

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



DETERMINACIÓN DE METALES TRAZA (Cu, Ni, Pb, V y Fe) EN AGUA DE MAR Y EN DOS ESPECIES DE CORALES EN EL ARRECIFE SACRIFICIOS DEL SISTEMA ARRECIFAL VERACRUZANO (SAV)



que para obtener el grado académico de

Maestro en Ciencias (Química Acuática) presenta:

Q. Francisco Rivera Ramírez

Director de Tesis: Dra. Ma. T. Leticia Rosales Hoz

Comité Tutoral: Dr. Alfonso Vázquez Botello Dra. Liliana Saldivar Osorio Dr. Juan Pablo Carricart Ganivet Dr. Gerardo Gold Bouchot

MÉXICO, D. F. 2006



Universidad Nacional Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Tabla de contenido

RESU	JMEN	iii
A B S T	RACT	i v
CAPÍ	TULO 1	
	INTRODUCCIÓN	1
1.1	Contaminación por metales	3
CAPÍ	TULO 2	
	ANTECEDENTES	5
CAPÍ	TULO 3	
	OBJETIVOS	9
CAPÍ	TULO 4	
	ÁREA DE ESTUDIO	11
4.1	Impacto antropogénico	14
4.2	Cayo Arcas	17
CAPÍ	TULO 5	
	METODOLOGÍA	19
5.1	Trabajo de campo	20
	Trabajo de laboratorio	22
5.2.1	Determinación de oxígeno	
	disuelto por el método de	
	Winkler	22

5.2.2	Determinación de metales	
	en la columna de agua	22
5.2.3	Fundamento de la espec-	
	trometría de absorción ató-	
	mica por horno de grafito	
	(EAAHG)	24
5.2.4	Límite de detección	23
	Preparación de las mues-	
	tras de coral	
	Por Microsonda MEB	25
	Por EAAHG	26
5.2.5	Determinación de metales	
	en corales por análisis	
	puntual en la microsonda	
	electrónica de barrido	27
5.2.6	Fundamento de la Micros-	
	copía electrónica de barri-	
	do	27
5.2.7	Validación del método por	
	estándares internos y ex-	
	ternos	28
5.2.8	Ventajas y desventajas de	
	la metodoogía	29

ÍNDICE

5.2.9	Determinación de metales		6.4.3.6	Pb	77
	en corales por espectrome-		6.4.3.7	V	78
	tría de absorción atómica		6.4.4	Normalización de las con-	
	por horno de grafito (EAAHG)	31		centraciones de Cu y V	
5.2.10	Programas de cómputo	32		con el Al	79
			6.4.5	Metales en corales del a-	
CAP	ÍTULO 6			rrecife Sacrificios por MEB	
	RESUTADOS Y DISCUSIÓN	33		en las especies Diploria	
6.1	Factores fisicoquímicos	34		strigosa y Colpophylia na-	
6.1.1	Temperatura	34		tans	81
6.1.2	Salinidad	35	6.4.5.1	AI	81
6.1.3	рН	42	6.4.5.2	Fe	83
6.1.4	Oxígeno disuelto	44	6.4.5.3	Cu	83
6.1.5	Potencial redox (Eh)	45	6.4.5.4	Pb	85
6.1.6	Material suspendido	46	6.4.5.5	Ni	85
6.2	Metales en la columna de a-		6.4.5.6	V	85
	gua	48	6.4.6.	Colpophylia natans	88
6.2.1	Cu	48	6.4.6.1	AI	89
6.2.2	Ni	56	6.4.6.2	Fe	90
6.2.3	Pb	58	6.4.6.3	Cu	91
6.2.4	V	60	6.4.6.4	Ni	91
6.2.5	Fe	62	6.4.6.5	Pb	92
6.3	Análisis estadístico	63	6.4.6.6	V	93
6.4	Metales en coral	66	6.4.7	Metales en corales por	
	Metales en coral del arrecife			EAAHG	96
	Cayo Arcas por MEB en la es-				
	pecie Montastraea annularis		САРІ	ÍTULO 7	
6.4.1	Mapeo elemental	67		CONCLUSIONES	98
6.4.2	Análisis semicuantitativo	67			
6.4.3	Análisis cuantitativo	71		8	
6.4.3.1	AI	74		REFERENCIAS	
6.4.3.2	Ca	74		BIBLIOGRÁFICAS	100
6.4.3.3	Fe	75			
6.4.3.4	Cu	76			
6.4.3.5	Ni	76			

ii

En el presente trabajo se realizaron tres muestreos a lo largo de un ciclo anual durante los meses de junio, octubre y febrero en el área adyacente a la Isla Sacrificios que se ubica sobre el arrecife del mismo nombre en el puerto de Veracruz, se midieron los principales parámetros fisicoquímicos, presentándose los mayores valores de temperatura y salinidad en el mes de octubre y la menor variación en febrero; se colectó agua de fondo y superficie para medir la concentración de metales traza (Cu, Ni, Pb, V y Fe) por Espectrofotometría de absorción atómica por horno de grafito (EAAHG), variando ésta de 0.030-5.29 para Cu, 0.29-7.62 para Ni, 0.15-7.54 para Pb, 0.070-2.57 para V y 0.11-40.78 µg/L para Fe durante las tres épocas, encontrando los mayores valores de Cu y Ni en el mes de febrero y de Pb, V y Fe en octubre.

Con el objeto de establecer la técnica de Microscopía electrónica de barrido (MEB), se realizó un análisis semicuantitativo de metales traza para conocer qué elementos se encontraban presentes en la muestra de coral *Montastraea annularis*, (la cual presenta bandas de crecimiento visibles al ser fotografiada por R-X), y se colectó en un arrecife de Cayo Arcas frente a las costas de Campeche, encontrando: Na, Mg, Al, Si, Cl, Ca, V, Mn, Fe, Cu, Se, Sr, Pd y Pb, además de un mapeo elemental para los metales Al, Ca, Cu, Ni, Pb, V y Fe. Mediante un análisis cuantitativo se midió la concentración de estos últimos elementos presentando la siguiente variación: Al 0.002-0.1850, Fe 0.001-0.0650 %, Cu 30-1030, Ni 50-720, Pb 80-11350 y V 10-6190 ppm.

En el SAV en las inmediaciones de la Isla Sacrificios se colectaron las especies de coral *Diploria strigosa, Colpophylia natans* (éstas no presentan bandas de crecimiento visibles cuando se le inciden R-X), así como una muestra de pedacería de coral. Para la especie *Diploria strigosa* por MEB las concentraciones variaron en % para Al 0.001-0.007 y 0.001-0.031 para Fe y en ppm para Cu: 10-200, Ni: 10-400, Pb: 80-540 y V: 10-430; las muestras de coral se molieron y se midió la concentración de metales por EAAHG en la muestra total, la variación fue del orden de ppb, para Al: 15-355, Cu: 3.20-11.15, Ni: 0.76-1.48, V: 2.10-2.19 y Fe: 26.48-215.91. Para la especie *Colpophylia natans* por MEB los metales variaron de 0.001-0.022 para Al, 0.002-0.025 % para Fe, 60-400 para Cu, 10-330 para Ni, 20-570 para Pb y 30-290 ppm para V; por EAAHG en la muestra total la variación fue de Al 15-75, Cu 1.89-5.91, Ni 0.86-2.10, V 1.94-2.26 y Fe 23.71-354.16 ppb. En la muestra de pedacería de coral la variación fue de Al 370-430, Cu 2.35-5.60, Ni 0.65-2.54, V 2.65-2.86 y Fe 67.26-474.61 ppb.

Los corales del SAV se encuentran menos impactados que los de Campeche, ya que las concentraciones de metales en dichas especies fueron más bajas que en la especie *Montastraea annularis*.

ABSTRACT

In the present study data were collected at three different periods: June (dry season in the basin), Octuber (rany season in the basin) and February (stormy season in the area), near Isla de Sacrificios Veracruz. Water physico-chemical data were collected. Higher values of salinity and temperature were obtainded during Octuber with less scattering in February. Surface and bottom water were collected in order to study the concentration of dissolved trace metals (Cu, Ni, Pb, V and Fe) by Graphite Furnace Atomic Absortion Spectroscopy (GFAAS). Concentration values were in the range 0.030-5.29 μ g/L Cu, 0.29-7.62 μ g/L Ni, 0.15-7.54 μ g/L Pb, 0.070-2.57 μ g/L V and 0.11-40.78 μ g/L Fe, higher concentration values were found during February for Ni and Cu, and during Octuber for Pb, V and Fe.

In order to measure metals in the coral specimenes collected in the area Electron Probe Microanalyzer technique (EPMA) was used. The analytical method was stablished using a coral sample of *Montastraea annularis* from Cayo Arcas reef located in front of Campeche costs, this sample presents growing bands that allow to know the year of depositation. The analysis showed the presence of Na, Mg, Al, Si, Cl, Ca, V, Mn, Fe, Cu, Se, Sr, Pd and Pb; the concentration of some of these elements (Al, Ca, Cu, Ni, Pb, V and Fe) was measured by a quantitative analysis, values obtained were in the range 0.002-0.1850 % Al, 0.001-0.0650 % Fe, 30-1030 ppm Cu, 50-720 ppm Ni, 80-11350 ppm Pb and 10-6190 ppm V. A map method was carried out with the concentrations obtained that allow to observe metal distribution in the sample.

Two coral specimenes were collected near of Isla de Sacrificios. *Diploria strigosa* showed by (EPMA) variability of 0.001-0.007 % Al, 0.001-0.031 % Fe, 10-200 Cu, 10-400 Ni, 80-540 Pb and 10-430 V; the sample's coral were milled to measure the metals concentration by GFAAS in the total sample, values were in the range 15-355 ppb Al, 3.20-11.15 ppb Cu, 0.76-1.48 Ni, 2.10-2.19 V and 26.48-215.91 Fe. *Colpophylia natans* by EPMA showed a variability of 0.001-0.022 % Al, 0.002-0.025 % Fe, 60-400 ppm Cu, 10-330 ppm Ni, 20-570 ppm Pb and 30-290 ppm V; by GFAAS in the total sample showed a variability of 15-75 ppb Al, 1.89-5.91 ppb Cu, 0.86-2.10 ppb Ni, 1.94-2.26 ppb V and 23.71-354.16 ppb Fe. In the coral piece sample showed a variability of 370-430 ppb Al, 2.35-5.60 ppb Cu, 0.65-2.54 ppb Ni, 2.65-2.86 ppb V and 67.26-474.61 ppb Fe.

Coral from the Veracruz area showed lower concentration of metals than the sample from Campeche suggesting this area is less impacted.

698

Capítulo

INTRODUCCIÓN

En una escala de complejidad estarían a la par los arrecifes de coral y la mente humana.

os arrecifes coralinos se encuentran entre los ecosistemas más ricos del mundo, tanto en número de especies como en producción biológica y son el resultado de más de 100 millones de años de evolución. Están formados por la acumulación de esqueletos calcáreos de diferentes organismos principalmente corales *hermatípicos* (constructores de arrecifes) y algas coralinas.

Los corales son estructuras biogénicas constituidas por $CaCO_3$, la mayor diversidad de éstos se encuentran en mares tropicales debido a que necesitan dentro de otros factores, aguas cálidas y alta irradiación solar, para su desarrollo y crecimiento (Cornnell 1978).

Los corales *hermatípicos* pueden estar formados por cientos de diferentes especies y están constituidos por pequeños pólipos que presentan en sus células gastrodérmicas unas algas pardo amarillentas llamadas *zooxantelas*¹. El 2 % del alimento del pólipo lo toma del plancton y el 98 % lo toma de los carbohidratos derivado de la fotosíntesis que realizan las *zooxantelas*. De igual forma, estas algas toman los nutrientes de los desechos metabólicos del pólipo como NH₃, PO₄³⁻ y CO₂ para su fuente de energía, por lo que existe una simbiosis alga-coral y se refleja en la cantidad de CaCO₃ que se deposita para la formación de la estructura coralina (Goreau *et al.,* 1979).

¹ (Gr. *zoon* = animal, *xanthos* = amarillo).



INTRODUCCIÓN

Los corales son una de las estructuras más complejas y para que el crecimiento se realice dependerá de diversos factores en función de los requerimientos de las *zooxantelas*, éstos son los factores químicos: salinidad, gases disueltos (O_2 y C O_2), nutrientes (NO_3^- , NH_4^+ , NO_2^- y PO_4^{3-}); factores físicos: temperatura, corrientes, sedimentación, zona fótica y afótica, relación temperatura/densidad, turbulencia; factores geológicos: tipo de arrecifes, plataforma arrecifal, tamaño, pendiente, orientación del eje de crecimiento hacia la luz y factores biológicos: biogeografía, gradientes de diversidad, comunidad, biomasa, productividad, etc. (Birkeland 1997).

La aragonita (CaCO₃) es el principal mineral que se presenta en los corales y difiere de la calcita en el tipo de estructura cristalina ya que ésta cristaliza en el sistema hexagonal y la aragonita en el ortorrómbico; algunos organismos calcáreos tienden a depositar calcita, menos soluble en las estaciones frías y aragonita más soluble en las cálidas, sin embargo, según Goreau (*op. cit.*) se desconocen todavía los mecanismos a través de los cuales regulan la mineralogía de su esqueleto.

Los corales al igual que los árboles presentan bandas de crecimiento anular de diferente densidad, en una fotografía de Rayos-X se pueden apreciar dichas bandas (figura 1.1).

Cada banda corresponde a un año de crecimiento, (Knutson *et al.* 1972) y el tamaño de éstas depende de la naturaleza de la especie; por ejemplo *Acropora palmata* llega a crecer hasta 15 cm por año (Glad 1982), *Montastraea annularis* crece aprox. un cm por año (Carricart *et al.,* 1994), *Diploria strigosa* mejor conocido como coral cerebro, crece solamente unos mm por año. La formación de las bandas oscuras corresponden a la alta densidad esqueletal y se atribuyen a las altas temperaturas e intensidad de luz cuando la estación es cálida, mientras que, cuando la temperatura e intensidad de luz son más bajas, durante la temporada fría, se producen bandas menos obscuras de crecimiento más lento y material esqueletal de baja densidad (López 2003).

La importancia del estudio de los arrecifes de coral radica desde el punto de vista biológico, en la cantidad de biodiversidad de especies que albergan ya que son uno de los ecosistemas más diversos; desde el punto de vista químico, estas estructuras proporcionan información



acerca de las condiciones fisicoquímicas del agua en el momento de su formación, por lo que se utilizan como indicadores de la química del agua, así como en el estudio de la paleoclimatología (Cole *et al.*, 1993).

Contaminación por metales



Figura 1.1. Fotografía en R-X de un ejemplar de *Montastraea annularis*, (cortesía del Dr. Eric Jordán).

Como consecuencia del continuo desarrollo urbano e industrial, una gran variedad de materiales naturales y sintéticos entran en concentraciones elevadas al medio marino. Entre estos materiales como uno de los principales agentes de la contaminación de la zona costera, son los denominados metales pesados. La mayoría de éstos caen dentro de la clasificación periódica en los elementos de transición cuyas propiedades se deben a los orbitales d de su configuración electrónica; son elementos altamente reactivos y se acumulan en minerales y organismos acuáticos (Mandelli 1979). Los metales pesados constituyentes naturales de la corteza terrestre son contaminantes estables y persistentes en el medio ambiente, puesto que no pueden degradarse ni destruirse. Como consecuencia de ello, tienden a acumularse en los suelos y sedimentos, los

niveles excesivos en el medio marino, pueden afectar la biota de los océanos. Los metales pesados que son arrastrados por aguas contaminadas derivados de los desechos industriales y vertidos directamente al mar, pueden acumularse en el tejido y esqueleto de los corales causándoles alteraciones; por lo que es importante realizar estudios sobre metales tanto en la columna de agua como en los corales mismos a través de un ciclo anual.

Los metales que se encuentran presente en el agua ya sea disueltos o particulados, pueden ser capturados por el plancton pasando al tejido, al esqueleto coralino y a las *zooxantelas* y/o pueden ser tomados por



INTRODUCCIÓN

éstas directamente de la parte disuelta para depositarse en la matriz orgánica, figura 1.2 (Howard L. S. and Brown B. E. 1984).

Los metales se pueden depositar en la estructura coralina según el mecanismo señalado, si la naturaleza de la especie presenta bandas de crecimiento al incidir rayos X según Knutson *op. cit.*, o luz ultravioleta (Allison 1996), conociendo la fecha en que se realizó la colecta, se puede conocer en qué año los metales se depositaron en los corales contando las bandas, ya que cada una de éstas corresponde a un año de crecimiento (Amiel *et al.* 1973). Además, trabajos realizados por Harris & Almy, (1964) y Livingston & Thompson, (1971), determinan que debido a las descargas de plantas tratadoras de agua, efluentes químicos, operaciones de dragado etc., se incorporan ciertos metales en función del tamaño del radio iónico que presentan así como la carga (electronegatividad).



Figura 1.2 Camino por el cual se incorporan los metales en el esqueleto Coralino.

ccc₄

Capítulo

ANTECEDENTES

Algunos factores fisicoquímicos principalmente la temperatura, salinidad, pH, radiación solar etc., influyen en la depositación de ciertos elementos en los corales.

Dentro de la gran infinidad de trabajos referente al tema de corales, se encuentran muchos y con diferentes finalidades por ejemplo: el análisis de las señales δ^{18} O y δ^{13} C en el coral *Pavona gigantea* (Bernal, Carriquiry 2001) y microanálisis de la señales δ^{13} C e isótopos pesados de boro, en la especie de coral *Porites lobata* (Hemming *et al.* 1998), ambos se relacionan con las variaciones estacionales y dependiendo de la temperatura, se pueden incorporar diferentes isótopos del elemento; la técnica analítica que utilizaron para determinar dichos isótopos fue espectrometría de masas.

Otras publicaciones como los estudios relacionados con la velocidad de crecimiento de *Montastraea annularis*, (Harol 1981) y la variación de ésta con la profundidad (Baker & Webwe 1975), describen como la irradiación solar afecta la velocidad de crecimiento de algunas especies de corales.

Con respecto a los estudios sobre metales referente a las variaciones anuales, están algunos como la determinación de Cd y ¹⁸O en las especies *Pavona clavus* y *Diploria strigosa* (Shen *et al.* 1987a) y determinación de Cu, Mn, Cd, y Pb en *Pavona clavus* (Linn *et al.* 1990), ambos se realizaron en las Islas Galápagos mediante Espectrometría por Absorción Atómica y describen las condiciones para que estos elementos se depositaran en la estructura coralina.

Así mismo, otros estudios sobre los metales B, Mg, Sr, Ba y U, en la especie *Porites lobata* y determinados mediante laser ablation mass spectrometry LA-ICP-MS (Stewart *et al.* 1999), describen como influyen las variaciones latitudinales.



ANTECEDENTES

Otros más como la determinación de Pb, Cd, V, Zn, Mn, Co depositados en las diferentes etapas de crecimiento (Shen & Boyle 1988); determinación de isótopos y elementos traza para el estudio del fenómeno el NIÑO (Carriquiry *et al.* 1994), (Shen & Boyle 1990); estudios sobre metales relacionados con reconstrucciones ambientales en el pasado (Shen & Boyle 1987b), (Guilderson *et al.* 1995); así como estudios de metales pesados no relacionados y relacionados con la contaminación radiactiva, por nutrientes, por la industria, por hidrocarburos, por pesticidas, etc; amplian el campo de visión del uso de estos ecosistemas.

Algunos trabajos que se han realizado en el área de estudio, corresponden a Carricart Gabinet, quien determinó las tasas retrospectivas de crecimiento en Montastraea annularis en el arrecife de Anegada de Adentro e Isla Verde (1994) así como el valor de la densidad de las diferentes bandas de crecimiento del coral de la misma especie mediante la técnica de congelamiento (2000a, b); el de Sánchez (1994), quien evaluó los metales Cd, Co, Cu, Cr, Fe, Mn, Ni, Pb y Zn, en el coral pétreo Madracis decactis en el arrecife de Isla Verde; el de Tovar (2000), quien evaluó los metales Al, Cd, Cu, Cr, Ni, Pb y Zn, en la biota bentónica (alga Dichtyota volulilis y pasto marino Thalassia testudinum) en los arrecifes de la Gallega e Isla Verde; el de Noriega (2001), quien evaluó la concentración de los mismos metales a excepción del Cr en la especie de pasto marino Thalassia testudinum, en los arrecifes Choapas, Isla Verde, la Gallega, Punta Gorda, Punta Mocambo y Hornos; el de Acosta (2002), quien evaluó los metales Al, Cd, Cu, Cr, Ni, Pb y Zn, en sustrato coralino, alga Dichtyota guineensis y en el tracto digestivo del erizo de mar de la especie Echinometra lucunter en los arrecifes de la Gallega e Isla Verde; la concentración de dichos metales se reporta en ppm y la técnica analítica utilizada fue espectrofotometría de absorción atómica por flama (EAAF), estos trabajos fueron a nivel tesis de licenciatura dirigidos por el M. en C. Horta Puga G. (Tabla 2.1). Así mismo, se cuenta con trabajos de Castañeda R. O, Villatoria O. y Girón R. (1986), quienes encontraron en el tejido de coral de la especie Acropora cervicornis, concentraciones altas de 312 ppm de DDT¹.



¹ Dimetil-Difenil-Tricloroetano.

ANTECEDENTES

En la tabla 2.2 se presentan la concentración de metales incorporados en la estructura coralina de algunas especies de coral en diferentes arrecifes.

Arroaifa	_	N	1 e	t a	1 e	S		Espacia
Alleche	Al	Cd	Cu	Cr	Ni	Pb	Zn	Especie
La Gallega ²	4970	6.2	10.5	13.9	25.2	44.4	25.5	Dichtyota volulilis y
Isla Verde ²	2784	4.7	10.5	13.9	28.5	49.9	32.3	Thalassia testudinum
La Gallega ³	ND	ND	20.2		6.3	10.5	55.4	
Isla Verde ³	ND	0.6	5.3		3.2	5.4	12.6	
Hornos ³	41	2	17.7		10.2	6.2	8.8	Thalassia
P. Gorda ³	23.4	0.3	13.8		7	1.5	22.5	testudinum
P. Mocambo ³	87.4	2	19.7		12.5	17.2	50.3	
Choapas ³	ND	1.8	8.1		7.4	10.5	20.9	
Isla Verde ⁴	ND	.0003	.0137	.081	.0676	.018	.0098	Sust. Coralino,
La Gallega ⁴	ND	.0002	.0024	.0024	.0443	.0045	.0099	D. guineensis y E. lucunter

Tabla 2.1 Concentración de metales en ppm en *Madracis decactis, Dichtyota volulilis, Thalassia testudinum, D. guineensis* y *E. lucunter* (biota bentónica y sustrato coralino) en diferentes arrecifes del Sistema Arrecifal Veracruzano (SAV).

- 1 Sánchez P. L., (1994).
- 2 Tovar J. E., (2000).
- 3 Noriega E. E., (2001).
- 4 Acosta G. G., (2002).

Metal	<i>Pocilloporidae</i> ^{1,2}	<i>Poritidae</i> ^{1,2}	<i>Faviidae</i> ^{1,2}	Madracis decactis ³	Porticies furcata ⁴	Acropora cervicornis ⁴	Acropora palmata ⁴	Montastraea annularis ⁴
Fe	0.3-49.5	N/D-210	N/D-560	53.6	132-210	107-120	120-138	20
Ni	N/D-0.40	N/D-2.0	N/D-1.10	38.17				3
Cu	0.10-1.17	0.02-7.0	0.08-4.0	7.1				11
Zn ²	0.08-4.90	0.71-4.060	0.80-4.0	12.4				2
Cd	N/D-0.20	N/D-0.20	N/D-0.27	8.7				
Pb^2	0.04-0.50	0.11-0.60	0.10-0.90	15.2				2
Co	N/D-0.29	N/D-0.20	N/D-0.47	28.9				0.12
Cr	N/D	N/D-2.0	N/D-10.0	20.15				10
Mn	N/D	N/D-15.0	N/D-5.0	12.1	13-15	9-10	10-12	5

Tabla 2.2 Concentración de metales en ppm en diferentes especies de coral y arrecifes. El coral pétreo *Madracis decactis*, se colectó en el arrecife Isla Verde del SAV. N/D = no detectado.

- 1 Livingston & Thompson (1971)
- 2 St. Johon (1973, 1974) tomado de Howard L. S. and Brown B. E. 1984.
- 3 Sánchez P. L. (1994)
- 4 Harriss & Almy (1964)

ccc

ANTECEDENTES

Dado que los corales reflejan las características químicas del agua de mar circundante es importante evaluar las características fisicoquímicas así como la concentración de metales disueltos en ésta. En la tabla 2.3 se enlistan la concentración de algunos metales en diferentes zonas costeras del océano, éstos fueron analizados mediante la técnica analítica de espectrofotometría por absorción atómica y están reportados en $\mu g/l$.

Metal	West cost Corea ¹	Bristol Channel Eng ²	Central north sea ³	East coast Britain ⁴	Black sea	Pánuco 1	Pánuco 2
Cu	0.42-1.23	0.20-1.0	0.23-0.39	0.12-0.58	7.6-28.8	0.16-1.77	0.02-0.86
Pb	0.033-0.09	0.02-0.04	0.017-0.032	1.39	0.014-0.127	Nd-1.08	0-1.43
Ni					11.0-17.5	0.33-2.10	0.04-3.4
V			0.43			0.03-4.78	0.01-0.57
Cr			0.17			0.06-0.4	0.01-0.08

Tabla 2.3 Concentración de metales en agua en µg/l para diferentes océanos.

1 Woo Lee K, et al 1998.

2 Harper S. J 1991.

3 Stanley R. Hart and Anne L. Cohen. 1996

4 Veizer J., R. W. Hinton, R. N. Clayton and Abraham Lerman. 1987.

8222

Capítulo

OBJETIVOS

La Isla de Sacrificos forma parte del Sistema Arrecifal Veracruzano (SAV) y se localiza a 1.48 km de la costa y a 3.1 km del canal de navegación de acceso al puerto de Veracruz. Debido a la magnitud de las descargas industriales y urbanas de la zona, a los contínuos dragados así como a las diferentes actividades que se realizan en la zona portuaria y por la cercanía de ésta a la Isla, se considera de fundamental importancia llevar a cabo un estudio en las inmediaciones al arrecife Sacrificios que permita evaluar las características fisicoquímicas del agua y la concentración de metales a lo largo de un ciclo anual y su posible impacto en el arrecife coralino localizado en la Isla Sacrificios.

Tomando en cuenta las consideraciones anteriores, se plantea los siguientes objetivos:

Objetivo general.

Determinar la concentración de los elementos Al, Cu, Ni, Pb, V y Fe que se encuentran presentes en algunas de las estructuras de las especies de coral en el arrecife de Isla Sacrificios del grupo norte del SAV y evaluar su posible relación con las características fisicoquímicas y concentración de metales en el agua de mar circundante.



Objetivos particulares.

- Determinar la concentración de los metales Al Cu, ٠ Ni, Pb, V y Fe presentes en las especies de coral colectadas mediante la microsonda electrónica de barrido (Electron Probe Microanalyzer EPMA), así como por Espectrofotometría de absorción atómica por horno de grafito (EAAHG).
- Determinar la concentración de los elementos men-• cionados en el agua de fondo y superficie a través de un ciclo anual por medio de la técnica analítica de EAAHG.
- Evaluar los parámetros fisicoquímicos del medio en que se encuentran los corales determinando O2 disuelto, pH, Eh, temperatura, salinidad, turbidez, en las tres épocas de un ciclo anual secas, lluvias y nortes.
- Aplicar métodos de la estadística multivariada, con el ٠ fin de evaluar las distribuciones de concentración de metales en la columna de agua.



ÁREA DE ESTUDIO

Una parte del área de estudio se encuentra adyacente al Puerto de Veracruz entre las coordenadas UTM 800,000-807,000 este y 2,121,000-2,127,000 norte, en las inmediaciones de la Isla Sacrificios, ésta forma parte del SAV, el cual tiene una extensión de 52,238 hectáreas y fue declarado Parque Nacional el 24 de Agosto de 1992 por Decreto Presidencial (Gob. Fed. 1992).

El SAV está constituido por bajos, 5 islas (Sacrificios, Verde Santiaguillo, En medio y Polo) y 23 arrecifes la mayoría tipo plataforma que se elevan desde profundidades de 50 m, tienen una edad aproximada de 10,000,000 de años y se encuentran divididos en dos secciones bien definidas, separados por el río Jamapa. El grupo norte presenta un total de 11 arrecifes y se encuentran localizados frente al puerto de Veracruz (figura 4.1, pág. 14). El grupo sur lo constituyen 12 arrecifes más grandes y desarrollados localizados frente al poblado de Antón Lizardo (tabla 4.1, pág. 16).

Los arrecifes del SAV se consideran de los más importantes de México por sus dimensiones, estructura en archipiélagos y biodiversidad. Una de las características más importantes del área es el desarrollo de varias especies de corales, gusanos marinos, equinodermos como estrellas y galletas de mar, erizos, además de flora característica del ecosistema. El parque tiene registradas 1144 especies diferentes de las cuales 84 son de corales (Juárez Vivas), las especies cuerno de alce y cuerno de ciervo están bajo protección especial, así como el coral negro (NOM-059-ECOL-2001).



ÁREA DE ESTUDIO

El área de estudio se encuentra afectada por las descargas de los ríos Jamapa y Papaloapan. El río Jamapa cubre una cuenca de 3350 Km², se origina en el flanco oriental del Pico de Orizaba y desemboca en la barra de Boca del Río, sus principales efluentes son los ríos Xicuintla, Barranca del Jobo, Cotaxtla, Ixhuatlán del Café, Tepatlaxco, Medellín y Soledad del Doblado; con un escurrimiento anual de 1895 millones de m³. (Secretaría de Marina, 1980). El río Papaloapan nace en las instalaciones de Coajimoloyas, en la sierra de Juárez Oaxaca; recibe como tributarios los ríos las Vueltas, Tomellín, Apoala y San Pedro. Esta cuenca con 39189 Km², se extiende en los estados de Oaxaca, Puebla y Veracruz; se estima en volumen medio anual de 39175 millones m³, siendo uno de los más grandes recursos potenciales del país, por que está cerca de la zona central, donde existe el núcleo de población más importante. (Tamayo 1999). Estos ríos transportan sedimentos, materiales en suspensión así como gran cantidad de contaminantes derivado de las industrias que operan en la región.

El tipo de sedimento presente cerca de los arrecifes es arena, las áreas más profundas particularmente hacia el mar se caracterizan por lodos, las playas no arrecifales contienen un grano más fino. Los sedimentos que rodean los arrecifes son de color negro lo que sugiere que son ricos en materia orgánica. Las posiciones y forma de los arrecifes parecen estar fuertemente influenciados por la dirección de llegada de las olas; ya que las corrientes juegan un papel determinante en la alineación, por lo que la mayoría de los arrecifes presentan su eje mayor orientado en la dirección NW-SE (Vargas-Hernández *et al*, 1993). En la plataforma continental el declive desciende suavemente hacia el talud hasta la profundidad de aproximadamente 220 m, 35 Km de la orilla. Más allá de esa pendiente, el talud llega a profundidades de unos 2000 m donde lo bordea un ancho y profundo alto continental sobre el fondo del Golfo de México (Emery, 1963).

El clima del área de estudio se considera como caliente-húmedo con lluvias en verano, la época de nortes abarca desde septiembre hasta abril, con una duración por cada evento de de 2 a 9 días y velocidades de viento entre 12 y 45 km/h con escasa precipitación, temperatura baja y frecuentes invasiones de masas de aire frío provenientes del norte, cuya fuerza pueden ser, desde vientos moderados hasta vientos



ÁREA DE ESTUDIO

huracanados (110-120 km/h). La época de lluvias de Mayo a Agosto, que es un periodo cálido, caracterizado por temperaturas elevadas, alta precipitación entre Junio, Agosto y vientos débiles del este que soplan más o menos permanentemente (Vargas *op. cit.*).

Las masas de agua que rodean a los arrecifes, son de cuatro tipos: aguas oceánicas, con salinidades altas 35 y mayores de 36 $^{0}/_{00}$, una masa de salinidad entre 33 y 34 $^{0}/_{00}$ y temperatura de 19 a 21 °C, otra masa caracterizada por salinidades entre 33.5 y 36 $^{0}/_{00}$ (costera) y finalmente la masa de agua en dilución cuya salinidad fluctúa entre 29 y 33 $^{0}/_{00}$, producto de la mezcla de las descargas fluviales de los ríos mencionados y propias de la ciudad en la temporada de lluvias (Sánchez & Hernández, 1992).

Los tipos de mareas que se presentan en el puerto de Veracruz son diurnas (Secretaría de Marina, 1974), la elevación es mayor a 60 cm lejos de la costa y no presenta gran disminución por debajo del nivel del mar.

La dirección de la corriente se establece al NW, pero cerca de los rompeolas tiene dirección E, la corriente del río Jamapa varía con la marea y alcanza velocidades de 5.5 nudos, dos horas después de la pleamar (Secretaría de Marina, 1982).

Con respecto a la saturación de O_2 , los valores encontrados por Sánchez, Hernández, *Op. cit.*, (100-140 %), son altos pese a tener el área de descarga de los ríos y aguas residuales, por lo que deducen debe existir una actividad fotosintética elevada o un intercambio con la atmósfera.



Figura 4.1 Grupo norte del Sistema Arrecifal Veracruzano, ubicados frente al puerto de Veracruz.

Impacto antropogénico

La cercanía a la costa es una particularidad del SAV, su proximidad le confiere una importancia socioeconómica además del papel que desempeña en la protección de huracanes y nortes a la ciudad de Veracruz y localidades adjuntas. Sin embargo, esta cercanía lo hace más susceptible a condiciones adversas por actividades humanas, lo que contribuye a alterar aún más la estabilidad ambiental, requisito indispensable para su óptimo desarrollo.

El puerto de Veracruz, es uno de los más importantes del país, las actividades comerciales y de tránsito que allí se realizan, manejan un gran volumen de carga. El estado de Veracruz por otro lado, tiene un gran número de industrias como la textil, metalúrgica, tabacalera, azu-

<u></u>14

ÁREA DE ESTUDIO

carera etc., que contribuyen al enriquecimiento de diversos contaminantes entre los que se puede mencionar a los metales por ejemplo, Cr, Cu, Hg, Pb, Ni, Zn, Cd, Fe, Sn, V, Mn, cuyos desechos en conjunto con los de la zona urbana, son vertidos directamente al mar, (Páez, 1999). Actualmente existe una planta de tratamiento de aguas negras la cual se localiza en Playa norte y aparentemente es insuficiente dada la cantidad de desechos que se vierten directos al mar. (Vargas *op. cit.*). Los compuestos orgánicos que se encuentran entre los desechos domésticos producen en la columna de agua altos niveles de las diferentes formas del nitrógeno, fosfatos y otros compuestos, cuya descomposición requieren la presencia de grandes cantidades de O₂ disuelto, provocando a largo plazo una reducción del mismo en el medio marino. Así mismo, el empleo de los detergentes con enzimas ha sido relacionado con la contaminación por metales como Mn, Fe, Cr, Co, Zn, Sr, B, y As (Paez, *op. cit*).

El deterioro de los arrecifes de coral del SAV comenzó desde que los conquistadores pisaron tierras mexicanas; la casa que perteneció a Hernán Cortés en el poblado de La Antigua (muy cercano al puerto), una edificación colonial destinada a funciones público-administrativas, fue construida principalmente con piedra coralina, así mismo, el castillo de San Juan de Ulúa, cuya construcción se realizó para proteger las mercancías del ataque de los piratas y de los fuertes vientos del norte, se construyó con ladrillo rojo, estuco y la mayor parte con coral (figura 4.2).

No hay referencia de que las culturas que florecieron en Veracruz (Huasteca, Totonaca y Olmeca) utilizaran el coral para construir sus templos ceremoniales por lo que el deterioro comenzó con la llegada de los españoles; posteriormente al crecer la ciudad algunos edificios del centro así como propiedades privadas utilizaron el coral como material para construcción, lo que provocó la desaparición de algunos arrecifes como el Gavias y Hebreos que se localizaban entre el arrecife La Gallega y el puerto de Veracruz (Carricart 1998).





Figura 4.2. (Izquierda) Casa que perteneció a Hernán Cortés, localizada en el poblado de la Antigua, en la actualidad se encuentra en ruinas y en su construcción se empleó piedra coralina. (Derecha) Castillo de San Juan de Ulúa, la mayor parte construido con coral y estuco.

Arrecife	Área (m ²)	Distancia a la costa (Km)	Latitud N	Longitud W	Tipo de arrecide	Eje mayor (Km) y orientación
Pájaros	1,010,000	2.7	19° 10' 50''	96° 05' 43''	plataforma	1.87 NW-SE
Sacrificios	397,630	1.48	19° 10' 26''	96° 05' 32''	plataforma	1.0 NW-SE
Verde	527,550	5.412	19° 11' 50''	96° 04' 06''	plataforma	1.12 NW-SE
Anegada de Adentro	736,900	6.83	19° 13' 48''	96° 03' 46''	plataforma	1.87 NW-SE
Blanquilla	463,009	2.652	19° 13' 24''	96° 05' 49''	plataforma	875 m NW-SE
Gallega	1,362,000	0	19° 13' 13''	96° 07' 37''	plataforma	2.37 NW-SE
Galleguita	333,500	1.62	19° 13' 53''	96° 07' 37''	plataforma	1.0 NW-SE
Punta gorda	925,500	0	19° 14' 33''	96° 10' 33''	costero	3.8 Km de costa
Hornos	100,100	0	19° 11' 29''	96° 07' 19''	costero	1.0 Km de costa
Punta Mocambo	648,600	0	19° 08' 48''	96° 05' 29''	costero	2.5 Km de costa
Anegada de Afuera	3,975,000	16.71	19° 10' 14''	95° 52' 14''	plataforma	4.37 NW-SE
Santiaguillo	61,846	20.16	19° 08' 30''	95° 48' 35''	plataforma	375 m NW-SE
Anegadilla	93,330	20.98	19° 08' 12''	95° 47' 12''	plataforma	625 m NW-SE
Topatillo	30,763	17.77	19° 08' 36''	95° 50' 07''	plataforma	375 m NW-SE
Cabezo	10,730	11.78	19° 10' 50''	96° 05' 43''	plataforma	2.37 NW-SE
De Enmedio	2,419,210	5.92	19° 16' 00''	95° 56' 19''	plataforma	2.25 NW-SE
Choapas	5,185,610	2.176	19° 04' 37''	95° 57' 15''	plataforma	5.0 NW-SE
Polo	177,600	4.76	19° 06' 05''	95° 58' 38''	circular	500 m de diámetro
Rizo	1,958,000	4.23	19° 03' 18''	95° 55' 14''	plataforma	2.87 NW-SE
Blanca	342,200	2.45	19° 05' 06''	95° 59' 57''	plataforma	875 m NW-SE

Tabla 4.1 Características de los arrecifes del SAV

Cayo Arcas

La otra parte del área de estudio donde se obtuvo la muestra de coral de la especie *Montastraea annularis* y que sirvió para montar la metodología de MEB fue Cayo Arcas, es un conjunto de tres cayos que se ubican frente a Ciudad del Carmen en Campeche a 180 Km al norte, en las coordenadas 20° 13' de latitud norte y 91° 58' de longitud W (figura 4.3). Es un arrecife tipo pataforma que carece de laguna central y se encuentra orientado en dirección SW-SE, cuenta con una longitud máxima de N a S de 910 m y su porción más ancha es de E a W con 341 m; tiene una superficie aproximada de 16.75 hectáreas. Dichas dimensiones se modifican a través del año ya que en verano se observa un ligero crecimiento en las puntas N y S, las cuales desaparecen en invierno. En este arrecife existe un tráfico constante de barcos debido a que sirve de refugio en épocas de mal tiempo, además las actividades intensas de PEMEX hacen que esta zona se encuentre continuamente en peligro de sufrir derrames de hidrocarburos.

Cayo arcas presenta un clima tipo AW W" (i), la temperatura del aire es de 23 °C en promedio, con marcadas oscilaciones menores durante los meses de noviembre y diciembre, mostrando una gran variabilidad en febrero y marzo, la temperatura del agua fluctúa entre 28 y 29 °C. La salinidad varía entre 35.9 y 36.5 °/₀₀, por lo que no hay aportes de agua dulce de ríos, o aportes municipales debido al alejamiento de la zona costera. El promedio de humedad relativa es de 82.32 %, aunque presenta mínimos ligeramente mayores a 40 % y máximos de 100 %. La dirección del viento muestra una gran variabilidad presentando una mayor incidencia del N y NE con un valor promedio de 6.6 m/s. La precipitación anual es de 610.8 mm con un régimen de lluvias irregular; la mayor precipitación se presenta en los meses se septiembre y octubre (Ochoa 1996).



ÁREA DE ESTUDIO



Figura 4.3 Mapa de Cayo Arcas donde se obtuvo la muestra de coral de la especie *Montastraes annularis*, para montar la metodología.

Capítulo

METODOLOGÍA

La metodología que se llevó a cabo consistió en dos etapas: un trabajo de campo y laboratorio, en el trabajo de campo correspondiente a la temporada de secas del 15 al 18 de junio de 2004, se tomaron muestras de agua de mar tanto de fondo como de superficie, en una red de 23 estaciones trazada en 6 transectos perpendiculares a la costa y adrededor de la Isla Sacrificios; para la temporada de lluvias del 04 al 08 de octubre, la red de estaciones se incrementó a 26 adicionando un transecto en la parte NE de la isla con la finalidad de determinar la concentración de metales en la entrada del canal de navegación. Se colectaron muestras de pedacería de coral y de las especies *Diploria strigosa* y *Copophylia natans* así como sedimentos. De igual manera para la temporada de nortes del 21 al 25 de Febrero de 2005, la red de estaciones fue la misma que la temporada de lluvias, figura 5.1.

Así mismo, se realizó un muestreo en la parte baja del río Jamapa, con el fin de verificar si el río aporta metales al ambiente marino, sin embargo, debido a los problemas de logística, no fue posible tomar muestras en los mismos puntos durante las tres épocas diferentes, figura 5.2.

En el trabajo de laboratorio se determinó la concentración de los elementos Cu, Ni, Pb, V, y Fe en la columna de agua y éstos mismos más Al, en la pedacería y muestras de los corales mencionados, mediante espectrometría de absorción atómica por horno de grafito (EAAHG) en equipo Spectra AA-100 GTA-100; para medir la concentración del ion Al se utilizó un equipo de absorción atómica por flama (AAF) marca Varian Spectra AA10BQ plus; así mismo, se determinó la concentración de los mismos metales sólo en las especies



de coral mencionadas y en otra más (*Montastraea annularis*) mediante Microscopía electrónica de barrido, (Electron Probe Microanalyzer EPMA), en equipo JEOL modelo JXA-8900R.



Figura 5.1 red de estaciones en las diferentes épocas a través de un ciclo anual.

Trabajo de campo

Durante las tres salidas de campo, se midieron los parámetros fisicoquímicos como salinidad, temperatura pH, potencial redox, sólidos suspendidos, oxígeno disuelto etc., utilizando un Hydrolab Data

<u>20</u>

sonde, tanto en agua de fondo como en superficie y algunas mediciones en la parte baja del río Jamapa, se registró la posición geográfica de las estaciones de muestreo mediante un GPS explorist 300 marca Magellan, así como la profundidad utilizando un censor sónico tipo pistola marca Fish Ray modelo FR 300.

Se colectó muestras de agua (2 lts) de superficie y fondo utilizando una botella Niskin horizontal; dichas muestras de agua se dividieron para realizar diferentes análisis de la siguiente manera:

Material suspendido: un litro de agua se filtró sobre filtros Millipore de $0.45 \,\mu m$ previamente pesados y lavados con HNO₃ $0.05 \,M$.

Metales: 100 mL de agua se filtraron sobre filtros Millipore de 0.45 μ m, después fueron fijadas a pH 2 con HNO₃ suprapuro. Las muestras se guardaron bajo refrigeración hasta su análisis.

Oxígeno disuelto: las muestras se les adicionó un mL de sulfato de manganeso II y un mL de yoduro de potasio en solución alcalina, para posteriormente ser tituladas con tiosulfato de sodio y almidón como indicador.



<u></u>21

Figura 5.2 puntos de muestreo en la parte baja del río Jamapa en un ciclo anual.

Trabajo de laboratorio:

Determinación de oxígeno disuelto por el método de WinKler

Para determinar la concentración de O_2 disuelto en las muestras de agua de fondo y superficie, se formó en éstas una cantidad de yodo equivalente al oxígeno presente. Se colectaron en frascos color ambar, evitando la formación de burbujas de aire y se les adicionó un mL de MnSO₄ y KI en solución alcalina, formándose un compuesto de Mn(OH)₂, el cual es cuantitativamente oxidado por el oxígeno disueto de las muestras, para formarse un precipitado de Mn [MnO(OH)₂]. Posteriormente en el laboratorio, se adicionó un mL de H₂SO₄ concentrado a cada muestra para que el compuesto de Mn se disuelva y se oxide cuantitativamente el yoduro a yodo por el oxígeno disuelto encontrado originalmente en la disolución. Para cuantificar la cantidad equivaente de yodo, se tituló con Na₂S₂O₆ 0.1 N, utilizando almidón como indicador (Método de Winkler, modificado por Carritt y Carpenter 1966).

Las reacciones que se llevan a cabo son:

 $\begin{array}{l} MnSO_4 + 2 \text{ NaOH} \rightarrow Mn(OH)_2 \downarrow \text{blanco} + \text{NaOH} \\ 2 \text{ Mn}(OH)_2 + O_2 \rightarrow 2 \text{ MnO}(OH)_2 \downarrow \text{ café} \\ 3 \text{ MnO}(OH)_2 \downarrow + 3 \text{ H}_2\text{SO}_4 + 6 \text{ KI} \rightarrow 3 \text{ Mn}(OH)_2 + 3 \text{ K}_2\text{SO}_4 + 2 \text{ I}_3^- + 3 \text{ H}_2\text{O} \\ 2 \text{ I}_3^- + 6 \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \rightarrow 6 \text{ NaI} + 3 \text{ Na}_2\text{S}_4\text{O}_6 \end{array}$

Determinación de metales en la columna de agua

Las muestras de agua fueron preconcentradas para cuantificar los metales mencionados. Para obtener los blancos, al agua de mar se le ajustó el pH a 4.5 utilizando un buffer de acetatos, a 80 mL de esta agua, se le colocó en un embudo de separación con llave de teflón y se le adicionó 100 μ L de complejante APDC/NaDDC (pirrolidinditiocarbamato/dietil ditiocarbamato de sodio) y 5 mL de diisobutilcetona y se agitó por 10 minutos a 300 rpm; posteriormente se dejó reposar 5 minutos para separar las fases. La fase acuosa se desechó y a la fase orgánica se le adicionó un mL de solución de 100 ppm de Hg.



Se agitó por dos minutos en un bortex y se dejó reposar dos minutos más para la separación de fases; la fase orgánica se desechó y un mL de fase acuosa se colocó en un automuestreador para ser analizados por EAAHG, las muestras de agua colectadas en las tres salidas, se les realizó el mismo tratamiento. (G. J. Batterham, D L. Parry 1996).

El material de vidrio y polietileno que se utilizó fue lavado con dextrán y en el siguiente orden con HCl 30 %, agua destilada, HNO₃ 30 %, agua destilada y dos veces con agua suprapura, cada recipiente se introdujo en un equipo de ultrasonido FS60 marca Fisher Scientific por 20 minutos. El agua destilada utilizada fue tipo I libre de sales con una resistencia de 18.2 $\mu\Omega$, obtenida de un equipo marca Millipore Simplicity.

Para cuantificar los diferentes metales en agua por EAAHG, el equipo realizó difentes curvas de calibración para cada metal de acuerdo al intervalo de concentración de éstos, para lo cual se preparó una solución patrón "stock" con la concentración adecuada para que el equipo realizara las diluciones correspondientes y obtener así las diferentes curvas.

Primero se preparó una solución de 10 ppm para cada metal tomando de las diferentes soluciones estándar certificadas (Certipuc Merk) de 1000 ppm, 250μ L y se aforó a 25 mL.

La curva de calibración del Cu fue de 30, 60, 90, 120 y 150 ppb, para lo cual se tomaron de la solución de 10 ppm 375 μ L y se aforó a 25 mL obteniendo una concentración de 150 ppb. Para el Ni, V y Pb las curvas fueron de 30, 60 y 90 ppb, por lo que se prepararon tomando de las diferentes soluciones de 10 ppm, 250 μ L aforando a 25 mL, obteniendo una concentración para cada metal de 100 ppb. Para el Fe la curva fue de 100, 200 y 300 ppb, se preparó una solución de 500 ppb, tomando de la de 10 ppm, 1.25 mL y se aforó a 25 mL.

Las condiciones del equipo donde se analizaron los metales en agua se presentan en la tabla 5.1

Límite de detección

Para los límites de detección, éstos se determinaron realizando 10 mediciones diferentes por cada metal, al promedio de las absorbancias

23

se le sumó tres veces la desviación estándar, dado que el resultado está como absorbancia, ésta se transforma a medidas de concentración utili-zando las curvas de calibración y dividiendo el valor entre 72, que fue el factor de dilución.

Condiciones y		Μ	e t	a l e	S	
parámetros	Cu	Ni	Pb	V	Fe	Al_1
Longitud de onda (nm)	324.8	232	217	318.5	248.3	309.3
Apertura de slit (nm)	0.5	0.2	1.0	0.2	0.2	0.5
Corriente de la lámpara (mA)	4.0	4.0	4.0	20	4.0	10.0
Tipo de medición	Á r	e a	d e	рi	c o	*
Corrector de fondo	ON	ON	ON	OFF	ON	*
Modificador	Pd	Pd	Pd	Pd	Pd	KCl
Temperatura máxima de calcinado (° C)	1000	1000	400	1600	1300	*
Temperatura máxima de atomizado (° C)	2350	2450	2100	2700	2300	*

Tabla 5.1 Condiciones utilizadas para determinar la concentración de metales en agua porEAAHG y EAAF.* Estos parámetros no se miden por EAAF.

La concentración del modificador de Pd fue de 1000 ppm y se obtuvo tomando un mL de una solución de 10000 ppm aforando a 10 mL.

Fundamento de la espectrometría de absorción atómica por horno de grafito

La espectrometría de absorción atómica por horno de grafito es una de las técnicas analíticas más utilizadas para determinar las concentraciones de algunos metales pesados.

El fundamento de dicha técnica, se basa en la absorción de energía luminosa por átomos en estado basal por medio de un atomizador de grafito, lo que permite evaluar concentraciones de orden de μ g/L o ppb. El proceso de atomización consta de tres etapas principales:

- 1) Secado: remoción de solventes en la muestra.
- 2) Calcinado o mineralizado: remoción de materia orgánica e inorgánica.

¹ El Al no se midió en agua sino en las muestras de pedacería y coral del arrecife Sacrificios.



3) Atomizado: liberación de átomos en estado basal.

El desarrollo de un programa de atomización consiste principalmente en la selección adecuada de la temperatura y tiempo de calentamiento para llevar al analito a su estado basal, proporcionando una señal analítica adecuada (picos bien definidos). Otros parámetros como el tipo, tiempo y flujo de gas utilizado debe considerarse en el programa para evitar la pérdida del analito, mejorando la señal y en algunos casos eliminando interferencias; así mismo, otros parámetros importantes que debemos considerar son el analito, tipo de matriz, volumen de la muestra, intervalo de inyección, uso y concentración de modificador, limpieza del tubo, así como tiempos de enfriamiento (Varian 1998).

Preparación de las muestras de coral:

a) por Microsonda MEB

Las muestras de las especies de coral Diploria strigosa y Colpophylia natans, fueron colectadas en el extremo norte del arrecife Sacrificios el 13 de octubre de 2004 en la temporada de lluvias, a 8.33 metros de profundidad, latitud 19° 10' 51.6" N y 96° 5' 45.6" W. La colonia de la especie D. strigosa medía aproximadamente 14 X 10 cm y de altura 7 cm y la de la especie C. natans, medía aproximadamente 18 X 14.5 cm y de altura 6 cm; posteriormente fueron lavadas con agua a presión para separar el tejido y las algas que se encontraban presentes, después se cortaron utilizando una cortadora de roca con disco de diamante de 2 mm de espesor, el corte se realizó a lo largo del eje de crecimiento del coral a un tamaño de 6 X 6 cm (ya que es el límite para introducirla en la plataforma el equipo de MEB), con un espesor de aproximadamente 5 mm para cada laja; a una de éstas, de la especie D. strigosa se le tomó una placa fotográfica en R-X en el servicio médico de la Universidad, observando que dicha especie no presenta bandas de crecimiento al ser fotografiadas con R-X (figura 5.3). Las otras lajas de ambas especies, fueron recubiertas utilizando resina acrílica cristalina HU 543 y pulidas con lijas de agua números 600, 2000 y pasta de diamante de alta concentración de 6, 3 y 1 micras, frotándolas con paños de algodón hasta que no se observara relieve ni rayas; posteriormente se recubrió con una capa de grafito en un vaporizador



de carbono JOEL JEE 4-X para hacer que las muestras fueran conductoras.

b) por EAAHG

Una vez obtenidas las lajas de las dos especies de corales mencionadas más otra de pedacería de coral, que se colectó la misma fecha a 3 metros de profundidad, latitud 19° 50' 24" N y 96° 05' 43.2" W, se cortaron transversalmente al eje de crecimiento del coral, en tres secciones de aproximadamente dos cm por cada sección, para tener una referencia de la edad de éstos, la de pedacería de coral sólo se cortó en dos secciones de 2.5 cm cada una; la parte de abajo representa lo más viejo del coral y la de arriba lo más reciente.

Cada corte de las lajas fueron tratadas con agua oxigenada al 30 % durante 48 hrs para atacar la materia orgánica, después se lavaron con agua desionizada para remover las sales presentes, posteriormente se secaron a 30 ° C por 24 hrs.

Cada sección de las lajas se pulverizó utilizando un molino Spex 8000 Mixer/ Mill.



Figura 5.3 Contacto fotográfico en R-X de un ejemplar de *Diploria strigosa*, debido a la naturaleza de la especie, no se observan bandas de crecimiento.



Determinación de metales en corales por análisis puntual en la microsonda electrónica de barrido:

Debido a la importancia de conocer la concentración de metales en corales y evaluar ésta a través del tiempo utilizando una técnica apropiada, se eligió la Microscopía electrónica de barrido (MEB) y se desarrolló dicha técnica, utilizando una muestra de coral de la especie *Montastraea annularis*, colectada en uno de los arrecifes de Cayo Arcas en el Golfo de México, en agosto de 2001, a cinco metros de profundidad, en una laguna cercana a Cayo Centro en la parte de barlovento (figura 4.3 pág. 18), la cual sirvió para montar la metodología, realizándose tres tipos de análisis: semicuantitativo y cuantitativo además de un mapeo elemental.

El método de microscopía electrónica de barrido, es una técnica para análisis químicos en muestras sólidas donde los Rayos-X presentan un perfil de la estructura a analizar, a través de un haz electrónico en diferentes puntos, obteniendo en forma sencilla y rápida análisis semicuantitativos y cuantitativos con gran exactitud.

Fundamento de la Microscopía electrónica de barrido

La microscopía electrónica de barrido es una técnica que no sólo es útil en el área de geología sino en muchos otros campos de la ciencia. El fundamento consiste en hacer incidir un haz de electrones sobre una muestra proporcionando imágenes de muy alta resolución.

Los electrones se forman en el cañón del equipo al alto o bajo vacío; mediante un filamento de tungsteno y aplicando un voltaje, el haz pasa sobre unas lentes condensadoras a modo de hacerlo más delgado para mejorar la resolución, las lentes objetivas generan un campo magnético y tienen la función de dirigir el haz para hacer el barrido sobre la muestra a analizar; ésta emite electrones secundarios, retrodispersados, "backscattered", Auger así como rayos X. Cada emisión proporciona imágenes diferentes: composicionales, relieve, topografía, etc., así como composición química, dependiendo del elemento que emitió el R-X presente en la muestra; dichas imágenes son formadas en el tubo de rayos catódicos. La energía que emiten los átomos se puede medir,



existiendo una relación entre la energía y el número atómico de los elementos, por lo que se puede conocer qué elemento emitió el R-X. Si la medición es con respecto a la energía, la técnica se denomina Espectrometría de Energía Dispersiva de R-X (EDS) y proporciona análisis semicuantitativos; si la medición se hace con respecto a la longitud de onda, la técnica se llama Espectrometría de Longitud de Onda Dispersiva de R-X (WDS) proporcionando análisis cuantitativos.

Con respecto a la preparación de la muestra, ésta debe estar en láminas delgadas, las características principales para hacer una buena determinación es que se encuentre completamente seca, libre de agua y solventes que al hacer la medición no se evapore y contamine la columna, debe estar perfectamente montada en la platina correspondiente y principalmente debe ser conductora. Existen diferentes tipos de recubrimiento, cualquier metal conductor como Au, Ag, Cu etc., sin embargo si se quiere analizar alguno de estos elementos los resultados no serán confiables debido a las interferencias causadas por estos metales, además del alto costo, por lo que se hace un recubrimiento con grafito mediante una vaporizadora de carbono. Además, para los análisis cuantitativos, la muestra debe estar perfectamente pulida, con algunas resinas epóxicas, utilizando abrasivos muy finos. También aquí se debe tener cuidado que dichos abrasivos no contengan los elementos que se quiera analizar como por ejemplo las tierras raras.

Algunas interferencias que pueda causar la técnica es que la muestra no esté perfectamente pulida o recubierta lo que originará deficiencias en la calidad de las imágenes.

Los niveles de concentración que proporciona el método son porcentajes en peso y el análisis es puntual, los límites de detección para esta técnica varían de 40-50 ppm. El intervalo de elementos detectables es desde el ⁵B hasta el ⁹²U. (Linares 2004).

Validación del método por estándares internos y externos

La validación del método se hace mediante estándares certificados SPI Supplies, procediendo a realizar una medida analítica en la muestra



problema calibrando el equipo con dichos estándares; posteriormente se prueba la calidad analítica del equipo utilizando los mismos estándares como muestra desconocida y analizando los resultados de las pruebas debiendo ser comparables a las referencias de los mismos estándares. (Tabla 5.2).

Estándar	Fórmula	% del met analizar	
Clorita	Mg ₆ AlSi ₃ O ₄ (OH) ₈	Al	9.57
Plagioclasa	(Ca, Na)Al(Al,Si)Si ₂ O ₈	Ca	8.43
Crocoita	PbCrO ₄	Pb	64.11
Cuprita	Cu ₂ O	Cu	88.82
Olivino	$(Mg, Fe)_2SiO_4$	Ni	0.30
Olivino	$(Mg, Fe)_2SiO_4$	Fe	5.87
Vanadio	V	V	99.95

Tabla 5.2 Estándares internos certificados SPI Supplies para diferentes metales utilizados en Microscopía electrónica de barrido.

Ventajas y desventajas de la metodología

Una de las ventajas de esta metodología, es que la muestra no se destruye y se puede utilizar para otro tipo de mediciones, además los análisis son rápidos y confiables. Una de las desventajas respecto a otros métodos por ejemplo absorción atómica, es que el análisis lo hace puntual donde incide el rayo hace la medición; por lo que los otros métodos donde el análisis se hace sobre el total de la muestra, las concentraciones obtenidas de los metales no son comparables a las obtenidas por este método.

En el campo de la geología para estudiar los diferentes tipos de minerales, se tiene que recurrir a una lámina delgada de la muestra a examinar y mediante el microscopio petrográfico o estereoscopio, se elijen las diferentes áreas de los minerales de acuerdo a sus caracteresticas ópticas para posteriormente analizarse por microsonda lo que ahorra tiempo en el uso de la misma; para analizar los corales, es muy difícil notar las diferencias mediante estos microscopios pues aún



cuando se marque la muestra sobre la superficie, las imágenes de 46 aumentos no presentan gran diferencia (fig. 6.5.2, pág 69), lo que dificulta saber en que punto de la muestra se hará la medición; lo que se hizo fue: mediante el programa de cómputo surfer 8 y con el dato de las coordenadas que proporciona el equipo, se puede conocer en que punto de la muestra exactamente se hizo la medición (figura 5.3).

Cuando la muestra es colocada en la microsonda para verificar que el pulido y recubrimiento fue correcto, se marca previamente haciéndole orificios con una broca de 1/32 en las cuatro esquinas, con los datos de las cuatro coordenadas sobre la imagen digitalizada se ubican los puntos donde se requiera la medición, quedando dentro de los límites de la imagen, obteniendo así las coordenadas de todos los puntos a analizar, posteriormente esas coordenadas se le proporcionan al técnico del equipo optimizando así, tiempo en localizar los puntos si éstos fueran marcados.



Figura 5.3 Con las coordenadas que proporciona el equipo y con la imagen digitalizada se puede conocer en que puntos exactamente se realizará la medición. Los puntos negros corresponden a un ensayo para observar como estarán distribuidos en el coral y son los valores de las coordenadas que se le proporcionan al técnico para localizarlos con mayor rapidez en la microsonda, los puntos rojos son donde se hizo la medición real.


Con la finalidad de hacer un ensayo para conocer qué elementos están presentes en proporción relativa en la muestra de coral mencionada, se realizó un mapeo elemental para los metales Al, Ca, Cu, Ni, Pb, V y Fe en el laboratorio universitario de petrología del Instituto de Geofísica de la UNAM en la microsonda, además de un análisis semicuantitativo en 5 puntos diferentes de la estructura para los elementos B, Na, Mg, Al, Si, Cl, Ca, V, Mn, Fe, Cu, Se, Sr, Pd, Sb, Ba y Pb (fig. 6.5.2, tabla 6. 11 pág. 69). Así mismo, se realizó un análisis cuantitativo mediante estándares certificados SPI Supplies de los elementos Al, Ca, Cu, Ni, Pb, V y Fe, en 30 puntos diferentes de la muestra (tabla 6.12, pág. 71).

Determinación de metales en corales por espectrofotometría de absorción atómica por horno de grafito

A 0.5 g de muestra se le adicionaron 20 mL de HNO₃ al 2 % y 5 mL de HNO₃ concentrado, dejándose reposar 48 hrs. para digerir la matriz carbonatada, posteriormente se aforó a 50 mL con agua desionizada y se analizaron los metales Cu, Ni, Pb, V y Fe por EAAHG y Al por EAAF; las curvas de calibración para los metales medidas por EAAHG fueron de la misma concentración que los metales en agua; para determinar Al se preparó una solución de 2000 ppm de KCl pesando 3.82 g de KCl y aforando a 1 litro, la cual sirvió como modificador. La curva de calibración para cuantificar Al se preparó tomando de una solución estándar certificada (Certipuc Merk) de 1000 ppm 125, 250, 375 y 500 μ L, aforando a 50 mL con la solución de 2000 ppm de KCl, para obtener concentraciones de 2.5, 5, 7.5 y 10 ppm de Al respectivamente.

El intervalo de trabajo se determinó obteniendo la concentración característica la cual se define como la concentración analítica que absorve el 1 % de la radiación incidente y proporciona 0.0044 unidades de absorbancia; para el Al 40 ppm nos dan 0.2 unidades de absorbancia con el valor de 0.0044 se despeja y se obtiene 0.88, al multiplicarlo por 20 y por 200 se obtiene 17.6 y 35.2 ppm respectivamente, que corresponde a la parte lineal del intervalo de trabajo. Para



METODOLOGÍA

el límite de detección se utilizaron soluciones de 1.0 y 2.5 ppm de Al obteniendo 0.26 ppm como límite detección.

Programas de cómputo

Para ubicar los puntos de medición en las lajas de coral de las diferentes especies mediante Microscopía electrónica de barrido y graficar los diferentes patrones de distribución de la concentración de metales en las lajas de coral y columna de agua, además de los diferentes parámetros fisicoquímicos, se utilizó el programa de cómputo surfer 8. Para realizar el análisis estadístico correspondiente (análisis de "Cluster" y de factores por componentes principales) se utilizó el programa Statistica 6. Así mismo, para graficar los perfiles típicos de salinidad y temperatura durante las tres épocas diferentes se utilizó el programa Sigma plot.

Capítulo

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La colecta de muestras de agua, así como los factores fisicoquímicos fueron tomadas y medidos en las inmediaciones a la Isla Sacrificios, en la boca del río Jamapa, así como en la entrada del canal de navegación. La batimetría alrededor de isla Sacrificios, se presenta en la figura 6.1, la profundidad varió de 5.86 -20.05 m con una media de 12.75 m \pm 3.99.



Figura 6.1, mapa tridimensional de la batimetría en el área de estudio visto hacia el noroeste.



Factores fisicoquímicos

Debido a que los factores fisicoquímicos influyen en la formación y crecimiento de los corales, se midieron los siguientes parámetros: temperatura, salinidad, pH, potencial redox (Eh), oxígeno disuelto, sólidos totales disueltos, así como material suspendido en el área inmediata a la isla de Sacrificios.

Temperatura

En el Golfo de México la temperatura está determinada principalmente por la influencia de las aguas cálidas de la corriente de lazo, que se introduce por el canal de Yucatán y la zona del Caribe, cuya dinámica afecta aproximadamente al 50 % del Golfo de México (Lanza-Gómez 2004). De acuerdo a los valores presentados en las tablas 6.1-6.3 figura 6.2.3, la temperatura varió en un intervalo de 23.28 a 30.48 °C en la superficie y entre 20.51 a 31.32 °C en el fondo; el promedio más alto se presentó en el mes de octubre en superficie (29.39 °C) muy similar al valor promedio obtenido durante el mes de junio (28.81 °C). Los valores menores se presentaron en la época de nortes en el mes de febrero (23.92 °C), así como la menor variación (± 0.32), ésto asociado a los fuertes vientos del norte que azotan el puerto cada año. La misma tendencia se presentó en la temporada de lluvias (± 0.51).

En la figura 6.2.1 se observan los diferentes perfiles para las tres temporadas, la termoclina para el Golfo de México se ubica a partir de los 40 metros (Lanza-Gómez *op. cit.*), por lo que no se llegó a ésta debido a que la profundidad del área de estudio fue menor, sin embargo en junio, se observa una variación en la temperatura de 5 a 8 metros de profundidad, no presentándose ésta en octubre debido a la mezcla de la columna de agua por los vientos; en febrero hay una disminución de temperatura hasta los 10 metros posiblemente se debe al aporte de agua más fría proveniente del río Jamapa, al haber suficiente fuerza de los vientos la columna se mezcla por lo que se bóxerva la disminución cercana a los 20 °C, después de los 10 metros (un poco más abajo de la capa de mezcla) hay un aumento en la temperatura debido a que el aporte de agua del río ya no influye a esa profundidad.





Figura 6.2.1, perfiles de capas de mezcla, temperatura y salinidad durante un ciclo anual

En la figura 6.2.2 se observa como la distribución de temperatura para el mes de junio es homogénea en fondo presentando sólo un valor alto hacia el norte del arrecife donde se ubica la estación 12 (28.87 °C). Para la superficie la mayor cantidad de radiación (29.1-29.9° C) se presenta entre la costa y la Isla Sacrificios en las estaciones 4-11 figura 5.1 pág 20.

Con respecto a los puntos de muestreo del río Jamapa, las mediciones sólo se realizaron en la superficie durante el mes de junio con promedios de 28.53 °C y no se presentó mayor variación (± 0.27 tabla 6.4 pág 40), para los meses de octubre y febrero hay una pequeña disminución no habiendo mucha diferencia de temperatura entre estas dos épocas (27.23 y 27.43 °C) respectivamente, el punto R3 se localiza muy cercano a la planta termoeléctrica (figura 5.2 pág. 21). La temperatura reporta-

da para el Golfo de México según Lanza-Gómez citado de Briggs (1992), es de 28-29 °C para la superficie en verano y de 19-20 °C para el invierno.

Salinidad

Al igual que la temperatura, la salinidad está fuertemente relacionada con la corriente de lazo según Lanza-Gómez *op. cit.*, las aguas típicas del Golfo de México tienen salinidades de $36.0 \, ^{\circ}/_{\circ\circ}$, producto de la mezcla de los giros anticiclónicos con la masa de agua subtropical subsuperficial. La salinidad varió de 29.3 a 34.1 UPS en superficie y de 30.5 a 34.1 UPS en fondo.

635

Estación	Latitud N	Longitud W	Hora	Profun mts	S ^o / _{oo} _{sup}	S ^o / _{oo} _{fon}	pH ^{sup}	pH fondo	T _{sup} °C	T _{fon} °C	ORP sup	ORP fon	TDS sup	TDS fon	O _{2 sup} mL/l	O _{2 fondo} mL/l	Material suspen. mg/l sup	Material suspen. mg/l fon
1	19° 11.302	96° 06.605	10:04	12.34	30.7	34.0	8.23	8.02	28.45	23.00			30.13	33.01	2.64	2.22	3.60	0.67
2	19° 11.194	96° 06.296	11:03	13.88	29.8	33.8	8.27	8.01	28.89	22.71			29.37	32.86	2.42	1.44	2.90	2.47
3	19° 11.108	96° 06.465	11:24	12.34	29.8	33.9	8.36	8.30	29.06	22.89	140		29.33	32.93	3.07	1.77	10.98	
4	19° 10.958	96° 06.623	11:54	9.87	29.3	32.1	8.27	7.98	29.52	23.29	150	155	27.63	31.39	2.94	2.62	3.25	14.00
5	19° 11.129	96° 06.327	12:22	5.86	31.0	33.6	8.28	8.03	29.60	24.58	144	148	29.85	32.65	2.82	1.62	4.10	2.30
6	19° 10.302	96° 06.005	12:39	10.49	31.2	33.8	8.23	8.04	29.73	23.35	151	156	29.64	32.83	2.69	1.91	2.00	7.29
7	19° 11.101	96° 05.833	13:00	14.19	31.9	33.5	8.24	8.06	29.10	22.43	148	151	29.48	32.61	2.07	1.67	10.10	4.40
8	19° 10.907	96° 06.236	13:20	12.34	29.3	33.4	8.38	8.12	29.80	23.05	140	144	28.59	32.55	2.49	1.51	2.20	5.10
9	19° 10.752	96° 06.510	15:05	8.94	31.4	33.8	8.37	8.13	29.33	24.33	156	160	29.79	32.87	1.37	0.76	4.80	3.47
10	19° 10.531	96° 06.472	13:55	7.71	30.0	33.5	8.38	8.10	29.90	24.55	164	169	29.59	32.59	2.17	2.04	4.86	3.81
11	19° 10.680	96° 06.135	14:10	11.10	30.6	34.0	8.38	8.15	29.13	23.47	161	165	29.66	33.00	1.42	1.07	3.11	1.00
12	19° 10.872	96° 05.750	14:20	10.18	30.5	30.5	8.33	8.33	28.97	28.87	156	157	29.95	30.02	1.45	1.18	2.40	3.18
13	19° 10.750	96° 05.227	09:30	19.74	31.3	34.1	8.25	8.06	28.12	22.64	196	232	30.56	33.15	0.96	0.64	1.80	4.50
14	19° 10.481	96° 05.784	13:20	13.88	30.2	34.0	8.39	8.12	28.91	23.35	179	174	29.73	33.00	2.11	1.62	2.50	2.30
15	19° 10.316	96° 06.117	13:35	7.09	30.3	33.7	8.36	8.13	29.17	24.52	178	173	29.61	32.78	2.35	1.76		3.50
16	19° 09.951	96° 05.634	12:50	11.41	30.8	34.0	8.30	8.11	28.38	23.53	170	173	30.12	32.98	1.71	0.88	5.21	5.17
17	19° 10.124	96° 05.310	13:03	13.88	30.8	34.0	8.30	8.15	28.07	23.02	168	172	30.27	33.07	2.31	1.64	2.42	2.70
18	19° 10.277	96° 05.092	10:35	16.35	31.1	34.1	8.27	8.13	27.85	22.88	188	190	30.42	33.12	1.46	1.04	2.33	2.10
19	19° 10.026	96° 04.841	11:03	20.05	31.0	34.1	8.29	8.13	27.87	22.76	184	188	30.34	33.12	0.91	1.36		12.00
20	19° 09.880	96° 05.110	12:15	13.57	31.0	34.0	8.28	8.13	27.98	23.09	174	178	30.31	33.05	0.90	1.13	3.80	1.70
21	19° 11.322	96° 05.488	12:36	10.18	30.7	33.6	8.32	8.16	28.49	24.02	174	178	30.11	32.90	1.80	1.04	2.60	2.58
А	19° 11.053	96° 05.553	08:53	19.12	33.9	30.5	8.08	8.25	28.50	23.33	236	232	29.98	32.94	0.45	0.74	2.40	2.00
В	19° 10.519	96° 05.102	10:14	18.81	34.1	31.1	8.09	8.24	27.88	22.79	196	193	30.52	33.09	1.28	1.34	1.90	0.40
		Pro	medio	12.75	30.90	33.35	8.29	8.13	28.81	23.58	169.19	174.40	29.78	32.72	1.90	1.43	3.77	3.94
	Desv. stan		3.99	1.17	1.13	0.08	0.09	0.67	1.32	23.05	24.01	0.65	0.69	0.74	0.50	2.47	3.36	
	Máximo		20.05	34.10	34.10	8.39	8.33	29.90	28.87	236.00	232.00	30.56	33.15	3.07	2.62	10.98	14.00	
		Ν	línimo	5.86	29.30	30.50	8.08	7.98	27.85	22.43	140.00	144.00	27.63	30.02	0.45	0.64	1.80	0.40
		Coe	ef. Var.	31.28	3.80	3.40	1.00	1.10	2.31	5.59	13.62	13.77	2.20	2.11	38.75	34.84	65.33	85.26

Tabla 6.1 Parámetros fisicoquímicos correspondientes a la temporada de secas del 5 al 10 de junio del 2004, para fondo y superficie.

Estación	Latitud N	Longitud W	Hora	Profun mts	S ^o / _{oo} _{sup}	S ^o / _{oo}	pH ^{sup}	pH fondo	T _{sup} °C	T _{fon} °C	ORP sup	ORP fon	TDS sup	TDS fon	O _{2 sup} mL/l	O _{2 fondo} mL/l	Material suspen. mg/l sup	Material suspen. mg/l fon
B1	19.202	96.121	10:35	14.80	31.5	32.0	7.91	7.84	28.91	31.32	222	227	30.85	29.04	3.59	3.08	1.3	7.29
B2	19.195	96.113	11:19	12.64	31.6	31.9	7.97	8.01	28.92	28.89	177	177	30.86	31.24	3.53	3.73	1.57	1.07
B3	19.188	96.104	11:45	8.33	31.4	31.9	8.02	8.05	29.09	28.89	151	165	30.73	31.22	3.84	3.42	1.07	
B4	19.181	96.095	12:16	3.08	31.3	31.3	8.02	8.04	29.07	29.03	151	149	30.70	30.74	4.01	4.03	0.13	1
2	19.187	96.105	11:40	13.57	31.3	32.5	8.14	8.11	29.16	28.78	125	126	30.66	31.70	4.13	3.61	1.5	1.2
3	19.179	96.109	11:29	8.94	31.3	31.9	8.16	8.12	29.41	28.99	126	126	30.56	31.23	4.26	3.79	1	1.7
4	19.183	96.111	11:16	9.56	31.2	32.0	8.16	8.12	29.43	28.95	128	128	30.58	30.31	4.29	3.89		1.3
5	19.186	96.106	11:00	12.64	31.1	32.4	8.18	8.12	29.32	28.78	124	125	30.51	31.63	4.27	3.6	1.1	1.3
6	19.171	96.100	16:33	10.79	31.3	32.0	8.14	8.10	29.51	28.86	145	146	30.55	31.25	4.41	3.67	1.2	1.91
7	19.185	96.097	15:57	14.80	31.9	32.0	8.17	8.09	30.05	28.87	143	143	30.59	31.28	4.72	3.69	0.7	1.7
8	19.182	96.104	15:36	12.64	31.2	31.9	8.13	8.1	29.96	28.90	141	142	30.47	31.24	4.26	3.85	2.57	
9	19.179	96.109	15:27	9.56	31.3	31.9	8.12	8.12	29.70	28.97	142	143	30.70	31.14	4.22	4.3	0.71	10.7
10	19.175	96.108	15:05	7.71	31.3	31.8	8.12	8.13	29.58	29.06	141	142	30.57	31.09	4.35	4.44	3	6
11	19.178	96.102	14:47	11.10	31.4	31.9	8.10	8.07	29.60	28.87	148	150	30.60	31.20	4.12	3.76	2.9	2.08
12	19.181	96.096	14:25	8.33	31.6	31.9	8.10	8.07	29.63	28.91	139	140	30.60	31.20	3.98	3.64	1.6	6.15
13	19.180	96.087	10:02	16.65	31.3	32.4	8.16	8.12	29.25	28.78	125	126	30.70	31.59	4.03	3.56	1.5	3.7
14	19.175	96.096	13:50	13.88	31.2	31.9	8.14	8.08	29.88	28.87	135	135	30.49	31.21	4.48	3.87	1.46	
15	19.172	96.101	13:35	10.49	31.3	31.9	8.07	8.04	29.50	28.80	140	140	30.59	31.21	4.06	3.89	8.5	1
16	19.166	96.094	10:37	10.79	31.5	32.1	8.16	8.13	29.08	28.89	125	125	30.83	31.35			0.2	
17	19.169	96.089	10:22	13.88	31.0	32.3	8.09	8.4	29.07	28.79	123	123	30.19	31.54	3.48	3.11	1.4	3
18	19.172	96.085	09:46	15.73	30.1	32.4	8.12	8.13	28.57	28.78	122	123	29.62	31.62	3.73	3.58		10.3
19	19.167	96.081	09:30	19.43	31.2	32.5	8.18	8.15	29.09	28.76	119	119	30.63	31.69	4.06	3.58	0.1	17.3
20	19.165	96.085	09:16	13.88	31.5	32.3	8.20	8.15	29.13	28.79	115	115	31.60	31.60	4.13	3.23	1.8	1.6
А	19.177	96.095	14:10	1.85	31.3	31.5	8.20	8.06	30.48	29.01	135	136	30.69	39.84	4.07	6.11	0.54	1.08
		Pro	omedio	11.46	31.30	32.03	8.12	8.10	29.39	28.98	139.25	140.46	30.62	31.55	4.09	3.80	1.63	4.07
		Des	v. stan	4.01	0.32	0.30	0.07	0.09	0.43	0.51	22.29	23.47	0.32	1.85	0.30	0.60	1.73	4.38
Máximo		láximo	19.43	31.90	32.50	8.20	8.40	30.48	31.32	222.00	227.00	31.60	39.84	4.72	6.11	8.50	17.30	
		I	Mínimo	1.85	30.10	31.30	7.91	7.84	28.57	28.76	115.00	115.00	29.62	29.04	3.48	3.08	0.10	1.00
		Co	ef. Var.	34.94	1.01	0.93	0.89	1.12	1.45	1.75	16.01	16.71	1.06	5.86	7.42	15.69	105.90	107.54

Tabla 6.2 Parámetros fisicoquímicos correspondientes a la temporada de lluvias del 5 al 09 de octubre del 2004, para fondo y superficie.



Estación	Latitud N	Longitud W	Hora	Profun mts	S ^o / _{oo} _{sup}	S ^o / _{oo} fon	pH ^{sup}	pH fondo	T _{sup} °C	T _{fon} °C	ORP sup	ORP fon	TDS sup	TDS fon	O _{2 sup} mL/l	O _{2 fondo} mL/l	Material suspen. mg/l sup	Material suspen. mg/l fon
B1	19.2018	96.1207	17:36	15.42	30.7	32.9	8.17	8.12	24.34	21.77	134	135	30.17	32.06	6.40	4.80	1.50	4.60
B2	19.1943	96.1125	17:10	12.64	30.7	32.6	8.18	8.16	23.68	21.54	133	134	30.13	31.83	6.42	5.34	1.20	2.20
B3	19.1880	96.1035	16:49	8.64	30.8	31.1	8.19	8.17	23.42	20.91	131	132	30.18	30.51	6.55	5.45	1.40	1.70
1	19.1883	96.1102	16:33	12.34	30.7	32.6	8.2	8.16	23.71	21.48	131	132	30.17	31.81	6.49	5.23	1.34	0.66
3	19.1850	96.1078	10:45	12.03	30.9	32.9	8.07	8.09	23.7	21.75	126	130	30.33	32.05	6.63	5.88	0.40	2.50
4	19.1827	96.1107	16:18	9.87	30.8	31.3	8.2	8.18	24.01	21.13	131	132	30.16	30.74	5.14	7.50	0.80	3.10
5	19.1855	96.1050	11:32	12.95	30.9	33	8.1	8.06	24.02	21.88	121	123	30.36	32.18	8.69	7.91	0.90	0.90
7	19.1848	96.0972	11:48	14.49	31	33.1	8.1	8.07	23.28	21.98	127	128	30.38	32.25	8.83	7.56	0.90	1.10
8	19.1820	96.1040	12:02	12.03	30.8	32.9	8.13	8.09	24.16	21.72	129	128	30.23	32.05	8.90	6.64	1.50	1.80
9	19.1790	96.1085	12:16	8.94	30.7	31.7	8.14	8.08	24.13	21.03	130	129	32.12	31.06	5.70	7.67	1.60	1.70
10	19.1752	96.1077	12:29	7.71	30.8	30.9	8.15	8.12	24.13	21.36	130	130	30.24	30.34	8.53	8.56	1.70	
11	19.1780	96.1025	15:51	11.10	30.3	32.4	8.16	8.13	23.6	22.17	128	128	29.77	31.83	5.02	4.81		
12	19.1812	96.0957	12:46	4.01	30.8	30.9	8.14	8.12	23.66	21.81	136	131	30.21	30.37	10.27	9.77	6.90	1.30
13	19.1793	96.0870	15:32	17.58	30.5	33.5	8.13	8.1	23.92	23.22	133	135	30.04	25.73	5.43	4.60	2.06	0.31
14	19.1747	96.0958	15:59	14.49	30.9	32.9	8.23	8.15	23.75	21.64	133	134	30.36	32.03	8.15	7.01	2.30	2.50
15	19.1717	96.1020	15:37	7.71	30.8	31.5	8.19	8.14	24.08	20.51	133	133	30.22	30.85	5.47	6.11	2.20	3.80
16	19.1658	96.0942	15:20	11.10	30.8	32	8.18	8.13	24.2	20.72	133	134	30.18	31.27	6.12	5.01	0.50	5.60
17	19.1683	96.0888	15:06	14.49	30.8	32.9	8.18	8.13	24.25	21.69	134	135	30.21	32.07	5.50	6.67	0.30	1.70
18	19.1715	96.0847	14:55	17.27	30.5	32.5	8.16	8.14	24.21	21.25	135	135	29.95	31.69	5.73	4.80	2.00	0.20
19	19.1673	96.0803	14:27	20.35	30.5	33.2	8.16	8.13	24.18	22.13	136	135	30	32.35	5.59	6.59	1.80	1.50
20	19.1643	96.0848	14:15	14.80	30.7	33	8.15	8.12	24.3	21.84	135	135	30.15	32.13	10.42	9.40	1.10	0.80
А	19.1847	96.0927	13:38	18.20	30.6	33.1	8.11	8.09	23.28	21.98	134	133	30.21	32.2	6.73	9.23	2.00	0.60
В	19.1752	96.0847	14:00	18.81	30.4	32.9	8.16	8.15	24.13	21.8	134	134	29.93	32.06	8.57	6.00	2.50	1.30
		Pro	omedio	12.91	30.71	32.43	8.16	8.12	23.92	21.62	131.61	131.96	30.25	31.37	7.01	6.63	1.68	1.90
		Des	v. stan	4.05	0.17	0.80	0.04	0.03	0.32	0.56	3.60	3.15	0.43	1.39	1.65	1.59	1.32	1.40
		Ν	láximo	20.35	31.00	33.50	8.23	8.18	24.34	23.22	136.00	135.00	32.12	32.35	10.42	9.77	6.90	5.60
		1	Mínimo	4.01	30.30	30.90	8.07	8.06	23.28	20.51	121.00	123.00	29.77	25.73	5.02	4.60	0.30	0.20
		Co	ef. Var.	31.39	0.57	2.46	0.46	0.40	1.36	2.61	2.74	2.39	1.43	4.43	23.59	23.93	78.82	73.87

638

Tabla 6.3 Parámetros fisicoquímicos correspondientes a la temporada de nortes del 5 al 09 de febrero del 2005, para fondo y superficie.



Figura 6.2.2, distribución de temperatura en ° C para superficie y fondo en el mes de junio.



Figura 6.2.3, valores de temperatura en °C para superfície y fondo en un ciclo anual.

@39

Época	Estación	Lat N	Long W	S °/ ₀₀	T °C	pН	TOC ppm	TDS
ú	R1	19° 06.16	96° 05.82	0.1	28.41	8.16	5.3	0.126
σ	R2	19° 05.52	96° 07.06	0.1	28.34	8.08	6.04	0.136
c	R3	19° 05.02	96° 08.66	3	28.84	7.91	3.7	19.08
Φ			Promedio	1.07	28.53	8.05	5.01	6.45
S			Desv. stn	1.67	0.27	0.13	1.96	10.94
as	R4 sup	19° 0991	96° 1066	0.1	28.98	8.02	4.74	0.147
2	R4 fon	19° 0991	96° 1066	21.5	26.01	8.0	3.62	28.26
L IL	R5 sup	19° 0936	96° 1408	0.1	26.7	8.54	4.94	0.130
	R4 sup	19° 0993	96° 1065	9.5	28.88	7.99	3.65	10.51
tes	R4 fon	19° 0993	96° 1065	27.4	25.36	7.85	2.77	27.29
V o L	R6 sup	19° 0941	96° 1306	12.4	30.18	8.53	1.72	13.31
2	R6 fon	19° 0941	96° 1306	26.6	25.31	8.9	2.85	26.99

Tabla 6.4 Parámetros fisicoquímicos correspondientes a un ciclo anual en la parte baja del río Jamapa.

Los valores promedio fueron muy similares en las tres épocas estudiadas para superficie (figura 6.2.5). Sin embargo durante el mes de junio se observaron mayores variaciones (\pm 1.17 en superficie y \pm 1.13 para fondo). En superficie se observaron valores más bajos en octubre debido a las lluvias, así como la menor variación por la intervención de los vientos (\pm 0.32 en superficie y \pm 0.30 para fondo).

En la figura 6.2.1 pág. 35, se presentan los perfiles de salinidad así como la capa de mezcla durante un ciclo anual. En el mes de junio la capa menos salina se presenta hasta los cinco metros de profundidad por los aportes de agua dulce del río Jamapa, por lo que se observa una disminución de salinidad menor a 30 UPS, después hay una variación aumentando de 3 a 7 metros hasta 33 UPS donde permanece constante; en octubre la capa de mezcla disminuye hasta dos metros por la fuerza relativa de los vientos, en dicha capa la salinidad varía de aproximadamente 30 a 31 UPS aumentando donde termina la capa de mezcla, cercano a los 32 UPS. En febrero en la época de nortes, la capa de mezcla aumentó hasta los 8 metros aprox. debido a que los vientos soplan con más fuerza, la salinidad presentó variación desde la capa de mezcla hasta los 20 metros de profundidad, de aproximadamente 30 a 33 UPS, debido a los fenómenos de divergencia y conver-



gencia derivado de los movimientos de las masas de agua por debajo de la capa de mezcla (Lafond 1954).

En la figura 6.2.4 se observa la distribución de salinidad en el mes de junio, para la superficie los mayores aportes de agua dulce se presentan entre el arrecife Sacrificios y la costa y los menores aportes hacia el noreste del arrecife en la misma dirección que las corrientes (NW); con respecto al fondo el patrón fue inverso, valores más altos entre la costa y la Isla (menores aportes de agua dulce) y más bajos al lado este del arrecife). Para los meses de octubre y febrero el comportamiento fue similar.

En el río Jamapa para el mes de junio la salinidad varió de 0.1-3 UPS, por lo que no se presenta la cuña salina; en octubre el punto R4 en fondo presentó un valor de 21.5 UPS (figura 5.2 pág 21), para el mes de febrero en todos los puntos de muestreo aumentó el valor de salinidad, (9.5 y 27.4, 12.4 y 26.6 UPS) para las estaciones R4 y R6 en superficie y fondo respectivamente (tabla 6.4), por lo que en esta época la cuña salina se presenta tanto en superficie y fondo y en octubre la cuña sólo se presentó por el fondo.



Figura 6.2.4, distribución de salinidad en UPS para superficie y fondo en el mes de junio, para los meses de octubre y febrero el comportamiento fue similar.





Figura 6.2.5, valores de salinidad en UPS para superficie y fondo en un ciclo anual.

pН

El pH es un parámetro importante en la formación de corales, éste en agua de mar varía en un intervalo de 7.8 a 8.3 (Kershaw, 2000) y está ligados al sistema carbonatos el cual tiene una acción reguladora buffer en el océano. A estos valores de pH (tablas 6.1-6.3 págs. 36-38) la especie que predomina (HCO_3^{-}), se encuentra en un 90 % y es el que toman los pólipos junto con el Ca²⁺ para llevar a cabo la precipitación de CaCO₃ y formar la estructura coralina.

<u></u>42

El pH varió en un pequeño intervalo de 7.84 a 8.40, presentando mínima variación en las tres temporadas (\pm 0.04-0.08 para superficie y \pm 0.03-0.09 en fondo). Durante el mes de junio se presentaron valores más altos cuando la columna de agua estaba estratificada, sin embargo, en el mes de octubre cuando no hay variación en la temperatura, los valores de pH fueron similares en toda la columna de agua. En la superficie los valores difieren en décimas y en el fondo se obtuvo la misma media en las tres épocas (8.1) con la menor variación en el mes de febrero (\pm 0.03, figura 6.2.7).

En la figura 6.2.6, se observan los patrones de distribución en superficie y fondo para el mes de febrero donde se presentó la menor variación, las diferencias sólo son centécimas.



Figura 6.2.6, distribución de pH para superficie y fondo en el mes de febrero, donde se presentó la menor variación.



Figura 6.2.7, valores de pH para superficie y fondo en un ciclo anual.

O_2 disuelto

La concentración de oxígeno varió de 0.3 a 10.42 mL/L. Este parámetro está vinculado a los procesos de respiración, fotosíntesis y sirve para identificar masas de agua, depende de la temperatura, salinidad, la presión, puede presentar intercambio con la atmósfera y se asocia con la materia orgánica.

Los valores mayores para la superficie y fondo se presentaron en el mes de febrero, aunque también hubo mayor variación (\pm 1.65) y coincide con la menor temperatura para esta época; la menor variación se presentó en el mes de octubre (\pm 0.30 para superficie y \pm 0.6 para fondo figura 6.2.8). En junio se presentó hipoxia en las estaciones (9, 11-13, 16, 18-21, A y B) de superficie y fondo, ya que los valores se encontraban por debajo de la media (1.9 y 1.4 mL/l respectivamente);

<u></u>44

en esta misma época se presentaron los vaores más altos de carbono orgánico total (TOC) en el área, los que pueden estar asociados a los bajos valores de oxígeno encontrados en las estaciones mencionadas.



Figura 6.2.8, valores de oxígeno disuelto en mL/l para superfície y fondo en un ciclo anual.

Potencial redox (Eh)

Con respecto al potencial redox, el perfil fue similar en superficie y fondo, podría esperarse que los valores de fondo fueran diferentes ya que el agua de fondo está cerca de los sedimentos y es ahí donde se llevan a cabo procesos de óxido-reducción. Los mayores valores se presentaron en el mes de junio con promedios de 169.2 para superficie y 174.4 para fondo, así como la mayor variación (\pm 23.06 y \pm 24.01

respectivamente). La menor variación se presentó en el mes de febrero (\pm 3.6 y \pm 3.15 respectivamente figura 6.2.9). Los valores de este parámetro nos indican que el ambiente es oxidante.



superficie

Figura 6.2.9, valores de potencial redox para superfície y fondo en un ciclo anual.

Material suspendido

El estudio del material suspendido es importante ya que tiene un impacto negativo en el desarrollo de los corales. Por otra parte se ha reportado una relación inversa entre la cantidad de material suspendido y la concentración de metales disueltos (Drever J. I. 1988).

6

Los valores variaron en un intervalo de 0.10 a 17.30 mg/l, presentándose los mayores valores para superficie en el mes de junio en las estaciones 3 y 7 (10.98 y 10.10 mg/l) respectivamente localizadas cerca del canal de navegación de entrada al puerto. En el fondo la estación 19, muy cercana a la desembocadura del río Jamapa presentó el valor más alto en el mes de septiembre correspondiente a la temporada de lluvias en la cuenca (17.30 mg/l) figura 6.2.10.



Figura 6.2.10, valores de material suspendido en mg/l para superficie y fondo en un ciclo anual.

De manera general, se observa que en la mayoría de los parámetros medidos los valores de lluvias y secas son muy similares, por lo que no hay una temporada de secas como tal, se observa en los resultados la influencia de los vientos al mezclar la columna de agua ya que en el

<u>~</u>47

mes de febrero correspondiente a la temporada de nortes, se presentaron las menores variaciones.

Metales en la columna de agua

El estudio de los metales en los sistemas costeros es importante debido a su persistencia en el medio, ya que participan en los ciclos biogeoquímicos y representan un riesgo ecológico. Además de los aportes antropogénicos, los metales se introducen al ambiente marino a través de la descarga de los ríos, depositación atmosférica, ventilas hidrotermales, así como removilización diagenética.

Los metales se pueden encontrar presentes en la columna de agua, ya sea disueltos en forma de diversas especies químicas (iones, carbonatos, quelatos, etc.) o adsorbidos en las partículas en suspensión, dependiendo de los diferentes factores fisicoquímicos.

Debido a que los corales pueden proporcionar información de los metales que se encontraban disueltos en el agua en el momento de su formación (Cole op. cit.) y para tener conocimiento, si las actividades de puerto de Veracruz están contribuyendo al deterioro de las estructuras arrecifales, fue necesario conocer el entorno de las aguas, por lo que, los elementos que se midieron en los corales por MEB y EAAHG (Cu, Ni, Pb, V y Fe), también se midieron en la columna de agua, en tres épocas distintas a través de un ciclo anual.

Los patrones de distribución de los metales medidos se presentan en las figuras 6.3.2 y 6.3.3 págs. 54 y 55 respectivamente, sólo para el mes de junio correspondiente a la temporada de secas donde se presentó la menor variación, contrario a los parámetros fisicoquímicos donde la mayor variación se presentó en esta misma época.

Cu

El Cu se encuentra ampliamente distribuido en la naturaleza. Actualmente se utiliza en la industria, la agricultura así como en usos domésticos; debido a su gran variedad de usos, es uno de los metales que se encuentran comúnmente contaminando los sitemas naturales.



Existe un flujo de Cu hacia la atmósfera de 100,000 toneladas métricas por año de las cuales 10,000 se depositan en el océano debido a escurrimientos de actividades mineras, adicionalmente 17,000 toneadas métricas de residuos sólidos de Cu son introducidos al ambiente marino, además tomando en cuenta la cantidad de Cu asociada a las descargas industriales, municipales y agrícolas, un análisis de los datos reportados en la concentración de este metal en agua de mar sugieren una media de 0.1 μ g/L en aguas superficiales libres de contaminación. Sin embargo la concentración de Cu en aguas costeras varian ampliamente, por ejemplo en los estuarios de Ingaterra se ha reportado valores de 1.92-5.71 μ g/L, en la bahía de San Francisco de 0.2-5.3 μ g/L y en la bahia de Shanik 0.33-29.2 μ g/L (Sadiq, 1992).

La concentración de Cu varió de 0.030 a $5.29 \ \mu g/L$ con promedios de 1.79, 1.51 y 1.98 en junio, septiembre y febrero respectivamente (figura 6.3.4 tabla 6.6 pág. 51). Los patrones de distribución de Cu varían de una época a otra, en junio en superficie los valores más altos se presentaron en las estaciones A y 12, en fondo en la A, 10, 11 y 12. La localización de dichas estaciones es en un transecto en línea recta desde la costa hacia mar adentro, por lo que la distribución para esta época se presenta en la figura 5.1 pág. 20; las estaciones 10, 11 y 12 en superficie y 9, 10 y 12 en fondo, mostraron altos valores de COT, lo que podría asociarse a un escurrimiento local en esta área.

En el mes de octubre los valores más altos en superficie se presentaron en las estaciones 20 y 18 con 5.29 y 3.1 μ g/L respectivamente, localizadas más cerca a la desembocadura del río Jamapa, donde se encuentran concentraciones de Cu de 3.5 μ g/L por lo que se atribuye el Cu a un origen fluvial; en el mismo mes en el agua de fondo se encontraron valores altos de Cu en las estaciones 4 (16.98 μ g/L) y 8 (7.8 μ g/L), dichas estaciones se ubican cerca de la costa y sugieren aportes asociados a escurrimientos locales.

Para el mes de febrero los valores más altos en agua de superficie se presentaron en las estaciones B1 (4.44 μ g/L) y 16 (4.36 μ g/L)



localizadas a la entrada del puerto y cercana a la desembocadura del río Jamapa respectivamente. En fondo los valores más altos se presentaron en las estaciones 7 y 12 (4.10 μ g/L) y (4.74 μ g/L), su origen se puede asociar a las actividades portuarias.

Chestes y Stoner (1973), reportan la concentración de Cu para aguas costeras superficiaes entre 0.3-3.8 μ g/L con una media de 0.9 μ g/L. Así mismo, para la cuenca del Golfo de México Slowey y Hood (1971) encontraron valores de 0.4-4.9 μ g/L con una media de 1.6 μ g/L.

El límite máximo permisible para descarga de aguas residuales costeras de recreación y estuarios por promedio mensual es de 4 ppm (NOM-001-ECOL-1996), por lo que en general se considera que los valores encontrados están dentro de la Norma.

Latitud N	Longitud W	Estación	S e c a s								
	Longitud W	Listacion	Cu	Ni	Pb	V	Fe				
19.0837	96.1444	R3	3.97	0.48	0.34	2.19	10.16				
19.0920	96.1178	R2	4.40	1.04	N/D	1.16	9.61				
19.1028	96.0971	R1	4.14	0.59	0.34	2.24	9.09				
				Ll u	v i	a s					
10.0001	06 1066	R4 Sup	4.05	1.02	N/D	0.36	26.19				
19.0991	90.1000	R4 Fon	1.68	0.98	0.42	0.54	29.76				
19.0936	96.1408	R5 Sup	3.23	1.95	N/D	1.02	18.67				
				N o	r t	e s					
10.0002	06 1065	R4 Sup	2.09	0.62	N/D	0.67	N/D				
19.0995	96.1065	R4 Fon	2.69	0.77	N/D	0.36	0.82				
10.0041	06 1206	R6 Sup	1.0	0.63	N/D	0.54	6.72				
19.0941	90.1300	R6 Fon	3.02	1.06	0.26	0.49	9.52				

Tabla 6.5 Concentración de metales en μ g/L en la parte baja del río Jamapa, en un ciclo anual.



ŝ			C o	b r	е		Níquel							
one:	Sup	perfi	сіе		Fondo)	Su	perfi	сіе		- ondo			
tacic	as	ias	es	as	ias	es	äs	ias	es	äs	as	es		
В	Sec	Lluv	Nort	Sec	Lluv	Nort	Sec	Lluv	Nort	Sec	Lluv	Nort		
	0/14		4.55	0.04		0.44	0/14		0.40	0/14	-	0.50		
B1	S/M	0.07	4.55	S/M	2.02	0.14	S/M	1.20	0.40	S/M	0.43	0.56		
B2	S/M	0.55	2.42	S/M	N/D	1.64	S/M	0.55	0.52	S/M	0.12	0.38		
B3	S/M	N/D	1.29	S/M	N/D	0.81	S/M	0.35	0.73	S/M	0.29	0.65		
B4	S/M	0.03	S/M	S/M	N/D	S/M	S/M	0.36	S/M	S/M	0.50	S/M		
1	1.57	S/M	1.83	0.90	S/M	2.07	3.45	S/M	0.97	0.18	S/M	0.83		
2	1.97	S/M	S/M	1.18	0.30	S/M	0.31	S/M	S/M	0.48	1.67	S/M		
3	S/M	0.67	0.46	0.46	0.63	3.00	S/M	1.77	2.35	0.50	1.19	2.35		
4	1.90	2.61	1.32	2.00	16.98	1.59	0.87	1.10	0.64	N/D	0.75	0.69		
5	1.64	2.44	1.25	2.09	0.77	2.64	0.37	1.43	0.90	0.34	1.45	1.02		
6	1.55	0.12	S/M	1.07	0.20	S/M	0.29	1.07	S/M	0.91	0.79	S/M		
7	1.70	1.27	3.18	S/M	N/D	4.10	0.78	0.94	3.34	S/M	1.02	0.96		
8	1.95	N/D	3.63	2.08	7.80	1.71	0.55	1.10	3.42	2.03	1.79	4.20		
9	2.01	1.46	1.89	1.72	0.38	1.71	0.67	2.00	3.17	1.18	1.23	0.98		
10	1.54	0.15	2.66	2.24	N/D	0.28	0.63	1.36	1.07	0.80	1.41	0.74		
11	1.64	1.18	S/M	3.15	0.03	S/M	0.65	0.62	S/M	0.80	1.35	S/M		
12	2.67	3.32	3.76	2.83	0.46	4.74	0.73	1.86	3.98	0.92	1.98	3.49		
13	1.68	N/D	3.10	1.58	1.68	3.51	0.41	1.88	5.09	0.60	1.19	0.99		
14	1.44	1.62	1.26	1.81	3.72	1.12	0.53	0.54	5.10	0.80	0.89	0.00		
15	S/M	0.97	0.72	1.76	0.03	0.28	S/M	0.42	0.70	0.81	0.89	0.60		
16	S/M	0.99	4.36	1.19	S/M	0.10	S/M	0.37	1.29	0.31	S/M	1.90		
17	1.41	0.03	0.08	1.57	N/D	3.61	0.64	1.00	0.51	0.65	0.43	0.87		
18	2.75	3.10	0.37	1.35	0.39	1.80	0.83	7.62	0.79	0.89	0.51	0.65		
19	S/M	1.69	0.92	1.46	1.67	0.59	S/M	1.24	0.93	0.37	0.58	1.86		
20	0.67	5.29	2.72	1.41	1.83	0.67	0.69	0.56	0.48	0.69	1.19	0.61		
21	0.74	S/M	S/M	0.58	S/M	S/M	0.49	S/M	S/M	0.27	S/M	S/M		
А	3.56	1.15	2.03	4.34	0.07	0.52	0.89	0.55	0.47	0.82	1.20	0.55		
В	1.60	S/M	1.74	0.36	S/M	1.74	0.64	S/M	0.93	0.37	S/M	0.72		
Prom	1.79	1.51	1.98	1.69	2.43	1.74	0.76	1.30	1.64	0.70	0.99	1.11		
DS	0.66	1.35	1.34	0.91	4.34	1.35	0.68	1.48	1.56	0.40	0.50	1.03		
Máx	3.56	5.29	4.55	4.34	16.98	4.74	3.45	7.62	5.10	2.03	1.98	4.20		
Mín	0.67	0.03	0.08	0.36	0.03	0.10	0.29	0.35	0.00	0.18	0.12	0.00		

Tabla 6.6 Concentración de Cu y Ni en μ g/L en agua de mar, en los puntos de muestreo durante un ciclo anual. S/M no se tomó muestra, N/D no detectado (<LD), LD Cu = 0.02 μ g/L, LD Ni = 0.25 μ g/L. Límite máximo permisible (LMP) para descargas de aguas residuales costeras de recreación y estuarios por promedio mensual, Cu = 4 ppm, Ni = 2 ppm, según la NOM-001-ECOL-1996.

CC51

les	Sur	F		o m	0 Fonda		Sur	V	a n	a d i ⊑	0 ond/	
- Si	Jup	<u> </u>			<u> </u>	,	<u> </u>	<u> </u>	0		<u> </u>	, ,,
stac	cas	vias	rtes	cas	vias	rtes	cas	vias	rtes	cas	vias	rtes
ш	Se	Llu	No	Se	Llu	No	Se	Llu	No	Se	Llu	No
B1	S/M	1.77	N/D	S/M	0.59	N/D	S/M	0.70	0.98	S/M	0.56	0.34
B2	S/M	0.81	0.31	S/M	7.54	0.38	S/M	N/D	N/D	S/M	0.68	N/D
B3	S/M	1.24	0.22	S/M	0.78	N/D	S/M	0.58	0.32	S/M	0.68	0.64
B4	S/M	1.20	S/M	S/M	0.78	S/M	S/M	1.06	S/M	S/M	0.54	S/M
1	0.66	S/M	0.36	0.27	S/M	0.24	0.58	S/M	N/D	0.23	S/M	0.19
2	0.89	S/M	S/M	0.47	1.06	S/M	0.65	S/M	S/M	0.72	0.10	S/M
3	S/M	1.05	N/D	0.33	1.60	0.20	S/M	0.66	0.47	0.37	0.31	S/M
4	N/D	1.35	N/D	0.30	1.13	N/D	0.22	1.21	0.27	0.30	0.64	0.61
5	0.20	0.88	N/D	0.87	1.49	0.31	0.56	0.42	0.26	0.23	0.62	N/D
6	0.43	0.73	S/M	0.55	1.20	S/M	0.57	1.23	S/M	0.06	1.09	S/M
7	0.64	1.31	0.26	S/M	1.32	0.39	0.69	2.57	0.13	S/M	0.66	0.07
8	0.73	1.20	0.29	0.41	0.80	0.32	N/D	0.84	N/D	0.12	N/D	0.18
9	0.19	0.75	0.36	0.26	0.73	0.16	0.31	0.70	N/D	1.00	1.36	0.24
10	0.19	0.74	0.44	0.35	1.46	N/D	0.23	0.96	N/D	0.52	0.91	0.25
11	0.24	1.21	S/M	0.28	0.94	S/M	0.48	1.24	S/M	0.29	1.47	S/M
12	0.23	1.30	0.50	0.26	1.38	0.42	0.45	1.75	N/D	0.20	1.57	N/D
13	0.30	1.23	0.69	0.64	N/D	0.77	0.66	1.51	0.09	0.51	0.13	0.20
14	0.29	0.56	0.31	0.67	0.28	0.22	0.70	1.86	0.17	0.09	0.36	0.24
15	S/M	0.38	N/D	0.37	0.70	N/D	S/M	1.84	0.13	0.99	1.28	0.11
16	S/M	N/D	0.23	0.28	S/M	N/D	S/M	N/D	N/D	0.85	S/M	0.43
17	0.44	0.40	N/D	0.39	0.43	0.36	0.20	0.89	0.14	0.48	2.19	N/D
18	0.42	0.32	N/D	0.45	0.62	0.18	0.11	N/D	0.29	0.17	N/D	N/D
19	S/M	0.90	0.24	0.42	0.89	N/D	S/M	1.20	0.24	1.11	0.22	0.49
20	0.39	0.45	0.17	0.58	0.76	N/D	0.08	0.42	0.13	0.32	1.14	0.56
21	0.37	S/M	S/M	0.46	S/M	S/M	0.81	S/M	S/M	0.19	S/M	S/M
А	0.71	0.43	0.28	0.43	1.14	N/D	1.19	0.41	N/D	N/D	0.39	0.31
В	0.47	S/M	0.15	0.65	S/M	0.24	0.23	S/M	0.30	0.06	S/M	0.25
Prom	0.41	0.92	0.32	0.44	1.26	0.32	0.46	1.05	0.28	0.40	0.77	0.32
DS	0.22	0.39	0.14	0.16	1.45	0.16	0.30	0.60	0.23	0.33	0.55	0.18
Máx	0.89	1.77	0.69	0.87	7.54	0.77	1.19	2.57	0.98	1.11	2.19	0.64
Mín	0.05	0.32	0.15	0.26	0.28	0.16	0.08	0.05	0.09	0.04	0.04	0.07

Tabla 6.7 Concentración de Pb y V en μ g/L en agua de mar, en los puntos de muestreo durante un ciclo anual. S/M no se tomó muestra, N/D no detectado, LD Pb = 0.14 μ g/L, LD V = 0.05 μ g/L. LMP para descargas de aguas residuales costeras de recreación y estuarios por promedio mensual, Pb = 0.5 ppm y 0.2 ppm respectivamente, según la NOM-001-ECOL-1996. Para V en aguas intracontinenta-les considerados como exentos de contaminación: 0.1-0.5 ppm y para aguas oceánicas: 0.0046-0.55 ppm.

<u>~</u>52

les	Sup	H oerfi	i e cie	r r	o Fondo	0
Estacio	Secas	Lluvias	Nortes	Secas	Lluvias	Nortes
B1	S/M	8.37	N/D	S/M	11.55	0.11
B2	S/M	7.27	N/D	S/M	10.83	2.65
B3	S/M	10.71	0.29	S/M	1.37	0.95
B4	S/M	N/D	S/M	S/M	11.14	S/M
1	10.99	S/M	7.98	0.55	S/M	0.73
2	0.45	S/M	S/M	9.00	29.51	S/M
3	S/M	36.82	0.64	7.84	34.46	11.92
4	0.30	21.47	N/D	11.71	16.20	0.59
5	7.13	20.66	1.18	6.93	27.80	2.37
6	10.65	23.34	S/M	9.70	21.76	S/M
7	15.39	29.09	8.35	S/M	25.80	10.86
8	15.35	*	1.01	15.42	37.89	10.40
9	12.56	36.33	1.12	10.22	22.76	0.45
10	2.74	40.78	9.40	1.61	22.60	N/D
11	1.77	20.38	S/M	0.64	39.65	S/M
12	4.22	24.65	12.66	7.01	*	8.58
13	5.63	*	10.65	3.69	19.37	0.86
14	N/D	12.34	0.58	3.34	16.72	0.57
15	S/M	11.51	8.17	4.62	22.71	8.71
16	S/M	1.12	1.14	1.59	S/M	N/D
17	0.49	*	0.23	1.88	16.86	9.13
18	0.61	36.82	0.60	0.43	0.63	8.17
19	S/M	30.45	11.05	7.28	13.06	0.59
20	N/D	1.67	0.83	6.27	24.34	2.10
21	N/D	S/M	S/M	0.47	S/M	S/M
А	4.75	2.15	1.24	0.19	20.48	N/D
В	6.78	S/M	0.73	4.66	S/M	0.81
Prom	6.24	19.79	4.10	5.23	20.34	4.24
DS	5.30	12.94	4.56	4.26	10.19	4.39
Máx	15.39	40.78	12.66	15.42	39.65	11.92
Mín	0.30	1 12	0 29	0 19	0.63	0 11

Tabla 6.8 Concentración de Fe en μ g/L en agua de mar, en los puntos de muestreo durante un ciclo anual. S/M no se tomó muestra, N/D no detectado, LD Fe = 0.10 μ g/L.





Figura 6.3.2 Distribución de concentración de Cu y Ni en µg/L para agua de superficie y fondo en el mes de junio correspondiente a la temporada de secas donde se presentó la menor variación.

654



mes de junio correspondiente a la temporada de secas donde se presentó la menor variación.



Cu Superficie

Figura 6.3.4, valores de Cu en µg/L para agua de superficie y fondo en un ciclo anual.

Ni

Éste es liberado a la atmósfera por plantas que queman petróleo o carbón y por industrias que manufacturan y usan este metal en sus aleaciones o compuestos. El intervalo de variación de este metal fue de 0.29 a 7.62 µg/L, con promedios de 0.76, 1.30 y 1.64 µg/L para los meses de junio, septiembre y febrero respectivamente en agua de superficie (figura 6.3.5 tabla 6.6 pág 51). La distribución de Ni disuelto en el agua presentó durante el mes de junio los valores más altos en superficie en las estaciones 1 (3.45 µg/L), A (0.89 µg/L) y 7 (0.78 µg/L) y se localizan muy cerca del canal de navegación de entrada al puerto, en la figura 6.3.2 pág. 54 se presenta la distribución de Ni

656

durante el mes de junio. Las estaciones con mayor concentración de Ni en agua de fondo fueron la 8 (2.03 μ g/L) y 9 (1.18 μ g/L) la ubicación de éstas cercanas a la línea de costa sugieren escurrimientos locales.

Durante el mes de octubre en agua de superficie la concentración más altas se presentó en la estación 18 (7.62 µg/L) dicha estación muestra el valor más bajo en salinidad en esta época, lo que sugiere la influencia de agua dulce. En agua de fondo los valores más altos se presentaron en las estaciones 12 (1.98 µg/L) y 8 (1.79 µg/L) los valores de las estaciones 9 (1.23 µg/L), 10 (1.45 µg/L) y 11 (1.35 µg/L) por encima del promedio de Ni (0.99 µg/L) en esta época, sugieren escurrimientos locales como la posible fuente de este elemento. La concentración de Ni en agua de superficie durante el mes de febrero presenta los valores más altos en las estaciones que rodean a la Isla 14 (5.10 µg/L), 13 (5.09 µg/L) y 12 (3.98 µg/L). En el fondo las estaciones 8 (4.2 µg/L) y 12 (3.49 µg/L) presentan los valores más altos.

Las mayores variaciones de se observaron en fondo y superficie durante el mes de febrero. Los valores de concentración de Ni en el río Jamapa durante febrero fueron más bajos que los encontrados en la zona costera, lo que sugiere que el Ni encontrado en dicha área no es de origen fluvial.

Los valores de Ni que reporta Vázquez *et al* (1996, citado de Páez) en la fracción total para los ríos Papaloapan, Jamapa y Actopan, es de 0.01-0.04 μ g/L con media de 0.03 μ g/L, 0.01-0.04 μ g/L con media de 0.03 μ g/L con media de 0.04 μ g/L y 0.01-0.05 μ g/L con media de 0.03 μ g/L respectivamente, por lo que la concentración de este metal ha aumentado desde esos años a la fecha. Sin embargo, comparado con los valores reportados por Páez en 1987, para agua superficial de Boca chica, río Candelaria y río Palizada en el área de la laguna de términos, 3.3, 1.3 y 2.4 μ g/L respectivamente son similares a los encontrados en el área de estudio.

El límite máximo permisible para descarga de aguas residuales costeras de recreación y estuarios por promedio mensual es de 2 ppm (NOM-001-ECOL-1996).





Ni Superficie

Figura 6.3.5, valores de Ni en µg/L para agua de superficie y fondo en un ciclo anual.

Pb

La variación de Pb fue de 0.15 a 7.54 µg/L, con promedios de 0.41 0.39 y 0.19 µg/L en superficie y 0.44, 1.26 y 0.19 µg/L para fondo en los meses de junio, octubre y febrero respectivamente. Este metal presentó los valores mayores en el mes de octubre en agua de fondo y superficie, con la menor variación en el mes de febrero (\pm 0.19 en superficie y \pm 0.20 en fondo, figura 6.3.6 tabla 6.7 pág. 52), según Páez op cit., la concentración de Pb aumenta donde existen plantas de tratamiento, desechos industriales vertidos directamente a los ríos así como dragado de puertos en canales de navegación. En el mapa de la

658

figura 6.3.3 pág. 55, se observa que los valores mayores para este metal, se presentan en al noreste del arrecife, tanto para fondo como para superficie, presentando ésta una concentración mayor cercano a la costa. Los valores en el río Jamapa en algunos puntos de muestreo principalmente en el mes de febrero no fueron detectados, por lo que, al igual que el Ni, el río no es un aporte de este metal a las aguas costeras, posiblemente la vía atmosférica sea el origen de este elemento en el agua. En el mes de octubre, la estación B1 presentó el valor más alto con 1.77 μ g/L para la superficie y la estación B2 con 7.53 μ g/L para el agua de fondo (tabla 6.7 pág 52), dichas estaciones están muy cercanas entre sí y la primera se ubica en la entrada del canal de navegación al puerto, donde se realizan los constantes dragados, confirmando así lo que señala Páez.

Con respecto a otras zonas, las concentraciones varían de 0.63 hasta 15.3 μ g/L, por ejempo en el mar Adriático norte reportan 0.63 a 2.26 μ g/L, en la bahia Shark en Austraia de 0.12 a 2.70 μ g/L y en las costas de Trinidad al oeste de la India reportan 6.3 a 15.3 μ g/L (Sadiq, *op. cit.*).

Las concentraciones encontradas por Páez en 1987 para la zona de Candelaria Campeche varían de 3.5-3.9 μ g/L con una media de 3.6 μ g/L y en las costas orientaes del Golfo de México medidas por Corcoran en 1972, son del orden de 0.1-1.2 μ g/L muy similares a las encontradas en agua de superficie durante el mes de octubre (tabla 6.7).

El límite máximo permisible para descarga de aguas residuales costeras de recreación y estuarios por promedio mensual es de 0.5 y 0.2 ppm respectivamente (NOM-001-ECOL-1996).



Figura 6.3.6, valores de Pb en µg/L para agua de superficie y fondo en un ciclo anual.

V

El V entra al medio ambiente principalmente desde fuentes naturales y por la incineración de combustibles de petróleo. El intervalo de variación en el presente estudio fue de 0.07 a 2.57 µg/L con promedios de 0.46 1.05 y 0.17 µg/L en superficie y 0.40, 0.77 y 0.22 µg/L para fondo en los meses de junio, octubre y febrero respectivamente, muy similares a las concentraciones de Pb. El V presentó los mayores valores en el mes de octubre y la menor variación en el mes de febrero para agua de fondo y superficie (figura 6.3.7 tabla 6.7 pág. 52). En el mapa de la figura 6.3.3 pág. 55, se observa el patrón de distribución con los valores más altos al oeste del arrecife Pájaros (estación 1) en dirección al canal de navegación para agua superficial, para agua de fondo los mayores valores presentan un comportamiento inverso localizándose muy cercanos a la costa. Al igual que el Cu el V presentó los valores más altos en el río Jamapa (2.19 y 2.24 µg/L) para el mes



de junio tabla 6.5 pág. 50, por lo que éste es el principal aporte de este elemento a las aguas de estudio.

Vázquez-Gutiérrez *et al* (1991) reportan concentraciones muy bajas de V en agua de mar en el área de la costa de Veracruz de 0.001-0.119 μ g/L. La Norma Oficial Mexicana (NOM-001-ECOL-1996), no presenta límites máximos permisibes para este elemento, sin embargo, la concentración de V en cuerpos de agua considerados como exentos de contaminación es del orden < 0.1-0.5 ppm para aguas intracontinenta-les y de 0.0046-0.55 ppm para aguas oceánicas (Cervantes 1999, datos compilados por De Filippis y Pallaghy 1994).



V Fondo μg/L 3 2.5 2 1.5 1 0.5 0 B1 B2 B3 B4 2 3 6 7 8 9 11 12 18 19 20 21 В 1 4 5 10 13 14 15 16 17 А 🗖 lluvias nortes Estaciones secas media 0.40 + 0.33 media 0. 77 + 1.45 - media 0.22 + 0.21

Figura 6.3.7, valores de V en µg/L para agua de superficie y fondo en un ciclo anual.

61

Fe

La concentración de Fe encontrada en el agua de mar es mayor que la de los otros elementos medidos, el intervalo de variación fue de 0.11 a 40.78 µg/L con promedios de 6.24, 19.79 y 3.39 µg/L en superficie y 5.23, 20.34 y 3.50 µg/L para fondo en los meses de junio, octubre y febrero respectivamente, al igual que el Pb y V, la concentración mayor de Fe se presentó en el mes de octubre para agua de fondo y superficie, con la menor variación en el mes de febrero para la superficie (\pm 4.42 µg/L) y en junio para agua de fondo (\pm 4.26 µg/L, figura 6.3.8 tabla 6.8 pág. 53). En el transecto de las estaciones 7-9 se presentaron los mayores valores en el mes de junio para agua de superficie, (15.39, 15.25 y 12.56 µg/L respectivamente) por lo que en el mapa de distribución se observa concentraciones altas arededor del arrecife Sacrificios y frente a la costa muy parecido a la distribución del agua de fondo (figura 6.3.3 pág 55).

El río Jamapa presentó valores más bajos de Fe que la zona costera, la variación fue de 9.09-10.16 μ g/L en junio, 18.67-29.76 μ g/L en octubre y 0.82-9.52 μ g/L en febrero, por lo que éste no aporta gran cantidad de este metal al ambiente marino. Paéz encontró valores de concentra-ción de Fe en 1987 para el área de laguna de Términos en Campeche, la plataforma continental y la costa noroccidental del Golfo de México, del orden de 0.1-2.3 μ g/L con media de 4.0 ± 5.8, 0.05-19.0 μ g/L con media de 0.7 ± 2.3 y media < 1.0, respectivamente. La NOM-001-ECOL-1996, no presenta valores máximos permisibes para este elemento. Sin enbargo, de acuerdo a Merian (1991) en el agua de mar superficial se presentan concentraciones de 10 a 140 μ g/L y en agua de río en promedio de 670 μ g/L.

A pesar de las actividades industriales y antropogénicas en el puerto de Veracruz los metales medidos en agua no exceden los límites máximos permisibles de las Normas Oficiales Mexicanas, ni los cuerpos de aguas que se considera como contaminadas.





Fe Superficie

Figura 6.3.8, valores de Fe en µg/L para agua de superfície y fondo en un ciclo anual.

Iluvias

media 20.34 + 10.19

nortes

media 3.50 + 4.30

Análisis estadístico

media 5.23 + 4.26

secas

Estaciones

Con el fin de evaluar las diferencias espaciales y temporales así como un vínculo entre las variables (los parámetros fisicoquímicos con la concentración de metales en la columna de agua), se realizó un análisis por componentes principales para determinar cuáles variables son más importantes en el área de estudio, además de un análisis de "Cluster" por casos para las variables de fondo y superficie en las tres épocas, mediante una matriz que incluye las variables medidas, así como las estaciones de muestreo y corridas en el programa statistica 6.

El análisis de factores por componentes principales determina el número de factores importantes en el estudio, al aplicar la Rotación Varimax se obtienen las cargas estadísticas de las variables más significativas y maximiza las varianzas de las cargas de las variables de cada factor. Debido a que el sistema es muy dinámico (los valores máximos y mínimos no están en el mismo sitio a lo largo del año), cuatro factores explicarían el 61 % de la varianza, sin embargo el factor 4 no presenta ninguna variable significativa por lo que los tres factores sólo explican el 52.22 % del comportamiento de la columna de agua, (tabla 6.9).

El primer factor muestra que la concentración de oxígeno explica el 18.88 % de las características de la columna de agua, el peso de esta variable se debe a la hipoxia presentada durante el mes de junio y por lo cual se asociaron las estaciones del grupo 1 en el análisis de Cluster. En el segundo factor se presentaron tres variables significativas: por un lado la salinidad y los sólidos totales disueltos y por otro el pH que explican el 17.0 % y en el trecer factor las variables que tienen más peso son la temperatura y la concentración de Fe.

Variables	Factor 1	Factor 2	Factor 3
S	0.219260	0.838537	0.144837
pН	0.333972	-0.721726	0.203011
T	0.319325	-0.390785	-0.748879
Eh	0.690079	0.219583	0.048793
TDS	0.092542	0.768009	0.129027
O_2	-0.895591	-0.070068	0.172713
MS	0.372815	0.029615	-0.069666
TOC	0.699091	-0.262617	0.133614
Cu	-0.145390	-0.179197	0.022767
Ni	-0.487789	-0.173485	-0.074089
Pb	-0.052146	0.239911	-0.591296
V	0.032663	0.042960	-0.675672
Fe	-0.129074	-0.005403	-0.785736
Expl.Var	2.455680	2.211193	2.124129
Prp. Totl	0.188898	0.170092	0.163395

Tabla 6.9 Análisis de factores por componentes principales aplicando la Rotación Varimax, valores significativos $\geq \pm 0.700000$.

El análisis de Cluster es una técnica para clasificar subgrupos significativos mutuamente excluyentes basados en similitudes y disimilitudes



(Hair 2001), en la figura 6.4.1 se presentan los grupos asociados por casos, o sea las estaciones de muestreo durante las tres épocas, la métrica utilizada fue por distancias euclidianas y el tipo de amalgamación fue por vecinos lejanos. Se observan principalmente cuatro grupos, donde en el grupo 1 se asocian principalmente estaciones durante el mes de junio por presentar valores bajos de oxígeno disuelto así como los valores altos de carbono orgánico total (A20f, A15f, A10f, A21f, A16f, A17f, A14f, A11f, A17s, A19f, ABs, A18s y A13s) además se asocia también el transecto en la parte NE de la Isla Sacrificios donde su ubica el canal de navegación, durante el mes de octubre (BB1f, BB1s, BB3f, BB2f, BB2s), debido a que presentan concentraciones bajas de material suspendido.



Figura 6.4.1 Dendograma de árbol para casos (estaciones de muestreo) en las tres épocas. A B y C corresponde a los muestreos de junio, octubre y febrero respectivamente, métrica: distancias euclidianas, amalgamación: vecinos lejanos. s: superfície f: fondo

En el grupo 2 se asocian el mayor número de las estaciones muestreadas principalmente los meses de febrero y octubre debido a que presentan las menores variaciones; en el grupo 3 se asocian estaciones colectadas principalmente en el mes de junio (A19s, A15s, A16s, A7f, A3s) con valores bajos de temperatura y altos en salinidad; el grupo 4 presentó la mayor disimilitud a los otros 3 grupos donde se agrupan las estaciones (A3f, A1f, A2s, A2f y A1s), realizadas durante el mes de junio y la principal característica es que presentan bajas concentraciones de los metales Cu, Ni Pb y V.

Metales en coral

Se ha reportado (Urban F. E. *et al* 2000) que através de la concentración de metales en los corales se pueden conocer las características fisicoquímicas del medio en que se encuentraban los mismos a lo largo del tiempo. En el presente trabajo se utilizó la técnica de MEB en una muestra de coral (*Montastraea annularis*) con el fin de estabecer la técnica analítica ya que esta especie presenta bandas de crecimiento fácilmente observables cuando se le hacen incidir Rayos X, lo que permite evaluar la concentración de metales en las diferentes épocas figura 6.5.



Figura 6.5., Bandas y subbandas de crecimiento anular por la incidencia de Rayos-X en la especie *Montastraea annularis* del arrecife de Cayo Arcas, la muestra corresponde a los últimos seis años antes de la colecta, de 1994 al 2000.


Metales en coral del arrecife Cayo Arcas por MEB en la especie *Montastraea annularis*

Mapeo elemental

Este tipo de análisis fue cualitativo ya que nos dice que elementos están presentes en proporción relativa, la medición se hizo sobre una superficie de 1 mm² (figura 6.5.1); de los elementos que se analizaron (Al, Ca, Cu, Ni, Pb, V y Fe), como es de esperarse el Ca presentó mayor proporción y los que menos se encontró fueron Pb y V.

La imagen del lado izquierdo en la figuras 6.5.1 presenta la porción del área donde el análisis se realizó, en las imágenes del lado derecho se aprecia que proporción relativa hay de cada elemento, la escala proporciona los porcentajes en función de los colores, cabe señalar que si se encuentra poco del elemento, como fue el caso para Pb y V, no quiere decir que haya poco, sólo que el análisis se hizo en esa pequeña porción, si se realizan mediciones en puntos estratégicos y aplicando un análisis estadístico adecuado, podemos conocer como se presenta la distribución de ese elemento en toda la estructura coralina para esa muestra.

En el primer cuadro de la figura 6.5.1 del lado derecho, se presenta la imagen del área de la medición a 46 aumentos, el siguiente cuadro corresponde a la imagen de la concentración relativa de Ca, presentando una coloración verde, lo que indica que hay más cantidad de este elemento con respecto a los otros. Las siguientes imágenes corresponden a los elementos Al, V, Pb, Fe, Ni y Cu respectivamente.

Análisis semicualtitativo

Este análisis se realizó midiendo la energía de los átomos por Espectrometría de Energía Dispersiva de R-X (EDS) encontrando diferentes metales como Ca, Cl, Na, Pb, éstos en mayor proporción además de Sr, Pd, Mg, Fe, Al, V, Se y Mn, en menor proporción.

El primer punto se realizó en un cristal de NaCl como se puede apreciar en la imagen de la figura 6.5.2 A, (cristales cúbicos), los resultados para Na y Cl fueron 39.76 % y 54.93 % respectivamente figura 6.5.3, en este punto se obtuvo el mayor valor de Pb (2.306 %),



lo que nos indica que este metal también se deposita tanto en la red cristalina del NaCl como en la matriz carbonatada del coral. Los demás análisis se realizaron en diferentes puntos de la estructura, obteniendo valores mayoritarios para Ca (93-95 %) y valores menores para los demás elementos figuras 6.5.2 B y C, (tabla 6.11).



Figura 6.5.1 mapeo elemental de los elementos: Ca Al, V Pb, Fe, Ni y Cu en la muestra de coral *M. annularis*, el cuadro de la izquierda es la imagen de la superficie de la muestra donde se realizó el análisis, la escala de la imagen de la derecha nos proporciona la cantidad relativa del elemento.



Los metales que no se encontraron en la muestra y están reportados en la literatura fueron el B, Sb y Ba. Los puntos cuatro y cinco se encuentran muy cercanos (figura 6.23 C), sin embargo presentan porcentajes diferentes de V, 0.261 y 0.552 % respectivamente, así como 0.037 y 0.46 % para el Mn. Los más altos porcentajes para Se y Sr se obtuvieron en el punto cinco con 0.552 y 2.14 % respectivamente (figura 6.24).



Figura 6.5.2 Puntos donde se realizaron las mediciones en el análisis semicuantitativo. Las imágenes fueron tomadas a 46 aumentos.

Motal		Puntos en el coral									
Wietai	1	2	3	4	5						
В	0	0	0	0	0						
Na	39.76	0.254	0	1.914	0.114						
Mg	0	0.759	0.425	0.124	0.957						
AĨ	0.2	0	0	0.051	0.158						
Si	0.067	0	0.138	0	0.016						
Cl	54.93	0.05	0.601	0.285	0.414						
Ca	1.005	96.51	95.97	94.38	93.76						
V	0	0	0	0.261	0.54						
Mn	0.063	0	0	0.037	0.46						
Fe	0.151	0.332	0	0	0						
Cu	0.12	0	2.124	0.216	0						
Se	0	0	0	0.025	0.552						
Sr	0	1.439	0.011	2.023	2.14						
Pd	1.395	0.146	0.159	0	0						
Sb	0	0	0	0	0						
Ba	0	0	0	0	0						
Pb	2.306	0.507	0.567	0.677	0.889						

Tabla 6.11 Porcentaje de metales presentes en la muestra analizada. No se encontró B, Sb y Ba, a pesar de estar reportados en la literatura en otros arrecifes coralinos.



■ B ■ Na □ Mg □ Al ■ Si ■ Cl ■ Ca □ V ■ Mn ■ Fe □ Cu ■ Se ■ Sr ■ Pd ■ Sb ■ Ba ■ Pb

Figura 6.5.3, gráfico de barras en porcentaje de los metales presentes en mayor proporción (arriba). Ampliación de la escala para observar los metales que se encuentran en menor proporción (abajo).

Análisis cuantitativo

Para realizar este análisis, se utilizó la lámina perfectamente pulida de acuerdo a la metodología descrita en la página 25, midiendo la longitud de onda de los átomos por Espectrometría de Longitud de Onda Dispersiva de R-X (WDS). Se midió la concentración de metales en 30 puntos distribuídos estratégicamente en la muestra, en la tabla 6.12 se presentan los resultados de las mediciones.

Puntos		C 0 1	ncentr	ación	e n	%	
de medición	Al	Ca	Cu	Ni	Pb	V	Fe
1	0.004	55.015	0.003	0	0.034	0	0
2	0	56.895	0	0	0	0.02	0.065
3	0	58.709	0.107	0	0.017	0.014	0
4	0.088	57.409	0.044	0.02	0.028	0	0.001
5	0	59.891	0.039	0	0.092	0	0.002
6	0	56.584	0	0	0.012	0	0
7	0.185	56.61	1.03	0	0	0.619	0.053
8	0	55.82	0	0	0.076	0.024	0.045
9	0.03	58.918	0	0	0	0.023	0
10	0	58.388	0.012	0.019	0	0	0
11	0.024	53.819	0.005	0	0	0	0.024
12	0	53.77	0	0.072	0.008	0	0
13	0.097	59.421	0.018	0	0	0.01	0
14	0.003	60.595	0	0	0.034	0	0
15	0	59.291	0	0	0	0.009	0
16	0.009	51.61	0.018	0	0.017	0	0
17	0	54.776	0.018	0.024	0	0	0.031
18	0.003	54.791	0	0	0	0	0
19	0	57.382	0.141	0.005	0	0.001	0.001
20	0.018	53.925	0	0	0	0.038	0
21	0.011	52.897	0.017	0.026	0	0	0
22	0.022	52.594	0	0	0	0.005	0
23	0	59.671	0	0.009	0.008	0	0
24	0.024	55.231	0	0	1.135	0.021	0.021
25	0	57.121	0.02	0	0	0.007	0.019
26	0.006	51.497	0.073	0	0.638	0	0.026
27	0.015	55.017	0.006	0	0	0	0
28	0.002	53.965	0.061	0	0	0.022	0
29	0	53.711	0.022	0	0	0	0.004
30	0	54.643	0.014	0.027	0	0.01	0.02
Prom	0.0180	55.9989	0.0549	0.0067	0.0700	0.0274	0.0104
D st	0.0394	2.5734	0.1872	0.0152	0.2324	0.1122	0.0179
Máx	0 1850	60 5950	1 0300	0 0720	1 1350	0.6190	0.0650

Tabla 6.12 % en los diferentes puntos de medición de la especie de coral *Montastraea annularis* en el análisis cuantitativo por MEB para los elementos V, Fe, Pb, Cu, Al, Ni y Ca.

La especie como se mencionó fue Montastrea anularis y ésta sí presenta bandas de crecimiento al ser fotografiada en R-X, en la imagen se



observan tanto bandas como subbandas debido a las diferencias climatológicas por las distintas épocas anuales, la porción analizada de la muestra corresponde a los años de 1994 al 2000 (figura 6.5 pág 70).



Figura 6.5.4 Distribución en % de la especie de coral *Montastraea annularis* en el análisis cuantitativo por MEB para los elementos Al, Ca y Fe, así como los puntos donde las mediciones se realizaron.

En las figuras 6.5.4 y 6.5.5 se presentan los puntos donde se realizaron las mediciones, así como las diferentes distribuciones en porcentaje para Al, Ca, Fe y en ppm para Cu, Ni, Pb y V (figura 6.5.5), para cada punto. La cuantificación por la depositación de los diferentes elementos fue en los seis años anteriores al corte del coral.



Figura 6.5.5 Distribución en ppm de la especie de coral *Montastraea annularis* en el análisis cuantitativo por MEB para los elementos Cu, Ni, Pb y V.

Los transectos de las mediciones no son completamente perpendicuares al eje de crecimiento del coral ya que éste lo hace aparentemente en forma radial. Del punto 1 al 5 pertenecen a la última banda formada antes de la fecha de la colecta y corresponde al año 2000; así mismo, para los puntos 6-10, 11-15, 16-20 y 21-25 (figura 6.5.4), corresponden a las bandas de los años 1999, 1998, 1997 y 1996 respectivamente; para la banda que corresponde al año 1995 los valores posiblemente no sean representativos ya que sólo se midieron tres puntos, del 26-28; al igual que la banda del año 1994 con sólo dos puntos el 29 y 30.



Para cada elemento se promediaron los valores de cada banda y se graficaron para analizar en que año se depositó mayor cantidad de cada elemento.

El Al es el segundo metal más abundante de la corteza terrestre, pero su biodisponibilidad en suelos y su concentración en el agua han permanecido bajas, debido a su adsorción a las superficies minerales, a su asociación con la materia orgánica y la insolubilidad de los complejos hidróxidos formados cuando el pH es cercano a la neutralidad (Cervantes, Moreno 1999). Para este elemento se encontraron más altas concentraciones en la parte superior de la muestra y más bajas en la parte inferior (figura 6.5.4). La variación fue de 0.002 a 0.185 %, el año que se depositó mayor cantidad fue en 1999 (figura 6.5.6). El Al es importante ya que nos puede servir como indicador de: la cantidad de aportes terrígenos y através de su correlación con los metales traza estudiados, evaluar el posible origen de éstos por medio de una normalización; si la correlación se presenta por arriba de 0.5 sugiere que los metales están asociados al Al y que su origen es de aportes terrígenos y por lo tanto son de origen natural debido al transporte del continente y no de las actividades de las plataformas petroleras cercanas al arrecife.



Figura 6.5.6 Promedio de la concentración en % de Al por banda anular para los años de 1996 al 2000, en la especie de coral *M. annularis*.

El promedio de concentración de Ca varió ligeramente de un año a otro, lo que sugiere que la calcificación fue aumentando gradualmente alcanzando el máximo desde 1998 (figura 6.5.7), la concentración de

<u>~</u>74

este elemento en el coral fue del orden de 51.50-60.59 % y el promedio por banda presenta el menor coeficiente de variabilidad (3.37%).



Figura 6.5.7 Promedio de la calcificación en % por banda anular para los años de 1996 al 2000, en la especie de coral *M. annularis*.

El Fe se utiliza en aleaciones con otos metales para la producción de acero; algunos isótopos radiactivos se usan en estudios biológicos, este metal fue depositándose en menor cantidad en los años 1994-1996 y en mayor proporción en años cercanos a la colecta (figura 6.5.4 pág. 76), la variación fue de 0.001-0.065 %, encontrándose la mayor depositación en el año 1999 (figura 6.5.8).



Figura 6.5.8 Promedio de la concentración en % de Fe por banda anular para los años de 1996 al 2000, en la especie de coral *M. annularis*.

El Cu es un micronutriente esencial, ya que es constituyenete de muchas metaloenzimas y de otras proteínas implicadas en los procesos de transporte de electrones y en algunas reacciones de óxido-reducción (Cervantes, Moreno *op. cit*). Su toxicidad es atribuida principalmente a ion Cu²⁺ y es adsorbido con cierta facilidad por el material suspendido, minerales arcillosos, materia orgánica entre otros (Páez *op. cit*.). Este metal no se depositó en la parte central de la estructura, sólo en un extremo en los últimos tres años anteriores a la fecha de la colecta (figura 6.5.5 pág 77), la variación que presentó este metal en el coral fue de 30-10,300 ppm, encontrándose que la mayor depositación al igual que el Al y Fe fue en el año 1999 (figura 6.5.9).



Figura 6.5.9 Promedio de la concentración en ppm de Cu por banda anular para los años de 1996 al 2000, en la especie de coral *M. annularis*.

Con respecto al Ni, éste se utiliza en trabajos de niquelado, en diversas aleaciones para monedas, electrolitos, baterías eléctricas, magnetos lámparas, electrodos, bujías, partes de maquinaria, catalizadores en la producción de aceites y otras sustancias orgánicas, así como en la producción de acero inoxidable. La distribución que este metal presentó fue similar al Al, Fe y Cu con valores distribuidos hacia la parte superior izquierda de la muestra en los años de 1998, 1999 y 2000 (figura 6.5.5 pág 77); además fue el metal que en menos puntos de medición se encontró (tabla 6.12, pág. 70). La variación del Ni fue uniforme en los años 1996 y 1997, así como en 1999 y 2000 desde 50 hasta 720 ppm, presentándose la mayor depositación en el año de 1998 (figura 6.5.10).





Figura 6.5.10 Promedio de la concentración en ppm de Ni por banda anular para los años de 1996 al 2000, en la especie de coral *M. annularis*.

Para el Pb la distribución que presentó este metal fue diferente a los demás metales, encontrando que la depositación fue en años anteriores a 1996 hasta 1998 (figura 6.5.5 pág. 77), la variación fue desde 80 hasta 11350 ppm y la mayor cantidad de Pb depositado en el coral fue en el año 1996, posiblemente hubo mucho derrame de gasolina de los buques que cargan este combustible cerca del arrecife. En años posteriores, la depositación fue en aumento cada año con promedios desde 34 ppm para 1997, hasta 342 ppm para el año 2000 (figura 6.5.11).

El Pb es un metal no esencial y uno de los más movilizados por el hombre. La mayoría de sus sales son muy poco solubles, de ahí que la toxicidad aguda sea imposible de observar bajo condiciones naturales, al igual que otros metales su toxicidad está influenciada por la dureza de las aguas, pH y la presencia de materiales orgánicos entre otros; se utiliza como antidetonante en gasolinas, baterías, productos metálicos diversos, soldadura así como pigmentos (Páez *op. cit.*).

El que este metal presente una distribución diferente respecto a los otros elementos, sugiere un mecanismo de depositación diferente por ejemplo la vía atmosférica.





Figura 6.5.11 Promedio de la concentración en ppm de Pb por banda anular para los años de 1996 al 2000, en la especie de coral *M. annularis*.

El V se asocia a las actividades petroleras ya que se encuentra en el petróleo crudo, carbón, minerales metálicos y se libera a la atmósfera a partir de la combustión de gasolinas y aceite combustible; es un potente inhibidor de diversas enzimas incluyendo algunas ATPasas, fosfatasas y cinasas (Cervantes *op. cit.*), la depositación de este metal fue uniforme en los años de 1996-2000 (figura 6.5.5 pág 77), presentando una variación de 10-6190 ppm, a excepción de 1999 donde se presentó la mayor depositación de 1332 ppm (figura 6.5.12).



Figura 6.5.12 Promedio de la concentración en ppm de V por banda anular para los años de 1996 al 2000, en la especie de coral *M. annularis*.



De manera general la depositación mayor de los diferentes elementos se presentó en el año 1999 a excepción del Ni y Pb, posibemente hubo algunos eventos naturales o antrópicos que aportaron mayor cantidad de metales a la zona por ejemplo las actividades de las pataformas de PEMEX ya que se encuentran muy cercanas al área donde se colectó la muestra (figura 4.3 pág 18).

Así mismo en la parte superior derecha de la muestra, los elementos Fe, Cu, Pb y V no presentaron depositación en esta área y posiblemente se deba a la posición del coral con respecto a la cantidad de radiación solar que recibe, así como a la red cristalina de la estructura que presenta la aragonita. Haciendo un análisis de la tabla 6.12 pág. 75, donde se reportan los valores de concentración de los metales, en ningún punto de medición se presentaron todos los elementos, en el que más se obtuvo fue en el punto cuatro donde sólo no se encontró V de los seis elementos medidos, así mismo, el punto 7 presentó las concentraciones más altas de Al, Cu, V y el 2° valor más alto de Fe. De este análisis también podemos afirmar que la concentración de los elementos ya que como se pudo apreciar en las figuras 6.5.4 y 6.5.5 la concentración de los elementos varía a lo largo del eje de crecimiento.

Normalización de las concentraciones de Cu y V con el Al

Con el objeto de analizar el origen de los metales presentes en la muestra de coral del arrecife de Cayo Arcas, se hizo un análisis de correlación (tabla 6.13). De acuerdo a ésta se observa una correlación estadísticamente significativa del Al con Cu (0.836) y con V (0.869) que sugiere que estos metales se introdujeron simultáneamente al coral y dado el origen del Al generalmente asociado a descargas terrígenas, se infiere que estos metales son de origen terrígeno.

Con respecto al Ni y Pb, no presentaron una asociación positiva ni significativa con el Al, además la mayor cantidad de estos elementos fue depositada en años diferentes a la del Al (figuras 6.5.10 y 6.5.11), por lo que el origen de estos elementos no es terrígeno sino antrópico. Así mismo, el Fe presentó una asociación positiva con el Al pero no



significativa (0.325), aunque el origen del Fe no es terrígeno, no podemos asegurar que sea por las actividades petroleras ya que no se asocia a estas actividades.

	Ca	Al	Fe	Cu	Ni	Pb	V
Ca	1.000	0.090	- 0.109	0.052	-0.171	-0.187	0.031
Al		1.000	0.325	0.836	-0.162	-0.002	0.869
Fe			1.000	0.422	-0.101	0.185	0.479
Cu				1.000	-0.095	-0.047	0.978
Ni					1.000	-0.126	-0.112
Pb						1.000	-0.020
V							1.000

Tabla 6.13 coeficiente de correlación para metales por MEB en la muestra de coral *Montastraea annularis* del arrecife de Cayo arcas N = 30, 95 % > 0.355, 99 % > 0.456

Metales en corales del arrecife Sacrificios por MEB en las especies *Diploria strigosa* y *Colpophylia natans*

Los metales que se midieron en la columna de agua también se determinaron en las especies de coral *Diploria strigosa* y *Colpophylia natans*, colectadas en el extremo norte del arrecife Sacrificios, los corales pueden depositar la mayoría de los elementos que se encuentren disueltos o particulado en la columna de agua por sustitución del ion carbonato o calcio en la red cristalina de la aragonita, facilitando los que tengan carga ± 2 y tamaño cercano a 0.99 Å (Howard-Brown *op. cit.*), así mismo, los metales pueden estar presentes en las partículas de sedimentos y éstos quedan incorporados en la estructura del coral durante el crecimiento.

Los puntos de medición se presentan en la figura 6.6.1 (tabla 6.14 pág 91). Se midieron 37 puntos distribuidos en toda la muestra; debido a que esta especie no presenta bandas de crecimiento al ser fotografiada por R-X, no podemos conocer en qué año los metales fueron incorporados a la estructura del coral como en la muestra de Cayo Arcas, sin embargo, como referencia los puntos 1-15 corresponden a la parte superior o sea lo más reciente, la parte media del punto 16 al 29 excluyendo los puntos 25 y 26 y de éstos al punto 37 corresponde a la parte inferior del coral y corresponde a lo más viejo del mismo, el eje de crecimiento se presenta en esta dirección para ambas especies, (con lo más reciente hacia arriba y lo más viejo hacia abajo.)

El Al presentó una distribución homogénea en las tres secciones de la muestra, las concentraciones variaron de 0.001 a 0.007 % figura 6.6.1, con los valores más altos distribuidos hacia la parte baja del coral, posteriormente hay una disminución en la parte media continuando hasta la parte alta (0.001 %, figura 6.6.2) lo que sugiere que en años recientes no hubo gran aporte de Al a las aguas ya que se incorporó menor cantidad que cuando el coral comenzó a formarse y crecer.





Figura 6.6.1 Distribución de metales en % de la especie de coral *Diploria strigosa* en el análisis cuantitativo por MEB para los elementos Al y Fe, así como los puntos donde las mediciones se realizaron.



Figura 6.6.2 Promedio de la concentración en % de Al por secciones, en la especie de coral *D. strigosa*.

El Fe presentó menor depositación en la muestra con respecto al Al en la parte inferior del coral, variando la concentración en esta sección de 0.002-0.006 % (figura 6.6.1), en la parte media se observa una disminución hasta 0.0019 % (figura 6.6.3) aumentando nuevamente hacia la parte superior con promedio de 0.0045 %, en esta sección se observa una mayor concentración hacia la parte superior izquierda y posiblemente se deba a las condiciones de temperatura e irradación solar recibida en esta sección del coral.



Figura 6.6.3 Promedio de la concentración en % de Fe por secciones, en la especie de coral *D. strigosa*.

El Cu presentó una variación de 10-70 ppm en la parte baja en el extremo izquierdo de la estructura, en la parte media presenta un aumento en la parte central de la muestra y de 10-20 ppm hacia el costado derecho, como se puede observar la concentración no es homogénea para este elemento en esa sección; en la parte alta hay una mayor cantidad depositada orientada hacia el lado izquierdo como se presentó en el Fe, lo que sugiere que en el otro extremo deben intervenir otros factores para que la depositación de Cu no se presente en este lado de la muestra (figura 6.6.4). Los concentración por secciones fueron iguales en la parte inferior y media, aumentando en la parte superior con promedio de 34.54 ppm figura 6.6.5.



Figura 6.6.4 Distribución de metales en ppm de la especie de coral *Diploria strigosa* en el análisis cuantitativo por MEB para los elementos Cu, Ni, Pb y V.



Figura 6.6.5 Promedio de la concentración en ppm de Cu por secciones, en la especie de coral *D. strigosa*.

Con respecto al Pb éste presentó una distribución homogénea desde la parte media y superficie de 20 hasta 540 ppm, aumentando de abajo hacia arriba sobre toda la estructura (figura 6.6.4), la parte inferior presentó variaciones de 20 a 160 ppm con promedio de 51.53 ppm, lo que sugiere que cuando el coral comenzó a crecer la concentración de Pb en el agua fue menor que en años recientes. En las secciones media y superior los promedios fueron muy similares figura 6.6.6.



Figura 6.6.6 Promedio de la concentración en ppm de Pb por secciones, en la especie de coral *D. strigosa*.

En el Ni, la cantidad que se depositó de este metal en la parte inferior del coral fue de 20-60 ppm, en la parte media sólo presenta una isolínea de 20 ppm y la mayor concentración se observa en la parte alta desde 40 hasta 400 ppm, orientada hacia la parte superior derecha (figura 6.6.4), los promedios de las secciones media e inferior fueron muy similares con 29.23 % y 27.69 % respectivamente, aumentando hacia la parte superior con 86.36 % figura 6.6.7.

El V presentó un aumento desde la parte inferior depositándose relativamente poco en la parte inferior y media, aumentando considerablemente en la parte superior para años recientes. La variación que presentó este metal de manera general fue de 40-430 ppm figura 6.6.4, presentando un comportamiento inverso al Al ya que la concentración de V fue aumentando conforme el coral iba creciendo, los promedios en la sección inferior, media y superior fueron de 20.76, 67.69 y 84.54 ppm respectivamente figura 6.6.8. En el punto 7 fue el único lugar en la muestra, donde se encontró la mayor cantidad de V y Pb además de todos los elementos medidos (tabla 6.14 pág 91).





Figura 6.6.7 Promedio de la concentración en ppm de Ni por secciones, en la especie de coral *D. strigosa*.



Figura 6.6.8 Promedio de la concentración en ppm de V por secciones, en la especie de coral *D. strigosa*.

Para los metales Fe, Cu, Pb, Ni y V el promedio más alto por sección lo presentaron en la parte superior del coral lo que no ocurrió con el Al ya que este metal la mayor depositación se presentó en la parte inferior del coral, así mismo, el Al, Fe, Cu, Pb y V presentaron un patrón de distribución orientado hacia la parte superior izquierda, lo que no ocurrió con el Ni ya que este metal la mayor depositación fue por el lado superior derecho figuras 6.6.1 y 6.6.4 págs 86 y 88 repectivamente.



		М	a t a	1 0	G	
Puntos de		IVI O			5	
medición	Al %	Cu	1N1	PD	V	Fe %
		ppm	ppm	pmm	ppm	/ -
1	0	0	160	0	140	0
2	0	0	0	280	0	0.004
3	0	0	20	0	230	0
4	0.005	0	0	130	0	0
5	0	60	0	0	0	0
6	0	200	150	0	0	0.001
7	0.003	100	60	540	430	0.014
8	0	0	100	320	130	0
9	0.002	0	400	90	0	0
10	0.001	20	60	0	0	0
11	0	0	0	130	0	0.031
12	0.007	20	40	150	0	0
13	0.005	0	20	410	180	0.004
14	0	0	0	190	70	0.009
15	0	30	0	0	150	0
16	0	20	80	0	0	0
17	0.003	0	10	0	30	0.006
18	0	110	0	130	0	0
19	0.002	0	80	80	0	0
20	0.004	0	130	330	0	0.003
21	0	0	0	160	90	0
22	0.002	0	0	0	80	0.001
23	0	0	10	270	180	0.002
24	0	40	10	0	100	0
25	0.002	0	60	100	0	0
26	0.003	10	0	0	10	0
27	0	0	0	0	30	0
28	0.003	0	10	0	0	0
29	0	0	0	0	10	0.008
30	0.006	0	0	80	120	0.007
31	0.004	80	30	170	0	0.004
32	0.006	0	40	0	0	0.008
33	0.003	40	60	0	0	0.008
34	0.002	30	0	0	0	0.003
35	0.005	0	80	190	30	0.007
36	0	0	80	130	70	0.005
37	0.003	60	0	0	0	0.002
Prom	0.0019	22.162	45.675	104.86	56.216	0.0034
Des stn	0.0021	42.106	75.112	135.72	90.717	0.0058
Mín	0.001	10	10	80	10	0.001
Máx	0.007	200	400	540	430	0.031

Tabla 6.14, % en los diferentes puntos de medición de la especie de coral *Diploria strigosa* en el análisis cuantitativo por MEB para Al y Fe; para Cu, Ni, Pb y V las concentraciones están en ppm.

Colpophylia natans

En esta especie se midieron 30 puntos en la muestra de 6 X 6 cm, distribuidos homogéneamente (figura 6.7.1), en dicha especie no se observan bandas de crecimiento al ser fotografiada por R-X, como referencia los puntos 1-10 corresponden a la parte superior (lo más reciente), del 11-21 a la parte media y del punto 22-30 a la parte inferior correspondiendo a lo más viejo del coral. En la tabla 6.15 pág. 98, se presentan los valores de las mediciones para esta especie.



Figura 6.7.1 Distribución de metales en % de la especie de coral *Colpophylia natans* en el análisis cuantitativo por MEB para los elementos Al y Fe, así como los puntos de medición.





Figura 6.7.2 Distribución de metales en ppm de la especie de coral *Colpophylia natans* en el análisis cuantitativo por MEB para los elementos Cu, Ni, Pb y V.

El Al sólo se distribuyó en la parte media y superior, en la parte inferior no hubo depositación, la variación que presentó este metal para esta especie fue de 0.001-0.022 %, esto nos da una idea que, a pesar de que las muestras de coral de estas especies estaban muy cercanas entre sí, la distribución que presentan no es similar, el aumento se presentó en la parte media disminuyendo hacia la parte superior (figura 6.7.1), sin embargo los promedios por sección en la parte media y superior fueron similares con 0.0044 y 0.0043 % respectivamente figura 6.7.3.



Figura 6.7.3 Promedio de la concentración en % de Al por secciones, en la especie de coral *C. natans*.

El Fe presentó una distribución homogénea a lo largo y ancho de toda la estructura, la variación fue de 0.002 a 0.025 %, según se observa en la distribución, la mayor concentración se presenta hacia la parte central (figura 6.7.1), sin embargo, en el promedio por sección la parte media tiene la menor depositación de Fe con 0.0054 %, la parte superior obtuvo 0.0079 % y en la parte inferior se presentó la mayor concentración con 0.0108 % (figura 6.7.4). Para esta especie el Fe presentó mayor depositación en comparación con la distribución de la especie *Diploria strigosa* con variaciones de 0.001-0.035 % (figura 6.6.1 pág. 86)



Figura 6.7.4 Promedio de la concentración en % de Fe por secciones, en la especie de coral *C. natans*.

El Cu presentó una distribución homogénea en la parte superior en ambos extremos de la muestra con variaciones desde 60 a 400 ppm, en la parte media la variación que presentó fue de 80-340 ppm y en la parte inferior la variación fue menor, desde 0 hasta 100 ppm (figura 6.7.2), la parte media presentó el mayor promedio por sección con 110 ppm y la parte inferior la menor concentración con 45 ppm figura 6.7.5.



Figura 6.7.5 Promedio de la concentración en ppm de Cu por secciones, en la especie de coral *C. natans*.

El Ni presentó un patrón de distribución diferente con respecto a los otros elementos medidos en esta especie, este metal se depositó en la parte inferior con las mayores concentraciones orientadas hacia el lado derecho con variaciones de 10-330 ppm, en la parte media la concentración disminuyó y en la parte alta sólo se observan isolíneas con concentración de 20 ppm (figura 6.7.2), este mismo patrón se observa en la figura 6.7.6 donde se presentan los promedios por sección con la mayor depositación en la parte inferior (64 ppm), conforme el coral iba creciendo disminuyó la concentración de Ni en esta especie de coral con 30 ppm para la parte media y 14 ppm para la parte superior, lo que nos indica que en años recientes a la colecta no se depositó mucho de este elemento.





Figura 6.7.6 Promedio de la concentración en ppm de Ni por secciones, en la especie de coral *C. natans*.

Con respecto al Pb se depositó en la parte inferior hacia el centro de la mustra con variaciones de 100 a 450 ppm, la parte media también presentó esta variación de depositación, sin embargo se observa un aumento por el lado derecho hasta la parte superior presentando variaciones de 50 hasta 450 ppm. Por la parte superior del lado derecho la variación que presentó fue de 50 hasta 250 ppm aumentando en esa dirección (figura 6.7.2), los promedios por sección son similares con concentraciones de 121, 96.36 y 115 ppp para las secciones inferior, media y superior respectivamente figura 6.7.7.



Figura 6.7.7 Promedio de la concentración en ppm de Pb por secciones, en la especie de coral *C. natans*.



El V presentó un patrón de distribución en la parte inferior con variaciones de 20 hasta 180 ppm, después se observa una disminución en la parte media para luego volver a presentar un aumento en la concentración con variaciones de 20-300 ppm, hasta la parte alta (figura 6.7.2), este comportamiento también se observa en la figura 6.7.8 con promedios de 111, 60 y 138 ppm para las secciones inferior, media y superior respectivamente.



Figura 6.7.8 Promedio de la concentración en ppm de V por secciones, en la especie de coral *C. natans*.

Para esta especie en el punto 10 sólo se encontró Pb, al igual que los puntos 18 y 22 con Al y V respectivamente, el punto 4 presentó los mayores valores de Cu y Fe tabla 6.15. La forma en que se presentaron la distribuciones de ambas especies confirman los resultados encontrados en la muestra de Cayo Arcas, la concentración para cada elemento no es la misma en toda una sección transversal al eje de crecimiento y puede estar orientada a sólo un extremo de la estructura por la posición que presenta el coral con respecto a la radiación recibida.

Comparando las concentraciones de los elementos por MEB en las tres especies de coral, observamos en la figura 6.7.9 tabla 6.16 que los valores para *Colpophylia natans* son mayores que para *Diploria strigosa*, estos corales se encontraban muy cercanos entre sí y a la estación 12 (figura 5.2 pág. 20), a pesar de que las condiciones climatológicas y antropogénicas, así como los parámetros fisicoquímicos fueron los mismos, estas especies presentan gran diferencia en la distribución de



concentración de metales, en la tabla 6.17 se resumen los parámetros fisicoquímicos medidos en la estación 12; con respecto a la muestra de coral *Montastraea annularis* del arrecife de Cayo Arcas frente a las costas de Campeche, presentó los valores más altos para todos los metales en comparación con las especies del arrecife Sacrificios, lo que nos sugie-re que por estar ubicados más cerca de las plataformas petroleras así como a las estaciones de llenado de combustibe para los barcos, el impacto es mayor en esta área, a pesar de las actividades industriales y portuarias de Veracruz.

D (1		М	e t	a l e	S	
Puntos de -	A10/	Cu	Ni	Pb	V	Π. 0/
medicion	AI %0	ppm	ppm	pmm	ppm	Fe %
1	0	0	0	0	170	0.021
2	0.009	0	50	0	170	0
3	0.012	0	0	0	290	0.007
4	0.006	400	10	200	160	0.025
5	0	0	0	290	0	0.009
6	0.002	0	0	0	0	0.002
7	0.005	210	0	470	210	0.012
8	0.009	330	40	70	270	0
9	0	0	40	0	110	0.003
10	0	0	0	120	0	0
11	0.007	0	0	0	110	0
12	0.003	100	40	570	110	0
13	0.022	220	0	0	0	0.022
14	0.001	0	0	0	0	0.003
15	0	130	0	0	170	0.013
16	0.006	210	210	0	0	0.002
17	0	0	0	0	0	0.01
18	0.006	0	0	0	0	0
19	0.004	100	0	470	0	0
20	0	370	80	20	80	0
21	0	80	0	0	190	0.01
22	0	0	0	0	30	0
23	0	0	90	0	170	0
24	0	110	0	460	190	0.015
25	0	0	330	550	0	0.021
26	0	0	150	0	0	0.025
27	0	200	0	200	0	0.002
28	0	0	0	0	260	0.002
29	0	0	70	0	80	0.013
30	0	60	0	0	190	0.02
Prom	0.0030	84	37	114	98.667	0.0079
Des stn	0.0049	121.724	74.563	192.507	97.582	0.0087
Mín	0.001	60	10	20	30	0.002
Máx	0.022	400	330	570	290	0.025

Tabla 6.15 % en los diferentes puntos de medición de la especie de coral *Colpophylia natans* en el análisis cuantitativo por microsonda para Al y Fe; para Cu, Ni, Pb y V las concentraciones están en ppm.





Figura 6.7.9, promedios de las variaciones de los elementos medidos por MEB en las tres especies de corales.

		Еsр	e c i e	de cora	. 1			
	Montastraea	annularis	Diplo	oria strigosa	Colpopt	Colpophylia natans		
	Cayo A	Arcas	A r r	ecife S	a c r i f	icios		
Metal	Variación	Media	Variación	Media	Variación	Media		
Metal	ppm	Wiedia	ppm	Media	ppm	wiedła		
Al*	0.002-0.185	0.018 ± 0.039	0.001-0.007	0.0019 ± 0.0021	0.001-0.022	0.0030 ± 0.005		
Cu	30-10300	549.33 ± 1872	10-200	22.162 ± 42.106	60-400	84 ± 121.728		
Ni	50-720	67.33 ± 151.67	10-400	45.67 ± 75.112	10-330	37 ± 74.563		
Pb	80-11350	699.66 ± 2324	80-540	104.86 ± 135.72	20-570	114 ± 192.507		
V	10-6190	274.33 ± 1121	10-430	56.216 ± 90.717	30-290	98 ± 97.582		
Fe*	0.001-0.064	0.0104 ± 0.017	0.001-0.0310	0.0034 ± 0.0058	0.002-0.0250	0.0079 ± 0.0087		

Tabla 6.16 Comparación de las concentraciones que presentaron los diferentes metales en las tres especies decoral donde se realizó la medición por Microscopía electrónica de barrido.*Las concentraciones de Al y Feestán en %, para los demás metales están en ppm.



Metales en corales por EAAHG

Los metales medidos por MEB para las muestras de coral de Sacrificios se midieron también por EAAHG y flama, presentándose los resultados en la tabla 6.18 reportandose la concentración en ppb. Cada laja de coral de ambas especies fue dividida y cortada en tres secciones transversales al eje de crecimiento. En la laja de la especie *Diploria strigosa* de 10 X 7 cm, se cortó a 2.5 cm correspondiente a la parte inferior, 2.5 cm para la parte media y 2 cm para la parte superior del coral. Cada sección de la laja de la especie *Colpophylia natans* fue cortada a 2 cm.

Además de estas especies, también se midieron metales en una muestra de pedacería de coral, la cual presentaba una forma irregular de aproximadamente 25 X 8 cm y de altura 5 cm. Las lajas de dicha pedacería se cortaron a lo ancho de la pieza con aprox. 5 mm de espesor, posteriormente se cortaron a la mitad quedando de 2.5 cm cada una, correspondiente a la parte inferior y superior. Esta muestra se colectó muy cerca de la estación B4 en la época de lluvias al norte del arrecife Sacrificios y a 3 metros de profundidad (figura 5.1 pág.20), en la tabla 6.17 se resumen los parámetros fisicoquímicos medidos.

Estaciones		S	лH	Т	O_2	MS	Cu	Ni	Pb	V	Fe
3t	aciones	UPS	pm	°C	mL/l	mg/l	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb
12	Superficie	31.6	8.10	29.63	3.98	1.6	3.32	1.86	1.30	1.75	24.65
12	Fondo	31.9	8.07	28.91	3.64	6.15	0.46	1.98	1.38	1.57	N/D
$\mathbf{D}1$	Superficie	31.3	8.02	29.07	4.01	0.13	0.03	0.36	1.2	1.06	N/D
В4	Fondo	31.3	8.04	29.03	4.03	1.0	N/D	0.5	0.78	0.54	11.14

Tabla 6.17 Parámetros fisicoquímicos medidos en las estaciones 12 y B4 al norte del arrecife Sacrificios, no se cuenta con dichos parámetros para la muestra de Cayo Arcas. N/D = no detectado.

Como se puede observar los valores son menores por esta técnica que por MEB, esto se debe a que el valor para EAA corresponde a la muestra completa donde el $CaCO_3$ actúa como diluyente y por MEB el análisis es puntual.



Para Fe la especie *Colpophylia natans* presentó los valores más altos que la especie *Diploria strigosa* y en la pedacería de coral se encontraron los de más altos de Al y Fe. El Cu, Ni y V sólo en la especie *C. natans,* presentaron un aumento con respecto al eje de crecimiento (tabla 6.18), los valores más altos se encontraron en la parte inferior, o sea lo más viejo, disminuyendo conforme el coral iba creciendo; el mismo comportamiento se presentó en la especie *D. strigosa* sólo en el Cu y Ni. El Pb no fue detectado por esta técnica.

	E s	p e c	i e	d e	c o	r a l		
Diple	oria str	igosa	Colpophylia		natans	Pedacería de		
_		-	_			coral		
Superior	Medio	Inferior	Superior	Medio	Inferior	Superior	Inferior	
15	355	75	15	75	40	370	430	
3.20	10.84	11.15	1.89	3.26	5.91	2.35	5.60	
0.76	1.12	1.48	0.86	2.04	2.10	2.54	0.65	
2.19	n/d	2.10	1.94	2.03	2.26	2.65	2.86	
183.99	36.48	215.91	214.81	354.16	23.71	67.26	474.61	
	Diplo Superior 15 3.20 0.76 2.19 183.99	E s Diploria str Superior Medio 15 355 3.20 10.84 0.76 1.12 2.19 n/d 183.99 36.48	E s p e c Diploria strissa Superior Medio Inferior 15 355 75 3.20 10.84 11.15 0.766 1.12 1.48 2.19 n/d 2.10 183.99 36.48 215.91	E s p e i e Diploria strigosa Colpo Superior Medio Inferior Superior 15 355 75 15 3.20 10.84 11.15 1.89 0.76 1.12 1.48 0.86 2.19 n/d 2.10 1.94 183.99 36.48 215.91 214.81	E s p e i e d e Diploria strigosa Colpophylia Superior Medio Inferior Superior Medio 15 355 75 15 75 3.20 10.84 11.15 1.89 3.26 0.76 1.12 1.48 0.86 2.04 2.19 n/d 2.10 1.94 2.03 183.99 36.48 215.91 214.81 354.16	E s p e i e d e c o Diploria strigosa Colportylia natans natans natans natans Superior Medio Inferior Superior Medio Inferior Superior Medio Inferior 15 355 75 15 75 40 3.20 10.84 11.15 1.89 3.26 5.91 0.76 1.12 1.48 0.86 2.04 2.10 2.19 n/d 2.10 1.94 2.03 2.26 183.99 36.48 215.91 214.81 354.16 23.71	E s p e i e d e c o r a l Diploria strigosa E Superior Medio Inferior Superior Medio Superior Medio Superior Superior Superior Medio Superior Superior<	

Tabla 6.18Concentración de metales en ppb en dos especies diferentes de coral
analizadas por EAAHG.L. D Al = 0.26

A pesar de que los arrecifes del SAV están influenciados por las actividades del puerto por la cercanía que presentan, no están tan impartados pues los valores que se encontraron tanto en los corales como en la columna de agua, fueron menores comparándolos con la muestra de la especie *Montastraea annularis*, además no exceden los límites máximos permisibles establecidos en las Normas Oficiales Mexicanas para aguas residuales.

CONCLUSIONES

- Las características dinámicas del área de estuduio en las inmediaciones a la isla Sacrificios son diferentes en las tres épocas estudiadas. En junio (secas) se observa una fuerte estratificación de la columna de agua. La capa superficial con mayor influencia de agua dulce es de alrededor de cinco metros de espesor, en el fondo se alcanzan salinidades de 34 ⁰/₀₀. En octubre (lluvias) la capa superior, con menor salini-dad es muy pequeña. Ésta a lo largo de la columna es más homogénea y del orden de 32 ⁰/₀₀. En febrero (nortes) se pre-senta una inversión térmica, existe una disminución gradual de salinidad a lo largo de la columna.
- Las características químicas de la columna de agua en el mes de junio, presentaron los valores más bajos de oxígeno, llegando a presentar en algunos puntos hipoxia (concentración de oxígeno menor a 2 mg/l), así como los valores más altos de COT y material suspendido.
- La concentración de metales disueltos en el área es considerablemente más alta a las reportadas para otras áreas costeras. Los valores más altos se presentaron en la temporada de lluvias (octubre).
- En la temporada de secas (junio) se presentaron las mayores concentraciones de Cu y V en el río Jamapa, lo que sugiere éste es fuente de aporte de estos metales a la zona costera en esta época, derivado de las diferentes industrias que vierten sus descargas de agua al río, así como del uso de fertilizantes.



- La muestra de la especie de coral *Montastraea annularis* colectada en Cayo Arcas en la cercanía de las plataformas petroleras de Campeche se encontró por MEB Al, Fe, Ni Pb y V. En el año de 1999 se presentó la mayor depositación de Al, Fe, Cu y V y en 1998 y 1996 la mayor cantidad de Ni y Pb respectivamente.
- Las muestras de las especies *Diploria strigosa* y *Colpophylia natans* así como de pedacería de coral colectadas en las inmediaciones de la Isla Sacrificos en el SAV mostraron concentraciones de Al, Fe, Ni Pb y V, los valores más altos se presentaron en la muestra de pedacería de coral.
- La especie *Colpophylia natans* presentó las concentraciones de metales más alta a excepción del Ni con respecto a la especie *Diploria strigosa*.
- No se evaluó una posible correlación entre las concentraciones de metales en los corales con los del agua de mar circundante debido a que la dinámica del área es alta, ya que en cada época los máximos y mínimos se presentan en diferentes puntos.
- Las especies de coral *Diploria strigosa* y *Colpophylia natans*, a pesar de estar bajo las mismas condiciones ambientales presentan distribuciones de metales distintas, en la especie *Montastraea annularis* se encontraron las mayores concentraciones de metales, por lo que a pesar de las actividades industriales, descargas urbanas y municipales, constantes dragados en el canal de navegación y la cercanía al puerto, los arrecifes de coral del área de Veracruz están menos impactados que los de Cayo Arcas ya que en los primeros así como en la columna de agua, los metales no exceden los límites máximos permisibles de las Normas Oficiales Mexicanas de descarga de aguas residuales y cuerpos de agua considerados como contaminados.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Acosta, G. G. 2002. Metales pesados en un sistema bentónico de dos arrecifes de coral de Veracruz Ver. Tesis de licenciatura en Biología. ENEP-Iztacala. UNAM. 96 p.

Allison N. 1996. Comparative determinations of trace and minor elements in coral aragonite by ion microprobe análisis, with preliminaty results from Phuket, southern Thailand. *Geochim. Cosmochim. Acta* **60** (18) 3457-3470.

Amiel A. J., Friedman G. M., and Miller D. S. 1973. Distribution and nature of incorporation of trace elements in modern aragonitic corals. *Sedimentology* **20**, 47-64.

Baker, A. P., Weber N. J. 1975. Coral growth rate: variation with depth. *Earth and Planet. Sci. Letter.* 27 57-61.

Batterham G. J., David L. Parry (1996). Improved dithiocarbamate/oxine solvent extraction method for the preconcentration of trace metals from seawater using metal exchange back-extraction. *Marine Chemistry* **55**, 381-388.

Bernal, R. G. Carriquiry D. J. 2001. El registro isotópico paleoambiental de un coral de Cabo Pulmo, boca del Golfo de California México. *Ciencias Marinas* **27** (2) 155-174.

Birkeland F. W., Charles J. Life and Death of Coral Reefs. Chapman & Hall, Nueva York 1997. 535 p.

<u></u>100

B I B L I O G R A F Í A

Carricart-Gaanivet, J. P., G. Horta-Puga, M. A. Ruiz-Zárate y E. Ruiz-Zárate. 1994. Tasas retrospectivas de crecimiento del coral hermatípico *Montastrea annularis* (Scleractinia: Faviidae) en arrecifes al sur del Golfo de México. *Rev. Biol. Trop.* **42** (3): 515-521.

Carricart J. P. 1998. Corales escleractinios, "Piedra mucar" y San Juan de Ulúa, Veracruz. *Ciencia y Desarrollo* 141: 70-73.

Carricart J. P. 2000a. Análisis retrospectivo del crecimiento del coral hermatípico *Montastraea annularis* (Ellis y Solander, 1786) en arrecifes del Atlántico Mexicano. Tesis Doctoral, Facultad de Ciencias, UNAM, 110 p.

Carricart-Gaanivet, J. P., A. U. Beltrán Torres, M. Merino y M. A. Ruiz-Zárate. 2000b. Skeletal extensión, density and calcification rate of the ref. building coral *Montastraea annularis* (Ellis y Solander) in the Mexican Caribbean. *Bull. Mar. Sci.* 66 (1): 215-224.

Carriquiry, J. D., Risk, M. J. and Schwarwz, H. P. 1994. Stable isotope geochemistry of corals from Costa Rica as proxy indicator of the El Niño/Southern Oscillation (ENSO). *Geochim. Cosmochim. Acta* **58** 335-351.

Carritt, D. E. y J. H. Carpenter. 1966. Comparision and evaluation of currently employed modifications of the Winkler method for determining disolved oxygen in sea water. *J. Mar. Res* **24** (3): 286-318.

Castañeda R. O., O. Villatoria y R. Girón. 1986. Análisis del estado del conocimiento sobre Arrecifes coralinos del Golfo de México y Mar Caribe y sugerencias para su aprovechamiento. Tesina de Servicio Social. UAM-Xochimilco.

Cervantes C., Moreno R. 1999. Contaminación ambiental por metales pesados, Agt Editoe S. A. 157 p.

Cole, J. E., R. G. Fairbanks y G. T. Shen. 1993. Recent variability in the Southern Oscillation: isotopic results from a Tarawa Atoll Coral. *Science* **260**, 1790-1793.

Corcoran, E. F., Alexander, J. E., 1964. The distribution of certain trace elements in tropical sea water and their biological significance. *Bull. Mar. Sci. Gulf. Carib.* 14: 594-602.

Cornnell J. H. 1978. Diversity in tropical rain forests and coral reefs. *Science* 199, 1302-1310.

Chester, R. Stoner, J. H. 1973. The distribution of zinc, nickel, manganese, cadmium, copper and iron in some surface watersfrom the world ocean. *Marine Chemestry*, **2**: 17-32.



BIBLIOGRAFÍA

Drever J. I. The geochemistry of natural waters. 2a edition Prentice Hall. 1988. 437 pags.

Emery, K. O. 1963. Estudios regionales, Arrecifes coralinos en Veracruz México. *Geofís.*. Int. 3 (1): 11-17.

Gob. Fed. 1992. Diario Oficial de la Federación 457 17: 4-13.

Guilderson, T. P., R. G. Fairbanks, and J. L. Rubenstone. 1995. Tropical temperature variations since 20000 years ago: Modulating interhemispheric climate change. *Science* **263**, 663-665.

Glad Felter W. B. 1982. White band disease in *Acropora Palmata*: implications for the structure and growth of shallow reefs. *Bull. Mar Sci.* **32**, 639-643.

Goreau, T. F, N. I. Goreau y T. J. Goreau. 1979. Corales y Arrecifes Coralinos. *Invest. Cienc.* **37**: 48-60.

Hair, J. F., Anderson R. E., Taham R. L y William C. B. Análisis Multivariante. 5a Edición Prentice Hall. 2001. 794 p.

Harper S. J 1991. The dist of diselv Cd, Pb & Cu in the Bristel channel and outer seven estuary. *Mar Chem.* **33**, 131-143.

Harris, R. C. & Almy C. C. 1964. A preliminary investigation into the incorporation and distribution of minor elements in the skeletal material of scleractinian corals. *Bull. Mar. Sci. Gulf Caribb.*, 14, 418-423.

Harold, H. J. 1981. Growth rates in *M. annularis*: A record of environmental change in Key Largo coral reef marine sanctuary Florida. *Bull. Mar. Sci.* **31** (2) 444-459.

Hemming, N. G., Guilderson, T. P. And Fairbanks, R. G., 1998. Seasonal variations in the boron isotopic composition of corals, a productivity signal?. *Global Biogeochemical Cycles*, **12** 581-586.

Howard L. S. and Brown B. E. 1984. Heavy metals and reef corals. Oceanogr. Mar Biol. Ann. Rev. 22, 195-210.

Juárez Vivas Magdalena. Folleto de información cartográfica. CONANP.

Kershaw, S. Oceanography: An Earth Science Perspective. 2000. 276 p.

Knuston D. W., R. W. Budddemeier & S. V. Smith. 1972. Coral chronometers: Seasonal growth bands in reef corals *Science* **177**, 270-272.
BIBLIOGRAFÍA

Lafound C. Eugene. 1954. Factors affecting vertical temperatura gradients in the upper layers of the sea. *Sci. Monthly*, **78** (4): 243-253.

Lanza-EspinoG. y J. C. Gómez-Rojas, 2004. Características físicas y químicas del Golfo de México. pp. 105-134 **In** *Diagnóstico ambiental del Golfo de México*. Caso M., Pisanty I., y Ezequiel E. (eds.) INE-SEMARNAT, México 626 p.

Linares López Carlos. 2004. Manual básico de uso del "Eectron Probe Microanalyzer" (EPMA) JXA 8900R. LUP UNAM.

Linn, L. J., Delaney M. L. and druffel E. R. 1990. Trace metals in contemporary and seventeenth century Galapagos coral: Records of seasonal ang anual variations. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **54** 387-354.

Livingston, H. O. & Thompson, G., 1971. Trace element concentrations in some modern corals. *Limnol. Oceanogr.*, **16** 786-796.

López Gómez M. R. 2003. El contenido de fósforo en esqueletos de corales: Revisión de la metodología y evaluación de patrones en el coral *Montastraea annularis* en arrecifes del Atlántico Mexicano. Tesis de Maestría (Química acuática), ICMYL, UNAM, 110 p.

Mandelli E. F. 1979. Contaminación por metales pesados. Rev. Com. Pearm. Pacífico Sur 10, 209-228.

Merian E. Metals and their compounds in the environment. VCH. 1991, 1438 p.

Noriega, E. E. 2001. Metales pesados en Thalassia testudinum (pasto marino), en el Sistema Arrecifal Veracruzano. Tesis de licenciatura en Biología. ENEP-Iztacala. UNAM. 48 p.

NOM-001-ECOL-1996. Establece los límites máximos permisibes de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales. Publicada en el Diario Oficial de la Federación el 24 de Junio de 1996.

NOM-059-ECOL-2001. Protección ambiental-especies nativas de México de flora y fauna silvestres-categorías de riesgo y especificaciones para su inclusión, excusión o cambio-lista de especies en riesgo. Publicada en el Diario Oficial de la Federación el 22 de Marzo de 2000.

Ochoa, R. V. 1996. La criptofauna poliquetológica de los principales arrecifes del sur del Golfo de México: Cayo Arcas, Triángulo oeste, Cayo Arenas y Arrecife Alacrán. Tesis de licenciatura en Biología. Facultad de Ciencias UNAM. 101 p.



B I B L I O G R A F Í A

Páez-Osuna, F., Valdez-Lozano, D. S., H. Alexander, M. H., Fernández-Pérez, H., Osuna, L. J. 1987. Níquel y plomo en las fracciones disueltas y particulada del sistema fluvio-lagunar de Términos, México. *Anal. Inst. de Cienc. del Mar y Limnol.* Univ. Nac. Auton. México. **14**: 79-86.

Páez-Osuna F., 1996. Efecto de los metales, p. 349-361. In: A. V. Botello, J. L. Rojas-Gaiviz, J. A. Benítez, D. Zárate-Lomelí (Eds.). Golfo de México, Contaminación e Impacto Ambiental: Diagnóstico y Tendencias. Universidad Autónoma de Campeche. EPOMEX *Serie Científica*, 5 666 p.

Páez, F. 1999. Contaminación por metales pesados en las costas de México. *Ciencia* y *Desarrollo*. **25** 69-73.

Sadiq M. Toxic metal chemistry in marine environments. Marcel Dekker, Inc. 1992. 390 p.

Sánchez, P. L. 1994. Determinación de metales pesados en el coral pétreo *Madracis decactis* en el arrecife de Isla verde en Veracruz. Tesis de licenciatura en Biología. ENEP-Iztacala. UNAM. 62 p.

Sánchez, J. M., Hernández, J. Masas de agua en la costa de la ciudad de Veracruz, durante el periodo Mayo 1991-Abril 1992. Inf. IX Cong. Nac. Oceanog. Nov. 1992. Ver. Ver.

Secretaría de Marina. 1974. Atlas oceanográfico del Golfo de México y Mar Caribe, sección I, Mareas y Corrientes. Dirección General de Oceanografía y Señalamiento Marítimo. México, D. F. 39 pp.

Secretaría de Marina. 1980. Estudio Geográfico de la Región de Veracruz, Ver. Dirección General de Oceanografía. México, D. F. 357 pp.

Secretaría de Marina. 1982. Algunos resultados del estudio de corrientes en la bocana del Puerto de Veracruz, Ver. Dirección General de Oceanografía. Veracruz, Ver., 34 pp.

Shen, G. T., Boyle E. A. and Lea D. W. 1987a. Cadmium in corals as a tracer of historical upwelling and industrial falbut. *Narure* **328** (27) 794-796).

Shen, G. T., Boyle E. A. and Lea D. W. 1987b. Lead in corals: Reconstruction of historical industrial fuxes to the surface ocean. *Earth and Planet. Sci. Letter.* **82**, 289-304.

Shen, G. T., Boyle E. A. 1988. Determination of lead cadmium and other metals in annualy-banded corals. *Chemical Geology* **67**, 47-62.



B I B L I O G R A F Í A

Shen, G. T., Boyle E. A. 1990. Trace elements indicators of climate variability in reef-building corals. In *Global Ecological Consequences of the 1982-83 El Niño* (ed. P. Glynn), pp 255-283. Elsevier.

St. Jhon, B. E. 1974. In, Proc. 2nd Int. *Cora Reef Symp.*, edited by A. M. Cameron *et al.*, Great Barrier Reef Committee, Brisbane, **2** 461-469.

Stanley R. Hart and Anne L. Cohen. 1996. An ion probe study of annual cycles of Sr/Ca and other trace elements in corals. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. **60**, (16), 3075-3084.

Stewart, J. F., Malcolm T. M., Woesik R. Sinclair J. D. 1999. Corals at their latitudinal limits: laser ablation trace element systematics in *Porites* from Shirigai Bay, Japan. *Earth and Planet. Sci. Letter.* **172** 221-238.

Tamayo, L. J. Geografía moderna de México (ed. Trillas) 1999. 512 p.

Tovar, J. E. 2000. Evaluación de metales pesados en dos sistemas bentónicos arrecifales de Veracruz. Tesis de licenciatura en Biología. ENEP-Iztacala. UNAM. 118 p.

Urban, F. E, J. Cole and J. T. Over Peck, 2000. Influence of mean climate change on climate variability from a 155-year tropical Pacific coral record. *Nature* **407** 989-993.

Veizer J., R. W. Hinton, R. N. Clayton and Abraham Lerman. 1987. Chemical diagenesis of carbonates in thin-sections: ion microprobe as a trace element tool. *Elsevier Science Publishers*.

Vargas-Hernández J. M., Hernández-Gutiérrez y L. F. Carrera-Parra, 1993. Sistema Arrecifal Veracruzano. pp 559-575 **In** *Biodiversidad Marina y Costera de México*. S. I. Salazar-Vallejo y N. E. González (eds.). Com. Nal. Biodiversidad y CIQRO, México 865 p.

Varian. 1998. Anaytical Methods for Graphite Tube Atomizers. Varian, Austraia, publication No. 85-100848-00.

Vázquez, F., Sánchez, M., Alexander, H. y Delgado, D. 1991. Distribution of Ni, V and petroleum Hydrocarbons in recent sediments from the Veracruz cost, México. *Bull. Emviron. Contam. Toxicol.* **46**: 774-781.

Woo Lee K, et al 1998. Trace elements in the Korean coastal Envaronment the Sci of the total *Env*. **214**, 11-19.

105