



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO.**

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES ZARAGOZA.

**"DETERMINACION DE METALES DISUELTOS EN AGUA
DE LA SONDA DE CAMPECHE, GOLFO DE MÉXICO"**

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
QUÍMICO FARMACÉUTICO BIÓLOGO**

PRESENTA

MEDINA LEMUS RICARDO

DIRECTOR: DR. FELIPE VÁZQUEZ GUTIÉRREZ

ASESOR: I.Q. ENRIQUE GIL FLORES



DICIEMBRE 2006



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.

DEDICATORIAS.

A mi Padre: Gil, gracias por apoyarme en todo lo que he emprendido, educarme en la forma en que lo hiciste, por dejarme caer cuando ha sido necesario y levantarme cuando no puedo solo, y más aún por que siempre haz estado cuando te he necesitado y pude darme cuenta hasta ahora que tu eres el mejor amigo que puedo tener. Sabes que te amo y te admiro por todas las lecciones de vida que me haz enseñado y aunque hemos tenido nuestras diferencias siempre las hemos solucionado, te quiero mucho y este logro también es tuyo.

A mi madre: Coquito que puedo decirte, eres la mejor mamá del mundo, me haz enseñado tantas cosas de esta vida, tus consejos, tus atenciones y tus jalones de orejas me han traído hasta aquí. Solo quiero agradecerte de esta manera todo el amor que me haz dado, porque sin ti no lo hubiera logrado. Te amo gordita porque me haz enseñado a no derrumbarme en las situaciones más adversas, porque tu fortaleza siempre ha salido cada vez que tenemos problemas. Te adoro mamá.

A mi hermana Gaby: Porque siempre hemos estado unidos a pesar de nuestros problemas y siempre me haz apoyado en todo, por todas las cosas que hemos vivido juntos que la mayoría han sido muy buenas. Te quiero mucho mi güerita por todo el amor y el cariño que siempre me haz dado y porque eres un ejemplo para mi.

A mi hermana Eli: Porque es nuestro tesoro y aunque discutamos por tonterías, sabes que te quiero mucho y no hay nada que no haría por ti. Sigue el camino que te haz trazado y no te detengas por nada hasta lograr lo que anhelas. Te quiero mucho hueso y sabes que siempre estaré si me necesitas porque aunque sigas creciendo siempre serás mi niñita.

A adriana: "Nany" Por estar siempre conmigo en cada momento sea bueno o malo, por enseñarme que no todas las personas son iguales y más que nada por tu infinito amor, tu paciencia y por soportar mi carácter tan difícil. Me siento feliz de haberte conocido y haber subido a ese barco porque me haz dado tantas alegrías y se que si seguimos juntos pueden ser más. Muchas de las cosas tienen sentido porque estas a mi lado. Te amo.

A mi Abuelo Pedro y a mi tío Julius: Porque la convivencia con ustedes fue maravillosa y nunca los olvidare. Gracias por todo su apoyo y su cariño donde quiera que estén.

AGRADECIMIENTOS.

Deseo dar un agradecimiento especial al Dr. Felipe Vázquez Gutiérrez. Muchas gracias por haberme dado la oportunidad de participar en este proyecto, por haber dirigido el trabajo y por sus muy acertados comentarios.

A los miembros del Jurado: I.Q. Enrique Gil Flores, Mtra. Dora Alicia Pérez González, I.B.Q. Hilda Olvera Del Valle y Q.F.B. Idalia Leticia Flores Gómez. Muchas gracias por haber leído, revisado y dedicado gran parte de su tiempo para enriquecer este trabajo.

Al M en C. Juan Adrián Díaz Ramos, M en C. Héctor Alexander Valdez, Biol. Antonio Frausto y al I.Q. Maria Isabel Ávila por toda la ayuda brindada para la realización de este trabajo y por darme gran parte de sus conocimientos para mi formación profesional.

Al Biol. Samuel Tolentino Delgadillo por todo el tiempo que invirtió ayudándome a la realización de esta tesis. Muchas gracias "Sam" y te agradezco todo el apoyo que me brindaste durante todo este tiempo.

A todos mis compañeros del Laboratorio de fisicoquímica Marina: Tony, Itzel, Rafa, los perritos: Ariel y Gerardo, Robert, Arcelia, Livia, el pelos, Lili, Paty, Ninel, Dany, Juanito, y Víctor Ochoa (Cachito) por todos los momentos agradables que pasamos en el buque y en el laboratorio. A Patricia y Armando por todo lo que me ayudaron durante la colecta y el procesamiento de las muestras. Gracias por todo su apoyo y su tiempo.

A Edgar, Humberto, Miriam y Angie: Por que han estado conmigo en todo momento y por todo lo que nos divertimos a bordo del Buque, por todas las alegrías que hemos pasado juntos, las tristezas y todas esas aventuras que nos unen. Los quiero mucho.

A Balbina, Ethel, Estela y la Dra. Anita por todos los buenos momentos que he pasado con ustedes. Mil gracias por su amistad y su comprensión.

A una persona muy especial que me enseñó muchas cosas que desconocía de mi. Estoy muy feliz de conocerte y compartir tantos momentos juntos. Siempre estaré cuando me necesites. Te quiero mucho.

A todos mis amigos del Salón para Fiestas "Maritel": Antonio Castillo Garcia, Mario Rodríguez Cabrera y Javier Villegas por todo el apoyo que me han dado desde que entre a la prepa hasta llegar a este momento.

A mis grandes amigos: Isaías Chávez, Cristhian Meraz, Dafne Buendía, Rosa Ofelia Pavón, Juan Flores, José Jesús Borbón y Héctor Martínez por todo el tiempo que compartimos juntos y los momentos tan locos que vivimos.

JURADO ASIGNADO.

PRESIDENTE I.Q. ENRIQUE GIL FLORES

VOCAL DR. FELIPE VÁZQUEZ GUTIÉRREZ

SECRETARIO MTRA. DORA ALICIA PÉREZ GONZÁLEZ

SUPLENTE I.B.Q. HILDA OLVERA DEL VALLE

SUPLENTE Q.F.B. IDALIA LETICIA FLORES GÓMEZ

ASESOR:

DR. FELIPE VÁZQUEZ GUTIÉRREZ

SUSTENTANTE:

RICARDO MEDINA LEMUS

INDICE

| | |
|--|----|
| RESUMEN | I |
| INTRODUCCIÓN | II |
| MARCO TEÓRICO | 1 |
| Generalidades de metales traza disueltos | 3 |
| Criterios ecológicos para metales traza en agua de mar | 5 |
| PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA. | 8 |
| OBJETIVOS. | 9 |
| Objetivo General: | 9 |
| Objetivo Particular: | 9 |
| HIPÓTESIS. | 9 |
| ÁREA DE ESTUDIO | 10 |
| Ubicación Geográfica | 10 |
| Características ambientales | 11 |
| MÉTODO | 14 |
| Toma de muestras | 14 |
| Activación de la columna. | 15 |
| Recuperación de Metales Quelados. | 15 |
| Porcentaje de recuperación de metales por resina Chelex 100. | 16 |
| RESULTADOS | 18 |
| Plata | 18 |
| Aluminio | 19 |
| Bario | 21 |
| Cadmio | 23 |
| Cobalto | 25 |
| Cobre | 27 |
| Hierro | 28 |
| Níquel | 30 |
| Plomo | 32 |
| Vanadio | 34 |
| Zinc | 36 |
| ANÁLISIS DE COMPONENTES PRINCIPALES | 38 |
| Metales disueltos en superficie | 38 |
| Metales traza y nutrientes. | 40 |
| DISCUSIÓN. | 43 |
| CONCLUSIONES | 44 |
| REFERENCIAS | 45 |

RESUMEN

El objetivo del proyecto fue realizar la determinación y análisis de las concentraciones de metales disueltos en agua de mar de la Sonda de Campeche, utilizando la metodología de concentración en columna por Resina Chelex 100.

El área de estudio comprendió al Oeste desde Punta Zapotitlán, Veracruz y al Este desde Puerto Progreso, Yucatán, incluyendo al banco de Campeche y a la Bahía de Campeche. El análisis de laboratorio se llevó a cabo en el Laboratorio de Físicoquímica Marina, perteneciente al Instituto de Ciencias del Mar y Limnología; este trabajo formó parte del proyecto Campana Oceanográfica SGM-8, 2003. Fueron registrados algunos parámetros físicos y químicos tales como la temperatura, oxígeno, pH, salinidad, sólidos disueltos, sólidos suspendidos, sólidos totales y turbidez.

Se prepararon distintas curvas de calibración con los estándares de los metales que fueron analizados: Plata (Ag), Aluminio (Al), Bario (Ba), Cadmio (Cd), Cobalto (Co), Cobre (Cu), Hierro (Fe), Níquel (Ni), Plomo (Pb), Vanadio (V) y Zinc (Zn). Se utilizó para el análisis un espectrofotómetro de absorción atómica marca Perkin Elmer Modelo Aanalyst 700. Los parámetros registrados sirvieron para definir el comportamiento general y la distribución de los metales.

De acuerdo a los resultados obtenidos de las concentraciones de metales disueltos en agua, se considera que en general el área de estudio no presentó problemas serios de contaminación, originados por actividades antropogénicas asociadas a la industria petrolera de la zona, debido a que en promedio las concentraciones obtenidas se registraron por debajo de los valores establecidos en la normatividad ambiental en materia de agua marina.

El Hierro y el Aluminio fueron los metales disueltos que mayor concentración presentaron en el área de estudio y están asociados a los aportes naturales, el Cadmio presentó la menor concentración. El Níquel y Vanadio, están distribuidos en toda el área y no se observa un efecto de la industria petrolera sobre estos metales.

INTRODUCCIÓN

La contaminación del agua es un problema local, regional y mundial, está relacionado con la contaminación del aire y con el modo en que se usa este recurso terrestre. El crecimiento demográfico, la industrialización y la concentración urbana, contribuyen a lo que es una amenaza para el hombre contemporáneo, el deterioro de su medio ambiente. Desde su origen, los grupos humanos se establecieron en las cercanías de los ríos, lagos o áreas costeras, por su dependencia vital del medio acuático, provocando así los primeros indicios del deterioro de la calidad del agua y evidenciando la contaminación.

La mayoría de los metales son ampliamente utilizados en las diversas ramas de la industria en la región costera del Golfo de México, incluidas el refinado del petróleo y la producción de fertilizantes. Las operaciones de perforación petrolera se caracterizan por la liberación descontrolada de petróleo, y algunas veces son catastróficas por lo que se toman algunas precauciones para prevenirlas. Sin embargo, ocasionalmente ocurren accidentes y grandes cantidades de petróleo y metales pueden ser introducidos al mar.

Adicionalmente los efluentes domésticos son otra fuente importante al aportar hacia los ríos descargas enriquecidas de Níquel, Cromo, Cobre, Plomo, Zinc, Cadmio y Plata.

El estudio de metales en agua nos señala el grado de impacto ambiental, sin embargo este debe ser un estudio integral de los diversos componentes del ecosistema, como son el tipo de uso del suelo, vegetación, calidad del agua, calidad del aire, escurrimientos superficiales, incluyendo aspectos del desarrollo urbano, situación y problemáticas socioeconómicas y de salud, entre otras.

El presente trabajo es un marco de referencia sobre la concentración actual de metales en agua de la Sonda de Campeche, que sirve para evaluar el grado de contaminación y para completar una serie de estudios de impacto ambiental por las actividades petroleras.

MARCO TEÓRICO

La presencia de los metales en el ambiente por procesos naturales como son la actividad volcánica y la erosión, son particularmente ciertos, pero en mayor parte es el resultado de los desechos industriales aumentando la concentración de éstos en los sedimentos en los sitios donde se vierten los residuos estando así listos para incrementar la biodisponibilidad de los metales tóxicos en depósitos alimenticios para los invertebrados marinos, aportando un incremento potencial de la transferencia de metales vía cadena alimenticia, no olvidando que los metales pesados son retenidos por años en los sedimentos después de ser vertidos al mar (1).

Es un hecho reconocido que la contaminación por metales traza representa uno de los mayores factores de riesgo para los organismos marinos costeros, los que se encuentran expuestos a ellos por efecto de las descargas de efluentes industriales y urbanos en bahías y estuarios. Esto ha determinado que los metales traza sean uno de los principales grupos de sustancias presentes en el ambiente cuya abundancia ha sido ampliamente estudiada, ya sea por su toxicidad o por sus aportes antropogénicos que pueden superar los aportes naturales (2). Por otra parte, se debe tener en consideración que muchos de estos metales traza participan en los ciclos biológicos de diferentes grupos de organismos (3, 4), lo que afecta su distribución y abundancia (5).

Las zonas costeras, frecuentemente son perturbadas por residuos, tanto orgánicos como inorgánicos asociados a las actividades industriales y urbanas que se desarrollan en su entorno. Esto afecta significativamente la distribución, abundancia y composición de dichos compuestos en estas áreas (6, 7). Lo anterior ha llevado a la realización de numerosos estudios con el fin de evaluar el efecto de los compuestos eliminados por actividades antropogénicas, principalmente midiendo su concentración en el agua, sedimentos y organismos (8).

La química de los metales traza es de creciente interés en las investigaciones actuales. Esto debido a que elementos como Cadmio, Níquel, Aluminio, etc., juegan un rol importante en el crecimiento del fitoplancton y porque varios de ellos muestran una fuerte correlación con los perfiles de nutrientes (9, 10, 11).

El agua de mar es otra muestra ambiental que presenta dificultades para el análisis directo de metales pesados a niveles trazas. El hecho que contenga un promedio de 3.5% en peso de sales disueltas produce grandes interferencias físicas y espectrales. En los últimos 10 años, el estudio y establecimiento de nuevas metodologías analíticas destinadas a lograr las determinaciones confiables de metales pesados en agua de mar y en sedimentos marinos se han realizado por pre-concentración, separación de la matriz y por extracción de quelatos solubles. La extracción en

columnas usando resinas de intercambio iónico, tales como el Chelex-100 y 8-hydroxiquinoleína inmovilizada, han resultado ser las más eficientes llegando a determinar por preconcentración y separación varios metales pesados (Cadmio, Cobalto, Cobre, Hierro, Manganeso, Níquel, Plomo y Zinc) con recuperaciones analíticas mejores a las reportadas con técnicas de coprecipitación (12, 13, 14).

Los metales traza presentan una muy baja concentración en agua de mar debido a que son rápidamente removidos ya sea por adsorción sobre partículas orgánicas e inorgánicas como por cambios en su solubilidad (15, 16). El alto flujo de detritus orgánico lleva adsorbido gran cantidad de metales, sin embargo a medida que la materia orgánica va siendo remineralizada los metales son liberados, por lo que solo una parte llega finalmente al sedimento (16). Aquí, la condición redox puede inducir la solubilidad y difusión de algunos metales hacia la columna de agua o la permanencia de otros en forma insoluble en la fase sólida del ambiente de depositación (17).

La distribución y comportamiento de los metales en agua de mar es afectada por varios procesos como son: mezcla de cuerpos de agua; interacción agua-partícula, además por un entendimiento biológico del mecanismo de adsorción-desorción; y la difusión de la parte baja de los sedimentos.

La determinación de metales traza en agua de mar está basada generalmente en el procedimiento de colecta-análisis del proceso de preparación de la muestra incluyendo el paso de separación y preconcentración de la muestra. En el caso de muestras de agua de mar las interferencias isobáricas en conjunto con la alta concentración de cloruros afecta la determinación de Titanio, Cromo, Vanadio, Hierro y Cobalto.

Actualmente las técnicas de inyección en combinación con absorción atómica en horno de grafito, que son técnicas de alta selectividad que permiten ser automatizadas y reproducibles, permiten una mejor calidad en el análisis, así como una ventaja respecto al tiempo de análisis (18).

En un estudio realizado en el este del Mar Mediterráneo revela que la distribución y comportamiento de metales traza en agua de mar es afectada por varios procesos, como son: mezcla de cuerpos de agua, interacción partícula-agua, mecanismo de absorción biológica y difusión del fondo con el sedimento.

Estos metales pueden ser agrupados dentro de varios tipos de acuerdo a su reactividad biogeoquímica. Cadmio, Cobre y Níquel son necesarios para los micronutrientes, (fosfatos, nitratos, silicatos), además son utilizados paralelamente por el fitoplancton y en el ciclo de remineralización. En la mayoría de los casos, los cambios de estos metales son controlados fuertemente por los movimientos y mezcla de masas de agua (19).

Por otra parte la distribución de metales en los océanos es controlado por el gasto desde la atmósfera sobre ríos, mares y procesos biogénicos que ocurren desde la columna de agua.

La importancia de la atmósfera como un suministro de metales al océano aún no ha sido reconocida y puede representar la fuente externa dominante de algunas especies en el mar (20).

Generalidades de metales traza disueltos

Se considera metal pesado a aquel elemento que tiene una densidad igual o superior a 5 g/cm^3 cuando está en forma elemental, o cuyo número atómico es superior a 20 (excluyendo a los metales alcalinos y alcalino-térreos). Como su presencia en la corteza terrestre es inferior al 0,1% y casi siempre menor del 0,01%, también se les conoce como metales traza. Junto a estos metales pesados hay otros elementos químicos que aunque son metales ligeros o no metales se suelen englobar con ellos por presentar orígenes y comportamientos asociados; este es el caso del Arsénico, Boro, Bario y Selenio.

Dentro de los metales hay dos grupos:

- ❖ Oligoelementos o micronutrientes, que son los requeridos en pequeñas cantidades, o cantidades traza por plantas y animales, los cuales son necesarios para que los organismos completen su ciclo vital. Pasado cierto umbral se vuelven tóxicos, dentro de este grupo están: Arsénico, Boro, Cobalto, Cromo, Cobre, Hierro, Molibdeno, Manganeso, Níquel, Selenio y Zinc.
- ❖ Metales traza sin función biológica conocida, cuya presencia en determinadas cantidades en seres vivos lleva aparejadas disfunciones en el funcionamiento de sus organismos. Resultan altamente tóxicos y presentan la propiedad de acumularse en los organismos vivos. Son, principalmente: Cadmio, Mercurio, Plomo, Cobre, Níquel, Antimonio, Bismuto.

Lo que hace tóxicos a los metales traza no son sus características esenciales, sino las concentraciones en las que pueden presentarse, y casi más importante aún, el tipo de especie que forman en un determinado medio. Cabe recordar que los seres vivos "necesitan" (en pequeñas concentraciones) elementos para funcionar adecuadamente, como son: Cobalto, Cobre, Hierro, Manganeso, Molibdeno, Vanadio, Estroncio y Zinc.

Todos los elementos traza se encuentran presentes en los medios acuáticos (el agua químicamente pura no existe en la naturaleza), aunque sus concentraciones (en ausencia de contaminación) son muy bajas. Los metales traza se encuentran en esta agua como coloide, partículas minerales (sólidos suspendidos), o fases disueltas

(cationes o iones complejos). Las formas coloidales suelen dar lugar a la formación de hidróxidos, mientras que las partículas sólidas incluyen una gran variedad de minerales. Las fases disueltas pueden a su vez ser capturadas por adsorción o absorción en arcillas o hidróxidos. Adicionalmente, los compuestos orgánicos pueden constituir fases con gran capacidad de captura de cationes metálicos, que en ocasiones dan lugar a fases extremadamente tóxicas (Ej. Metilmercurio).

A su vez la química del sistema acuoso regula las tasas de adsorción-absorción en el sistema agua-sedimento. La adsorción remueve el metal de la columna de agua; la desorción lo incorpora nuevamente a esta. Los parámetros que regulan el sistema son: la salinidad, el potencial de Oxido-Reducción y el pH.

- ❖ Un incremento en la salinidad conlleva una competencia, entre metales traza y metales de los grupos I y II, por los sitios de unión (espaciado interlaminar en las arcillas), lo que se traduce en la expulsión de los metales pesados, y su devolución a la columna de agua.
- ❖ Un incremento del potencial redox genera la inestabilidad de los compuestos reducidos poniendo el metal en solución.
- ❖ Un decremento del pH tiene dos efectos: 1) Induce la disolución de compuestos metal-carbonato. 2) Aumenta la solubilidad de los metales.
- ❖ El decremento del pH puede ligarse directamente a la serie de fenómenos fisicoquímicos que se derivan de la oxidación de especies sulfuradas (particularmente la pirita: FeS). Esto genera la formación del denominado drenaje ácido.

Los organismos acuáticos pueden verse severamente afectados por pequeñas concentraciones de elementos traza en algunos casos puede que no induzcan su muerte, sin embargo desarrollaran una serie de problemas fisiológicos y metabólicos, algunos de los principales problemas son:

- ❖ Cambios histológicos o morfológicos en los tejidos.
 - ❖ Cambios en la fisiología como supresión del crecimiento y desarrollo, torpeza para nadar, etc.
 - ❖ Cambios en la bioquímica del organismo, tales como en la actividad enzimática, química de la sangre.
 - ❖ Trastornos del comportamiento.
 - ❖ Cambios en la reproducción.
-

Algunos organismos pueden regular las concentraciones de metales presentes en sus tejidos. Por ejemplo los crustáceos pueden excretar metales esenciales para su metabolismo (Ej. Cobre, Zinc, Hierro), siempre y cuando estos no superen las dosis requeridas. Desgraciadamente otros metales (no esenciales) tales como el mercurio o el Cadmio son excretados con mayor dificultad.

Las vías de incorporación de los metales pesados a los organismos acuáticos son las siguientes:

- ❖ Cationes metálicos libres que son absorbidos a través de los órganos respiratorios externos (agallas), los cuales pasan directamente a la sangre.
- ❖ Cationes metálicos libres que son adsorbidos por el cuerpo y luego pasivamente difundidos al torrente sanguíneo.
- ❖ Metales que son adquiridos durante la ingesta de organismos (otros peces, bivalvos o algas) contaminados.
- ❖ En el caso de las algas, el proceso ocurre por absorción a través de las paredes celulares o difusión posterior.

Para el metabolismo normal de los peces los metales esenciales se encuentran en el agua, el alimento o los sedimentos, sin embargo la ruta de los metales esenciales y no esenciales es de manera similar y son tomados y acumulados por los peces en sus tejidos y principalmente dependen de las concentraciones de los metales en el agua y de los periodos de exposición y de su eliminación, así como algunos factores ambientales como la salinidad y pH que juegan un papel significativo en la acumulación de los metales.

Criterios ecológicos para metales traza en agua de mar

La Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente, faculta a la Secretaría de Desarrollo Urbano y Ecología para formular los criterios ecológicos que deberán observarse en la aplicación de la política general de ecología y que, uno de los asuntos al que se le otorga especial atención dentro de dicha política, es el aprovechamiento racional y la prevención y control de la contaminación del agua, así como la protección de la flora y la fauna acuáticas. Misma que establece que:

Para poner en práctica la política ecológica en la materia, resulta fundamental definir los criterios ecológicos de calidad del agua, con este marco de referencia, en el que se precisan los niveles de los parámetros y de las sustancias que se encuentran en el agua, o sus efectos como son color, olor o sabor, potencial de hidrógeno y sus niveles permisibles; las autoridades competentes podrán calificar a los cuerpos de agua, como aptos para ser utilizados como fuente de

abastecimiento de agua potable, en actividades recreativas, para riego agrícola, para uso pecuario, para uso en la acuicultura, o bien, para el desarrollo y la conservación de la vida acuática. Dichos parámetros constituyen la calidad mínima requerida para el uso o aprovechamiento del agua en los casos mencionados.

La comparación de estos criterios ecológicos con la calidad real de los cuerpos de agua, permitirá a las autoridades competentes, identificar la necesidad de establecer programas coordinados de prevención y control de la contaminación del agua, orientados a restaurar la calidad de aquellos cuerpos de agua que muestren signos de deterioro, o bien, a proteger a aquellos que actualmente presentan mejores condiciones que las establecidas en los propios criterios; determinar la necesidad de rediseñar o, en su caso, ampliar la red nacional de monitoreo de la calidad del agua, así como identificar los casos en que deberán fijarse condiciones particulares a las descargas de aguas residuales.

La presencia de contaminantes en cualquier cuerpo de agua desequilibra el balance natural de las sustancias disueltas o suspendidas, modificando con ello la composición del agua. Los organismos que viven en ese medio pueden bioacumular contaminantes en forma directa, o indirecta como resultado de su transmisión a través de la cadena alimenticia.

Por ello ha sido de importancia fundamental en la definición de estos criterios, el conocimiento de los contaminantes del agua, de la correlación entre su presencia y los efectos que éstos ocasionan en los seres vivos, así como de los consumidores directos del agua, y de las especies y actividades productivas que dependen de este recurso.

Para establecer los niveles de los parámetros y de las sustancias que se encuentran en el agua, se tomó en consideración que, en el país las condiciones naturales de los cuerpos de agua varían ampliamente en calidad y cantidad; el avanzado deterioro que presentan algunos de estos cuerpos, las condiciones ambientales necesarias para la existencia y desarrollo normal de los organismos en un ecosistema y los diversos efectos que ocasiona la variación de las características físicas, químicas y biológicas del agua, entre especies y aún entre individuos de la misma especie, así como los principales usos del agua.

Los criterios ecológicos de calidad del agua en la fuente de abastecimiento para agua potable y con fines recreativos, se enfocan a la protección de la salud humana, basándose en las propiedades carcinogénicas, tóxicas u organolépticas (color, olor o sabor) de las sustancias, así como en los efectos que éstas puedan causar a los organismos que se encuentran presentes en el agua. En este caso, los criterios no se refieren a la calidad que debe tener el agua para ser ingerida, sino a los niveles permisibles en el cuerpo de agua que se pretenda utilizar para proveer agua para consumo humano.

Tratándose de los criterios ecológicos de calidad del agua que se describen en la tabla 1, para uso recreativo con contacto primario, también se tomó en cuenta, que los cuerpos de agua que se utilizan como área de recreación pueden sostener o de hecho sostienen vida acuática y que por tanto deben reunir condiciones que aseguren la protección de la vida de agua dulce o de agua marina, según sea el caso.

Con respecto al uso pecuario, se establecieron considerando la protección de la salud de los animales domésticos y los destinados a la alimentación del hombre, previendo las posibilidades de bioacumulación de sustancias tóxicas que pudieran afectar la salud humana.

En el caso para la protección de la vida de agua dulce y agua marina, se fijaron sobre la base de garantizar la sobrevivencia de los organismos acuáticos y evitar el peligro de bioacumulación, previniendo el daño a las especies que forman parte de la cadena alimenticia.

Para el uso en acuicultura, los criterios se establecieron sobre la base de garantizar el crecimiento y el desarrollo de ciertas especies sujetas a cultivo o semicultivo, previendo las posibilidades de bioacumulación de sustancias que pudieran afectar la salud humana por su consumo.

En la formulación de estos criterios ecológicos participaron las Secretarías de Marina, de Agricultura y Recursos Hidráulicos, a través de la Comisión Nacional del Agua, de Salud y de Pesca (22).

Tabla 1. Lineamientos de calidad del agua (Uso 4).

| Parámetros | Unidades en mg/L* | Unidades en µg/L ^ψ |
|------------|-------------------|-------------------------------|
| Aluminio | 0.2 | 200 |
| Bario | 0.5 | 2000 |
| Cadmio | 0.0002 | 5 |
| Cobre | 0.01 | 1300 |
| Cromo | 0.01 | 100 |
| Fierro | 0.05 | 300 |
| Níquel | 0.002 | 100 |
| Plata | 0.002 | 100 |
| Plomo | 0.001 | 15 |
| Zinc | 0.02 | 5000 |

*Uso 4. Protección a la vida acuática. Aguas costeras y estuarios. Fuente. Diario Oficial de la Federación. ΨNOAA. Screening Quick Reference Tables.

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.

Los océanos son el lugar ideal para depositar gran parte de los desechos de las actividades humanas. Los ríos arrastran las aguas contaminadas a los mares. Las comunidades costeras liberan las aguas negras sin tratamiento alguno, además de grandes cantidades de desechos sólidos y compuestos químicos contaminantes.

Los desechos industriales se componen de desperdicios de la perforación, explotación y de refinerías de petróleo, de fábricas de plaguicidas, de fábricas de papel y una gran diversidad de productos químicos y de materiales.

El agua de mar contiene, de forma natural, pequeñas concentraciones de metales pesados que no solo no resultan perjudiciales para el ecosistema sino que son necesarios para el desarrollo de los organismos vivos. El problema surge cuando se produce un aumento de concentración; elementos que resultan benéficos o incluso imprescindibles se convierten en sustancias tóxicas que pueden convertirse en un veneno para los organismos marinos o acumularse en la cadena alimenticia de forma que pueden convertirse en tóxicos para el hombre. Por tal motivo es necesario conocer la concentración de los metales disueltos en agua de mar, en específico de la Sonda de Campeche, de esta manera se podrá saber si los niveles de los metales se encuentran dentro de los protocolos internacionales.

OBJETIVOS.

Objetivo General:

Determinación de metales disueltos en agua de mar por el método de Absorción Atómica, utilizando horno de grafito.

Objetivo Particular:

Determinación de metales disueltos totales en agua de mar utilizando la metodología de concentración en columna por Resina Chelex 100.

HIPÓTESIS.

Ho: Los metales pesados de la zona de estudio están dentro de los protocolos internacionales de concentración en zonas marinas.

Ha: Los metales pesados de la zona de estudio no están dentro de los protocolos internacionales de concentración en zonas marinas.

ÁREA DE ESTUDIO

Ubicación Geográfica

El área de estudio se ubica en la Sur del Golfo de México, cubre al Oeste desde Punta Zapotitlán, Veracruz y al Este desde Puerto Progreso, Yucatán; incluye al banco de Campeche y a la Bahía de Campeche como se muestra en la figura 1, las coordenadas geográficas de los vértices de la poligonal se presentan en la Tabla 2.

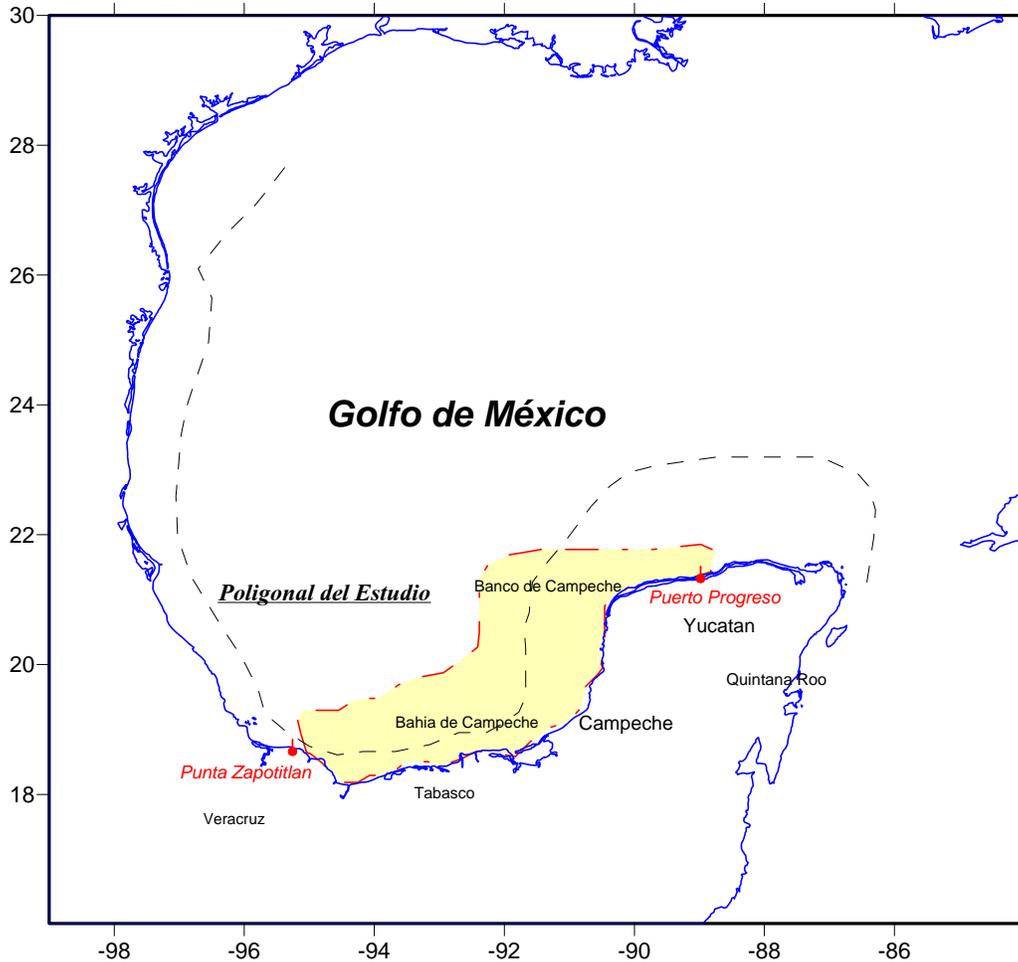


Figura 1 Área de estudio y poligonal.

Tabla 2. Coordenadas geográficas de los vértices de la poligonal delimitada para el muestreo.

| Vértice | Lat. Norte | Lat. Oeste |
|---------|------------|------------|
| 1 | 22°00'00" | 910000 |
| 2 | 183000 | 910000 |
| 3 | 220000 | 951500 |
| 4 | 183000 | 951500 |

Características ambientales

El Golfo de México, es una cuenca oceánica semicerrada tiene un área aproximada de 2 millones de km², un volumen de agua de 20 millones de km³ y su dimensión Este-Oeste es alrededor de 1,600 km. En su parte occidental tiene una extensión Norte-Sur de 1,300 km y entre Yucatán y Florida mide aproximadamente 900 km.

El banco de Campeche es una región carbonatada muy extendida y casi plana, limitada al Oeste por la cuenca Tabasco-Campeche y al Este por el estrecho de Yucatán. La Bahía de Campeche está limitada por el paralelo 21° N y por las costas de los estados de Veracruz, Tabasco, Campeche y Yucatán al Oeste, Sur y Este, respectivamente (Tabla 2). Teniendo como polígono las siguientes coordenadas:

El área de estudio presenta en la parte Este, frente a las costas de Campeche y Yucatán una amplia y somera plataforma, hacia la parte Oeste presenta una plataforma estrecha la cual puede alcanzar profundidades mayores a 1000 m cerca de la costa.

En su parte costera, esta presente el área natural protegida de la Laguna de Términos, Campeche; el parque Ecológico de la Laguna de Mecoacán, Tabasco; el área natural protegida de Río de Celestum, Yucatán; así como, áreas de gran sensibilidad social como la península de Atasta, Campeche. Y el sistema lagunar de Carmen, Pajonal-Machona, Tabasco. En mar abierto, además se encuentran áreas coralinas de gran importancia como la de Cayo Arcas y Triángulos.

La zona de estudio en su parte marina presenta, un área de transición sedimentológica entre las provincias deltáica (al Oeste) y carbonatada (al Este) del Golfo de México, donde las principales fuentes de sedimentos son el sistema Fluvial Grijalva-Usumancita y la plataforma carbonatada de Yucatán, además de la importante descarga de la Laguna de Términos sobre la plataforma continental.

El Golfo de México en su parte Oeste y Sur recibe la escorrentía captada en las siguientes cuencas hidrológicas de la vertiente Golfo de México, a saber: Río Pánuco, Río Nautla, Río Papaloapan, Río Coatzacoalcos, Río Tonalá, Río Grijalva, Usumacinta, Laguna de Términos, Río Champotón.

Los ríos Grijalva y Usumacinta constituyen una amplia red fluvial que ha formado en su desembocadura una llanura deltáica; esos ríos se originan en la Serranía de Alto Chucumatanes, Guatemala. Tamayo (1962), considera que la ramificación de esta red comprende el 90% de la superficie de Tabasco y a gran parte de Campeche y Chiapas.

El Río San Pedro y San Pablo es un afluente del Río Grijalva; ha formado un amplio sistema estuarino que incluye al Río Palizada y a las lagunas situadas al Oeste de la Laguna de Términos.

El Río Tonalá nace en la Sierra Madre de Chiapas y su cuenca de captación es pequeña. Esta corriente es afectada sensiblemente por la marea, que según Tamayo (1962) regresa 35 km y es transmitida a los afluentes. Este río erosiona rocas marinas y continentales del Paleozoico al Cenozoico.

El Río Chumpán se origina en la llanura costera de Campeche, drena la porción occidental de la Península de Yucatán y vierte su caudal en la Laguna de Términos a la que aporta materiales carbonatados de grano fino procedentes de las rocas y de los sedimentos marinos y costeros del Pleistoceno al Reciente.

El Río Candelaria fluye hacia el extremo oriental de la Laguna de Términos, su área de captación es de aproximadamente 7,700 km²; esta corriente se inicia en Guatemala y su cauce erosiona rocas carbonatadas marinas así como sedimentos marinos y costeros del Pleistoceno al Reciente.

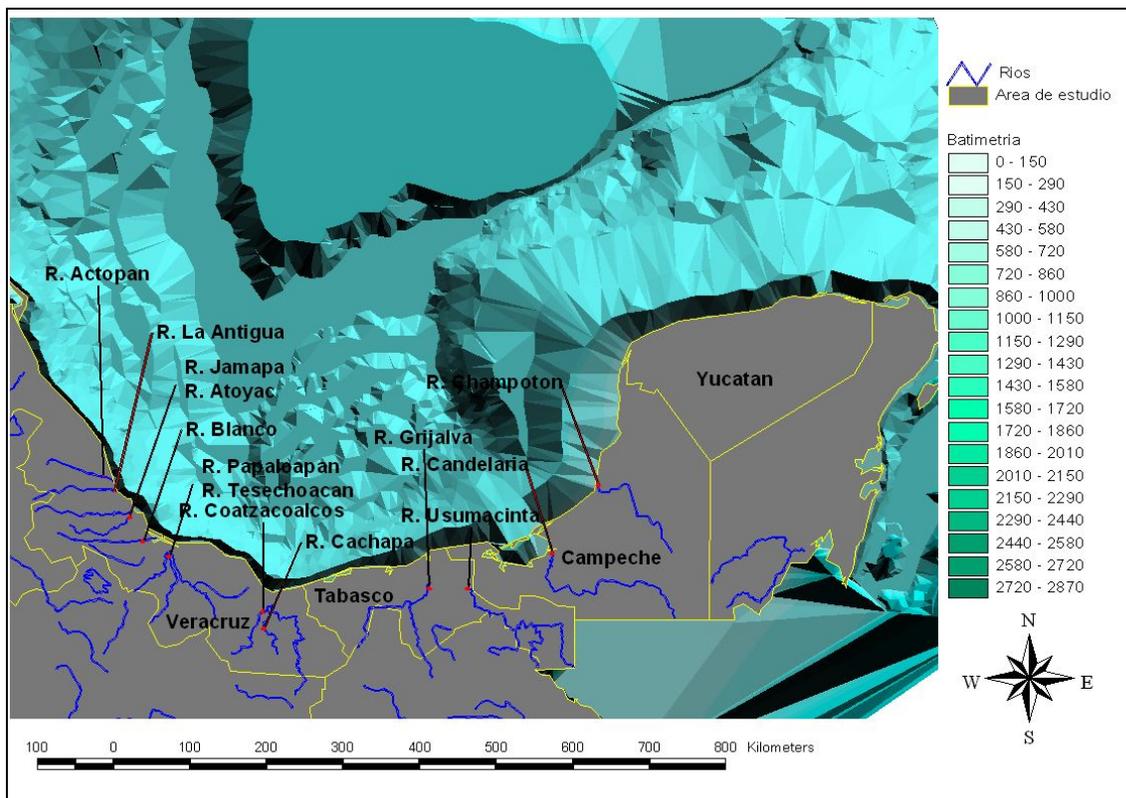


Figura 2. Principales ríos de la Vertiente del Golfo de México según INEGI.

Asociada al área de estudio también está presente una zona de alta sensibilidad ambiental y social, que corresponde a una pesca elevada y es altamente dependiente de la parte costera y la desembocadura de los ríos que drenan al Sur del Golfo de México. (Figura 2)

El número de estaciones que se presentan en la figura 3 correspondieron a 14 estaciones situadas sobre la Sonda de Campeche donde se registran las principales zonas con actividad petrolera en la zona marina.



Figura 3. Estaciones de muestreo de la campaña oceanográfica SGM-8, 2003.

Esta área de estudio al igual que todo el Golfo de México tiene una dinámica oceanográfica compleja determinada por el intercambio de calor y momento en la superficie, por los intercambios de masa, por la morfología de sus cuencas, plataformas continentales y costas; además de la actividad pesquera mercante, artesanal y deportiva que se realiza sin dejar aun lado las variaciones naturales de medio ambiente algunas de las cuales se manifiestan en las condiciones físicas del mar.

MÉTODO

Toma de muestras

El agua de mar superficial se tomó en botellas de teflón previamente tratadas, (aproximadamente un litro) con la ayuda de un prototipo de muestreador para metales como se indica en la figura 4. La muestra se filtró en un sistema plástico con la ayuda de un filtro de 0.45 micras, y se guardó en una botella de PET, se adicionó un 1 mL de HNO₃ Ultrex II Suprapuro con el fin de acidificar y llevar la muestra a un pH menor o igual a 2, la cual se mantuvo a 20°C, hasta realizar la concentración y el análisis de metales en el laboratorio. Figura 4.

Para ajustar el pH, se agregó 10 ml de solución 1 Molar de CH₃COONH₄ 1M y se terminó de ajustar a 5.4 ± 0.1 con NH₄OH, transfiriéndose la muestra a frascos de Nalgene lavados con agua destilada.

Se pesó aproximadamente 5g de Resina Chelex-100 por cada muestra de agua que será analizada. Se colocó la resina en un recipiente libre de metales, se agregó HNO₃ 2.5 Molar y se colocó en una parrilla de agitación durante 20 horas como se indica en la figura 5.



Figura 4. Toma de Muestra desde estribor del Buque Oceanográfico.



Figura 5. Preparación de resina Chelex

Activación de la columna.

Se llenó aproximadamente con 5g de resina Chelex-100 cada una de las columnas, se agregó 30ml HNO₃ 2.5 M dejando correr esta solución a través de la columna, 30 ml de agua destilada, 20 ml de NH₄OH 2 M, 30 ml de agua, 30 ml de CH₃COONH₄ 1M y 50 ml de agua.

La muestra de agua con pH ajustado es conectada a la columna de extracción con un flujo de 3 mL/min por medio de un tubo plástico.

Recuperación de Metales Quelados.

La columna se enjuaga con 30 mL de agua destilada y 30 mL de solución 1M de NH₄Ac, en este orden para remover el exceso de sales. El exceso de CH₃COONH₄ es removido usando 20 mL de agua destilada. Inmediatamente se agregó 20 mL de solución 2 Molar de HNO₃, recoger esta solución en frascos de plástico limpios y agregar 20 ml de agua tipo 1 para lavar los residuos en la columna. Aforar a 50 mL los extractos de 20 mL de HNO₃ 2 Molar y los 20 mL de agua de enjuague. Etiquetar cada muestra con la estación correspondiente. Esta solución se traslada al laboratorio para realizar el análisis de los metales disueltos, estas actividades se ilustran en la figura 6.



Figura 6. Filtrado y recuperación de metales en la columna

Porcentaje de Recuperación de Metales por Resina Chelex 100.

La concentración inicial para Aluminio, Bario, Cadmio, Cobalto, Cobre, Hierro, Níquel, Plata, Plomo, Vanadio y Zinc fue de 2µg/L.

Todas las muestras fueron concentradas 20 veces por el método de Chelación, partiendo de un volumen de 1 litro. Los resultados se presentan en la tabla 3.

Tabla 3. Porcentajes de recuperación para metales pesados

| Elemento | Conc. Inicial µg/L | Conc. Final (µg/L) | % Recuperación |
|-----------------|---------------------------|---------------------------|-----------------------|
| Aluminio | 3.13 | 2.85 | 91.1 |
| Bario | 2.00 | 1.53 | 75.1 |
| Cadmio | 1.54 | 1.46 | 94.7 |
| Cobalto | 2.45 | 2.16 | 88.0 |
| Cobre | 2.34 | 1.83 | 78.1 |
| Hierro | 65.05 | 66.09 | 102.8 |
| Níquel | 2.09 | 2.00 | 93.08 |
| Plata | 1.70 | 1.40 | 80.7 |
| Plomo | 1.84 | 1.60 | 86.7 |
| Vanadio | 2.11 | 1.90 | 88.0 |
| Zinc | 2.43 | 2.48 | 101.1 |

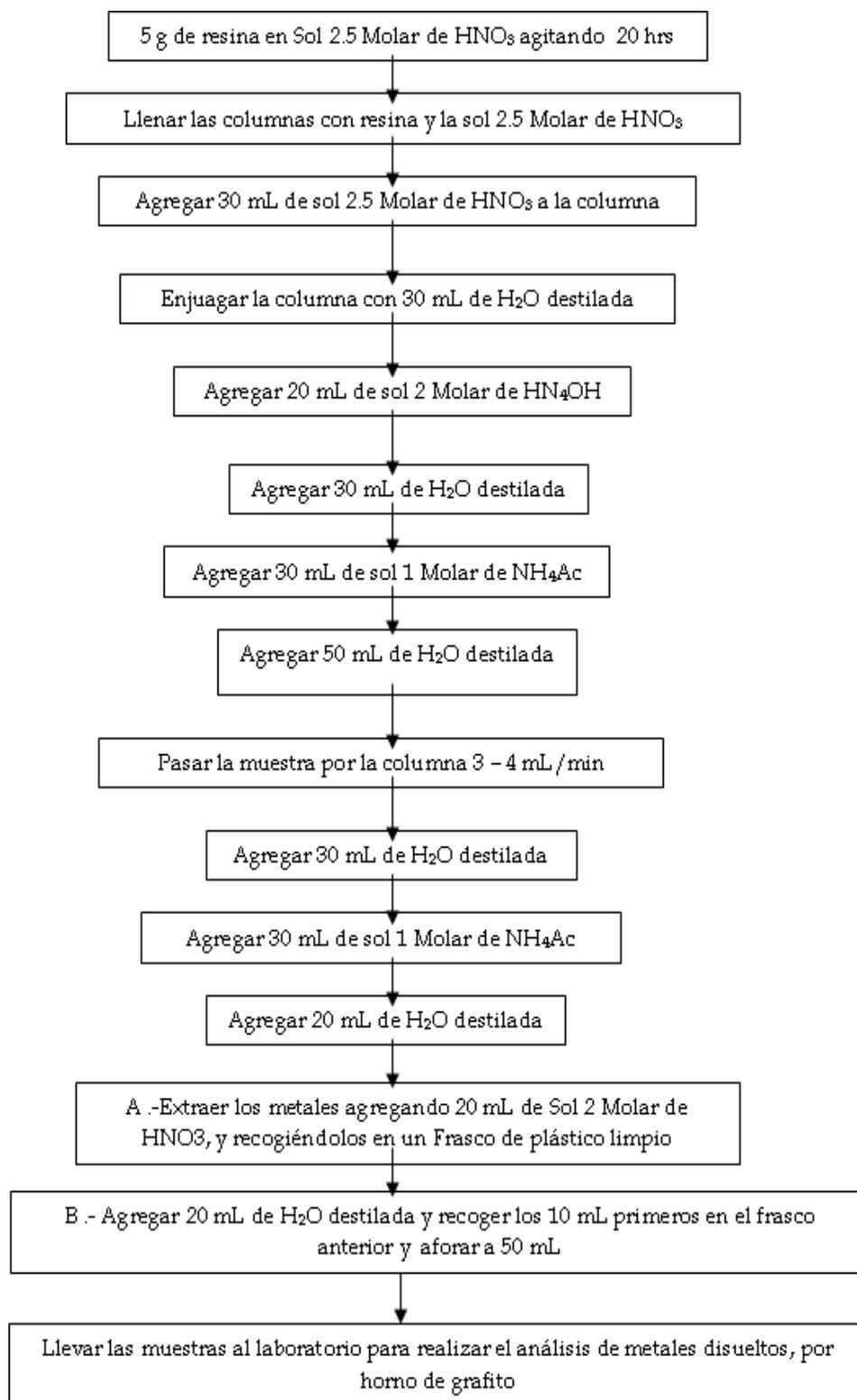


Figura 7. Diagrama de flujo de la concentración de metales

RESULTADOS

A continuación se describen los cambios de concentración de los metales traza en agua superficial determinados para la zona de estudio durante la Campaña Oceanográfica SGM-8, 2003.

Plata

La distribución por estaciones de Plata disuelta confirma una zona Norte con concentraciones elevadas y en la parte Oeste estaciones con valores intermedios (Figura 8) muestra un posible aporte de las aguas del Mar Caribe y el cual al internarse hacia la Sonda de Campeche, va disminuyendo debido a que las características químicas del agua de mar de esta zona permiten a la Plata combinarse con los iones carbonato del agua de mar para formar la especie Ag_2CO_3 permitiendo la salida de este metal hacia los sedimentos (23, 24). Se percibe un discreto aumento en los valores de concentración entre la desembocadura del Río Coatzacoalcos y el complejo lagunar Carmen-Pajonal-Machona.

En la zona de las plataformas marinas se observa valores menores al límite de detección y en la parte S se observan concentraciones altas, se alcanza a percibir un aporte o resuspensión en la boca del Carmen de la laguna de Términos (Figura 8).

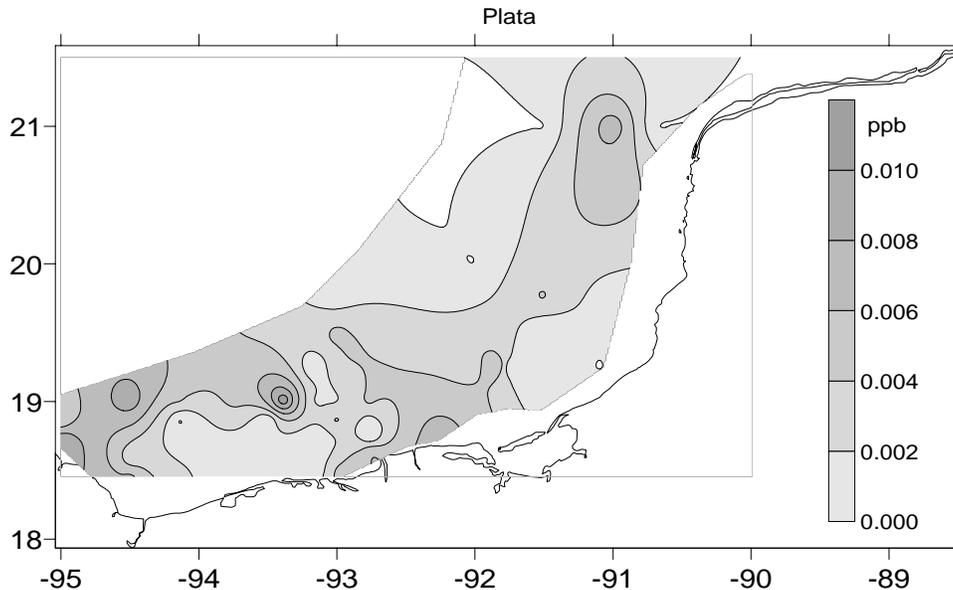


Figura 8. Concentración de Plata en agua de mar superficial, Campaña Oceanográfica SGM-8, 2003

La concentración de Plata en agua superficial se encuentra entre 0.001 a 0.012 $\mu\text{g}/\text{L}$ con un valor promedio de $0.003 \pm 0.003 \mu\text{g}/\text{L}$ (Figura 9).

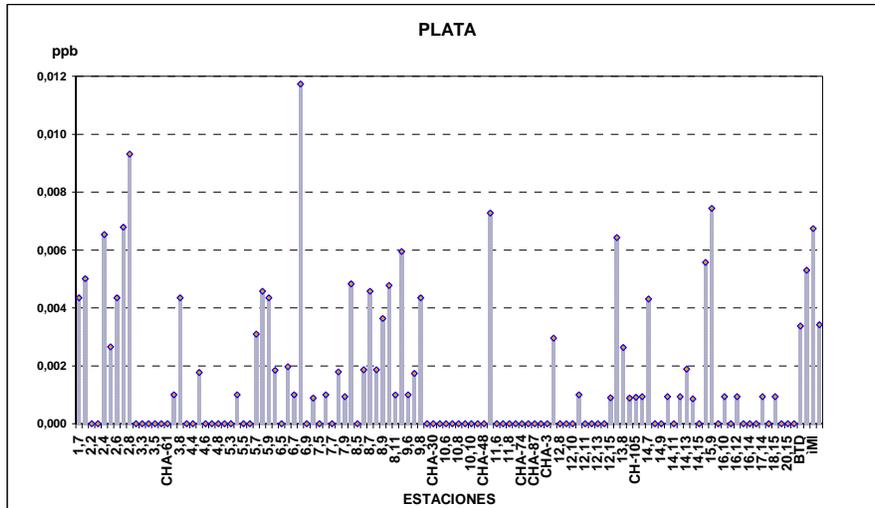


Figura 9. Valores de concentración de Plata en agua superficial, Campaña Oceanográfica SGM-8, 2003.

Aluminio

Aluminio es un indicador ideal para identificar la deposición atmosférica en la superficie oceánica, por varias razones: es un componente importante de los materiales continentales como silicato de Aluminio y generalmente con valores del 8% (25), el porcentaje de solubilidad al contacto con la lluvia y el océano se encuentra entre valores del 1.5% a 1.0%. Las concentraciones de Aluminio detectadas en la superficie oceánica corresponden principalmente a zonas con alta deposición de polvo desde la atmósfera en comparación con regiones de baja deposición (26) mencionan que se encuentra por niveles menores al 1nM, y en regiones donde el ambiente fluvial es intenso el Aluminio es capturado en las zonas costeras en manglares y estuarios, limitando las cantidades de deposición en la superficie del oceánica.

La zona de estudio se encuentra influenciada por la deposición atmosférica y fluvial de partículas provenientes del continente el flujo atmosférico facilita esta transportación. En el estudio se identificaron zonas de concentraciones en que las características antes mencionadas se presentan, como son las costas de Tabasco, Campeche y Veracruz en donde se detectaron los niveles más significativos.

El Aluminio en las zonas costeras mencionan (27), se debe principalmente a los aportes provenientes del continente, la transportación de limos y arcillas, minerales enriquecidos con Aluminio que se mantiene en suspensión hasta lograr que sean disueltos los silicatos de Aluminio

La concentración de Aluminio en agua superficial muestra la mayor concentración hacia la zona central y Oeste del área de estudio (Figura 10). La distribución horizontal del Aluminio, muestra menores concentraciones en la parte Norte y Este

de la zona de estudio y comienza a aumentar conforme se va recorriendo a la zona Oeste motivado por los aportes fluviales de las costas de Tabasco (Figura 10). Se observa que la zona carbonatada mantiene concentraciones bajas de este metal.

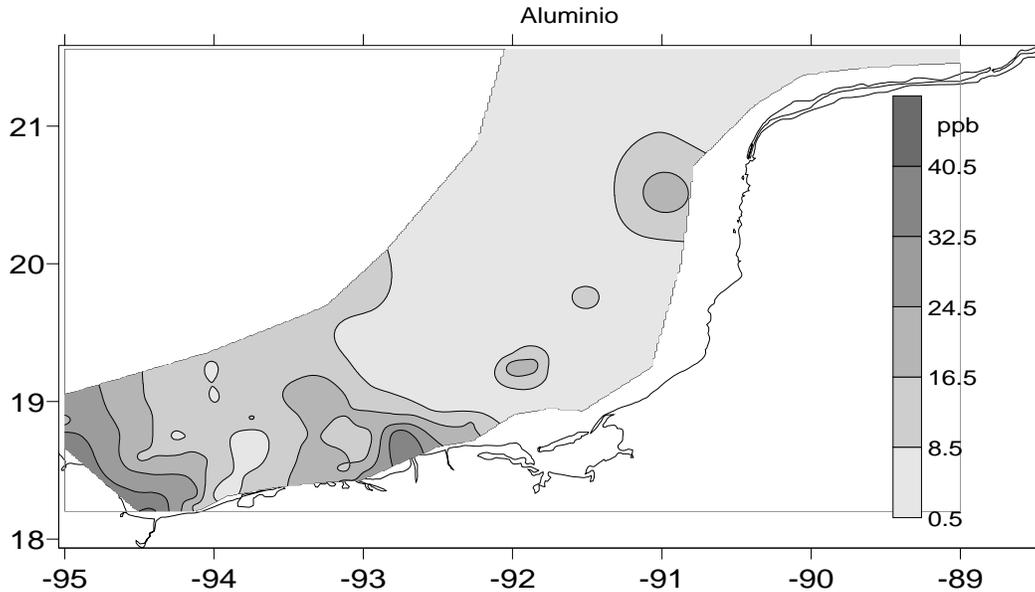


Figura 10. Concentración de Aluminio en agua de mar superficial, Campaña Oceanográfica SGM-8, 2003.

El Aluminio en agua superficial presentó un intervalo de valores de concentración de 0.465 a 42.703 $\mu\text{g/L}$ con un valor promedio de $11.708 \pm 10.750 \mu\text{g/L}$ (Figura 11).

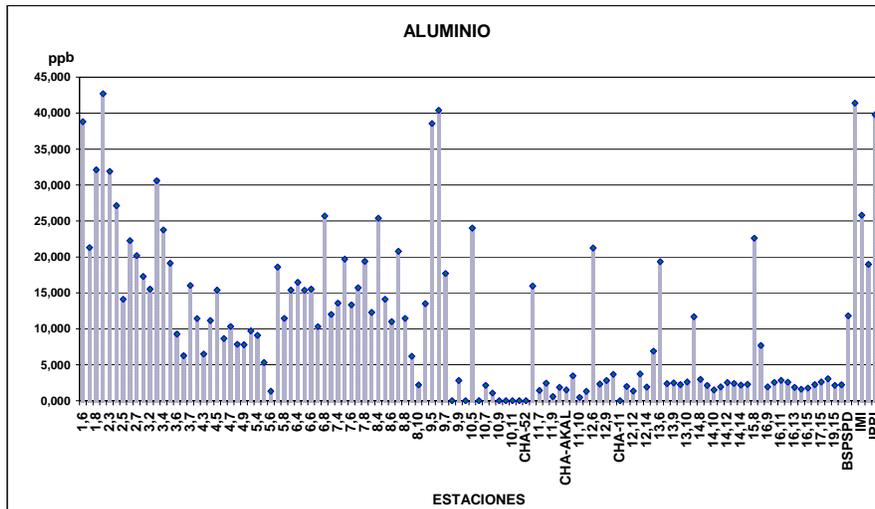


Figura 11. Valores de concentración de Aluminio en agua superficial, Campaña Oceanográfica SGM-8, 2003.

Bario

El Bario al formar parte de procesos biogénicos da como resultado la distribución de Bario disuelto en superficie oceánica, lo cual enriquece en proporción el fondo marino, se considera que en el océano atlántico las concentraciones de Bario disuelto en superficie están en el rango de 8 a 14 $\mu\text{g/L}$ (28), sugieren que el Bario a sido incorporado con el pasar de los años por restos de organismos, dentro de los micro ambientes la substracción de Bario de los procesos biogénicos donde interviene el BaSO_4 mediante la oxidación del sulfuro orgánico dan probablemente el proceso de la saturación. La asociación de barita con la degradación bacteriana de material orgánico y la formación de microcristales en el ambiente oceánico es consecuencia de la mineralización del ambiente mesópelágico exportando material biogénico. En los procesos biogénicos varios autores sugieren que la presencia de Bario disuelto, tiene una correspondencia con los procesos de productividad y de mineralización en el fondo marino y la precipitación de barita (29-32).

En el caso de las regiones más calidas similar a la zona de estudio donde convergen deltas de ríos e interacciones entre manglares y lagunas costeras el proceso de intercambio con la modificación de la salinidad provocan la resuspensión de las partículas de Bario que previamente son depositadas en los fondos lodosos de los estuarios, el flujo dinámico permanente de en los estuarios facilita esta condición (33, 34).

Las concentraciones de Bario muestran un aporte significativo proveniente del Río Coatzacoalcos y los aportes que provienen de la parte Norte de la Península de Yucatán, motivados por el movimiento de los sedimentos y por el aporte de la corriente de Yucatán.

El cambio del Bario para cada estación muestra una mayor concentración en la parte N de plataforma de Campeche y Yucatán, ya que se asocia a los carbonatos de los sedimentos de esa zona (24).

La presencia de Bario disuelto en la zona de estudio en la parte profunda es prácticamente similar en toda el área, no se presentan variaciones importantes después de la zona de plataforma continental. La disolución de Bario en aguas profundas tiene una correlación significativa con la profundidad y los nutrientes dentro de la columna de agua hasta los 1000 mts (35, 36)

En este estudio se puede observar que en la zona de plataformas existen pequeños núcleos de concentraciones más altas de Bario, motivados por la actividad de exploración y de mantenimiento de ductos principalmente, que se realizan en esta área. El manejo más controlado y su reciclado de los lodos de perforación que se ha instaurado en los trabajos de exploración, esta permitiendo esta disminución de Bario disuelto (Figura 12).

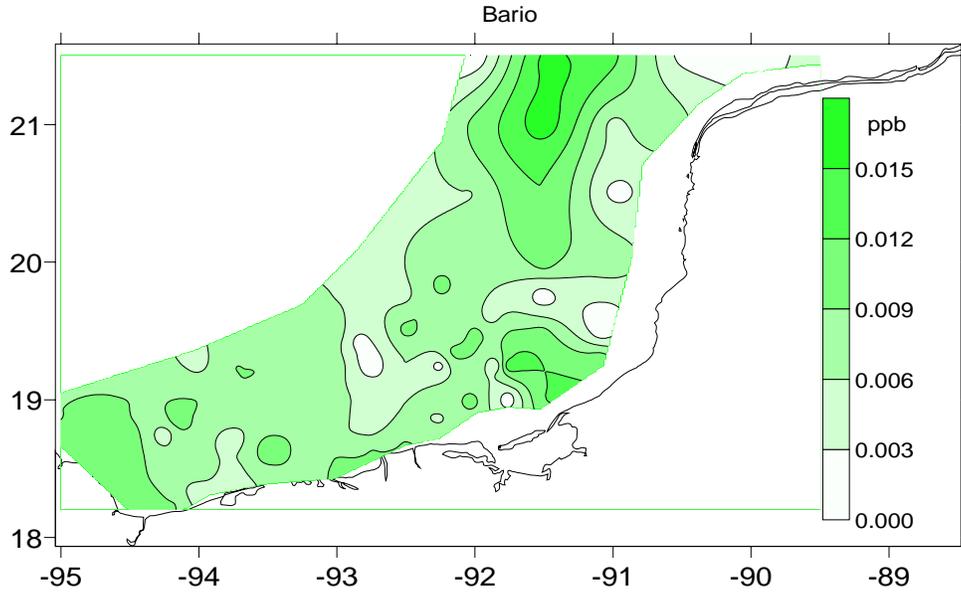


Figura 12. Concentración de Bario en agua de mar superficial, Campaña Oceanográfica SGM-8, 2003.

La distribución de Bario disuelto en agua superficial muestra bajas concentraciones a lo largo de la zona de estudio, encontrándose un valor máximo de 0.017 $\mu\text{g/L}$ y un valor mínimo por debajo de 0.001, con un valor de disminución promedio de $0.008 \pm 28.728 \mu\text{g/L}$ (Figura 13).

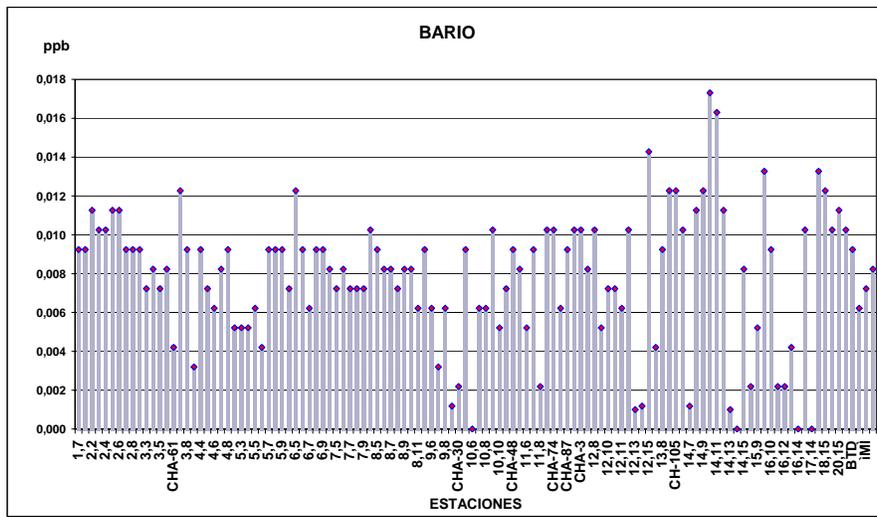


Figura 13. Valores de concentración de Bario en agua superficial, Campaña Oceanográfica SGM-8, 2003.

Cadmio

El Cadmio se encuentra usualmente acompañando al Zinc en aguas superficiales, pero en muy bajas concentraciones. Este metal se vierte en el ecosistema marino junto con el Zinc y también forma parte natural petróleo crudo, forma parte de los metales traza dentro del océano. El nivel de concentración con el cual se presente en la superficie oceánica y dentro de la propia columna, lo convertirá o no en un agente toxico, para las especies marinas, el Cadmio se relaciona ampliamente con fosfatos (PO_4), mostrando relaciones lineales, con proporciones uniformes hacia las partes mas profundas de los océanos, el comportamiento de la relación de Cadmio y fosfato funciona dentro de los propios proceso cíclicos biogeoquímicos y la circulación profunda (37, 38).

El análisis del Cadmio contra relaciones de densidad de fosfato encontradas en la superficie a lo largo de los océanos, sugieren que la distribución del Cadmio en el intervalo de la termoclina y las aguas profundas puede describirse por la relación de Cadmio contra fosfato. Las aguas superiores del Atlántico Norte son descritas por una baja relación inclinada diferente, que se produce por procesos que ocurren dentro de las brechas del Océano Atlántico. (39, 40)

La distribución horizontal de Cadmio solamente muestra valores en la parte Norte y Este del área de estudio, debido a que en más del 98% de las estaciones, la concentración de este metal fue $<0.001\mu\text{g/L}$ (Figura 14).

Las corrientes superficiales residentes en la zona de estudio tienen una incidencia en la dilución de contaminantes, tales como el Cadmio.

En esta campaña se presentan valores bajos de concentración en prácticamente toda el área (Figura 14).

El cambio de la concentración del Cadmio disuelto con la profundidad muestra cambios heterogéneos en superficie debido posiblemente a la formación de especies iónicas con los aniones más abundantes del agua de mar ($CdCl_2^-$), a que es un elemento de tipo nutriente y la materia orgánica.

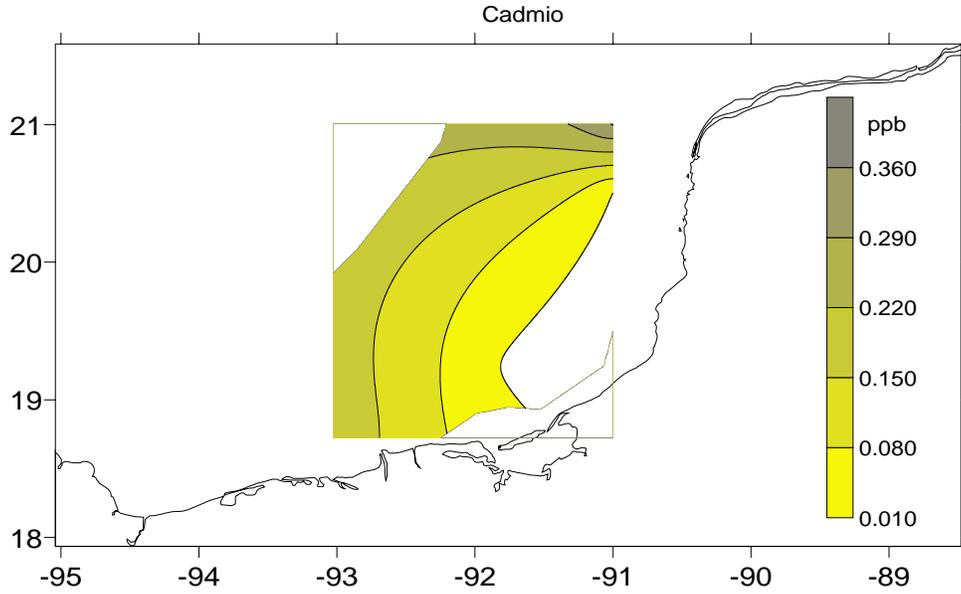


Figura 14. Concentración de Cadmio en agua de mar superficial, Campaña Oceanográfica SGM-8, 2003.

El valor de concentración máximo encontrado para el Cadmio fue de $0.366 \mu\text{g/L}$ y su valor mínimo fue de $0.001 \mu\text{g/L}$, con un valor promedio de $0.181 \pm 0.173 \mu\text{g/L}$ (Figura 15).

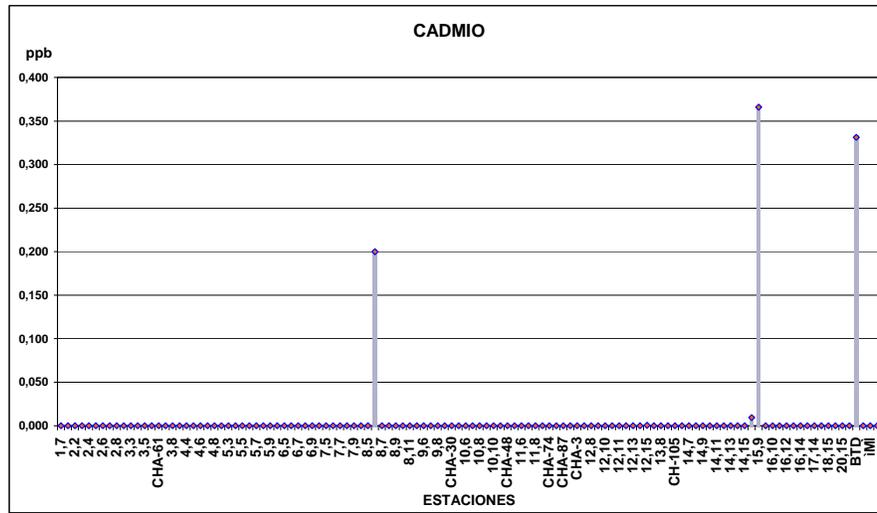


Figura 15. Valores de concentración de Cadmio en agua superficial, Campaña Oceanográfica SGM-8, 2003.

Cobalto

El Cobalto es un elemento que se dispersa ampliamente alrededor del mundo, todas las aguas naturales tienen una fracción de este metal, y se presenta la mayoría de las veces sin la influencia de actividad antropogénica alguna. Los niveles de Cobalto varían ampliamente en la columna de agua, la modificación de estos niveles está influenciada por la calidad del agua, parámetros fisicoquímicos como son, la temperatura, alcalinidad, y la salinidad, así como, la presencia de organismos en la composición de los sedimentos. Un ejemplo es, si se presenta concentraciones de Manganeso en los sedimentos, este atraerá y adsorberá gran cantidad del Cobalto disuelto en la columna de agua hacia los granos de mineral en los sedimentos, lo que provoca la formación de nódulos naturales en algunas áreas del océano (41, 42). Los niveles de Cobalto encontrados en la superficie del océano pacífico y atlántico son relativamente bajos, el promedio está por debajo de los 30 µg/L de agua marina. Debemos recordar que el Cobalto es un componente principal de la vitamina B₁₂ que forma parte esencial de la ecología microbiana en el océano.

La distribución de este metal en el océano se diferencia, una como tipo nutriente que forma parte en los picos de los ciclos biológicos y otra como metal adsorbido del fondo marino por la resuspensión de sedimentos o por la precipitación de partículas desde superficie(43, 44).

La captación de Cobalto se domina principalmente por la oxidación microbiana, existe una relación entre la captación de manganeso y la oxidación del Cobalto, la oxidación de cada uno de ellos en aguas oceánicas obedece a los procesos cinéticos postulados por Menten, la co-oxidación microbiana responde a la misma vía catalizadora y este es un mecanismo importante mediante la cual se da la incorporación de Cobalto en los óxidos de Manganeso en fondos marinos (45), en la parte superficial este elemento es captado principalmente por el fitoplancton donde existe una demanda biológica importante, pero su actividad es más baja, los reportes existentes de la captación de Cobalto en la superficie menciona que es influenciado por la geoquímica de otros elementos como el Zinc y el Manganeso, la luz también interviene de forma importante en este proceso, una relación estrecha se da en la síntesis microbiana presente o ausente (46).

La suministración de Cobalto junto con otros metales en los océanos y la proporción de acumulación de sedimentos detríticos en el fondo son principalmente es por los flujos del continente (47). La concentración de Cobalto en la zona de las plataformas marinas es baja. Las concentraciones para cada estación muestra una zona Oeste con mayor concentración, sin embargo en la zona Norte, hay concentraciones notoriamente altas.

Existe un aporte significativo de la zona Norte de la Península de Yucatán observándose pequeños núcleos de concentración de Cobalto cercanos a la costa (Figura 16). Los valores de concentración son más heterogéneos en la zona Oeste del área de estudio.

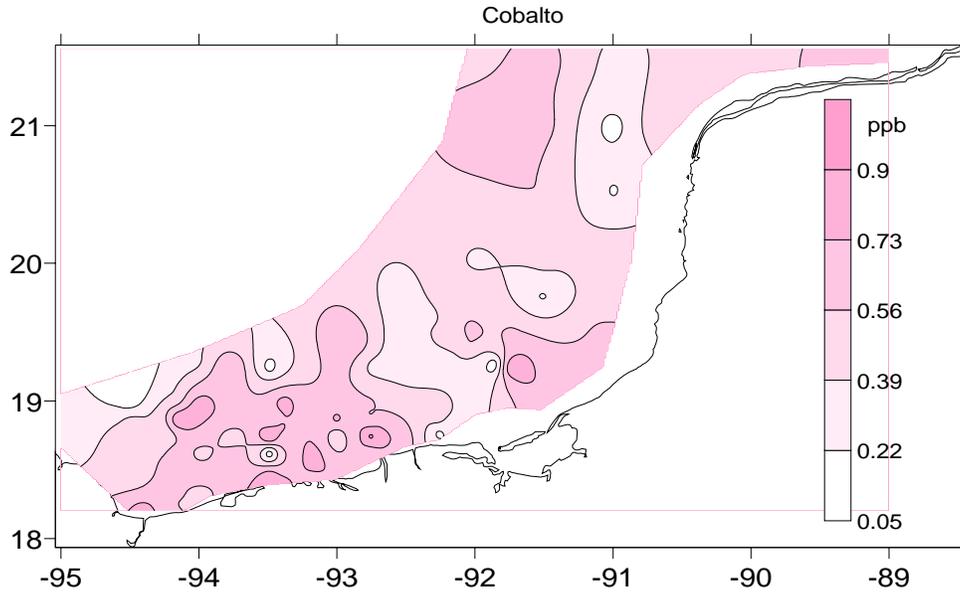


Figura 16. Concentración de Cobalto en agua de mar superficial, Campaña Oceanográfica SGM-8, 2003.

Para la distribución de la concentración del Cobalto en la zona de estudio podemos ver que se encontró un máximo de concentración de 0.930 $\mu\text{g/L}$ y un mínimo de concentración de 0.079 $\mu\text{g/L}$ con un promedio de $0.521 \pm 0.196 \mu\text{g/L}$ (Figura 17).

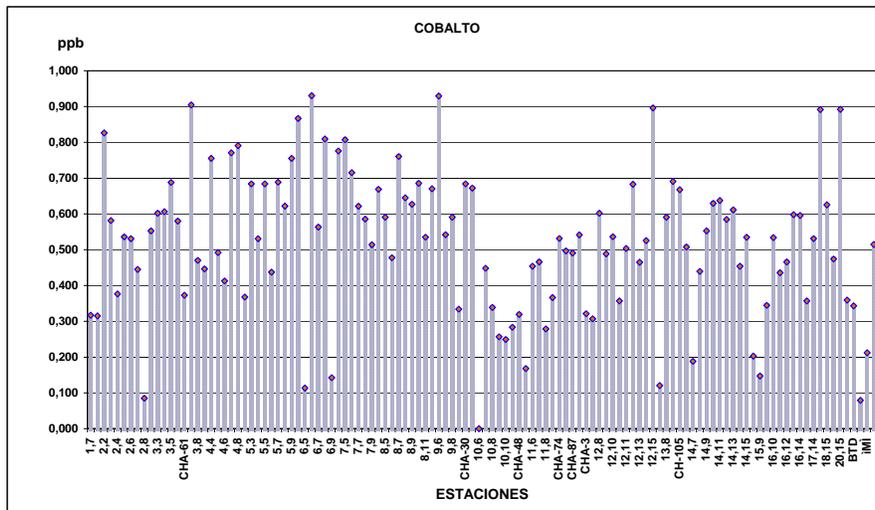


Figura 17. Valores de concentración de Cobalto en agua superficial, Campaña Oceanográfica SGM-8, 2003.

Cobre

El Cobre como compuesto de los nutrientes es trasladado por el fitoplancton en las aguas superficiales del océano y retornado hacia aguas profundas mediante proceso de oxidación de la materia orgánica, la dinámica de especies iónicas es como se define la distribución de los metales entre los diferentes ciclos biogeoquímicos. El Cobre se encuentra naturalmente en una con una gran variedad de sales minerales y compuestos orgánicos. El metal es soluble en el agua, sal o soluciones ligeramente acidas, pero puede disolverse en los ácidos nítricos y sulfúricos así como en soluciones básicas como hidróxido de amonio o carbonato. El Cobre posee una conductibilidad eléctrica y termal alta y resiste la corrosión (48).

Las concentraciones de Cobre disuelto en función de la profundidad muestra cambios heterogéneos en superficie debido posiblemente a la formación de especies iónicas con los aniones más abundantes del agua de mar (CuCl_2), materia orgánica y de la participación como nutriente (49, 50)

La concentración de Cobre en la parte Este, muestra un cambio homogéneo, respecto a la parte Oeste (Figura 18).

En este estudio, se presenta este comportamiento, debido a los aportes provenientes de los ríos Grijalva, González, Coatzacoalcos y bocas de las lagunas motivado por el cambio de uso del suelo y mayor uso de este metal en la parte ganadera (Figura 18).

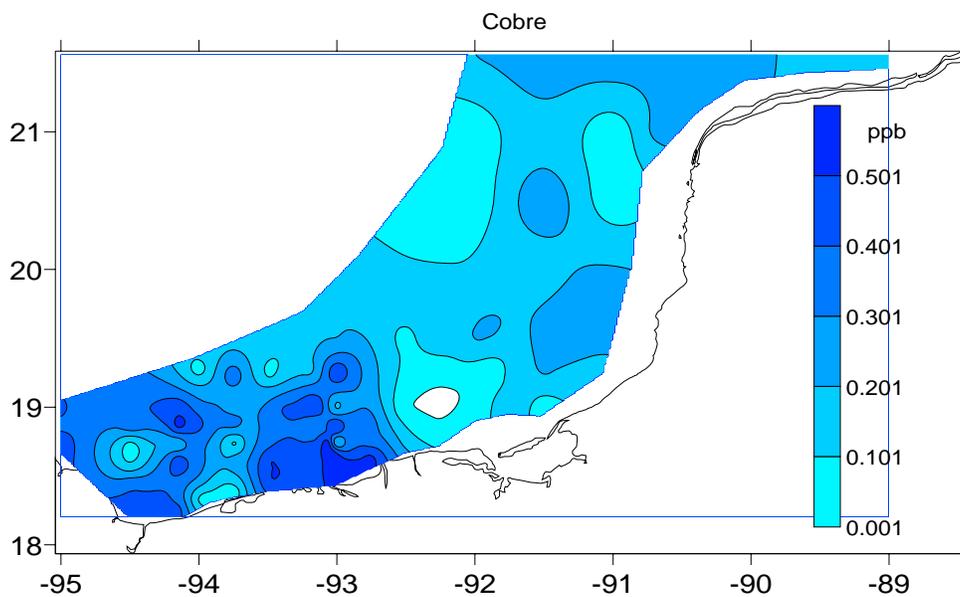


Figura 18. Concentración de Cobre en agua de mar superficial, Campaña Oceanográfica SGM-8, 2003.

La distribución de la concentración de Cobre en agua superficial presentó un máximo de 0.615 $\mu\text{g/L}$ y un mínimo de 0.009 $\mu\text{g/L}$, con un valor promedio de concentración de $0.256 \pm 0.165 \mu\text{g/L}$ (Figura 19).

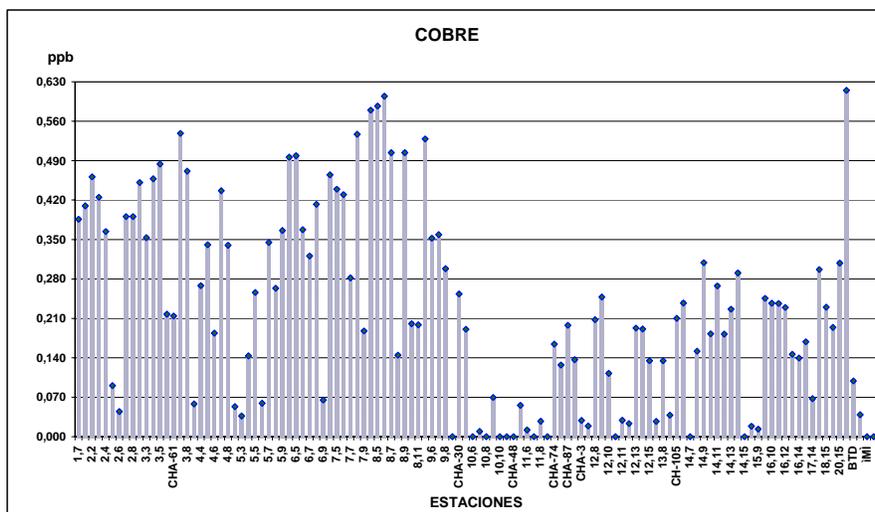


Figura 19. Valores de concentración de Cobre en agua superficial, Campaña Oceanográfica SGM-8, 2003.

Hierro

El Hierro se presenta en concentraciones bajas en le océano (0.5-2 nM), a pesar de formar parte de la corteza terrestre en un 5.6 %, es un compuesto vital en el metabolismo de gran variedad de organismos, en sus funciones de fotosíntesis, la respiración y en le transporte de electrones, para la reducción de nitratos, la síntesis de clorofilas. El Hierro tiene un papel importante en la bioquímica oceánica y se sabe que su presencia en nulas o bajas concentraciones indica una pobre actividad biológica en ciertas regiones del océano, estas regiones presentan gran cantidad de nutrientes y en contraparte una baja producción de fitoplancton debido principalmente a las bajas concentraciones de Hierro disuelto en esas regiones. La determinación de Hierro en agua de mar es un desafío mayor en el cual se ha avanzado bastante en las ultimas dos décadas (51). Las técnicas de análisis para determinar el comportamiento de los proceso de especiación de Fe (II) en los ciclos biogeoquímicos se han mejorado y se entiende ahora mejor la relación que se presenta entre este ciclo y la producción de fitoplancton en los océanos (52)

La fuente férrica disuelta en el interior del océano es el hundimiento de las partículas y la remineralización de la materia orgánica. Los flujos y mecanismo de la disponibilidad de Hierro se pueden correlacionar con la actividad del ciclo del carbono, donde los perfiles férricos disueltos, estimarían los valores del carbono (53-56).

Las concentraciones de Hierro disuelto, presentan una amplia dispersión de los datos obtenidos debido a las características de reacción del Hierro en el medio ambiente marino (24, 57, 58).

Se puede observar que existen zonas de mayor concentración al Oeste del área de estudio con aportes provenientes de la zona costera de Campeche, cerca de la Laguna de Términos, Tabasco hasta Veracruz, pasando por el río Coatzacoalcos.

Se presentan núcleos de concentración en la parte Noroeste del área de plataformas muy probablemente provocadas por la actividad petrolera (Figura 20).

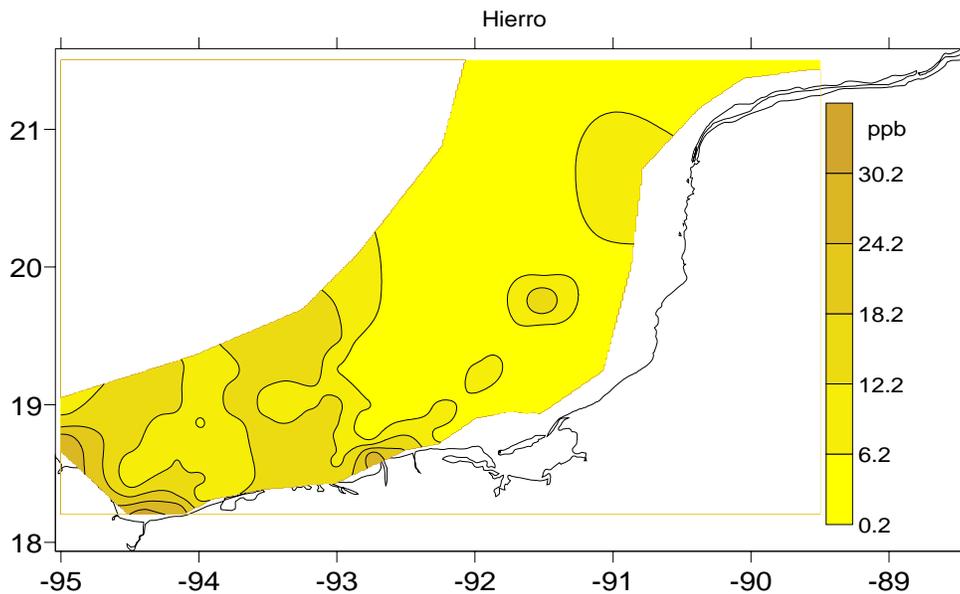


Figura 20. Concentración de Hierro en agua de mar superficial, Campaña Oceanográfica SGM-8, 2003.

En general, la parte suroeste del área de estudio presentó concentraciones de Hierro en agua superficial mayores respecto a la zona Este y Norte, debido al bajo aporte costero. La distribución horizontal de concentraciones de Hierro tuvo una variación entre 0.231 $\mu\text{g/L}$ y 44.467 $\mu\text{g/L}$, con un promedio de $9.248 \pm 8.491 \mu\text{g/L}$ (Figura 21).

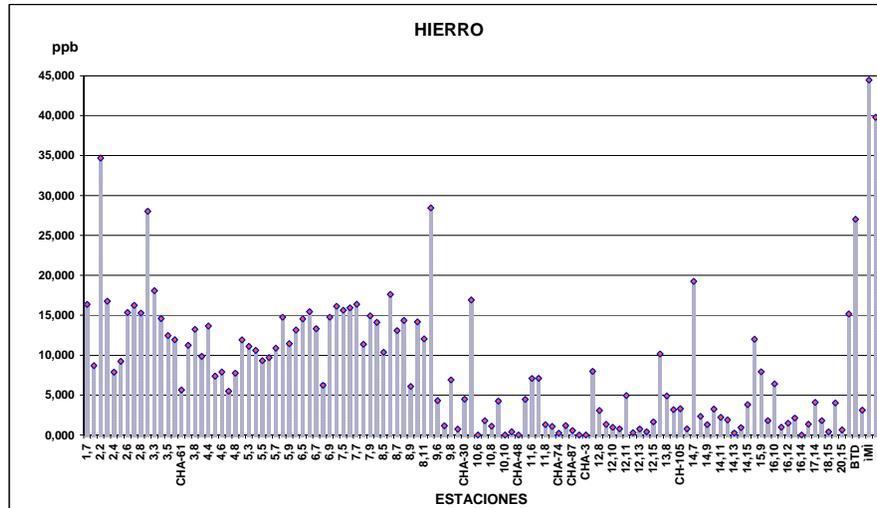


Figura 21. Valores de concentración de Hierro en agua superficial, Campaña Oceanográfica SGM-8, 2003

Níquel

Este metal forma parte de natural de los océanos en menor cantidad que otros metales, reportes en el atlántico norte en aguas superficiales las concentraciones son de 1.7 nM a 3.0 nM, esta concentración varia en función de la latitud a la que se refiera por ejemplo a los 60°N las concentraciones son del orden de 1.8 a 2.4 nM en una profundidad superior a los 1000 mts, por debajo de esta profundidad los valores suelen incrementarse de 2.5 a 3.0 nM, los valores decrecen hacia el fondo marino, como los nutrientes, los niveles de concentración son mas altos en profundidades de 200 a 1000 mts (59-62).

La distribución del Níquel (Ni) disuelto a nivel superficial presenta en la parte Este las concentraciones mas bajas y conforme se avanza hacia la parte Oeste hasta pasar el río Coatzacoalcos la concentración aumenta. Se alcanza a observar un aporte significativo frente a la desembocadura del río Grijalva de donde comienza a aumentar la concentración y se mantiene con niveles mayores en la parte Suroeste y Noroeste de la zona de estudio; otro aporte se alcanza a percibir en el río Coatzacoalcos (Figura 22).

Al Sureste del área de las plataformas marinas, se puede ver un núcleo de concentración media de Níquel que por efecto de las corrientes superficiales se distribuye hacia la parte Este de la zona de estudio.

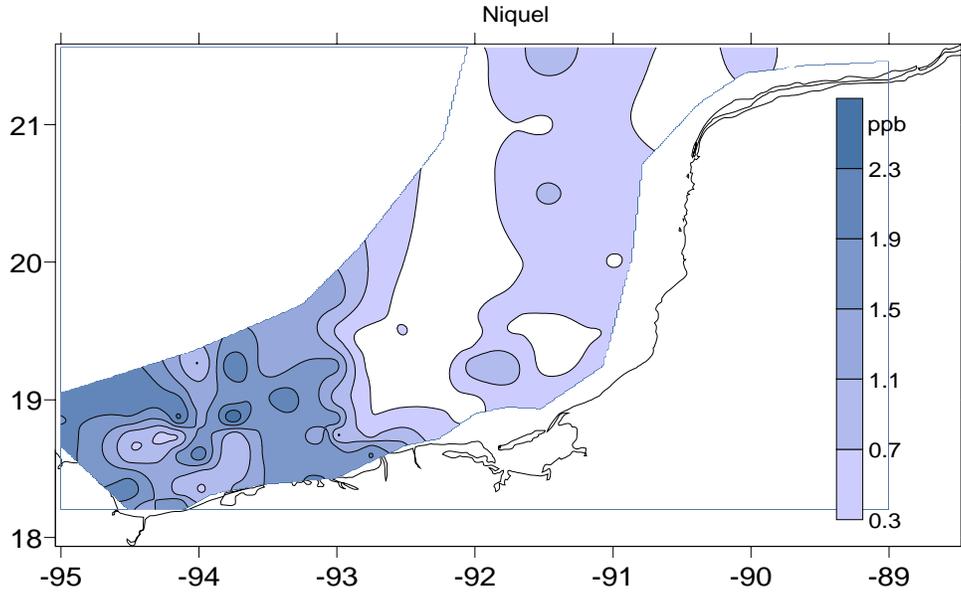


Figura 22. Concentración de Níquel en agua de mar superficial, Campaña Oceanográfica SGM-8, 2003.

Los valores de concentración de Níquel tienen un máximo de concentración de 2.842 $\mu\text{g/L}$ y un mínimo de 0.025 $\mu\text{g/L}$, con una concentración promedio para toda la zona de estudio de $0.726 \pm 0.878 \mu\text{g/L}$ (Figura 23).

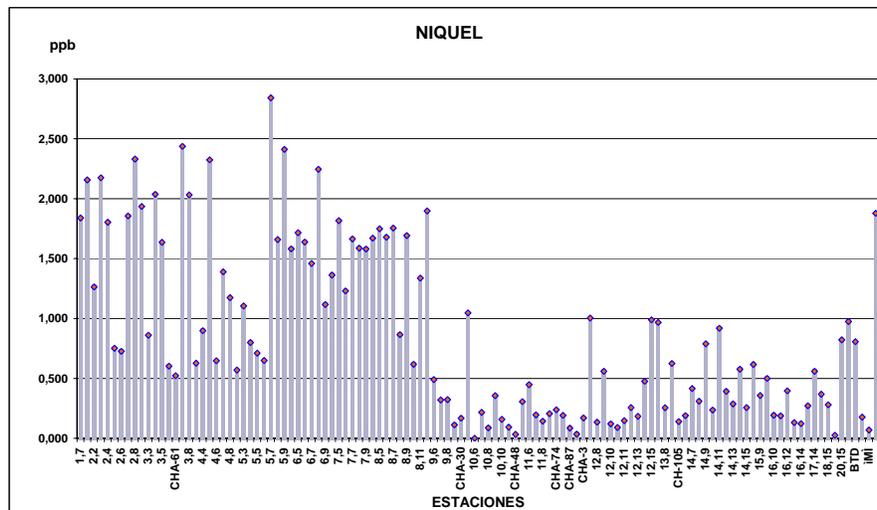


Figura 23. Valores de concentración de Níquel en agua superficial, Campaña Oceanográfica SGM-8, 2003.

Plomo

Las concentraciones de Plomo encontradas en este estudio deben de tenerse en consideración, puesto que, este metal no cumple ninguna función biológica y puede en muy pequeñas concentraciones absorberse en la superficie por especies marinas, reportes del atlántico norte indican una disminución significativa en las concentraciones de este metal disuelto en superficie, menciona que esto ha sido posible al mejoramiento de las gasolinas y que los flujos provenientes de las descargas residuales llevan un mejor tratamiento, ya que las concentraciones han disminuido en un los últimos 15 años (63-65). Las concentraciones de este metal disuelto suelen localizarse principalmente de 0 a 20 mts de profundidad, la deposición atmosférica también contribuye con estas concentraciones. Debajo del rompimiento de la termoclina, los perfiles muestran una disminución irregular con relaciones claras con la estructura hidrográfica, observándose mayores concentraciones en la parte donde la plataforma continental es más extensa (Yucatán, Campeche)

Se aprecia de igual manera algunas variaciones en las concentraciones y aportes en la zona de mezcla, lo que sugiere, que le metal esta siendo introducido por fuentes provenientes del drenaje de ríos y deposición de partículas sobre el material en suspensión, generado por actividades antropogénicas, como la combustión de gasolinas que generan di, tri y tetra alquil y tetra metil de Plomo como posibles causas responsables. Debido a que el Plomo se asocia en la absorción de óxidos de Hierro, carbonatos y fracciones finas de material en suspensión, se presenta proceso de fluctuación y/o precipitación debido a cambios de pH y a la fuerza iónica, puesto que este elemento es altamente reactivo en los medios estuarinos (66-68)

Se puede apreciar en la distribución de Plomo un aporte de las aguas provenientes del canal de Yucatán con un aumento de concentración a medida que se van orientando hacia la parte Oeste de la Sonda de Campeche (Figura 24).

En la parte Oeste de la zona de estudio se puede observar las concentraciones de Plomo con mayor magnitud debido a los aportes provenientes del río González, San pedro y San Pablo, así como de las lagunas al Oeste de la zona de estudio y del río Coatzacoalcos (Figura 24). Al Sur del área de plataformas marinas se presentan valores $<0.001 \mu\text{g/L}$.

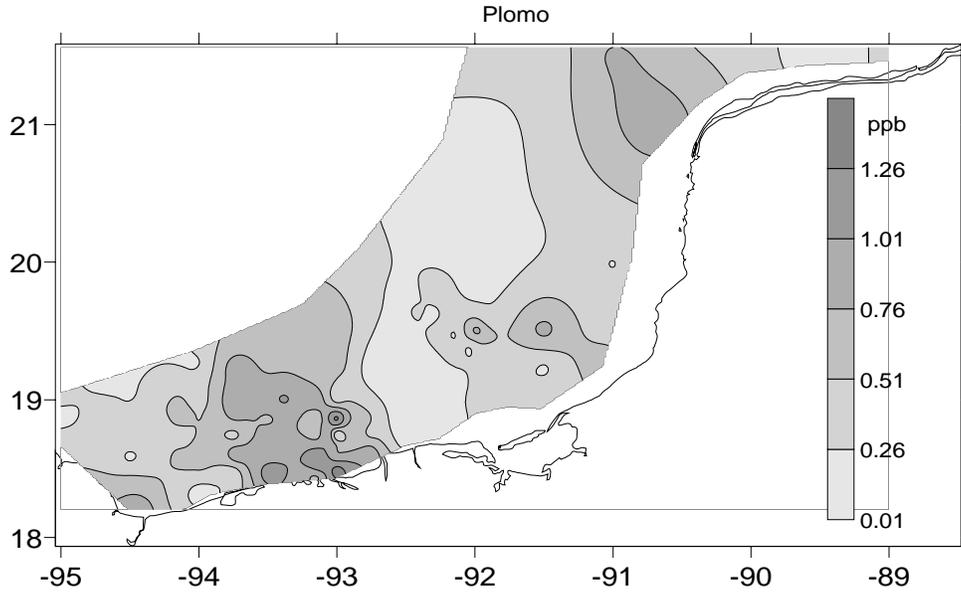


Figura 24. Concentración de Plomo en agua de mar superficial, Campaña Oceanográfica SGM-8, 2003.

La distribución del Plomo disuelto superficial muestra un máximo de 1.428 µg/L y un mínimo de 0.009 µg/L, con un promedio de concentración para toda la zona de estudio de 0.463 ± 0.319 µg/L (Figura 25).

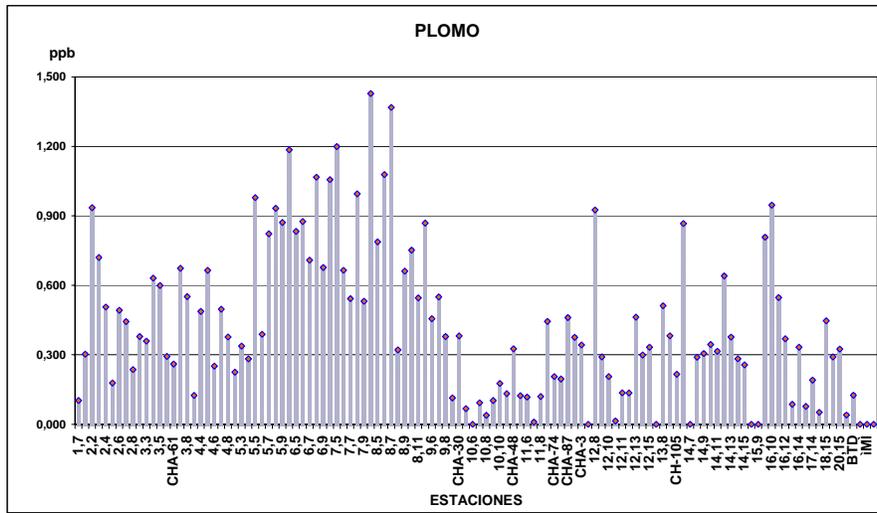


Figura 25. Valores de concentración de Plomo en agua superficial, Campaña Oceanográfica SGM-8, 2003.

Vanadio

La concentración de Vanadio en el agua oscila, según el lugar, entre 0,2 y 100 µg/L en el agua dulce y entre 0,2 y 29 µg/L en agua de mar. El fondo del océano funciona como de trampa a largo plazo. La ocurrencia natural del Vanadio en petróleo crudo, varía de 1 a 1.500 mg/kg (OMS, 1987). Se estima que se liberan anualmente al medio ambiente cerca de 65.000 t de Vanadio por acción de emisores naturales (volcanes, chapopoterías, etc.) y unas 200 000 t por acción antrópica. Los compuestos del Vanadio son más densos que el agua y se depositan en el fondo. Reportes para el atlántico norte muestran que las concentraciones han aumentado, los perfiles verticales para el Vanadio indican concentraciones de 32.6 nmol l⁻¹ hacia el atlántico norte y muestran aumentos regulares en el agua profunda del océano (69, 70), reportes de Vanadio disuelto en una variedad de ríos y estuarios indican que la media concentración de Vanadio disuelto en ríos mayores que entran en el océano es ~ 15 nmol/kg. La proporción y tipo de piedra fuente en lugar de química o la influencia antropogénica, parecieran ser los factores importantes que determinan las concentraciones del Vanadio disueltas en afluentes fluviales. El Vanadio se comporta como un elemento bioactivo, mostrando una correspondencia íntima con la distribución del fosfato, el tiempo de la residencia oceánica para el Vanadio disuelto se estima puede ser de 100,000 años (71-74).

En el comportamiento de concentraciones de Vanadio en la zona de estudio es notoria la mezcla de las masas de agua debido a las corrientes superficiales. El agua marina proveniente del Norte de la Península de Yucatán en su recorrido hacia el área de plataformas, por la batimetría y los giros anticiclónicos, se fragmenta y se confunde con el agua marina de la zona de las plataformas marinas (Figura 26).

Se observa que las concentraciones de Vanadio en la zona Este son muy similares a las encontradas en la parte Oeste pero en esta última no sufren tantos altibajos de concentración, lo que denota una concentración mas uniforme, seguramente debida a la baja influencia de las corrientes en la parte Oeste de las plataformas marinas (Figura 26).

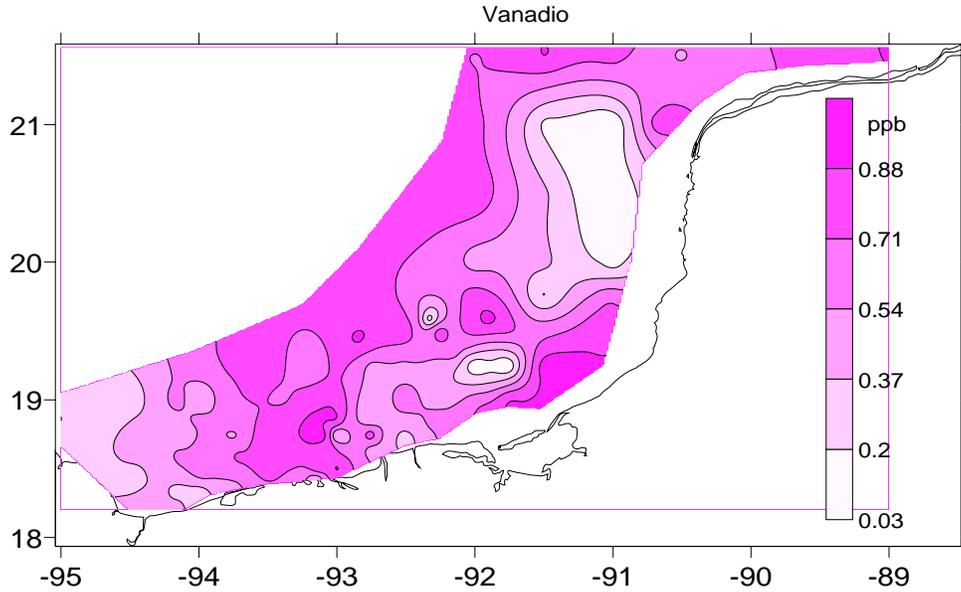


Figura 26. Concentración de Vanadio en agua de mar superficial, Campaña Oceanográfica SGM-8, 2003.

El Vanadio disuelto en el agua superficial presentó un máximo de concentración de 0.985 µg/L y un mínimo de 0.029 µg/L, correspondiéndole un valor promedio de concentración de 0.579 ± 0.252 µg/L (Figura 27).

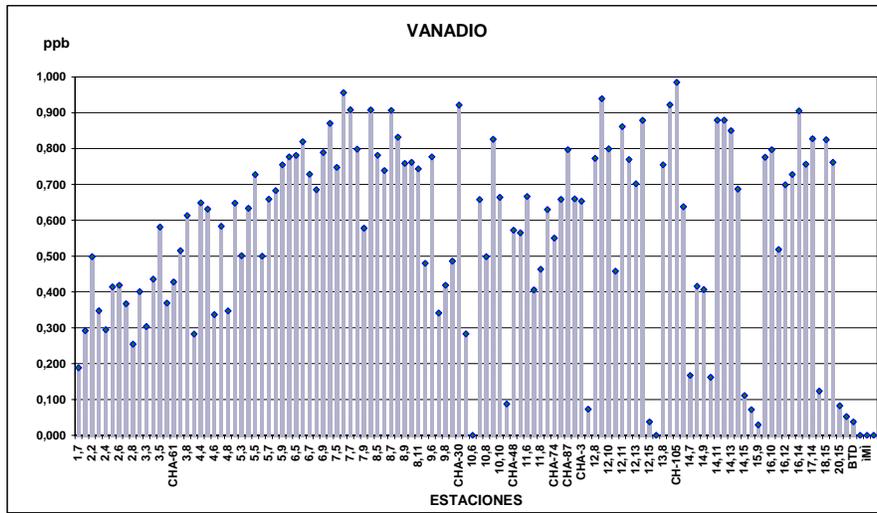


Figura 27. Valores de concentración de Vanadio en agua superficial, Campaña Oceanográfica SGM-8, 2003.

Zinc

El Zinc forma parte de los elementos traza, está situado en el 26° lugar de la lista de los elementos más comunes. Participa con un 0,0058% en la formación de la corteza terrestre. Los minerales del Zinc son muy comunes y generalmente están acompañados de otros metales (Plomo, Cobre, Hierro, Cadmio), debido a la fina capa de óxido con que se recubre, el Zinc permanece estable tanto en agua dulce como en agua salada, los límites permisibles para agua de mar establecido por la EPA son: 0.1 mg/L como umbral de riesgo y de 0.02 mg/L de riesgo mínimo.

El Zinc es de importancia notable ya que es un precursor de la enzima usada por el fitoplancton marino para catalizar la conversión de bicarbonato a CO₂ (75). Tanto el Zinc como otros metales en transición pueden mostrar perfiles a profundidad tipo nutriente (76), las concentraciones de Zinc en agua de superficie dependen de la regeneración desde aguas profundas reflejado en la disponibilidad hacia el fitoplancton, en las regiones donde la clorofila es alta y los nutrientes son limitados, el Zinc limita el crecimiento del fitoplancton (75). Aunque su papel en el metabolismo del fitoplancton es menos claro., La descomposición de biomasa y fitoplancton en zonas costeras contribuye a la presencia de Zinc.

En un estudio en el océano Ártico se muestran perfiles verticales Zinc mencionando concentraciones altas en superficie 3 nmol/L; estos niveles se relacionan a las contribuciones que llegan de la superficie a través del Mar de Bering subyacente del agua invernal. Las concentraciones de Zinc en superficie reportan un valor medio de 0.07 nmol/kg y aumentan en profundidad a máximo de 9 nmol/kg presentando una correlación fuerte con los silicatos (77).

Se observa en general que para las concentraciones de Zinc, existen dos áreas de concentración muy marcadas, donde la parte Este de la zona de estudio representa el área con menor concentración, que a medida que se va desplazando hacia la parte Oeste la concentración aumenta. Los aportes costeros se siguen observando y son notorios los que se presentan en la zona de la Terminal Marítima de Dos Bocas (Figura 28). Se observa un aporte proveniente de las corrientes del Mar Caribe que se desplaza hacia la zona de las plataformas marinas.

Debido a las características del Zinc, este metal no se considera un contaminante, ya que es requerido por diversos organismos marinos como parte de su dieta.

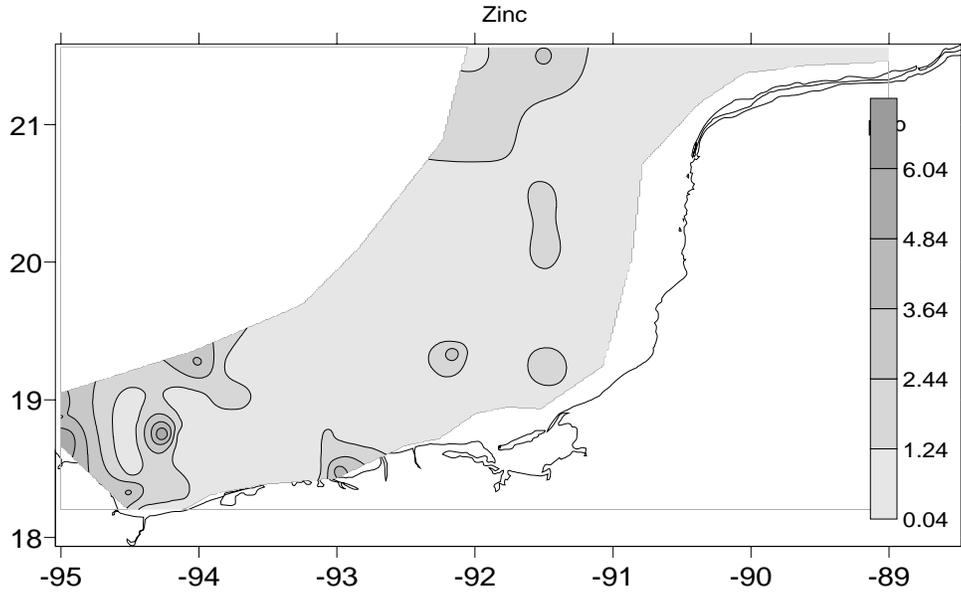


Figura 28. Concentración de Zinc en agua de mar superficial, Campaña Oceanográfica SGM-8, 2003.

La distribución de Zinc en la zona de estudio muestra un máximo de concentración de 6.378 µg/L y un mínimo de 0.022 µg/L, con un promedio de concentración de 0.995 ± 1.320 µg/L (Figura 29).

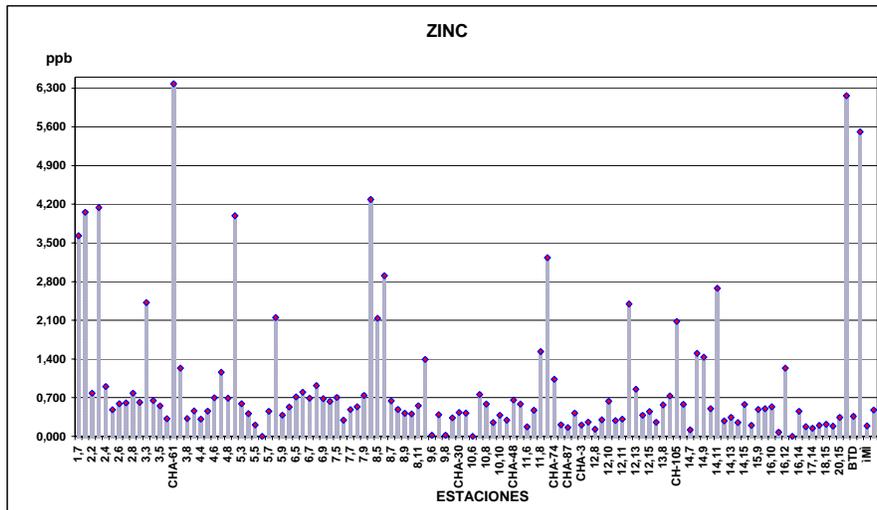


Figura 29. Valores de concentración de Zinc en agua superficial, Campaña Oceanográfica SGM-8, 2003.

Análisis de Componentes principales

Metales disueltos en superficie

El análisis de cluster para metales en agua, presenta conglomerados significativos que permiten el agrupamiento de las estaciones de la zona de estudio en cuatro áreas bien definidas en donde se concentra la mayor parte de los metales, cabe señalar que el Aluminio y el Hierro presentan concentraciones altas con respecto a todos los demás metales, por lo que este estudio se abocó al comportamiento de los metales restantes, ya que el Aluminio no presenta relaciones significativas en el análisis de componentes principales, ni en el análisis de correlaciones (Figura 30).

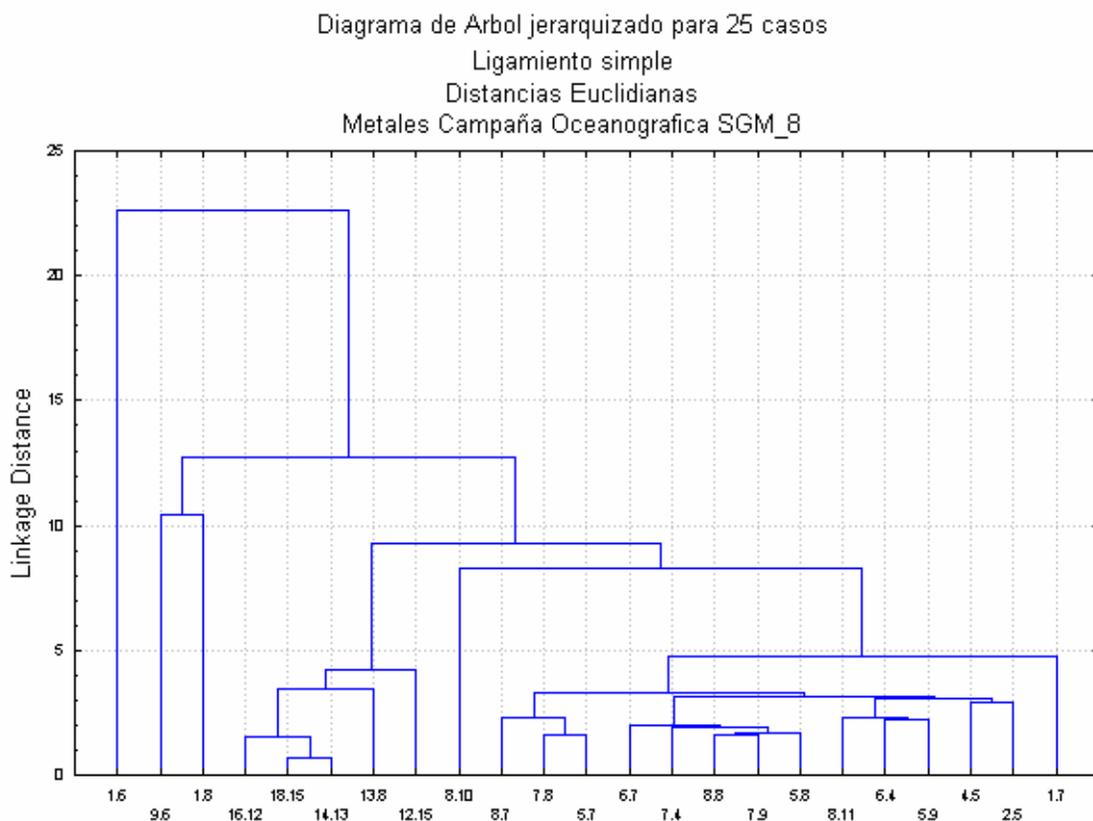


Figura 30. Diagrama de árbol jerarquizado por el método ligamiento simple para la concentración de metales en agua superficial, Campaña Oceanográfica SGM-8, 2003.

La zona "I" es una de las zonas que presentan concentraciones bajas y corresponde a las estaciones de la zona Norte y Este del área de estudio, también incluye a algunas estaciones de la zona de plataformas marinas. La zona "II" es la que presenta mayores concentraciones de metales pesados, y corresponde al área de las plataformas; la concentración de metales particularmente en esta área debe estar ligada a la actividad petrolera que contribuye en gran medida a que algunos de estos metales se acumulen. La zona "III" abarca a estaciones cercanas a la costa

formando un pluma de distribución paralela a esta se asocia al río Coatzacoalcos (Figura 31). El Aluminio en la zona "III" presenta la mayor concentración. La zona "I" es la zona de menor concentración de metales pero muy por debajo de los valores presentados para las otras dos zonas.

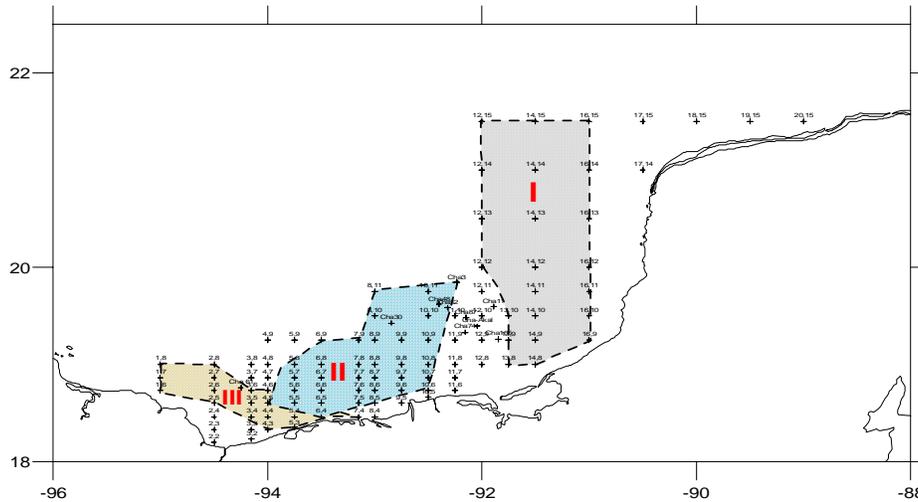


Figura 31. Distribución de concentraciones de metales en agua superficial por zonas, Campaña Oceanográfica SGM-8, 2003.

El análisis de componentes principales muestran una amplia dispersión entre los metales, se observa una asociación entre el Hierro, Níquel, Cobre, Aluminio, Plata y Zinc lo cual fue señalado en el análisis de la correlación múltiple además de otra relación entre el Cobalto y Vanadio (Tabla 4 y Figura 32).

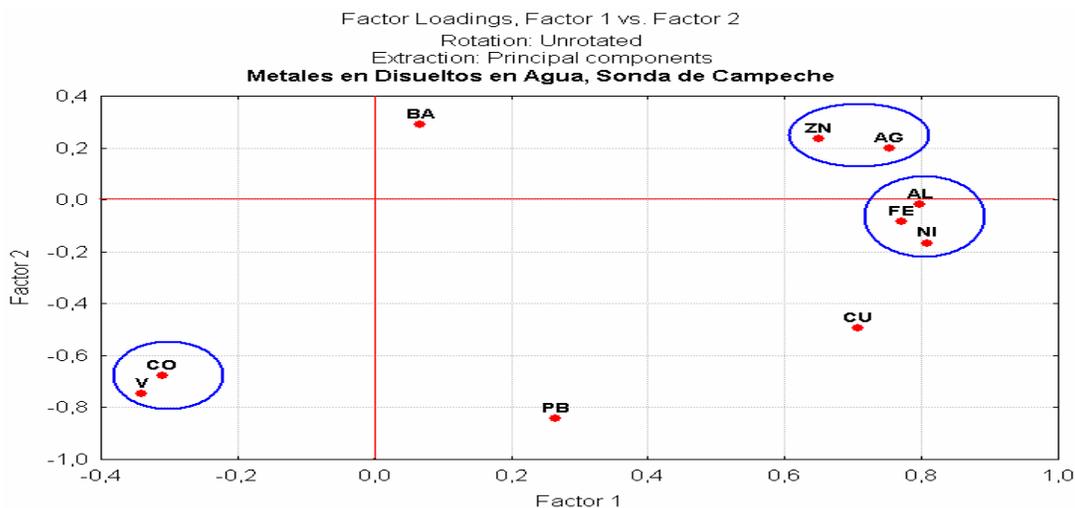


Figura 32. Componentes principales para la concentración de metales en agua, Campaña Oceanográfica SGM-8, 2003.

En análisis de correlación con una $p \leq 0.050$, indica que existen otras relaciones significativas, donde resaltan las encontradas en la Plata con Cobalto, Hierro, Níquel y Zinc, además de Aluminio con la Plata, Cobre, Hierro, Níquel y Zinc.

Tabla 4. Coeficientes de correlación con $p \leq 0.050$ para los valores de concentración de metales disueltos, Campaña Oceanográfica SGM-8, 2003.

| | Al | Ag | Ba | Co | Cu | Fe | Pb | Ni | V | Zn |
|----|--------|--------|--------|--------|-------|--------|--------|--------|--------|-------|
| Al | 1.000 | | | | | | | | | |
| Ag | 0.431 | 1.000 | | | | | | | | |
| Ba | 0.173 | 0.355 | 1.000 | | | | | | | |
| Co | -0.169 | -0.432 | 0.045 | 1.000 | | | | | | |
| Cu | 0.590 | 0.314 | -0.053 | -0.001 | 1.000 | | | | | |
| Fe | 0.465 | 0.634 | 0.222 | -0.348 | 0.415 | 1.000 | | | | |
| Pb | -0.002 | 0.036 | -0.063 | 0.488 | 0.597 | 0.234 | 1.000 | | | |
| Ni | 0.488 | 0.433 | 0.236 | -0.224 | 0.572 | 0.538 | 0.349 | 1.000 | | |
| V | -0.277 | -0.313 | -0.531 | 0.400 | 0.141 | -0.130 | 0.582 | -0.245 | 1.000 | |
| Zn | 0.549 | 0.752 | 0.233 | -0.728 | 0.317 | 0.598 | -0.296 | 0.374 | -0.578 | 1.000 |

Metales traza y nutrientes.

Los metales traza (<50 pM - 50nM) en el mar se encuentran en bajas concentraciones. Algunas veces frente a las costas, se reportan concentraciones altas de estos metales en zonas con aportes de ríos o de industrias.

Los metales disueltos (Cu^{+2} , Ni^{+2} , Pb^{+2} , Fe^{+2} , etc.) en el agua de mar se encuentran asociados a los iones más abundantes como son: Cl^{-1} , SO_4^{-2} , CO_3^{-2} , HCO_3^{-1} , Br^{-1} , OH^{-1} , etc., con los cuales forman pares iónicos de CuCl^{-1} , CuCl_2° , $\text{Fe}(\text{OH})^{+1}$, PbCl° , (78;79).

El conocimiento de la complejación de metales por ligandos orgánicos en agua de mar es muy problemático. Hay actualmente un gran vacío entre la información de las investigaciones de laboratorio sobre la complejación de metales por ligandos orgánicos estructuralmente caracterizados, y las investigaciones de complejación por compuestos orgánicos naturales cuya estructura molecular es esencialmente desconocida.

En el agua de mar, puede distinguirse entre ión complejo y par iónico. En el complejo existe una fuerte asociación entre los iones, con hidratación propia distinta a la de ambos componentes. En el par iónico la asociación es sólo una atracción "semidistante", conservando cada componente su grado de hidratación casi intacto. Los complejos son más estables que los pares iónicos, se forman mediante uniones de tipo covalente entre un ion central con orbitales de valencia vacíos, que actúa como ácido de Lewis (normalmente es un metal de transición), y uno o varios ligandos que poseen pares de electrones libres. Estos últimos pueden ser de tipo aniónico como el Cl^{-1} , F^{-1} , Br^{-1} , I^{-1} , NO_3^{-1} , CO_3^{-2} , SO_4^{-2} , S^{-2} , PO_4^{-3} , SO_3^{-2} , CN^{-1} , o bien moléculas orgánicas cuyos grupos funcionales contienen átomos de

oxígeno, nitrógeno, azufre, etc. En este sentido, se suele considerar al protón como un metal y los grupos OH^- como ligando. Esta interacción lleva a la formación de un enlace covalente coordinado o dativo, por eso los complejos reciben también el nombre de compuestos de coordinación (24, 50, 57, 58, 80-85).

La diferencia entre un par iónico y un ión complejo no siempre es fácil de establecer. Incluso, con frecuencia, se tratan conjuntamente a la hora de abordar el análisis general de las interacciones entre especies en disolución, advirtiéndose, que la estabilidad de cada una de estas especies está gobernada por parámetros diferentes. Aunque existen algunos aspectos diferenciadores que se puede resumir en:

- * La formación de un ión complejo obedece al establecimiento de interacciones fundamentalmente covalentes, mientras que un par iónico tiene un carácter predominantemente electrostático.
- * Cuando se forma un ión complejo, las respectivas esferas de hidratación de las especies que intervienen se modifican para dar lugar a una única capa de moléculas de agua que queda envolviendo al complejo en su conjunto.
- * Desde un punto de vista cinético, cuando se forman iones complejos, la reacción de asociación es precedida por una etapa de deshidratación.
- * La formación de pares iónicos implica variación de la absorción en la zona del espectro correspondiente al ultravioleta, mientras que la formación de un ión complejo implica cambios en la parte visible del espectro de absorción.

Los iones en disolución son realmente agua-complejos, ya que las moléculas de agua por si mismas se comportan como ligandos hacia los iones en disolución. Es por ello que se suele decir que una reacción de complejación en disolución acuosa es realmente una reacción de sustitución de ligandos.

Casi todos los ligandos, como el agua o el ion cloruro, ocupan un solo sitio de coordinación, estas especies se llaman ligandos monodentados. Otras moléculas ocupan hasta dos sitios de enlaces, se llaman ligandos bidentados. Hay otros ligandos más complejos que se unen a tres, cuatro, cinco y hasta seis sitios de coordinación. Todos los ligandos que forman más de una unión con un ión de metal se llaman ligandos quelantes (del griego, *chelos*, que significa "garra"). El átomo central debe disponer de orbitales vacíos capaces de aceptar pares de electrones, los cationes de los grupos 1 y 2 al disponer de orbitales con poca tendencia a captar electrones tienen poca tendencia a formar complejos, son los metales de transición los que presentan una mayor tendencia (82, 83, 86-90).

Cuando los ligandos se coordinan al metal, formando la esfera de coordinación del complejo. El conjunto puede ser neutro, catiónico o aniónico, los ligandos forman la primera esfera de coordinación y los contra-iones la segunda esfera de coordinación. El conjunto de ligandos alrededor del catión central forman un "cluster".

Además de Carbono, Hidrógeno, Oxígeno, Nitrógeno, Fósforo, Potasio y Azufre, los elementos que se ha demostrado que son esenciales para los vegetales son: Aluminio, Boro, Bromo, Calcio, Cloro, Cobalto, Cobre, Fluor, Iodo, Potasio, Magnesio, Manganeso, Molibdeno, Sodio, Níquel, Rubidio, Silicio, Titanio, Vanadio, Zinc. Los oligoelementos esenciales que con más probabilidad pueden provocar problemas de deficiencia en vegetales son: Boro, Cobre, Hierro, Manganeso, Molibdeno y Zinc.

El carbono orgánico disuelto (DOC) y coloidal (COC) en el agua del mar pueden ser los factores clave en controlar el destino, transporte y biodisponibilidad de muchos metales y contaminantes orgánicos en ambientes marinos (91-95). Sin embargo, todavía no está claro como el DOC del agua de mar aumenta la solubilidad de metales por complejación. El conocimiento de las interacciones de metales con la materia orgánica macromolecular y coloidal (COM), son importantes para entender la biogeoquímica marina de metales esenciales. Se ha visto que una fracción significativa de metales disueltos en agua de mar están asociados con COM (91, 92, 96-98).

DISCUSIÓN.

El patrón de comportamiento de algunos metales se relaciona por un lado con la presencia de la actividad petrolera encontrándose altos valores en los alrededores de la región de plataformas, y por otro con la descarga de aguas continentales principalmente asociados a la plataforma terrígena y, en este caso, con una distribución diferencial con respecto a la distancia de la costa.

Considerando el patrón general de comportamiento de los parámetros ambientales analizados en esta investigación, existen dos factores ambientales que son relevantes para el entendimiento de los aspectos ecológicos:

- a) La influencia de la descarga de aguas continentales.- Este factor afecta a gran parte del área de estudio, principalmente a la región oeste del área de estudio con un efecto evidente en la región del Coatzacoalcos y la Sonda de Campeche, que propician patrones irregulares en el comportamiento de las variables ambientales. La mayor parte del área de estudio está afectada por estas condiciones producto del efecto del Río Coatzacoalcos, en menor grado del complejo lagunar Carmen-Machona en la región del Coatzacoalcos, y del efecto Sistema Grijalva-Usumacinta, en menor grado del complejo lagunar de Términos, en la región de la Sonda de Campeche. Finalmente, la ausencia de este factor es determinante para el comportamiento de los factores ambientales en la región del Banco de Campeche.
- b) La influencia de la actividad petrolera.- Afecta principalmente las zonas de entre 30 y 75 m de la Sonda de Campeche, de hecho en gran medida la caracteriza. En este estudio, este factor tiene relación con las concentraciones más altas de algunos metales. En la escala regional, a pesar de su obvia presencia, su influencia en el área de estudio no puede ser medida con claridad debido al efecto predominante de factores como corrientes marinas, aportes de agua continentales y la velocidad del viento.
- c) Es importante destacar que para establecer un efecto concreto atribuible a este factor, se debería considerar un diseño de muestreo que sea dirigido a establecer anillos de influencia de cada plataforma o complejo petrolero que nos lleven a destacar zonas específicas de influencia en la región.

CONCLUSIONES

- Las concentraciones de los metales disueltos son similares a las reportadas para otras regiones marinas y están dentro de los límites establecidos por los criterios normativos nacionales.
- Los valores de concentración de los metales disueltos de superficie, muestran una “regionalización” de la zona de estudio, se establecieron cuatro áreas de los análisis estadísticos.
- Se analizaron los principales metales disueltos de la sonda de Campeche en muestras de agua de superficie.
- El Hierro y el Aluminio fueron los metales disueltos que mayor concentración presentaron en el área de estudio y están asociados a los aportes naturales.
- El Cadmio presentó la menor concentración en el área de estudio.
- El Níquel y Vanadio, están distribuidos en toda el área de estudio y no se observa un efecto de la industria petrolera sobre estos metales.
- El análisis de componentes principales y el agrupamiento de “cluster”, mostraron una zonación del área de estudio en función de las concentraciones de metales disueltos presentes. Una correspondiente a la zona carbonatada y dos más en la parte terrígena de la sonda de Campeche.

REFERENCIAS

1. Burgos GM, Rainbow PS. Accumulation and Excretion by *Corophium volutator* (Crustacea: Amphipoda) of Zinc, Cadmium and Cobalt Added to Sewage Sludge. *Mar Chem* 1998; (47): 603-620.
2. Ravera O, Riccardi N. Biological monitoring with organism accumulator of pollutants. *Mar Chem* 1997; (58): 313-318.
3. Bruland, KW. Oceanographic distribution of cadmium, Zinc, nickel and copper in the north Pacific. *Earth Planet Sci Lett* 1980; (47): 176-198.
4. Danielson LC. Cadmium, cobalt, copper, iron, lead, nickel and Zinc in the Indian Ocean. *Mar Chem* 1980; (8): 199-215.
5. Kudo I, Kokubun H, Matsunaga K. Cadmium in the southwest Pacific Ocean. Two factors significantly affecting the Cd-PO₄ relationship in the ocean. *Mar Chem* 1996; (54): 55-67.
6. Luoma S. Processes affecting metal concentrations in estuarine and coastal sediments. In: *Heavy Metals in the Marine Environment*. 2^a ed. New York: R. Furnes & P. Rainbow; 1990: 36-52.
7. French P. Post-industrial pollutant levels in contemporary Sverner estuary intertidal sediments compared to pre-industrial levels. *Mar Pollut Bull* 1993; (26): 30-35.
8. Ruiz JM, Saiz Salinas JI. Extreme variation in the concentration of trace metals in sediments and bivalves from the Bilbao estuary (Spain) caused by the 1989-90 drought. *Mar Environ Res* 2000; (49): 307-317.
9. Danielson L, Magnusson B, Westerlund S. Cadmium, copper, iron, nickel and Zinc in the North-East Atlantic Ocean. *Mar Chem* 1985; (17): 23-47.
10. Corkle Mc. Evidence of a dissolution effect on benthic foraminiferal shell chemistry: ¹³C, Cd/Ca, Ba/Ca, and Sr/C a results from the Ontong Java Plateau. *Paleoceanography*. 1995; (10): 699-714.
11. Rosenthal Y, Boyle E, Labeyrie L, Oppo D. Glacial enrichments of authigenic Cd and U in Subantarctic sediments: A climatic control on the elements oceanic budget. *Paleoceanography*. 1995; (10): 395-413.

12. Chen H. Multielement analysis of saline water using flow injection on line precipitation coupled with inductively coupled plasma mass spectrometry. *J Analyt.* 1998; (16): 1356-1363.
13. Wells ML, Bruland KW. An improved method for rapid preconcentration and determination of bioactive trace metals in seawater using solid phase extraction and high resolution inductively coupled plasma mass spectrometry. *Mar Chem* 1988; (63): 145-153.
14. Wells ML, Kozelka PB, Bruland KW. The complexation of dissolved Cu, Zn, Cd, and Pb by soluble and colloidal organic matter in Narragansett Bay. *Mar Chem* 1998; (62): 203-217.
15. Libes S. An introduction to marine biogeochemistry. 1ª Ed. New York. Ed John Wiley and Sons Inc. 1992: 15-190.
16. Brown JA. Ocean chemistry and deep-sea sediments. The Open University/Pergamon. Press Oxford. 1994.
17. Calvert SR, Bustin R, Ingall E. Influence of water column anoxia and sediment supply on the burial and preservation of organic carbon in marine shales. *Geochim Cosmochim Acta* 1996; 60 (9): 1577-1593.
18. Scheiner B. Biotechnology in Minerals and Metal processing. 1ª Ed. Littleton. Ed. Society of Minion Engineers Inc. 1989.
19. Frederick W. Toxicity of Metals in the Environment. 1ªed. USA. Part I y II. Ed Dekker. 1978.
20. Riley J. Introducción a la Química Marina. 1ª ed. México. Ed AGT S. A. 1989
21. Canli M, Furness RW. Toxicity of heavy metals dissolved in sea water and influences of sex and size of six Mediterranean fish species. *Environ Pollut* 1993; (121): 129-136.
22. Acuerdo por el que se establecen los Criterios Ecológicos de Calidad del Agua, CE-CCA-001/89.
23. Millero FJ. Speciation of metals in natural waters. *Geochem Trans* 2001; (2): 56-64.
24. Millero, FJ, Hawke, DJ. Ionic interactions of divalent metals in natural waters. *Mar Chem* 1992; (40):19-48.

25. Wedepohl KH. The composition of the continental crust. *Geochim Cosmochim Acta* 1995; (59): 1217-1232.
26. Measures CI; Vink S. On the use of dissolved aluminum in surface waters to estimate dust deposition to the ocean. *Global Biogeochem Cycles* 2000; (14): 317-328.
27. Cenci RM, Martin JM. Concentration and fate of trace metals in Mekong River Delta. *Sci Total Environ* 2004; (332): 167-182.
28. Wolgemuth K, Broecker W S. Barium in sea water. *Earth Planet Sci Lett* 1970; (8): 372-378.
29. Jacquet HM, Dehairs F, Cardinal D, Navez J, Delille B. Barium distribution across the Southern Ocean frontal system in the Crozet-Kerguelen Basin. *Mar Chem* 2005; (95): 149-162.
30. Aloisi G, Wallmann K, Bollwerk SM, Derkachev A, Bohrmann G, Suess E. The effect of dissolved barium on biogeochemical processes at cold seeps. *Geochim Cosmochim Acta* 2004; (68): 1735-1748.
31. McGrath M, Davison W, Hamilton Taylor J. Biogeochemistry of barium and strontium in a softwater lake. *Sci Total Environ* 1989; (87-88): 287-295.
32. Li YH, Ku TL, Mathieu GG, Wolgemuth K. Barium in the Antarctic Ocean and implications regarding the marine geochemistry of Ba and ²²⁶Ra. *Earth Planet Sci Lett* 1973; (19): 352-358.
33. Nozaki Y, Yamamoto Y, Manaka T, Amakawa H, Snidvongs A. Dissolved barium and radium isotopes in the Chao Phraya River estuarine mixing zone in Thailand. *Cont Shelf Res* 2001; (21): 1435-1448.
34. Coffey M, Dehairs F, Collette O, Luther G, Church T, Jickells T. The Behaviour of Dissolved Barium in Estuaries. *Estuar Coast Shelf Sci* 1997; (45): 113-121.
35. Dehairs F, Chesselet R, Jedwab J. Discrete suspended particles of barite and the barium cycle in the open ocean. *Earth Planet Sci Lett* 1980; (49): 528-550.
36. Esser BK, Volpe AM. At-sea high-resolution chemical mapping: extreme barium depletion in North Pacific surface water. *Mar Chem* 2002; (79): 67-79.
37. De Baar HJ, Saager PM, Nolting RF, Van der MJ. Cadmium versus phosphate in the world ocean. *Mar Chem* 1994; (46): 261-281.

38. Hsu SC, Lin FJ, Jeng WL, Tang TY. Spatial distribution of cadmium over a cyclonic eddy in the southern East China Sea. *J Mar Syst* 2003; (39): 153-166.
39. Yeats PA. An isopycnal analysis of cadmium distributions in the Atlantic Ocean. *Mar Chem* 1998; (61): 15-23.
40. Abe K. Variation in the cadmium concentration related to phosphate in the surface layer of the equatorial Pacific. *J Oceanogr* 2005; (61): 783-788.
41. Moffett JW, Ho J. Oxidation of cobalt and manganese in seawater via a common microbially catalyzed pathway. *Geochim Cosmochim Acta* 1996; (60): 3415-3424.
42. Saito MA, Moffett JW. Temporal and spatial variability of cobalt in the Atlantic Ocean. *Geochim Cosmochim Acta* 2002; (66): 1943-1953.
43. Lee Y, Tebo BM. Cobalt(II) oxidation by the marine manganese(II)-oxidizing *Bacillus* sp. strain SG-1. *Appl Environ Microbiol* 1994; (60): 2949-2957.
44. Carr MH, Turekian KK. The geochemistry of cobalt. *Geochim Cosmochim Acta* 1961; (23): 9-60.
45. Moffett JW, Ho J. Oxidation of cobalt and manganese in seawater via a common microbially catalyzed pathway. *Geochim Cosmochim Acta* 1996; (60): 3415-3424.
46. Tebo BM, Lee Y. Microbial oxidation of cobalt. *Biohydrometallurgical Technologies. Bioleach Process* 1993; (1): 695-704.
47. Turekian KK. Deep-sea deposition of barium, cobalt and silver. *Geochim Cosmochim Acta* 1968; (32): 603-612.
48. Howe PD, Becking GC, Callan P, Dameron C, Tomaska L. Environmental Health Criteria 200: Copper. *Environ Health Crit* 1998
49. Millero FJ, Pierrot D, Lee K, Wanninkhof R, Feely R, Sabine CL, Key RM, Takahashi T. Dissociation constants for carbonic acid determined from field measurements. *Deep-Sea Res (1 Oceanogr Res Pap)* 2002; (49): 1705-1723.
50. Millero FJ. Marine solution chemistry and ionic interactions. *Mar Chem* 1990; (30): 205-229.
51. Achterberg EP, Holland TW, Bowie AR, Mantoura RF, Worsfold PJ. Determination of iron in seawater. *Anal Chim Acta* 2001; (442): 1-14.

52. Santana Casiano JM, Gonzalez Davila M, Millero FJ. The role of Fe(II) species on the oxidation of Fe(II) in natural waters in the presence of O₂ and H₂O₂. *Mar Chem* 2006; (99): 70-82.
53. Boye M, Aldrich AP, Van Den Berg MG, De Jong TM, Veldhuis M, De Baar JW. Horizontal gradient of the chemical speciation of iron in surface waters of the northeast Atlantic Ocean. *Mar Chem* 2003; (80): 129-143.
54. Boye M, Van Den Berg MG, De Jong TM, Leach H, Croot P, De Baar JW. (2001) Organic complexation of iron in the Southern Ocean. *Deep-Sea Res (1 Oceanogr Res Pap)* 2001; (48): 1477-1497.
55. Croot PL, Laan P, Nishioka J, Strass V, Cisewski B, Boye M, Timmermans KR, Bellerby RG, Goldson L, Nightingale P, De Baar JW. Spatial and temporal distribution of Fe(II) and H₂O₂ during EisenEx, an open ocean mesocoscale iron enrichment. *Mar Chem* 2005; (95): 65-88.
56. Markl G, Von Blanckenburg F, Wagner T. Iron isotope fractionation during hydrothermal ore deposition and alteration. *Geochim Cosmochim Acta* 2006; (70): 3011-3030.
57. Millero FJ, Sotolongo S, Izaguirre M. The oxidation kinetics of Fe(II) in seawater. *Geochim Cosmochim Acta* 1987; (51): 793-801.
58. Millero FJ. Effect of ionic interactions on the oxidation of Fe(II) and Cu(I) in natural waters. *Mar Chem* 1989; (28): 1-18.
59. Lal D. Comments on some aspects of particulate transport in the oceans. *Earth Planet Sci Lett* 1980; (49): 520-527.
60. Tankere PC, Muller LL, Burton JD, Statham PJ, Guieu C, Martin JM. Trace metal distributions in shelf waters of the northwestern Black Sea. *Cont Shelf Res* 2001; (21): 1501-1532.
61. Tankere PC, Price NB, Statham PJ. Mass balance of trace metals in the Adriatic Sea. *J Mar Syst* 2000; (25): 269-286.
62. Saager PM, De Baar JW, De Jong TM, Nolting RF, Schijf J. Hydrography and local sources of dissolved trace metals Mn, Ni, Cu, and Cd in the northeast Atlantic Ocean. *Mar Chem* 1997; (57): 195-216.
63. Brugmann L, Danielsson LG, Magnusson B, Westerlund S. Lead in the North Sea and the north east Atlantic Ocean. *Mar Chem* 1985; (16): 47-60.

64. Scholten MCT, Kramer KJM, Laane PM. Trends and variation in concentration of dissolved metals (Cd, Cu, Pb, and Zn) in the North Sea (1980-1989). *ICES J Mar Sci* 1998; (55): 825-834.
65. Wu J, Boyle EA. Lead in the western North Atlantic Ocean: Completed response to leaded gasoline phaseout. *Geochim Cosmochim Acta* 1997; (61): 3279-3283.
66. Zhang J. Geochemistry of Trace Metals from Chinese River/Estuary Systems: An Overview. *Estuar Coast Shelf Sci* 1995; (41): 631-658.
67. Wells ML, Kozelka PB, Bruland KW. The complexation and dissolved Cu, Zn, Cd and Pb by soluble and colloidal organic matter in Narragansett Bay, RI. *Mar Chem* 1998; (62): 203-217.
68. Laslett RE. Concentrations of dissolved and suspended particulate Cd, Cu, Mn, Ni, Pb and Zn in surface waters around the coasts of England and Wales and in adjacent seas. *Estuar Coast Shelf Sci* 1995; (40): 67-85.
69. Emerson SR, Husted SS. Ocean anoxia and the concentrations of molybdenum and vanadium in seawater. *Mar Chem* 1991; (34): 177-196.
70. Middelburg JJ, Hoede D, Van Der Sloot HA, Van Der Weijden CH, Wijkstra J. Arsenic, antimony and vanadium in the North Atlantic Ocean. *Geochim Cosmochim Acta* 1988; (52): 2871-2878.
71. Breit GN, Wanty RB. Vanadium accumulation in carbonaceous rocks: A review of geochemical controls during deposition and diagenesis. *Chem Geol* 1991; (91): 83-97.
72. Emerson SR, Husted SS. Ocean anoxia and the concentrations of molybdenum and vanadium in seawater. *Mar Chem* 1991; (34): 177-196.
73. Hagadone M, Zeitlin H. The separation of vanadium from sea water by adsorption colloid flotation. *Anal Chim Acta* 1976; (86): 289-292.
74. Shiller AM, Boyle EA. Dissolved vanadium in rivers and estuaries. *Earth Planet Sci Lett* 1987; (86): 214-224.
75. Morel FMM, Reinfelder JR, Roberts SB, Chamberlain CP, Lee JG, Yee D. Zinc and carbon co-limitation of marine phytoplankton. *Nature* 1994; (369): 740-742.
76. Bruland KW. Oceanographic distributions of cadmium, Zinc, nickel, and copper in the North Pacific. *Earth Planet Sci Lett*. 1980; (47): 176-198.

77. Moore RM, Bruland KW. Oceanographic distribution of Zinc, cadmium, copper and aluminium in waters of the central Arctic Oceanographic distributions of cadmium, Zinc, nickel, and copper in the North Pacific. *Geochim Cosmochim Acta* 1981; (45): 2475-2482.
78. Millero FJ, Izaguirre M, Sharma VK. The effect of ionic interaction on the rates of oxidation in natural waters. *Mar Chem* 1987; (22): 179-191.
79. Millero FJ, Graham TB, Huang F, Bustos Serrano H, Pierrot D. Dissociation constants of carbonic acid in seawater as a function of salinity and temperature. *Mar Chem* 2006; (100): 80-94.
80. Byrne RH, Yao W, Luo YR, Wang B. The dependence of FeIII hydrolysis on ionic strength in NaCl solutions. *Mar Chem* 2005; (97): 34-48.
81. Caccia VG, Millero FJ, Palanques A. The distribution of trace metals in Florida Bay sediments. *Mar Pollut Bull* 2003; (46): 1420-1433.
82. Campbell DM, Millero FJ, Roy R, Roy L, Lawson M, Vogel KM, Porter Moore C. The standard potential for the hydrogen-silver, silver chloride electrode in synthetic seawater. *Mar Chem* 1993; (44): 221-233.
83. Chung SN, Lee K, Feely RA, Sabine CL, Millero FJ, Wanninkhof R, Bullister JL, Key RM, Peng TH. Calcium carbonate budget in the Atlantic Ocean based on water column inorganic chemistry. *Global Biogeochem Cycles*. 2003; (17): 4-1.
84. Lee K, Millero FJ, Wanninkhof R. The carbon dioxide system in the Atlantic Ocean. *J Geophys Res* 1997; (102): 15693-15707.
85. Santana Casiano JM, Millero FJ. The effect of organic compounds in the oxidation kinetics of Fe(II). *Mar Chem* 2000; (70): 211-222.
86. Byrne RH, McElligott S, Feely RA, Millero FJ. The role of pH(T) measurements in marine CO₂-system characterizations. *Deep-Sea Res (1 Oceanogr Res Pap)* 1999; (46): 1985-1997.
87. Criss CM, Millero FJ. Modeling heat capacities of high valence-type electrolyte solutions with Pitzer's equations. *J Sol Chem* 1999; (28): 849-864.
88. Fine R, Sharma VK. Special Issue of *Mar Chem* honoring Frank J. Millero. *Mar Chem* 2000; (70): 1-4.
89. Zhang JZ, Millero FJ. The rate of sulfite oxidation in seawater. *Geochim Cosmochim Acta* 1991; (55): 677-685.

90. Zhu XR, Prospero JM, Millero FJ. Diel variability of soluble Fe(II) and soluble total Fe in North African dust in the trade winds at Barbados. *J Geophys Res* 1997; (102): 21297-21305.
91. Bruland KW, Coale KH, Mart L. Analysis of seawater for dissolved cadmium, copper and lead: An intercomparison of voltammetric and atomic absorption methods. *Mar Chem* 1985; (17): 285-300.
92. Hiscock WT, Millero FJ. Nutrient and carbon parameters during the Southern Ocean iron experiment (SOFeX). *Deep-Sea Res (1 Oceanogr Res Pap)* 2005; (52): 2086-2108.
93. Rendell AR, Horrobin TM, Jickells TD, Edmunds HM, Brown J, Malcolm SJ. Nutrient Cycling in the Great Ouse Estuary and its Impact on Nutrient Fluxes to The Wash, England. *Estuar Coast Shelf Sci* 1997; (45): 653-668.
94. Sanders RJ, Jickells T, Mills D. Nutrients and chlorophyll at two sites in the Thames plume and southern North Sea. *J Sea Res* 2001; (46): 13-28.
95. Sanders RJ, Jickells T, Malcolm S, Brown J, Kirkwood D, Reeve A, Taylor J, Horrobin T, Ashcroft C. Nutrient fluxes through the Humber estuary. *J Sea Res* 1997; (37): 3-23.
96. Sanudo Wilhelmy SA, Olsen KA, Scelfo JM, Foster TD, Flegal AR. Trace metal distributions off the Antarctic Peninsula in the Weddell Sea. *Mar Chem* 2002; (77): 157-170.
97. Sanudo Wilhelmy SA, Rivera Duarte I, Russell Flegal A. Distribution of colloidal trace metals in the San Francisco Bay estuary. *Geochim Cosmochim Acta* 1996; (60): 4933-4944.
98. Scholten MCT, Kramer KJM, Laane RW. Trends and variation in concentration of dissolved metals (Cd, Cu, Pb, and Zn) in the North Sea (1980-1989). *ICES J Mar Sci* 1998; (55): 825-834.