

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
IZTACALA**

**CONCENTRACIÓN DE Cd Y RECONSTRUCCIÓN
AMBIENTAL A PARTIR DE CORALES ESCLERACTINIOS
DEL SISTEMA ARRECIFAL VERACUZANO**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

B I Ó L O G O

P R E S E N T A

NORBERTO ALONSO COLÍN GARCÍA

Director de Tesis: Dr. Guillermo Javier Horta Puga

Los Reyes Iztacala, Tlalnepantla, Estado de México 2007





Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

DEDICATORIA

A mi madre Ma. Luisa García Ita por darme el principal regalo que es la vida, por apoyarme, por darme la fuerza necesaria para llegar hasta aquí, por tus desvelos, por confiar en mí, y aunque hemos pasado momentos difíciles siempre has estado conmigo y sobre todo gracias por tu amor. Te estaré eternamente agradecido.

A mi papá José Norberto Colín Hernández por que a pesar de todos los problemas que se presentaron me apoyaste los mas que podías, por estar ahí cuando te necesitaba, y que al superar tus problemas, me ayudaste a superarme y hacerme ver que todo se puede, solo es cuestión de querer.

A mis carnalazos Luis (Cañas), Gabriel (Piporro), Manuel (Manos), Hugo (Tarugo) y Adriana (Kika), por confiar en mí, por apoyarme cuando los necesite, por los momentos vividos, por ser como son.

A mis abuelos Dionisio García Muñoz y Margarita Ita Morales que aunque ya no están aquí siempre los recordare y son un ejemplo para mí.

Y no me puedo ir sin antes decirles, que sin ustedes a mi lado no lo hubiera logrado, tantas desveladas sirvieron de algo y aquí esta el fruto. Les agradezco por todos los momentos alegres y tristes. Gracias por estar siempre conmigo.

Considero más valiente al que conquista sus deseos que al que conquista a sus enemigos, ya que la victoria más dura es la victoria sobre uno mismo.

Aristóteles

AGRADECIMIENTOS

Durante estos años son muchas las personas que han participado en este trabajo y a quienes quiero expresar mi gratitud por el apoyo y la confianza que me han prestado de forma desinteresada.

A la Universidad Nacional Autónoma de México, Campus Iztacala por el principal cimiento de mi formación como Biólogo.

Al primero que quiero expresarle mi más sincera admiración y mi mas profundo agradecimiento es el Dr. Guillermo Horta Puga por su predisposición permanente e incondicional en aclarar mis dudas y por sus substanciales sugerencias durante la redacción de la Tesis, por su amistad, su tiempo, esfuerzo, apoyo y estímulo para seguir creciendo intelectualmente. Gracias.

A mis sinodales el Dr. Cesar Flores, el Biólogo José Luis Tello, M. en C. Ma. Eugenia Heres y al Dr. Sergio Gonzáles, por sus por su valiosa colaboración, así como en sus observaciones críticas en la redacción del trabajo.

Un agradecimiento especial al M. en C. Alejandro Cruz Monsalvo Reyes, por todo el tiempo que me han dado, por sus sugerencias e ideas de las que tanto provecho he sacado, por el respaldo y sobre todo por su amistad.

A los profesores Guillermo Avila Acevedo, Ana María García, Luis Barbo Portilla, por su ayuda y comprensión y amistad.

A mi adorada que me diste el último empujón para terminar esta tesis, pero sobre todo por estar conmigo y brindarme tú apoyo y el cariño necesario que solo una gran persona puede dar. Gracias Julietita.

“Por mi raza hablara mi espíritu”

El futuro está oculto detrás de los hombres que lo hacen.
Anatole France

INDICE

	Pagina
Introducción.....	5-16
Objetivo.....	16
Materiales y Método.....	17-24
Área de estudio.....	17
Resultados.....	24-26
Análisis de Resultados.....	26-44
Conclusiones.....	45
Bibliografía.....	46-49

INTRODUCCIÓN

Los corales escleractinios son unos de los principales organismos constructores de los arrecifes de coral (Sttodart, 1969, Yonge, 1963). El esqueleto de los corales escleractinios constructores de arrecifes, está compuesto por carbonato de calcio bajo la forma de aragonita (Swart, 1981) y generalmente entre los cristales de CaCO_3 quedan espacios libres que son susceptibles a ser ocupados por material particulado (Shen y Boyle, 1988, Glower y Owen, 1978, Livingston y Thompson, 1971). Se ha demostrado que los corales escleractinios tienen la capacidad de incorporar en su esqueleto cerca de 40 elementos traza y mayores, incluyendo metales pesados (Howard y Brown, 1984, Livingston y Thompson, 1971).

El proceso de depositación calcárea se lleva a cabo en el espacio subepitelial donde las zooxantelas endosimbiontes proporcionan la energía requerida para este proceso y favorecen la alcalinización del medio, lo que facilita la precipitación del CaCO_3 . Durante la esqueletogénesis se forman bandas de diferente densidad, perpendiculares con respecto al eje de crecimiento. Cada par de bandas adyacentes de alta y baja densidad, respectivamente, representan un año de crecimiento coralino (Barnes y Lough, 1989, Moore y Krishnaswami, 1974, Dodge y Thompson, 1974, Beddemeier *et al.*, 1974, Knutson *et al.*, 1972). Dado que las bandas se forman año con año, las tasas de crecimiento y calcificación pueden ser determinadas retrospectivamente en cada colonia (Knutson *et al.*, 1972). Debido a que los corales, al igual que todos los seres vivos, responden diferencialmente a las condiciones cambiantes del medio, las bandas de crecimiento representan un registro retrospectivo del ambiente al momento de su depositación, y esta información

puede ser recuperada, lo que permite hacer reconstrucciones paleoambientales (Knutson *et al.*, 1972), utilizando los niveles de metales pesados en el esqueleto de los corales como un proxy de la contaminación ambiental. Varios investigadores reportan que los esqueletos de los corales son excelentes archivos de información ambiental. Elementos como Ba, Cd, Co, Mg, Mn y Pb proveen información sobre eventos de contaminación química y ambiental (Barnes y Lough, 1996). Algunos elementos como el Ba, Cd, Mg, Mn, Sr, Pb y Zn tienen la capacidad de sustituir al calcio en la molécula de CaCO₃; el grado de sustitución depende las condiciones ambientales oceanográficas al momento de la depositación, lo que implica que hay una relación (Kd) entre la concentración de éstos metales pesados en el esqueleto y la concentración de estos en el medio. (Shen y Boyle, 1987 y Shen *et al.*, 1987). Esta relación puede ser representada de la siguiente manera:

$$K_d = \frac{\text{[Metal/Ca] en el agua de mar}}{\text{[Metal/Ca] en el esqueleto del coral}} \approx 1$$

Donde la concentración del metal en el agua de mar es la misma con respecto a la concentración de este en el esqueleto del coral.

Algunos de los trabajos que corresponden a este tema son los realizados por: Barnes y Lough (1996) demostraron el potencial del esqueleto de los corales para proveer información acerca de las condiciones ambientales del pasado. Scot (1990) en Hong Kong, quien registró niveles altos de Pb, Cu y Cd en *Porites sinensis*, los cuales atribuye a la contaminación. Guzmán y Jiménez (1992) y Guzmán y García (2002) registraron para *Siderastrea siderea*, niveles altos de diversos metales pesados en 23 localidades del Atlántico tropical de

Costa Rica y Panamá, y que atribuyó a las descargas fluviales en la zona, así como a la actividad industrial humana. Scot y Davies (1997) determinaron metales pesados en varias localidades de Indonesia y las Maldivas, encontrando que la presencia de núcleos urbanos densos contribuye a un aumento en los niveles ambientales de Cd y Pb.

Shen y Boyle (1987) analizaron la concentración de Cd en dos tipos de coral, uno proveniente de las Islas Galápagos y otro de las Bermudas, ellos demostraron que las concentraciones de cadmio en las Islas Galápagos se ven afectadas por efecto de las corrientes de surgencia que son alteradas por el fenómeno natural del Niño. Además que los niveles de Cd se ven afectados, en el caso de las Bermudas, por el transporte eólico de las emisiones atmosféricas desde los Estados Unidos, provocando que el Cd que es liberado a la atmósfera en esta zona sea transportado eólicamente y depositado en las Bermudas, al encontrar una relación directa entre la producción de Cd en los EEUU. Y la concentración del mismo en el coral obtenido en las Bermudas.

Reuer *et al.*, (2003) utilizaron los niveles de Ba y Cd presentes en el esqueleto de corales escleractinios como un proxy en la Isla Tortuga en Venezuela, ya que existe una reducción en los niveles ambientales de Cd en la zona debido a una disminución en las corrientes de surgencia que generalmente transportan hacia la superficie el Cd depositado en el fondo marino.

En el estado de Veracruz se ha dado un intenso incremento de la población en los últimos años que va de 1'132,859 habitantes en el año de 1910, a 6'908,975 en el año 2000 (INEGI, 2006. <http://www.inegi.gob.mx>), con un promedio de 162 habitantes por km². La falta de servicios urbanos, los aportes de aguas residuales sin tratamiento de origen urbano e industrial, además de la

expansión de la industria de extracción de petróleo a la par de la construcción de plantas de refinación y petroquímicas (Rosales-Hoz *et al.* 2003) causan problemas ambientales debido al incremento de contaminantes como hidrocarburos y metales pesados en el Golfo de México. La deforestación es una causa directa del incremento de sedimentos terrígenos que causan el deterioro de los ecosistemas marinos y costeros. Las emisiones atmosféricas de cadmio, provenientes de áreas urbanas e industriales, son otra fuente importante de metales pesados en las zonas costeras del Golfo de México, principalmente plomo y cadmio. Las actividades industriales y comerciales que se efectúan en los grandes complejos portuarios de Tampico-Madero, Altamira, Veracruz, Alvarado, Coatzacoalcos, Dos Bocas y Ciudad del Carmen son fuentes potenciales de contaminación. Se ha calculado que 95% de los metales transportados por los ríos son depositados en los márgenes oceánicos tales como los estuarios, la plataforma y la pendiente continental (Botello, 1996).

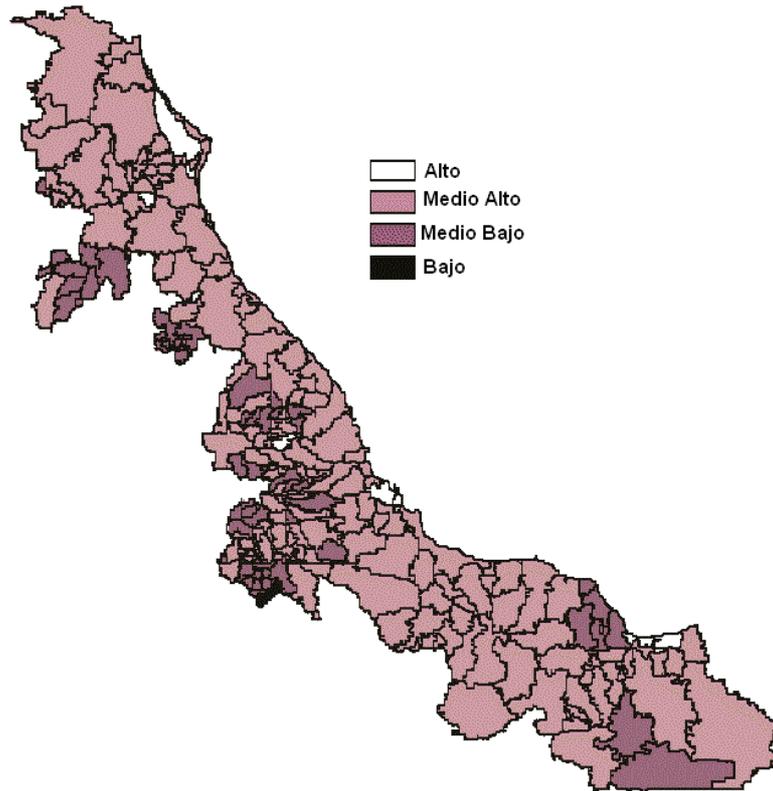


Figura1.- Índice de desarrollo urbano en Veracruz. Fuente: Gobierno de Veracruz, <http://www.veracruz.gob.mx>

Las actividades de extracción de petróleo realizadas por la empresa estatal Petróleos Mexicanos (PEMEX) se dan de una manera muy intensa en esta zona, ya que la región conocida como El Gran Caribe a la cual pertenece el Golfo de México, es considerada como una de las áreas de mayor tráfico marítimo para el transporte de hidrocarburos al mundo. En el Golfo de México se extrae cerca de 78% de la producción nacional de petróleo, ya que existen aproximadamente 100 refinerías de petróleo, que procesan 500,106 toneladas de petróleo al año, (Beltrán *et al.*, 2005).

La zona de Campeche aporta 80% de la producción total de petróleo crudo en el país y 90% de sus instalaciones se encuentran en el Golfo de México, donde cerca de 3 millones de barriles son transportados diariamente. A partir de los

1950's se dio inicio a las actividades petroleras en la zona norte del Golfo de México; desde 1975 la producción de hidrocarburos fósiles en México ha ido en aumento, por lo cual se ha dado un incremento en el número de accidentes asociados a las actividades de extracción y manejo del petróleo, causando daños al ambiente marino (Ponce y Botello *et al.*, 2005). La Figura 2 nos muestra la producción de petróleo y la elaboración de productos por complejos petroquímicos en el Estado de Veracruz. Además, Veracruz es el puerto de cargas más importante de nuestro país, así como una de las ciudades con mayor crecimiento poblacional y económico de México en las últimas décadas (INEGI, 1996, 1997).

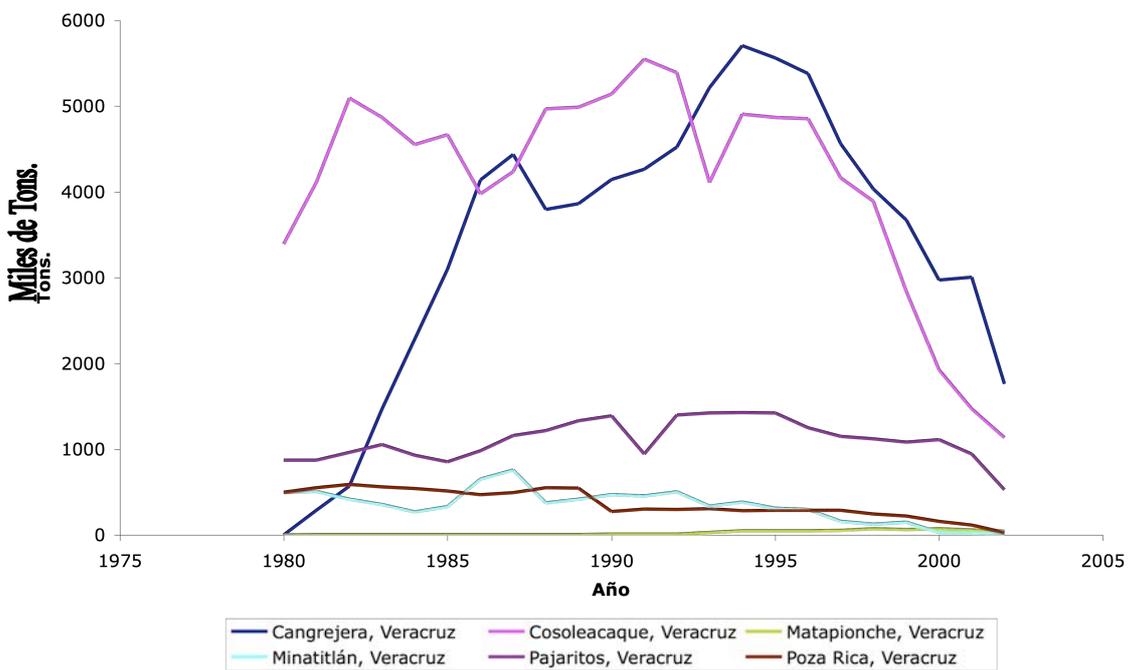


Figura 2.- Producción de petróleo y elaboración de productos petrolíferos por complejos petroquímicos. Fuente: Secretaría de Energía.

El Sistema Arrecifal Veracruzano está formado por más de 20 arrecifes de tipo plataforma y costeros, que constituyen el sistema arrecifal más extenso en el Golfo de México, y que se ubica frente al Puerto de Veracruz (Carricart y Horta, 1993, Ferre-D´Amare, 1985, Heilprin, 1890, Kühlmann, 1975, Emery, 1963). Además, el Sistema Arrecifal Veracruzano está influenciado por las descargas fluviales del Río Actopan (La Antigua), Río Jamapa, Río Blanco y Río Papaloapan (Figura 3), que acarrean contaminantes de origen agropecuario e industrial de la zona centro del estado de Veracruz. Conjuntamente las corrientes marinas superficiales en el Golfo pueden transportar contaminantes desde zonas como el Banco de Campeche, por lo cual el Sistema Arrecifal Veracruzano es considerado uno de los ecosistemas arrecifales más amenazados por las actividades humanas (Lang *et al.*, 1998, Horta y Ramírez, 1996, Botello *et al.*, 1992, Villanueva y Botello, 1992).

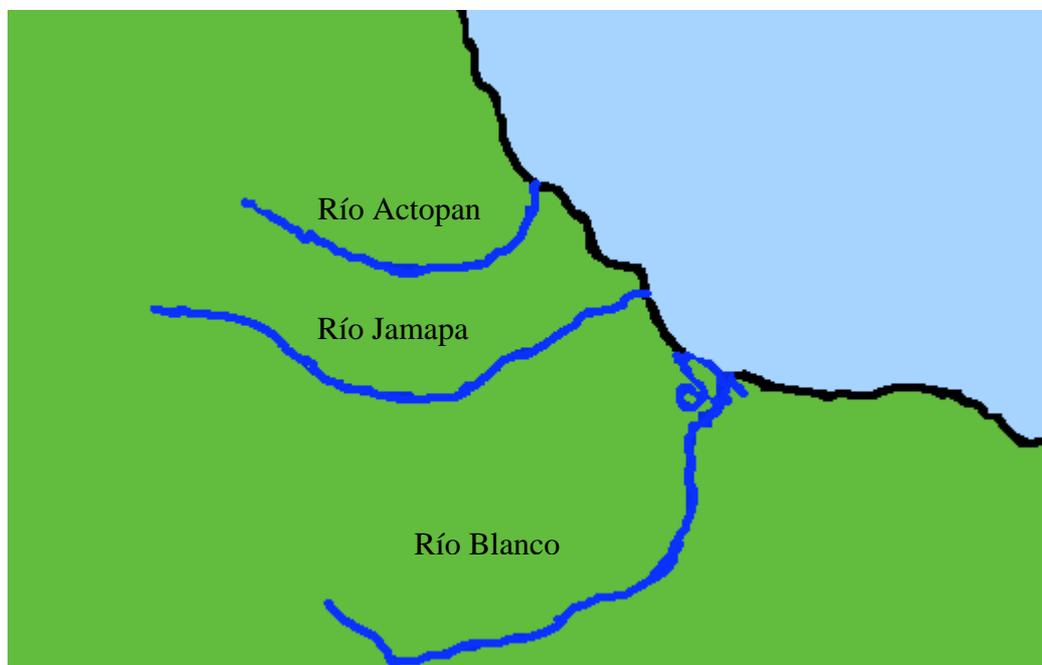


Figura 3.- Sistema fluvial que desemboca en la proximidad del Sistema Arrecifal Veracruzano. I Río Actopan; II Río Jamapa; III Río Blanco. Fuente: IRIS, INEGI.

Por lo antes mencionado los corales del Sistema Arrecifal Veracruzano, se consideran para estudiar procesos de contaminación por metales pesados, considerando la capacidad que tienen para registrar en sus bandas anuales de crecimiento las condiciones ambientales en el momento de la formación del esqueleto, y así poder describir la historia de los eventos de contaminación ambiental.

Existe una variedad de fuentes que suministran o introducen metales pesados, como el Cd, al medio ambiente marino. Este elemento puede llegar al mar por efecto de las actividades antropogénicas y por procesos naturales, ya sea mediante las descargas de los ríos, por vía atmosférica o por deposición directa de desechos contaminados, el intemperismo de las rocas, el vulcanismo terrestre o submarino y la intensa entrada de sedimentos provenientes de zonas de agricultura o urbanas (Caso *et al.*, 2004).

El uso de los pesticidas, herbicidas y fertilizantes ha ido incrementando; debido a que se ha dado un aumento en las plagas resistentes a pesticidas, de 182 a 900 desde 1965. Una fuente de aporte de cadmio en los suelos es el uso de fertilizantes fosfatados derivados de la roca fosfórica. Durante el proceso de elaboración de los fertilizantes fosfatados, a partir de dicho material, quedan metales como impurezas, a nivel de trazas (Davis, 2000, Tyler y Barnes, 1999, Anonymous, 1999, Carbonell *et al.*, 1999 Driver, 1998, Grzmil, 1998, Gavi *et al.*, 1997). Los fertilizantes producidos a partir de la roca fosfórica constituyen más del 50% de la entrada total de cadmio en los suelos (Meeûs *et al.*, 2002).

Esta contaminación se intensifica en las zonas de agricultura tecnificada cuyas aguas se depositan en los ríos, que finalmente llegarán a la zona costera. El 43.23% de la superficie del estado de Veracruz se utiliza para la agricultura, con un aumento de 27% del año 1985 al 2000 (<http://www.veracruz.com>). Uno

de los años de mayor producción de fertilizantes fosfatados que contienen cadmio fue 1990, (Paez-Ozuna 1996) con 1,094.4 toneladas lo que equivale al 23% de la producción total de fertilizantes en el país (<http://www.fertimex.mx>).

La Figura 4 muestra la producción de fertilizantes fosfatados a nivel nacional.

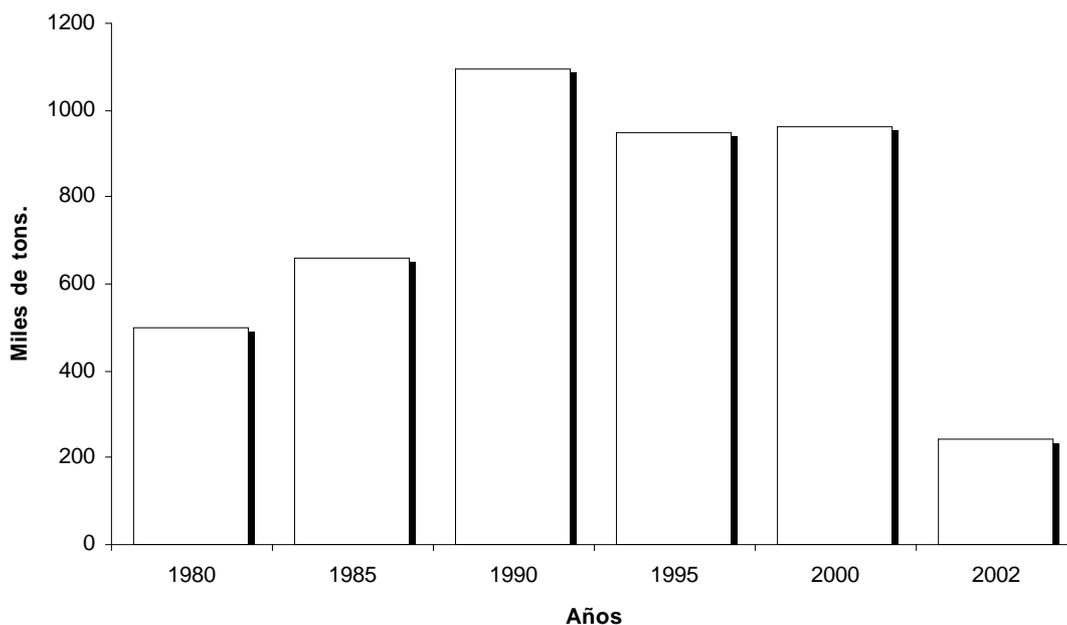


Figura 4.- Producción nacional de fertilizantes fosfatados. Fuente: FERTIMEX, Secretaría de Agricultura, Ganadería, Desarrollo Rural, Pesca y Alimentación. (SAGARPA).

En la zona del Golfo de México se emplean anualmente más de 2.6 millones de kg de sustancias activas, relacionadas con la agricultura o para la eliminación de plagas; la mayoría de estas sustancias son los plaguicidas fosforados y clorados y los derivados de cobre (Beltrán, 2005).

La minería es uno de los productores más severos de metales pesados debido a la intensa explotación y que pueden verter contaminantes al ambiente por la vía atmosférica, así como por las descargas de sus efluentes a los ríos. Como consecuencia del aumento en la demanda mundial de ciertos metales, cada

año se produce un mayor volumen de éstos (Páez-Ozuna, 2005). En México la producción de Cd se da en los estados del norte del país, principalmente en los estados de Chihuahua y Zacatecas (Anuario Estadístico de la Minería, 2004)

El cadmio es un subproducto de la refinación del zinc, ya que los concentrados de este metal contienen de 0.1 al 0.3% de cadmio. El Cd tiene una presión de vapor muy elevada, por lo que durante su refinación se libera óxido de cadmio a la atmósfera (Páez-Ozuna, 2005), el cual puede ser depositado en el Golfo de México por el efecto del fenómeno natural llamado "Nortes", que son masas de aire polar que se originan en Canadá, pasan por los EEUU y llegan hasta el Golfo de México (Frederick y Edgard, 1997), que posiblemente acarrean todas la emisiones atmosféricas que se generan en los EEUU, y en el norte de México, depositando los residuos en el Golfo de México, como ocurre en las Bermudas, según Shen y Boyle (1987).

La elaboración de productos que están hechos a base de Cd ha ido en descenso en los Estados Unidos de 1995 hasta la fecha como se muestra en la Figura 5. El mayor consumo de cadmio en la Unión Americana es para el electrochapado, que consiste en el recubrimiento de materiales como el acero para evitar la corrosión. Posteriormente, es la elaboración de baterías Ni-Cd, el uso en pigmentos, y por último y su adición a los plásticos, que los hace más resistentes al calor.

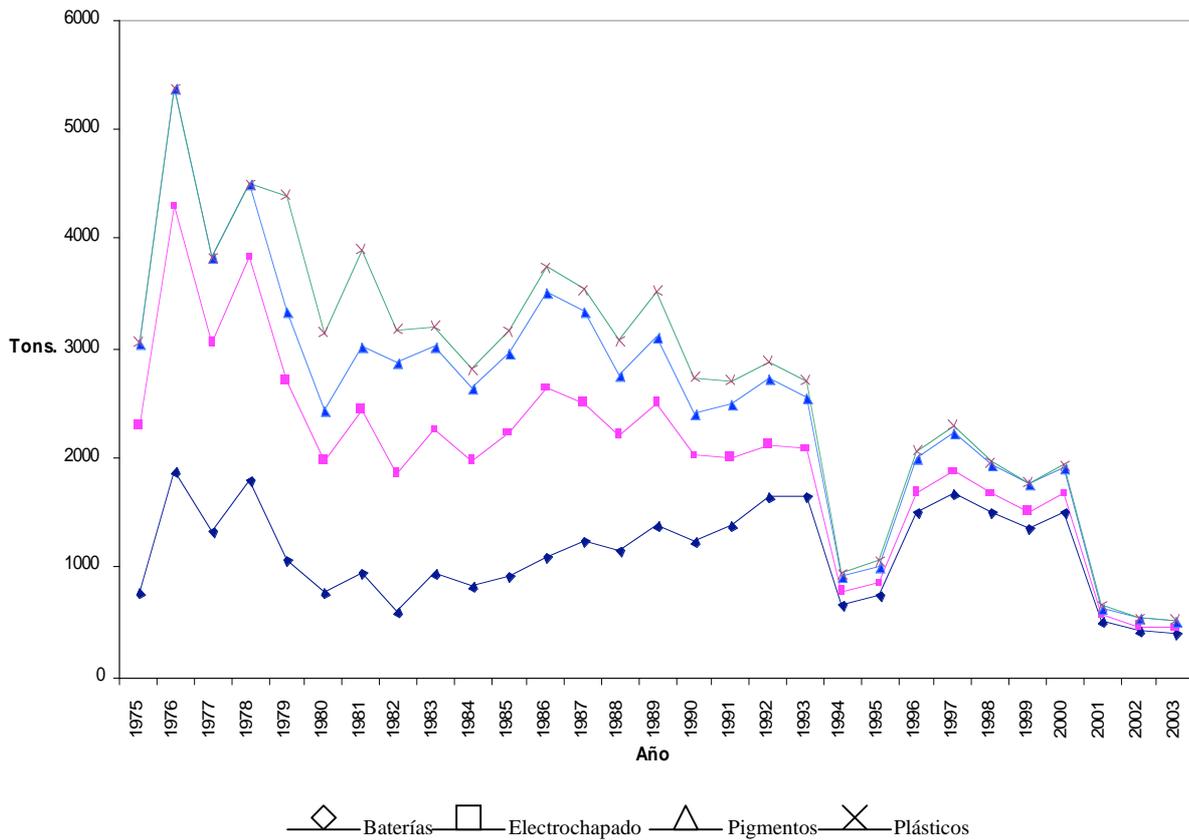


Figura 5.- Producción de artículos elaborados con Cd en los Estados Unidos.
Fuente: Minerals Yearbook, 2004.

El cadmio se puede encontrar adsorbido a las partículas que se encuentren en el medio; la adsorción es un proceso en el cual una sustancia ya sea gas, líquido o sólido se adhiere sobre la superficie de un sólido, y se debe a las fuerzas de enlace normales, donde partículas con cargas diferentes se atraen (Skoog *et al.*, 1995). En el océano, las arcillas, que poseen una carga negativa, atraen, metales como el Cd a su superficie, pero también pueden ser adsorbidos por películas de materia orgánica. Algunos de estos complejos eventualmente precipitan hacia el piso marino, por lo cual la concentración libre de cadmio disminuye (Libes, 1992).

El proceso de adsorción y depositación depende de la naturaleza del elemento, la abundancia del material particulado, la concentración de otros solutos y la

profundidad del agua (Libes, 1992). El cadmio que no es adsorbido en este proceso puede ser incorporado dentro del entramado cristalino de CaCO_3 en los corales durante el proceso de esqueletogénesis. De la concentración total de cadmio disuelto en el océano abierto ~70%, se encuentra formando complejos orgánicos, teniendo así un rol muy importante en los ciclos biogeoquímicos de los elementos traza. Generalmente el cadmio se encuentra formando ligandos con el Cl^- , la forma en la cual es más común encontrarlo es CdCl_2 o $\text{Cd}(\text{OH})\text{Cl}$ con un 37.2%, y solamente 1.9% se encuentra como Cd^{2+} (Libes, 1992).

PLANTEAMINETO

Es muy importante entender los sucesos ambientales del pasado para entender cómo van a variar en el futuro. Las variaciones en la densidad del esqueleto del coral reflejan el ciclo anual en la temperatura y los ciclos reproductivos, cantidad de nutrientes, turbidez, sedimentación, estrés por los vientos, que son señales que modulan la densidad anual en la bandas (Reuer, 2003). Las bandas anuales en corales masivos es obtenida por medio de radiografías de rayos X con lajas obtenidas de los corales de aproximadamente 5-10 mm de grosor.

ANTECEDENTES

Algunos de los trabajos que corresponden a este tema son los realizados por: Barnes y Lough (1996) demostraron el potencial del esqueleto de los corales para proveer información acerca de las condiciones ambientales del pasado. Scot (1990) en Hong Kong, quien registró niveles altos de Pb, Cu y Cd en *Porites sinensis*, los cuales atribuye a la contaminación. Guzmán y Jiménez (1992) y Guzmán y García (2002) registraron para *Siderastrea siderea*, niveles altos de diversos metales pesados en 23 localidades del Atlántico tropical de Costa Rica y Panamá, y que atribuyó a las descargas fluviales en la zona, así como a la actividad industrial humana. Scot y Davies (1997) determinaron metales pesados en varias localidades de Indonesia y las Maldivas, encontrando que la presencia de núcleos urbanos densos contribuye a un aumento en los niveles ambientales de Cd y Pb.

Shen y Boyle (1987) analizaron la concentración de Cd en dos tipos de coral, uno proveniente de las Islas Galápagos y otro de las Bermudas, ellos demostraron que las concentraciones de cadmio en las Islas Galápagos se ven afectadas por efecto de las corrientes de surgencia que son alteradas por el fenómeno natural del Niño. Además que los niveles de Cd se ven afectados, en el caso de las Bermudas, por el transporte eólico de las emisiones atmosféricas desde los Estados Unidos, provocando que el Cd que es liberado a la atmósfera en esta zona sea transportado eólicamente y depositado en las Bermudas, al encontrar una relación directa entre la producción de Cd en los EEUU. Y la concentración del mismo en el coral obtenido en las Bermudas.

Reuer *et al.*, (2003) utilizaron los niveles de Ba y Cd presentes en el esqueleto de corales escleractinios como un proxy en la Isla Tortuga en Venezuela, ya que existe una reducción en los niveles ambientales de Cd en la zona debido a una disminución en las corrientes de surgencia que generalmente transportan hacia la superficie el Cd depositado en el fondo marino.

OBJETIVO E HIPOTESIS

El objetivo general de este estudio es describir los niveles ambientales de Cadmio en el Golfo de México, con base en el registro geoquímico de metales pesados contenido en las bandas anuales de corales escleractinios del Sistema Arrecifal Veracruzano, por medio de la concentración total de Cd en las bandas anuales de crecimiento obtenidas de un núcleo del coral *Montastraea faveolata*. Asimismo, correlacionar los patrones de variación temporal de elementos traza, con los datos históricos de diversos indicadores de la actividad humana en el Golfo de México.

MATERIALES Y METODOS

El Sistema Arrecifal Veracruzano se sitúa entre las coordenadas geográficas 19°00'00" y 19°16'00" de latitud N y 95°45'00" y 96°12'00" de longitud W en la porción central del Estado de Veracruz. El sistema está formado por 20 arrecifes de los cuales 11 se localizan frente a Antón Lizardo y el resto enfrente del Puerto de Veracruz (INE, 1996).

Se localizó en el año del 2003 una colonia del coral masivo *Montastraea faveolata*, de apariencia saludable, con una altura mayor a 2 metros, en la zona del talud posterior hacia el Noreste del arrecife Anegada de Adentro (19°11'51.9" N, 96°04'04.0" W), a siete metros de profundidad.

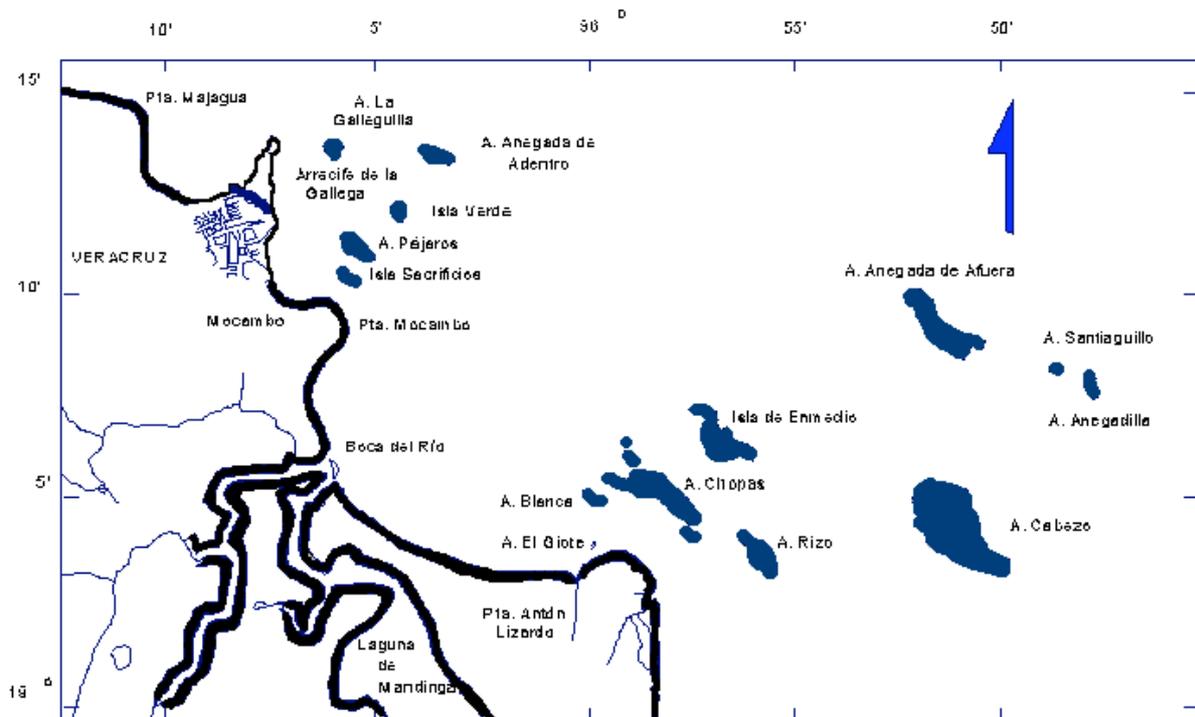


Fig. 6. Zonas de muestreo en el Sistema Arrecifal Veracruzano.

En la colonia se ubicó el eje principal longitudinal de máximo crecimiento, a lo largo del cual se extrajo con un nucleador hidráulico submarino un núcleo cilíndrico ($\approx 7\text{cm}$) intentando llegar hasta la base de la colonia. Del coral recolectado se obtuvo un núcleo con una longitud de 2 metros. El núcleo o los segmentos del núcleo obtenidos durante el proceso de recolección fueron inmediatamente marcados, colocados en bolsas de plástico y debidamente etiquetados, y colocados dentro de un contenedor de plástico para su traslado al laboratorio.

Una vez en el laboratorio el material se enjuagó con agua destilada, se secó y seccionó longitudinalmente con una sierra circular de doble hoja, con discos de filo diamantado, lubricada con agua corriente para obtener lascas de $\sim 7\text{ mm}$ a 9 mm de espesor. Cada laja fue lavada abundantemente con agua deionizada y sometida a un baño ultrasónico con agua deionizada por 30 minutos para eliminar lo más posible partículas y fragmentos derivados del proceso de corte contenidos en el entramado esquelético. Una vez seca cada laja se obtuvo una radiografía por medio de una unidad de rayos X Picker G850S utilizando las siguientes condiciones de exposición: 0.05 s, 200 mA y 31-34 KV. Las radiografías permiten determinar la posición de las bandas anuales de crecimiento, distinguibles por la alternancia de bandas de alta y baja densidad, clara y oscura respectivamente (Knutson *et al.* 1972).

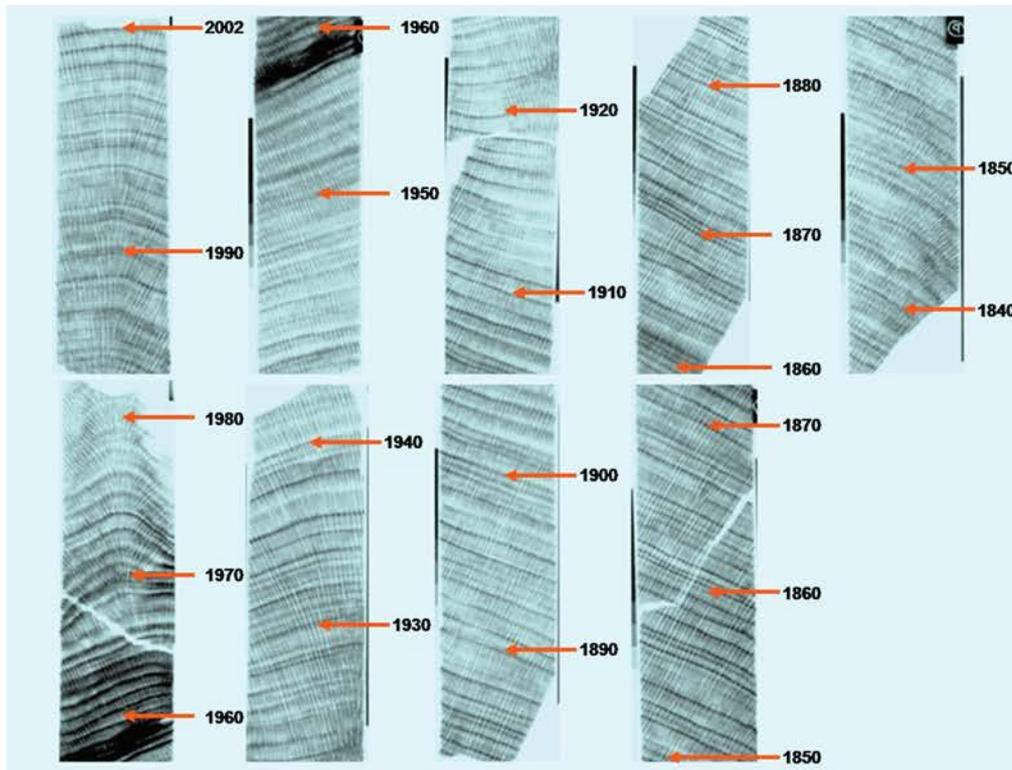


Figura. 7. Placas radiográficas del coral *Montastrea faveolata* colectado en el arrecife Anegada de Adentro en el Sistema Arrecifal Veracruzano y la cronología correspondiente.

De cada placa radiográfica se elaboró manualmente una copia en una lámina de acetato transparente que se utilizó como plantilla, para que en el momento de colocarse sobre la laja, se determine la posición de las bandas anuales de crecimiento. La Figura 7 muestra la cronología del coral *Montastrea faveolata* considerando la última banda anual que corresponde al año de recolección que es el 2003 y así se asignó la temporalidad de cada banda hacia atrás, hasta el año 1835 que es el último año que se pudo registrar.

De cada banda se cortó un bloque de material de tamaño suficiente para obtener ~1 g de polvo coralino que representa el carbonato depositado a lo largo de cada ciclo anual. El polvo coralino fue obtenido utilizando una fresa de carburo de tungsteno de 1.6 mm de diámetro y/o un disco de filo diamantado acoplados a un taladro manual o de banco. Cada muestra se sometió a un proceso para la limpieza y eliminación de contaminación asociada al proceso

de corte. Las muestras de polvo coralino se utilizaron para la determinación de los elementos metálicos, (Shen y Boyle, 1988, Linn *et al.*, 1990, Delaney *et al.*, 1993, Guzmán y Jarvis, 1996, Reuer, 2003).

Las muestras de polvo coralino fueron sometidas al proceso de limpieza para la extracción de los metales pesados y solubilización en un medio ácido para su posterior cuantificación analítica. El procedimiento implica una limpieza en medio ácido diluido, para solubilizar al máximo los cationes metálicos adsorbidos e impurezas metálicas que durante el proceso de recolección, pretratamiento, corte y obtención del polvo coralino, contaminaron las muestras. Todo el procedimiento se llevó al cabo en una campana de flujo laminar en el interior de un cuarto ultralimpio clase 100 (Horta y Ramirez, 1996).

Cada muestra se sometía a tres lavados consecutivos con agua deionizada, se agitó ultrasónicamente por 10 minutos y se centrifugó a 14,000 rpm durante 2 minutos. Posteriormente se lavó cuatro veces consecutivas en solución ácida de HNO_3 5 mM, se agitan ultrasónicamente por tres minutos, se centrifugó a 14,000 rpm durante dos minutos y por último se sifoneó el sobrenadante.

Para separar los elementos traza del Ca^+ se utiliza un agente quelante específico para cationes metálicos de elementos de transición que es pirrolidín ditiocarbamato de amonio (APDC) al 1% (1g de APDC/100ml de agua deionizada) el cual forma quelatos con el Ca^+ y otros metales alcalinos y alcalinotérreos.

Una vez formado el complejo APDC-cación metálico, éste es poco soluble en medio acuoso y permanece en suspensión como coloide. Para favorecer la precipitación y dejar el Ca^+ en la solución, se añadió CoCl_2 10 mM, que forma

partículas de quelato que precipitan por ser insolubles con ellas los cationes metálicos presentes en la solución.

La cuantificación analítica de las muestras se llevó al cabo en la Facultad de Estudios Superiores Iztacala, Unidad de Biotecnología y Prototipos en el Laboratorio de Biogeoquímica utilizando un Espectro de Absorción Atómica con Atomizador Electromagnético (GFAAS) Varian modelo SpectrAA 800. La elección del programa de análisis dependió de la concentración de las muestras, así como las condiciones del área de trabajo siguiendo las instrucciones que se indican en el manual de procedimiento para obtener la mayor calidad en los resultados obtenidos.

El programa de atomizado del equipo se estandarizó de acuerdo a la cantidad de muestra obtenida y la matriz química de la solución. Para la estandarización del equipo se realizaron varias pruebas a diferentes tiempos y temperaturas, tanto de secado, calcinado y atomizado. Una vez obtenidas las condiciones adecuadas para el análisis de las muestras, la determinación de la concentración de Cd en la fracción Ca-sustitutiva se basó en el análisis de 20 μ l de cada muestra coralina. Para la calibración del equipo se prepararon soluciones estándar de Cd utilizando una solución patrón de 1000 ppm (Aldrich CAS No 20.701-2) a tres diferentes concentraciones (0.1 ppb, 1 ppb y 2 ppb) y sólo se aceptaron curvas de calibración con un coeficiente de correlación de 0.998.

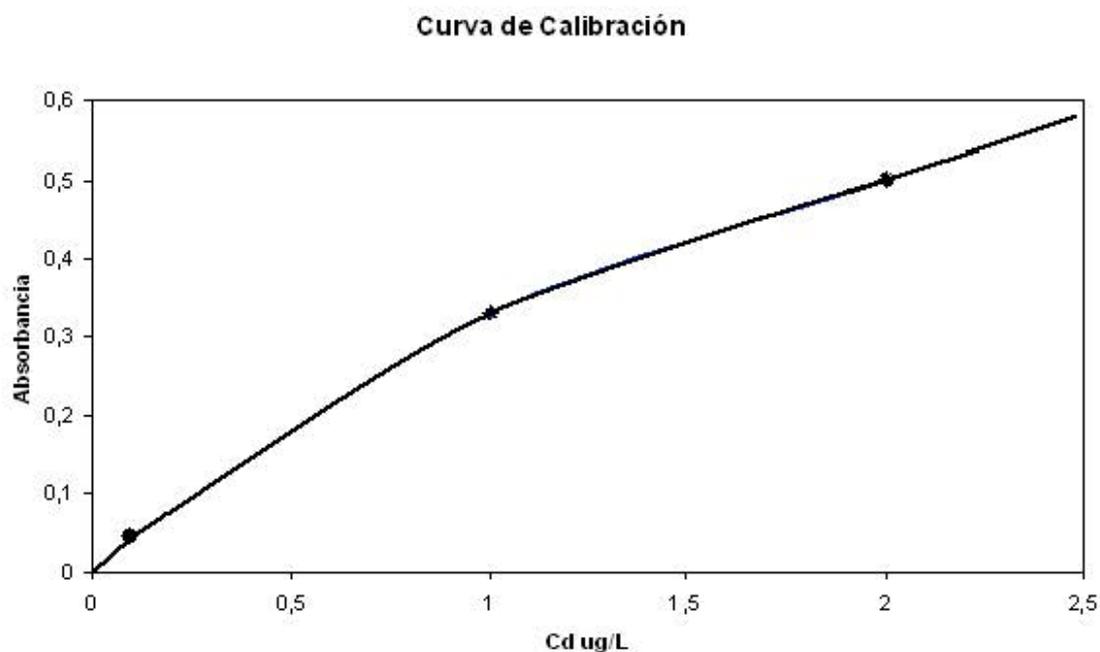


Figura 8.- Curva de calibración del espectro de absorción atómica utilizando las soluciones estándar.

La Tabla I muestra el programa de atomizado para la muestras obtenidas, el cual consiste en tres pasos: secado en el cual se utilizaron temperaturas de 85 a 105°C, en este paso el solvente en la muestra es eliminado por evaporación; en el calcinado se usaron temperaturas de 550°C (utilizando 10 µl de fosfato monobásico de amonio como modificador) en este paso toda la materia orgánica presente en la muestra es eliminada y finalmente el atomizado que se utilizan temperaturas de 2700°C ya que así átomos de la muestra pasan a su estado basal y es posible hacer la cuantificación del Cd.

Tabla I: Programa de atomizado para la muestras obtenidas de corales escleractinios del Sistema Arrecifal Veracruzano.

	Paso	Temperatura °C	Tiempo (s)	Flujo L/min.	Tipo
Secado	1	85	5	1.5	Normal
	2	90	65	1.5	Normal
	3	105	20	1.5	Normal
	4	550	5	1.5	Normal
Calcinado	5	550	25	1.5	Normal
	6	550	2	0	Normal
	7	1800	1.6	0	Normal
Atomizado	8	1800	2	0	Normal
	9	2700	2	3	Normal

Se analizaron los datos para determinar si existía un patrón discernible ya que los niveles de Cd pueden variar temporalmente.

Además, se obtuvieron datos sobre el crecimiento de la población humana, desarrollo industrial y datos históricos de áreas de tierra de cultivo para tratar de explicar las tendencias en los datos observados y determinar si existía relación entre ello. Para efectos de comparación, también se obtuvo la concentración de cadmio para el Caribe Mexicano, con el coral *Montastraea annularis*, que se colectó en el área de punta Nizuc en Cancún, utilizándose los mismos parámetros para la medición en el Espectro de Absorción Atómica.

Para evitar problemas de contaminación durante el proceso de cuantificación, se construyó una protección de PVC y plástico para el Espectro de Absorción Atómica, asegurando así que los resultados obtenidos fueran lo más exactos y que no alteraran los datos ningún otro factor externo. La Figura 9 representa un diagrama de flujo de la metodología utilizada para esta investigación.

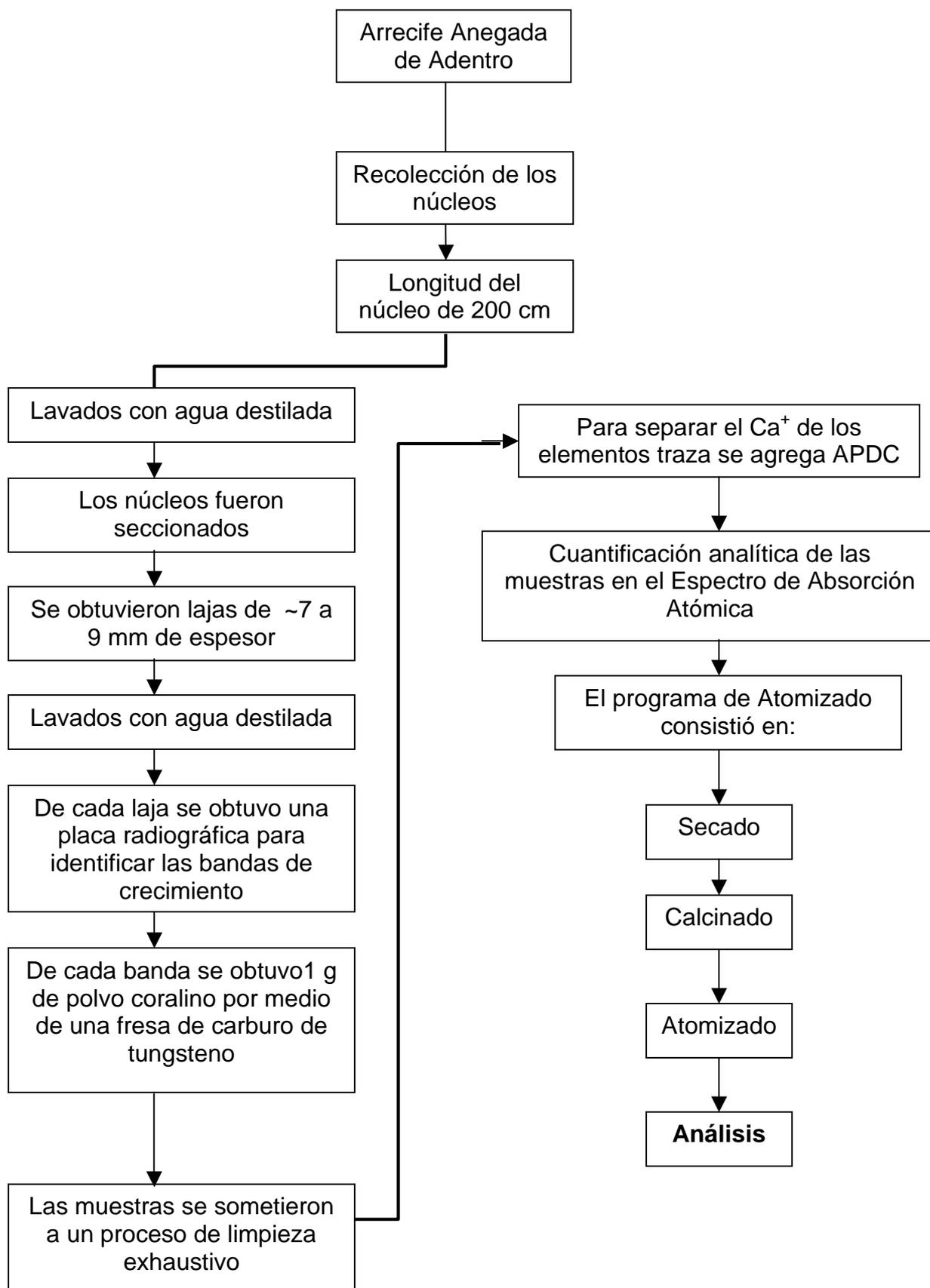


Figura 9.- Diagrama de flujo de la metodología utilizada para el análisis.

RESULTADOS

Del análisis de las muestras de polvo coralino obtenido del coral *Montastraea faveolata*, se determinó la concentración de Cd anualmente, obteniéndose un registro de 167 años, donde el año 1835 hasta el 2002. Las concentraciones obtenidas se muestran en la Tabla II.

Tabla II.- Registro cronológico de las concentraciones de Cd en el coral *Montastraea faveolata*.

Año	Concentración Cd ng/g						
2002	0.00	1960	0.24	1918	1.27	1876	0.48
2001	0.06	1959	0.46	1917	0.76	1875	0.63
2000	0.16	1958	0.38	1916	0.95	1874	0.92
1999	0.35	1957	0.42	1915	1.29	1873	0.28
1998	0.35	1956	1.06	1914	1.37	1872	1.38
1997	0.16	1955	0.67	1913	0.00	1871	0.30
1996	0.15	1954	0.56	1912	0.33	1870	0.00
1995	1.34	1953	0.82	1911	0.58	1869	0.18
1994	0.16	1952	0.40	1910	1.37	1868	0.19
1993	0.35	1951	0.04	1909	0.95	1867	0.47
1992	0.19	1950	0.52	1908	0.72	1866	0.02
1991	0.22	1949	0.43	1907	0.58	1865	0.17
1990	1.46	1948	1.05	1906	1.15	1864	0.00
1989	0.15	1947	0.28	1905	0	1863	0.00
1988	0.20	1946	0.32	1904	1.15	1862	0.67
1987	0.17	1945	0.24	1903	0.83	1861	0.10
1986	0.20	1944	0.21	1902	1.24	1860	0.73
1985	0.23	1943	0.44	1901	0.61	1859	0.77
1984	0.55	1942	0.07	1900	1.48	1858	0.58
1983	0.19	1941	0.58	1899	0.74	1857	1.75
1982	0.19	1940	0.65	1898	0.93	1856	1.74
1981	0.31	1939	1.23	1897	1.63	1855	0.43
1980	0.67	1938	1.06	1896	1.16	1854	0.39
1979	0.95	1937	0.96	1895	1.51	1853	0.45
1978	1.33	1936	0.81	1894	1.48	1852	0.89
1977	0.72	1935	1.09	1893	1.75	1851	1.06
1976	0.57	1934	1.07	1892	0.85	1850	0.54
1975	0.24	1933	0.78	1891	0.31	1849	0.54
1974	0.63	1932	1.15	1890	0.29	1848	0.46
1973	0.58	1931	0	1889	0.29	1847	0.28
1972	0.51	1930	1.90	1888	0.34	1846	0.54
1971	0.73	1929	1.44	1887	0.32	1845	0.77
1970	0.50	1928	1.21	1886	0.35	1844	0.69
1969	0.36	1927	0.54	1885	0.32	1843	0.86
1968	1.39	1926	0.48	1884	0.33	1842	0.67
1967	1.27	1925	0.80	1883	0.33	1841	0.28
1966	0.79	1924	0.35	1882	0.30	1840	0.81
1965	0.48	1923	0	1881	0.43	1839	1.23
1964	0.46	1922	0.91	1880	1.03	1838	1.20
1963	0.42	1921	1.45	1879	0.86	1837	0.68
1962	0.79	1920	0.17	1878	1.26	1836	0.91
1961	0.17	1919	0.10	1877	1.07	1835	0.76

Los niveles ambientales de Cd muestran una variabilidad a través de los años que (Figura 10) muestra que la concentración de Cd no es constante.

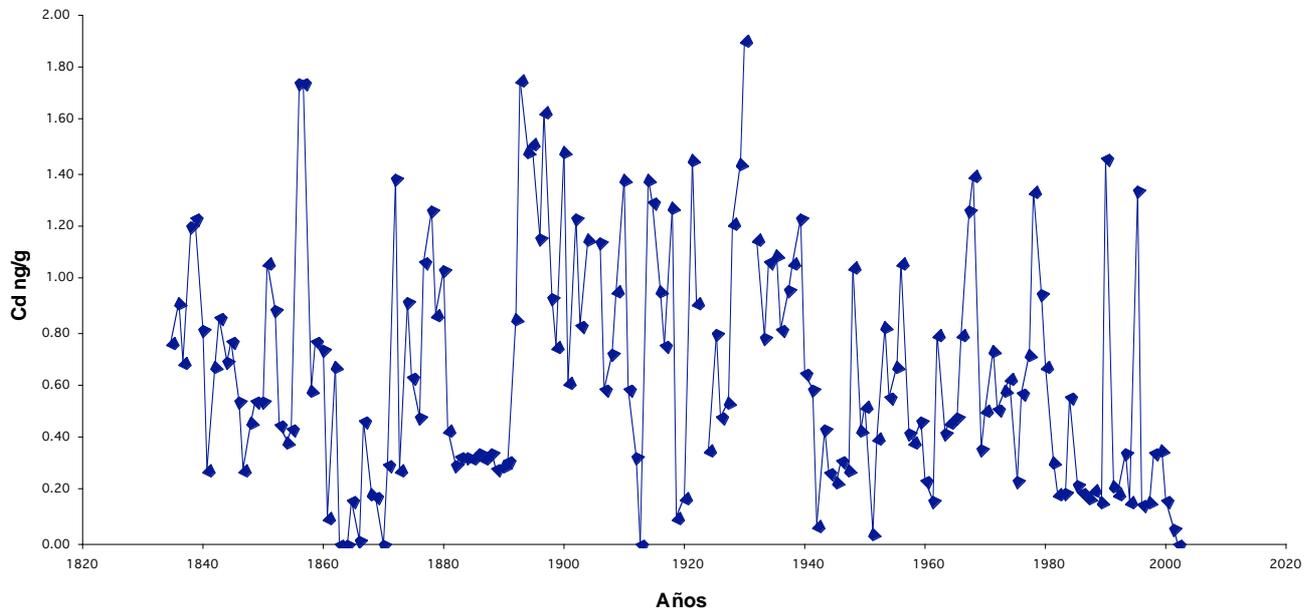


Figura 10.- Registro anual de los niveles ambientales de Cd en el coral *Montastraea faveolata*.

La concentración de Cd en el coral *Montastraea faveolata* presenta un promedio general de 0.66 ng/g con un intervalo de variación desde 0.02 ng/g en el año de 1866, a 1.90 ng/g en el año de 1930. De esta manera la concentración de Cd a partir de 1835 presenta una serie de oscilaciones durante todo el registro. A partir de 1891 se da un incremento en la concentración hasta llegar a los 1.74 ng/g en 1893. Se alcanza el nivel máximo de Cd de todo el registro en el año de 1930, y presenta oscilaciones continuas durante el resto del registro.

ANÁLISIS DE RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para verificar si existen o no diferencias significativas de las concentraciones de cadmio obtenidas, se construyó una gráfica con los promedios y desviación estándar por décadas (Figura 11).

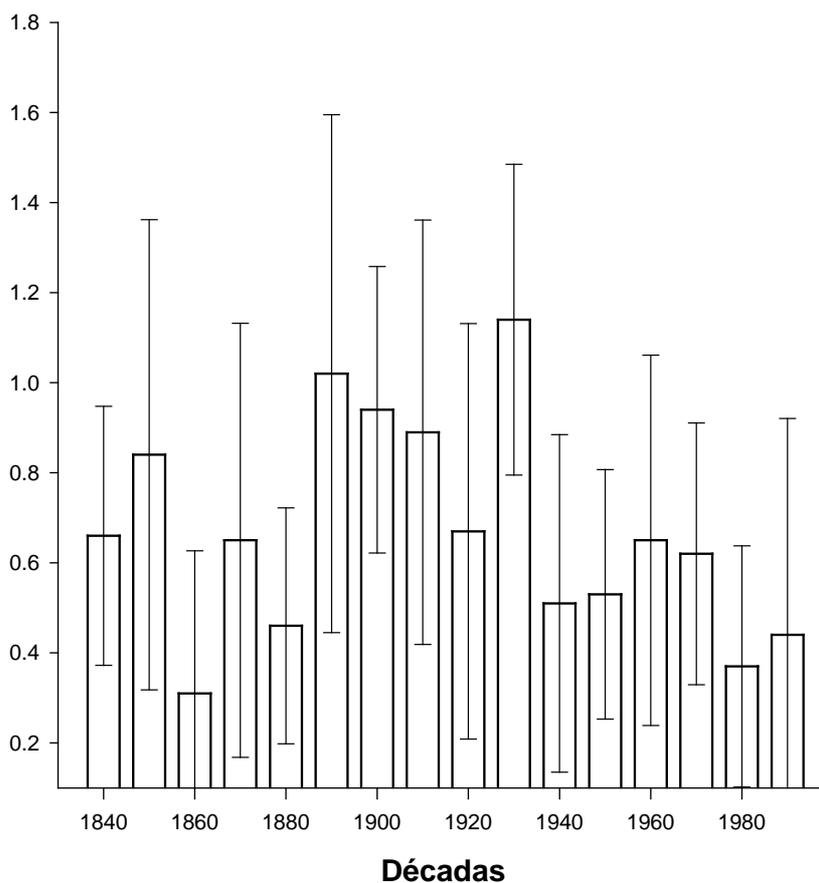


Figura 11.- Concentración promedio de cadmio por cada 10 años.

La década con la concentración de cadmio más elevada es la de 1930 a 1939 con una concentración promedio de 1.12 ng/g y posteriormente la de 1890 a 1899 con un promedio de 1.07 ng/g. Los niveles ambientales más elevados de Cd se dan de 1890 a 1930, y la que tiene niveles más bajos es la de 1860 a 1869 con un promedio de 0.25 ng/g. Se dividieron los datos en etapas de acuerdo a los niveles promedio de cadmio que se registraron (1835-1889, 1890-1939, 1940-2003) para verificar si existen diferencias significativas entre

ellos, por lo cual, se realizó el análisis estadístico de la Prueba de Kruskal-Wallis (Tabla III).

Tabla III.- Tabla de contingencia de los rangos de las concentraciones de Cd para la Prueba de Kruskal-Wallis.

Épocas	Observaciones ≤ 0.57	Observaciones > 0.57	Total por renglón
1835-1889	30(28.15)	25(26.84)	55
1890-1939	12(25.59)	38(24.40)	50
1940-2002	44(32.25)	19(30.75)	63
Total por columna	86	82	168

Una vez realizada la tabla, se obtuvo que para el periodo 1890-1939 tiene un valor de $P = 23.79$, donde el grado de libertad es de 7.81, por lo cual, sí existen diferencias significativas entre los niveles ambientales de Cd entre este periodo y los otros dos que son 1835-1889 y 1940-2003. Esto nos indica que a pesar de que las concentraciones presentan un variabilidad, hay una época en la cual se dan concentraciones significativamente estadísticas más elevadas de Cd. Para determinar entre cuáles hay las diferencias se realizó la prueba de U de Mann-Whitney-Wilcoxon donde se obtuvo que para el periodo de 1840-1880 se tiene un valor promedio de 0.60, para 1890-1939 se tiene un promedio de 0.95 y para 1940 al 2002 el promedio es de 0.49.

Al realizar La prueba de U de Mann Whitney-Wilcoxon resultó que se comprueba estadísticamente que de 1890 a 1939 sí hay diferencias significativas con respecto a los demás años, y entre los periodos 1835 - 1889 y 1940 - 2003 no hay diferencias significativas. Para estos dos últimos periodos, las concentraciones de Cd sí presentan oscilaciones, pero no hay una variabilidad significativa estadísticamente entre éstas. Por lo cual se deduce que durante los 50 años de 1890 a 1939 se dan las concentraciones de

Cd más elevadas. Esto puede ser a causa de que en este periodo la incorporación de cadmio era elevado.

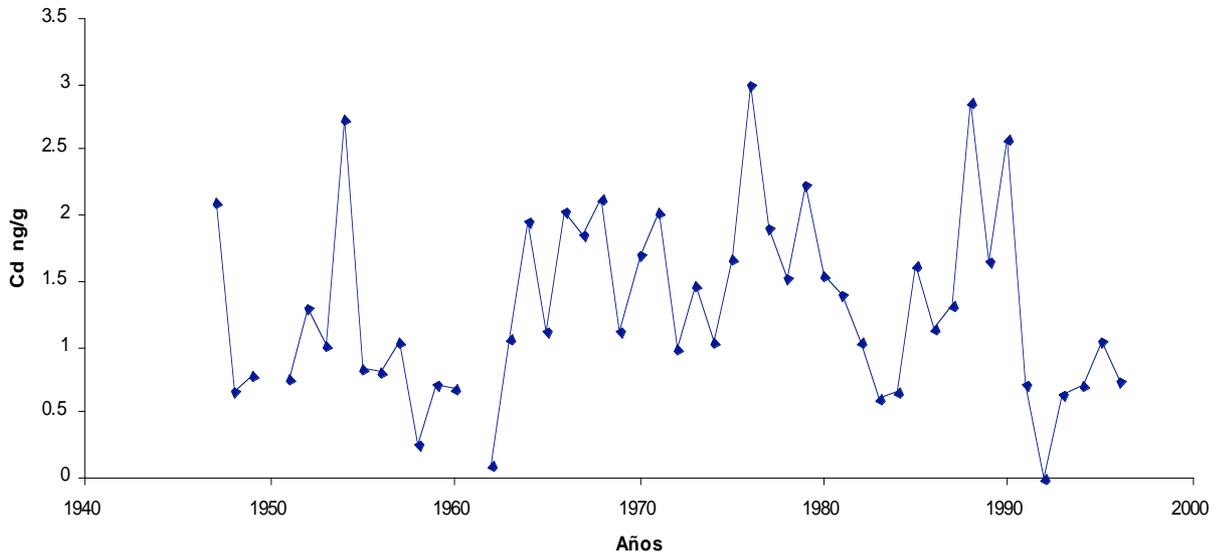


Figura 12.- Concentración de Cd para el área de Cancún obtenidas del coral *Montastraea annularis*.

Para efectos de comparación, con los años recientes, se utilizaron los datos de Cd para el área de Cancún en el Caribe Mexicano, utilizando el registro geoquímico del coral *Montastraea annularis* los resultados obtenidos se muestran en la Figura 12. Se obtuvo un registro de 50 años y una concentración promedio de Cd de 1.31 ng/g.

Para los años de 1950 y 1961 no se obtuvieron valores, ya que las muestras no pudieron ser cuantificadas con el Espectro de Absorción Atómica.

En el área del Sistema Arrecifal Veracruzano, la concentración promedio de cadmio fue menor a la registrada para el área de Cancún; para corroborar esto, se realizó el análisis estadístico de Prueba de la Suma de Rangos de Wilcoxon en la cual se utilizan los rangos de los datos obtenidos tanto para Veracruz como para Cancún. Con este análisis se obtuvo que para Veracruz el valor de los rangos obtenido fue de 14991.5 y para Cancún 1176 por lo cual sí hay diferencias estadísticamente significativas entre las dos zonas de muestreo. Lo cual nos indica que en Cancún las concentraciones de Cd fueron más elevadas que las obtenidas para el Sistema Arrecifal Veracruzano. Se deduce que los niveles oscilantes de cadmio en Veracruz, son resultado del efecto de diferentes factores, como pueden ser las descargas provenientes del Río Jamapa. La Figura 13 muestra el gráfico de los resultados.

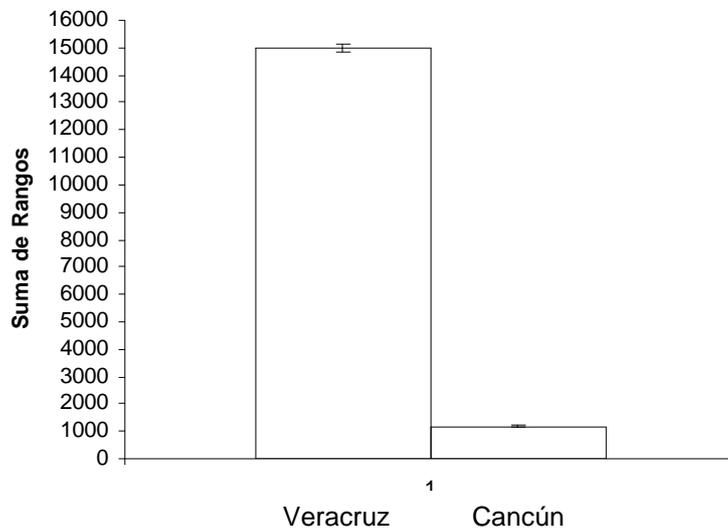


Figura 13.- Resultados obtenidos de la prueba de Suma de Rangos de Wilcoxon para Cd para Veracruz y Cancún.

En estudios realizados para cuantificar Cd, por Shen y Boyle en 1987, se registró un rango en la concentración de cadmio para los corales las Galápagos de 0.15 a 0.7 ng/g. Rozales y Carranza, en el 2005, registraron una

concentración de cadmio en el río Coatzacoalcos que va de 0.31 a 0.9 ng/g. Reuer, en el 2003, reportó una concentración promedio de Cd en esqueleto de corales de 0.237 ng/g en Cariaco Basin. Así mismo Shen, en 1986, registró en un análisis para las Bermudas una concentración de 0.44 ng/g de cadmio. Boyle y colaboradores registraron para San Diego Panamá que la concentración de Cd varía entre los 0.15 y 0.75 ng/g, Burland y Franks, para el Mar del Sargasso, cuantifican niveles de Cd de 0.02 ng/g. Villanueva y Páez-Ozuna analizaron la concentración de Cd en varios sistemas lagunares del Golfo de México, obteniendo los siguientes resultados: Laguna Madre, Tamaulipas 0.6 µg/l, Tampamachoco, Veracruz 1.00 ng/g, Mandinga, Veracruz 2.00 ng/g, Laguna del Carmen, Laguna Atasta, Campeche 0.3 ng/g, Términos, Campeche 0.15-0.20 ng/g, de Cadmio.

La cuenca del río Jamapa se origina por los escurrimientos de los deshielos y lluvias que ocurren en las faldas del Pico de Orizaba a 4,700 msnm. desembocando en el Sistema Arrecifal Veracruzano, como se observa en la Figura 14.

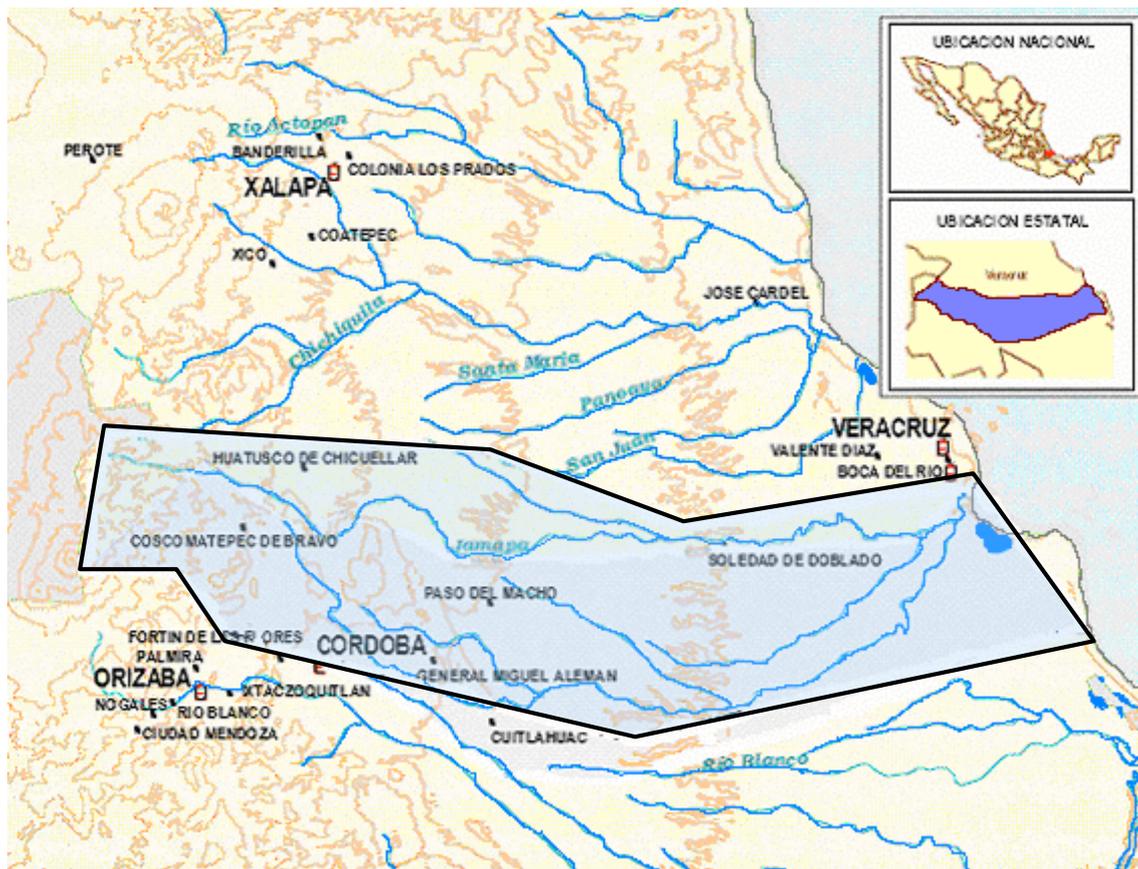


Figura 14.- Cuenca del Río Jamapa y su desembocadura hasta el Sistema Arrecifal Veracruzano. Fuente: Comisión Nacional del Agua (CNA).

Debido a que las descargas de los ríos, principalmente el Jamapa, pueden aportar una gran cantidad de material particulado, que tiene un origen variado y puede ser producto de las zonas de cultivo desde las cuales pueden ser arrastrados diversos metales pesados, se obtuvieron los datos del volumen de descargas del Río Jamapa a partir del año 1952 hasta el año 2002. Estos datos se compararon con la concentración de cadmio registrada por el coral *Montastraea faveolata* en el Sistema Arrecifal Veracruzano para el periodo de 1952 - 2002, los datos se muestran en la Tabla IV.

Tabla IV.- Volumen de descargas del Río Jamapa y concentración de cadmio en el coral *Montastraea faveolata*.

Año	Gasto	Con. de Cd ng/g	Año	Gasto	Con. de Cd ng/g
1952	837496	0.04	1978	513758	0.72
1953	335450	0.40	1979	512916	1.33
1954	613090	0.82	1980	510343	0.95
1955	1111225	0.56	1981	895800	0.67
1956	573180	0.67	1982	264108	0.31
1957	302588	1.06	1983	587259	0.19
1958	916152	0.42	1984	541108	0.19
1959	500396	0.38	1985	419786	0.55
1960	594195	0.46	1986	518782	0.23
1961	657430	0.24	1987	544178	0.2
1962	379241	0.17	1988	513415	0.17
1963	390918	0.79	1989	482653	0.2
1964	401109	0.42	1990	395122	0.15
1965	441112	0.46	1991	864190	1.46
1966	512125	0.48	1992	934174	0.22
1967	452853	0.79	1993	995675	0.19
1968	472316	1.27	1994	365883	0.35
1969	997660	1.39	1995	583026	0.16
1970	601895	0.36	1996	413082	1.34
1971	388051	0.50	1997	558446	0.15
1972	698801	0.73	1998	670791	0.16
1973	574360	0.51	1999	684437	0.35
1974	643920	0.58	2000	485378	0.35
1975	545020	0.63	2001	454482	0.16
1976	600582	0.24	2002	375908	0.06
1977	388596	0.57			

Posteriormente se realizó un análisis de correlación utilizando un desfase de un año entre el volumen de las descargas y la concentración de cadmio, es decir, que la concentración de cadmio registrada por el coral en año de 1952 se correlacionó con el volumen de descargas del año 1951 y así sucesivamente y se obtuvo un coeficiente de correlación de 0.39.

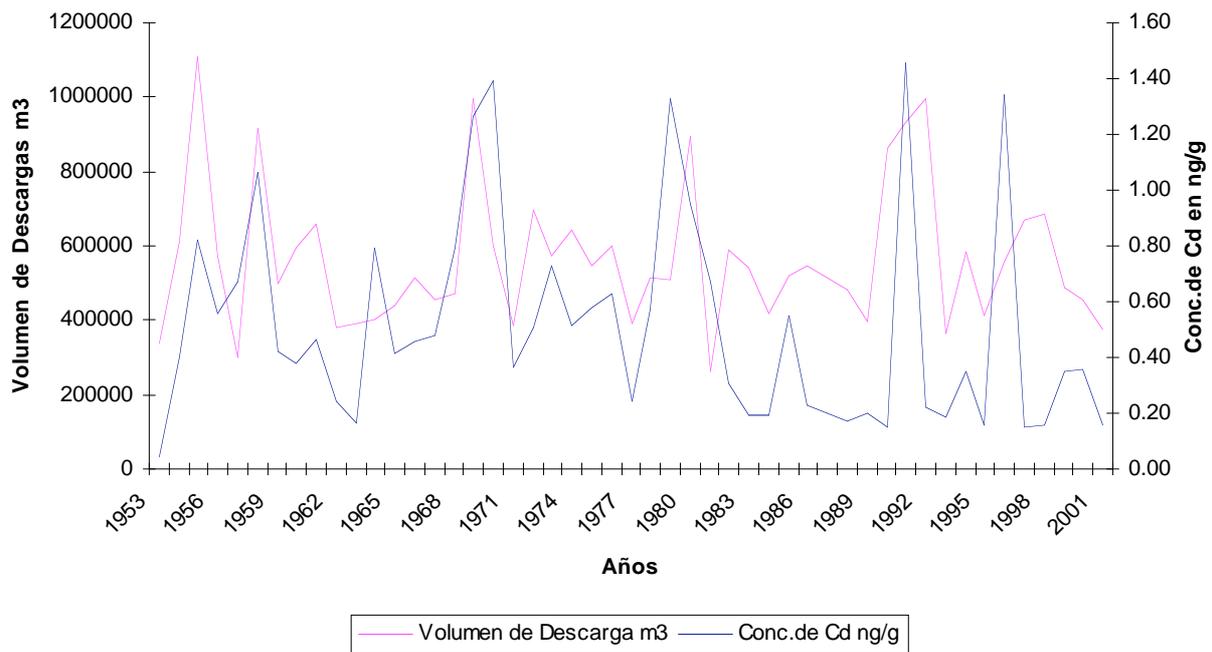


Figura 15.- Gráfico de comparación entre la concentración de cadmio y las descargas del Río Jamapa con un desfase de un año.

De acuerdo a estos resultados se infiere que el total de la concentración de Cd registrada en el arrecife Anegada de Adentro es influenciado en un 39% por las descargas provenientes del Río Jamapa.

Tabla V.- Concentración promedio de cadmio en sedimentos de diferentes sistemas acuáticos del estado de Veracruz.

Metal	Alvarado	Mandinga	Río	Río	Tamiahua
			Coatzacoalcos	Blanco	
Cd	L.D.	0.089±0.046 ng/g	0.164 ng/g	0.164 ng/g	0.621±0.186 ng/g

L.D. no detectable.

Para corroborar lo anterior, tendría que correlacionarse la concentración de Cd en el Jamapa, para el periodo 1952-2002, pero no se tienen registros de la concentración de cadmio en el río Jamapa por lo cual se utilizaron registros de Cd en sistemas acuáticos aledaños al Jamapa. Esto datos se muestran en la

Tabla V. La presencia de Cd en estos sistemas, nos indica que probablemente el cadmio se encuentra también en el sistema del Jamapa.

Una de las posibles entradas de cadmio al sistema del río Jamapa es por producto del intemperismo en las rocas. En la cuenca hidrológica del Jamapa, que drena sus aguas directamente en el SAV, la litología y los tipos de suelo varían de acuerdo a la altitud. (INEGI: Cartas E-14-3 Geología y Suelos). En la parte alta cerca del Pico de Orizaba, predominan las andesitas y formaciones basálticas con suelos de tipo Andosol. Se ha registrado que este tipo de suelo presenta una alta actividad de intercambio catiónico (Cruz-Huerta y Geissert-Kientz 2000) por lo cual diversos metales se pueden presentar en concentraciones de moderadas a altas.

Hacia la parte media cerca de Coscomatepec y Huatusco, se encuentran principalmente tobas y materiales volcanoclásticos, formados por el intemperismo de los materiales basálticos con suelos de tipo Luvisol crómico y eútrico.

En la parte más baja se encuentran tobas y calizas y el principal tipo de suelo es el Vertisol pélico (Carta de suelos E-14-3, INEGI). Los suelos en la cuenca del Jamapa son derivados de la intemperización de rocas volcánicas en un ambiente tropical húmedo, por lo cual son ricos en arcillas con alto contenido de minerales (Bautista-Zuñiga *et al.*, 1998).

Tabla VI.- Concentración de cadmio en rocas ígneas. Fuente: Villanueva, 2003.

Tipo de roca	Rango [mg kg ⁻¹]	Promedio [mg kg ⁻¹]
Riolitas	0,03-0,57	0,230
Granitos	0,01-1,60	0,200
Basaltos	0,01-1,60	0,130

Otra de las posibles fuentes de entrada de cadmio al río Jamapa se da por la utilización de los fertilizantes fosfatados que dentro de su composición química tienen cadmio (Villanueva, 2001). En la Tabla VII se presenta la concentración de cadmio en los fertilizantes fosfatados que son producidos en México.

Tabla VII.- Contenido de cadmio en diferentes fertilizantes fosfatados producidos en México. Fuente: Valenzuela, 2001.

Fertilizantes fosfatados	Concentración de Cd (mg/kg de fertilizante)
Fosfato dinámico	11,3
Fosfato monoamónico	12.3
Superfosfato triple	26

En el año de 1995 se produjeron 4.4 millones de toneladas de fertilizantes nivel nacional teniendo un incremento en la producción del 194% en comparación al año de 1980 (FERTIMEX, 2006, <http://www.fertimex.com>, SAGARPA; 2006, <http://www.sagarpa.gob.mx>). Para el año de 1990 se dio la mayor producción de fertilizantes fosfatados, teniendo un incremento de 52% en comparación al año de 1985 (INEGI, 2005, <http://www.inegi.gob.mx>).

Los fertilizantes que en México se encuentran disponibles en el mercado, representaron un 12.76% del consumo total de fertilizantes, en el año 2000 para el área de Veracruz (<http://www.sagarpa.gob.mx>). La entrada de cadmio a las zonas costeras del Golfo de México se puede dar por lixiviado de los suelos agrícolas en los cuales se utilizan dichos fertilizantes.

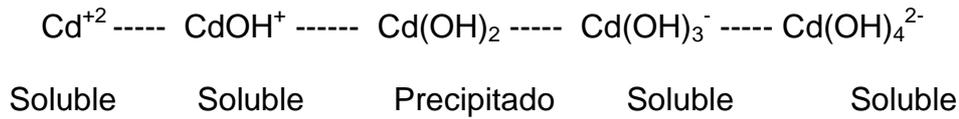
La alta contaminación de los ríos (Tabla VI) se debe principalmente a las descargas industriales de aguas residuales sin tratamiento o con tratamiento deficiente. Este tipo de descargas constituye 68% del volumen descargado a ríos y cauces de forma puntual, además de que aporta 76% de la carga contaminante medida en términos de la demanda biológica de oxígeno (DBO). Dentro de las descargas industriales, las correspondientes a los ingenios azucareros y a las instalaciones de PEMEX, representan 50% del volumen generado por este sector, 65% de la carga orgánica de DBO y 89% de la demanda química oxígeno (DQO). Por su parte, las descargas de origen municipal junto con las del sector servicios, participan con 32% del volumen descargado y 24% de la carga contaminante; también el depósito de basura en barrancas, contribuye al deterioro de la calidad del agua (Diagnóstico del Sector Agua en Veracruz); en la Tabla VII se muestran los tipos de industria en los cuales se emplea el cadmio y por lo tanto dentro de sus desechos llevan este metal.

Tabla VIII.- tipos de industria que emplean cadmio. Fuente: Paez-Ozuna, 2005

Cd
Petroquímica
Química
Fertilizantes
Refinerías de Petróleo
Acero
Fundidora no-ferrosa
Motriz

Los metales pesados como el cadmio suelen formar asociaciones con los sedimentos que se encuentren disponibles en los ríos, así como con minerales como carbonatos y sílice, y en mayor grado con sustancias orgánicas, mediante procesos de intercambio iónico, adsorción, quelación y formación de combinaciones químicas, por lo cual se acumulan en los sedimentos de ríos, lagos y mares (Dekov et al., 1998, Förstner y Wittmann, 1981). Los sedimentos que se encuentran en los ríos pueden actuar como portadores y posibles fuentes de contaminación de metales pesados, ya que estos pueden ser liberados a la columna de agua por cambios en las condiciones ambientales, tales como el pH, potencial redox, oxígeno disuelto o la presencia de quelatos orgánicos (Sing *et al.*, 1999, Carignan y Tessier, 1988, Förstner, 1987, Sigg *et al.*, 1987).

El pH afecta la especiación química y la movilidad del cadmio; al aumentar progresivamente la concentración de iones hidroxilo, el Cd^{+2} forma secuencialmente diferentes especies hidroxiladas:



Así, el pH puede influir en la adsorción o liberación de cationes por las sustancias orgánicas. El potencial redox influye sobre los fenómenos de especiación. A altos valores del potencial redox se asocian fenómenos oxidantes. Los sedimentos están sometidos a condiciones redox que pueden afectar a elementos tales como C, Ni, O, S, Fe, Ag, As, Cr, Hg Y Pb. Así, cuando los sulfatos se reducen a sulfuros la tendencia es producir la precipitación de los metales y el Cd suele precipitar como CdS (Word, 1989; Förstner *et al.*, 1990, Babich y Stotzky, 1983). Todos estos procesos se dan principalmente cuando se produce la mezcla de aguas de diferentes orígenes, lo cual se da en la zonas de desembocadura de los ríos al mar (Förstner *et al.*, 1990).

Los niveles ambientales de cadmio en la zona del estado de Veracruz son relativamente bajos en comparación con Cancún; Libes (1992) menciona que del total de cadmio disuelto en el océano aproximadamente 70% se encuentra formando complejos orgánicos con el Cl^- y solamente 1.9% del total se encuentra disponible en el agua. Estos datos son establecidos de manera general en el océano, lo cual puede ser muy similar a lo que ocurre en el Sistema Arrecifal Veracruzano y quizá esto influya en la cantidad de Cd disponible en el agua ayudando a disminuir los niveles ambientales de cadmio. Las formas en las cuales se puede encontrar el cadmio en el agua marina se muestran en la Tabla IX.

Tabla IX.- Distribución de las formas de especies de Cd en el agua de mar.
Tomado de Libes, 1992.

Especies de Metal	Porcentaje
Cd^{2+}	1.9
CdCl^+	29.1
$\text{CdCl}_2/\text{Cd}(\text{OH})\text{Cl}$	37.2
$\text{CdCl}_3^-/\text{CdCl}_4^{2-}$	31.0
$\text{Cd}(\text{OH})_2$	0.8
Total	100 en agua de mar

El cadmio al entrar al agua es adsorbido electrostáticamente por las partículas de materia orgánica e inorgánica, el Cd en el agua tiene una carga (+) y la mayoría del material particulado tiene una carga (-), y una vez formado el complejo metal-partícula, éste precipita al fondo, reduciendo la disponibilidad de Cd en el agua, este proceso es conocido como adsorción y depositación (Libes, 1992).

Otra posible fuente de cadmio al medio ambiente marino es por la depositación vía atmosférica. Ya que el cadmio es un subproducto de la refinación del zinc, se liberan grandes cantidades de óxido de cadmio a la atmósfera y así es transportado por las corrientes eólicas desde las áreas de producción hasta las zonas costeras. La producción de cadmio en nuestro país se da principalmente al norte de México, el estado con mayor producción de cadmio es Chihuahua con 1615 toneladas en el año del 2003 y posteriormente el estado de Zacatecas con 1130 toneladas, por lo cual nuestro país ocupa el cuarto lugar mundial de la producción de Cd (Anuario estadístico de la minería, 2004). Aunado a esto en los Estados Unidos de Norteamérica (EEUU) también se da la producción de cadmio en grandes cantidades, en la Figura 16 se muestra la producción de cadmio en EEUU.

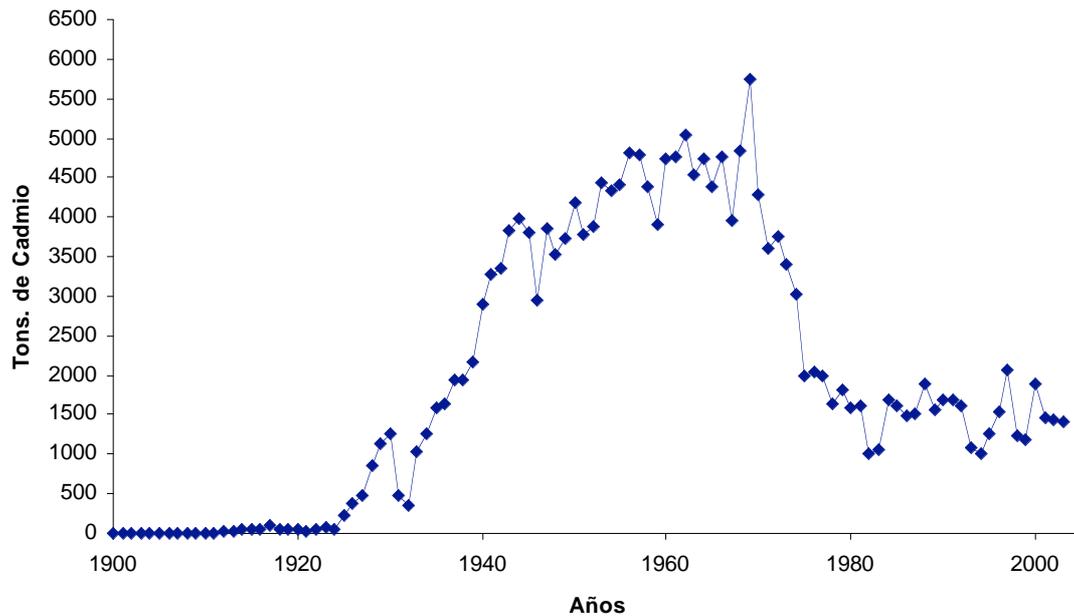
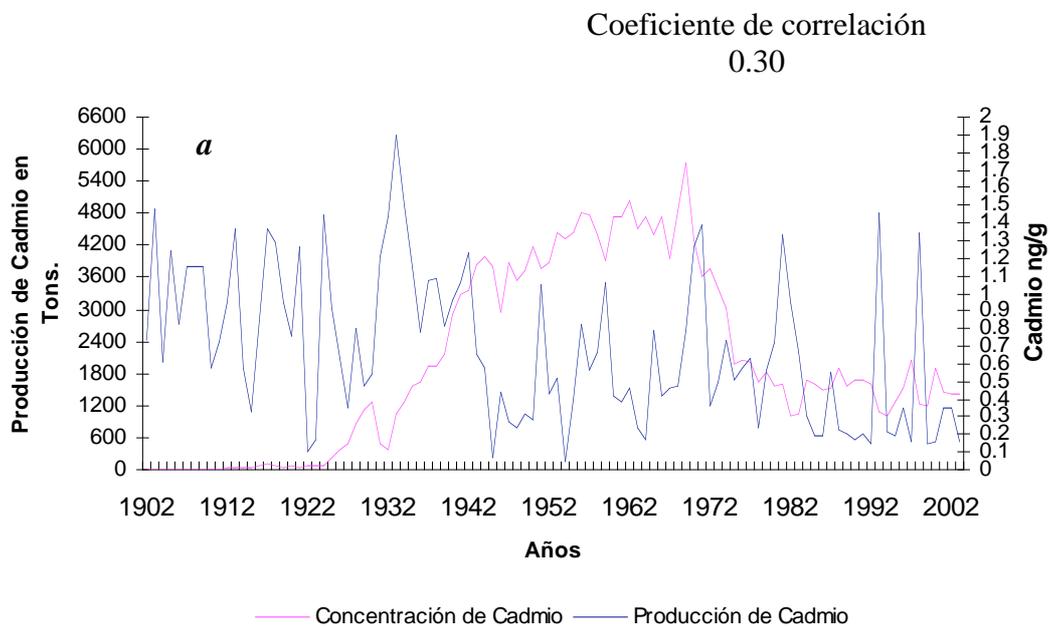


Figura 16.- Producción de cadmio en EEUU, en miles de toneladas. Fuente: Minerals Yearbooks, 2004.

Se realizó un análisis de correlación entre la producción de cadmio en la unión americana de 1906-2003 y la concentración de cadmio registrada en el coral *Montastraea faveolata* obtenido en el arrecife Anegada de Adentro del Sistema Arrecifal Veracruzano en el mismo periodo. Se obtuvo un coeficiente de correlación de 0.25, pero ya que el cadmio producido en los EEUU no llega de inmediato a las zonas costeras del Golfo de México, se hizo un desfase en los datos de 1, 2, 3, 4 y 5 años entre la producción y la concentración de Cd. La figura 17(a) muestra un gráfica en la cual se utiliza este desfase de dos años entre la producción y la concentración de Cd registrada por el coral de 1906 a 2003, por lo cual la cantidad de cadmio producido en el año de 1942 se relaciona con la concentración de Cd del año de 1944 y así sucesivamente. También se muestran los resultados de Shen y Boyle de la concentración de cadmio para los arrecifes coralinos de las Bermudas (Figura 17b) y la producción de cadmio en EEUU (Figura 17c)

El cadmio que es liberado a la atmósfera en los EEUU es transportado por las corrientes eólicas de los Westerlies (vientos del Oeste), que son los vientos que predominan todo el año, a excepción de los meses de invierno, en los cuales se da el fenómeno natural de los “Nortes”, que es una masa de aire frío que tiene una dirección hacia el Noreste. Shen y Boyle (1987) reportaron que los niveles de cadmio en las Bermudas se ven influenciados por la producción de cadmio en los EEUU, demostrando que el cadmio que se encuentra en la atmósfera es transportado por los Westerlies hasta las Bermudas. Algo similar ocurre para el Sistema Arrecifal Veracruzano, ya que el cadmio que es liberado en los EEUU puede ser transportado hasta las costas del estado de Veracruz por efecto de los “Nortes” influyendo en los niveles ambientales de cadmio.



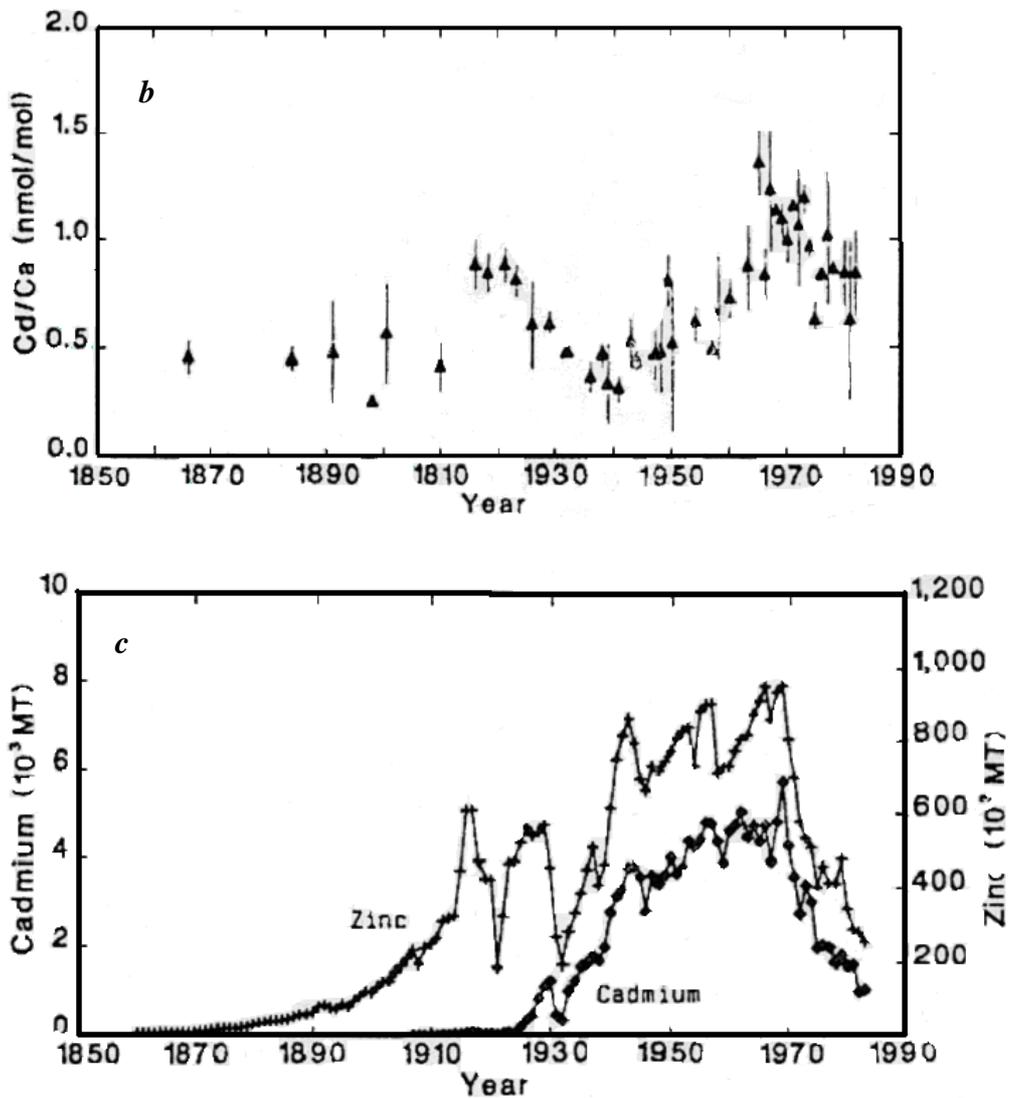


Figura 17.- a) Relación de la producción de cadmio en EU y la concentración de cadmio en el coral *Montastraea faveolata*, b) Concentración de cadmio en las Bermudas y c) Producción de cadmio en la unión americana (Fuente, Shen y Boyle 1987).

Nuestros datos muestran que existe una mayor correlación entre las dos variables cuando se utiliza un desfase de dos años, lo cual nos indica que las emisiones atmosféricas de cadmio en los EEUU influyen en las concentraciones de cadmio en el Sistema Arrecifal Veracruzano. Así, del total de cadmio que es fijado por el coral *Montastraea faveolata*, la producción de cadmio en la unión americana influye en un 30% del total de cadmio, registrado en Veracruz por el coral y se demuestra el tiempo que tarda, que es de dos

años en ser fijado el cadmio desde el momento en que es liberado a la atmósfera en los EEUU y llegar a las zonas costeras de Veracruz.

CONCLUSIONES

- ◆ La concentración de cadmio en el coral *Montastraea faveolata* del Sistema Arrecifal Veracruzano es más baja que la concentración registrado en Punta Nizuc, Cancún.
- ◆ El Río Jamapa tiene una influencia del 39% sobre los niveles ambientales de cadmio en el Sistema Arrecifal Veracruzano.
- ◆ Del total del cadmio que es registrado por el coral *Montastraea faveolata* en el Sistema Arrecifal Veracruzano las emisiones atmosféricas de cadmio producidas en los Estados Unidos tienen una influencia sobre las concentraciones de cadmio en un 30% de su concentración total.
- ◆ Se utilizó el registro geoquímico de Cd en las bandas anuales de crecimiento del coral *Montastraea faveolata* para poder hacer una reconstrucción retrospectiva de las condiciones ambientales en el Sistema Arrecifal Veracruzano.

BIBLIOGRAFÍA

Anuario Estadístico de la Minería, 2004

Babich H y Stotzky G. 1983. Developing standards for environmental toxicants: the need to consider abiotic environmental factors and microbe-mediated ecologic processes. *Environ Health Perspective*. 49: 247–260.

Barnes, J.L. y Lough, J.M. 1996. Coral skeleton storage and recovery of environmental information. *Global Change Biology*. 2: 569-589.

Bautista Z.F., Rivas S.H., Bazúa C.D. y Palacio G. 1998. Caracterización y clasificación de suelos con fines productivos en Córdoba, Veracruz, México. *Investigaciones Geográficas*, 36: 21-33.

Beltrán, J., Villasol, A., Botello, A.V. y Placios, F. 2005. Condición actual del ambiente marino-costero de la region del Gran Caribe. P. 1-24. Botello A.V., Rendon-von J.O., Gold-Bouchot G. y Hernández C. 2005. Golfo de México, Contaminación e Impacto Ambiental: Diagnostico y Tendencias. 2da Edición. Universidad Autónoma de Chapingo, Universidad Autónoma de México, Instituto Nacional de Ecología. México.

Botello, A.V. 1996. Hidrocarburos Tóxicos en cuerpos acuáticos y su Bioacumulación. *Petróleos Mexicanos-Instituto de Ciencias del Mar y Limnología, UNAM*. Enero, 1997. 166 pp.

Botello, A.V., Rojas G.J.L., Benítez, J.A., Lomelí, Z.D. 1996. Golfo de México, Contaminación e Impacto Ambiental: Diagnóstico y Tendencias. Universidad Autónoma de Campeche, EPOMEX.

Botello A.V., Rendon-von J.O., Gold-Bouchot G. y Hernández C. 2005. Golfo de México, Contaminación e Impacto Ambiental: Diagnostico y Tendencias. 2da Edición. Universidad Autónoma de Chapingo, Universidad Autónoma de México, Instituto Nacional de Ecología. México.

Carignan, R., Tessier, A. 1988. The co-diagenesis of sulfur and iron in acid lake sediments of southwestern Québec. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 52, No. 5, pp.1179-1188.

Caso, M. Pisanty, I. Ecurra, E. 2005. Diagnostico Ambiental del Golfo de México. Secretaria del Medio Ambiente.

Chester, Roy. 2000. *Marine Geochemistry*. Blackwell Science Ltd. Segunda Edición. United States of America.

Delaney, M.L., Linn, L.J. y Druffel, R.M. 1993. Seasonal cycles of manganese and cadmium in coral from the Galapagos Islands. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 57:347-354.

Förstner U. y Wittman C. T. W. 1981. Metal Pollution in the aquatic Environment. Springer-Verlag, Berlin.

Frederick, K.L. y Edgard, J.T. 1997. The Atmosphere an Introduction to Meteorology. Prentice Hall. New Jersey.

Guzmán, H.M. y Jarvis, K.E. 1996. Vandium century record from Caribbean reef corals: a tracer of oil pollution in Panama. *Ambio*. 25(8):523-526

Guzmán, H.M. y Jiménez. 1992. Contamination of coral reefs by heavy metals along the Caribbean coast of Central America (Costa Rica y Panama). *Marine Pollution Bulletin*. 24(11): 554-561

Heilprin, P.A. 1890. The Corals and coral reefs of the western waters of the Gulf of Mexico. *Academy National of Science. Philapdelphia*. 42: 303-316

Horta, P.G. y Ramírez, R.P. 1996. Niveles de plomo en esqueleto del coral Arrecifal *Montastraea annularis*. Pp 363-367. En Botello, A.V., Rojas, J.L., Benítez, J.A. y Zárate. 1996. Golfo de México, contaminación e impacto ambiental: Diagnóstico y tendencias. Universidad Autónoma de Campeche. EPOMEX serie científica. 5. 666p.

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

Huerta L.C., Kientz D.G. 2000. Carga eléctrica de los andosoles del Cofre de Perote, Veracruz, México. *Terra Vol.* 18. No. 2

Instituto Nacional de Ecología, INEGI, [En línea], <http://www.inegi.gob.mx/est/default.aspx?c=2344>

Knutson, R.A., Buddemeire, R.W., Smith, S.V. 1972. Coral chronologies: seasonal growth bands in reef corals. *Science*. 177:270-272.

Kühlmann, D.H.H. 1975. Charakterisierung der korallenriffe vor Veracruz, Mexico. *Int. Revue. Ges. Hydrobiology*. 60(4): 495-521

Lang, J., Alcolado, J.P., Carricart, G.M., Chiappone, A., Curran, P.D., Gaudian, F., Geraldés, S.G., Smith, W., Tunnell y Wiener, J. 1998. Status of coral reefs in the Northern areas of the Wider Caribbean. Pp. 123-134. En Wilkinson, C. 1998. Status of coral reefs of the world. Australian Institute of Marine Science. Australia.

Libes, M.S. 1992. An Introduction to Marine Biogeochemistry. John Wiley and Sons, Inc. United States of America.

Linn, L.J., Delaney y Druffel R.M. 1990. Trace metals in contemporary and seventeenth-century Galapagos coral: records of seasonal and annual variations. *Geochimica et Cosmochimica. Acta* 54:387-394.

Livingston, H.D. and Thompson, G. 1971. Trace elements concentrations in some moderns corals. *Limnology Oceanography*. 16:786-796.

Maskarinec M. P. y Moody R. L. (1988). Storage and preservation of environmental samples. In: *Principles of environmental sampling*. Ed. ACS Professional Reference Book, American Chemical Society, pp. 145-155.

Paez, O.F. 2005. Efecto de los Metales Pesados. Instituto de Ciencias del Mar y Limnología, UNAM, p. 343-360.

Paez, O.F. 1996. Fuentes de Metales Pesados en la zona costera marina. P. 297-308. En Botello, A.V., Rojas, J.L., Benítez, J.A. y Zárte. 1996. Golfo de México, contaminación e impacto ambiental: Diagnóstico y tendencias. Universidad Autónoma de Campeche. EPOMEX serie científica. 5. 666p.

Ponce, V.G. y Botello, V. A. Niveles de Hidrocarburos en el Golfo de México. Instituto de Ciencias del Mar y Limnología, UNAM. p. 269-298

Reuer, K.M., Boyle, A.E., Cole E.J. 2003. A mid-twentieth century reduction in tropical upwelling inferred from coralline trace element proxies. *Earth and Planetary Science Letters*. 210:437-452.

Rosales-Hoz, L. Cundy, A.B. Bahena-Manjarrez, J.L. 2003. Heavy metals in sediment cores from a tropical estuary affected by anthropogenic discharges: Coatzacoalcos estuary, Mexico. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 58: 117–126.

Secretaria de Agricultura, Ganadería, Desarrollo Rural, Pesca y Alimentación, SAGARPA, [En línea], <http://www.sagarpa.gob.mx>

Scot, P.J.B. 1990. Chronic pollution recorded in coral skeleton in Hong Kong. *Journal Exp. Marine Biology and Ecology*. 139: 51-64

Scott, P.J.B. y Davies, M. 1997. Retroactive determination of industrial contaminants in tropical marine communities. *Marine Pollution Bulletin*. 34: 975-980

Shen, G.T. and Boyle, E.A., Lea, D.W. 1987. Cadmium in corals as a tracer of historical upwelling and industrial fallout. *Nature* 328:794-796.

Shen, G.T. and Boyle, E.A. 1988. Determination of lead, cadmium and other trace metals in annually-banded corals. *Chem. Geol.* 67:47-62

Siegel, F.R. 1960. The effect of strontium on the aragonite-calcite ratios of Pleistocene corals. *Journal of Sedimentology and Petrology*. 30(2):297-304.

Sigg L., Stur., Kistler D. 1987. Vertical Transport of Heavy Metals by Settling Particles in Lake Zurich. *Limnology and Oceanography*, Vol. 32, No. 1, pp. 112-130.

Skoog, D.A., West, D.M., Holler, F.J., 1995. Química Analítica. McGraw-Hill. México.

Stewart, J. F., White, C.J. y McCulloch, T.M. 2001. Porites corals as recorders of mining of environmental impacts: Misima Island, Papua New Guinea. *Geochimica et Cosmochimica*. 66 (1): 45-62.

Stoddart, D.R. 1969. Ecology and morphology of recent coral reefs. *Biology Review*. 44: 433-498

Swart, P.K. 1981. The strontium, magnesium and sodium composition of recent scleractinian coral skeleton as standards for paleoenvironmental analysis. *Palaeogeography Paleoclimatology Paleoecology*. 34: 115-136

Toledo, O.A. 2005. Marco conceptual: caracterización ambiental del Golfo de México. El Colegio de Michoacán A.C. P. 25-52. In: Botello A.V., Rendon-von J.O., Gold-Bouchot G. y Hernández C. 2005. Golfo de México, Contaminación e Impacto Ambiental: Diagnostico y Tendencias. 2da Edición. Universidad Autónoma de Chapingo, Universidad Autónoma de México, Instituto Nacional de Ecología. México.

Valenzuela, P.A. 2001. Determinación de los niveles de cadmio en distintos fertilizantes fosforados y su acumulación en el suelo. Tesis para optar al grado de Magíster en Ciencias 108 Agropecuarias con Mención Producción de Cultivos. Santiago, Chile. Pontificia Universidad Católica de Chile. 80p.

Gobierno de Veracruz, [En línea], <http://www.veracruz.gob.mx>

Villanueva, N.L.R. 2003. Evaluación del impacto de los fertilizantes fosfatados en la Acumulación de cadmio en suelos cultivados con maíz (*zea mays*). Universidad de Chile.

Yonge, C.M. 1963. The biology of coral reefs. *Marine Biology*. 1: 209-260