y transportados hacia la laguna Chiricahueto que actúa como cuerpo receptor. Estos sedimentos acarrear consigo contaminantes que se derivan principalmente de la lixiviación de los suelos agrícolas y que son transportados por escorrentía y precolación (Cooper *et al.*, 1987; Adam, 1990; Chescheir *et al.*, 1991; Reilly 1991; Gilliam, 1994; Craft y Casey, 2000).

7.6.2. Tasas de acumulación de elementos

Las tasas de acumulación de elementos fueron calculadas (Tabla 7.3) de acuerdo a la siguiente expresión (Lyle y Dymond, 1976):

$$\text{TAE (g cm}^{-2} \text{ año}^{-1}) = [\text{TAS(g cm}^{-2} \text{ año}^{-1})][\text{concentración del elemento (g kg}^{-1})]$$

Los sedimentos finos depositados en zonas de la laguna Chiricahueto y zona estuarina del río Culiacán aportan Corg, en tasas estimadas en 118.5±12.2 y 130.3±25.9 g m⁻² año⁻¹. Por otro lado, el Corg de los sedimentos arenosos del sitio RC presentó una tasa de acumulación equivalente a la tercera parte de la observada en los otros sitios (36.6±5.6 g m⁻² año⁻¹ de Corg). Los resultados

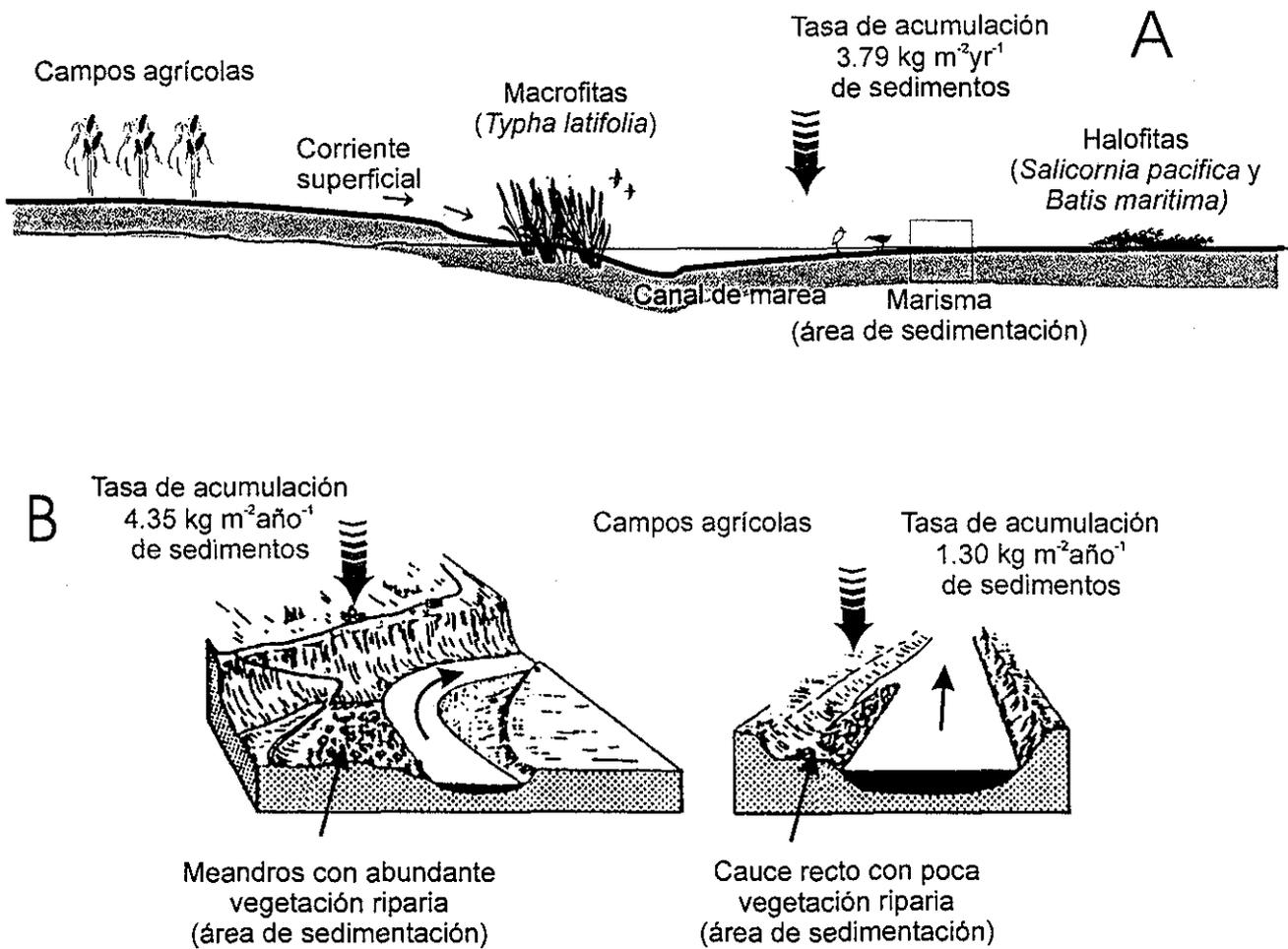


Fig. 7.11. Esquema de la depositación de sedimentos en la laguna interior (a) y del río Culiacán de los sitios denominados ERC y RC (b).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

muestran que las tasas de acumulación de N, fueron estadísticamente iguales ($P < 0.05$) en CHI y ERC (12.9 ± 1.0 y 13.8 ± 3.3 g m⁻² año⁻¹, respectivamente), y menor en RC (3.79 ± 0.73 g m⁻² año⁻¹). En el caso de P, las mayores tasas de acumulación se presentaron en ERC con valores totales de 9.3 ± 2.2 g m⁻² año⁻¹, distribuido equitativamente en la fracción orgánica (4.5 ± 1.1) e inorgánica (4.8 ± 1.1). Tasas de 5.2 ± 1.4 g m⁻² año⁻¹ de P (75% asociado a la fracción inorgánica) fue calculada en los sedimentos de Chiricahueto, en tanto que el río Culiacán la tasa fue de 3.4 ± 1.2 g m⁻² año⁻¹ de P (90% inorgánico). Los resultados de las tasas de N son comparables con los calculados en áreas con agricultura altamente desarrollada (e.g. 3.6 a 26 kg ha⁻¹ año⁻¹ de N) pero altos con relación al P estimados en 0.42 y 1.14 kg ha⁻¹ año⁻¹ para los campos agrícolas de Canadá y Hungría, respectivamente. Sin embargo, la mayoría de los humedales presentan tasas de acumulación de 1 a 4 g m⁻² año⁻¹ de P (Mitsch, 1994). Comparativamente con los sedimentos antropogénicamente afectados en la Florida (1.89 mg m⁻² año⁻¹), las tasas de retención de P calculadas en este estudio son significativamente más altas. Otros estudios de campo y simulados bajo diferentes condiciones hidrológicas en un humedal costero indican tasas de retención de hasta 16 g m⁻² año⁻¹ de P (Mitsch y Reeder, 1991), mayores a las estimadas en este trabajo.

Asimismo, junto con los nutrientes los sedimentos finos transportan importantes cantidades de metales, tanto de procedencia natural como antropogénica. Las tasas calculadas indicaron que el río Culiacán y la laguna Chiricahueto reciben anualmente cantidades comparables de Al (134 ± 36 y 113 ± 19

g m⁻², respectivamente) mientras que el sitio ERC presentó una tasa de 339±51 m⁻² año⁻¹ g de Al. Las tasas de acumulación de Fe fueron comparables en los sitios CHI (111±25 g m⁻² año⁻¹) y ERC (132±37 g m⁻² año⁻¹) y significativamente mayores que en RC (53±12 g m⁻² año⁻¹). No se encontraron diferencias significativas (P<0.05) en los depósitos de Mn (4.8±1.3 y 4.4±1.9 g m⁻² año⁻¹) y Pb (67±7 y 65±13 mg m⁻² año⁻¹, respectivamente) en CHI y RC. Sin embargo, estas tasas fueron significativamente menores a las calculadas en el sitio ERC (21±5 g m⁻² año⁻¹ de Mn y 256±66 mg m⁻² año⁻¹ de Pb). Una alta tasa de acumulación de Ag fue estimada para la laguna Chiricahueto (14±1.5 mg m⁻² año⁻¹), significando dos a tres veces los valores calculados para los sitios ERC y RC (7.3±2.6 y 3.5±1.3 mg m⁻² año⁻¹, respectivamente). Tasas comparables de Cd se obtuvieron en los sitios CHI y ERC, las cuales resultaron significativamente mayores a la del sitio RC (3.1±0.6, 4.4±1.1 y 0.8±0.1, mg m⁻² año⁻¹, respectivamente). Las tasas de depositación de Co, Cu, Li y Ni del sitio RC (11±4.4, 68±12, 38±6.2 y 112±22 mg m⁻² año⁻¹, respectivamente) también resultaron más bajas a las encontradas en los sitios CHI (34±8, 225±44, 88±18 y 156±23 mg m⁻² año⁻¹, respectivamente) y ERC (98±25, 181±49, 132±34 y 217±47 mg m⁻² año⁻¹, respectivamente). Finalmente, tasas más elevadas de V (171±38 mg m⁻² año⁻¹) y Zn (500±10 mg m⁻² año⁻¹) fueron calculadas en los sedimentos de la laguna Chiricahueto que en el resto de los sitios, mientras que las tasas más elevadas de Cr se presentaron en el sitio ERC (275±49 mg m⁻² año⁻¹).

En relación a la acumulación de metales, se observa que la laguna Chiricahueto y el estuario del río Culiacán muestran tasas elevadas de acumulación similares de Ag a las reportadas para sedimentos del río Besos en España ($8 \text{ mg m}^{-2} \text{ año}^{-1}$) y de la Bahía de San Francisco (2.8 a $12 \text{ mg m}^{-2} \text{ año}^{-1}$) con alto grado de urbanización y de industrialización (Palanques et al., 1998; Hornberger et al., 1999;). Por otro lado, los aportes que se reciben de Cd en CHI y ERC fueron mayores a los reportados para el río Besos ($2 \text{ mg m}^{-2} \text{ año}^{-1}$), solo el sitio RC presentó tasas bajas de $0.8 \text{ mg de Cd m}^{-2} \text{ año}^{-1}$. El Cu acumulado anualmente en cualquiera de los sitios estudiados es significativamente mayor al acumulado en un estuario urbanizado de Florida, EUA (22 mg m^{-2}) y al rango reportado para Long Island (1.1 mg m^{-2} a 27.6 mg m^{-2}) (Cochran et al., 1998). Sin embargo, las tasas encontradas en los sitios ERC y CHI fueron equivalentes o moderadamente mayores con las del río Besos ($180 \text{ mg m}^{-2} \text{ año}^{-1}$) y de la región menos afectada antropogénicamente de la Bahía de San Francisco, EUA ($166 \text{ mg m}^{-2} \text{ año}^{-1}$) (Palanques et al., 1998; Hornberger et al., 1999; Cearreta et al., 2000), pero significativamente más bajas que la reportada en la región de mayor impacto antropogénico de San Francisco, la Bahía de San Pablo, donde se reportan tasas de acumulación de hasta $925 \text{ mg de Cu m}^{-2} \text{ año}^{-1}$. Las velocidades de acumulación de Pb en los sedimentos de CHI y RC son comparativamente más bajas que los reportados para el río Besos ($100 \text{ mg m}^{-2} \text{ año}^{-1}$) pero ligeramente más altas con las de Long Island (6 a $44.6 \text{ mg m}^{-2} \text{ año}^{-1}$) y Florida ($44.02 \text{ mg m}^{-2} \text{ año}^{-1}$). En tanto que el Pb acumulado en los sedimentos estuarinos del río Culiacán fueron comparables con las tasas inferiores reportadas en San Francisco, pero significativamente más bajas con las máximas estimadas (178 a

752 mg m⁻² año⁻¹). Altos niveles de acumulación se presentaron de Zn cuando se contrastan con los reportados para la Florida (42.4 mg m⁻² año⁻¹), sin embargo, están por debajo del rango reportado para la Bahía de San Francisco (611 a 1680 mg m⁻² año⁻¹). Finalmente las tasas de acumulación calculadas para Al, Fe, Cr y Ni son significativamente más altas a las tasas recientes estimadas en La Florida (30 g de Al, 20 g de Fe, 61.3 mg de Cr y 20.4 mg de Ni m⁻² año⁻¹).

7.6.3. Principales fuentes de aporte de elementos

7.6.3.1. Nutrientes

De acuerdo con el Instituto Nacional de Investigaciones Forestales, Agrícolas y Pecuarias (INIFAP, 1997), en el valle agrícola de Culiacán se aplican grandes cantidades de compuestos de N y P (nutrientes esenciales) en cultivos de tomate, caña de azúcar, maíz, soya, chile y otros, en la región. Las tasas de aplicación de N en estos campos agrícolas varía de 20 a 180 kg ha⁻¹, o incluso hasta 450 kg ha⁻¹ para el cultivo de tomate, principalmente usado como NH₃, (NH₂)₂CO, NH₄NO₃ y (NH₄)₂SO₄. Las tasas de aplicación de P oscilan entre 30 y 150 kg ha⁻¹, usado como superfosfato simple o triple (19.5% y 46% de P₂O₅, respectivamente). Se estima que al menos un 10% de N y menos del 5% de P aplicado inicialmente se pierde por lixiviación y se transporta junto con los suelos erosionados (Neely and Baker, 1989). De acuerdo a los resultados, se estima que en los terrenos del valle agrícola de Culiacán la pérdida de estos nutrientes varía de 2 a 18 kg ha⁻¹ año⁻¹ de N y de 1.5 a 7.5 kg ha⁻¹ año⁻¹ de P

Esto significa que grandes cantidades de fertilizantes introducidas en los suelos se pierden a través del drenaje agrícola, escorrentías superficiales de la precipitación pluvial y aguas subterráneas llegando a cuerpos de aguas receptores como las lagunas interiores, río Culiacán y la laguna Altata-Ensenada del Pabellón. Una simple estimación cantidad/área (23 km^2) fue realizada para calcular la cantidad total de suelos y nutrientes recibidos anualmente por los sedimentos de la laguna Chiricahueto. De acuerdo con este cálculo, 0.6×10^5 a 1.1×10^5 toneladas de sedimento son depositados trayendo consigo un promedio de 2725 ton de Corg, 296 ton de N y 120 ton de P derivados principalmente de los suelos agrícolas.

Además de la agricultura, existen otras fuentes puntuales de contaminación en algunos sitios bien localizados. Tal es el caso de la laguna Chiricahueto que durante más de 40 años (1952-1997) recibió los desechos líquidos del ingenio azucarero 'Rosales', incluyéndose en estos efluentes grandes cantidades de nutrientes y materia orgánica y por tanto sus aguas tenían una alta demanda química de oxígeno. De acuerdo con Zamano-Pérez *et al.* (1991) la agroindustria azucarera es una de los cinco más importantes contaminantes de las cuencas acuíferas en el país; debido a los efectos potenciales sobre la eutroficación del agua lo cual puede afectar a muchas especies acuáticas. Adicionalmente, las descargas domésticas de las pequeñas comunidades aledañas que suman cerca de 100,000 habitantes y aproximadamente el 10% de los efluentes de la ciudad de Culiacán vertidos por el dren Chiricahueto, constituyen otra fuente importante de materia orgánica para la laguna de Chiricahueto.

Un segundo ingenio azucarero en la región ubicado en Navolato conocido como “La Primavera” descargó hasta hace unos cuantos años sus efluentes hacia la laguna Ensenada del Pabellón directamente en el estero “El Brinco”. En este sitio fue posible observar un cambio drástico en los perfiles verticales del Corg y nutrientes con una elevación continua hasta la sección de los 20 cm para después experimentar una caída en la tendencia, lo cual puede estar relacionado con el cese de vertimientos de desechos del ingenio. Por otro lado, en el río Culiacán (cercano al punto RC) se vierten alrededor de 1700 l s^{-1} de las aguas residuales sin ningún tratamiento provenientes de la ciudad de Culiacán. De acuerdo con Páez-Osuna *et al.* (1998) una persona desecha un aproximado de 6 g de N y 1.4 g de P al día, lo cual en cantidades globales equivale a una descarga directa al río de $4500 \text{ kg de N día}^{-1}$ y $980 \text{ kg de P día}^{-1}$ considerando una población de 700,000 habitantes, que es la registrada para Culiacán en 1999 (INEGI, 2000).

7.6.3.2. Metales

Las relativamente altas tasas de sedimentación de sedimentos predominantemente finos, los altos niveles de contaminantes en las capas superficiales y las altas tasas de acumulación de los diferentes metales permiten argumentar que, al igual que ocurre con los nutrientes, el depósito de los metales examinados está íntimamente relacionado con el aporte de sedimentos a los cuerpos de agua. Esto sugiere que los suelos erosionados, transportados por las corrientes superficiales y vertidos en los cuerpos receptores, constituyen también la principal fuente de aporte de metales para los sitios estudiados. Metales como

Al, Li y en algunos sitios Fe, exhibieron una fuerte correlación con el material de grano fino de los sedimentos que a su vez son la mayor fuente natural de metales (Förstner y Wittmann, 1983). Estos metales con el paso del tiempo se van acumulando dada la alta capacidad de retención que presentaron los sedimentos lagunares en ambientes subtropicales (e.g. Harbison, 1986; Lacerda *et al.*, 1993; Tam y Wong, 1993a,b; 1996; Soto-Jiménez *et al.*, 2001c) basada en la fuerte atracción de los metales por los lugares de intercambio de iones asociados con las partículas de arcilla, limos y con los recubrimientos de las películas finas de oxihidróxidos de Fe y Mn que se forman normalmente en las partículas pequeñas (Förstner y Wittmann, 1981; Horowitz y Erlick, 1987).

Sin embargo, los resultados de este estudio sugieren que el aporte de materiales ha cambiado evidenciado por las tendencias de Ag, Cd, Cu, Mn, Pb y Zn a enriquecerse en la columna sedimentaria. Las concentraciones de estos elementos encontrados en las capas sub-superficiales y superficiales, en particular de los sitios CHI, ERC y RC, fueron significativamente mayores comparadas con las encontradas en las capas profundas ($FA > 1$), que pueden ser considerados como naturales en una base regional (Vallette-Silver, 1993). Los cálculos de los factores antropogénicos muestran que ha habido importantes incrementos en los niveles de metales en los sedimentos superficiales con respecto a los niveles encontrados en las capas profundas. Esto indica que las proporciones constantes de estos metales con los elementos de referencia, considerados de procedencia natural, han sido alteradas. Además, los valores calculados del factor de enriquecimiento, utilizado como indicador geoquímico de contaminación, muestran que los niveles de

algunos metales exceden los valores establecidos como de referencia para la corteza terrestre (Martin y Meybeck, 1979). Todo parece indicar que las concentraciones de Ag, Cd, Cu, Mn, Pb y Zn en la columna sedimentaria no han tenido el mismo patrón de conducta descrito por los elementos de referencia procedentes del intemperismo natural de la corteza terrestre, y que presentaron otras fuentes de aporte no naturales y, por tanto, antropogénicas.

Al igual que ocurre con los nutrientes, la influencia antropogénica de metales esta asociada al cambio en el uso del agua y de la tierra por la agricultura intensiva. Según datos de la clasificación de la erosión por cobertura vegetal y manejo de la tierra dada por Biggar y Corey (1969), la erosión relativa pasa de un valor entre 5 y 10, cuando dominan los arbustos y pastos pobres, hasta un valor de 100 al emplearse terrenos para cultivos en surco y barbecho. Lo anterior aunado a la alta fertilización y aplicación de grandes cantidades de distintos agroquímicos en los suelos incorporados al cultivo, el paulatino desarrollo de comunidades en torno a los campos y la instalación de algunas industrias para la producción de insumos y procesamiento de los frutos, provocan cambios que afectan no solo el potencial de erosión del valle sino también la composición química y la abundancia relativa de algunos elementos en los sedimentos estudiados. Las fuertes relaciones observadas entre este grupo de metales sugieren que procesos en común determinan su composición en los sedimentos.

En resumen, los elementos pueden ser considerados en dos grupos de acuerdo a su fuente predominante de aporte: natural y antropogénico. Los de

fuente natural a su vez se pueden subdividir en dos sub-grupos: uno formado por los elementos de referencia Al, Fe, Li, y el otro constituido por Co, Cr, Ni y V. Por otro lado, los elementos que presentaron influencia antropogénica son Ag, Cd, Cu, Mn, Pb y Zn. Aunque se reconoce que esto puede no ser completamente cierto para algunos metales, ya que su enriquecimiento superficial puede ser debido también a los procesos diagénéticos que se presentaron en los sedimentos (McCFAfrey y Thomson, 1980; Varekamp, 1991) como se discutirá más adelante. A continuación se describe la importancia relativa de las posibles fuentes de aportes para cada metal en los sedimentos: naturales (derivadas del intemperismo de las rocas) y antropogénicas (derivadas del uso de fertilizantes y agroquímicos, descargas industriales y domésticas).

Grupo 1A: Al, Li y Fe

Las concentraciones de Al y Li, con fuertes asociaciones con el contenido de grano fino de los sedimentos reflejaron la variabilidad textural de los sedimentos. Estos elementos fueron utilizados en los procedimientos geoquímicos de normalización de las concentraciones del resto de los metales, ya que actúan como indicadores del intemperismo natural de las rocas (Bruland *et al.* 1974; Martin y Meybeck, 1979; Windom *et al.* 1989; Loring, 1990; Soto-Jiménez y Páez-Osuna, 2001a, 2001c). El Fe también presentó características de elemento conservador en algunos sitios (CHI, EPI, BRI) como ha sido demostrado previamente (Szefer, 1990; Tam y Yao, 1998), en general su composición en los sedimentos fue gobernada por el aporte fluvial. Sin embargo, en otros sitios mostró tendencias diferentes al Al y Li

(ERC y RC), es decir, no como elemento conservativo sino influenciado por procesos diagénéticos, como se discutirá más adelante.

Grupo 1B: Co, Cr, V y Ni

La alta correlación de estos elementos con Al, Li y/o Fe y las concentraciones generalmente menores a los valores establecidos como de referencia en la corteza, permiten deducir que su fuente es natural (Martin y Meybeck, 1979). Según la revisión efectuada por Green-Ruiz (1996) los niveles en este sistema son generalmente más bajos o comparables a la de otros complejos lagunares del país y otros sitios en el mundo en sedimentos considerados 'limpios'. Esto indica que este grupo de metales viene asociado a estructuras minerales del material de grano fino (Förstner y Wittmann, 1983) que se deposita en los cuerpos de agua del complejo lagunar. Las actividades antropogénicas realizadas en la región relacionadas con el uso de aceites y combustibles, y la aplicación de fertilizantes fosfatados que contienen trazas de estos metales (Jackson y Alloway, 1992), aparentemente no han afectado sus niveles de concentración. Aunque los altos niveles establecidos como de referencia para la corteza terrestre y la movilización de los sedimentos pueden confundir el posible impacto antropogénico de estos metales, especialmente para Cr, Ni y V (Huang *et al.*, 1992; Zhang, 1995).

Grupo 2: Ag, Cd, Cu, Mn, Pb y Zn

Plata:

La concentración de Ag en los sedimentos superficiales fue hasta de un orden de magnitud mayor con relación a la abundancia en la corteza terrestre, lo cual indica que su principal fuente de aporte es no natural. Incrementos en los sedimentos recientes han sido dados para otros sitios (Hornberger *et al.*, 1999) de este elemento asociado frecuentemente con descargas de aguas residuales domésticas (e.g. Bryan y Langston, 1992). Dado que en el río Culiacán se vierten diariamente un volumen aproximado a 140 millones de litros de aguas residuales sin ningún tratamiento provenientes de la ciudad de Culiacán, consideramos que los altos niveles de Ag encontrados en los sedimentos están asociados con esta fuente. Los altos niveles de Ag determinados en la laguna Chiricahueto probablemente están relacionadas con los cerca de 20 millones de litros de aguas domésticas que recibe este sitio de los poblados aledaños. A partir del comportamiento de los perfiles verticales se puede deducir que el impacto de estos aportes se ha dado durante las últimas décadas, el cual se ha ido intensificando paulatinamente siguiendo de manera general un modelo similar al del crecimiento de la población. Se establecieron los modelos cinéticos de la acumulación de plata en la columna sedimentaria y la población en función del tiempo (Fig. 7.12), siendo: $Ag \text{ (mg kg}^{-1}\text{)} = 6E-15e^{0.0169(\text{año})}$ ($r^2 = 0.75$, $P < 0.05$) y $Hab \text{ (miles)} = 3E-40e^{0.0488(\text{año})}$ ($r^2 = 0.98$). Se compararon las pendientes siendo menor para la tasa de acumulación de Ag que la tasa de crecimiento de la población, pero ambas tienen el mismo orden de magnitud.

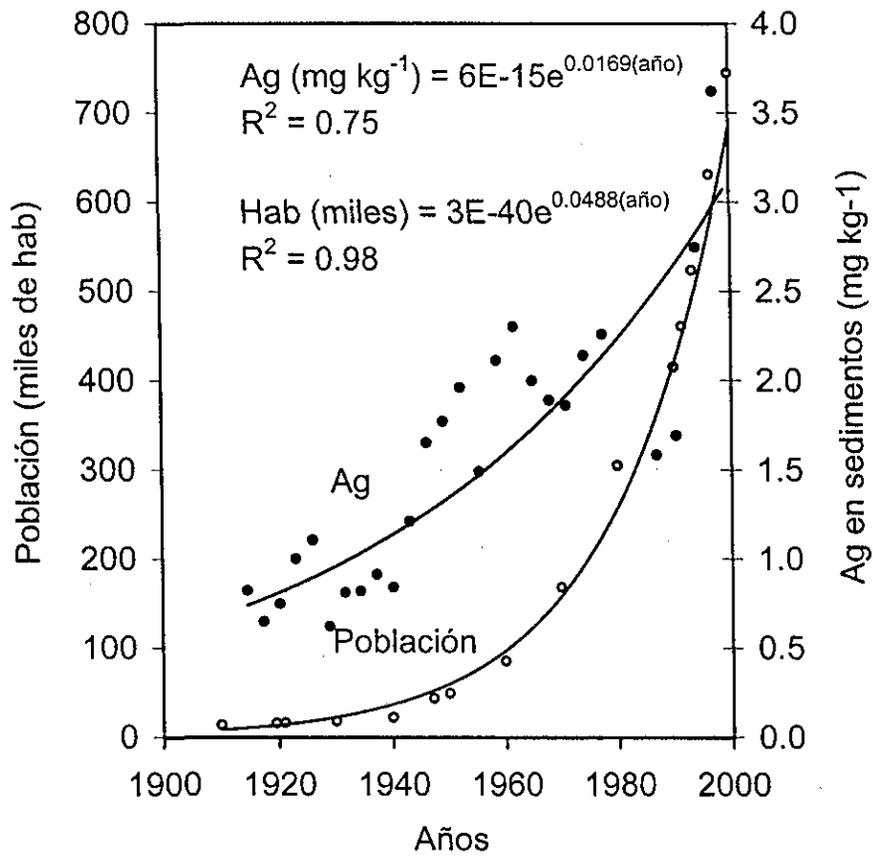


Fig. 7.12. Comportamientos de las concentraciones de Ag en la columna sedimentaria y crecimiento de la población del municipio de Culiacán en función del tiempo.

**TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN**

Cadmio:

El Cd es un elemento que se encuentra en concentraciones bajas en la corteza terrestre (0.1 a 0.2 g kg^{-1}), sin embargo, los altos niveles encontrados en los sedimentos son resultado de una fuerte influencia antropogénica a través de tres fuentes principales. Una fuente de Cd es el depósito atmosférico, la cual varía de acuerdo al grado de actividad industrial, desde 0.6 - $25 \text{ g ha}^{-1} \text{ año}^{-1}$ en una zona rural a $44.4 \text{ g ha}^{-1} \text{ año}^{-1}$ en una ciudad altamente industrializada, pero que en promedio puede considerarse $19.9 \text{ g ha}^{-1} \text{ año}^{-1}$ o $1.99 \text{ mg m}^{-2} \text{ año}^{-1}$ (Jackson y Alloway, 1992). Considerando una tasa de acumulación en Chiricahueto de $3.1 \text{ mg m}^{-2} \text{ año}^{-1}$ de Cd, el aporte atmosférico pudiera ser equivalente a más de la mitad del total de Cd depositado en los sedimentos lagunares. Otra fuente importante en la región, es el Cd derivado de la aplicación de fertilizantes fosfatados los cuales pueden contener concentraciones altas de Cd si son fabricados a basa de fosfatos sedimentarios. En un campo experimental en California en el cuál se aplicó superfosfato triple por 36 años, la concentración de Cd en los 15 cm de capa superficial fue de 1.2 mg kg^{-1} de Cd mientras que en un campo control fue de 0.07 mg kg^{-1} (Mulla *et al.*, 1980). Tasas de aportes de Cd entre 3.5 a $5 \text{ g ha}^{-1} \text{ año}^{-1}$ de Cd han sido encontradas en suelos arables (Jackson y Alloway, 1992). En el valle agrícola de Culiacán, el fertilizante superfosfato simple o triple se ha usado por varias décadas, se encontraron niveles de 0.89 mg kg^{-1} de Cd en los sedimentos superficiales mientras que en las capas profundas 0.28 mg kg^{-1} , es decir, se produjo un incremento de la concentración en más de tres veces. Estimando una pérdida por procesos de extracción y erosivos de 1.5 a 5 g ha año^{-1} de Cd de los suelos agrícolas (Jackson y Alloway, 1992), la agricultura aporta del 5 al 20% del

Cd recibido anualmente en la laguna. Finalmente, las descargas de aguas residuales constituyen otra fuente de aporte de este elemento. Se estima que los terrenos agrícolas que reciben lodos municipales tienen una tasa de aporte de 0.12 a 0.96 g ha año⁻¹ aunque en la región los cultivos no son regados con aguas residuales sino más bien son vertidas directamente al río Culiacán y a laguna Chiricahueto donde contribuyen, minoritariamente con relación a las otras dos fuentes, al inventario total de Cd en los sedimentos.

Cobre:

Sólo la laguna Chiricahueto, que presentó la tasa de acumulación de sedimentos más alta, recibe una carga anual de cerca de 4 toneladas de Cu provenientes tanto de fuentes naturales como antropogénicas; si se considera los resultados de los factores FE y FA para este metal en Chiricahueto, sólo una tercera parte del Cu depositado es natural, esto significa que se reciben 2.6 toneladas de Cu provenientes de fuentes antropogénicas cada año. Dos fuentes antropogénicas pueden ser distinguidas en los sedimentos de los sitios investigados: actividades agrícolas y desechos de aguas domésticas. La primera fuente resulta del uso de agroquímicos en los cultivos de la región que tienen como ingrediente activo formulaciones con Cu, siendo uno de los más usados el oxiclورو de cobre [Cu₂(OH)₃Cl] comercializado bajo la marca Cupravit® (Páez-Osuna *et al.*, 1993b). Este compuesto (comercializado al 50 o 85%) es un fungicida inorgánico de amplio espectro utilizado de manera preventiva para combatir algunas enfermedades fungosas en cultivos de diversas hortalizas. Se

usa principalmente en los cultivos de tomate, que representaron más del 40% de la superficie sembrada con una producción anual que supera las 320 mil toneladas (CAADES, 1996). De acuerdo con las especificaciones de uso, para combate de plagas como el tizón temprano (*Alternaria solani*) y tardío (*Phytophthora infestans*), se aplican entre 1-2 kg de plaguicida /ha durante un ciclo de cultivo. Considerando que en Sinaloa se utilizan entre 20 mil y 23 mil hectáreas de superficie de cultivo para tomate (*Lycopersicon esculentum Mill*), siendo el valle agrícola de Culiacán el principal productor, se estima que se aplican anualmente entre 22 y 44 toneladas de este agroquímico, lo que significa un aporte neto entre 6.5 a 20.7 ton año⁻¹ de Cu en los suelos agrícolas de esta región. Por lo que efectivamente, el material producto de la lixiviación de los suelos agrícolas constituye una importante fuente de Cu a los cuerpos de agua receptores.

La otra fuente antropogénica importante son las aguas municipales, descargadas principalmente al río Culiacán y al dren Chiricahueto. Considerando un caudal de 1700 l s⁻¹ de aguas residuales vertidas directamente al cauce del río Culiacán, con una carga de sólidos suspendidos de 300 mg L⁻¹, se estima que diariamente ingresan 44 toneladas de sólidos. El río Culiacán, con un caudal medio de 3.5 m³ s⁻¹ y un pico máximo en los últimos años de 80 m³ s⁻¹, transporta esta alta carga de efluentes de los cuales una importante cantidad queda atrapada en los casi 72 km de longitud que tiene el río y el resto es vertido a la laguna principal. Se ha demostrado que estos sólidos contienen altos niveles de metales, particularmente si proceden de áreas altamente urbanizadas y/o industrializadas. Los sedimentos localizados en las áreas de descarga de los efluentes

normalmente están enriquecidos con metales (Soto-Jiménez *et al.*, 2001b y citas incluidas), siendo el Cu uno de los frecuentemente mencionados asociado principalmente a los compuestos orgánicos (e.g. Alloway, 1990; Xi *et al.*, 2000; Soto-Jiménez *et al.*, 2001b).

Manganeso:

El aporte de este elemento a los sedimentos se deriva del material particulado fluvial, como fuente natural, pero también tiene al menos una fuente antropogénica, la cual está relacionada con las actividades agrícolas. La utilización del Mn es común en formulaciones de fungicidas a base del polimérico de etilen-bis-ditiocarbamato, productos que comercializados bajo diferentes marcas registradas (Mancozeb, Manzeb, Dithane, Manzate, Vondozeb, Pencozeb), son ampliamente usados en la región para el combate de enfermedades fúngicas en cultivos de chile, papa y tomate como la antracnosis (*Colletotrichum* sp.), cercospora (*Cercospora capsici*) y la mancha foliar (*Septoria lycopersici*). Sin embargo, los altos niveles de Mn, encontrados en los sedimentos superficiales en la mayoría de los sitios no significan necesariamente un mayor aporte del elemento al sistema sino que, al ser afectado por los procesos diagénéticos de la materia orgánica, su enriquecimiento puede obedecer modelos de redistribución diagénética (Ridgeway y Price, 1987; Farmer, 1991; Vallette-Silver, 1993). La conducta migratoria del Mn en busca de condiciones óxicas pudiera provocar su desplazamiento y acumulación en las capas superficiales de los sedimentos. Los procesos relacionados con este elemento son discutidos más adelante.

Plomo:

Algunos estudios previos indicaron que la principal fuente de Pb a los ambientes estuarinos es la deposición atmosférica proveniente de la incineración de combustibles, principalmente por automóviles (e.g. Förstner, 1985; Smith y Flegal, 1995; Callender y Van Metre, 1997). Según datos del parque vehicular en el estado de Sinaloa transitan 232 mil vehículos automotores distribuidos en las principales cuatro ciudades del estado, aproximadamente un vehículo por cada siete habitantes. Es probable que los aproximadamente 100,000 vehículos que se circulan en la ciudad de Culiacán y sus alrededores, sean los principales responsables de las altas tasas de acumulación encontradas que se encuentran en el estuario de río Culiacán. Otro aporte que habría que considerar es el procedente de las emisiones de industrias como los ingenios azucareros, fábricas de cal y cemento, despepitadoras de algodón, distribuidoras y mezcladoras de fertilizantes y plaguicidas, plantas de molienda y beneficio de arroz. Callender y Van Metre (1997) sugieren que la deposición de Pb atmosférico en un área urbana de los Estados Unidos para los años 1965-1975 fue de $145 \text{ mg m}^{-2} \text{ y}^{-1}$, valor comparable al encontrado recientemente para la Bahía de Richardson ($178 \text{ mg m}^{-2} \text{ y}^{-1}$). Se considera que gran parte del Pb atmosférico depositado en la zona urbana es vertido junto con los efluentes municipales (Alloway, 1990; Xi *et al.*, 2000; Soto-Jiménez *et al.*, 2001b). Las rutas que sigue el Pb son las siguientes: las partículas de óxidos de Pb de la incineración de combustibles son depositados vía atmosférica en las áreas urbanas (calles, patios y techos), posteriormente arrastrados por el agua de lluvia y de lavado. En el agua mezclada y conducida junto con las aguas municipales, hasta el río Culiacán, se adhiere el Pb a

partículas en suspensión (especialmente a partículas de arcilla y ácidos húmicos). Las zonas de remanso del río, como el sitio ERC, constituyen trampas efectivas de acumulación para los compuestos de plomo, los cuales se hunden y se absorben en los sedimentos.

En las áreas rurales, donde se localiza la laguna Chiricahueto y otros sitios estudiados, con una cuenca de captación constituida por campos agrícolas y menor tráfico que la zona urbana, la fuente de Pb también lo constituye el aporte atmosférico derivado de las áreas industriales y urbanas cercanas al sitio. El Pb atmosférico depositado en los suelos agrícolas se absorberá principalmente con las sustancias húmicas, con las cuales tiene gran afinidad. Sin embargo, la tasa de adsorción dependerá de las propiedades del suelo, básicamente del pH que juega un papel importante: cuanto más bajo el pH, tanto más alta es su des-adsorción del suelo al agua superficial proveniente de la lluvia o del drenaje agrícola (Gupta, 1992). Una contaminación adicional de Pb se produce cuando se distribuyen lodos del tratamiento de aguas negras sobre las tierras de cultivo, práctica afortunadamente poco común en la región. Otra fuente de aporte de Pb lo constituyen las embarcaciones menores utilizadas para la pesca principalmete de peces y crustáceos en la laguna de Ensenada del Pabellón, esteros y la laguna Caimanero.

Zinc:

El aporte de Zn en el río Culiacán es principalmente debido a descargas de aguas residuales (Wen y He, 1985; Alloway, 1990; Xi *et al.*, 2000). Según datos de

Miller y Donahue (1990) algunos efluentes sólidos, como los derivados de aguas municipales, pueden llegar a contener hasta 27,800 mg de Zn por kg de lodo seco. Un estudio realizado en sedimentos dentro del puerto de Mazatlán (Soto-Jiménez y Páez-Osuna, 2001a), demostró que los efluentes domésticos y los provenientes de la industria alimenticia aportan dos o tres veces el valor de los niveles naturales a los sedimentos lagunares. Condiciones similares a las del puerto de Mazatlán pueden ser encontradas en otros sistemas lagunares y estuarinos urbanizados e industrializados como el del río Culiacán y complejo lagunar Altata-Ensenada del Pabellón, debido a que las actividades desarrolladas en la región son fuentes potenciales de efluentes de naturaleza orgánica, con su correspondiente carga de metales. Según cifras de la Comisión Nacional del Agua (1996), a nivel estatal se generan 615 millones de metros cúbicos de aguas negras por año predominando materia orgánica de origen agropecuario (67%), industrial (19.7%) y municipal (13%), actividades que se encuentran presentes en la región.

Otra fuente generadora de Zn, es la agricultura por ser el Zn un elemento asociado a los fertilizantes fosfatados al igual que el Cd (Gerrise, 1996) que según Alloway (1990) pueden tener hasta 1450 mg de Zn por kg de fertilizante. Además, las sales de Zn son frecuentemente incorporadas en las formulaciones de fungicidas a base del polimérico de etilen-bis-ditiocarbamato $(-SCS\ NH-CH_2CH_2-NH-CSS-Mn-)_x(Zn)_y$. Si consideramos que para formulaciones al 80% se aplican dosis de 1 a 2 kg ha⁻¹ y de acuerdo a su fórmula condensada $(C_4H_6\ Mn\ Zn\ N_2S_4)_n$

(19.8% de Zn peso fórmula), se agregan aproximadamente 200 a 400 g de Zn por hectárea.

Un balance simple fue hecho para tener una idea de la importancia de esta última fuente; por ejemplo la laguna Chiricahueto con una tasa de acumulación aproximada a $500 \text{ mg m}^{-2} \text{ año}^{-1}$ y un área de 23 ha, recibe anualmente 11.5 toneladas de Zn. El aporte de Zn se ha incrementado en 1.7 veces en el presente, de acuerdo con lo que se recibía antes del inicio de la agricultura, significa que de las 11.5 toneladas el 70% es de origen antropogénico. La laguna tiene una cuenca de captación aproximada de 100,000 ha de campos de cultivo básicamente, en los cuales se aplican en promedio: a) 100 kg ha^{-1} de fertilizantes fosfatados, lo que representa un aporte máximo de 15 toneladas de Zn, y b) 1.5 kg ha^{-1} de fungicida al 80%, lo que representa un aporte neto de 30 toneladas de Zn. Esto significa que en total se aplican cerca de 35 toneladas de Zn al año en las hectáreas consideradas. Una relación de las toneladas recibidas en la laguna y las toneladas aplicadas en la cuenca de captación, indicaron que la laguna recibe un 23% del total aplicado de Zn.

7.7. PROCESOS DIAGNÉTICOS DE NUTRIENTES

La distribución vertical del Corg, N total, P total, Pinorg y Porg (y algunos metales como será discutido más adelante) en el sedimento describió un comportamiento de reacción típica de primer orden. Esta reacción ha sido relacionada previamente con una descomposición exponencial de la materia orgánica con la profundidad (e.g. Aller, 1980, Berner, 1980; Páez-Osuna y Osuna-

Lopez, 1990). Esto significa que la concentración de los nutrientes está siendo controlada por: (1) procesos de depositación que determinan la concentración inicial del elemento en los sedimentos (lo cual será discutido posteriormente), y (2) procesos de degradación de la materia orgánica que involucra la utilización de nutrientes (N y P), así como de algunos metales, determinando su concentración en la columna sedimentaria. Estos procesos de post-depositación pueden provocar una redistribución de los elementos no conservativos (como los nutrientes y algunos metales), resultando en enriquecimientos superficiales y no relacionado al aporte (proceso 1) (McCafrey y Thomson, 1980; Varekamp, 1991). Por tal motivo fue necesario realizar un elaborado análisis para distinguir entre los cambios de conducta y concentración de los nutrientes debido a los procesos diagénéticos post-deposito y procesos de deposito.

7.7.1. Comportamiento de nutrientes

7.7.1.1. Relaciones estequiométricas de los nutrientes en sedimentos

La estrecha relación entre el N total y el Corg en los sedimentos de la mayoría de los sitios indica que el N esta asociado principalmente a la materia orgánica, lo cual ha sido observado en otros sitios (e.g. McComb *et al.*, 1998). El P por su parte también presentó comportamientos similares y altas correlaciones con el C y N, sugiriendo que la depositación de los compuestos que los aportan está relacionada con la acumulación de la materia orgánica en los sedimentos, es decir, C, N y P presentaron fuentes comunes en la mayoría de los sitios. Con el fin de dilucidar la naturaleza de la fuente potencial de nutrientes en los sedimentos,

las proporciones atómicas de estos elementos fueron calculadas (Alongi, 1995; Cornwell *et al.*, 1996; Ruttemberg y Goñi, 1997).

Las relaciones calculadas (Tabla 7.4) para C:N oscilaron entre 12.1 y 14.8, con la excepción del sitio EPC con 30.4 debido al bajo contenido de N total ($0.09 \pm 0.02\%$). La relación C:P osciló entre 32.4 y 71, con los valores más bajos en el sitio ERC y RC y los máximos en la CHI, EPI y BRI. La proporción atómica C:Pinorg y C:Porg osciló entre 41.5 a 201.8 y 72.3 a 364, respectivamente, con la excepción del sitio RC. Las relaciones medias C:Porg (134.6 a 364) y N:Porg (>24.3) fueron altas, excepto en los sitios del estuario y desembocadura del río Culiacán (C:Porg 72.3 a 75.9 y N:Porg 2.7 a 5.7).

Las relaciones atómicas entre C y N ($C:N > 12$) sugieren que la materia orgánica depositada en estos ambientes es de origen terrestre y no de origen marino ($C:N$ 6-9) (Lethoranta *et al.*, 1997). Asimismo, los valores de las relaciones C:P fueron mucho más bajos que los obtenidos para sitios prístinos (2000 a 7000) (Orem *et al.*, 1990), lo cual sugiere que hay un aporte considerable de P. En la mayoría de los sitios las relaciones C:Porg y N:Porg fueron más altas que la relación Redfield de 106:1 y 16:1 para fitoplancton marino, lo cual confirma su naturaleza no marina. Lo anterior reveló que el aporte de C, N y P en los sedimentos de los sitios estudiados es de origen terrestre y aunado a las altas tasas de acumulación calculadas, es simple deducir que se derivan de actividades antropogénicas realizadas en las partes altas aledañas a los cuerpos de agua.

Tabla 7.4. Relación estequiométrica (media \pm 1 error estándar) de los nutrientes (N y P) y el C orgánico en los sedimentos de los sitios selectos.

	Lagunas Interiores		Río Culiacan			Ensenada del Pabellón	
	CHI	CAI	RC	ERC	EPC	EPI	BRI
C:N	14.8 \pm 3.0		12 \pm 3.1	13 \pm 4	30.4 \pm 17		
C:P	71 \pm 20	55 \pm 13	40 \pm 19	32 \pm 18	55 \pm 25	71 \pm 15	68 \pm 10
C:P inorgánico	93 \pm 27	94 \pm 23	42 \pm 20	74 \pm 39	200 \pm 100	178 \pm 29	147 \pm 46
C:P orgánico	360 \pm 280	140 \pm 45	>2000	72 \pm 57	76 \pm 36	135 \pm 55	155 \pm 39
N:P	4.8 \pm 1.1		3.2 \pm 1.1	2.5 \pm 1.2	1.9 \pm 0.5		
N:P inorgánico	6.4 \pm 1.6		3.3 \pm 1.2	1.1 \pm 0.5	1.4 \pm 0.3		
N:P orgánico	24 \pm 17		220 \pm 200	5.7 \pm 4.4	2.7 \pm 0.7		

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

También es fácil considerar que el aporte de estos contaminantes resulta de la principal actividad en la región: una agricultura intensiva de alta fertilización con un manejo de los terrenos basado en sistemas de labranza y riego convencionales (INIFAP, 1997), lo que da lugar a una fuerte erosión de suelos con un alto contenido en nutrientes. Además, las descargas de aguas residuales que se da río arriba, puede contribuir a tener valores más bajos que los establecidos por la relación Redfield por su alto aporte de materia orgánica.

Los comportamientos lineales de las relaciones estequiométricas N:P y C:Porg y N:P y C:Pinorg en los sedimentos de los sitios ERC, CHI y RC, son presentados en la Figura 7.13. Las relaciones entre C y N con Porg de los tres sitios obedecen un mismo patrón de comportamiento y alta correlación ($r^2=0.95$). Este comportamiento sugiere que existen mecanismos en los sedimentos que controlan en común a estos elementos asociados a la materia orgánica. Asimismo, las relaciones C:Pinorg y N:Pinorg variaron también directamente ($r^2=0.74$, $P<0.01$), sin embargo, los sedimentos del sitio ERC con valores de N:Pinorg mas bajos presentaron una ruta distinta a los del sitio CHI y RC con valores en sus relaciones más elevados. Comparativamente, hay una mayor tasa de cambio ($P<0.05$) en las relaciones del sitio ERC que en los otros dos sitios.

7.7.1.2. Relaciones estequiométricas de los nutrientes en el agua intersticial

Las relaciones estequiométricas entre N y P disueltos en el agua intersticial fueron calculadas. Las concentraciones de amonio y nitratos fueron sumadas para obtener el contenido de N inorgánico disuelto total, y los nitritos no fueron

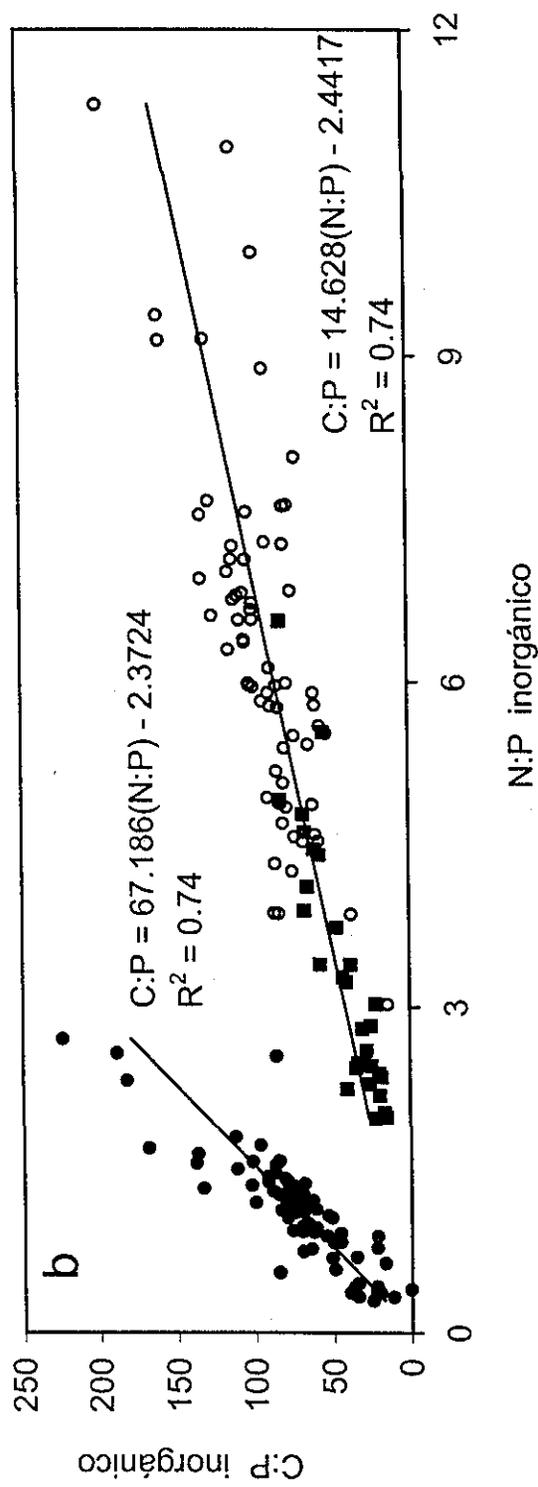
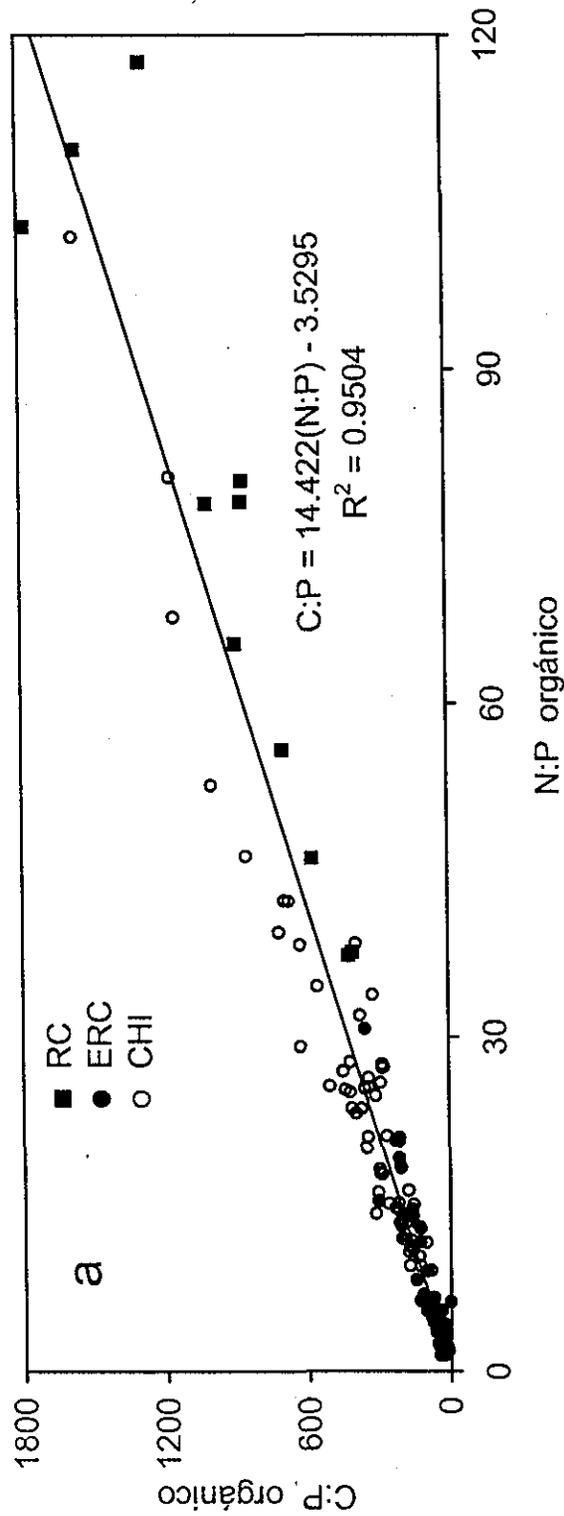


Fig.7.13. (a) Variación de las relaciones estequiométricas C:P y N:P orgánico; (b) variación de las relaciones estequiométricas C:P y N:P inorgánico en sedimentos de los sitios RC, ERC y CHI.

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

considerados por encontrarse en muy bajos niveles. Las concentraciones de P y N disueltos fueron convertidas a números de átomos y se calcularon las relaciones N:P. La Figura 7.14 muestra los perfiles de estas relaciones para los sitios CHI, CAI y EPI. Bajas relaciones N:P fueron observadas en el agua intersticial de la laguna Chiricahueto (6.6 ± 1.0), mientras que en la laguna Ensenada del Pabellón y en Caimanero las relaciones fueron 41 ± 8 y 96 ± 34 , respectivamente. Estos resultados en el sitio CHI se deben a que si bien el contenido de DIN es alto también lo es el contenido de DIP.

Los perfiles verticales de la relación N:P en CHI muestran que ésta disminuye potencialmente con la profundidad desde valores máximos de 9 en la superficie a mínimos de 5.6 por debajo de la capa 10 cm, permaneciendo con poca variación hacia las capas más profundas. Resultados similares fueron observados en la columna sedimentaria de la laguna principal (sitio EPI) por debajo de la capa, sin embargo, en las capas más profundas que 7 cm la tendencia de la relación fue a reducirse linealmente. La relación se incrementa de 27 átomos de N por átomo de P en la superficie hasta un máximo de 57 en la capa 7.2 cm, y después disminuye en las capas profundas a valores cercanos a los de la superficie. En sitio CAI la relación N:P mostró una sola tendencia a lo largo de

toda la columna sedimentaria: a incrementarse con la profundidad. En la superficie se tiene un mínimo de 30 átomos de N y en fondo se alcanza un máximo de 140 átomos de N por átomo de P.

La Figura 7.14 también presenta la variación del número de átomos de P y N disueltos en el agua intersticial de la columna sedimentaria de la laguna Chiricahueto, Caimanero y Ensenada del Pabellón. En las lagunas interiores, la variación de N y P fue similar lo que indican que están regulado por mecanismos en común (Mayer, 1999).

7.7.2. Mecanismo de regeneración de nutrientes

De acuerdo con los resultados previamente discutidos, hay una íntima relación entre los nutrientes N y P y estos a su vez con el Corg controlado por procesos diagénéticos. En general hay correspondencia entre los contenidos analizados de los elementos y las curvas trazadas por un modelo exponencial contra profundidad del núcleo. La excepción se presentó en los sedimentos de laguna de Chiricahueto, ya que los niveles de los nutrientes en las capas arriba de 52 cm estuvieron por encima de los esperados de acuerdo con el modelo cinético de primer orden. Esto indica que simultáneamente con los procesos diagénéticos, una mayor cantidad de estos elementos que fue recibida y acumulada, lo cual fue previamente discutido. En general, los puntos se ajustaron a un modelo de distribución típico de un proceso diagénético en estado estable donde hay un aporte y descomposición de materia orgánica constante (Berner, 1980; Zimmerman y Canuel, 2000).

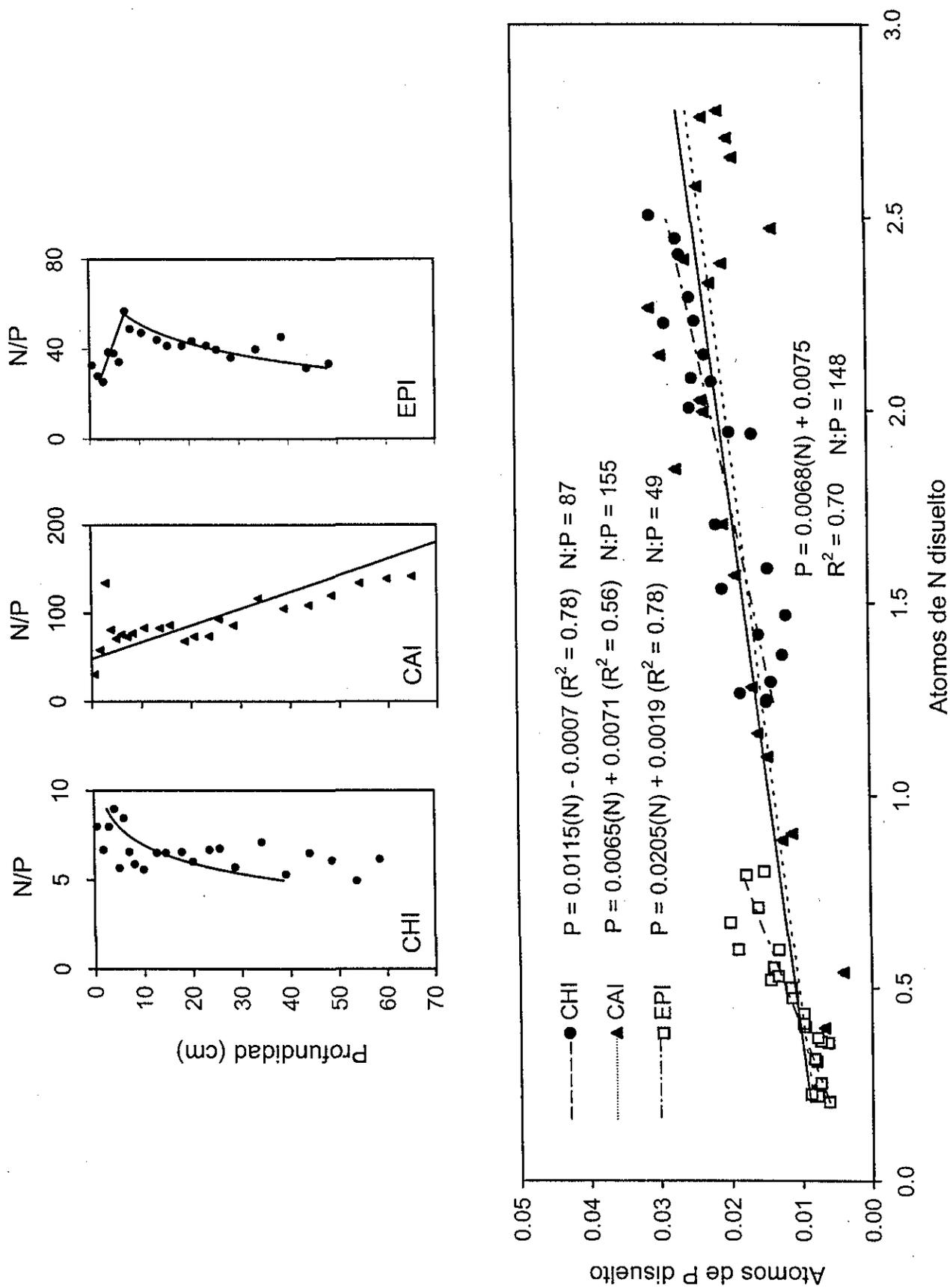


Fig. 7.14. Perfiles verticales de las relaciones estequiométricas de las especies de N y P (a); y variación de N y P disueltos en agua intersticial de las columnas sedimentarias de diferentes sitios (b).

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

Las concentraciones de los nutrientes obedecen un modelo de primer orden donde la velocidad es proporcional a la concentración del nutriente que se está consumiendo (Berner, 1980; Aller, 1980; Zimmerman, 2000). Esto significa que el elemento A, depositado inicialmente con una concentración C_{A0} en el tiempo cero (t_0), tendrá una concentración C_{A1} después que haya transcurrido el tiempo t_1 , que podrá ser calculada integrando la ecuación general de primer grado ($dC_A/dt = -kC_A$):

$$-\int_{C_0}^{C_1} dC_A/C_A = k \int_{t_0=0}^{t_1} dt ; \ln C_0/C_1 = -k t_1 ; C_1 = C_0 e^{-k t_1}$$

donde el factor k representa la constante de velocidad de cada reacción específica, con dimensiones $(\text{tiempo})^{-1}$.

La tabla 7.5. presenta los modelos matemáticos ($C = C_0 e^{-(k/\omega)z}$) obtenidos de los perfiles normalizados, los cuales predicen la distribución vertical del elemento controlado por la descomposición exponencial de la materia orgánica (Berner, 1964). El procedimiento de normalización geoquímica con elementos de referencia descartó la posibilidad de que las características texturales de los sedimentos estuvieran influyendo sobre la concentración de los elementos (Cornwell *et al.*, 1996). Como se mencionó previamente, los modelos obtenidos con las concentraciones normalizadas en función de la profundidad fueron similares a los observados con los datos sin normalizar, pero con coeficientes de determinación

Tabla 7.5. Modelos matemáticos de la distribución vertical de los nutrientes y metales analizados en sedimentos de los diferentes sitios estudiados. r^2 ($P < 0.001$); k ($\times 10^{-2}$ año $^{-1}$)

	Laguna Chiricahueto			Río Culiacán (RC)			Río Culiacán (ERC)		
	$C=Co e^{-(k/\omega)z}$	r^2	$-k$	$C=Co e^{-(k/\omega)z}$	r^2	$-k$	$C=Co e^{-(k/\omega)z}$	r^2	$-k$
C orgánico (%)	$4.6 e^{-0.033z}$	0.59	3.37	$3.4 e^{-0.0721z}$	0.83	2.87	$5.4 e^{-0.0256z}$	0.48	3.87
P total ($mg\ kg^{-1}$)	$1570 e^{-0.0211z}$	0.76	2.15	$1520 e^{-0.043z}$	0.72	1.71	$3200 e^{-0.0145z}$	0.50	2.19
P orgánico ($mg\ kg^{-1}$)	$480 e^{-0.0215z}$	0.54	2.19	$105 e^{-0.1253z}$	0.58	4.97	$1780 e^{-0.0165z}$	0.40	2.49
P inorgánico ($mg\ kg^{-1}$)	$1030 e^{-0.0216z}$	0.62	2.20	$1420 e^{-0.041z}$	0.71	1.63	$1400 e^{-0.016z}$	0.67	2.42
N total (%)	$0.3 e^{-0.0235z}$	0.81	2.40	$0.3 e^{-0.0628z}$	0.91	2.49	$0.4 e^{-0.0237z}$	0.71	3.56
Al ($g\ kg^{-1}$)	$46 e^{-0.0012z}$		0.12	$89 e^{0.0076z}$	0.44	0.30	$89 e^{0.002z}$		-0.30
Fe ($g\ kg^{-1}$)	$33 e^{0.0013z}$		-0.13	$40 e^{-0.0111z}$	0.64	0.44	$39 e^{-0.0075z}$	0.41	1.13
Mn ($g\ kg^{-1}$)	$790 e^{-0.0061z}$		0.62	$1870 e^{-0.0459z}$	0.52	1.82	$4510 e^{-0.0304z}$	0.82	4.59
Ag	$5 e^{-0.049z}$	0.67	5.00	$2.5 e^{-0.0331z}$	0.53	1.31	$2.0 e^{-0.0038z}$	0.75	0.57
Cd	$0.9 e^{-0.0121z}$	0.42	1.23	$0.8 e^{-0.0374z}$	0.88	1.48	$1.7 e^{-0.0254z}$		3.83
Co	$7.7 e^{0.0013z}$		-0.13	$7.3 e^{-0.0091z}$	0.21	0.36	$18 e^{-0.0019z}$		0.29
Cr	$61 e^{-0.0034z}$		0.35				$62 e^{-0.0048z}$	0.45	0.73
Cu	$53 e^{-0.0108z}$	0.68	1.10	$69 e^{-0.0439z}$	0.83	1.74	$65 e^{-0.0136z}$	0.43	2.05
Li	$28 e^{0.0004z}$		-0.04	$31 e^{0.004z}$	0.46	0.16	$28 e^{0.0004z}$		-0.060
Ni	$40 e^{-0.0094z}$	0.83	0.96	$81 e^{-0.0071z}$	0.53	0.28	$56 e^{-0.0033z}$	0.55	0.50
Pb	$14 e^{-0.0054z}$	0.27	0.55	$52 e^{-0.0064z}$	0.25	0.25	$79 e^{-0.0059z}$		0.89
V	$85 e^{-0.0009z}$		0.09				$32 e^{-0.0007z}$		0.11
Zn	$140 e^{-0.0072z}$	0.52	0.73	$210 e^{-0.0355z}$	0.87	1.41	$102 e^{-0.0069z}$	0.34	1.04

(r^2) más altos. Los modelos obtenidos son válidos para sedimentos depositados en períodos de tiempo cortos de unas cuantas décadas (Cornwell *et al.*, 1996).

7.7.3. Descomposición y preservación de nutrientes

7.7.3.1. Eficiencia de la degradación

La eficiencia de la regeneración de los nutrientes en los sistemas sedimentarios se evaluó mediante la determinación de la constante de velocidad involucrada en la reacción. Este factor k determina que fracción de material se encuentra disponible para la reacción de degradación bacteriana en un tiempo determinado. Para una misma unidad de tiempo un sistema mostrará mayor eficiencia para la descomposición entre más baja sea la cantidad de material disponible para la reacción. En este estudio se consideraron dos ambientes representativos: (1) la laguna Chiricahueto y el estuario del río Culiacán con predominancia de sedimentos finos, altas tasas de aporte de Corg y nutrientes, y condiciones anóxicas; (2) la parte alta del río Culiacán con sedimentos gruesos, relativamente bajas tasas de aporte de Corg y nutrientes, y con condiciones óxicas a hipóxicas.

El factor k se evaluó mediante las formas logarítmicas de las ecuaciones exponenciales. Por tal motivo los modelos de cinética de primer orden para nutrientes fueron convertidos a modelos lineales, de la forma $y = \text{pendiente}(x) + \text{intercepto}$, que resultan de graficar profundidad z (eje x) contra $\ln(C_t/C_0)$ (eje y) (Berner, 1980; Páez-Osuna y Osuna-López, 1990). El término C_0 representa la concentración del elemento en el sedimento superficial (material fresco depositado

recientemente) y C_t representa las concentraciones del elemento en el sedimento después de un tiempo a diferentes profundidades. La Figura 7.15 muestra las gráficas obtenidas para los sedimentos de la laguna Chiricahueto. La pendiente de la línea recta resultante para cada elemento es equivalente a la constante de decaimiento de primer orden k (Zimmerman y Cannuel, 2000). La tabla 7.5 presenta los valores de las constantes de decaimiento o descomposición de Corg y nutrientes, las cuales variaron entre -2.15 a $3.37 \times 10^{-2} \text{ año}^{-1}$, asumiendo una tasa de sedimentación de 1 cm año^{-1} . En el sitio RC las constantes de degradación de nutrientes variaron entre -1.63 a $-4.97 \times 10^{-2} \text{ año}^{-1}$, mientras que el sitio ERC oscilaron entre -2.19 a $3.87 \times 10^{-2} \text{ año}^{-1}$. Se observa que los sitios con sedimentos anóxicos y con mayores tasas de aporte de nutrientes, tienen velocidades de regeneración de Corg, P total y N total menores a las estimadas en el sitio RC de baja depositación con condiciones aeróbicas. La excepción fue el Porg con una velocidad de oxidación de $-4.97 \times 10^{-2} \text{ año}^{-1}$ en el sitio RC, mientras en los otros sitios varió de -2.19 a $-2.49 \times 10^{-2} \text{ año}^{-1}$. A pesar de estas diferencias en los factores k , se observó una similitud de las pendientes y consecuentemente de las tasas de descomposición entre los nutrientes y el Corg. Esto indica que la distribución vertical de estos elementos en los sedimentos de los diferentes sitios es controlada por los procesos diagénéticos de la materia orgánica. Además todos estos valores se encuentran cerca del límite superior del rango reportado para la tasa de descomposición de materia orgánica en sedimentos examinados en una escala de tiempo de 10 a 100 años que oscila entre -0.9 y $3.0 \times 10^{-2} \text{ año}^{-1}$ (Zimmerman y Canuel, 2000). Resultan también similares a los reportados para la

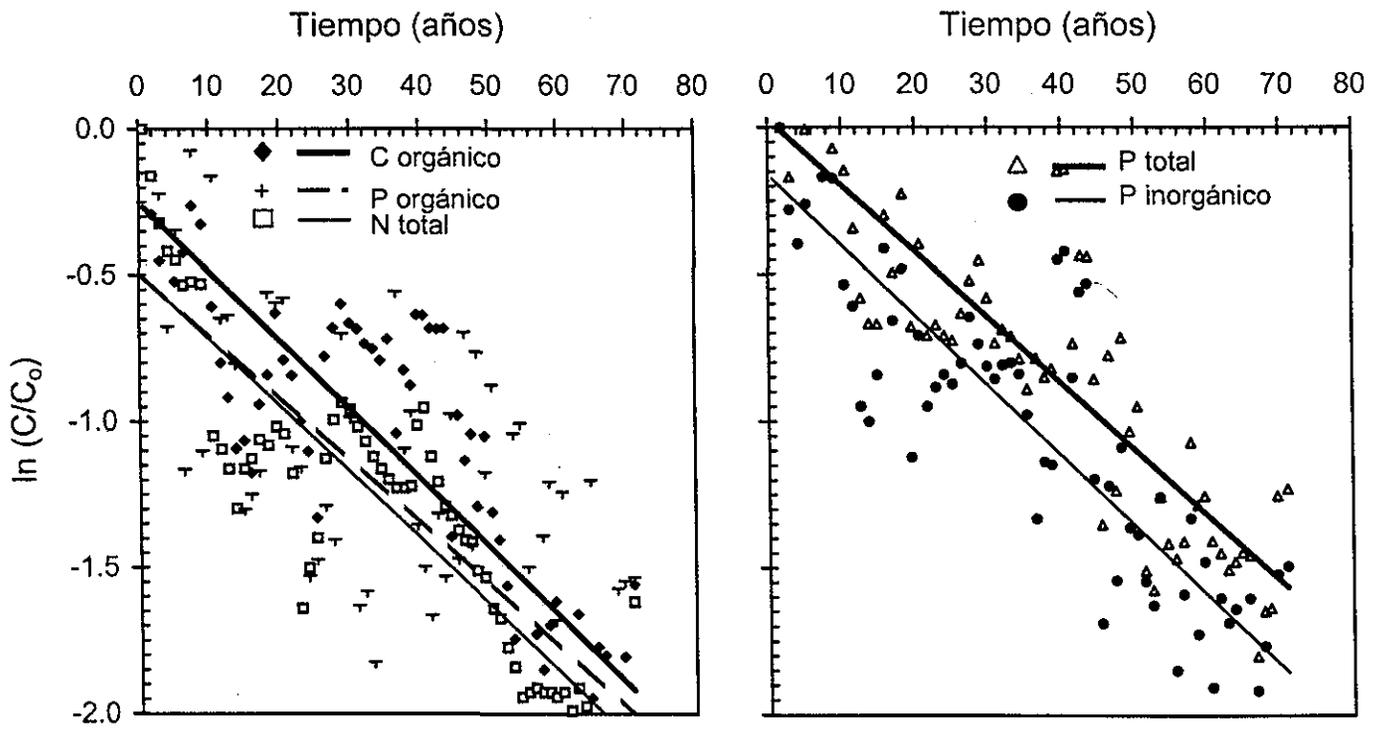


Fig. 7.15. Linealización de los modelos exponenciales obtenidos para nutrientes ($\ln(C/C_0)$ versus tiempo) en la columna sedimentaria de Chiricahueto.

descomposición de Corg total en sedimentos marinos -2.0 y 3.0×10^{-2} año⁻¹ (Henrichs, 1992).

Las constantes de la velocidad de regeneración k para los diferentes elementos muestran en general el siguiente orden en Chiricahueto $k_{Porg} > k_{Ntotal} > k_{Ptotal} > k_{Corg} > k_{Pinorg}$, en el sitio RC $k_{Pinorg} = k_{Ptotal} > k_{Ntotal} > k_{Corg} > k_{Porg}$ y en el sitio ERC $k_{Ptotal} > k_{Porg} = k_{Pinorg} > k_{Ntotal} > k_{Corg}$. Puede ser visto que las velocidades de regeneración del Porg y N total (predominantemente orgánico) son significativamente ($p > 0.001$) más altas que la del Pinorg y Corg, en los sedimentos anóxicos. Es evidente que ocurre una degradación preferente de material orgánico lábil, rico en P y Norg, en la capa superficial. Esta descomposición preferencial explica los altos valores de las relaciones C:N y C:Porg en las columnas sedimentarias de estos sitios.

7.7.3.2. Rendimiento de la degradación

El intercepto sobre el eje y ($\ln[C_{t1}/C_0]$) del gráfico puede ser identificado como el logaritmo de la fracción del elemento en la interfase agua-sedimento y C_{t1} representa la concentración no degradada en la interfase, así que $C_0 - C_{t1}$ es equivalente a la cantidad descompuesta. Un intercepto diferente a cero y negativo (< 0.0) fue obtenido para todas las líneas rectas indicando que una fracción ha sido metabolizada en la interfase ($C_{t1} < C_0$). La fracción metabolizada del elemento en la capa superficial de sedimento fue calculada por una simple diferencia ($1 - C_{t1}/C_0$). Los resultados indicaron que en la laguna Chiricahueto aproximadamente el 15% del N total y Pinorg depositados en los sedimentos son descompuestos en la capa

superficial con condiciones aeróbicas. Asimismo, cerca del 20% de Porg y del Corg total son remineralizados en la misma interfase agua-sedimento.

En los sedimentos del río Culiacán en la zona estuarina se observaron concentraciones de nutrientes más bajas en la superficie que en las capas sub-superficiales, lo cual sugiere que recientemente las tasas de acumulación han disminuido por lo que un cálculo del rendimiento de degradación sería erróneo. El rendimiento de la degradación de nutrientes en la columna sedimentaria de la parte alta del río Culiacán fue calculado y graficado (Fig. 7.16). Alrededor del 7% del N y Porg, y un 16% del Corg y P total (predominantemente inorgánico) se degrada en la interfase agua-sedimento. Estos porcentajes son significativamente más bajos que los obtenidos en la laguna Chiricahueto que tiene sedimentos más finos. Esto indica que Chiricahueto, que recibe mayores tasas de aporte de nutrientes, con factores de reacción ligeramente menores que RC presenta mayores tasas de regeneración de N y P.

Por otro lado, la concentración de la fracción no metabolizable (C_{∞}) de cada elemento fue obtenida de los perfiles de distribución vertical, en el punto en que la curva se vuelve asintótica con la profundidad. De acuerdo con esto, en CHI y ERC entre 10 y 20% del Corg total inicialmente depositado es almacenado en los sedimentos profundos de la mayoría de los sitios estudiados. Cerca del 12% del N total permanece como no degradable. Entre el 70 y 85% del P asociado a la materia orgánica y más del 85% de la forma inorgánica es mineralizado en la

columna sedimentaria. Las fracciones no degradables de los nutrientes en el sitio RC del río Culiacán se estimaron por sustracción de las fracciones degradadas. Los niveles de los nutrientes permanecen prácticamente invariables por debajo de los 21 cm de profundidad, por lo que esos valores se consideran no fácilmente degradables: 12% de Corg, 16 del N y P total (predominantemente inorgánico) y menos del 5% del Porg.

La mayoría de los átomos de C, N y P inicialmente depositados son sometidos a reacciones de diagénesis. Solo una fracción minoritaria es retenida en los sedimentos formando parte del material refractario, el cual consiste posiblemente de compuestos húmicos o de compuestos nitrogenados y fosforados como las lipo-proteínas de la pared celular de organismos (Mayer, 1985; Cowie y Hedges, 1992; Colombo *et al.*, 1996).

7.7.4. Geoquímica de los nutrientes

El comportamiento geoquímico de las especies químicas de N y P presentes en los sedimentos que intervienen en la reacción de descomposición bacteriana y de las especies producidas y liberadas a la solución, dependerá en gran medida de las condiciones redox del sistema. Básicamente, dos ambientes fueron encontrados en los sitios estudiados: 1) con las condiciones óxicas en la interfase agua-sedimento y condiciones óxicas a hipóxicas en la columna sedimentaria (e.g. sitio RC y EPC); 2) con las condiciones óxicas en la interfase agua-sedimento y condiciones hipóxicas a anóxicas en la columna sedimentaria (e.g. sitio CHI, ERC y BRI).

Fracción del elemento degradado

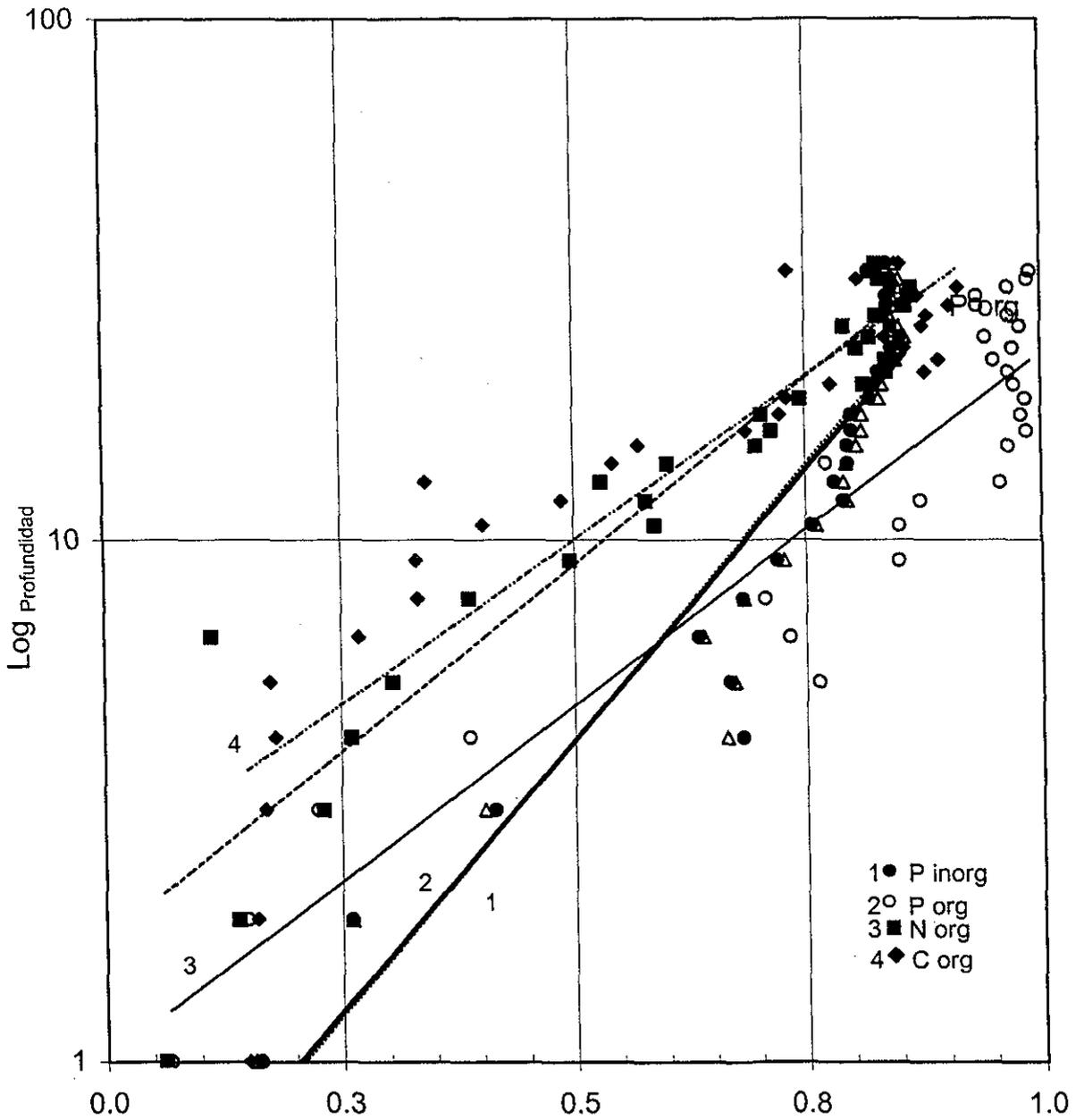


Fig. 7.16. Rendimiento de la degradación de nutrientes en sedimentos del río Culiacán (sitio RC). Fracción degradada versus logaritmo de la profundidad.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Ambiente 1: Condiciones óxicas a hipóxicas

En las zonas de interfase y en la columna sedimentaria, donde predominan condiciones óxicas, como el sitio RC, los organismos usan el oxígeno disuelto en el agua de la columna de agua adyacente o del agua intersticial para descomponer los compuestos orgánicos de fácil degradación recientemente depositados. Estos procesos catabólicos involucran la conversión de moléculas orgánicas como carbohidratos, proteínas y lípidos, a moléculas más sencillas o a especies inorgánicas (Berner, 1980). Las reacciones metabólicas en los sedimentos son mediadas por microorganismos, especialmente las bacterias, que son las que llevan el papel más importante en los procesos diagénéticos. Una simple explicación es que las bacterias, con tamaño de célula de unos pocos micrómetros, presentaron grandes áreas superficiales de protoplasma por unidad de masa que les permite intercambiar rápidamente sustancias disueltas a través de su membrana, y por lo tanto tienen metabolismos más rápidos que otros organismos grandes. La meiofauna, i.e. metazoarios tales como nemátodos y foraminíferos (tamaño de cuerpo <1mm) también contribuyen a la actividad biológica total en los sedimentos, aunque en menor grado que los microorganismos. La principal razón es que, al menos en la laguna Chiricahueto, estos organismos habitan la interfase agua-sedimento (Gómez-Noguera, 1996).

Durante la respiración de los microorganismos encargados de la descomposición aeróbica de la materia orgánica, ocurre lo siguiente: la conversión de carbohidratos ($\text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2$) a especies como $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$; el ataque y descomposición de compuestos nitrogenados con la consecuente liberación de ión

radical NH_4^+ ; así como la degradación de compuestos orgánicos que llevan en su estructura átomos de P incorporados, los cuales se liberan en forma inorgánica como PO_4^{3-} . Los organismos invertebrados presentes en el ambiente consumen los compuestos orgánicos sintetizados por las plantas, de forma que después de la asimilación de parte de estos materiales, excretan especies químicas como CO_2 y NH_4^+ , mientras el P queda básicamente en la forma orgánica reducida. Organismos vertebrados excretan compuestos nitrogenados orgánicos, tales como ácido úrico (aves y reptiles) y urea (mamíferos).

Ambiente 2: Condiciones hipóxicas a anóxicas

En sitios como la laguna Chiricahueto las condiciones anóxicas fueron evidentes debajo de la capa superficial (3-5 mm) por el color negro y olor a sulfuros, lo cual sugiere que los procesos diagénéticos ocurren en condiciones óxicas en la interfase agua-sedimento e hipóxicas a anóxicas en las capas inferiores de la columna sedimentaria. Ambientes similares fueron observados en sitios como el estuario del río Culiacán y en la laguna Ensenada del Pabellón (sitio BRI). Desafortunadamente, no se determinó la concentración de O_2 disuelto en el agua intersticial de los sedimentos, sin embargo, hipotéticamente el O_2 es consumido principalmente en los primeros milímetros, donde se realiza una alta descomposición de materia orgánica. Una tendencia a incrementarse de las concentraciones en el agua intersticial de especies sensibles a cambios redox como Fe y Mn justo debajo de la interfase (Fig. 6.9) confirma esta hipótesis. Similarmente, picos en los niveles de NH_4^+ y PO_4^{3-} en las capas superficiales

permiten identificar una zona de transición con condiciones entre hipóxicas y un frente de reducción.

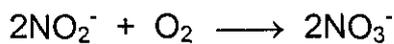
Las altas concentraciones de NID (como NH_4^+) y su distribución vertical también confirman la hipótesis que la regeneración del N está relacionada con una descomposición de tasa exponencial de la materia orgánica, típica en agua intersticial de humedales anóxicos (Howes y Goehring, 1994; Mayer *et al.*, 1999). Cuando bajos niveles de O_2 disuelto o condiciones anóxicas están presentes en la columna sedimentaria, como la encontrada en la mayoría de los sitios estudiados, la descomposición anaerobia de la materia orgánica toma lugar incluyendo la regeneración de la fracción orgánica del N. Estos procesos diagenéticos son parcialmente controlados por una reacción de nitrato reducción (Berner, 1980; Lowrance *et al.*, 1995) donde el Corg es oxidado de acuerdo a la reacción:



Los iones de NO_3^- que son requeridos como aceptores de electrones para la nitrato-reducción son suministrados a la columna sedimentaria de la laguna Chiricahueto por un influjo difusional ($0.6 \text{ g m}^{-2} \text{ año}^{-1}$ de NO_3^-) desde la columna de agua circundante. Las elevadas concentraciones de NO_3^- disueltas en el agua que permiten los procesos de difusión son principalmente derivados de la aplicación de N como NH_4NO_3 o NaNO_3 en los suelos agrícolas adyacentes (INIFAP, 1997) y en menor grado de la oxidación del amonio producido. El perfil de NO_3^- en la capa

superior permite observar un fuerte decremento en las concentraciones indicaron la utilización de esta especie química como un aceptor de electrones.

Probablemente una fracción de NH_4^+ producido puede ser oxidada a nitritos y nitratos en las capas superiores con condiciones óxicas e hipóxicas (Froelich *et al.*, 1979):



Sin embargo, consideramos que este proceso puede contribuir con relativamente bajas concentraciones de NO_3^- en la superficie de los núcleos, ya que la capa superficial oxidada es tan delgada (3-5 mm) que una mayor parte de NH_4^+ escapa directamente a la columna de agua (Howes y Goehring, 1994; Mayer *et al.*, 1999). Se reconoce que el espesor de la zona oxidada de sedimento puede cambiar estacionalmente e incluso diurnos y nocturnos, sin embargo, sus efectos no fueron examinados en este trabajo.

Por otro lado, los perfiles de NO_2^- en el agua intersticial que mostraron los valores más altos entre la interfase agua-sedimento y los 6 cm de profundidad, pueden ser producidos por la oxidación de una pequeña fracción de iones NH_4^+ o por la reducción de NO_3^- (Froelich *et al.*, 1979). La completa disminución de la concentración de NO_2^- en las capas inferiores puede ser indicativo de la condición reducida en los sedimentos. Esta condición no solo inhibe la oxidación de NH_4^+ a

NO_2^- , sino que además puede promover la reducción del NO_2^- a N_2 que es eliminado en forma gaseosa de los sedimentos.

Para explicar el comportamiento del P, se consideraron dos procesos: las reacciones que involucran al Porg (degradación de la materia orgánica) y al Pinorg (asociado con los oxi-hidróxidos de Fe en condiciones óxicas). Los resultados indicaron que una fracción del Porg es metabolizada en la interfase óxica agua-sedimento, liberándose P disuelto directamente a la columna de agua. Sin embargo, dentro de la columna sedimentaria que presentó condiciones anóxicas, la mayor cantidad de P-PO_4^{3-} disuelto en el agua intersticial se deriva principalmente de la transformación de los oxi-hidróxidos de Fe por sulfato (Klump y Martens, 1981; Gerritse *et al.*, 1998).

7.7.5. Tasas de regeneración de nutrientes y flujos de difusión

Las tasas de regeneración de Corg, N y P total en la interfase agua-sedimento tanto en la laguna Chiricahueto y el río Culiacán (RC) fueron estimadas considerando las tasas de depósito recientes y el porcentaje de degradación. Así por ejemplo, en el río Culiacán donde se tiene una tasa de acumulación de $36.6 \pm 5.6 \text{ g de C m}^{-2} \text{ año}^{-1}$, se observó una degradación superficial del 15% del contenido total, lo que equivale a una tasa de regeneración de $5.5 \text{ g m}^{-2} \text{ año}^{-1}$ de Corg. Las tasas de oxidación estimadas para N y P en este sitio fueron 0.23 y 0.54 $\text{g m}^{-2} \text{ año}^{-1}$, respectivamente. La tasa de degradación del P total fue de $0.014 \text{ g m}^{-2} \text{ año}^{-1}$ de Porg y $0.52 \text{ g m}^{-2} \text{ año}^{-1}$ de Pinorg. Una alta tasa de degradación fue

estimada para el Corg, N y P en la interfase agua-sedimento (12.5, 1.7 y 0.8 g m⁻² año⁻¹, respectivamente) de la laguna Chiricahueto. Estas tasas de regeneración fueron debidas a condiciones óxicas y a la alta cantidad de materia fresca recientemente depositada, la cual se degrada fácilmente. Para estimar las tasas de regeneración del N y P total en la columna sedimentaria bajo condiciones anóxicas, se asumió que deben tener un máximo equivalente al flujo de NH₄⁺ y PO₄³⁻. Se considera que estas especies químicas producidas en la interfase agua-sedimento se liberan directamente hacia la columna de agua, por lo que no se incluyen al usar la ecuación de la ley de Fick.

Un estudio previo (De la Lanza Espino y Flores Verdugo, 1998) en Ensenada del Pabellón realizado en un área cercana al sitio BRI, encontró valores de 2.9 g m⁻² año⁻¹ y 0.51 g m⁻² año⁻¹ para NH₄⁺ y PO₄³⁻, respectivamente. Los flujos estimados en este estudio (1.75 g m⁻² año⁻¹ de NH₄⁺ y 0.39 g m⁻² año⁻¹ de PO₄³⁻) son comparables o ligeramente menores. En dicho estudio se concluyó que los sedimentos asociados a los drenes agrícolas representaron un alto potencial de difusión del nutriente al agua, la cual en la presente investigación muestra tendencias a la eutroficación. Sin embargo, dentro de las lagunas interiores, especialmente en Chiricahueto, los flujos de los nutrientes son 3 a 5 veces más altos que los de la laguna principal, lo que explica las condiciones de eutroficación que presentaron sus aguas la mayor parte del año. En general, los flujos estimados en este estudio están dentro de los rangos para flujos de nutrientes estimados en diferentes lagunas del mundo (compilados por Knoppers, 1994), los

cuales varían de 2.4 a 66.4 g m⁻² año⁻¹ de NH₄⁺ y de 0.14 a 8.14 g m⁻² año⁻¹ de PO₄³⁻.

7.8. PROCESOS DIAGÉNETICOS DE METALES

El enriquecimiento de los metales en los diferentes sitios pero principalmente en las lagunas interiores y zona estuarina del río Culiacán, refleja la potencialidad del material sedimentario de estos cuerpos de agua para capturar y almacenar contaminantes. Esta potencialidad de captar metales y otros contaminantes ha sido demostrado en otros estudios en humedales naturales y artificiales con condiciones similares a los sitios estudiados aquí (e.g. Lau y Chu, 2000). Sin embargo, estos metales no están necesariamente de forma permanente ligados a los sedimentos, sino que pueden estar sujetos al reciclamiento vía procesos biológicos y químicos dentro de la columna sedimentaria (Förstner, 1985; Tessier y Campbell, 1987). Esto hace que algunos metales cambien su naturaleza química pudiendo pasar de una fase sólida (sedimentos) a líquida (agua intersticial) y viceversa, donde están sujetos a procesos difusivos que los redistribuyen y/o liberan de la columna sedimentaria hacia la columna de agua. El resultado final es que se alteran las cantidades de metal inicialmente depositadas en los sedimentos modificándose los registros históricos en la columna sedimentaria (McCaffrey y Thomson, 1980; Varekamp, 1991).

En esta discusión se consideraron dos grupos de metales en función de su participación en los procesos diagénéticos. El primer grupo constituido por Fe y

Mn que participan directamente como aceptores de electrones en la descomposición anaeróbica de la materia orgánica, y el otro grupo constituido por metales que son afectados indirectamente debido a las reacciones de las fases geoquímicas a las que están asociadas. De este segundo grupo se hizo énfasis en el estudio de los metales más comúnmente relacionados con actividades antropogénicas como son Cd, Cu, Pb y Zn.

7.8.1. Fierro y manganeso

Recientes estudios (Sorensen y Jorgensen, 1987; Aller y Rude, 1988; Lovley y Phillips, 1988; Canfield *et al.*, 1993; Aller, 1994) indicaron que una parte del Fe y Mn está involucrada en la descomposición de la materia orgánica en sedimentos costeros. En este estudio los comportamientos de los iones disueltos de Mn^{2+} y Fe^{2+} en el agua intersticial siguen tendencias relacionadas entre sí y con las observadas para NH_4^+ y PO_4^{3-} ($R^2 \geq 0.50$, $P < 0.001$), lo cual indica que hay procesos en común que los controlan. Esto confirma lo observado en estudios previos que indicaron que la descomposición de materia orgánica bajo condiciones reducidas utiliza óxidos de Mn y oxi-hidróxidos de Fe como aceptores de electrones liberando iones de Mn(II) y Fe(II) a la solución (Froelich *et al.*, 1979; Mayer *et al.*, 1999). En sitios como Chiricahueto y el estuario del río Culiacán hay una alta DBO provocada por la rápida disminución de las concentraciones de oxígeno. Bajo tales condiciones ocurre una liberación de Mn(II) y Fe(II) en la columna de agua circundante, debido a que bacterias reductoras consumen óxidos de Fe y Mn (Lovley y Philipps, 1988). La liberación de Mn(II) y Fe(II) es

obviamente más marcada en las noches, cuando los niveles de oxígeno en la interface agua-sedimento son menores (Goulet *et al.*, 2000). La liberación de Mn y Fe va acompañada con la de otras especies químicas como PO_4^{3-} y otros iones metálicos que se discutirán más adelante.

Los iones de Mn(II) y PO_4^{3-} son transportados hacia la columna de agua donde se transforman en óxidos y atrapados en la capa superficial (Huettel *et al.*, 1998). Esta migración y su reincorporación a los sedimentos contribuyen al enriquecimiento en las capas superiores. Por otro lado, los iones de Fe(II) liberados que son mucho menos solubles que los iones de Mn(II), permanecen preferentemente en los sedimentos donde forman fases sólidas con sulfuros (Berner, 1980; Burdige, 1993; Huettel *et al.*, 1998). En ambientes salinos, se aportan cantidades suficientes de sulfatos para que la formación de pirita sea maximizada, siendo evidenciado por la intensa coloración negruzca observada en algunos sitios (Thomas y Varekamp, 1991; Hammond *et al.*, 1999). Esto da como resultado la formación y precipitación de sulfuros de iones metálicos como Cu, Fe, Zn y Pb (Bricker, 1993).

7.8.2. Cd, Cu, Pb, Zn y otros metales

En general los iones metálicos se encuentran asociados a diferentes fracciones geoquímicas en los sedimentos, los cuales incluyen aluminosilicatos, material orgánico, oxihidróxidos de Fe y Mn, carbonatos sulfuros (Luoma y Bryan, 1982; Rule y Alden, 1990). Algunas de estas fracciones participan activamente en los procesos diagénéticos como la materia orgánica y los oxihidróxidos de Fe y

Mn, pero otros se ven afectados por los cambios en las condiciones del ambiente como carbonatos por pH y sulfuros por Eh (Förstner, 1985). De esta manera el metal asociado a estas fracciones es susceptible de ser afectado indirectamente, es decir, salvo que se encuentre ocluido en una estructura fuerte e inerte como los limos y arcillas, va a estar sujeto a las reacciones derivadas de los procesos diagénéticos. El nivel de afectación dependerá de que tan activa sea la fracción geoquímica a la que pertenece, que cantidad del metal está asociada a esa fase activa, y de la intensidad de los cambios en las condiciones ambientales.

Como se ha mencionado previamente, la procedencia de metales en los sedimentos puede ser tanto de origen natural como antropogénico. El metal de origen natural en su mayor parte está asociado a las arcillas y limos (Förstner y Wittmann, 1983), este material fino constituye la fracción detrítica o residual la cual es una fase inerte (Tessier *et al.*, 1979). Por otro lado los metales de procedencia antropogénica frecuentemente están asociados a las fracciones no litogénicas como la intercambiable, carbonatada, oxihidróxidos de Fe y Mn, materia orgánica y sulfuros (Salomons y Förstner, 1984; Soto-Jiménez, 2001a, 2001b). Por ejemplo, el Cd, Ni, Pb y Zn tienen especial afinidad con los carbonatos con los cuales se depositan en los sedimentos; Co, Cr, Ni, Pb y Zn son atrapados por óxidos de Fe y Mn que actúan como atrapadores de metales; los aportes antropogénicos de Ag, Cd, Cu y Cr por lo general tienden a incorporarse a complejos orgánicos, y la mayoría de los iones tienden a formar sulfuros metálicos al ser liberados bajo condiciones reducidas (Förstner y Wittmann, 1981; Soto-Jiménez y Páez-Osuna, 2001a; Soto-Jiménez *et al.*, 2001b).

Durante la participación de estas fases reactivas en los procesos diagénéticos se involucran indirectamente con los metales incorporados provocando su liberación y disolución en la fase acuosa donde pueden reaccionar, migrar, re-precipitar o regresar a la columna de agua, es decir, reciclan. Existen básicamente tres procesos relacionados en los que se da tal reciclado: (1) El principal involucra a la degradación microbiana de materia orgánica, responsable de los procesos diagénéticos, ya que al ser hidrolizados los complejos orgánicos bajo condiciones aeróbicas o anaeróbicas se liberan los metales. (2) En la descomposición anaeróbica posterior a la nitrato reducción, los procesos diagénéticos hacen uso de compuestos de Fe(III) y Mn(IV) como aceptores de electrones, por lo que la fase reducible es consumida con la consecuente liberación de iones metálicos de Fe(II) y Mn(II). (3) Bajo condiciones reducidas hay una reducción sensible del pH por la producción de H₂S, lo cual provoca la disolución de una parte de los carbonatos del sedimento y liberación de sus iones atrapados (Calvert *et al.*, 1996).

En los sedimentos óxicos de la parte alta del río Culiacán se observó que los modelos de comportamiento exhibidos por Cd, Cu, Pb y Zn disueltos en el agua intersticial son idénticos al comportamiento del Fe, lo cual sugiere que estos elementos pueden estar asociados a los compuestos de ese metal (Shaw *et al.*, 1990; Huerta-Díaz y Morse, 1992). En sitios como Chiricahueto y el estuario del río Culiacán la presencia de H₂S, sugiere una alta formación de sulfuros metálicos insolubles (Huerta-Díaz y Morse, 1992; Soto-Jiménez y Páez-Osuna, 2001c). Tal

es el caso del Cu, Zn y Pb los cuales pueden precipitar en partículas discretas de metal-sulfuros o son adsorbidas en FeS (Bricker, 1993).

El Cd también se ha relacionado con la formación de sulfuros, sin embargo, estos son más solubles y presentaron movilización desde la columna sedimentaria hacia las capas superiores de los sedimentos. Sin embargo, las bajas concentraciones de este elemento en el agua intersticial en la parte superior son indicativas de que el Cd deja el agua intersticial para incorporarse al sedimento unido a oxihidróxidos de Fe y Mn, donde contribuye al enriquecimiento en las capas superficiales. Resultados similares han sido encontrado en otros estudios (e.g. Baeyens *et al.*, 1986; Zwolsman y Van Eck, 1993).

La movilización de Cu y Zn también se puede observar en los perfiles del agua intersticial pero en menor grado que el Cd debido a su comportamiento relativamente más conservativo en los sedimentos (Riedel *et al.* 1997). Sin embargo, una cierta fracción de estos metales en los sedimentos puede existir en formas relativamente inestables, pudiendo llegar a ser disponibles para la biota béntica (Luoma y Bryan, 1982; Tessier *et al.*, 1984).

Las concentraciones en los sedimentos de metales como Co, Ni y Cr en algunos sitios estuvieron por debajo del valor de referencia o con valores de FA<1, debido a que hay una pérdida de estos elementos posterior a su depósito. Aunque no se estudió la distribución de estos metales en el agua intersticial, todo parece indicar que son movilizados de los sedimentos probablemente asociados con

procesos de migración del Mn, lo cual ha sido observado en otros estuarios (Shaw *et al.*, 1990; Huerta-Díaz y Morse, 1992; Zhan, 1995; Soto-Jiménez y Páez-Osuna, 2001c). Estos elementos están ligados, fundamentalmente, a los oxihidróxidos de Fe y Mn, de modo que al presentarse una disolución de estos compuestos se liberan estos iones a la solución. Con la disminución del pH efectuada durante la sulfato-reducción de la materia orgánica, se incrementa la desorción y aumenta el contenido de Ni, Co y Cr en la solución y por lo tanto su migración hacia las capas superficiales.

7.9. BALANCE DE MASAS DEL NITRÓGENO Y FÓSFORO

Un balance anual de N y P fue estimado para la laguna Chiricahueto considerando una condición de estado estable en la columna sedimentaria por encima de los 10 cm, donde de acuerdo a los datos obtenidos ocurren las mayoría de los procesos diagenéticos (Carman *et al.*, 1996). La Figura 7.17 muestra el balance de masas para N con una sedimentación neta de $12.9 \text{ g m}^{-2} \text{ año}^{-1}$ de N total, asociado principalmente con materia orgánica ($12.5 \text{ g m}^{-2} \text{ año}^{-1}$) y el resto inorgánico ($0.4 \text{ g m}^{-2} \text{ año}^{-1}$). La regeneración de N en condiciones aeróbicas en la interface agua-sedimento fue estimada en $1.94 \text{ g m}^{-2} \text{ año}^{-1}$ (16% del inicialmente depositado), mientras que en condiciones anóxicas fue de $6.11 \text{ g m}^{-2} \text{ año}^{-1}$ de N, basado en los perfiles de NH_4^+ en el agua intersticial. La tasa de acumulación estimada en los sedimentos profundos fue $1.55 \text{ g m}^{-2} \text{ año}^{-1}$ de N, lo cual es equivalente al 12% de la depositación original del elemento. La cantidad de N total acumulado en la capa de sedimento de 10 cm a la interface agua-sedimento fue calculada por integración del modelo de las ecuaciones de primer orden y por

sumatoria de los contenidos de N en cada capa. La masa acumulada fue estimada en 110 g m^{-2} de N.

La Figura 7.18 muestra el balance para P, el cual presentó una tasa de sedimentación anual de $5.2 \text{ g m}^{-2} \text{ y}^{-1}$, de la cual dos terceras partes se asocian a la fracción inorgánica ($3.9 \text{ g m}^{-2} \text{ y}^{-1}$) adsorbido principalmente a los oxi-hidróxidos de Fe y el resto enlazado a la materia orgánica ($1.3 \text{ g m}^{-2} \text{ y}^{-1}$). La regeneración de P en condiciones aeróbicas fue estimada en $0.85 \text{ g m}^{-2} \text{ y}^{-1}$ ($0.59 \text{ g m}^{-2} \text{ año}^{-1}$ de Pinorg y $0.26 \text{ g m}^{-2} \text{ año}^{-1}$ de Porg). La tasa de regeneración en condiciones anóxicas fue $1.55 \text{ g m}^{-2} \text{ año}^{-1}$ de P basado en los perfiles de PO_4^{3-} en el agua intersticial. Esto resulta en una regeneración total de $2.4 \text{ g m}^{-2} \text{ y}^{-1}$ de P. La tasa de P no degradable se estimó en $0.52 \text{ g m}^{-2} \text{ año}^{-1}$ de P total (10% de la depositación original). La cantidad de P total acumulado en la capa de sedimento de 10 cm a la interface agua-sedimento fue calculada en 51.3 g m^{-2} de P bajo 10 cm de profundidad.

Un balance similar para el río Culiacán se calculó en las Figuras 7.19 y 7.20. Las tasas de depósito anual en este sitio se estimaron en 3.79 g m^{-2} de N, predominantemente orgánico, y 3.4 g m^{-2} de P predominantemente inorgánico. Una tasa de regeneración de N cercana al 6% de la tasa de depositación fue observada en la interfase agua-sedimento ($0.23 \text{ g m}^{-2} \text{ año}^{-1}$). Asimismo, se estimó que el 16% del P depositado inicialmente es degradado en esa sección ($0.54 \text{ g m}^{-2} \text{ año}^{-1}$). Los nutrientes que no se degradan en la capa interfacial, se acumulan en la columna sedimentaria pero siguen sujetos a procesos de degradación en

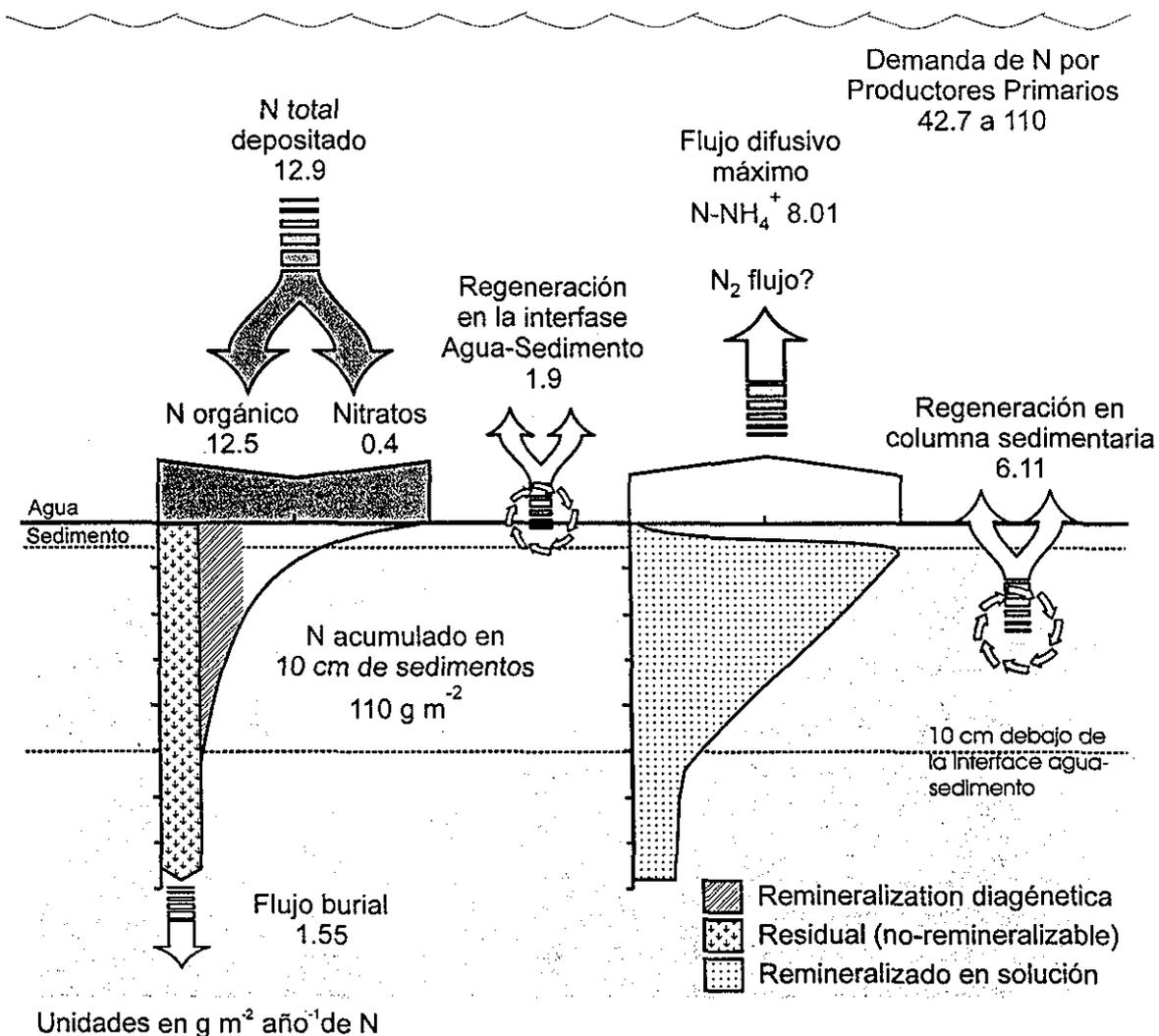


Fig. 7.17. Balance anual de N en sedimentos de la laguna Chiricahueto.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

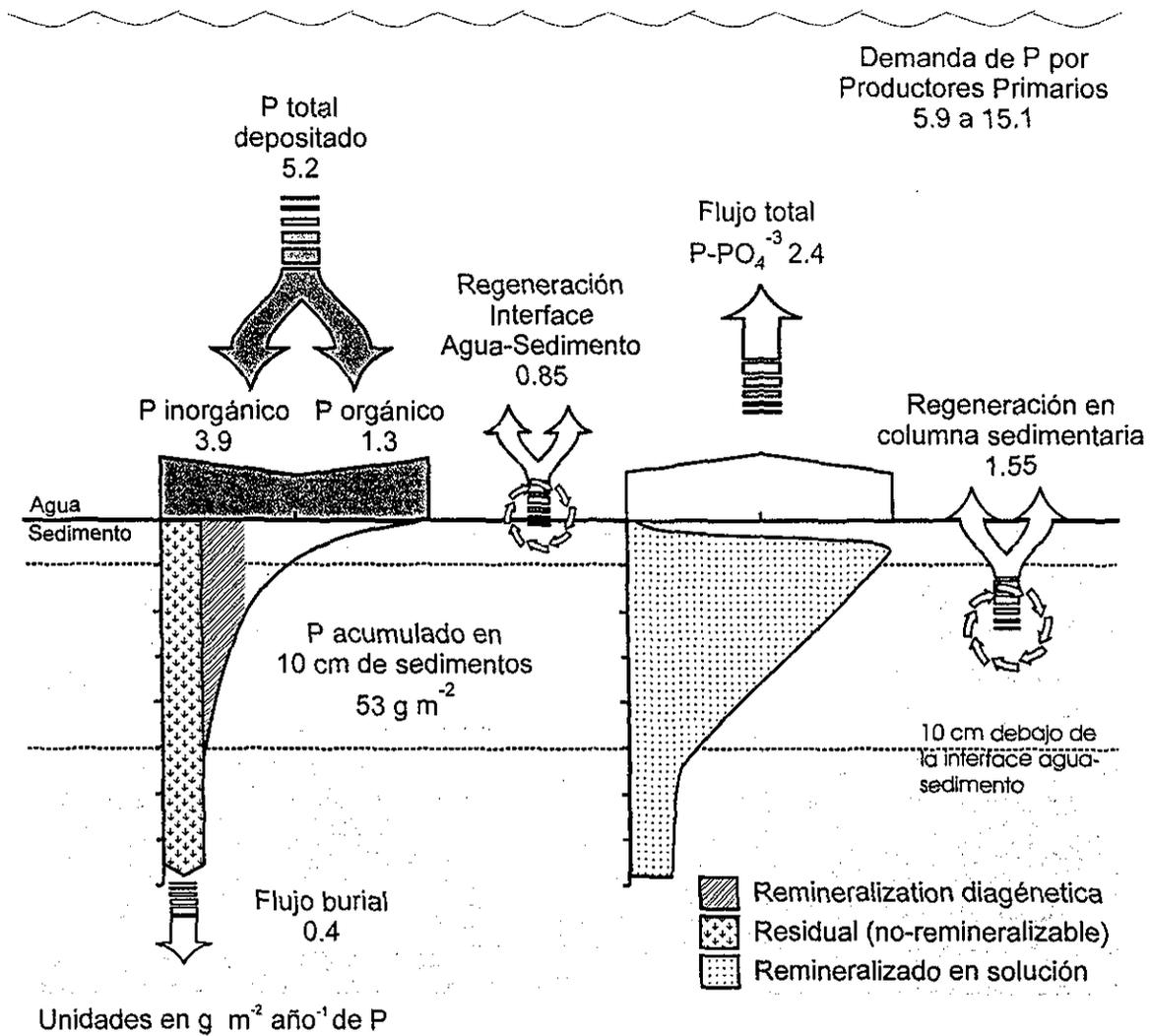
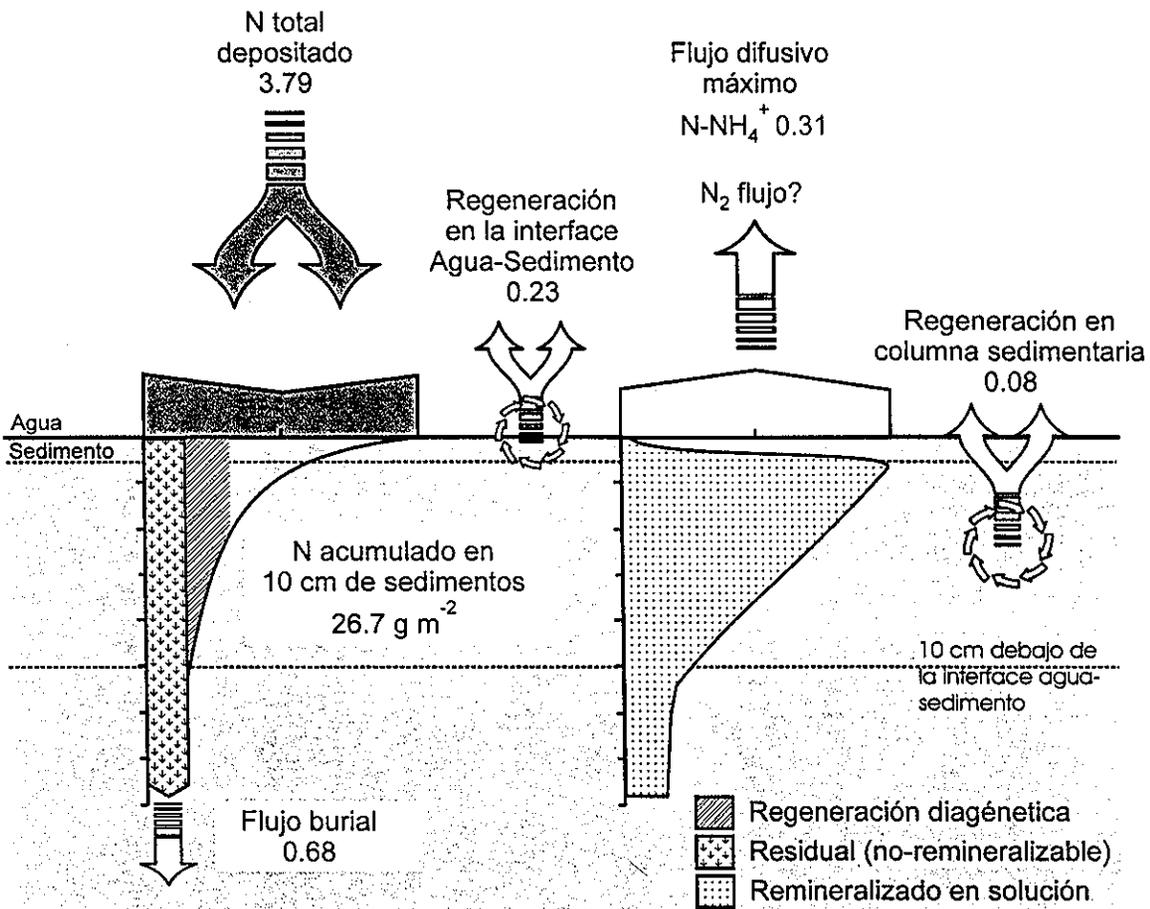


Fig. 7.18. Balance anual de P en sedimentos de la laguna Chiricahueto.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Unidades en $\text{g m}^{-2} \text{ año}^{-1}$ de N

Fig. 7.19. Balance anual de N en sedimentos de la parte alta del río Culliacán.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

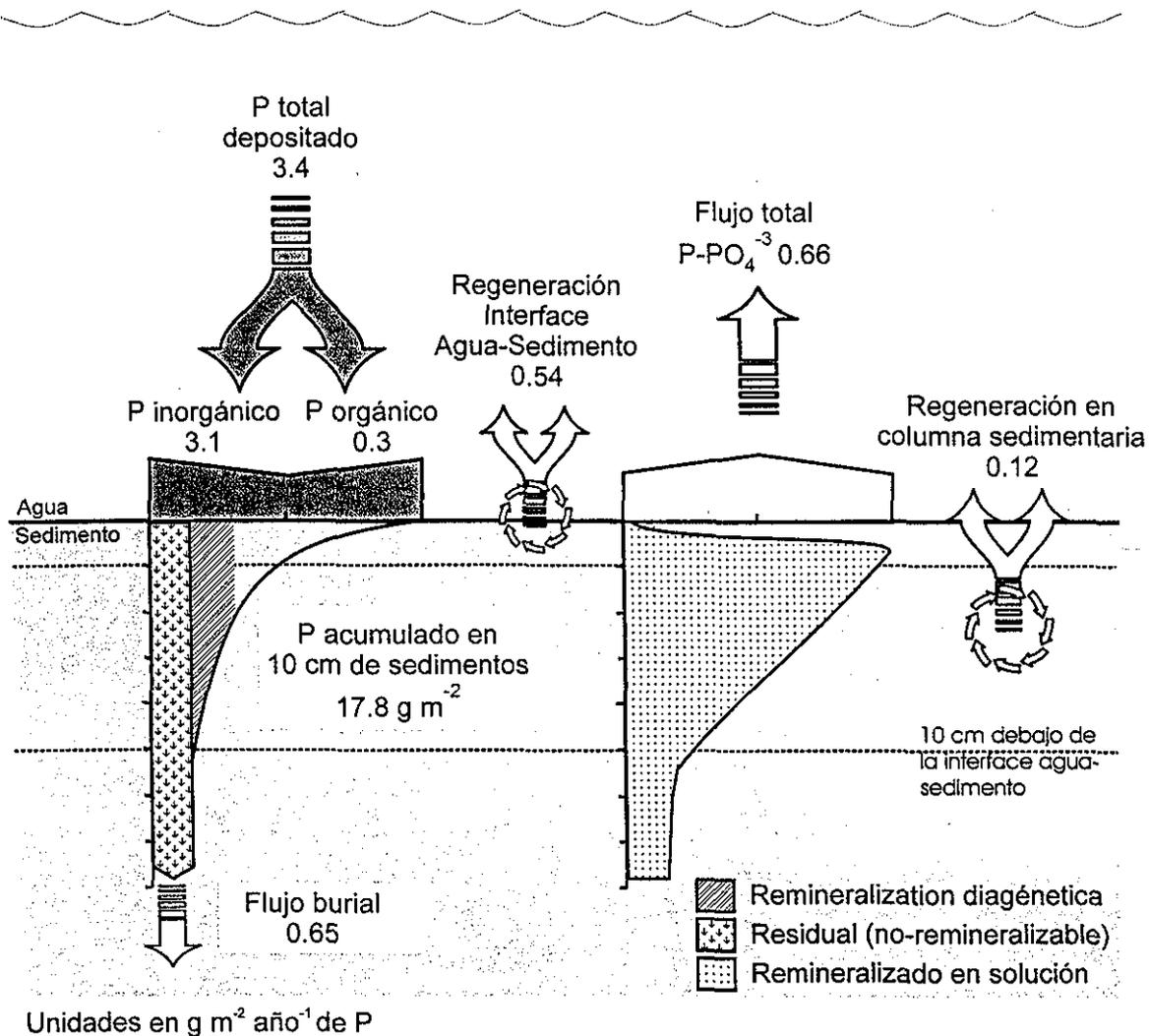


Fig. 7.20. Balance anual de P en sedimentos de la parte alta del río Culiacán.

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

condiciones aeróbicas o reducidas en oxígeno. Bajo estas condiciones la tasa de degradación fue de $0.12 \text{ g m}^{-2} \text{ año}^{-1}$ de P. El flujo difusivo del N no se pudo estimar debido a que no se determinó NH_4^+ en este sitio; sin embargo, se calculó una tasa de regeneración mediante el modelo de distribución para N. De acuerdo con este modelo a los 10 cm de profundidad se han consumido el 59% del N inicialmente depositado, donde el 6% se degradó en la interfase, el 53% fue reciclado en la capa por debajo de la interfase y los 10 cm, depositados en cerca de 26 años de acuerdo con las estimaciones con ^{210}Pb (Ruiz-Fernández *et al.*, 2002). Es decir, 2 g m^{-2} entre 26 años da como resultado una tasa promedio anual de regeneración de $0.08 \text{ g m}^{-2} \text{ año}^{-1}$ de N. Esto mismo se realizó para el P, estimándose una tasa de regeneración de $0.08 \text{ g m}^{-2} \text{ año}^{-1}$, valor que es menor a los $0.12 \text{ g m}^{-2} \text{ año}^{-1}$ establecida por los flujos difusivos, los cuales representaron las tasas máximas.

La productividad primaria en las lagunas costeras subtropicales del Pacífico Mexicano ha sido estimada entre 242 y $620 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ de C (Knoppers, 1994). Usando estas tasas se estimó la contribución de los nutrientes liberados (N y P) desde el sedimento a la columna de agua a la producción primaria. De acuerdo a la proporción atómica $\text{C}_{106}\text{N}_{16}\text{P}_1$ (Stumm y Morgan, 1981), la demanda de N y P en el humedal de Chiricahueto varía entre 42.7 a $110 \text{ g m}^{-2} \text{ año}^{-1}$ de N y 5.9 a $15.1 \text{ g m}^{-2} \text{ año}^{-1}$ de P. Estos resultados indicaron que la contribución de N liberados del sedimento varía de 7.3 a 18.8% de la demanda total. Para P la demanda suministrada por la regeneración oscila entre 16 y 40% de los requerimientos totales. Estos intervalos de contribución son comparables a los señalados en estudios previos (Knoppers, 1994).

7.10. BENEFICIOS ECOLÓGICOS

El valor de algunos ambientes costeros que forman parte del complejo Altata-Ensenada del Pabellón puede ser establecido en función de los beneficios ecológicos y económicos que producen, como el mejoramiento de la calidad del agua, control de inundaciones, control de la erosión, refugio de especies, uso de recreación, cultural y explotación de especies comerciales. En este estudio se destaca la importancia de sitios como Chiricahueto y el estuario del río Culiacán para la sedimentación de sólidos suspendidos y eliminar contaminantes de la columna de agua (Johnston, 1991) evitando que lleguen a la laguna principal o al mar abierto. Contaminantes como nutrientes y metales son atrapados, retenidos, transformados, y/o liberados en los sedimentos, demostrándose que estos sitios juegan un papel importante en los ciclos globales de algunos elementos (e.g. C, N, P, Fe, Mn) (Cooper *et al.*, 1987; Adam, 1990; Chescheir *et al.*, 1991; Johnston, 1993)..

Los procesos biológicos y químicos transforman la mayoría del N que ingresa a estos sitios, causando que más del 80% del nutriente sea removido de los sedimentos mediante procesos diagénéticos, lo cual es comparable con los porcentajes (70 a 90%) reportados para otros sitios (e.g. Reilly, 1991; Gilliam, 1994). En sedimentos aeróbicos, el N predominantemente orgánico es mineralizado a amonio, el cual puede ser utilizado por las plantas y microbios, adsorbido a partículas cargadas negativamente (e.g. arcillas) o migrar por difusión a la superficie. Como el NH_4^+ se difunde a la superficie, las bacterias del género

Nitrosomonas pueden oxidarlo a NO_2^- . Las bacterias del género *Nitrobacter* oxidan el NO_2^- a NO_3^- por nitrificación. Las plantas o microorganismos pueden asimilar el nitrato, o bacterias anaeróbicas pueden reducir el nitrato (denitrificación) a nitrógeno gaseoso (N_2) cuando el nitrato se difunde hacia ambientes anóxicos. El N_2 gas se volatiliza y es eliminado de la columna sedimentaria. Por lo tanto, ambas condiciones reducidas y oxidadas son requeridas para completar el ciclo del N en los humedales (Johnston, 1991).

El P que ingresa a estos sitios es procesado por microorganismos, plantas y mecanismos geoquímicos. La remoción microbiana de P de los sedimentos es rápida y eficiente; sin embargo, al morir la célula el P puede ser liberado de nuevo durante la descomposición de la materia orgánica. Similarmente, las plantas atrapan P manteniéndolo por mayores períodos de tiempo en sus estructuras de hojas y raíces. Sin embargo, el potencial de almacenamiento de P a largo plazo a través de la adsorción en los sedimentos, es más grande que las tasas máximas de acumulación en la biomasa (Johnston, 1991). La capacidad de adsorción de P de los sedimentos depende de la cantidad de Al, Fe o Ca presentes (Richardson, 1985) y aunque en la mayoría de los sitios estudiados estos elementos son abundantes, es difícil establecer el tiempo y la capacidad máxima de saturación. Aun así se puede señalar que los sitios como estuario del río Culiacán y las lagunas interiores tienen alta capacidad para adsorber P debido a que grandes cantidades de material fino son depositados conteniendo.

En este estudio se ha demostrado también que los sedimentos remueven metales procedentes de fuentes naturales y debido a actividades humanas. Esta capacidad para remover metales es el resultado de la presencia de arcillas, materiales húmicos, minerales de Al, Fe y/o Ca (Gambrell, 1994). Los metales que ingresan a los humedales son enlazados a las superficies negativamente ionizadas de las partículas de arcilla, precipitan como compuestos inorgánicos (incluyendo óxidos metálicos hidróxidos y carbonatos), como complejos orgánicos con materiales húmicos, y adsorbidos en precipitados oxihidróxidos. El almacenamiento del metal en los sedimentos los mantiene inmovilizados reduciendo los efectos potenciales a la biota presente en el cuerpo de agua. De hecho los resultados de este estudio sugieren que la cantidad de metales liberados que cruzan la interfase agua-sedimento a la columna de agua adyacente es relativamente baja. Esto significa que aunque algunos metales como Cd, Cu, Pb y Zn muestran enriquecimiento en los sedimentos, estos contaminantes son mayoritariamente no biodisponibles. Sin embargo, la solubilidad de los metales puede incrementarse al modificarse las condiciones ambientales de salinidad, Eh o pH, y por lo tanto, su biodisponibilidad (Lau y Chu, 2000).

8. CONCLUSIONES

1. En general los sedimentos estudiados son finos, ricos en contenido orgánico y con condiciones anóxicas dominantes, lo que indicó que prevalecen condiciones hidrodinámicas de calma que les permite funcionar como trampas de sedimentos y de compuestos asociados, como materia orgánica, nutrientes y metales. Los registros en la columna sedimentaria de sitios como lagunas interiores y del río Culiacán, evidencian cambios históricos en las condiciones de asociados a cambios en el uso de agua y de la tierra a finales de los cuarenta cuando la superficie de cultivo del valle agrícola de Culiacán se incrementó de 30,000 a más de 90,000 ha.
2. Los perfiles sedimentarios revelan enriquecimientos superficiales en los niveles de nutrientes y metales, en particular de Corg, N y P total, Ag, Cd, Cu, Mn, Pb y Zn (FA y FE>1). Algunas fuentes de contaminantes fueron identificadas en la región, siendo la más importante la agricultura intensiva de alta fertilización que se desarrolla en las cerca de 135,000 ha del valle agrícola de Culiacán. Este estudio reveló que la agricultura aporta altas cantidades de N y P (2 a 18 kg ha⁻¹ año⁻¹ de N y 1.5 a 7.5 kg ha⁻¹ año⁻¹ de P) y algunos metales como Cd (del 5 al 20%), Cu (6.5 a 20.7 ton año⁻¹) y Zn (35 ton año⁻¹) que llegan a los cuerpos receptores, como la laguna Chiricahueto, después de un proceso de lixiviación de suelos agrícolas. La segunda fuente en importancia la constituye las descargas al cauce del río Culiacán, y en menor proporción a la laguna Chiricahueto, de aguas negras

sin tratar. Esta fuente aporta nutrientes y metales como Ag, Cu, Zn y Pb. La deposición atmosférica producto de la utilización de combustibles fósiles por cerca de 100,000 vehículos automotores que circulan en esta región y la industria cada vez más desarrollada constituyen otra fuente significativa de metales. En este contexto, el consumo de combustibles podría constituir la principal fuente de Pb y contribuye significativamente con los niveles de Cd y Cu en los cuerpos receptores. Finalmente, las descargas de aguas derivadas de las actividades agropecuarias, de ingenios azucareros y otras industrias principalmente alimenticias constituyen fuentes puntuales de nutrientes y algunos metales.

3. Las tasas de acumulación de nutrientes (120 a 130.3 $\text{g m}^{-2} \text{año}^{-1}$ de C, 13 a 14 $\text{g m}^{-2} \text{año}^{-1}$ de N, y 3.4 a 5.2 $\text{g de P m}^{-2} \text{año}^{-1}$) y de metales como Cd (0.8 a 4.4 $\text{mg m}^{-2} \text{año}^{-1}$), Ag (3.5 a 7.6 $\text{mg m}^{-2} \text{año}^{-1}$), Pb (65 a 67 $\text{mg m}^{-2} \text{año}^{-1}$) y Zn (hasta 500 $\text{mg m}^{-2} \text{año}^{-1}$) en sitios de remanso del río Culiacán y en laguna Chiricahueto, indican que actúan como trampas de sedimentos y de los elementos asociados. Además, los resultados sugieren que estos sitios funcionan como unidades de purificación ya que son capaces de remover y regenerar altas cargas de nutrientes como lo indicó la migración difusiva de especies químicas producto de la regeneración del N y P (1.7 a 7.2 $\text{g m}^{-2} \text{año}^{-1}$ de NH_4^+ y de 0.11 a 1.6 $\text{g m}^{-2} \text{año}^{-1}$ de PO_4^{3-}). Por otro lado, las altas concentraciones de metales como Cd, Cu, Pb y Zn, y los relativamente bajos flujos difusivos (-0.08 a 1.5 , -1.4 a 1.3 , -0.9 a 8.9 y de -2.1 a 11.6 mg

m⁻² año⁻¹, respectivamente), sugieren que el papel principal de los sedimentos es retener y almacenar a estos contaminantes.

4. Procesos asociados a la descomposición de la materia orgánica, controlan en parte la distribución de metales y nutrientes en la columna sedimentaria. Una importante regeneración de nutrientes (hasta el 40%) toma lugar en la interface agua-sedimento con condiciones óxicas, donde la degradación bacteriana emplea C, N y P asociado a compuestos orgánicos degradables. Menos del 20% de los nutrientes depositado inicialmente están asociados a material refractario. La descomposición anaeróbica tiene influencia en la redistribución diagénica de Fe y Mn, y de otros metales asociados a la materia orgánica o fases geoquímicas, como oxihidróxidos de Fe/Mn y carbonatos, que resultan afectadas por la diagenesis (e.g. Ag, Cd y Cu, Pb y Zn).

5. Cambios en los valores de indicadores geoquímicos, como contaminantes antropogénicos y características texturales, registrados en la columna sedimentaria podrían ser útiles usados como referencias temporales en sistemas sedimentarios simples al ser relacionados con eventos ocurridos en fechas bien conocidas. Los resultados obtenidos en el río Culiacán, donde mediante la medición de actividad isotópica de ²¹⁰Pb fue posible establecer una cronología precisa, validan el uso de indicadores geoquímicos como referencias temporales ya que estos describieron satisfactoriamente la evolución histórica de la contaminación del río.

9. REFERENCIAS

- Adam P., 1990. Salt Marsh Ecology Cambridge University Press, Cambridge, UK.
- Aller R. C., 1980. Diagenetic processes near the sediment-water interface of Long Island Sound II. Fe and Mn. *Adv. Geoph.*, 22: 351-415.
- Aller R.C. and Rude P.D., 1988. Complete oxidation of solid-phase sulfides by manganese and bacteria in anoxic marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 52: 751-765.
- Aller R.C., 1994. The sedimentary Mn cycle in Long Island Sound: its role as intermediate oxidant and the influence of bioturbation, O₂, and C_{org} flux on diagenetic reaction balances. *J. Mar. Research*, 52: 259-295
- Alloway R.J., 1990. Heavy metals in soils. Blackie and son Ltd. 339 pp.
- Alongi D.M., 1995. Decomposition and recycling of organic matter in muds of the Gulf of Papua, northern Coral Sea. *Cont. Shelf Research*, 15: 1319-1937.
- APHA, 1992. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 18th edition. American Public Health Association, Washington DC 20005.
- Aspila K.I., Agemian H. and Chau A.S.Y., 1976. A semi-automated method for the determination of inorganic, organic and total phosphate in sediments. *Analyst*, 101: 187-197.
- Ayala-Castañares A., Gutierrez-Estrada M., Galaviz-Solís A. y Malpica-Cruz V.M., 1994. Geología marina del sistema lagunar Altata-Ensenada del pabellón, Sinaloa, México. *An. Inst. Cienc. del Mar y Limnol. Univ. Nat. Autón. México*, 21: 129-147.
- Baeyens W., Gillain G., Hoening M. and Dehairs F., 1986. Mobilization of major and trace elements at the water-sediments interface in the Belgian coastal area and the Scheldt estuary. In: Marine Interfaces Ecohydrodynamics (Nihoul, J.C.J., ed.). Elsevier, Amsterdam, pp. 453-466.
- Berner R.A., 1964. An idealized model of dissolved sulfate distribution in recent sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 28: 1497-1503.
- Berner R.A., 1980. Early diagenesis: a theoretical approach. Princeton Univ. Press. 241 pp.

- Bertine K.K. and Golberg E.D., 1977. History of heavy metal pollution in Southern California coastal zone-reprise. *Environ. Sci. Technol.*, 11: 377-390.
- Biggar J.W. and Corey R.B., 1969. Agricultural drainage and eutrophication. In *Eutrophication: Causes, Consequences, Correctives*. Washington, D.C. National Academy of Science, pp. 404-405.
- Bricker S.B., 1993. The history of Cu, Pb, and Zn inputs to Narragansett Bay, Rhode Island as recorded by salt-marsh sediments. *Estuaries*, 16: 589-607.
- Bricker-Urso S., Nixon S.W., Cochran J.K., Hirschberg and Hunt C., 1989. Accretion rates and sediment accumulation in Rhode Island salt marshes. *Estuaries*, 12: 300-317.
- Brison M.M., Swift B.L., Plantico RC. and Barclay J.S., 1981. Riparian ecosystems: their ecology and status. U.S. Fish and Wildlife service, Biological Services Program, Washington, DC. USA FWS/OBS-81/17.
- Brodie K., Knowles M. and Moffett J., 1988. Analytical Methodology. In *Analytical Methods for Graphite Tube Atomizers*, Rothery E. (ed.). Varian Instruments At Work. Mulgrave . Australia.
- Bruland K. W., Bertine K., Koide M. and Goldberg E.D., 1974. History of heavy metal pollution in southern California coastal zone. *Environ. Sci. and Technol.*, 8: 425-432.
- 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. Poll.*, 76: 89-131.
- Burdige D.J., 1993. The biogeochemistry of manganese and iron reduction in marine sediments. *Earth Sci. Reviews*, 35: 249-284
- Burke W. 1975. Fertilizer and other chemical losses in drainage water from blanket bog. *Irish J. Agricult. Res.*, 14: 163-178.
- CAADES; Agriculture Societies Confederation of the State of Sinaloa: 1986, *Análisis de la Agricultura Sinaloense*,. El Fuerte, Sinaloa, No. 146, 128 p.

- 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. *Estuar. Coast. Shelf Sci.*, 42:393-403.
- Callender E. and Van Metre P.C., 1997. Reservoir sediment cores show U.S. lead declines. *Environ. Sci. Technol.*, 31: 424-428.
- Calvert S.E., Bustin R.M. and Ingall E.D., 1996. Influence of water column anoxia and sediment supply on the burial and preservation of organic carbon in marine shales. *Geoch. Cosmoch. Acta*, 60:1577-1593.
- Canfield D.E., Jørgensen B.B., Fossing H., Glud R., Gundersen J., Ramsing N.B., Thamdrup B., Hansen J.W., Nielsen L.P. and Hall P.O.J., 1993. Pathways of organic carbon oxidation in three continental margin sediments. *Mar. Geol.*, 113: 27-40.
- Canfield D.E., Thamdrup B. and Hansen J.W., 1993a. The anaerobic degradation of organic matter in Danish coastal sediments: iron reduction, manganese reduction, and sulfate reduction. *Geoch. Cosmoch. Acta*, 57: 3867-3883
- Carman R., Aigars J. and Larsen B., 1996. Carbon and nutrient geochemistry of the surface sediments of the Gulf of Riga, Baltic Sea. *Mar. Geol.*, 134: 57-76.
- Carvalho F.P., Fowler S.W., Gonzalez-Farías F., Mee L.D. and Readman J.W., 1996. Agrochemical residues in the Altata-Ensenada del Pabellon coastal lagoon (Sinaloa, Mexico): a need for integrated coastal zone management. *Intern. J. Environ. Health Res.*, 6:209-220.
- Cearreta A., Irabien M.J., Leorri E., Yusta I., Croudace I.W. and Cundy A.B., 2000. Recent Anthropogenic Impacts on the Bilbao Estuary, Northern Spain: Geochemical and Microfaunal Evidence. *Estuar. Coast. Shelf Sci.*, 50: 571-592.
- Chescheir G.M., Gilliam J.W., Skaggs R.W. and Broadhead R.B., 1991. Nutrient and sediment removal in forested wetlands receiving pumped agricultural drainage water. *Wetlands*, 11: 87-103.
- CNA, 2001. Compendio del Agua en México. Comisión Nacional del Agua. Aguascalientes, México. pp 63.

- Cochran J.K., Hirschberg D.J., Wang J., Dere C., 1998. Atmospheric deposition of metals to coastal waters (Long Island Sound, New York,USA): evidence from salt marsh deposits. *Estuar. Coast. Shelf Sci.*, 46: 503-522.
- Colombo J.C., Silverberg N. and Gering J.N., 1996. Biogeochemistry of organic matter in the Laurentian Trough, I. Composition and vertical fluxes of rapidly settling particles. *Mar. Chem.*, 51: 277-293.
- Cooper J. R., Gilliam J. W., Daniels R .B. and Robarge W.P., 1987. Riparian areas as filters for agricultural sediment. *Soil Soc. Amer. Proc.*, 51:416-420.
- Cornwell J.C., Conley D.J., Owens M., Stevenson J.C., 1996. A sediment chronology of the eutrophication of Chesapeake Bay. *Estuaries*, 19: 488-499.
- Covelli S. and Fontolan G., 1997 Application of a normalization procedure in determining regional geochemical baseline. *Environ. Geol.*, 30: 34-35.
- Cowie G.L. and Hedges J.I., 1992. Sources and reactivities of aminoacids in a coastal marine environment. *Limnol. Ocean.*, 37: 703-729.
- Craft B.C. and Casey P.W., 2000. Sediment and nutrient accumulation in floodplain and depressional freshwater wetlands of Georgia, USA. *Wetlands*, 20: 323-332.
- De la Lanza Espino G., García-Calderón J.L., Tovilla-Hernández C. and Arredondo-Figueroa J.L., 1993. Ambientes y Pesquerías en el Litoral Pacífico Mexicano. INEGI, Aguascalientes, Mexico, 148 pp.
- De la Lanza Espino, G. and F.J. Flores Verdugo, 1998. Nutrient fluxes in sediment (NH_4^+ and PO_4^{3-}) in N.W. coastal lagoon Mexico associated with an agroindustrial basin. *Water Air Soil Poll.*, 107:105-120.
- Din, Z.B., 1992. Use of aluminum to normalize heavy metal data from estuarine and coastal sediments of straits of Melaka. *Mar. Poll. Bull.*, 24: 484-491.
- Dunbabin, J.S. and Bowmer, K.H., 1992. Potential use of constructed wetlands for treatment of industrial wastewater containing metals. *The Sc. Total Environ.*, 111: 151-168.
- Emerson S., Jahnke R. and Heggie D., 1984. Sediment-water exchange in shallow water estuarine sediments . *J. Mar. Res.*, 42: 709-730.

- Farmer J.G., 1991. The perturbation of historical pollution records in aquatic sediments. *Environ. Geoch. Health*, 13: 76-83.
- Fernex F.E., Span D., Flatau G.N., Renard D., 1986. Behavior of some metals in surficial sediments of the Northwest Mediterranean continental shelf. In: *Sediments and water interactions* Sly P.G. (ed.), Springer, pp. 353-370
- Folk R.L., 1974. *Petrology of Sedimentary Rocks*. Hemphills Pub. Co., Austin, Texas.
- Förstner U. and Wittman G.T., 1983. *Metal pollution in the Aquatic Environment*. New York: Springer-Verlag.
- Förstner U. and Wittmann G.T.M., 1981. *Metal pollution in the aquatic Environment*. Springer Verlag, 486 pp.
- 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.
- Froelich P.N., Klinkhammer G.P., Bender M.L., Luedtre N.A., Heath G.R., Cullen D., Dauphin P., Hammond D., Hartman B. and Maynard V., 1979. Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of the eastern equatorial Atlantic: Suboxic diagenesis. *Geoch. Cosmoch. Acta*, 43: 1075-1090.
- Gerritse R.G., 1996. Transport times of dissolved inorganic phosphate in soils. *J. Environ. Qual.*, 25: 107-110.
- Gerritse R.G., Wallbrink P.J. and Murray A.S. ,1998. Accumulation of phosphorus and Heavy Metals in the Swan-Canning Estuary, Western Australia. *Estuar. Coast. Shelf Sci.*, 47: 165-179.
- Gilliam J.W., 1994. Riparian Wetlands and Water Quality. *J. Environ. Qual*, 23: 896-900.
- Goff J.R., 1997. A chronology of natural and anthropogenic influences on coastal sedimentation, New Zealand. *Mar. Geol.*, 138: 105-117.
- Goldberg E.D., Gambie E. Griffin J.J., Koide M., 1977. Pollution history of Narragansett Bay as recorded in its sediments. *Estuar. Coast. Shelf Sci.*, 5: 549-561.

- Gómez-Noguera S.E. and Hendrixs M.E., 1996. Distribution and Abundance of Meiofauna in a Subtropical Coastal Lagoon in the South-eastern Gulf of California, Mexico. *Mar. Poll. Bull.*, 34: 582-587.
- Goulet R.R.; Pick F.R. and Droste R.L., 2001. Test of the first-order removal model for metal retention in a young constructed wetland. *Ecolog. Engin.*, 17: 357-371.
- Grambell R.P., 1994. Trace and Toxic Metals in Wetlands- a Review. *J. Environ. Qual.*, 23: 883-892.
- Grant A. and Middleton R., 1990 An assessment of metal contamination of sediments in the Humber estuary, U.K. *Estuar. Coast. Shelf Sci.*, 31: 71-85.
- Grasshof K., Ehrhard M. and Kremling K., 1983. Methods of seawater analysis. Verlag Chemie, Weinheim, 419 pp.
- Green-Ruiz C.R., 1996. Geoquímica de sedimentos de la laguna costera subtropical Altata-Ensenada del Pabellón. Sinaloa, México. Tesis de Maestría. ICMYL-UNAM. 183 pp.
- Gupta S.K., 1992. Mobilizable metal in anthropogenic contaminated soils and its ecological significance. In *Impact of Heavy Metals on the Environment*, Vernet J.P. (ed.). Versoix, Switzerland. pp 444.
- Hammond D.E., Giordani P., Berelson W.M. and Poletti R., 1999. Diagenesis of carbon and nutrients and benthic exchanges in sediments of the Northern Adriatic Sea. *Mar. Chem.*, 66:53-79.
- Harbison P., 1986. Mangrove muds a sink and source for trace metals. *Mar. Poll. Bull.* 17: 246-250.
- Henrichs S., 1992. Early diagenesis of organic matter in marine sediments: progress and perplexity. *Mar. Chem.*, 39:119-149.
- Herut B., Hornung H., Kress N. and Cohen Y., 1993 Trace metals in shallow sediments from the Mediterranean coastal region of Israel. *Mar. Poll. Bull.* 26: 675-682.
- Hopkinson C.S., 1992. A comparison of ecosystem dynamics in freshwater wetlands. *Estuaries*, 15: 549-562.

- Hornberger M.I., Louma S.N., van Geen A., Fuller C., Anima R., 1999. Historical trends of metals in the sediments of San Francisco Bay, California. *Mar. Chem.*, 64: 39-55.
- Horowitz A.J. and Elrick K.A., 1987. The relation of stream sediment surface area, grain size and composition to trace element chemistry. *Applied Geoch.*, 2:437-451.
- Horowitz A.J., 1991. A primer on Sediment-Trace element chemistry. Second edition. Chelsea, Michigan: Lewis publishers. 136 pp.
- Howes B.L. and Goehring D.D., 1994. Porewater drainage and dissolved organic carbon and nutrients losses through the intertidal creeks of a New England salt marsh. *Mar. Ecol. Progr. Ser.*, 114: 289-303.
- Huerta-Díaz M.A. and Morse J.W., 1992. Pyritization of trace metals in anoxic marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 56: 2681-2702.
- Huettel M., Ziebis W., Förstner S. and Luther G.W. III, 1998. Advective transport affecting metal and nutrient distributions and interfacial fluxes in permeable sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 62: 613-631.
- IAEA, 1994. Report on the world-wide and regional intercomparison from the determination of trace elements in polluted marine sediments IAEA-356. Monaco, 56: 48-50.
- INEGI, 1994. Anuario Estadístico del Estado de Sinaloa. Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática. Aguascalientes, México, 310 pp.
- INEGI, 1999. Anuario Estadístico del Estado de Sinaloa. Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática. Aguascalientes, Mexico, 414 pp.
- INIFAP, 1997. Serie de Folletos para Productores: Folleto No. 42. Instituto Nacional de Investigaciones Forestales, Agrícolas y Pecuarias. Culiacán, México. 12 pp.
- Izaguirre-Fierro G., Páez-Osuna F. and Osuna-López J.I., 1992. Heavy metals in fishes from Culiacan valley, Sinaloa, Mexico. *Ciencias Marinas*, 18:143-151.
- Jackson M. L., 1970. Análisis químico de suelos. Ediciones Omega, S. A. 662 p.

- Johnson K.S., Berelson W.M., Coale K.H., Coley T.L., Elrod V.A., Fairey W.R., Lams H.D., Kilgore T.E., Nowicki J.L., 1992. Manganese flux from continental margin sediments in a transect through the oxygen minimum. *Science* 257, 1242-1245.
- Johnston C.A., 1991. Sediment and nutrient retention by freshwater wetlands: effects on surface water quality. *Crit. Rev. Environ. Control*, 21: 491-565.
- Johnston C.A., 1993. Mechanism of Wetland-Water Quality Interaction. In *Constructed Wetlands for Water Quality Improvement*, Moshiri G.A. (ed.), pp. 293-299. CRC Press. Boca Raton.
- Jordan R.N., Yonge D.R. and Hathhorn W.E., 1997. Enhanced mobility of Pb in the presence of dissolved natural organic matter. *Journal of Contaminant Hydrology*, 29: 59-80.
- Klump V.J. and Martens S.C., 1981. Biogeochemical cycling in an organic-rich coastal marine basin – II. Nutrient sediment-water exchange processes. *Geochim. Cosmoch. Acta*, 45: 101-121.
- Knoppers B. 1994 Aquatic primary production in coastal lagoons. In *Coastal lagoon processes*, Kjerfve B. (ed.), pp. 243-286. Elsevier Oceanography Series, Amsterdam.
- Krom M.D. and Berner R.A., 1980. Adsorption of phosphate in anoxic marine sediments. *Limnol. Ocean.*, 25: 797-806.
- Krom M.D. and Berner R.A., 1981. The diagenesis of phosphorus in a nearshore marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 45: 207-216.
- Lacerda L.D., Carvalho C.E.V., Tanizaki K.F., Ovalle A.R.C. and Rezende C.E., 1993. The biogeochemistry and trace metals distribution of mangrove Rhizophores. *Biotropica*, 25: 252-257.
- Lankford R.R., 1977. Coastal lagoons of Mexico, their origin and classification. In *Estuarine Processes*, Wiley M. (ed.). Academic Press, New York. pp. 174-182.
- Lau S.S.S. and Chu L.M, 1999. Contaminant release from sediments in a coastal wetland. *Water Res.* 33: 909-918.

- Lau S.S.S. and Chu L.M., 2000. The significance of sediment contamination in a coastal wetland, Hong Kong, China. *Water Res.*, 34: 379-386.
- Lehtoranta J., Pitkanen H. and Sandman O., 1997. Sediment accumulation of nutrients (N, P) in the eastern Gulf of Finland (Baltic Sea). *Water Air Soil Poll.*, 99: 477-486.
- Lerman A., 1979. *Geochemical Processes Water and Sediment Environments*. John Wiley and Sons. New York, USA. pp. 482.
- Li Y.H. and Gregory S. 1974. Diffusion of ions in sea water and deep-sea sediments. *Geochim. Cosmoch. Acta*, 38:703-714.
- Loring D.H. and Rantala R.T.T., 1992. Manual for the geochemical analyses of marine sediments and suspended particulate matter. *Earth-Science Review*, 32: 235-283.
- Loring D.H., 1981. Potential bioavailability of metals in Eastern Canadian estuarine and coastal sediments. *Rapports et Proces-verbaux des Reunions du Cons. Intern. Explor. Mer*, 181: 93-101.
- Loring D.H., 1990. Lithium- a new approach for the granulometric normalization of trace metal data. *Mar. Chem.*, 29: 155-168.
- Lovley D.R. and Phillips E.J.P., 1988. Novel model of microbial metabolisms: Organic carbon oxidation coupled to dissimilatory reduction of iron and manganese. *Appl. Environ. Microb.*, 53: 1536-1540.
- Lowrance R., Sharpe J.K. and Sheridan J.M., 1986. Long-term sediment deposition in the riparian zone of a coastal plain watershed. *J. Soil Water Conservation*, 41: 266-271.
- Lowrance R., Vellidis G. and Hubbard K.R., 1995. Wetlands and aquatic processes. *J. Environ. Qual.*, 24: 808-815.
- Luoma S.N.; 1989. Can we determine the biological availability of sediment-bound trace elements?. *Hydrobiologia*, 176/177: 379-396.
- Luoma, S.N. and Bryan G.W., 1982. A statistical study of environmental factors controlling concentrations of heavy metals in the burrowing bivalve *Scrobicularia plana* and the polychaete *Nereis diversicolor*. *Estuar. Coast. Shelf Sci.*, 15: 95-108.

- Lyle M.W. and Dymond J., 1976. Metal accumulation rates in the southeast Pacific- Errors introduced from assumed bulk densities. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 30: 164-168.
- Macdonald R.W., Macdonald D.M., O'Brien M.C. and Gobeil C., 1991. Accumulation of heavy metals (Pb Zn, Cu, Cd) carbon and nitrogen in sediments from Strait of Georgia, B.C., Canada. *Mar. Chem.*, 34: 109-135
- Mackey, A.P. and Hodgkinson, M.C., 1995. Concentrations and spatial distribution of trace metals in mangrove sediments from the Brisbane River, Australia. *Environ. Poll.*, 90: 181-186.
- Mackey, A.P., Hodgkinson, M.C. and Nordella R. 1992 Nutrients levels and heavy metals in mangrove sediments from Brisbane River, Australia. *Mar. Poll. Bull.* 24: 418-420.
- Martin J. M. and Meybeck M., 1979. Elemental mass-balance of material carried by major world rivers. *Mar. Chem.*, 7:173-206.
- Mayer L.M., 1985. Geochemistry of humic substances in estuarine environments. In: Humics substances in soil, sediment, and water. Aiken G.R., McKnight D.M., Wershaw R.L. and Maccarthy P. (editors), Wiley, New York, NY, pp. 211-232.
- Mayer T., Ptacek C. and Zanini L., 1999. Sediments as a source of nutrients to hypereutrophic marshes of Point Pelee, Ontario, Canada. *Water Res.*, 33: 1460-1470.
- McCaffrey R.J. and Thomson J., 1980. A record of the accumulation of sediment and trace metals in a Connecticut salt marsh. In: *Advances in Geophysics, Estuarine Physics and Chemistry: Studies in Long Island Sound*, Saltzman, B. (ed.). Vol. 22. Toronto, Ontario: Academic Press, pp. 165-235.
- McCombo A.J., Qiu S., Lukatelich R.J. and McAuliffe T.F., 1998. Spatial and Temporal Heterogeneity of Sediment Phosphorus in the Peel-Harvey Estuarine System. *Estuar. Coast. Shelf Sci.*, 47: 561-577.
- Miller R.W. and Donahue R.L., 1990. *Soils: an introduction to soils and plant growth*. Prentice Hall.

- Mitsch W.J. and Reeder B.C., 1991. Modeling nutrient retention of a freshwater coastal wetland: estimating the roles of primary productivity, sedimentation, resuspension and hydrology. *Ecol. Mod.*, 54: 151-187.
- Mitsch W.J. and Reeder B.C., 1992. Nutrient and hydrologic budgets of a Great Lakes coastal freshwater wetland during a drought year. *Wetlands Ecol. Manage.*, 1: 211-223.
- Mitsch W.J., 1994. The nonpoint source pollution control function of natural and constructed riparian wetlands. In: W.J. Mitsch (Ed), *Global Wetlands: Old World and New*. Elsevier, Amsterdam, pp. 351-361.
- Mulla D.J., Page A.L. and Ganje T.J. Cadmium accumulations and bioavailability in soils from long-term phosphorous fertilization. *Environmental Quality* 9:408-412 (1980).
- Murphy J. and Riley J.P., 1962. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. *Analyt. Chim. Acta*, 27: 31-36.
- Murray T.E. and Gottgens J.F., 1997. Historical changes in phosphorus accumulation in a small lake. *Hydrobiologia* 345: 39-44.
- Naiman R.J. and Decamps H. 1997. The ecology of interfaces: riparian zones. *Annual Review of Ecology and Systematics*, 28: 621-658.
- Neely R.K. and Baker J.L., 1989. Nitrogen and phosphorus dynamics and the fate of agricultural runoff. In: *Northern Prairie Wetlands*, van der Valk A.G. (ed.) pp. 92-131. Iowa State University Press. Ames, IA.
- Nolting R. F. and Helder W., 1991. Lead and zinc as indicators for atmospheric and riverine particle transport to sediments in the Gulf of Lions. *Ocean. Acta* 14: 357-367.
- Nriagu J., Kemp A.L., Wong H.K.T. and Harp N., 1979. Sedimentary record of heavy metal pollution in Lake Erie. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 43: 247-258.
- Nriagu J.O., 1996. A history of global metal pollution. *Science*, 272: 223-224.
- Orem W.H., Spiker E.C. and Kotra R.K., 1990. Organic matter in hydrothermal metal ores and hydrothermal fluids. *Appl. Geoch.*, 5: 125-134.

- Ortega-Noriega S., 1999. Breve historia de Sinaloa. Fondo de Cultura Económica, pp. 331.
- Paez-Osuna F. and Osuna-Lopez J.I., 1990. The initial gradient of sulfate in Gulf of California sediments. *J. Sed. Petrol.*, 60: 912-917.
- 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 Intern.*, 31: 289-304.
- Paez-Osuna F., Bojórquez-Leyva H. and Osuna-Lopez J.I., 1991. Accumulation and Distribution of Phosphorus in Sediments of the Gulf of California. *Mar. Mining*, 10: 285-301.
- Páez-Osuna F., Bojórquez-Leyva H., Osuna-López J.I., Izaguirre-Fierro G. Y González-Farías F., 1992. Carbono y fósforo en los sedimentos de un sistema lagunar asociado a una cuenca de drenaje agrícola. *An. Instit. Ciencias Mar Limnol. UNAM*, 19: 1-11.
- Páez-Osuna F., Guerrero-Galván S.R. and Ruiz-Fernández A.C., 1998. The environmental impact of shrimp aquaculture and coastal pollution in Mexico. *Mar. Poll. Bull.*, 36: 65-75.
- Páez-Osuna F., H. Bojórquez-Leyva, and Green-Ruiz C., 1998. Total carbohydrates: organic carbon ratio in lagoon sediments as an indicator of organic effluents from agriculture and sugar-cane industry. *Environ. Poll.* 102: 321-326.
- Páez-Osuna F., Osuna-López J.I., Izaguirre G. and Zazueta Padilla H.M., 1993a. Heavy metals in oysters from a subtropical coastal lagoon associated with an agricultural drainage basin. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 50: 696-702.
- Páez-Osuna F., Osuna-López J.I., Izaguirre G. and Zazueta Padilla H.M., 1993b. Heavy metals in clams from a subtropical coastal lagoon associated with an agricultural drainage basin. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 50: 915-921.
- Páez-Osuna F., Osuna-López J.I., Izaguirre G. and Zazueta Padilla H.M., 1994. Trace metals in mussels from Ensenada del Pabellón lagoon, México. *Mar. Poll. Bull.* 28(2): 124-126.

- Palanques A., Sanchez-Cabeza J. A., Masqué P. and León L., 1998. Historical record of heavy metals in a highly contaminated Mediterranean deposit: The Besòs prodelta. *Mar. Chem.*, 61: 209-217.
- Peraza-Vizcarra R., 1973. Características hidrográficas y distribución de los sedimentos en el sistema estuarino Bahía de Altata-Ensenada del Pabellón, Sinaloa. Tesis de Licenciatura. Escuela de Ciencias Marinas. Universidad Autónoma de Baja California, 64 pp.
- Pérez-Bernal L.H., 1999. Concentración, distribución y fraccionamiento geoquímico del fósforo en los sedimentos de dos lagunas costeras del noroeste de México. Tesis de Maestría. CCH-UACPyP, ICMYL-UNAM. 145 pp.
- Phillips R.C., Westerdahl H.E., Mize A.L. and Robinson S.A., 1993. Summary of Literature Describing the Functional Ability of Wetlands to Enhance Wastewater Quality. Technical Report WRP-CP-2, August, 1993. U.S. Army Corps of Engineers, Wetlands Research Program, Washington DC.
- Rauret G., Rubio R., López-Sánchez J.F. and Casassas E., 1988. Determination and speciation of Copper of a river Mediterranean (River Tenes, Catalonia, Spain). *Wat. Res.*, 22: 449-455.
- Readman J.W., Liong Wee Kwong K., Mee L.D., Bartocci J., Nilve G., Rodriguez-Solano J.A. and Gonzalez-Farías F., 1992. Persistent organophosphorus pesticides in tropical marine environments. *Mar. Poll. Bull.*, 24: 398-402.
- Reilly W., 1991. U.S. Environmental Protection Agency. Testimony for July 10, 1991 Hearing before the Senate Subcommittee on Environmental Protection regarding Section 404 of the Clean Water Act.
- Richardson C. J., 1985. Mechanisms Controlling Phosphorus Retention Capacity in Freshwater. *Wetlands. Sci.*, 228:1424-1427.
- Richardson C.J., Tilton L.D., Kadlec J.A., Chamie J.P.M. and Wentz W.A., 1978. Nutrient dynamics of northern wetland ecosystems. 217-241. In *Freshwater wetlands: Ecological processes and management potential*, Good R.E. et al. (ed.). Academic Press, New York.

- Ridgeway I.M. and Price N.B. 1987. Geochemical associations and post-depositional mobility of heavy metals in coastal sediment: Loch Etive, Scotland. *Mar. Chem.*, 21: 229-248.
- Riedel G.F., Sanders J.G. and Osman R.W. Biogeochemical control on the flux of trace elements from estuarine sediments: Water column oxygen concentrations and benthic infauna. *Estuar. Coast. Shelf Sci.*, 44: 23-38.
- Rozan T.F. and Benoit G. 1999. Heavy metal removal efficiencies in a river-marsh system estimated from patterns of metal accumulation in sediments. *Mar. Environ. Res.*, 48: 335-351.
- Ruiz-Fernández A.C., Hillaire-Marcel C., Ghaleb B., Páez-Osuna F. and Soto-Jiménez M.F., 2001. Isotopic constrains (^{210}Pb , ^{228}Th) on the sedimentary dynamics of contaminated sediments from subtropical coastal lagoon (NW Mexico). *Environ. Geol.*, 41:74-89.
- Ruiz-Fernández A.C., Páez-Osuna F., Hillaire-Marcel C., Soto-Jiménez M. and Ghaleb B., 2001. Principal Components Analysis Applied to the Assessment of Metal pollution from Urban Wastes in the Culiacan River Estuary. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 67: 741-749.
- Ruiz-Fernández A.C., Hillaire-Marcel C., Ghaleb B., Soto-Jiménez M. and Páez-Osuna F., 2002. Recent sedimentary history of anthropogenic impacts on the Culiacan River Estuary, Northwestern Mexico: geochemical evidence from organic matter and nutrients. *Environ. Poll.*, 118: 365-377.
- Rule J.H. and Alden III R.A., 1990. Cadmium bioavailability to three estuarine animals in relation to geochemical fractions of sediments. *Archives of Environ. Contam. Toxicol.*, 19: 878-885.
- Ruttemberg K.C. and Goñi M.A., 1997. Phosphorus distribution, C:N:P ratios, and $\delta^{13}\text{C}_{\text{oc}}$ in arctic, temperate, and tropical coastal sediments: tools for characterizing bulk sedimentary organic matter. *Mar. Geol.*, 139: 123-145.
- Salomons W. and Förstner U., 1984. *Metals in the Hydrocycle*. Springer-Verlag Berlin, 349 pp.
- Salomons W., de Rooij N:M., Kerdijk H. and Bril J. 1987. Sediments as a source for contaminants?. *Hydrobiologia*, 149: 13-30.

- Salomons W., Kerdlik H., van Pagee H., Klomp R., Schreur A., 1988. Behavior and impact assessment of heavy metal in estuary and coastal zone. In *Metals in Coastal Environments of Latin American*, Seeliger U., de Lacerda L.D. and Patchineelam S.R. (eds.). Springer-Verlag, New York, pp 159-198.
- Santschi P.H., Hohener P., Benoit G. and Bucholtz-ten Brink M., 1990. Chemical processes at the sediments-water interface. *Mar. Chem.*, 30: 269-315.
- Scropp S.J., Lewis F.G., Windom H. L., Ryan J.D., Calder F.D. and Burney L.C., 1990. Interpretation of metal concentrations in estuarine sediments of Florida using aluminum as a reference element. *Estuaries*, 13:227-235.
- Shaw T.J., Gieskes J.M. and Jahnke R.A. 1990. Early diagenesis in differing depositional environments: The response of transition metals in pore water. *Geochim. Cosmoch. Acta*, 54: 1233-1246.
- Sinex S.A. and Wright D.A., 1988. Distribution of Trace Metals in the Sediments and Biota of Chesapeake Bay. *Mar. Poll. Bull.*, 19: 425-431.
- Smith D.R. and Flegal A.R. 1995. Lead in the biosphere: recent trends. *Ambio*, 24: 21-23.
- Sørensen J. and Jørgensen B.B. 1987. Early diagenesis in sediments from Danish coastal waters: Microbial activity and Mn-Fe-S geochemistry. *Geochim. Cosmoch. Acta*, 51: 1583-1590.
- Soto Jiménez M.F. and Páez-Osuna F., 2001a. Cd, Cu, Pb y Zn in Lagoonal and Mangrove Sediments from Mazatlán Port (SE Gulf of California): Geochemical Associations and Bioavailability. *Bull. Environ. Contam. Toxicol*, 66:350-356.
- Soto Jiménez M.F. and Páez-Osuna, F. 2001c. Distribution and Normalization of Heavy Metal Concentrations in Mangrove and Lagoonal Sediments from Mazatlán Harbor (SE Gulf of California). *Estuar. Coast. Shelf Sci.*, 53: 259-274.
- Soto Jiménez M.F., Páez-Osuna F. and Morales Hernández, F. 2001b. Selected Trace Metals in Oysters (*Crassostrea iridescens*) and Sediments from the Discharge Zone of the Submarine Sewage Outfall in Mazatlán Bay (SE Gulf

- of California): Chemical Fractions and Bioaccumulation Factors. *Environ. Poll.*, 114:357-370.
- Soto-Jiménez M.F. 1998. Distribución y Concentración de metales pesados en los sedimentos del puerto de Mazatlán y áreas adyacentes: su normalización y fraccionamiento geoquímico. Tesis de Maestría. ICMYL-UNAM. pp. 210.
- Stumm W. and Morgan J.J. 1981. *Aquatic Chemistry*. John Wiley and Sons, New York. pp. 583.
- 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: 581-594.
- Szefer P. 1990. Mass-balance of metals and identification of their sources in both river and fallout fluxes near Gdansk Bay, Baltic Sea. *The Science of the Total Environment*, 95:131-139.
- 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. *J. Environ. Sci. Health*, 31: 2723-2754.
- Tam N.F.Y. and Wong Y.S. 1993a. Mangrove soils as sinks for wastewater-borne pollutants. *Hydrobiologia*, 295: 231-241.
- Tam N.F.Y. and Wong Y.S. 1993b. Retention of nutrients and heavy metals in mangrove sediments receiving wastewater of different strengths. *Environ. Technol.*, 14: 719-729.
- Tam N.F.Y. and Wong Y.S., 1996. Retention and distribution of heavy metals in mangrove soils receiving wastewater. *Environ. Poll.*, 94: 283-291.
- Tam N.F.Y. and Yao M.W.Y., 1998 Normalization and heavy metal contamination in mangrove sediments. *The Sci. Total Environ.*, 216: 33-39.
- Tessier A., Campbell P.G.C., 1987. Partitioning of trace metals in sediments: Relationships with bioavailability. *Hydrobiologia*, 149:43-52.
- Tessier A., Campbell P.G.C., Auclair J.C. and Bisson M., 1984. Relationship between the partitioning of trace metals in sediments and their accumulation

- in the tissues of the freshwater mollusc *Elliptio complanata* in a mining area. *Canadian J. Fisher. Aquat. Sci.*, 41: 1463-1472.
- Thomas E. and Varekamp J.C., 1991. Paleo-environmental analyses of marsh sequences (Clinton, Connecticut): Evidence for punctuated rise in relative sea level during the late Holocene. *J. Coast. Res. Special Issue*, 11: 125-158.
- Turekian K.K., Nozaki Y. and Benninger L.K., 1977. Geochemistry of atmospheric radon and radon products. *Annual Review Earth Planet Science*, 5:227-255.
- USEPA U.S. Environmental Protection Agency, 1994a. Considering Wetlands at CERCLA Sites. EPA 540/R-94/019. EPA: Washington DC.
- Valette-Silver N.J., 1993. The use of sediment cores to reconstruct historical trends in contamination of estuarine and coastal sediments. *Estuaries*, 16: 577-588.
- Van Santvoort P.J.M., De Lange G.J., Thompson J., Cussen H., Wilson T.R.S., Krom M.D. and Ströhle K., 1996. Active post-depositional oxidation of the most recent sapropel (S1) in sediments of the eastern Mediterranean Sea. *Geochim. Cosmoch.*, 60(21):4007-4024.
- Varekamp J.C., 1991. Trace element geochemistry and pollution history of mudflat and marsh sediments from the Connecticut coastline. *J. Coast. Res. Special Issue*, 11: 105-123.
- Varekamp J.C., Thomas E. and Van der Plassche O., 1992. Relative sea-level rise and climate change over the last 1500 years. *Terra Nova Global Change Special Issue*, 4: 293-304.
- Windom H.L., Schropp S.J., Calder F.D., Ryan J. D., Smith R.G., Burney Jr. L.C., Lewis F.G. and Rawlinson C.H., 1989. Natural trace concentrations in estuarine and coastal marine sediments of the southeastern United States. *Environ. Sci. Technol.*, 23:314-320.
- Zamano-Perez, A. H.; Zedillo-Ponce-de-Leon L. E. y Duran-Dominguez-De-Bazua, C., 1991. Tratamiento biológico de aguas residuales de la industria alcoholera a partir de malezas de caña de azúcar. Informe técnico de

trabajo VIN-01-90. *Pub. Facultad de Química, UNAM*. pp 100. México D.F., México.

Zhang J., 1995. Geochemistry of trace metals from Chinese river-estuary systems: an overview. *Estuar. Coast. Shelf Sci.*, 41: 631-658.

Zimmerman R.A. and Canuel A.E., 2000. A geochemical record of eutrophication anoxia in Chesapeake Bay sediments: anthropogenic influence on organic matter composition. *Mar. Chem.*, 69: 117-137.

Zwolsman J.J.G. and Van Eck G.T.M., 1993. Dissolved and particulate trace metal geochemistry in the Scheldt estuary, S.W.-Netherlands (water column and sediments). *Netherlands J. Aquat. Ecol.*, 27: 287-300.

ANEXO I

Localización, clave y observaciones generales de los núcleos recolectados en los sitios seleccionados del sistema lagunar Altata-Ensenada del Pabellón, Sinaloa.

Sitio (Posición)	Clave	Longitud (cm)	Observaciones
Laguna Chiricahueto (24°33.9N; 107°31.1W)	CHI99-1	72	Profundidad <1 cm. Coloración de la columna sedimentaria varía de negro en capas superiores hasta gris claro con tonos rosados en capas más profundas. Olor a H ₂ S en capas superiores e intermedias. Dominancia de finos.
	CHI99-2	69	
	CHI99-3	71	
	CHI99-4	72	
	CHI99-5	68	
	CHI99-6	60	
Laguna del Caimanero (24°37.5N; 107°35.5W)	CAI99-1	100	Profundidad 1.5 m. Coloración de la columna sedimentaria negruzca y olor a H ₂ S en prácticamente todas las secciones. Dominancia de finos con algunos lechos de conchas a distintas profundidades.
	CAI99-2	97	
	CAI99-3	94	
	CAI99-4	85	
	CAI99-5	84	
	CAI99-6	82	
Río Culiacán (24°33.0N; 107°40.7W)	ERC99-1	103	Profundidad 3.5-4 m. La mayor parte de la columna (60-80 cm) presenta coloración negruzca, grano fino y con fuerte olor a H ₂ S. Las capas profundas son arenas de grano grueso.
	ERC99-2	74	
	ERC99-3	85	
	ERC99-4	87	
	ERC99-5	101	
	ERC99-6	81	
	ERC99-7	78	

Río Culiacán (24°34.6N; 107°41.9W)	RC98-1	34	Profundidad 4 m. Ubicado en la parte superior del río después de cruzar la ciudad de Culiacán. Sedimentos con dominancia de arenas y limos.
	RC98-2	27	
	RC98-2	32	
Río Culiacán a la altura del poblado 'El Castillo' (24°29.6N; 107°42.7W)	EPC99-1	88	Profundidad 1.5 m. Sitio ubicado en la boca del Río Culiacán. Sedimentos predominantemente arenosos.
	EPC99-2	87	
	EPC99-3	85	
	EPC99-4	92	
	EPC99-5	78	
	EPC99-6	86	
	EPC99-7	88	
	EPC99-8	91	
Ensenada del Pabellón "estero el Brinco" (24°30.7N; 107°35.6W)	BRI99-1	113	Profundidad 1 m. Área de muestreo cubierta por macroalgas en el sedimento. Se observa en capas superiores arena fina y lodo con coloración gris oscura, posteriormente capas de finos con coloración negruzca a gris clara y en las últimas capas mismo material pero con presencia de conchas.
	BRI99-2	112	
	BRI99-3	105	
	BRI99-4	105	
	BRI99-5	100	
	BRI99-6	98	
	BRI99-7	97	
	BRI99-8	94	
	BRI99-9	108	
	BRI99-10	92	
Ensenada del Pabellón frente a "Las Iguanas" (24°27.3N; 107°37.2W)	EPI99-1	48	Profundidad 1.7 m. Sedimento bien consolidado. Sedimento de coloración gris clara. Presencia de chile marino en las capas superficiales.
	EPI99-2	45	
	EPI99-3	45	
	EPI99-4	48	
	EPI99-5	40	
	EPI99-6	40	