



---

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
**FACULTAD DE QUÍMICA**

**“DETERMINACIÓN DE METALES DISUELTOS EN AGUA DE LA SONDA DE  
CAMPECHE 2007”**

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
INGENIERO QUÍMICO**

**PRESENTA**

**DANIEL GARRIDO MARTÍNEZ**

**MÉXICO, D.F.**

**MARZO 2009**

---





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.

## **AGRADECIMIENTOS.**

Deseo dar un especial agradecimiento al Dr. Felipe Vázquez Gutiérrez por haber apoyado y dirigido este trabajo de tesis y por sus valiosas correcciones.

Al M en C Héctor Mauricio Alexander Valdés por la ayuda para la realización de esta tesis.

A los miembros del jurado por haber dedicado un inapreciable tiempo para la revisión de este trabajo de tesis.

Al proyecto UNAM 132: Estudio Físicoquímico de Ríos, Lagos, Lagunas y mares de la República Mexicana.

A mis padres Daniel y Laura por sus consejos y su amor.

A mis hermanos Jessica, Misael, Dallana y Joel por su apoyo y su amor.

Al M. en Biol. Adrián Díaz por sus consejos y sus enseñanzas compartidas.

Al Biol. Antonio Frausto por toda su ayuda en esta tesis..

A mis mejores amigos de toda la carrera Juan, Karina, Manuel, Alex, Iris y Diana.

A todos mis compañeros y amigos del Laboratorio de Físicoquímica Marina: Paty, Armando, Gustavo, Isabel, Livia, Edgar, Balbis, Azucena, Víctor, Roberto, Arcelia, Ariel y Daniel.

## **DEDICATORIAS**

*A **Dios** por que a el le debo todo lo que soy y todo lo que tengo. Sin ti no lo hubiera conseguido, por estar conmigo en los momentos más difíciles de mi vida, por darme fuerzas cuando ya no tenia, por permitirme llegar a esta etapa de mi vida y sobre todo por tu gran amor hacia mí sin merecerlo.*

*A mi **madre Laura**, por que sin ti no lo hubiera logrado. Por creer en mi, por quitarte el pan de la boca y dármelo sin condición, por demostrarme el mas grande concepto en la vida que es el amor. Por estar a mi lado cuando más lo necesitaba, por tus desvelos y tus sacrificios que me enseñaron a luchar cada día de mi vida. Nunca podré pagarte todo lo que has hecho por mí, te amo mamita linda.*

*A mis amigos Juan, Karina, Diana, Manuel, Alex, Iris, Sergio, Hellen, Amalia y Ale por permitirme encontrar uno de los más grandes tesoros en esta vida, su AMISTAD.*

*A mi **padre Daniel**, por todos sus consejos han hecho de mi un hombre de bien, porque aun sin pasar tanto tiempo juntos me enseñaste a seguir adelante a cada día de mi vida y sobre todo gracias por tu amor.*

*A mis **hermanos Jessica, Misael, Dallana y Joel**, por su cariño y amor incondicional, por creer en mi y porque ustedes son uno de mi motivo para seguir adelante cada día de mi vida los amo.*

*A Paty y Armando por enseñarme y apoyarme para terminar una etapa muy importante en mi vida, eso nunca lo olvidare. Gracias por su paciencia, por su tiempo y su amistad, gracias amigos.*

## ÍNDICE

	<b>PÁG.</b>
<b>RESUMEN</b>	<b>2</b>
<b>1. INTRODUCCIÓN</b>	<b>3</b>
1.1 Objetivo	4
1.2 Metas	4
<b>2. MARCO TEÓRICO</b>	<b>5-12</b>
2.1 Generalidades de metales traza disueltos en agua de mar	
2.2 Criterios ecológico para metales traza en agua de mar	
<b>3. ÁREA DE ESTUDIO</b>	<b>13-14</b>
<b>4. METODOLOGÍA</b>	<b>15-23</b>
4.1 Toma de muestra	
4.2 Tratamiento en el Laboratorio de Fisicoquímica Marina	
4.2.1 Ajuste de pH	
4.2.2 Activación de las columnas	
4.2.3 Recuperación de metales quelados	
4.2.4 Control de Calidad	
4.2.5 Procedimiento	
4.3 Análisis estadísticos	
4.3.1 Descripción del análisis estadístico por componentes	
4.3.2 Descripción del análisis estadístico de correlación múltiple	
<b>5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	<b>26-58</b>
5.1 Metales disueltos	
5.1.1 Aluminio	
5.1.2 Bario	
5.1.3 Cadmio	
5.1.4 Cobalto	
5.1.5 Cobre	
5.1.6 Cromo	
5.1.7 Hierro	
5.1.8 Mercurio	
5.1.9 Níquel	
5.1.10 Plata	
5.1.11 Vanadio	
5.1.12 Zinc	
5.2 Análisis estadístico por componentes principales	<b>59-60</b>
5.3 Análisis de correlación múltiple	<b>60-61</b>
5.4 Discusión final	<b>62-63</b>
<b>6. CONCLUSIONES</b>	<b>64-65</b>
ANEXO 1	<b>66</b>
BIBLIOGRAFÍA CONSULTADA	<b>67-74</b>

## RESUMEN

La mayoría de los metales son ampliamente utilizados en las diversas ramas de la industria en la región costera del Golfo de México, incluidas el refinado del petróleo. Las operaciones de perforación petrolera se caracterizan por la liberación descontrolada del petróleo. Por consiguiente, se toman algunas precauciones para prevenirlas. Sin embargo, ocasionalmente, ocurren accidentes y grandes cantidades de petróleo y metales pueden ser introducidos al mar. Adicionalmente, los efluentes municipales son otra fuente importante al aportar hacia los ríos descargas enriquecidas de níquel, cromo, cobre, plomo, zinc, cadmio y plata. Por ello, el objetivo del proyecto fue realizar la determinación y análisis de las concentraciones de metales disueltos en agua de mar de la Sonda de Campeche mediante la técnica ICP/MS, utilizando el procedimiento de concentración de metales en columnas de resinas Chelex 100. Este procedimiento consiste en hacer pasar las muestras de agua de mar a través de una resina de intercambio iónico previamente tratada (Chelex 100). Gracias a su polaridad, permite atrapar ciertos metales (Ag, Al, Ba, Cd, Co, Cu, Fe, Ni, Pb, V, Zn) y concentrarlos para llevar a cabo el análisis de las muestras de agua de mar. El análisis se llevó a cabo en el Laboratorio de Fisicoquímica Marina, perteneciente al Instituto de Ciencias del Mar y Limnología de la UNAM. El análisis se realizó por espectrometría de masas y espectrofotometría de absorción atómica. Los equipos utilizados para este análisis fueron, un espectrómetro de masas con fuente de plasma con acoplamiento inductivo (ICP-MS Agilent 1700) y un espectrofotómetro de absorción atómica marca Perkin Elmer Modelo Analyst 700. Basados en los estudios realizados en la Sonda de Campeche se hizo un análisis estadístico por componentes principales y un análisis de correlación múltiple. De acuerdo con los resultados obtenidos de las concentraciones de metales disueltos en agua de mar, se considera que, en general, el área de estudio no presentó problemas serios de contaminación. No se observa contaminación originada por actividades antropogénicas asociadas a la industria petrolera debido a que, en promedio, las concentraciones obtenidas se registraron por debajo de los niveles establecidos en la normativa ambiental en materia de agua marina. El hierro y el aluminio fueron los metales disueltos de mayor concentración presentados en el área de estudio y están asociados a los aportes naturales. El cadmio presentó la menor concentración debido a que, este metal no está relacionado a los aportes naturales ni a la actividad antropogénica del lugar. El níquel y el vanadio están distribuidos en toda el área y no se observa un efecto de la industria petrolera sobre sus concentraciones, recordando, que estos metales son componentes principales del petróleo.

## 1. INTRODUCCIÓN

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

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

Adicionalmente, los efluentes municipales son otra fuente importante al aportar hacia los ríos descargas enriquecidas de níquel, cromo, cobre, plomo, zinc, cadmio y plata.

Vale la pena señalar que algunos estudios sobre la presencia de metales disueltos en la Sonda de Campeche realizados por parte del IMP en los años 80 y 90 del siglo XX no son consistentes con los valores reportados en otras áreas marinas. Ello quizá se deba a diferencias analíticas. A partir de 1995 hasta la fecha, PEP<sup>1</sup> y la UNAM<sup>2</sup> han desarrollado diversas campañas oceanográficas cuyos resultados se aproximan más a los reportados en otras aguas marinas y zonas similares. Por ello, el presente trabajo es un marco de referencia sobre la concentración actual de metales traza (Al, Ag, Ba, Cd, Cr, Co, Cu, Fe, Pb, Ni, V, Zn y Hg) en aguas en la Sonda de Campeche que sirva para evaluar el grado de contaminación y para completar una serie de estudios sobre el impacto ambiental causado por las actividades petroleras.

-----  
<sup>1</sup> Pemex Exploración y Producción

<sup>2</sup> Universidad Nacional Autónoma de México

## **1.1 OBJETIVO**

- Evaluar la presencia de los metales disueltos en muestras de agua de mar tomadas de una zona del sur del Golfo de México mediante la técnica ICP/MS diferenciando sus fuentes por inferencia.

## **1.2 METAS**

- Evaluación de los metales disueltos en agua de mar utilizando la metodología de concentración en columna por medio de una resina de intercambio iónico previamente tratada (Chelex 100).
- Evaluación de las concentraciones de los metales disueltos en agua de mar a partir de un análisis estadístico por componentes principales y un análisis de correlación múltiple.



## 2. MARCO TEÓRICO

La contaminación del agua marina por metales, que se atribuye a procesos naturales como la actividad volcánica y la erosión, los cuales son particularmente ciertos, se exagera por la presencia de desechos industriales que aumentan su concentración en los sedimentos. La biodisponibilidad de los metales tóxicos en depósitos alimenticios para los invertebrados marinos aportan un incremento potencial de la transferencia de metales vía cadena alimenticia. Otro rubro lo constituye el hecho de que los metales pesados son retenidos por años en los sedimentos después de ser vertidos al mar (11).

Es un hecho reconocido que la contaminación por metales traza representa uno de los mayores factores de riesgo para los organismos marinos costeros, los que se encuentran expuestos a ellos por efecto de las descargas de efluentes industriales y urbanos en bahías y estuarios. Esto ha determinado que los metales traza sean uno de los principales grupos de sustancias presentes en el ambiente cuya abundancia ha sido ampliamente estudiada, ya sea por su toxicidad o por sus aportes antropogénicos que pueden superar los aportes naturales. Por otra parte, se debe tener en consideración que muchos de estos metales traza participan en los ciclos biológicos de diferentes grupos de organismos (9,27), lo que afecta su distribución y abundancia (39).

Las zonas costeras, frecuentemente son perturbadas por residuos, tanto orgánicos como inorgánicos asociados a las actividades industriales y urbanas que se desarrollan en su entorno. Esto afecta significativamente la distribución, abundancia y composición de dichos compuestos en estas áreas. Lo anterior ha llevado a la realización de numerosos estudios con el fin de evaluar el efecto de los compuestos eliminados por actividades antropogénicas, principalmente midiendo su concentración en el agua, sedimentos y organismos (64).

La química de los metales traza es de creciente interés en las investigaciones actuales. Esto es debido a que elementos como cadmio, níquel, aluminio, etc., juegan un rol importante en el crecimiento del fitoplancton y porque varios de ellos muestran una fuerte correlación con los perfiles de nutrientes (21, 64).

El agua de mar es una muestra ambiental que presenta dificultades para el análisis directo de metales pesados a niveles trazas. El hecho de que contenga un promedio

de 3.5% en peso de sales disueltas produce grandes interferencias físicas y espectrales. En los últimos 10 años, el estudio y establecimiento de nuevas metodologías analíticas destinadas a lograr las determinaciones confiables de metales pesados en agua de mar y en sedimentos marinos se han realizado por preconcentración, separación de la matriz y por extracción de quelatos solubles (1). La extracción en columnas usando resinas de intercambio iónico, tales como Chelex-100 y 8-hydroxiquinoleína inmovilizada, han resultado ser las más eficientes llegando a determinar por preconcentración y separación varios metales pesados (cadmio, cobalto, cobre, hierro, manganeso, níquel, plomo y zinc) con recuperaciones analíticas mejores a las reportadas con técnicas de coprecipitación (24, 79, 80).

Los metales traza presentan una muy baja concentración en agua de mar debido a que son rápidamente removidos ya sea por adsorción sobre partículas orgánicas e inorgánicas como por cambios en su solubilidad (11). El alto flujo de detritus orgánico lleva adsorbidos grandes cantidades de metales; sin embargo a medida que la materia orgánica va siendo remineralizada los metales son liberados, por lo que sólo una parte llega finalmente al sedimento. Aquí, la condición redox puede inducir la solubilidad y difusión de algunos metales hacia la columna de agua o la permanencia de otros en forma insoluble en la fase sólida del ambiente de depositación (3).

La distribución y comportamiento de los metales en agua de mar es afectada por varios procesos como son: mezcla de cuerpos de agua; interacción agua—partícula, además por un entendimiento biológico del mecanismo de adsorción-desorción; y la difusión de la parte baja de los sedimentos (45).

La determinación de metales traza en agua de mar está basada generalmente en el procedimiento de colecta-análisis y del proceso de preparación de la muestra, incluyendo el paso de separación y preconcentración de la muestra. En el caso de muestras de agua de mar, las interferencias isobáricas en conjunto con la alta concentración de cloruros afecta la determinación de titanio, cromo, vanadio, hierro y cobalto (4, 5).

Actualmente, las técnicas de inyección en combinación con absorción atómica en horno de grafito, que son técnicas de alta selectividad que permiten ser automatizadas y reproducibles, permiten una mejor calidad en el análisis, así como una ventaja respecto al tiempo (74).

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

Estos metales pueden ser agrupados dentro de varios tipos de acuerdo con su reactividad biogeoquímica. Cadmio, cobre y níquel son necesarios para los micronutrientes (fosfatos, nitratos, silicatos); además, son utilizados paralelamente por el fitoplancton y en el ciclo de remineralización (6). En la mayoría de los casos, los cambios de estos metales son controlados fuertemente por los movimientos y mezcla de masas de agua (34). Por otra parte, la distribución de metales en los océanos es controlado por la atmósfera a través de la lluvia sobre ríos, mares y procesos biogénicos que ocurren desde la columna de agua.

La importancia de la atmósfera como un suministro de metales al océano aún no ha sido reconocida cabalmente y puede representar la fuente externa dominante de algunas especies en el mar (64).

## **2.1. GENERALIDADES DE METALES TRAZA DISUELTOS EN AGUA DE MAR**

Se considera metal pesado a aquel elemento que tiene una densidad igual o superior a  $5 \text{ g/cm}^3$  cuando está en forma elemental, o cuyo número atómico es superior a 20 (excluyendo a los metales alcalinos y alcalino-térreos). Como su presencia en la corteza terrestre es inferior al 0.1% y casi siempre menor del 0.01%, también se les conoce como metales traza. Junto a estos metales pesados hay otros elementos químicos que aunque son metales ligeros o no metales se suelen englobar con ellos por presentar orígenes y comportamientos asociados; éste es el caso del arsénico, boro, bario y selenio (10, 12).

### **Clasificación de metales**

**Oligoelementos o micronutrientes**, que son los requeridos en pequeñas cantidades, o cantidades traza por plantas y animales, los cuales son necesarios para que los organismos completen su ciclo vital. Pasado cierto umbral se vuelven tóxicos; dentro de este grupo están: Arsénico, boro, cobalto, cromo, cobre, hierro, molibdeno, manganeso, níquel, selenio y zinc.

Existen **metales traza** sin función biológica conocida, cuya presencia en determinadas cantidades en seres vivos lleva aparejada disfunciones en el funcionamiento de sus organismos. Resultan altamente tóxicos y presentan la propiedad de acumularse en los organismos vivos. Son principalmente: Cadmio, mercurio, plomo, cobre, níquel, antimonio, bismuto. Lo que hace tóxicos a los metales traza no son sus características esenciales, sino las concentraciones en las que pueden presentarse y, casi más importante aún, el tipo de especie que forman en un determinado medio. Cabe recordar que los seres vivos “necesitan” (en pequeñas concentraciones) elementos para funcionar adecuadamente, como son: Cobalto, cobre, hierro, manganeso, molibdeno, vanadio, estroncio y zinc (13,19, 20). Todos los elementos traza se encuentran presentes en los medios acuáticos (el agua químicamente pura no existe en la naturaleza), aunque sus concentraciones (en ausencia de contaminación) son muy bajas. Los metales traza se encuentran en esta agua como coloides, partículas minerales (sólidos suspendidos) o fases disueltas (cationes o iones complejos). Las formas coloidales suelen dar lugar a la formación de hidróxidos, mientras que las partículas sólidas incluyen una gran variedad de minerales (33). Las fases disueltas pueden a su vez ser capturadas por adsorción o absorción en arcillas o hidróxidos. Adicionalmente, los compuestos orgánicos pueden constituir fases con gran capacidad de captura de cationes metálicos que, en ocasiones dan lugar a fases extremadamente tóxicas (Ej., metilmercurio).

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

Un incremento en la salinidad conlleva una competencia, entre metales traza y metales de los grupos 1 y II, por los sitios de unión (espaciado inter laminar en las arcillas), lo que se traduce en la expulsión de los metales pesados, y su devolución a la columna de agua. Un incremento del potencial redox genera la inestabilidad de los compuestos reducidos poniendo el metal en solución.

Un decremento del pH tiene dos efectos: 1) Induce la disolución de compuestos metal-carbonato. 2) Aumenta la solubilidad de los metales. El decremento del pH puede ligarse directamente a la serie de fenómenos fisicoquímicos que se derivan de la oxidación de especies sulfuradas (particularmente la pirita:  $\text{FeS}_2$ ). Esto genera la formación del denominado drenaje ácido (14-16).

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

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

Algunos organismos pueden regular las concentraciones de metales presentes en sus tejidos. Por ejemplo los crustáceos pueden excretar metales esenciales para su metabolismo (Ej., cobre, zinc, hierro), siempre y cuando estos no superen las dosis requeridas. Desgraciadamente, otros metales (no esenciales) tales como el mercurio o el cadmio son excretados con mayor dificultad (68).

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

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

Para el metabolismo normal de los peces los metales esenciales se encuentran en el agua, el alimento o los sedimentos; sin embargo, la ruta de los metales esenciales y no esenciales es de manera similar y son tomados y acumulados por los peces en sus tejidos. Dependen principalmente de las concentraciones de los metales en el agua y de los periodos de exposición y de su eliminación, así como de algunos factores ambientales como la salinidad y pH que juegan un papel significativo en la acumulación de los metales (70).

## **2.2. CRITERIOS ECOLÓGICOS PARA METALES TRAZA EN AGUA DE MAR**

La Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente (2), faculta a la Secretaría de Desarrollo Urbano y Ecología para formular los criterios ecológicos que deberán observarse en la aplicación de la política general de ecología y que, uno de los asuntos al que se le otorga especial atención dentro de dicha política, es el aprovechamiento racional y la prevención y control de la contaminación del agua, así como la protección de la flora y la fauna acuáticas. En ella se establece que:

Para poner en práctica la política ecológica en la materia, resulta fundamental definir los criterios ecológicos de calidad del agua, con este marco de referencia, en el que se precisan los niveles de los parámetros y de las sustancias que se encuentran en el agua o sus efectos como son color, olor o sabor, potencial de hidrógeno y sus niveles permisibles; las autoridades competentes podrán calificar a los cuerpos de agua, como aptos para ser utilizados como fuente de abastecimiento de agua potable, en actividades recreativas, para riego agrícola, para uso pecuario, para uso en la acuicultura, o bien, para el desarrollo y la conservación de la vida acuática. Dichos parámetros constituyen la calidad mínima requerida para el uso o aprovechamiento del agua en los casos mencionados.

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

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

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

Para establecer los niveles de los parámetros y de las sustancias que se encuentran en el agua, se tomó en consideración que, en el país, las condiciones naturales de los cuerpos de agua varían ampliamente en calidad y cantidad. El avanzado deterioro que presentan algunos de estos cuerpos, las condiciones ambientales necesarias para la existencia y desarrollo normal de los organismos en un ecosistema y los diversos efectos que ocasiona la variación de las características físicas, químicas y biológicas del agua, son características que ejercen un efecto entre especies y aún entre individuos de la misma especie, así como sobre los principales usos del agua (17).

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

Tratándose de los criterios ecológicos de calidad del agua, que se describen en la Tabla 2.1, para uso recreativo con contacto primario, también se tomó en cuenta, que los cuerpos de agua que se utilizan como área de recreación pueden sostener o, de hecho, sostienen vida acuática y que, por tanto, deben reunir condiciones que aseguren la protección de la vida de agua dulce o de agua marina, según sea el caso. Pueden verse diferencias apreciables entre los criterios de México y uno de los EEUU.

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

**Tabla 2.1. Lineamientos de calidad del agua considerando la protección a la vida acuática en aguas costeras y estuarios (7 -8)**

<b>Parámetros</b>	<b>Unidades en mg/L (7)</b>	<b>Unidades en mg/L (8)</b>
Aluminio	0.2	0.200
Bario	0.5	2.000
Cadmio	0.0002	0.005
Cobre	0.01	1.300
Cromo	0.01	0.100
Hierro	0.05	0.300
Níquel	0.002	0.100
Plata	0.002	0.100
Plomo	0.001	0.015
Zinc	0.02	5.000

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

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

En la formulación de estos criterios ecológicos participaron las Secretarías de Marina, de Agricultura y Recursos Hidráulicos, a través de la Comisión Nacional del Agua, de Salud y de Pesca (2).



### 3. ÁREA DE ESTUDIO

El estudio ambiental se desarrolla en la porción sur del Golfo de México, correspondiente a la Sonda de Campeche y la plataforma de Yucatán (Fig. 3.1), la cual está delimitada por una poligonal que cubre la zona marina y costera enmarcada dentro de los puntos coordenados que se describen en la Tabla 3.1. Tiene sus límites en tierra, al Oeste, en la Punta Zapotitlán, en Veracruz y al Este en Puerto Progreso, Yucatán; es decir, incluye en su totalidad los estados de Tabasco y de Campeche. Se le denominó a la campaña Xcambó 3<sup>1</sup> y se desarrolló en el año 2007.

Tabla 3.1. Ubicación general del área de estudio, campaña Xcambó 3, 2007

23° 20'00" Lat. Norte	89° 00'00" Long. Oeste
18° 12'00" Lat. Norte	89° 00'00" Long. Oeste
23° 20'00" Lat. Norte	95° 00'00" Long. Oeste
18° 12'00" Lat. Norte	95° 00'00" Long. Oeste

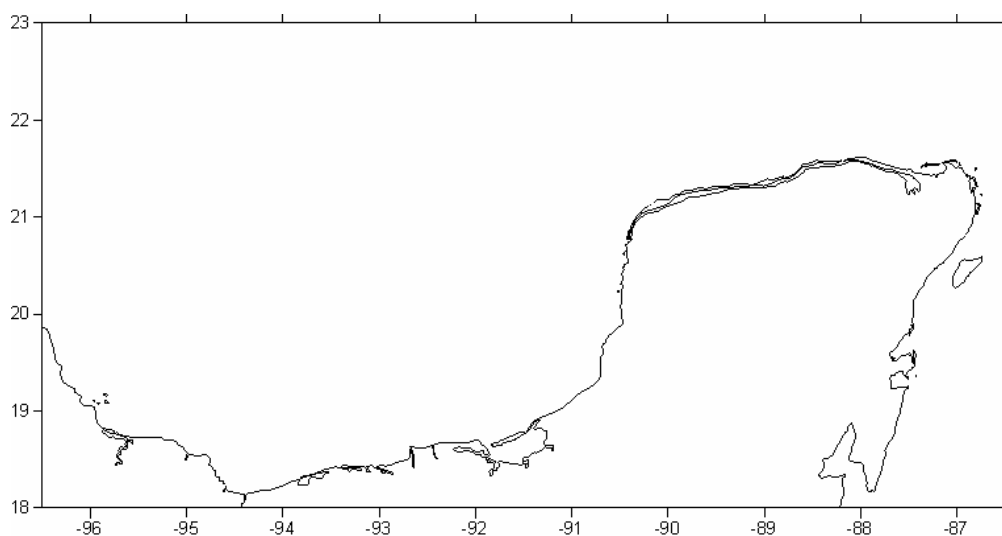


Figura 3.1. Ubicación general del área de estudio, campaña Xcambó 3, 2007

Para el desarrollo del estudio de esta área se subdividieron las mediciones en tres redes de estaciones, en las cuales se tomaron registros ambientales y muestras para su análisis, de acuerdo con la ubicación espacial y a su cercanía con la infraestructura petrolera y con emanaciones naturales, las cuales se describen a continuación.

<sup>1</sup> El nombre de la campaña fue tomado de Xcambó, que es una población maya cercana a Puerto Progreso, en Yucatán, México

La zona ha sido dividida en tres áreas:

- 1) Red de infraestructura que señala las diversas instalaciones en la zona de plataformas marinas (son todos los puntos que están dentro del cuadro enmarcados en la Figura 3.2).
- 2) Red de emanaciones, que se relaciona con las chapopoterías naturales del área de estudio (son todos los puntos señalados en la Figura 3.2 con Ch, de chapopotera).
- 3) Red de "monitoreo", que corresponde al derrotero estudiado en campañas anteriores (son los puntos restantes dentro de la Figura 3.2).

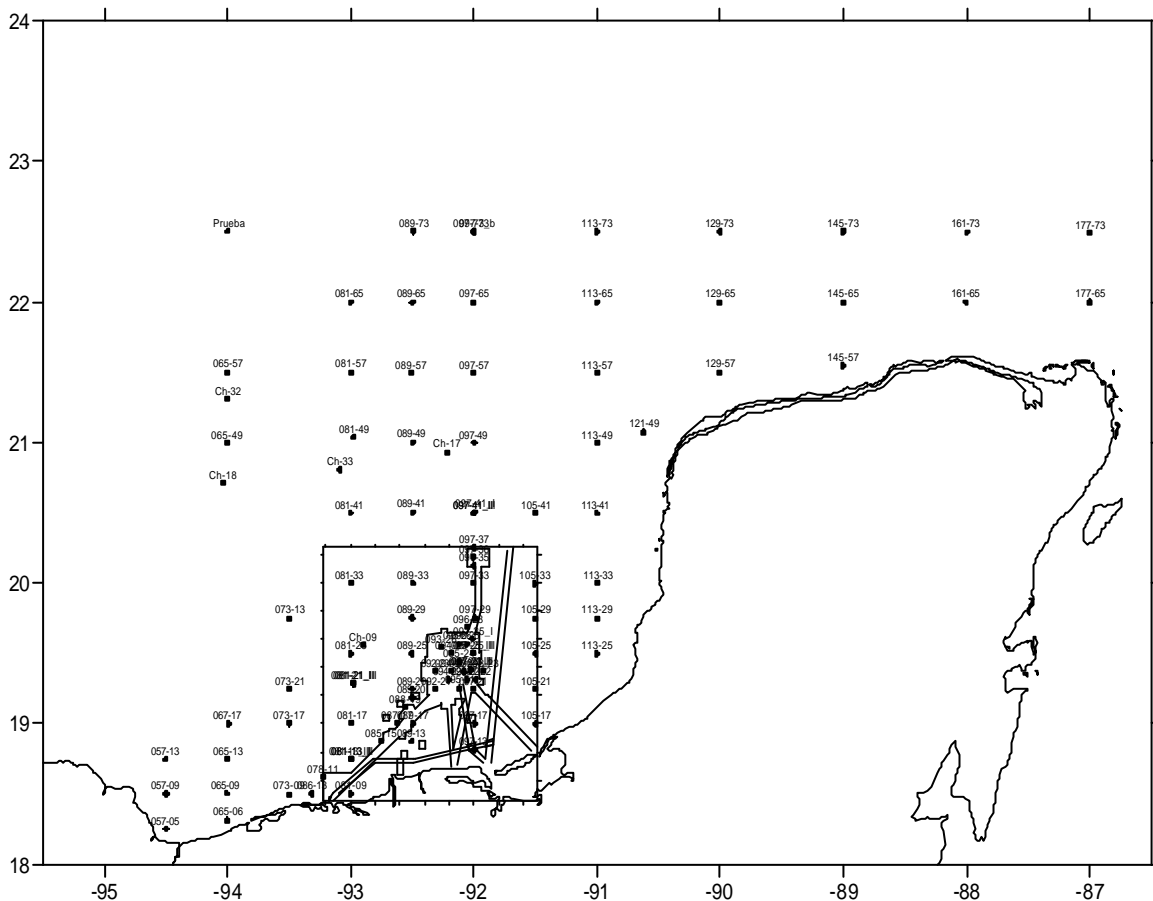


Figura 3.2. Estaciones de muestreo, campaña Xcambó 3, 2007

Asimismo, se hicieron mediciones denominadas de distribución horizontal, que muestran la distribución de los metales en agua superficial.

## 4. METODOLOGÍA

### 4.1. TOMA DE MUESTRAS DE AGUA

Las botellas para la recolección de las muestras son de teraftalato de polietileno (PET<sup>4</sup>, por sus siglas en inglés), ya que este material evita que se formen compuestos contaminantes con los metales. Las botellas se lavan previamente con HNO<sub>3</sub> 1:1 y se enjuagan con agua destilada para, posteriormente, etiquetarlas con cinta canela. De esta manera se colocan las identificaciones o nombres a las muestras. El agua de mar superficial (se le considera agua de mar superficial, a aquella, que va de la superficie del mar hasta los 5 m de profundidad) se tomó en botellas de teflón con capacidad aproximada de 1L, previamente tratadas, con la ayuda de un prototipo de muestreador para metales (Fig. 4.1). El agua de mar de fondo (se le considera agua de mar de fondo a aquella que es tomada a partir de los 5 m de profundidad en adelante) se tomó con ayuda del equipo conocido como CTD<sup>5</sup> para metales (Fig. 4.1). Las muestras se filtraron en un sistema de plástico con la ayuda de un filtro de 0.45 micrómetros, que se guardaron en botellas de PET y se les adicionó 1 mL de HNO<sub>3</sub> Ultrex II Suprapuro con el fin de acidificar y llevar la muestra a un pH menor o igual a 2, manteniéndolas a 20°C a lo largo de la cadena de custodia, hasta realizar la concentración y el análisis de metales en el laboratorio.



Figura 4.1. Toma de muestra de agua, campaña Xcambó 3, 2007

<sup>4</sup> Polyethylene terephthalate

<sup>5</sup> CTD Conductivity, temperature, deep

## 4.2 TRATAMIENTO EN EL LABORATORIO DE FISICOQUÍMICA MARINA

### 4.2.1. Ajuste de pH

Para ajustar el pH, se agregaron 10 mL de solución de  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  1 M y se terminó de ajustar a  $5.4 \pm 0.1$  con  $\text{NH}_4\text{OH}$ , transfiriéndose la muestra a frascos de Nalgene<sup>1</sup> previamente lavados con solución de  $\text{HNO}_3$  2.5% y de agua destilada, como se muestra en la Figura 4.2.



a) Preparación de  $\text{NH}_4\text{OH}$



b) Preparación de la muestra



c) Adición de  $\text{NH}_4\text{OH}$  a la muestra



d) Agitación de la muestra

Figura 4.2 Ajuste de pH

### 4.2.2. Activación de las columnas

1. Se pesaron aproximadamente 5g de resina Chelex 100 (Resina Laboratorios Boi-Rad. Inc.). Ésta es una resina de intercambio iónico que tiene, gracias a su polaridad, la capacidad de atrapar ciertos metales como: Ag, Al, Ba, Cd, Co, Cu, Fe, Ni, Pb, V, Zn, con un alto rendimiento de recuperación. Se colocaron en un recipiente libre de metales, agregando  $\text{HNO}_3$  2.5M para, posteriormente, poner la muestra de agua a ser analizada. Los recipientes se instalaron en una

---

<sup>1</sup> Material polimérico de teraftalato de polietileno

parrilla de agitación durante 20 horas (con el fin de que la homogenización fuera completa) como se indica en la Figura 4.2.

2. Se llenó cada columna con aproximadamente 5g de resina Chelex 100, agregando 30 mL de  $\text{HNO}_3$  2.5 M y dejando correr esta solución a través de la columna hasta que ésta pasara totalmente a través de la resina.
3. Se agregaron 30 mL a las columnas de agua tipo 1 (en los laboratorios de prueba, como el ICMYL de la UNAM, se le considera agua tipo 1 a aquella agua que es usada en procedimientos que requieren de: interferencias mínimas, la máxima exactitud y precisión. Tales procedimientos incluyen determinación de trazas de metales, por ejemplo, espectrofotometría atómica y polarografía).
4. Se agregaron 20 mL de  $\text{NH}_4\text{OH}$  2 M, 30 mL de agua tipo 1 a las columnas
5. Se agregaron 30 mL de  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  1 M a las columnas
6. Se agregaron 50 mL de agua tipo 1 a las columnas.

La muestra problema de agua (con  $\text{pH } 5.4 \pm 0.1$ ) es conectada a la columna de extracción con un flujo de 2-3 mL/min (es importante cuidar el flujo, ya que si sale de este intervalo, la recuperación de metales no será la adecuada), por medio de un tubo plástico, como se ve en la Figura 4.3.



a) Preparación de las columnas



b) Ajuste del flujo en las columnas



c) Activación de las columnas

**Figura 4.3. Quelación de muestras**

### 4.2.3. Recuperación de metales quelados

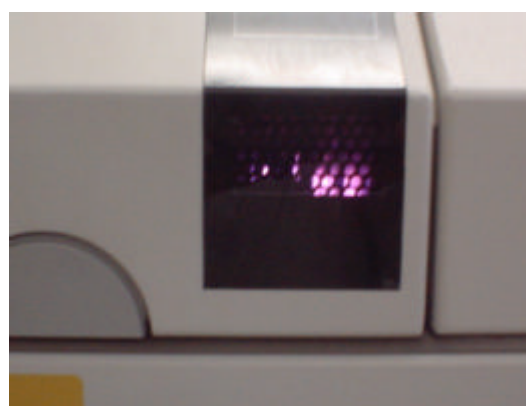
Ya que la muestra de agua a analizar ha terminado de pasar en su totalidad por la columna, ésta se enjuaga con 30 mL de agua tipo 1 y 30 mL de solución 1M de acetato de amonio ( $\text{NH}_4\text{Ac}$ ), en este orden, para remover el exceso de sales. El exceso de  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  es removido usando 20 mL de agua tipo 1. Inmediatamente se agregan 20 mL de solución 2M de  $\text{HNO}_3$ , se recoge esta solución en frascos de plástico limpios y se agregan 20 mL de agua tipo 1 para lavar los residuos de la columna. Se aforan a 50 mL los extractos de 20 mL de  $\text{HNO}_3$  2M y los 20 mL de agua de enjuague. Se etiquetan las muestras con la clave de la muestra incluyendo la estación correspondiente. Esta solución se traslada al área de absorción atómica para realizar el análisis de la concentración de metales disueltos en cada muestra como se ve en la Figura 4.4.



a) Ajuste del equipo



b) Calibración del equipo



c) Arranque del equipo

**Figura 4.4. Equipo de espectrometría de masas con fuente de plasma de acoplamiento inductivo (ICP/MS<sup>7</sup>, por sus siglas en inglés)**

<sup>7</sup> Inductive coupled plasma mass spectrometry

#### 4.2.4. Control de calidad

Para que el método seguido y los análisis en el laboratorio sean correctos, se lleva un control de calidad, el cual consta de corroborar que las resinas empleadas son activas y capaces de recuperar más del 75% de los metales de las muestras. Para eso, se prepara una muestra control para cada lote de muestras, la cual indica el % de recuperación de la resina empleada. La Tabla 4.1 muestra los datos. Dentro de la Tabla 4.1 hay valores que exceden del 100% debido a la presencia de impurezas de los metales analizados que se tienen a pesar de los cuidados ejercidos durante la fase analítica. Estos son el Al y Co y algunos de Ni, Cu, Zn, Ag, Cd, Ba y Hg.

Tabla 4.1. Recuperación de metales, campaña Xcambó 3, 2007, en % en masa

Muestra control	Al	V	Cr	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ag	Cd	Ba	Hg
MC REAL	300	40	40	600	40	40	40	300	40	40	40	40
MC 1	255	34	32	485	41	37	38	286	41	36	40	41
<b>% Recuperación</b>	<b>85</b>	<b>86</b>	<b>80</b>	<b>81</b>	<b>102</b>	<b>93</b>	<b>94</b>	<b>95</b>	<b>102</b>	<b>90</b>	<b>101</b>	<b>101</b>
MC REAL	300	40	40	600	40	40	40	300	40	40	40	40
MC 2	277	39	34	586	41	38	41	287	31	31	34	34
<b>% Recuperación</b>	<b>92</b>	<b>98</b>	<b>85</b>	<b>98</b>	<b>104</b>	<b>95</b>	<b>103</b>	<b>96</b>	<b>78</b>	<b>77</b>	<b>86</b>	<b>84</b>
MC REAL	300	40	40	600	40	40	40	300	40	40	40	40
MC 3	306	36	36	573	42	38	34	295	40	42	34	36
<b>% Recuperación</b>	<b>102</b>	<b>90</b>	<b>89</b>	<b>96</b>	<b>106</b>	<b>96</b>	<b>84</b>	<b>98</b>	<b>99</b>	<b>105</b>	<b>84</b>	<b>91</b>
MC REAL	300	40	40	600	40	40	40	300	40	40	40	40
MC 4	306	36	36	573	41	38	28	302	39	32	34	31
<b>% Recuperación</b>	<b>102</b>	<b>90</b>	<b>89</b>	<b>96</b>	<b>103</b>	<b>96</b>	<b>70</b>	<b>101</b>	<b>96</b>	<b>81</b>	<b>85</b>	<b>77</b>
MC REAL	300	40	40	600	40	40	40	300	40	40	40	40
MC 5	306	36	36	573	41	41	38	292	33	39	39	37
<b>% Recuperación</b>	<b>102</b>	<b>90</b>	<b>89</b>	<b>96</b>	<b>104</b>	<b>102</b>	<b>95</b>	<b>97</b>	<b>83</b>	<b>97</b>	<b>97</b>	<b>92</b>
MC REAL	300	40	40	600	40	40	40	300	40	40	40	40
MC 6	306	36	36	573	35	42	32	300	39	30	41	40
<b>% Recuperación</b>	<b>102</b>	<b>90</b>	<b>89</b>	<b>96</b>	<b>87</b>	<b>104</b>	<b>80</b>	<b>100</b>	<b>97</b>	<b>75</b>	<b>104</b>	<b>101</b>
MC REAL	300	40	40	600	40	40	40	300	40	40	40	40
MC 7	306	36	36	573	35	42	33	264	38	33	35	39
<b>% Recuperación</b>	<b>102</b>	<b>90</b>	<b>89</b>	<b>96</b>	<b>88</b>	<b>105</b>	<b>83</b>	<b>88</b>	<b>95</b>	<b>82</b>	<b>87</b>	<b>98</b>
MC REAL	300	40	40	600	40	40	40	300	40	40	40	40
MC 8	258	36	30	602	41	37	40	307	38	40	40	42
<b>% Recuperación</b>	<b>86</b>	<b>90</b>	<b>80</b>	<b>100</b>	<b>103</b>	<b>94</b>	<b>101</b>	<b>102</b>	<b>96</b>	<b>101</b>	<b>100</b>	<b>105</b>

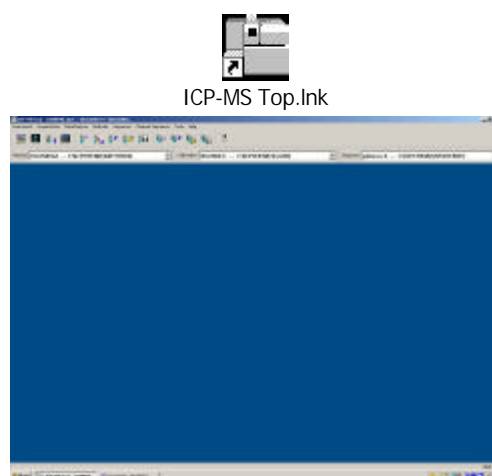
Además de la muestra control se prepara también un blanco y una muestra doble para cada lote de muestras, con el fin de controlar la limpieza con la que se trabaja en el laboratorio para asegurar que el equipo tenga una correcta lectura de las muestras.

#### 4.2.5. Procedimiento

##### **Método para cuantificar metales disueltos totales en agua marina modalidad ICP-MS.**

Se encienden el extractor y el enfriador verificando que la temperatura sea de 20°C, se colocan las mangueras de la bomba peristáltica; se verifica que el agua de enjuagado esté limpia y que el contenedor de residuos esté vacío.

1. Se enciende la computadora y se llama a programa "ICP-MS Top" (Figura 4.5).

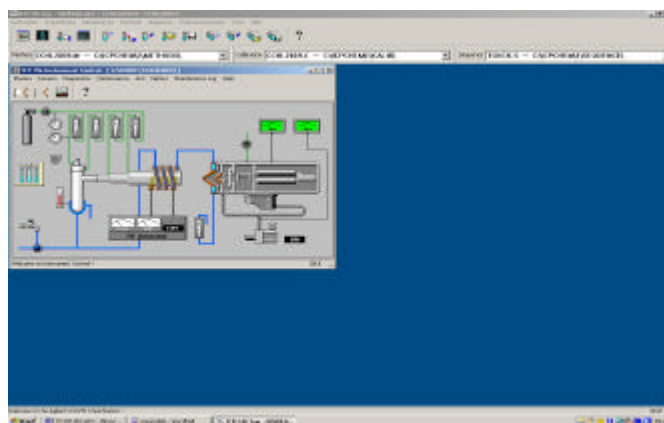


**Figura 4.5. Pantalla que muestra el programa empleado**

2. Se selecciona la pantalla de instrumento (Figura 4.6).



**PRESIONAR LA ALMOHADILLA DE INSTRUMENTO**



**Figura 4.6. Imagen de la pantalla del equipo**



3. Se verifica que el programa se encuentre en modo inactivo; si es así, se puede seguir el procedimiento (Figura 4.7).
4. Si el equipo se encuentra en cerrado, se iniciará poniendo vacío en la bomba, el cual debe ser de  $5.0 \times 10^{-4}$  Pa.

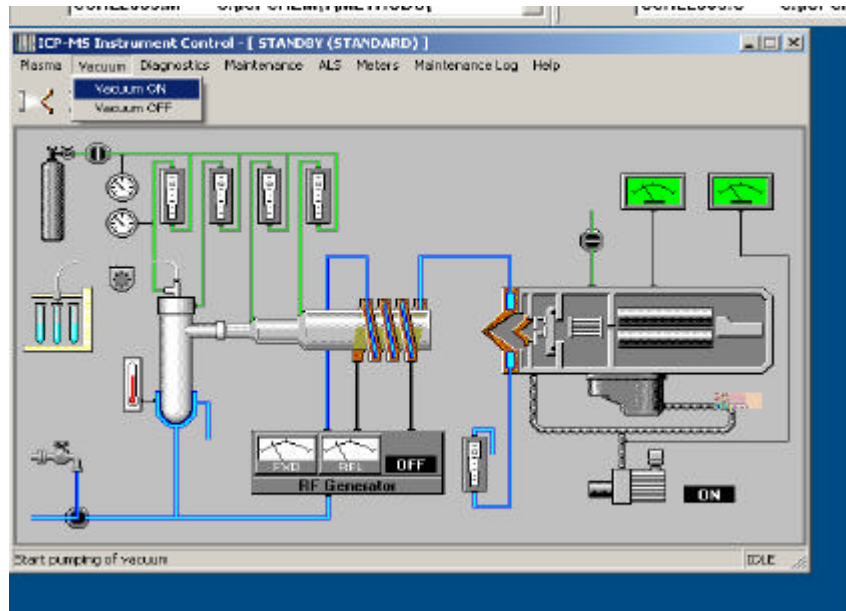


Figura 4.7. Pantalla que muestra el diagrama interno del equipo

5. Se selecciona la función ALS / goto (Esta función ajustará la aguja previamente).
6. Se selecciona el vial donde se encuentra agua grado reactivo y se enviará la aguja.
7. Se selecciona el ícono de encendido.
8. Cuando el plasma pase de modo inactivo a análisis, se selecciona el icono de afinación.
9. Seleccionar la almohadilla de afinación.
10. Se elige el parámetro de la bomba peristáltica para incrementar el la velocidad en el flujo de entrada de la solución de afinación.

11. Se verifica la sensibilidad, corroborando las cuentas por segundo que se marcan el intervalo es 0.1 a 1.5%.
12. Se verifica el % de óxidos el intervalo es de 1.0 a 2.0%
13. Se verifica el % de doble carga, el intervalo es de 2.5 a 3.5%
14. Revisando cada uno de estos parámetros y habiendo corroborado que los valores están dentro del intervalo se selecciona la pestaña de auto-ajustar y se deja que el equipo realice un último ajuste.
15. Se abre la ventana de editar secuencia desde la pantalla principal en la pestaña de Secuencia.
16. Se edita la tabla con la secuencia que deberá seguir el equipo especificando el método, tipo de muestra, nombre de la muestra, número de la muestra y dilución.
17. Se guarda la secuencia editada desde la pestaña de secuencia.
18. Se corre la secuencia oprimiendo la almohadilla o bien en la ventana de secuencia eligiendo la opción "correr".
19. Para la generación de la curva seleccionar la ventana de análisis de datos.
20. En esta pantalla seleccionar la pestaña de edición de calibración.
21. Se llena la tabla eligiendo NEW para añadir cada elemento con su respectiva masa a analizar. Se selecciona el tipo de curva, especificar las unidades, se añaden las concentraciones por analito y asignar nombre a la curva.
22. En la pestaña de "Expedientes de Estándares", se seleccionan los archivos donde se almacenaron los resultados generados por la secuencia leída anteriormente y añadirlos a la tabla adjunta para generar los gráficos de calibración.

23. Se verifica que los coeficientes de variación ( $r$ ) de cada curva para cada uno de los metales esté dentro de un rango no menor a 0.999.
24. Se guarda la curva de calibración desde la pantalla del equipo tipo ICP-MS Top, en la ventana de método en la opción de guardar calibración.
25. Se selecciona el método que se utilizará para el análisis de las muestras. Para este caso son muestras de agua marina. Se verifica que la curva de calibración que registre el método sea la generada en ese momento para esa matriz.
26. Se genera la secuencia de las muestras en la ventana de editar secuencia, la tabla de las muestras que se van a analizar incluyendo el método, posición del vial donde se depositó la muestra, tipo de muestra, nombre de muestra y dilución.
27. Correr la secuencia de las muestras generadas sin dejar de verificar que el auto-muestreador se encuentre posicionado donde se señaló en la secuencia.

### **4.3. ANÁLISIS ESTADÍSTICOS**

#### **4.3.1. Descripción del análisis estadístico por componentes principales**

Se realizó una serie de análisis estadísticos para diferenciar las fuentes de cada uno de los metales disueltos en agua de mar. El análisis estadístico por componentes principales es un análisis estadístico que ordena y evalúa todos los resultados obtenidos de cada metal disuelto en agua de mar y los relaciona según su fuente. Para esto, se elige un parámetro llamado “carga significativa” que tiene un valor base de 0.70 (este valor ya lo calcula automáticamente el programa estadístico usado). Al analizarse estadísticamente todos los datos obtenidos, se obtiene una carga máxima para cada metal y, si estos valores obtenidos superan nuestra valor base (0.70), se dice que proviene de cierta fuente o factor. Las tres fuentes o factores evaluados en este análisis por componentes principales fueron los siguientes:

- A) Aporte terrígeno. Primera fuente o factor que se refiere a la “intemperización” de las rocas en el mar que contienen principalmente aluminio-silicatos.
- B) Aporte antropogénico. Segunda fuente o factor que se asocia a las descargas continentales de pigmentos, aleaciones y semiconductores en el mar.
- C) Fuentes diversas-petróleo. Tercer factor o fuente que se refiere a las actividades petroleras que se llevan a cabo en el mar como son: explotación y perforación.

#### **4.3.2. Descripción del análisis estadístico por correlación múltiple**

Este análisis estadístico muestra la dispersión y la relación que existe entre cada uno de los metales disueltos estudiados en esta campaña Xcambó 3, 2007. El desarrollo estadístico de este análisis de correlación múltiple es similar al análisis por componentes principales, solo que aquí se manejan dos factores (Factor 1, aporte terrígeno y factor 2, aporte antropogénico). En este análisis de correlación múltiple se proporciona una gráfica de asociación y dispersión de los 2 factores en estudio con cada uno de los metales disueltos en agua de mar. Se dice que hay una asociación con cierto factor (ya sea con el factor 1 o factor 2) entre más separados estén los metales disueltos uno de otro en el gráfico, se dice que hay una dispersión entre ellos

y que no probablemente no provienen de la misma fuente o factor. En este análisis también se proporciona una tabla en la cual se elige un valor base de 0.05 (valor también calculado por el programa estadístico) y al analizarse estadísticamente todos los datos obtenidos, se obtiene un valor para cada uno de los metales disueltos con respecto a los demás. Si estos valores son superiores al valor base (0.05) se dice que hay una relación entre esos metales y probablemente proviene de la misma fuente o factor. Con este análisis de correlación múltiple se infieren las probables fuentes de donde provienen los metales disueltos en agua de mar y como están asociados unos con otros.

Dentro de la descripción de los análisis estadísticos, se emplea un diagrama de cajas general para todos los metales disueltos que se midieron. Este diagrama sólo indica el rango entre el cual se encuentran las concentraciones de cada metal estudiado en esta campaña Xcambó 3, 2007. Con dicho diagrama se analiza fácilmente cuáles metales disueltos en agua de mar se encuentran en mayor concentración dentro del área de estudio.

## **5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

### **5.1 METALES DISUELTOS**

Los metales disueltos tienen características opuestas en el medio ambiente, debido a que pueden actuar como limitantes para la bioquímica de diversos organismos marinos: Ej., vanadio, cobre, cobalto, hierro, etc. (79). También pueden ser causantes de efectos toxicológicos dependiendo de su bioacumulación: Ej., mercurio, plomo, cromo, cadmio, etc. (78). A causa de los diversos aportes naturales o antropogénicos los metales llegan al medio ambiente marino como último punto de acumulación. En la Sonda de Campeche existe una intensa actividad de exploración y producción de hidrocarburos es necesario dar seguimiento a los cambios de concentración de los metales disueltos en esta área. Los resultados obtenidos para los metales estudiados (aluminio, bario, cadmio, cromo, cobalto, cobre, hierro, mercurio, níquel, plata, plomo, vanadio y zinc) se presentan a continuación.

#### **5.1.1. ALUMINIO**

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

La zona de estudio se encuentra influenciada por la deposición atmosférica y fluvial de partículas provenientes del continente, el flujo atmosférico facilita esa transportación. El aluminio en las zonas costeras (27) se debe principalmente a los aportes provenientes del continente, la transportación de limos y arcillas, minerales enriquecidos con aluminio que se mantienen en suspensión hasta lograr que sean disueltos en silicatos de aluminio.

La concentración para el agua superficial de las estaciones de la red de “monitoreo” presentaron un intervalo de 0.812 a 19.512  $\mu\text{g/L}$  y un valor promedio de  $5.724 \pm 2.840$   $\mu\text{g/L}$ . Mientras para el agua de fondo se obtuvo un intervalo de 0.6 a 23.0  $\mu\text{g/L}$  y un valor promedio de  $5.741 \pm 2.325$   $\mu\text{g/L}$ . Las concentraciones son ligeramente menores en las muestras del fondo (Fig. 5.1.) de la red de monitoreo, debido a que este metal interactúa rápidamente con los sedimentos del mar y el material particulado y sale del sistema marino rápidamente. Además es necesario tener en cuenta que este metal se encuentra en concentraciones muy bajas en el agua de mar, para la Sonda de Campeche. Los aportes costeros probablemente mantienen una concentración mayor a la del agua de mar (78).

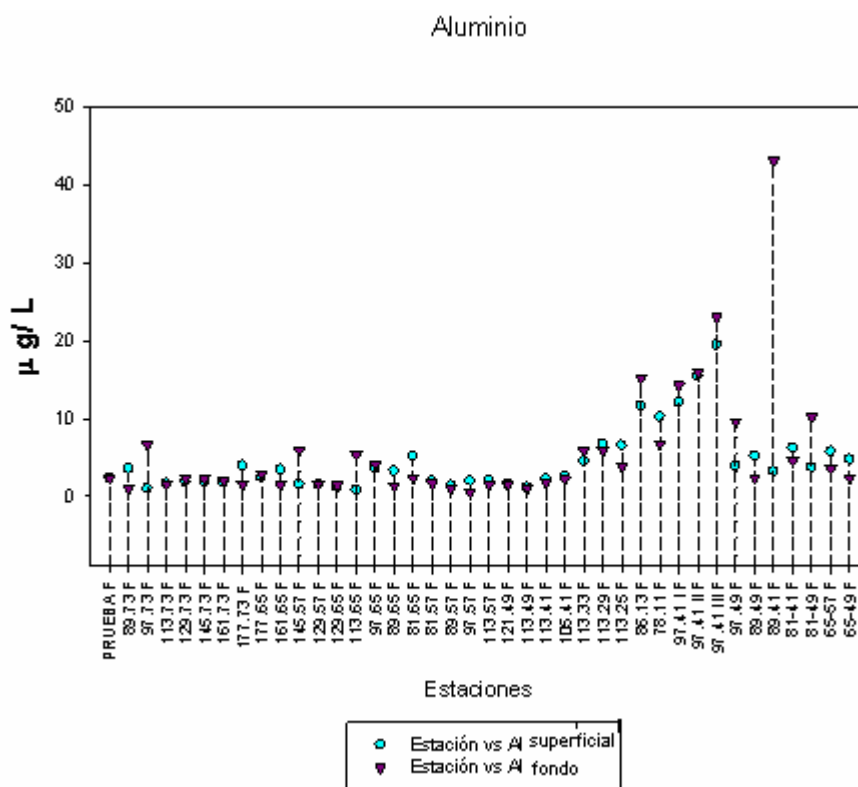


Figura 5.1. Variación de aluminio disuelto en la red de “monitoreo”, campaña Xcambó 3, 2007

Respecto a la red de infraestructura se presentó un intervalo de 1.000 a 53.823  $\mu\text{g/L}$  y un valor promedio de  $10.708 \pm 3.382$   $\mu\text{g/L}$  para el agua de la superficie. Para el agua de fondo se presentó un valor promedio de  $11.730 \pm 3.0521$   $\mu\text{g/L}$  y un intervalo de 1.132 a 15.345  $\mu\text{g/L}$ . Se presentó el mayor valor en las estaciones cercanas a la desembocadura del río Coatzacoalcos y al SO de la Zona de plataformas marinas(Figura 5.2).

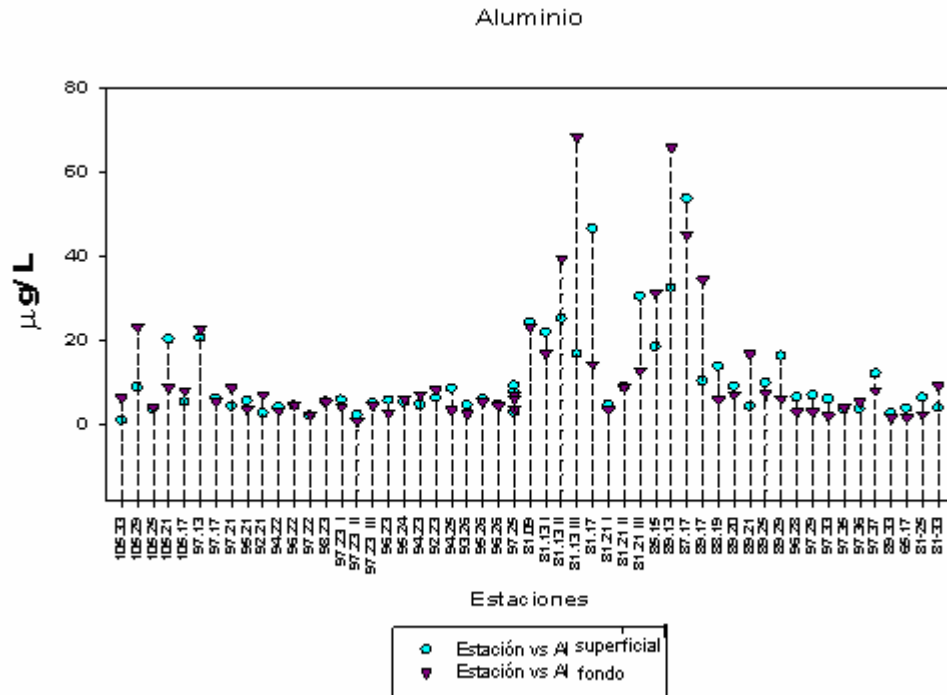


Figura 5.2. Variación de aluminio disuelto en la red de instalaciones, campaña Xcambó 3, 2007

Para la red de emanaciones naturales se presentó un intervalo de 3.010 a 4.901  $\mu\text{g/L}$  y un valor promedio de  $3.880 \pm 1.025 \mu\text{g/L}$  para el agua de superficie. Para las muestras de agua de fondo se obtuvo un intervalo de 3.232 a 7.661  $\mu\text{g/L}$  y un valor promedio de  $5.470 \pm 1.875 \mu\text{g/L}$ . El mayor valor promedio se presentó en la emanación natural CH-17 y el menor valor se presentó en las emanaciones naturales CH-18, ambas fuera del área de plataformas marinas hacia la parte O (Figura 5.3).

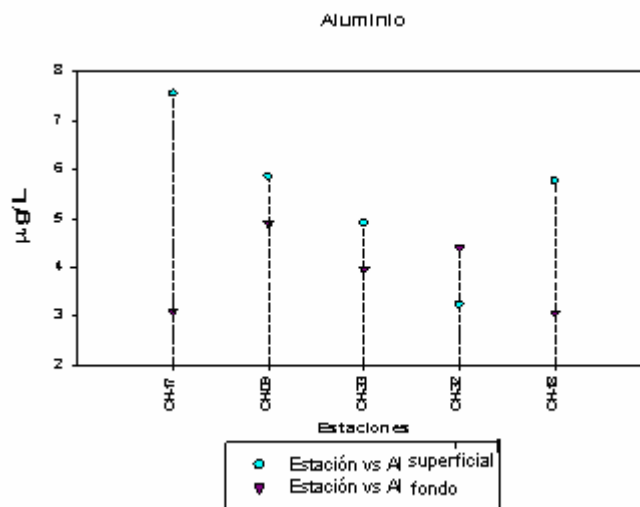
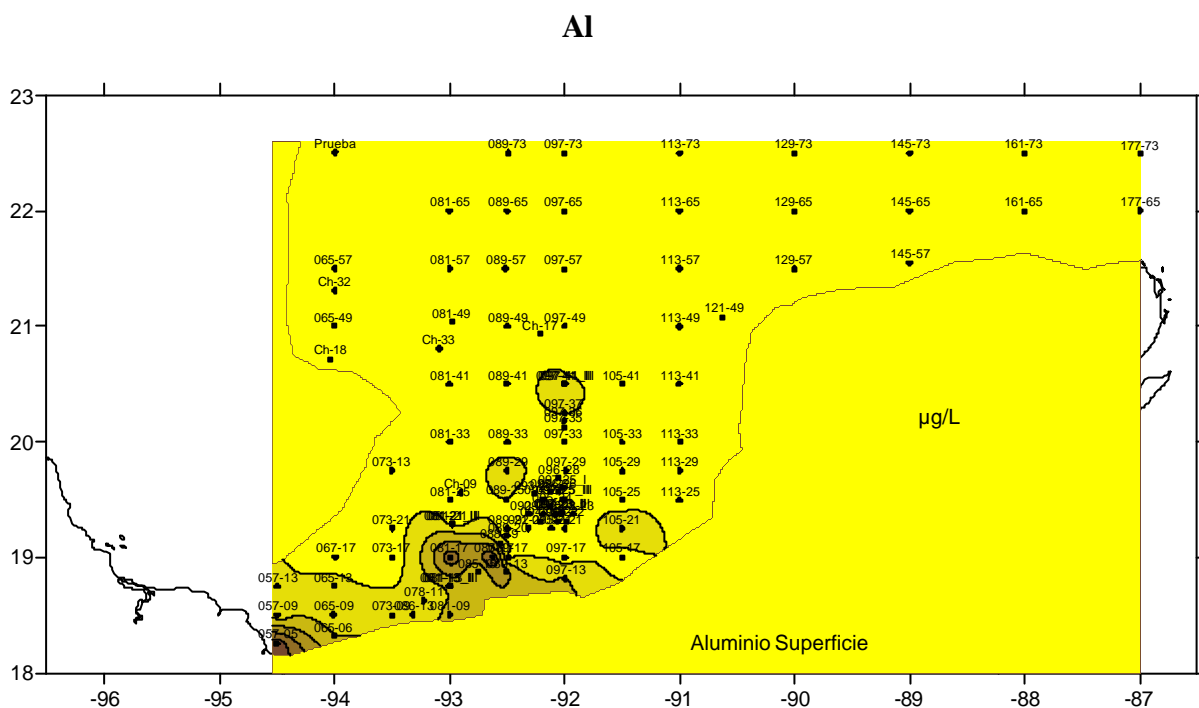


Figura 5.3. Variación de aluminio disuelto en la red de emanaciones naturales, campaña Xcambó 3, 2007



La distribución horizontal del aluminio para superficie mostró zonas de concentración elevadas en la parte S y SO de la zona de las plataformas marinas, al O de la zona de estudio que se extiende hasta los límites de Tabasco y Veracruz. Esto es motivado por los aportes fluviales de las costas de Tabasco. La parte N que comprende la península de Yucatán presentó los valores más bajos asociados con los sedimentos ricos en arena y carbonatos así como la ausencia de aportes fluviales significativos (Fig. 5.4).



**Figura 5.4. Distribución horizontal de aluminio disuelto en superficie, campaña Xcambó 3, 2007**

### 5.1.2. BARIO

El bario, al formar parte de procesos biogénicos, da como resultado la distribución de bario disuelto en superficie oceánica, lo cual enriquece en proporción el fondo marino. Se considera que en el océano atlántico las concentraciones de bario disuelto en la superficie están en el rango de 8 a 14 µg/L (28), sugiere que el bario ha sido incorporado con el pasar de los años por restos de organismos. Dentro de la substracción de bario de los procesos biogénicos donde interviene el BaSO<sub>4</sub> mediante la oxidación del sulfuro orgánico dan probablemente el proceso de la saturación (22). La asociación de barita con la degradación bacteriana de material orgánico y la formación de microcristales en el ambiente oceánico es consecuencia de la mineralización del ambiente mesopelágico exportando material biogénico. En los procesos biogénicos varios autores sugieren que la presencia de bario disuelto, tiene

una correspondencia con los procesos de productividad y de mineralización en el fondo marino y la precipitación de barita (29-32).

Para las muestras de la red de "monitoreo" se observó un intervalo de 0.110 a .0833  $\mu\text{g/l}$  con un promedio de  $0.368 \pm 0.0654 \mu\text{g/L}$  para las estaciones de superficie y un intervalo de 0.110 a 1.122  $\mu\text{g/L}$  y un promedio de  $0.276 \pm 0.654 \mu\text{g/L}$  para el agua de fondo. Una gráfica de puntos muestra que se presentaron valores altos para muestras de agua de superficie en algunas estaciones, la primera estación 78-11 ubicada frente a la Terminal marítima de Dos Bocas, Tabasco y la segunda frente al N de las costas de la Ciudad de Campeche. Esta última, puede estar motivada posiblemente por el intercambio con los sedimentos, ya que es una zona somera (Fig. 5.5). La presencia de bario disuelto en la zona de estudio en la parte profunda es prácticamente similar en toda el área, no se presentan variaciones importantes después de la zona de plataforma continental.

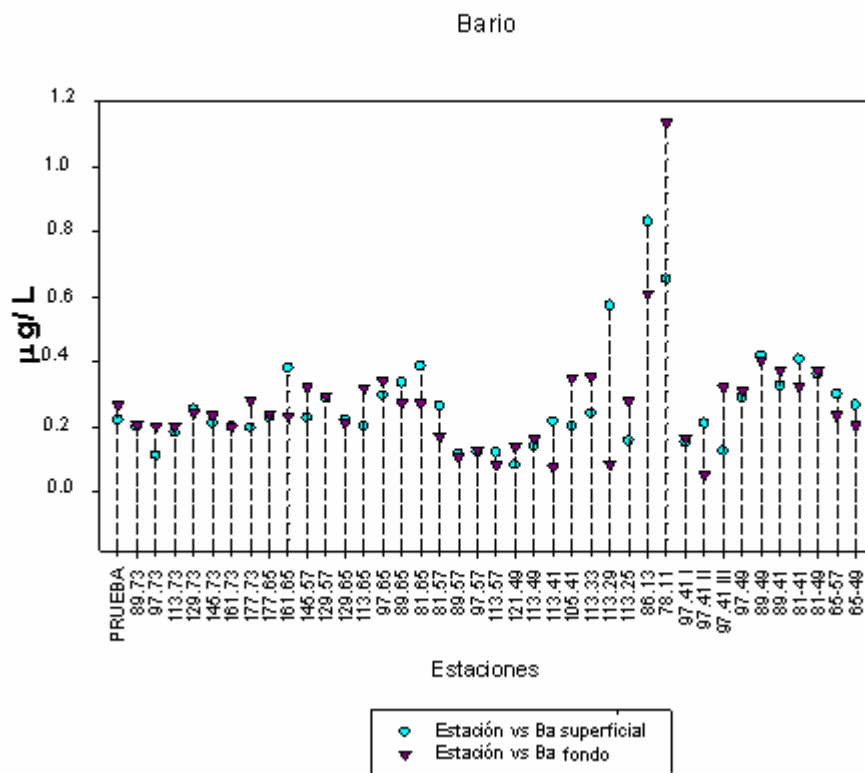
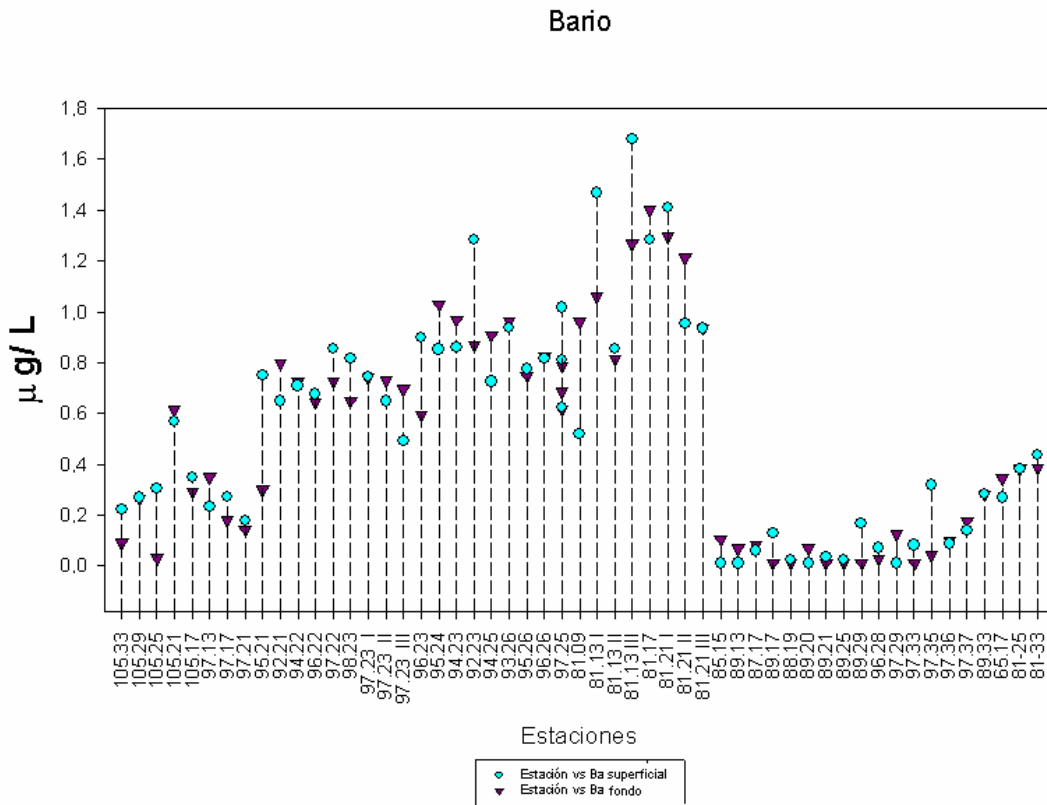


Figura 5.5. Variación de bario disuelto en la red de monitoreo, campaña Xcambó 3, 2007

En la red de instalaciones se presentó un valor promedio de  $0.522 \pm 0.014 \mu\text{g/L}$  y un intervalo de 0.003 a 1.401  $\mu\text{g/L}$  para el agua de superficie y para el agua de fondo se

obtuvo un valor promedio de  $0.555 \pm 0.021$   $\mu\text{g/L}$  con un intervalo de 0.011 a 1.471  $\mu\text{g/L}$ . Se observó que en la zona de plataformas existen pequeños núcleos de concentraciones más altas de bario, motivadas por la actividad de exploración y de mantenimiento de ductos principalmente, que se realizan en esta área (Figura 5.6).



**Figura 5.6. Variación de bario disuelto en la red de monitoreo, campaña Xcambó 3, 2007**

En las estaciones de las emanaciones naturales se presentó un intervalo de 0.191 a 0.405  $\mu\text{g/L}$  y un valor promedio de  $0.302 \pm 0.064$   $\mu\text{g/L}$  para el agua de superficie y para el agua de fondo se tuvo un intervalo de 0.222 a 0.443  $\mu\text{g/L}$  y un promedio de  $0.328 \pm 0.023$   $\mu\text{g/L}$ . Se observó que el mayor valor corresponde a la emanación natural CH-33 localizada fuera de plataformas, ubicada al Norte de Cayo Arcas (Figura 5.7).

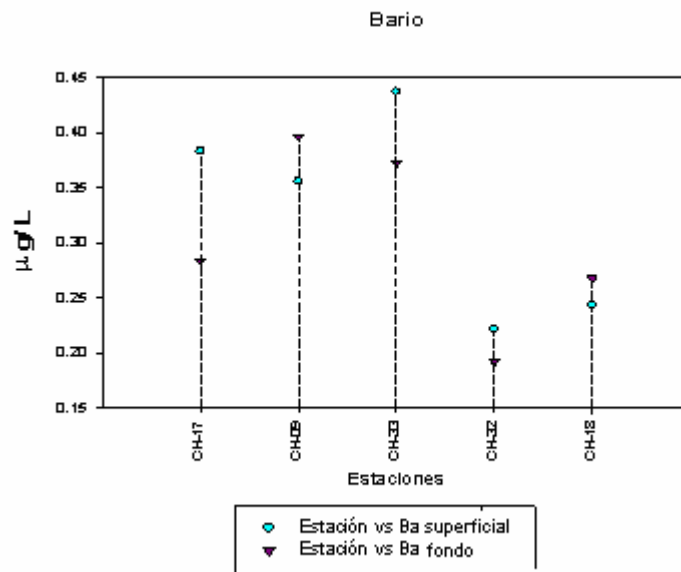


Figura 5.7. Variación de bario disuelto en la red de emanaciones naturales, campaña Xcambó 3, 2007

En general, se observó que las concentraciones fueron mayores en agua de fondo que en agua de superficie, debido principalmente a las actividades de exploración petrolera en la zona, a las corrientes de fondo que redistribuyen a los diversos componentes químicos del agua de mar y a los efectos meteorológicos de la zona (Fig. 5.8).

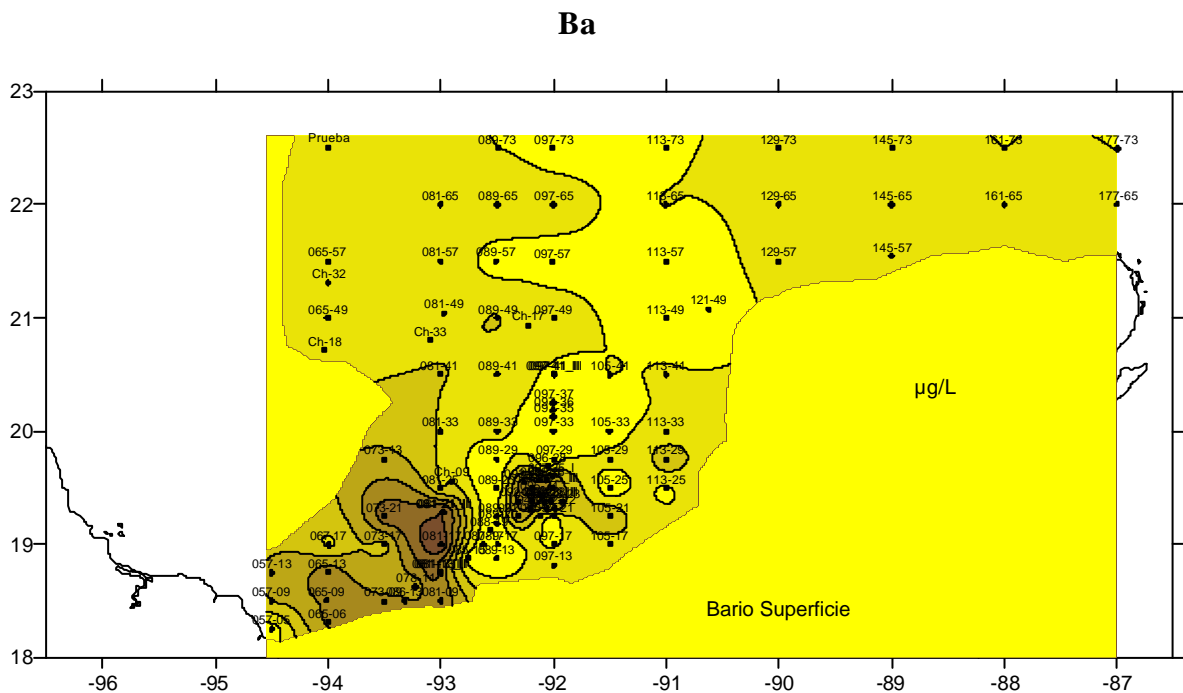


Figura 5.8. Distribución horizontal de bario disuelto en superficie, campaña Xcambó 3, 2007

### 5.1.3. CADMIO

El cadmio se encuentra usualmente acompañado de zinc en aguas superficiales, pero en muy bajas concentraciones. Este metal se vierte en el ecosistema marino junto al zinc y también forma parte natural del petróleo crudo, también es parte de los metales traza dentro del océano. El nivel de concentración con el cual se presente en la superficie oceánica y dentro de la propia columna, lo convertirá o no en un agente tóxico para las especies marinas (49). El cadmio se relaciona ampliamente con los fosfatos, mostrando relaciones lineales, con proporciones uniformes hacia las partes más profundas de los océanos. El comportamiento de la relación de cadmio y fosfato funciona dentro de los propios procesos cíclicos biogeoquímicos y la circulación profunda (37,38).

Los análisis de cadmio contra relaciones de densidad de fosfato encontradas en la superficie a lo largo de los océanos, sugieren que la distribución del cadmio en el intervalo de la termoclina y las aguas profundas puede describirse por la relación de cadmio contra fosfato (39,40).

En las muestras de la red de "monitoreo" para el agua de superficie se presentó un intervalo de 0.001 a 0.052  $\mu\text{g/L}$  con un intervalo de  $0.014 \pm 0.003 \mu\text{g/L}$ . Mientras que para el agua de fondo se presentó un valor promedio de  $0.018 \pm 0.005 \mu\text{g/L}$  y un intervalo de 0.001 a 0.053  $\mu\text{g/L}$ . Para el agua de superficie se observaron concentraciones altas en las estaciones 81-49 y 81-41 localizadas al O de la terminal marítima de Dos Bocas. En esta campaña se presentaron valores bajos de concentración en prácticamente toda el área (Figura 5.9).

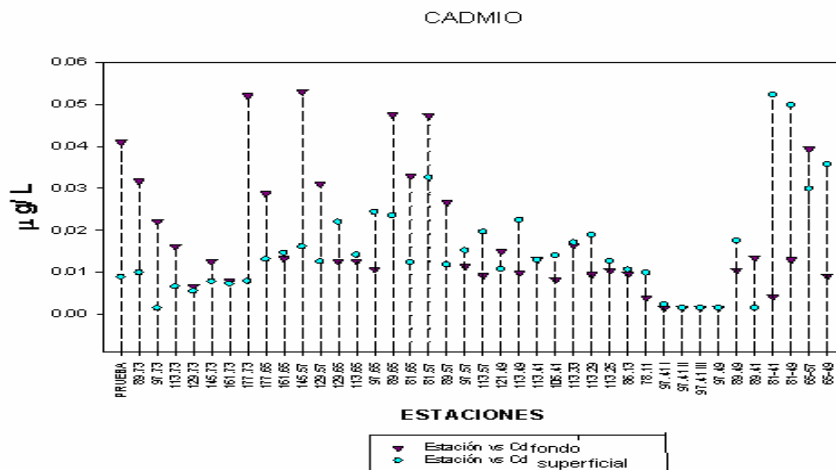


Figura 5.9. Variación de cadmio disuelto en la red de "monitoreo", campaña Xcambó 3, 2007

En la red de instalaciones se presentó un intervalo de 0.001 a 0.054  $\mu\text{g/L}$  y un promedio de  $0.017\pm 0.005$   $\mu\text{g/L}$  para el agua de superficie y para el agua de fondo se observó un intervalo de 0.001 a 0.051  $\mu\text{g/L}$  con un valor promedio de  $0.018\pm 0.002$   $\mu\text{g/L}$ . Los valores para el agua de fondo se observaron dentro del intervalo promedio de concentración para el agua de fondo (Fig. 5.10).

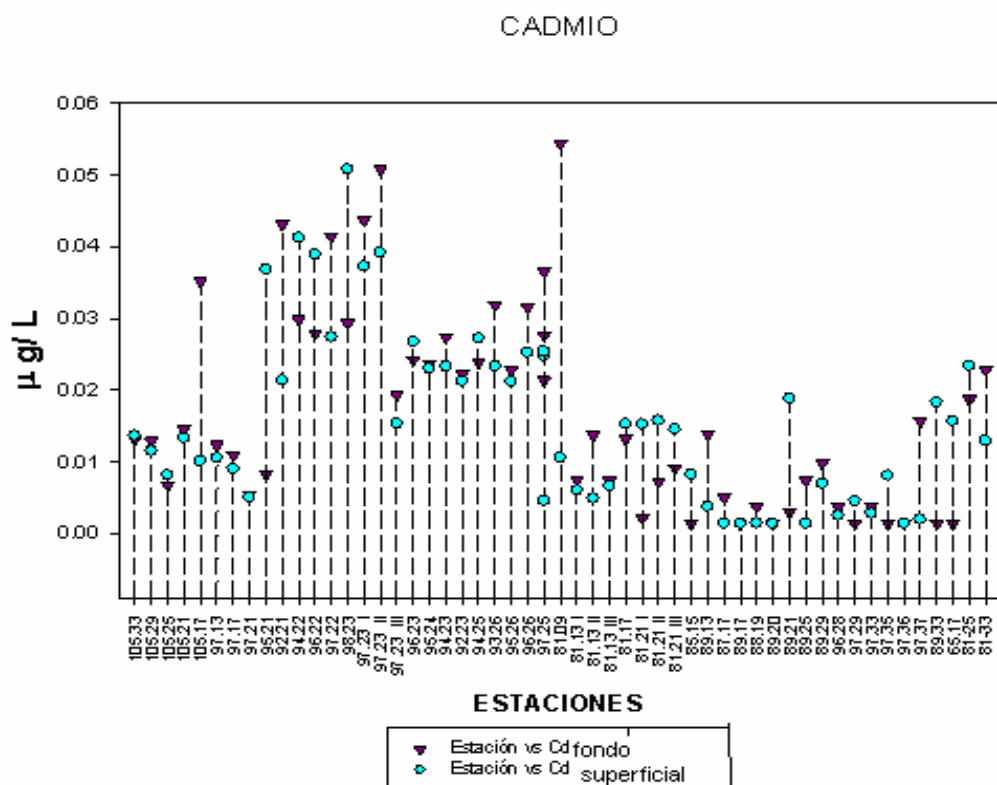


Figura 5.10. Variación de cadmio disuelto en la red de instalaciones, campaña Xcambó 3, 2007

En las estaciones de emanaciones naturales se observó para el agua superficial un intervalo de 0.018 a 0.004  $\mu\text{g/L}$  y un promedio de  $0.231\pm 0.165$   $\mu\text{g/L}$ . Para el agua de fondo se presentó un intervalo de 0.001 a 0.035  $\mu\text{g/L}$  y un valor promedio de  $0.017\pm 0.001$   $\mu\text{g/L}$ . Se observó que las emanaciones naturales CH-17 y CH-32 para superficie fueron las más bajas mientras que para fondo las concentraciones más bajas se presentaron en las emanaciones naturales CH-17 y CH-09 (Fig. 5.11).

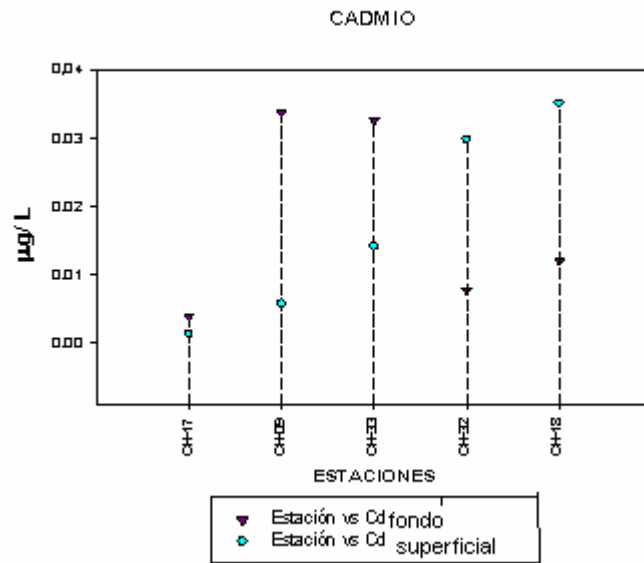


Figura 5.11. Variación de cadmio disuelto en la red emanaciones naturales, campaña Xcambó 3, 2007

La distribución horizontal del cadmio mostró para el agua de superficie concentraciones puntuales más altas en la zona de plataformas marinas. Se mantiene una zona N y NE de baja concentración y la parte O de mayor concentración se alcanzaron a percibir pequeños aportes costeros en Tabasco y parte central de Campeche, esto debido a los aportes del río Coatzacoalcos y el río Grijalva (Fig. 5.12).

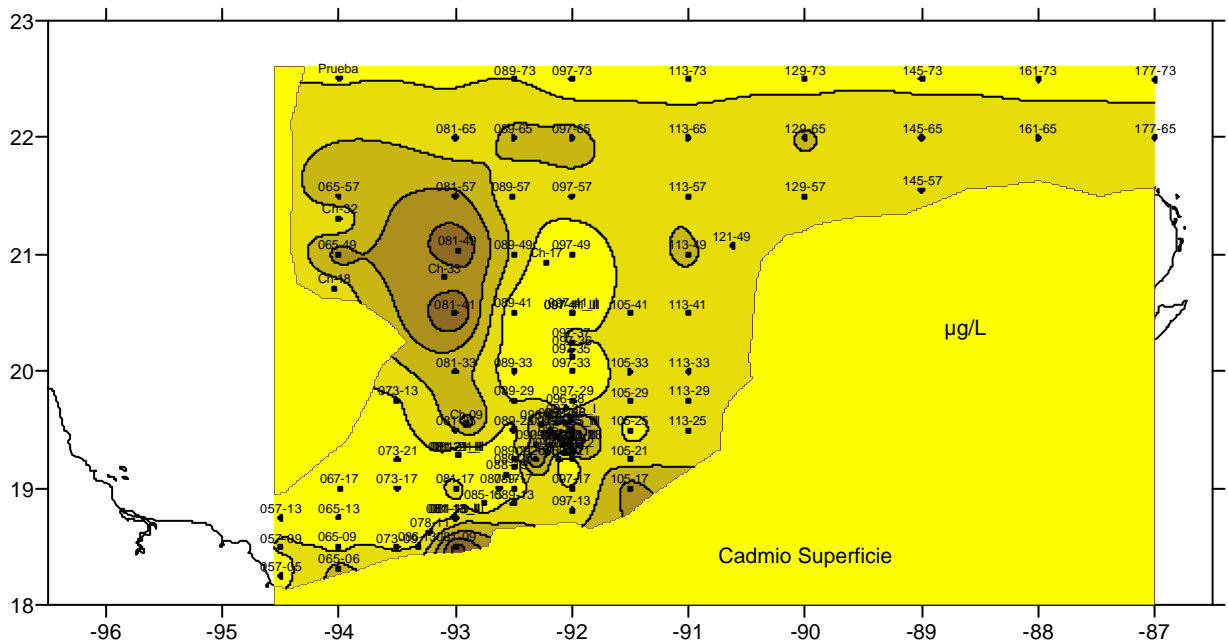


Figura 5.12. Distribución horizontal de cadmio disuelto en superficie, campaña Xcambó 3, 2007

#### 5.1.4. COBALTO

El cobalto es un elemento que se dispersa ampliamente alrededor del mundo. Todas las aguas naturales tienen una fracción de este metal y se presenta la mayoría de las veces sin la influencia de actividad antropogénica alguna. Los niveles de cobalto varían ampliamente en la columna de agua. La modificación de estos niveles está influenciada por la calidad de agua, parámetros fisicoquímicos como son: la temperatura, alcalinidad, salinidad, así como la presencia de concentraciones de manganeso en los sedimentos, ya que éste atraerá y absorberá gran cantidad de cobalto disuelto en la columna de agua hacia los granos del mineral en los sedimentos, lo que provoca la formación de nódulos naturales en algunas áreas del océano (41, 42). Los niveles de cobalto encontrados en la superficie del Océano Pacífico y Atlántico son relativamente bajos. El promedio está por debajo de los 30  $\mu\text{g/L}$  de agua marina. Debe recordarse que el cobalto es un componente principal de la vitamina  $\text{B}_{12}$  que forma parte esencial de la ecología microbiana en el océano (43, 44).

La distribución de este metal en el océano se diferencia, una como tipo nutriente que forma parte en los picos biológicos y otra como metal absorbido del fondo marino por la resuspensión de sedimentos o por la precipitación de partículas en superficie (46, 47).

Se presentó para la red de "monitoreo" en agua de superficie un promedio de  $0.026 \pm 0.012 \mu\text{g/L}$  y un intervalo de 0.010 a 0.070  $\mu\text{g/L}$ ; mientras que para el agua de fondo se presentó un intervalo de 0.01 a 0.070  $\mu\text{g/L}$  con un promedio de  $0.026 \pm 0.012 \mu\text{g/L}$ . Se observaron valores más altos de concentración en las estaciones 57-05, 65-06, 89-49 y 65-57, las primeras dos localizadas al N de la terminal marítima de Dos Bocas, Tabasco. También se observó que la zona O presentó valores elevados de concentración respecto a la parte N del área de estudio (Figura 5.13).



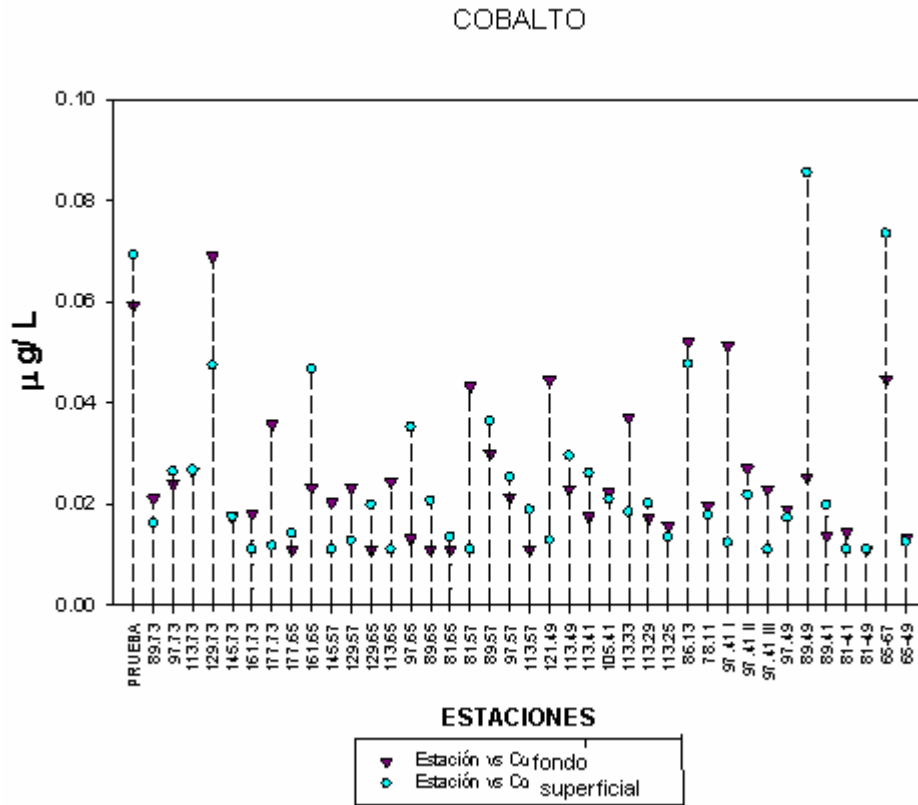


Figura 5.13. Variación de cobalto disuelto en la red monitoreo, campaña Xcambó 3, 2007

En la red de instalaciones se presentó para el agua de superficie un promedio de  $0.025 \pm 0.001 \mu\text{g/L}$  y un intervalo de 0.010 a  $0.100 \mu\text{g/L}$  y para el agua de fondo se observó un intervalo de 0.01 a  $0.09 \mu\text{g/L}$  y un promedio de  $0.035 \pm 0.002 \mu\text{g/L}$ . Se encontraron las mayores concentraciones en para las estaciones 97-8, 97-13 y 81-13 debido a la zona de plataformas además de un aporte del río Usumacinta (Figura 5.14).

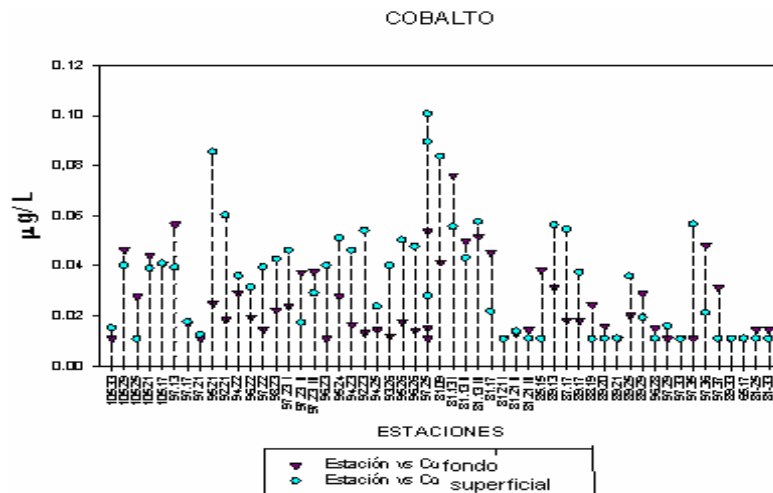


Figura 5.14. Variación de cobalto disuelto en la red instalaciones, campaña Xcambó 3, 2007

Para la zona de emanaciones naturales se observó un intervalo para el agua de superficie de 0.012 a 0.041  $\mu\text{g/L}$  y un promedio de  $0.022 \pm 0.009 \mu\text{g/L}$ ; mientras que para el agua de fondo se tuvo un valor promedio de  $0.020 \pm 0.007 \mu\text{g/L}$  y un intervalo de 0.010 a 0.065  $\mu\text{g/L}$ . Se observó que las estaciones CH-17 y CH- 32 fueron las de mayor concentración (Figura 5.15).

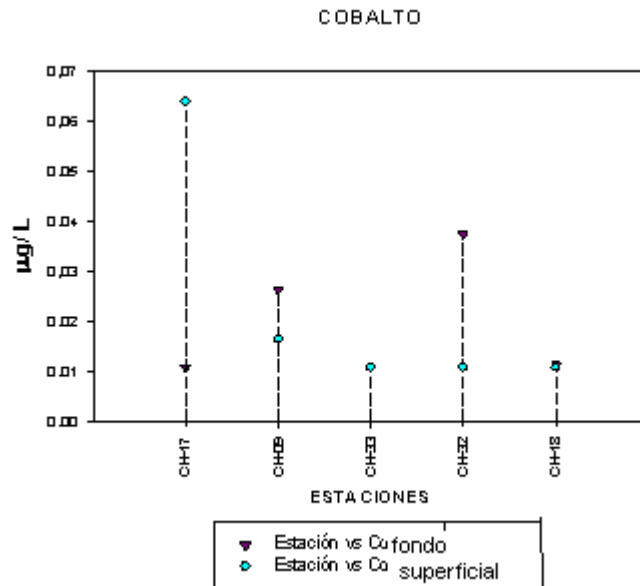


Figura 5.15. Variación de cobalto disuelto en la red de emanaciones naturales, campaña Xcambó 3, 2007

La distribución horizontal del cobalto permitió observar en agua superficial, que en la zona de plataformas se mostraron valores bajos de concentración, hacia la parte N y O de esta área se presentaron los valores de mayor concentración. Los aportes costeros son más visibles en las costas de Tabasco y de Campeche (Fig. 5.16).

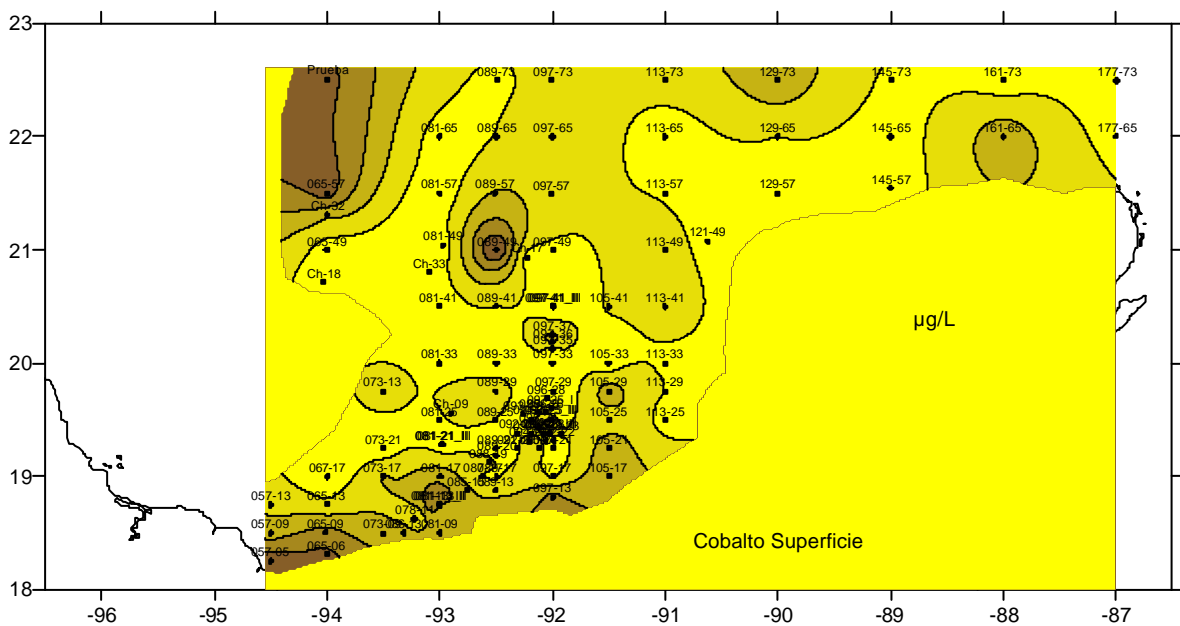


Figura 5.16. Distribución horizontal de cobalto disuelto en agua superficial, campaña Xcambó 3, 2007

### 5.1.5 COBRE

El cobre como compuesto de los nutrientes es trasladado por el fitoplancton en las aguas superficiales del océano y retornado hacia aguas profundas mediante proceso de oxidación de la materia orgánica. La dinámica de especies iónicas es como se define la distribución de los metales entre los ciclos biogeoquímicos. El cobre se encuentra naturalmente con una gran variedad de sales minerales y compuestos orgánicos (49). El metal es soluble en el agua, sal o soluciones ligeramente ácidas, pero puede disolverse en los ácidos nítricos y sulfúricos así como en las soluciones básicas como hidróxido de amonio o carbonato. El cobre posee conductividades eléctrica y térmica altas y es resistente a la corrosión. El cobre es necesario para la hemocianina de los moluscos y en ciertas fases del desarrollo larvario. Su concentración varía de 1 a 10  $\mu\text{g/L}$  en el agua de mar; esto depende de la abundancia de los seres vivos en una zona determinada y de la estabilidad de las propias sustancias (48).

Para la red de “monitoreo” se presentó para el agua superficial un intervalo de 0.016 a 2.650  $\mu\text{g/L}$  y un valor promedio de  $0.701 \pm 0.366 \mu\text{g/L}$  y para el agua de fondo se tuvo un valor promedio de  $0.510 \pm 0.368 \mu\text{g/L}$  y un intervalo de 0.170 a 2.650  $\mu\text{g/L}$ . Se observó una mayor concentración en las estaciones 89-49 y 69-57, pero realmente los valores de cobre en esta campaña son realmente bajos (Fig. 5.17).

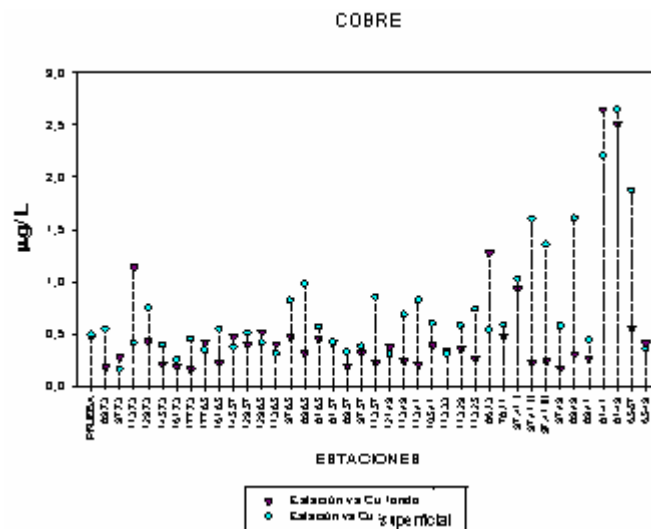
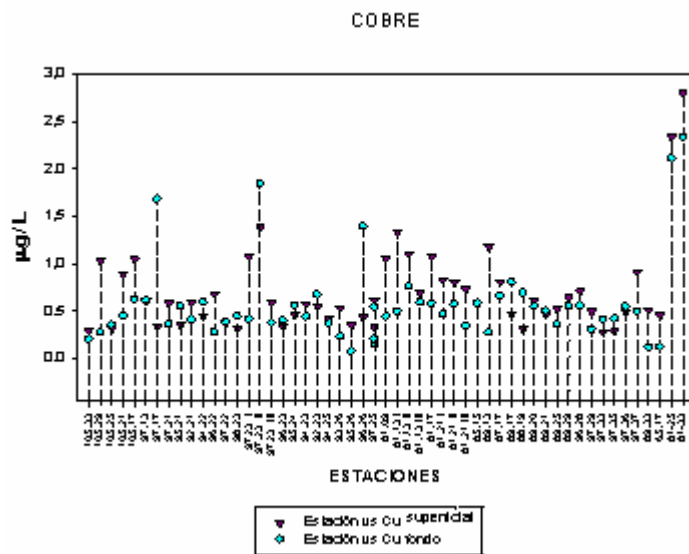


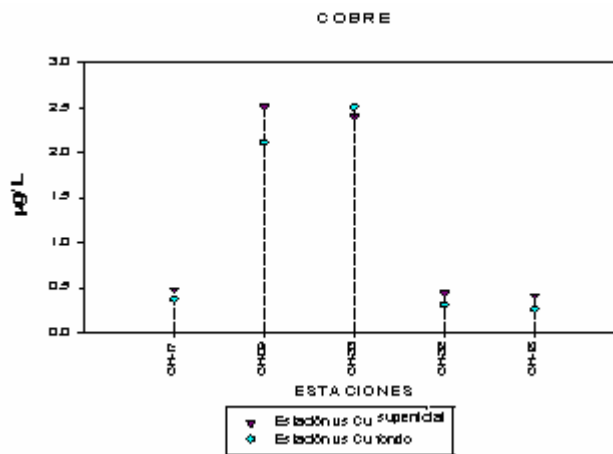
Figura 5.17. Variación de cobre disuelto en la red de “monitoreo”, campaña Xcambó 3, 2007

Para las estaciones de la red de instalaciones se observó en agua superficial un valor promedio de  $0.709 \pm 0.411 \mu\text{g/L}$  y un intervalo de 0.280 a 2.801  $\mu\text{g/L}$ ; y para el agua de

fondo, un intervalo de 0.121 a 2.243  $\mu\text{g/L}$ , con un promedio de  $0.587 \pm 0.261 \mu\text{g/L}$ . La mayor concentración se presentó para las estaciones 81-25 y 81-33 que se encuentran en la parte NO de la zona de las plataformas marinas (Fig. 5.18).



**Figura 5.18. Variación de cobre disuelto en la red de instalaciones, campaña Xcambó 3, 2007**  
 Para la red de emanaciones naturales se obtuvo un intervalo de 0.411 a 2.400  $\mu\text{g/L}$  con un promedio de  $1.248 \pm 0.296 \mu\text{g/L}$  para el agua superficial, para el agua de fondo se obtuvo un promedio de  $1.110 \pm 0.233 \mu\text{g/L}$  con un intervalo de 0.261 a 2.500  $\mu\text{g/L}$ . Se observó una mayor concentración en agua superficial que en agua de fondo y las estaciones que presentaron mayor concentración de este metal fueron la CH-09 y CH 33, localizadas al NO de las plataformas marinas (Fig.5.19).



**Figura 5.19. Variación de cobre disuelto en la red de emanaciones naturales, campaña Xcambó 3, 2007**

La distribución horizontal de este metal disuelto mostró que la concentración de cobre en la parte Este, muestra un cambio homogéneo, respecto a la parte Oeste. En este estudio, se presenta este comportamiento, debido a los aportes provenientes del río

Coatzacoalcos motivados por el cambio de uso del suelo y mayor uso de este metal en la parte ganadera (Fig. 5.20).

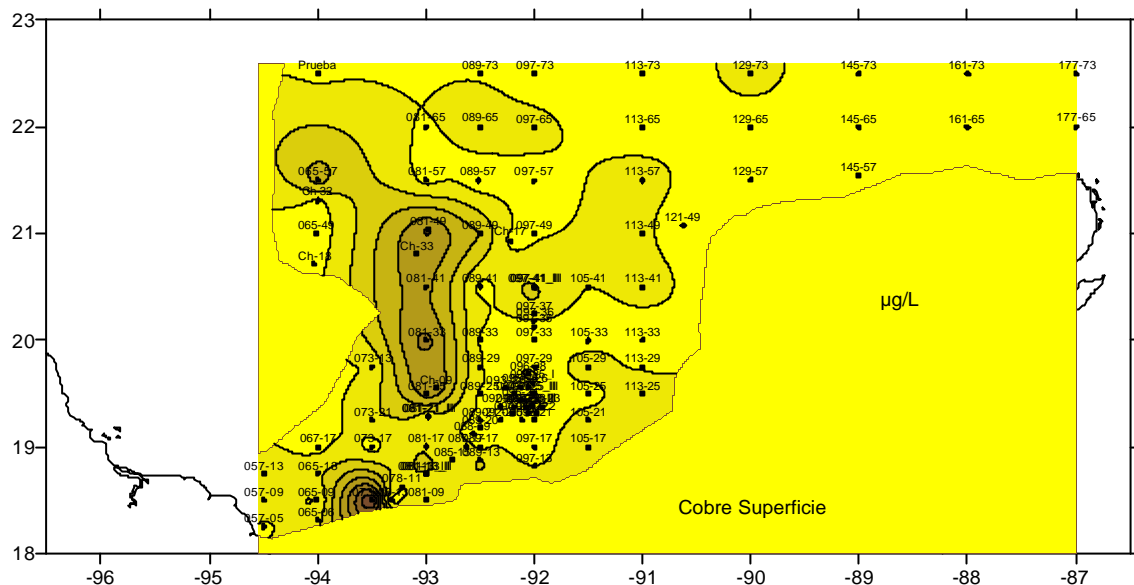


Figura 5.20. Distribución horizontal de cobre disuelto en superficie, campaña Xcamb 3, 2007

#### 5.1.6. CROMO

Para la red de "monitoreo" se presentó para el agua superficial un intervalo de 0.017 a 0.225 µg/L y un valor promedio de  $0.126 \pm 0.066$  µg/L y para el agua de fondo se tuvo un valor promedio de  $0.105 \pm 0.068$  µg/L y un intervalo de 0.118 a 0.169 µg/L. Se observó una mayor concentración en las estaciones 97-41 y 89-49, pero realmente los valores de cromo en esta campaña son bajos (Fig. 5.21).

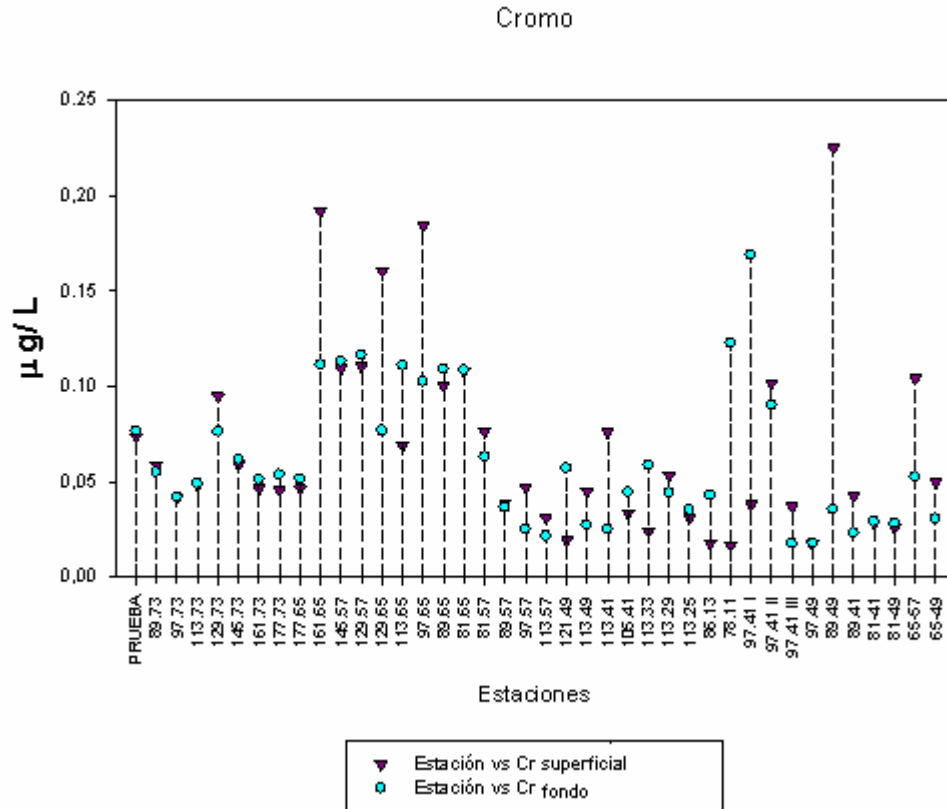


Figura 5.21. Variación de cromo disuelto en la red de “monitoreo”, campaña Xcambó 3, 2007

Para las estaciones de la red de instalaciones se observó en agua superficial un valor promedio de  $0.109 \pm 0.063 \mu\text{g/L}$  y un intervalo de 0.018 a  $0.163 \mu\text{g/L}$ ; y para el agua de fondo un intervalo de 0.018 a  $0.259 \mu\text{g/L}$  con un promedio de  $0.187 \pm 0.061 \mu\text{g/L}$ . La mayor concentración se presentó para las estaciones 97-23 III y 92-23 que se encuentran en la parte E de la zona de estudio en la península de Yucatán (Fig. 5.22).

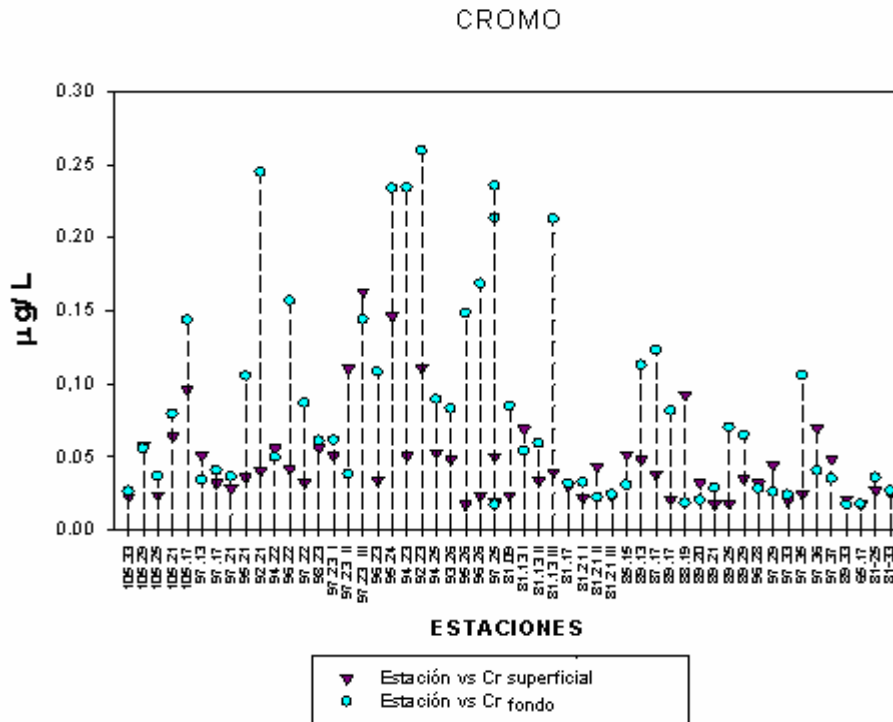


Figura 5.22. Variación de cobre disuelto en la red de instalaciones, campaña Xcambó 3, 2007

Para la red de emanaciones naturales se obtuvo un intervalo de 0.018 a 0.177  $\mu\text{g/L}$  con un promedio de  $0.061 \pm 0.006 \mu\text{g/L}$  para el agua superficial, para el agua de fondo se obtuvo un promedio de  $0.046 \pm 0.003 \mu\text{g/L}$  con un intervalo de 0.034 a 0.063  $\mu\text{g/L}$ . Se observó una mayor concentración en agua de superficie que en fondo y las estaciones que presentaron mayor concentración de este metal fueron la emanación natural CH-09 y CH 33, localizadas al NO de las plataformas marinas (Fig.5.23).

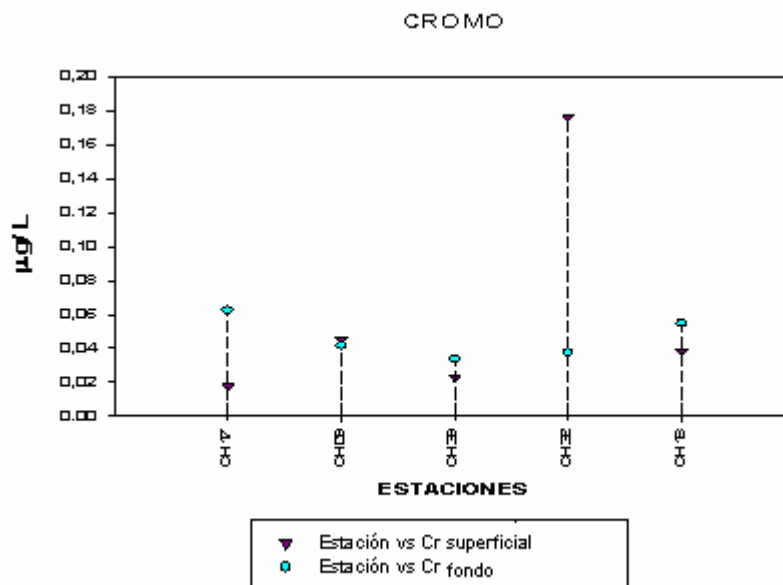


Figura 5.23. Variación de cobre disuelto en la red de emanaciones naturales, campaña Xcambó 3, 2007

La distribución horizontal mostró en agua superficial una distribución heterogénea con zonas puntuales de alta concentración en la península de Yucatán y al N de plataformas marinas, aportes provenientes de la boca del Carmen y también aportes provenientes del río Coatzacoalcos (Fig. 5.24).

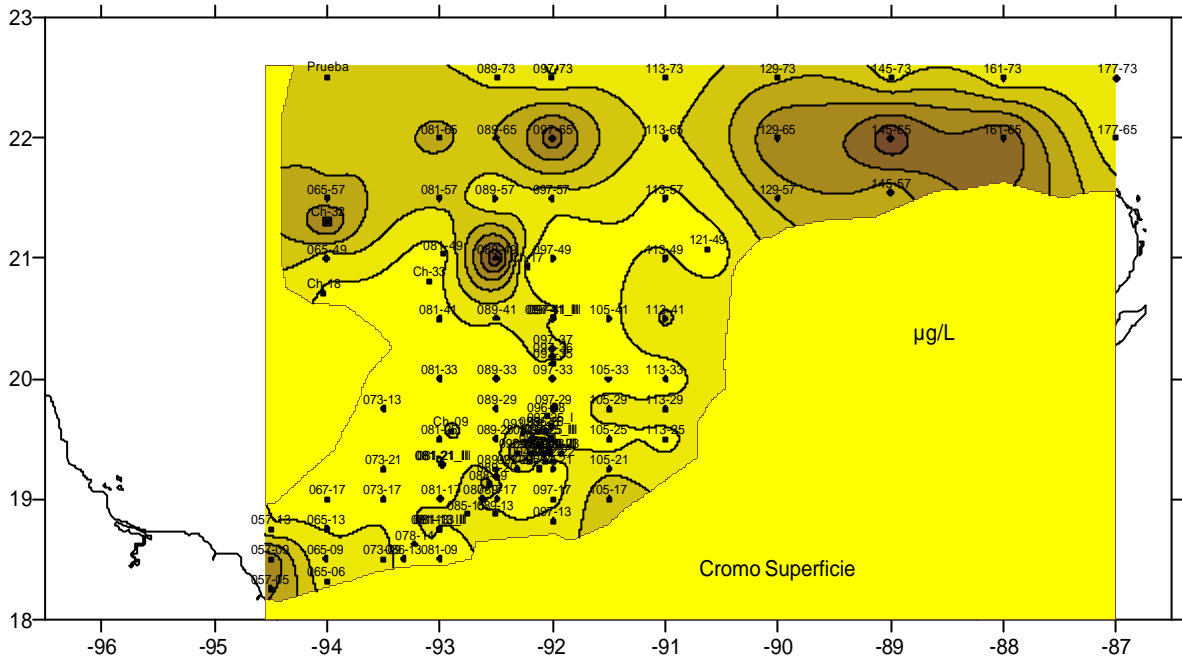


Figura 5.24. Distribución horizontal de cromo disuelto en superficie, campaña Xcambó 3, 2007

### 5.1.7. HIERRO

El hierro se presenta en concentraciones bajas en el océano (0.5 nM), a pesar de formar parte de la corteza terrestre en un 5.6%. Es un compuesto vital en el metabolismo de una gran variedad de organismos, en sus funciones de fotosíntesis, respiración y en el transporte de electrones, para la reducción de nitratos. El hierro tiene un papel importante en la bioquímica oceánica y se sabe que su presencia en bajas concentraciones indica una pobre actividad biológica en ciertas regiones del océano. Estas regiones presentan gran cantidad de nutrientes y, como contraparte, una baja producción de fitoplancton debido principalmente a las bajas concentraciones de hierro disuelto en esas regiones (51). Las concentraciones de hierro disuelto, presentan una amplia dispersión de los datos obtenidos debido a las características de reacción del hierro en el medio ambiente marino (24, 57, 58).

Para el agua superficial de la red de "monitoreo" se obtuvo un intervalo de 3.123 a 20.698  $\mu\text{g/L}$  y un promedio de  $8.100 \pm 2.142 \mu\text{g/L}$ , mientras que para el agua de fondo



se presentó un valor promedio de  $8.794 \pm 3.672 \mu\text{g/L}$  con un intervalo de 3.890 a  $35.836 \mu\text{g/L}$ . Se observó que se presentaron los mayores valores en las estaciones 86-13 y 97-41 II localizadas al O del área de estudio (Fig. 5.25).

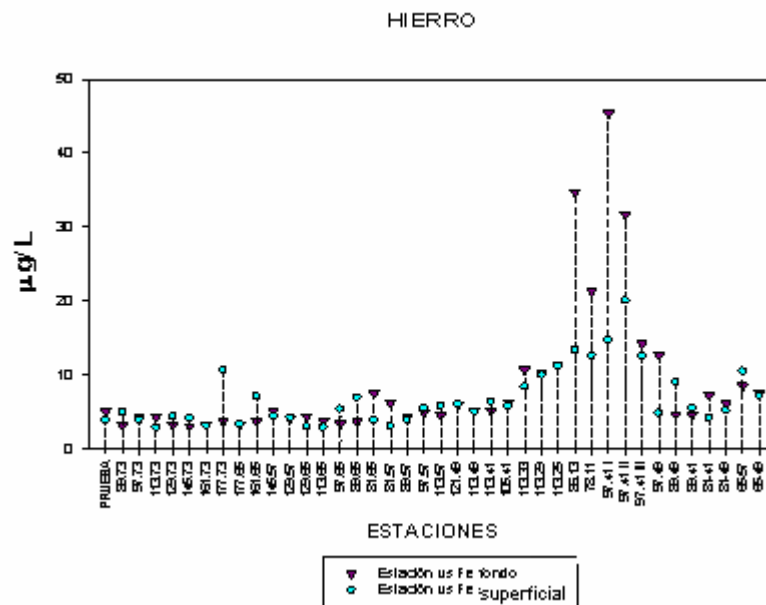


Figura 5.25. Variación de hierro disuelto en la red de "monitoreo", campaña Xcambó 3, 2007

Para la red de instalaciones se observó un intervalo de 5.132 a  $71.010 \mu\text{g/L}$  y un valor promedio de  $13.074 \pm 5.131 \mu\text{g/L}$  para agua superficial. Para el agua de fondo, se tiene un intervalo de 3.231 a  $77.564 \mu\text{g/L}$  con un promedio de  $24.092 \pm 5.106 \mu\text{g/L}$ . Se presentaron los mayores valores para las estaciones 105-17, 97-25 y 95-16, asociados al sistema lagunar Carmen-Pajonal-Machona y Cayo de Arcas (Fig. 5.26).

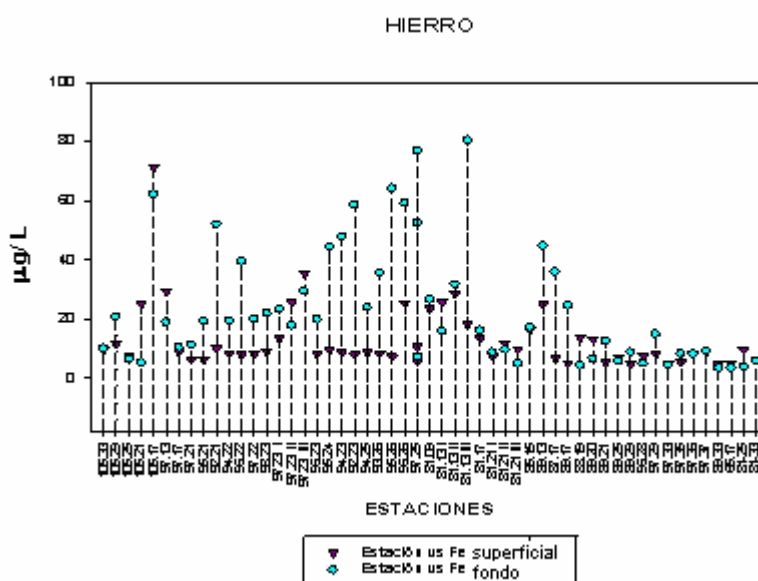


Figura 5.26. Variación de hierro disuelto en la red de instalaciones, campaña Xcambó 3, 2007

Para la red de emanaciones naturales se tuvo un intervalo de 6.234 a 10.012  $\mu\text{g/L}$  con un promedio de  $7.600\pm 2.589$   $\mu\text{g/L}$  en agua superficial. Para agua de fondo se tuvo un valor promedio de  $8.200\pm 2.781$   $\mu\text{g/L}$  y un intervalo de 6.364 a 14.351  $\mu\text{g/L}$ . El valor mayor en agua superficial se presentó en la emanación natural CH-33 y para el agua de fondo se presentó el mayor valor en la emanación natural CH-17, ambas localizadas en la parte O del área de las plataformas marinas (Figura 5.27).

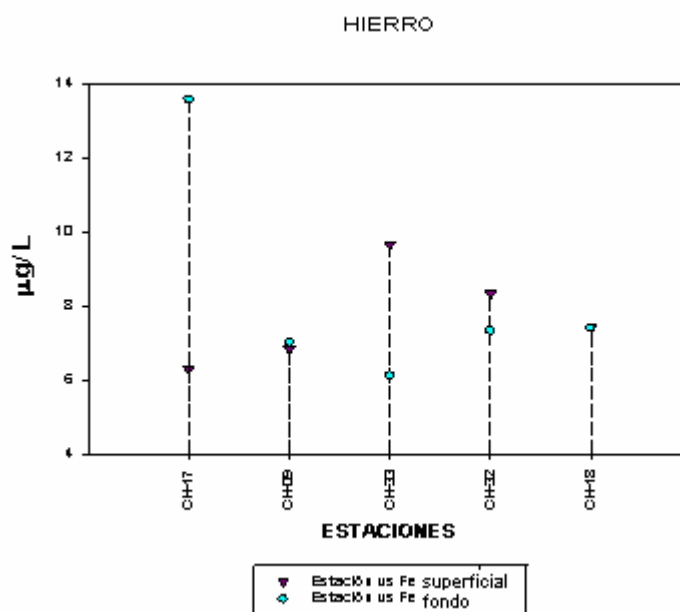


Figura 5.27. Variación de hierro disuelto en la red de emanaciones naturales, campaña Xcambó 3, 2007

La distribución horizontal en agua de este metal disuelto mostró en la zona S una mayor concentración que en la zona N y E del área de estudio (Fig.5.28); el área de las plataformas marinas mostró una zona de concentración baja e intermedia. Se presentaron incrementos de este metal disuelto en la parte S y O de la zona de plataformas marinas y se observaron claramente los aportes costeros de Tabasco, Sur de Veracruz y de la Laguna de Términos, Campeche. En este nivel se alcanzó a observar un posible aporte proveniente de la corriente de Yucatán. El área de menor concentración en la parte central del área de estudio es mayor respecto al agua de superficie, debido a las características químicas del hierro en el agua de mar y por ser un elemento esencial para los organismos marinos (57).

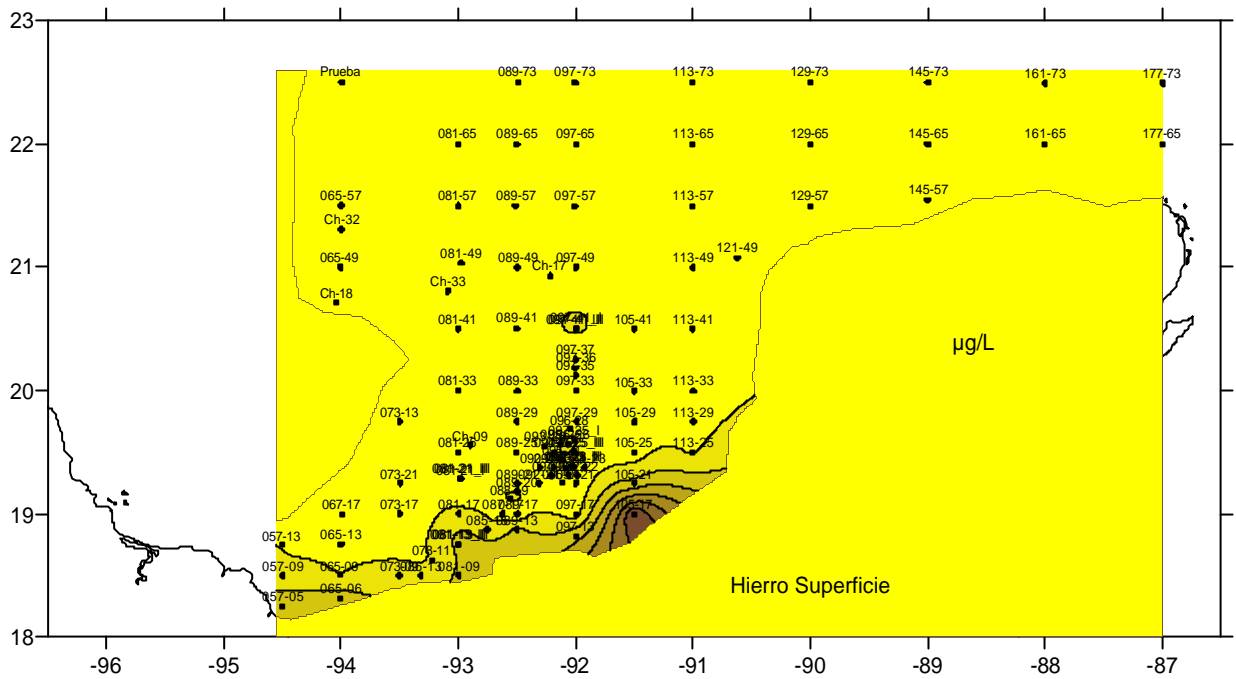


Figura 5.28. Distribución horizontal de Hierro disuelto en superficie, campaña Xcambó 3, 2007

### 5.1.8. MERCURIO

Este metal presentó, para las tres redes marinas de muestreo analizadas, valores por debajo del límite de detección ( $<0.311 \mu\text{g/L}$ ), tanto para agua de superficie como para agua de fondo (Figs. 5.29 a 5.31).

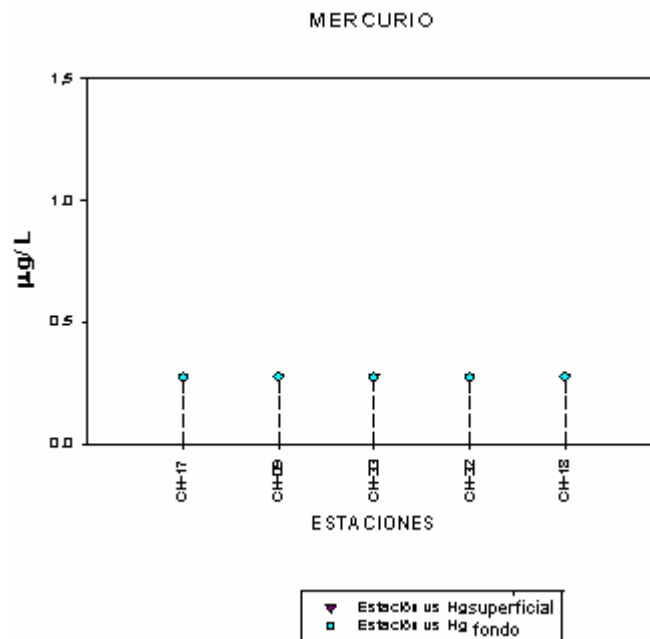


Figura 5.29. Variación de mercurio disuelto en la red de emanaciones naturales, campaña Xcambó 3, 2007

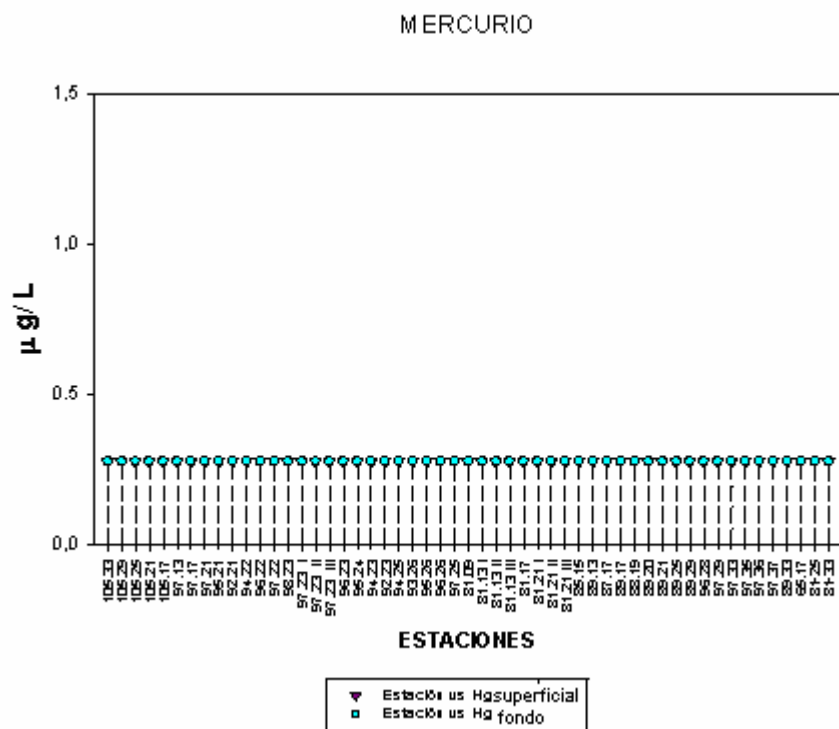


Figura 5.30. Variación de mercurio disuelto en la red de plataformas, campaña Xcambó 3, 2007

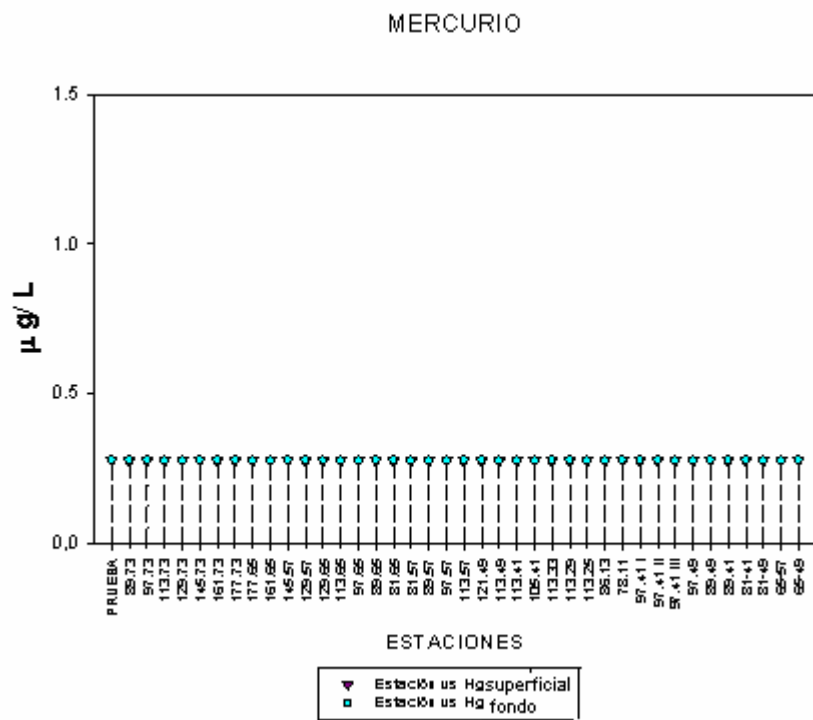


Figura 5.31. Variación de mercurio disuelto en la red de "monitoreo", campaña Xcambó 3, 2007

### 5.1.9. NÍQUEL

El níquel forma parte natural de los océanos en menor cantidad que otros metales. Reportes en el Atlántico norte en aguas superficiales, las concentraciones van de 1.7 nM a 3.0 nM. Esta concentración varía en función de la latitud a la que se refiera. Por ejemplo a los 60° N, las concentraciones son del orden de 1.8 a 2.4 nM en una profundidad superior a los 1000 m. Por debajo de esta profundidad, los valores suelen incrementarse de 2.5 a 3.0 nM. Los valores decrecen hacia el fondo marino, como los nutrientes. Los niveles de concentración son mas altos en profundidades de 200 a 1000m (59-63).

En el agua superficial de la red de "monitoreo" se presentó un intervalo de 0.153 a 1.281  $\mu\text{g/L}$  y un valor intermedio de  $0.401 \pm 0.150 \mu\text{g/L}$ , mientras que para el agua de fondo se obtuvo un valor promedio de  $0.444 \pm 0.198 \mu\text{g/L}$  y un intervalo de 0.21 a 1.23  $\mu\text{g/L}$ . Se observó la mayor concentración para agua superficial, en las estaciones 89-49 y 97-41, localizadas en la parte N del área de estudio. Para el agua de fondo las mayores concentraciones se presentaron en las estaciones 97-41 I y 97-41 II, localizadas también en la parte N de nuestra área de estudio (Fig. 5.32).

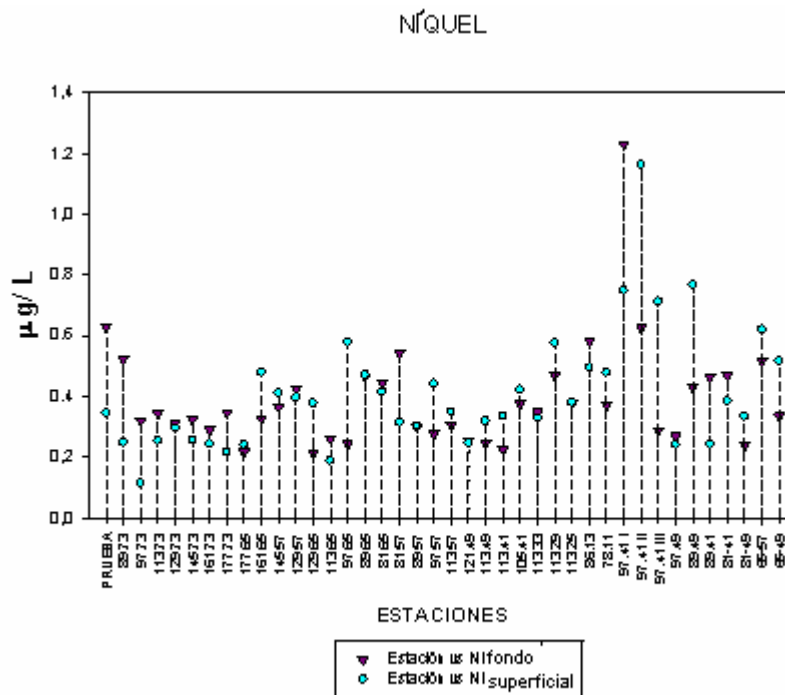


Figura 5.32. Variación de níquel disuelto en la red de "monitoreo", campaña Xcambó 3, 2007

Respecto a la red de instalaciones se tuvo un intervalo de 0.230 a 1.200  $\mu\text{g/L}$  y un promedio de  $0.591 \pm 0.121 \mu\text{g/L}$  para el agua superficial y para el agua de fondo se tuvo un valor promedio de  $0.652 \pm 0.173 \mu\text{g/L}$  y un intervalo de 0.310 a 2.100  $\mu\text{g/L}$ . Los más altos valores estuvieron en las estaciones localizadas cerca del borde de la plataforma continental y en el área de plataformas marinas (Fig. 5.33).

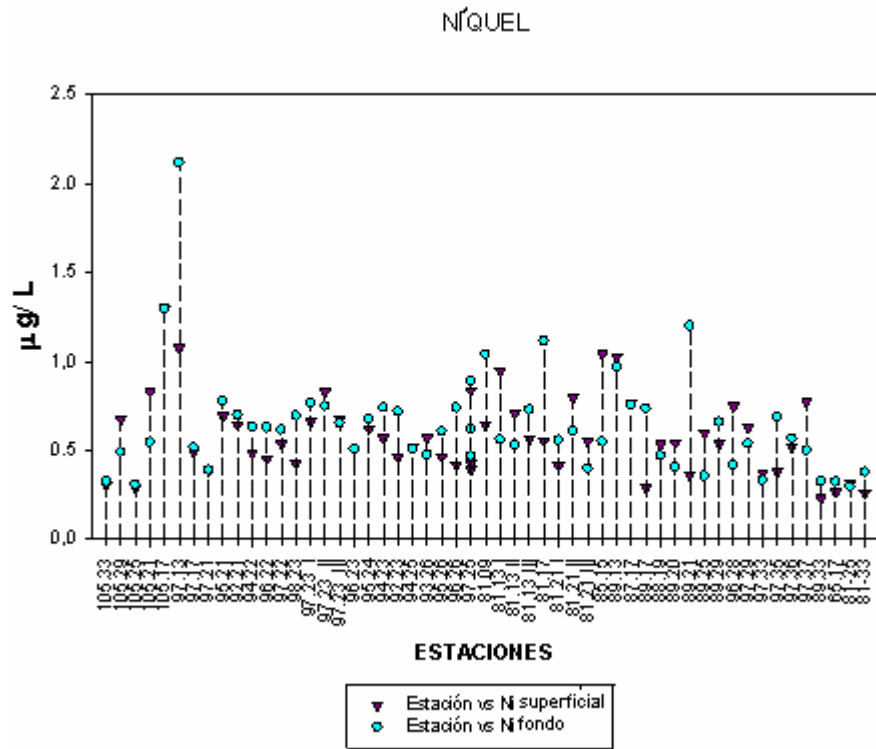
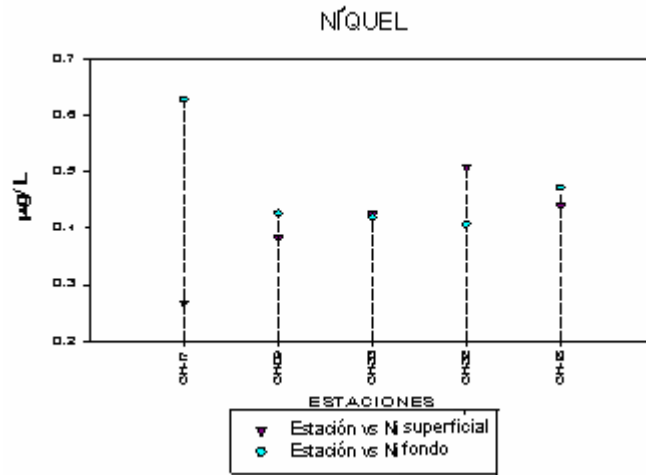


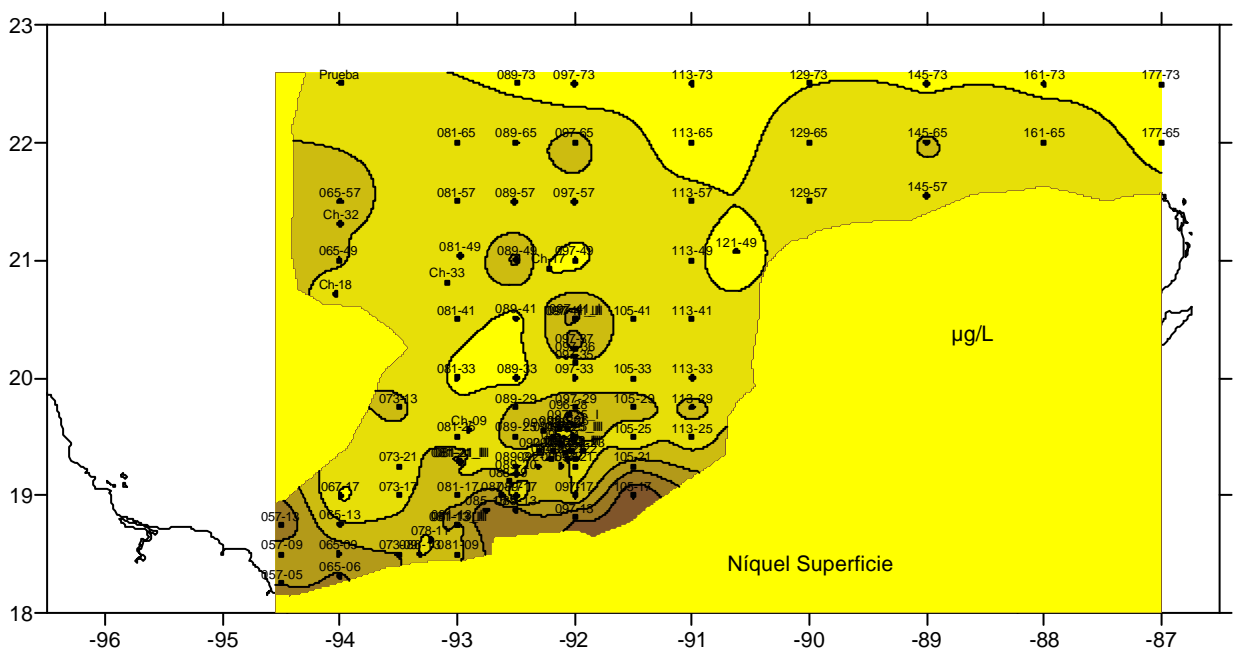
Figura 5.33. Variación de níquel disuelto en la red de instalaciones, campaña Xcambó 3, 2007

En las emanaciones naturales en agua superficial se obtuvo un valor promedio de  $0.406 \pm 0.119 \mu\text{g/L}$  y un intervalo de 0.270 a 0.510  $\mu\text{g/L}$ ; para el agua de fondo se presentó un valor promedio de  $0.470 \pm 0.165 \mu\text{g/L}$  y un intervalo de 0.410 a 0.630  $\mu\text{g/L}$ . En agua superficial las estaciones CH-32 y CH-18 mostraron las mayores concentraciones y se localizan al O de nuestra área de estudio. Mientras que para el agua de fondo los mayores valores se localizaron en las emanaciones CH-32 y CH-17, también localizadas al O de nuestra área de estudio (Fig. 5.34).



**Figura 5.34.** Variación de níquel disuelto en la red de emanaciones naturales, campaña Xcambó 3, 2007

La distribución horizontal en superficie y fondo mostraron una distribución heterogénea. En superficie se observan concentraciones menores en la parte E y conforme se avanza hacia la parte O hasta pasar por el río Coatzacoalcos la concentración aumenta. Se alcanza a observar un aporte significativo frente a la desembocadura del río Grijalva de donde comienza a aumentar la concentración y se mantiene con niveles mayores en la parte SO de la zona de estudio. Se observan también aportes costeros en las costas de Tabasco, Campeche y sur de Veracruz. Al SE del área de las plataformas marinas, se puede ver un núcleo de concentración media de níquel que por efecto de las corrientes superficiales se distribuye hacia la parte E de la zona de estudio (Fig. 5.35).



**Figura 5.35.** Distribución horizontal de Níquel disuelto en superficie, campaña Xcambó 3, 2007

### 5.1.10. PLATA

La plata presentó para las tres redes marinas de muestreo analizadas, valores similares y por debajo del límite de detección tanto para agua superficial como para agua de fondo (Figs. 5.36 a 5.38).

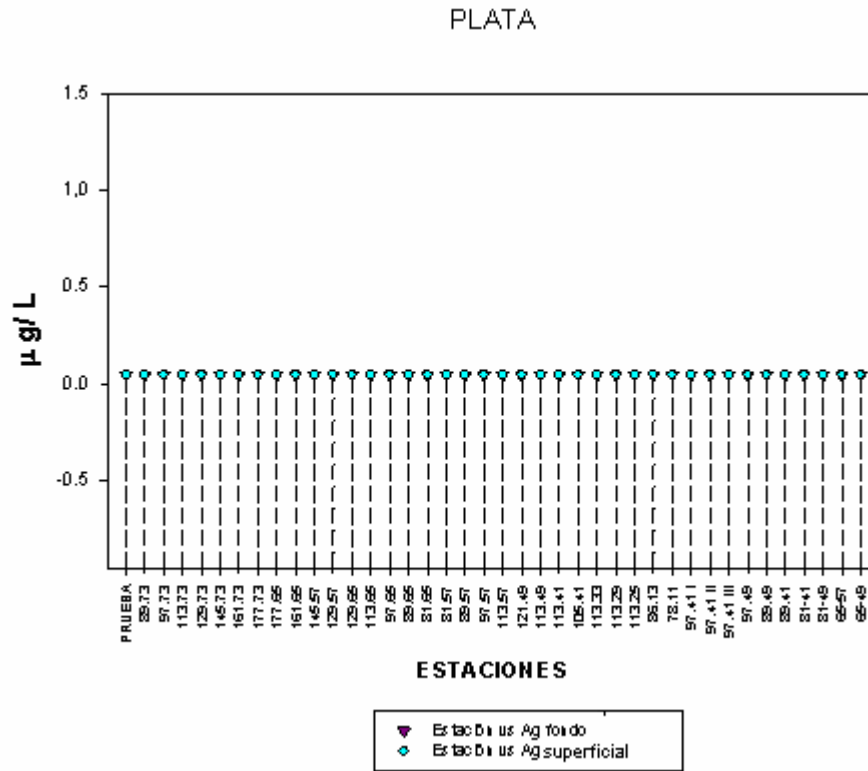


Figura 5.36. Variación de plata disuelta en la red de “monitoreo”, campaña Xcambó 3, 2007

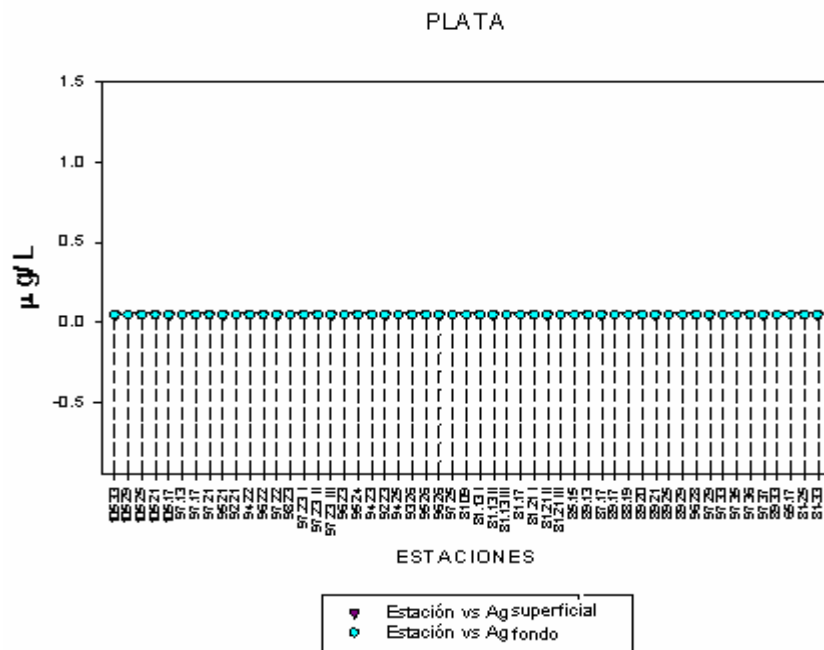


Figura 5.37. Variación de plata disuelta en la red de plataformas, campaña Xcambó, 2007



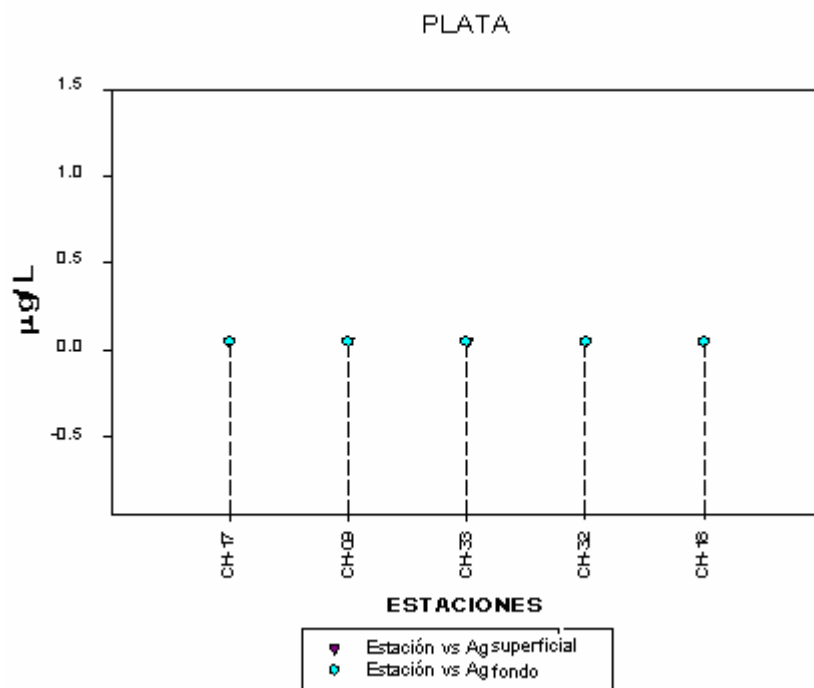


Figura 5.38. Variación de plata disuelta en la red de emanaciones naturales, campaña Xcambó 3, 2007

### 5.1.11. VANADIO

La concentración de vanadio en el agua oscila, según el lugar, entre 0.2 y 100 µg/L en el agua dulce y entre 0.2 y 29 µg/L en agua de mar. El fondo del océano funciona como de trampa a largo plazo. La ocurrencia natural del vanadio en petróleo crudo, varía de 1 a 1.500 mg/kg (10, 69). Se estima que se liberan anualmente al medio ambiente cerca de 65,000 T de vanadio por acción antrópica. La proporción y tipo de material rocoso del lugar o la influencia antropogénica, parecieran ser los factores importantes que determinan las concentraciones del vanadio disueltos en efluentes y afluentes fluviales. El vanadio se comporta como un elemento bioactivo, mostrando una correspondencia íntima con la distribución del fosfato (71-74).

Se presentó en la red de "monitoreo" en agua superficial un intervalo de 1.300 a 2.900 µg/L y un valor promedio de  $1.878 \pm 0.655$  µg/L; para el agua de fondo se obtuvo un valor promedio de  $1.764 \pm 0.647$  µg/L y un intervalo de 1.300 a 2.900 µg/L. En agua superficial las mayores concentraciones se encontraron en las estaciones 97-65 y 89-65, y en agua de fondo las mayores concentraciones se encontraron en las estaciones 145-57 y 105-41, al N de la zona de las plataformas marinas (Fig. 5.39).

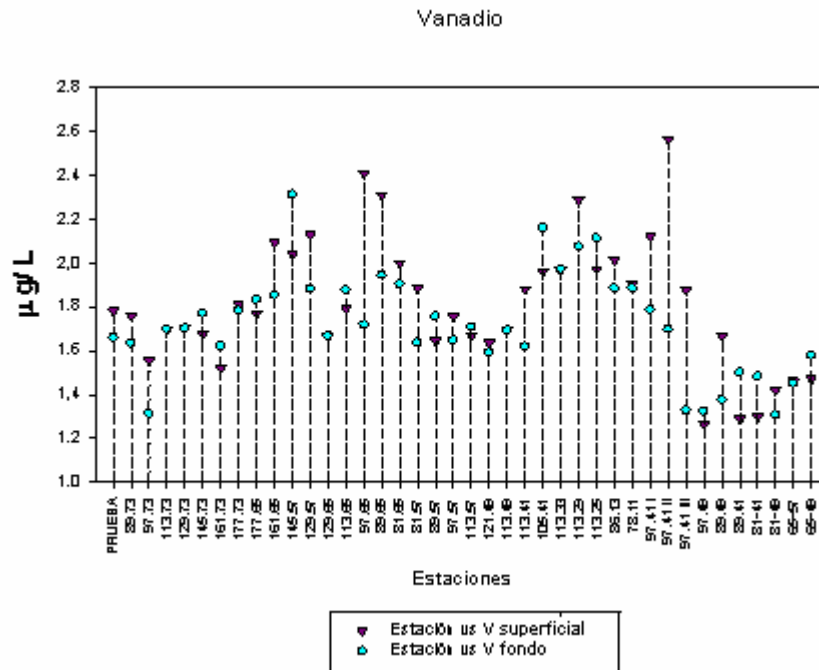


Figura 5.39. Variación de vanadio disuelto en la red de “monitoreo”, campaña Xcambó 3, 2007

En la red de instalaciones se observó en agua superficial un intervalo de 1.400 a 2.500 µg/L con un valor promedio de  $1.979 \pm 0.735$  µg/L, mientras que para el agua de fondo se obtuvo un valor promedio de  $2.011 \pm 0.765$  µg/L y un intervalo de 1.200 a 2.800 µg/L. Las mayores concentraciones para el agua superficial se presentaron en las estaciones 95-24 y 96-23, ubicadas en la zona de plataformas marinas y Cayo Arcas. En el agua de fondo se tuvieron las mayores concentraciones en las estaciones 105-21 y 105-29 (Fig. 5.40).

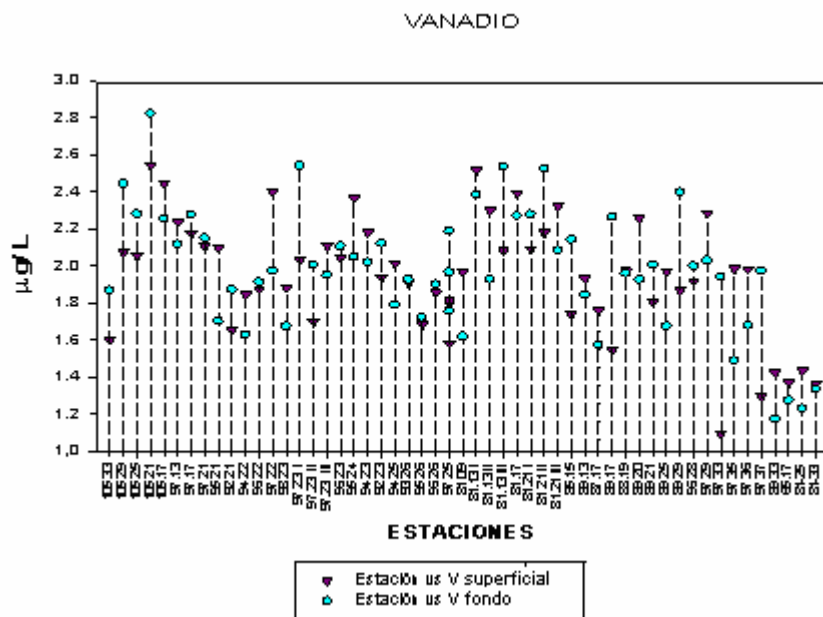


Figura 5.40. Variación de vanadio disuelto en la red de instalaciones, campaña Xcambó 3, 2007

En la red de emanaciones naturales en agua superficial se obtuvo un valor promedio de  $1.360 \pm 0.471 \mu\text{g/L}$  y un intervalo de 1.300 a  $1.500 \mu\text{g/L}$ ; mientras que para el agua de fondo se obtuvo un valor promedio de  $1.400 \pm 0.479 \mu\text{g/L}$  y un intervalo de 1.300 a  $1.500 \mu\text{g/L}$ . Se observaron las mayores concentraciones en las emanaciones naturales CH-18 y CH-17, localizadas en la parte NO de las plataformas marinas (Fig. 5.41).

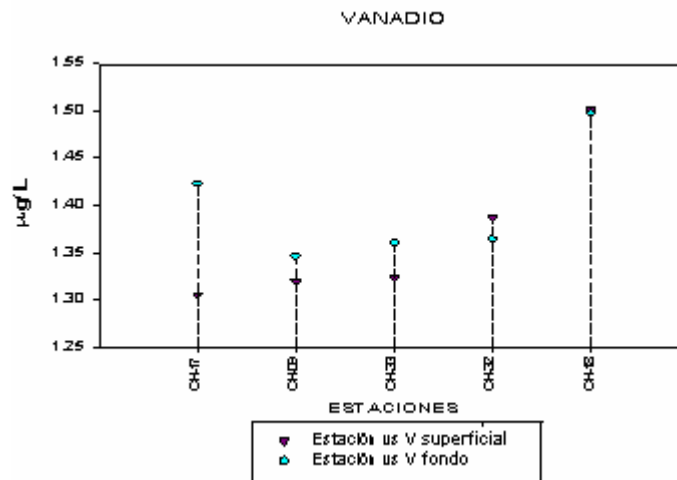


Figura 5.41. Variación de vanadio disuelto en la red de emanaciones naturales, campaña Xcambó 3, 2007

La distribución horizontal para agua superficial y de fondo fue heterogénea (Fig. 5.42). La zona de las plataformas marinas mostró concentraciones altas en la superficie. La parte N de la Península de Yucatán en agua superficial muestra concentraciones altas posiblemente provenientes de las actividades costeras de Yucatán o los aportes del Mar Caribe; en este nivel se observan los aportes del río Coatzacoalcos.

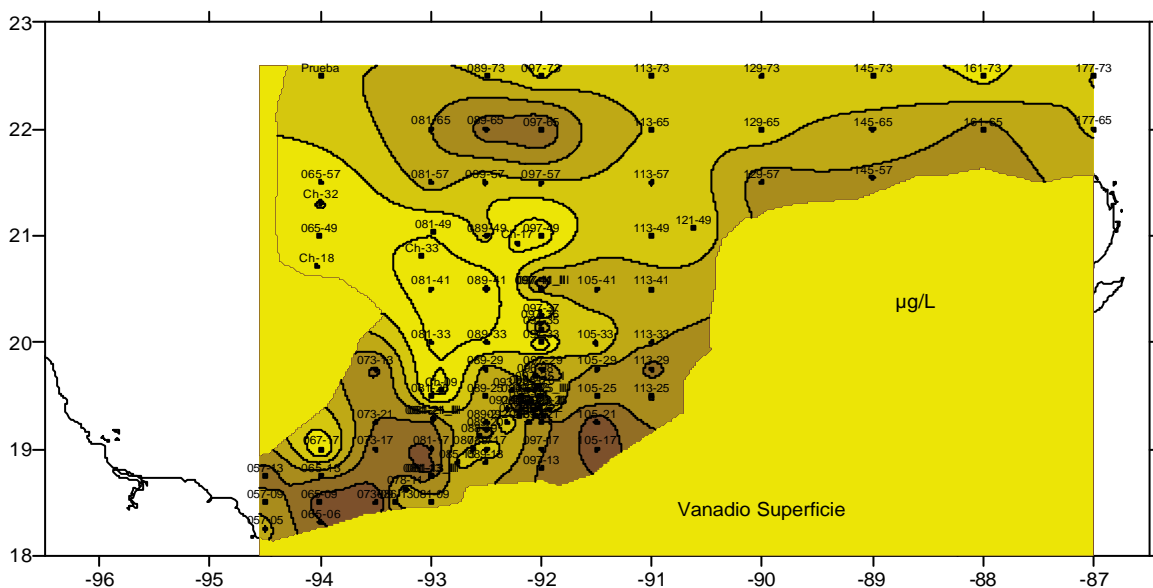


Figura 5.42. Distribución horizontal de vanadio disuelto en superficie, campaña Xcambó 3, 2007

### 5.1.12. ZINC

El zinc forma parte de los elementos traza, está situado en el 26º lugar de la lista de los elementos más comunes. Participa con un 0.0058% en la formación de la corteza terrestre. Los minerales del zinc son muy comunes y generalmente están acompañados de otros metales (plomo, cobre, hierro, cadmio). Debido a la fina capa de óxido con que se recubre, el zinc permanece estable tanto en agua dulce como en agua salada. Los límites permisibles para el agua de mar establecido por la EPA son: 0.1 mg/L como umbral de riesgo y de 0.02 mg/L de riesgo mínimo (68, 50). El zinc es un precursor de la enzima usada por el fitoplancton marino para catalizar la conversión de bicarbonato a CO<sub>2</sub> (75). Tanto el zinc como otros metales en transición pueden mostrar perfiles a profundidad tipo nutriente, las concentraciones del zinc en agua superficial dependen de la regeneración desde aguas profundas reflejado en la disponibilidad hacia el fitoplancton. En las regiones donde la clorofila es alta y los nutrientes son limitados, el zinc limita el crecimiento del fitoplancton (52, 54, 75).

En la red de “monitoreo” se obtuvo un intervalo de 4.325 a 31.235 µg/L y un promedio de 11.445±1.270 µg/L en agua superficial; para el agua de fondo se obtuvo un intervalo de 2.024 a 89.354 µg/L. Las estaciones con mayor concentración son la 97-41 III y 78-11, localizadas al E de Cayo Arcas y al O del área de estudio (Fig. 5.43).

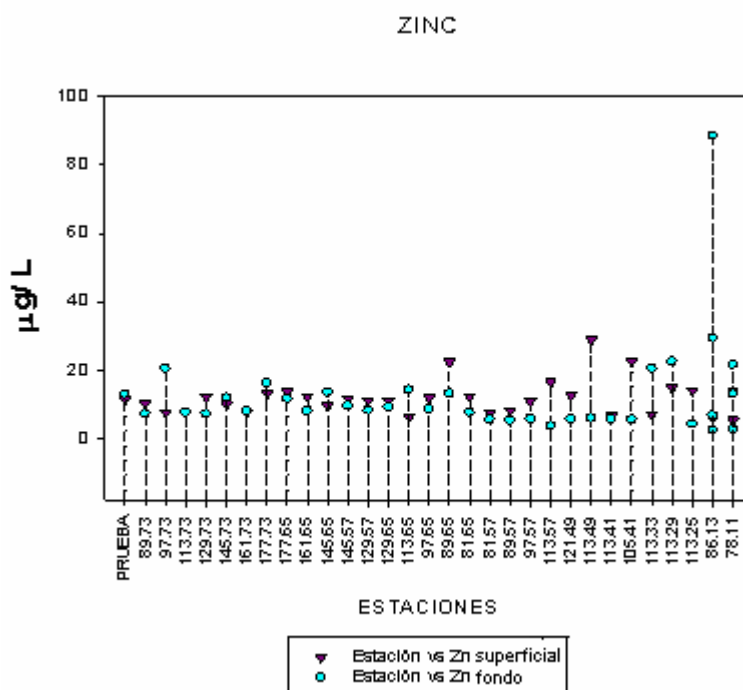


Figura 5.43. Variación de zinc disuelto en la red de “monitoreo”, campaña Xcambó 3, 2007

Para la red de instalaciones se obtuvieron los intervalos de 4.231 a 29.364  $\mu\text{g/L}$  y un valor promedio de  $12.092 \pm 1.865 \mu\text{g/L}$  para el agua superficial y, para el agua de fondo, se obtuvo un intervalo de 2.342 a 30.651  $\mu\text{g/L}$  y un valor promedio de  $9.425 \pm 1.371 \mu\text{g/L}$ . Las mayores concentraciones se presentaron para el agua superficial en las estaciones 95-26 y 105-29, localizadas en la zona de plataformas marinas (Fig. 5.44).

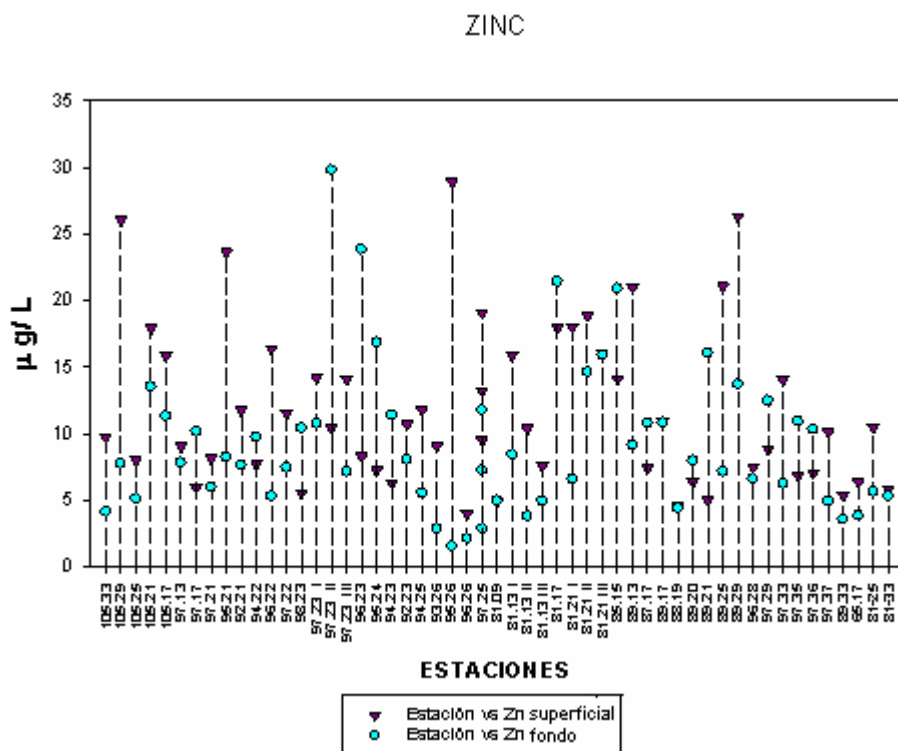


Figura 5.44. Variación de zinc disuelto en la red de instalaciones, campaña Xcambó 3, 2007

En la red de emanaciones naturales se observaron los valores promedios de  $11.600 \pm 1.259 \mu\text{g/L}$  y  $11.400 \pm 1.223 \mu\text{g/L}$  para el agua superficial y de fondo respectivamente; los intervalos para el mismo orden son de 5.231 a 15.365  $\mu\text{g/L}$  y de 5.369 a 17.897  $\mu\text{g/L}$ . Los valores mayores para las estaciones de agua superficial se localizaron en CH-09 y CH-33, localizadas al O del área de estudio. En agua de fondo los mayores valores estuvieron en las estaciones CH-33 y CH-18, localizadas al NO de las plataformas marinas (Fig. 5.45).

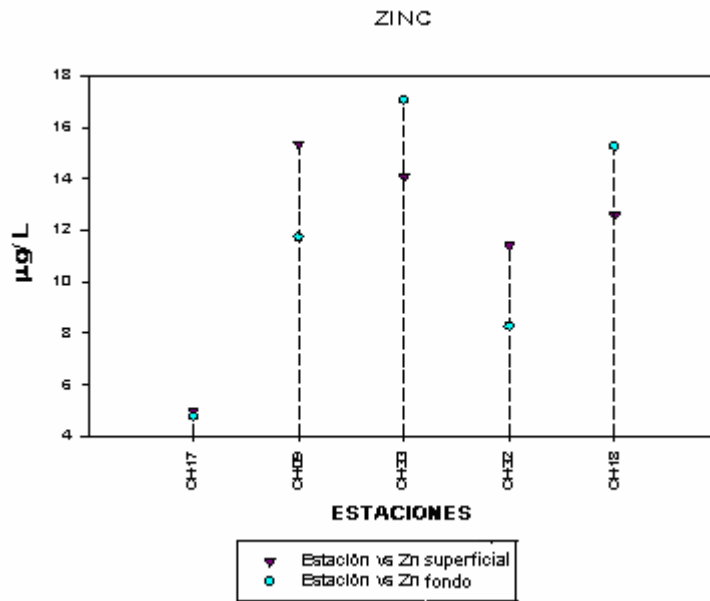


Figura 5.45. Variación de zinc disuelto en la red de emanaciones naturales, campaña Xcambó 3, 2007

La distribución horizontal en agua superficial, mostró una distribución heterogénea con un valor puntual elevado en la zona de las plataformas marinas; se percibe un aporte de este metal proveniente del Mar Caribe. Se observó con claridad una zona de baja concentración en la parte O de la península de Yucatán y que se extiende a los límites de la plataforma continental. Debido a las características del zinc, este metal no se considera un contaminante, ya que es requerido por diversos organismos marinos como parte de su dieta (Fig. 5.46).

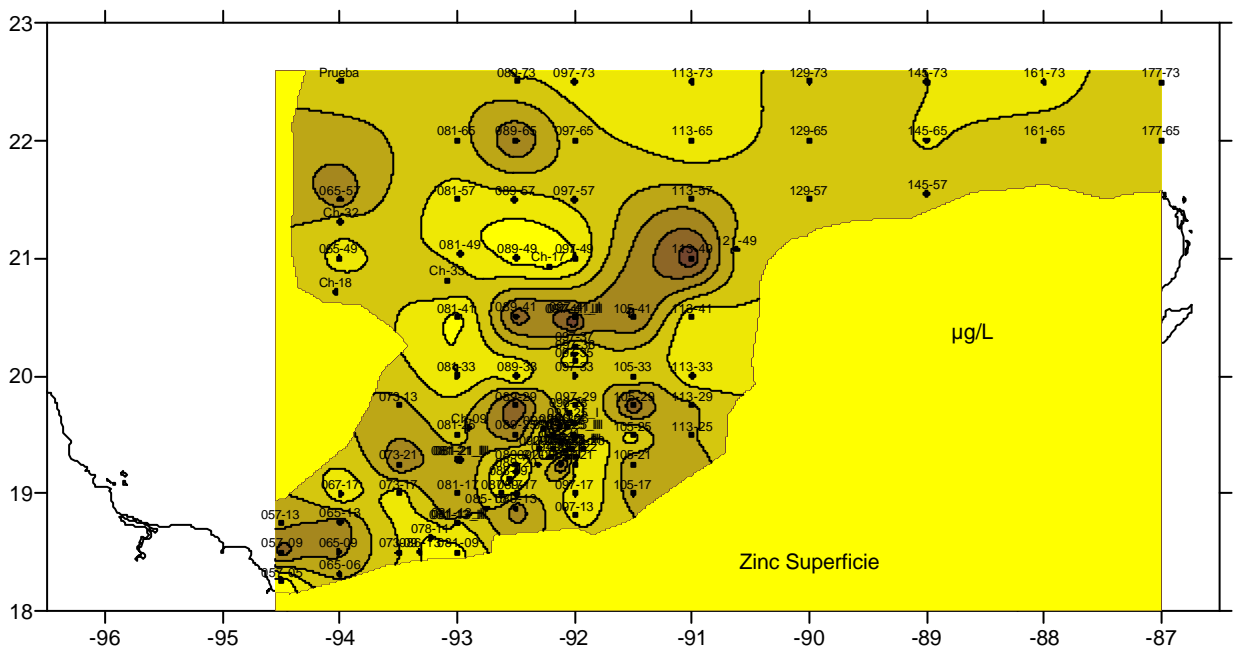


Figura 5.46. Distribución horizontal de zinc disuelto en superficie, campaña Xcambó 3, 2007

## 5.2. ANÁLISIS ESTADÍSTICO POR COMPONENTES PRINCIPALES

Con la finalidad de evaluar las diferencias espaciales y temporales así como un vínculo en la procedencia de los metales, se realizó un análisis estadístico por componentes principales, para determinar cuales variables fueron las más importantes en el sistema de estudio. En la Tabla 5.1 se presenta la información en forma resumida.

El primer factor (**aporte terrígeno-petróleo**) mostró cuatro variables significativas que explican el 30.71% de la varianza, las concentraciones de aluminio, cromo y hierro; debido a que los mayores aportes de aluminio al océano son de origen terrígeno, por la interperización de las rocas que contienen principalmente aluminosilicatos.

El segundo factor presentó sólo una variable significativa que explican el 15.50 %, de las características del agua superficial, la concentración de cadmio y bario, estos se asocian al uso de baterías, pigmentos, aleaciones y semiconductores, por lo que se designó a este factor como **aporte antropogénico**.

El tercer factor también señaló una variable significativa que explica el 12.32 %, la concentración de vanadio y níquel, estos metales están asociados a las actividades petroleras, por lo que se nombró a este factor **fuentes diversas – petrolero (Ver Tabla 5.1)**.

Tabla 5.1. Análisis por componentes principales para las concentraciones de metales en superficie (varimax normalizada), carga significativa > 0.70

Variable *	Terrígeno - Petrolero	Antropogénico	Fuentes Diversas – Petrolero
Al	<b>0.926923</b>	0.097668	-0.051252
V	-0.125845	0.208875	<b>0.752171</b>
Cr	<b>0.894829</b>	0.063221	0.011091
Fe	<b>0.930842</b>	0.096944	-0.120950
Co	-0.059755	0.130700	-0.405115
Ni	0.273533	-0.002372	<b>0.716769</b>
Cu	0.130090	0.540562	-0.225719
Cd	-0.031504	<b>0.765233</b>	-0.056793
Ba	0.011957	<b>0.713951</b>	0.416591
Pb	0.527471	-0.167681	0.302589
Zn	-0.024202	-0.046968	0.695019
Varianzas	3.352280	1.156107	1.461647
Suma Total	0.304753	0.137828	0.132877

\* El Hg no se consideró ya que sus concentraciones estuvieron por debajo de los límites de detección del equipo empleado

El análisis por componentes principales muestra una amplia dispersión entre los metales. Se observa una asociación entre Fe, Ni, Co, V, Cr, Pb, Cd, y Cu, lo cual fue señalado en este análisis (Fig. 5.47).

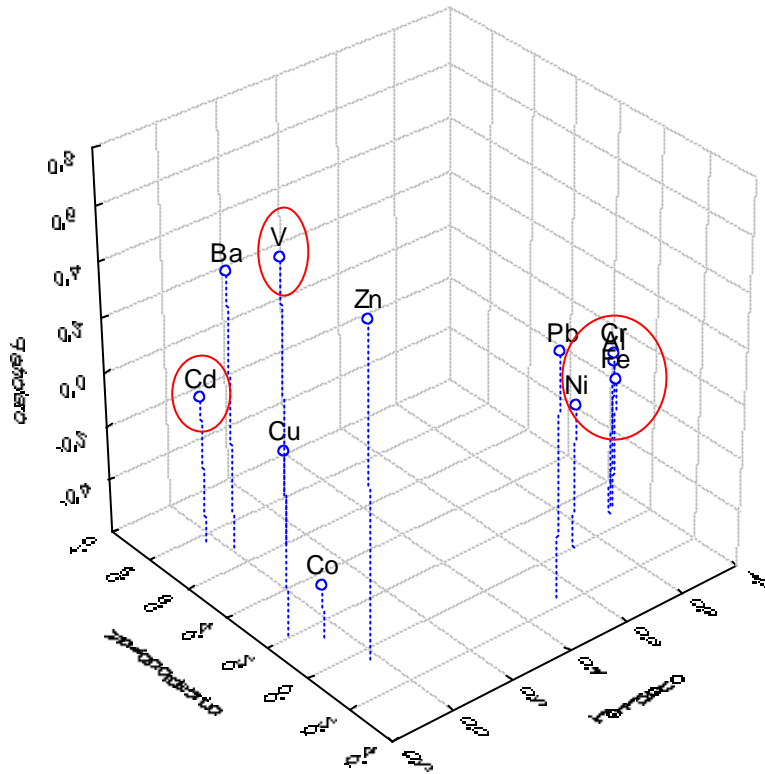


Figura 5.47. Análisis por componentes principales de la concentración de metales en superficie, varimax normalizada, factores: aporte terrígeno, aporte antropogénico y aporte petrolero

### 5.3. ANÁLISIS DE CORRELACIÓN MÚLTIPLE

Realizando el análisis de correlación múltiple con una  $p < 0.05$ , se encontró que existen otras relaciones significativas, donde resaltan las encontradas en el A1 con el V, Fe, Co, Ni y Ba, además la del V con el Fe, Co, Ni, Ba y Pb (Fig. 5.48 y Tabla 5.3).



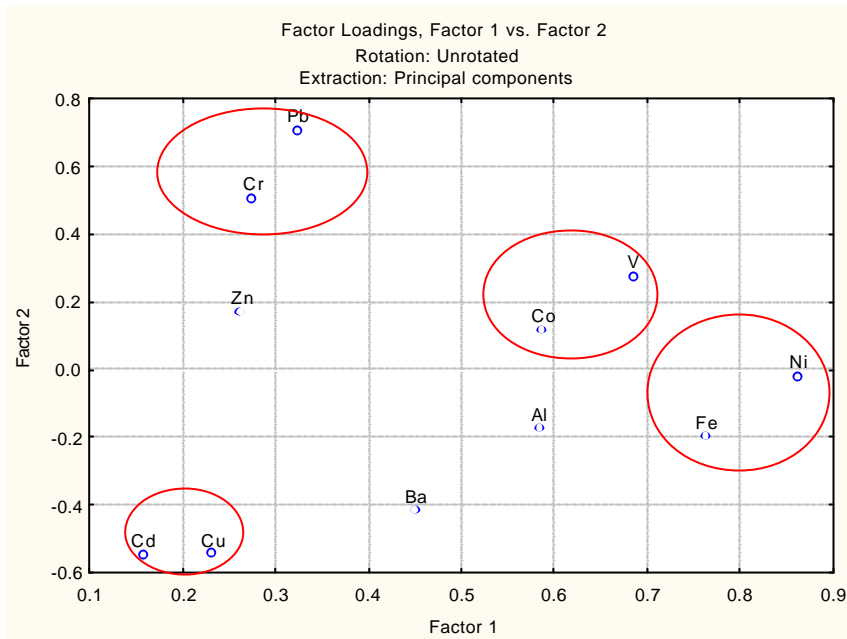


Figura 5.48. Componentes principales para la concentración de metales de agua (Factor 1, aporte terrígeno; Factor 2, aporte antropogénico)

Tabla 5.3. Coeficientes de correlación ( $p < 0.05$ ) para los valores de concentración de metales disueltos, Campaña Xcambó 3, 2007

	Al	V	Cr	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ba	Pb	Cd
Al	1.00										
V	0.33	1.00									
Cr	-0.18	0.16	1.00								
Fe	0.33	0.43	0.06	1.00							
Co	0.26	0.21	0.31	0.36	1.00						
Ni	0.49	0.51	0.21	0.70	0.37	1.00					
Cu	0.16	-0.17	0.03	0.17	0.14	0.21	1.00				
Zn	0.13	0.14	0.05	0.07	0.03	0.27	0.15	1.00			
Ba	0.26	0.35	-0.09	0.27	0.22	0.20	0.07	-0.09	1.00		
Pb	0.02	0.34	0.42	0.04	0.21	0.19	-0.14	0.17	-0.05	1.00	
Cd	-0.15	-0.07	0.12	0.17	-0.01	0.12	0.37	-0.03	0.33	-0.11	1.00

El diagrama general de cajas indica que sólo el aluminio, el hierro y el zinc presentaron amplios rangos en sus valores de concentración. Su valor de media presenta un mayor sesgo en comparación con los metales restantes, en los cuales, las concentraciones en general se ubican en el rango de la media calculada (Fig. 5.49).

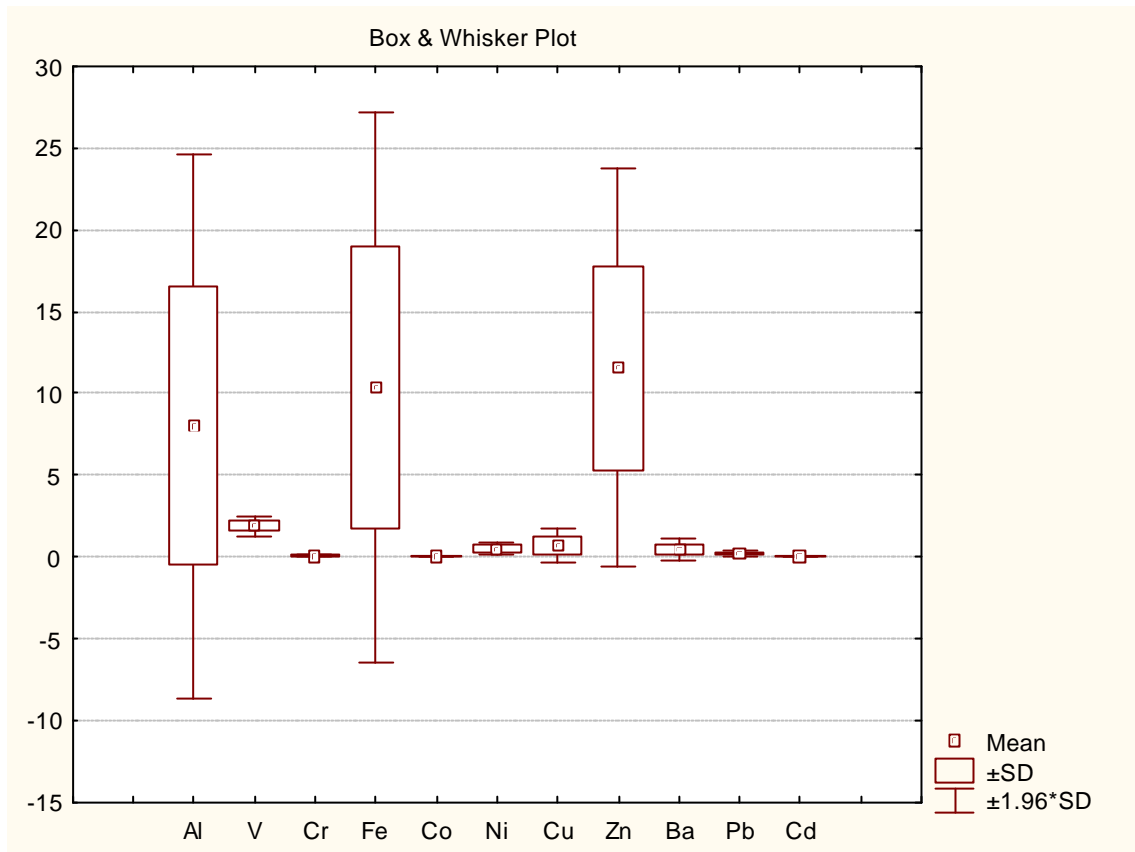


Figura 5.49. Diagrama de cajas de metales disueltos en superficie en la campaña Xcambó 3, 2007

#### 5.4. DISCUSIÓN FINAL

El patrón de comportamiento de algunos de los metales analizados se relaciona, por un lado con la presencia de la actividad petrolera encontrándose altos valores en los alrededores de la región de plataformas. Por otro lado se relaciona también con la descarga de aguas continentales principalmente asociadas a la plataforma terrígena y, en este caso, con una distribución diferencial con respecto a la distancia de la costa, ya que las estaciones más cercanas a la costa contienen mayor concentración de metales.

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

- a) **La influencia de la descarga de aguas continentales.** Este factor afecta a gran parte del área de estudio, principalmente a la región O del área de estudio con un efecto evidente en la región de Coatzacoalcos y la Sonda de

Campeche, que propician patrones irregulares en el comportamiento de las variables ambientales. La mayor parte del área de estudio está afectada por estas condiciones, producto del efecto del río Coatzacoalcos y, en menor grado, del complejo lagunar Carmen-Machona en la región del Coatzacoalcos y por el efecto del Sistema Grijalva-Usumacinta, en la Sonda de Campeche.

- b) **La influencia de la actividad petrolera.** De hecho, en gran medida la caracteriza y afecta principalmente las zonas de entre 30 y 75m de la Sonda de Campeche. En este estudio, este factor tiene relación con las concentraciones más altas de algunos metales. En la escala regional, a pesar de su obvia presencia, su influencia en el área de estudio no puede ser medida con claridad debido al posible efecto predominante de factores como corrientes marinas, aportes de aguas continentales y la velocidad del viento, que en esta investigación no se evaluaron.

Es importante destacar que para establecer un efecto concreto atribuible a estos dos factores, se debería considerar un diseño de muestreo que sea dirigido a establecer áreas de influencia de cada plataforma o complejo petrolero que lleven a destacar zonas específicas de influencia en la región.

## 6. CONCLUSIONES

De acuerdo con el objetivo propuesto que era el de evaluar la presencia de metales disueltos en muestras de agua de mar tomadas de una zona del sur del Golfo de México mediante la técnica ICP/MS diferenciando sus fuentes por inferencia se concluye lo siguiente:

- La concentración de los metales disueltos son similares a las reportadas para otras regiones marinas y están dentro de los límites establecidos por los criterios normativos nacionales (Ver Tabla 6.1).

**Tabla 6.1. Indicadores ambientales que determinan la calidad del agua para zonas costeras vs Campaña Xcambó 3, 2007**

Sustancia o Parámetro	Protección de la vida acuática (Ley Federal de los Derechos. Normas aplicables en Materia de Aguas Nacionales y sus Bienes Públicos Inherentes, 2004) (2)	EPA (Water Quality Criteria, 2005) (23)	Campaña Xcambó 3, 2007
	Niveles en mg/L		Promedio (mg/L)
Aluminio	0.05	0.7	0.005
Bario	0.01	2	0.0003
Cadmio	0.004	0.008	0.00001
Cobre	0.05	0.003	0.0007
Cromo	0.05	0.05	0.0002
Mercurio	0.0005	0.0009	0.000005
Níquel	0.6	0.008	0.0004
Plata	0.06	0.0019	0.00002
Plomo	0.03	0.008	0.00046
Zinc	0.02	0.009	0.0001

- Los valores de concentración de los metales disueltos de agua superficial mostraron una “regionalización” de la zona de estudio, que establecieron tres áreas a partir de los análisis estadísticos.
- El hierro y el aluminio fueron los metales disueltos que mayor concentración presentaron en el área de estudio y están asociados a los aportes naturales. A este factor se le designó como aporte terrígeno.

- El Hg no se consideró ya que sus concentraciones estuvieron por debajo de los límites de detección del equipo empleado.
- El cadmio presentó la menor concentración en el área de estudio debido a que este metal no está relacionado con los aportes naturales ni a la actividad antropogénica del lugar.
- El vanadio y el níquel están asociados a las actividades petroleras. Estos metales quedaron incorporados al factor fuentes diversas-petróleo.
- Para algunos metales se observó un aporte proveniente del Mar Caribe (Ni, Fe Cr y Pb) ya que las concentraciones encontradas en esta zona son similares a las reportadas en la literatura. Por lo cual se descarta que estos metales estén asociados a las actividades petroleras del lugar. Aunque sería interesante realizar una investigación más a fondo sobre este punto.

## ANEXO 1

### Siglas

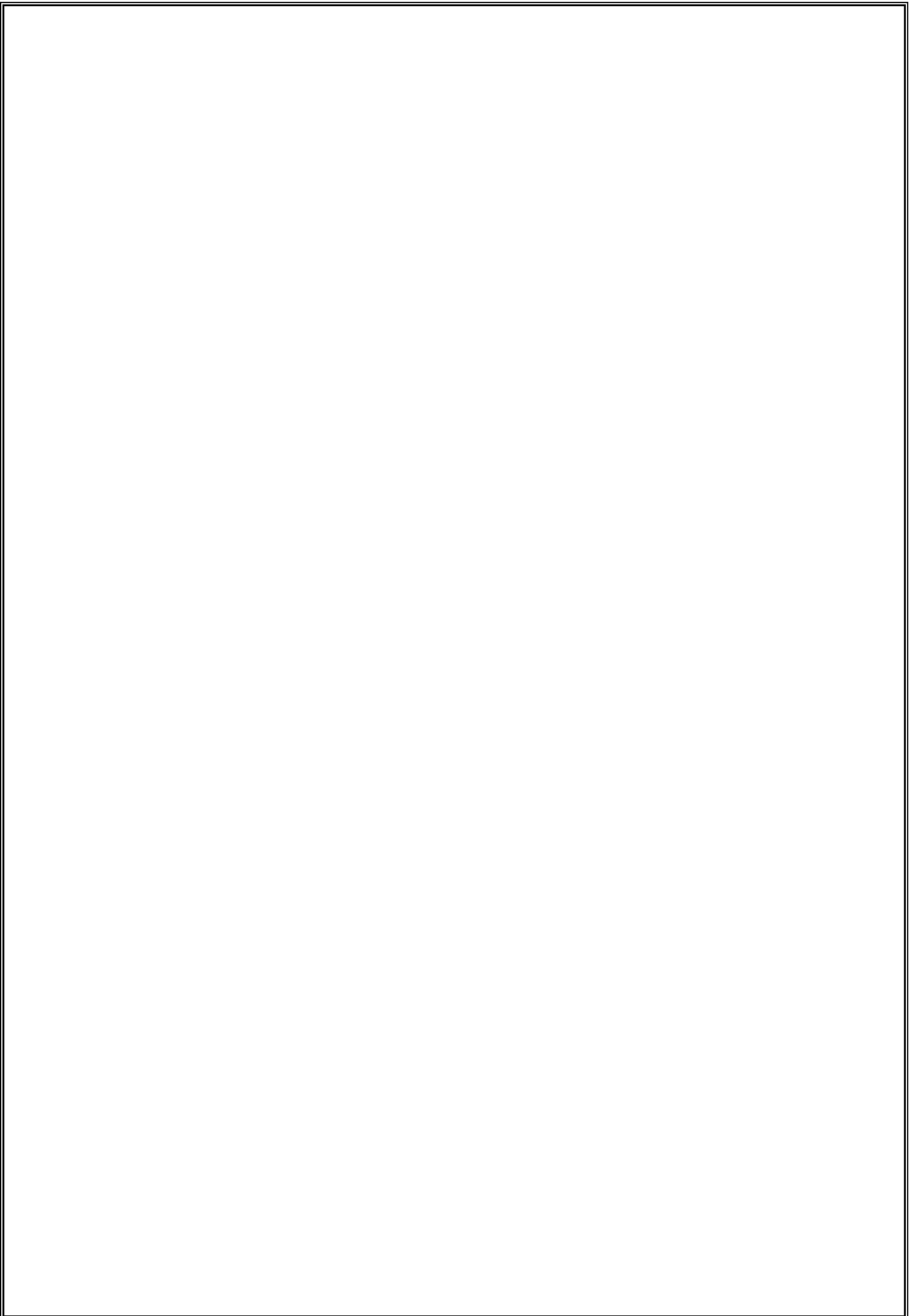
- ICP-MS. Espectrómetro de Masas con fuente de Plasma con Acoplamiento Inductivo, por sus siglas en inglés (Inductive coupled plasma mass spectrometry).
- IMP. Instituto Mexicano del Petróleo.
- PET. Teraftalato de polietileno, por sus siglas en inglés (Polyethylene terephthalate).
- UNAM. Universidad Nacional Autónoma de México.

**Tabla A-1. Concentraciones promedio de metales de agua de mar para agua superficial y agua de fondo obtenidas en esta investigación Xcambó 3, 2007**

Metal	Concentraciones promedio ( $\mu\text{g/L}$ ) para agua superficial	Concentraciones promedio ( $\mu\text{g/L}$ ) para agua de fondo
Aluminio	5.123	6.123
Bario	0.368	0.412
Cadmio	0.014	0.018
Cobalto	0.026	0.027
Cobre	0.701	0.511
Cromo	0.126	0.118
Hierro	8.111	8.232
Mercurio	>0.005	>0.005
Níquel	0.401	0.444
Plata	>0.002	>0.002
Vanadio	3.231	3.625
Zinc	11.443	2.034

**Tabla A-2. Indicadores ambientales que determinan la calidad del agua Campaña Oceanográfica SGM-7, 2002, Campaña Oceanográfica SGM-8, 2003 vs. Campaña Xcambó 3, 2007**

Sustancia o parámetro	Campaña Oceanográfica SGM-8, 2003	Campaña Oceanográfica SGM-7, 2002	Campaña Xcambó 3, 2007
	Promedio en $\mu\text{g/L}$		Promedio ( $\mu\text{g/L}$ )
Aluminio	11.123	8.235	5.123
Bario	0.291	0.356	0.368
Cadmio	0.080	0.098	0.014
Cobre	0.251	0.453	0.701
Cromo	0.121	0.145	0.126
Hierro	6.321	9.631	8.111
Mercurio	>0.005	>0.004	0.005
Níquel	0.671	0.008	0.401
Plata	>0.002	>0.002	0.005
Vanadio	2.315	4.321	3.231
Zinc	9.93	0.009	11.1443



## REFERENCIAS

1. Burgos, G. M, Rainbow, P. S, 1998. Accumulation and Excretion by *Corophium voluitor* (Crustacea: Amphipoda) of Zinc, Cadmium and Cobalt Added to Sewage Sludge. *Mar. Chem.* (47): 603-620.
2. Acuerdo por el que se establecen los criterios ecológicos de la calidad del agua, CE-CCA-001/89. *Diario Oficial de la Federación México DF México.*
3. Bruland, K. W., 1980. Oceanographic distribution of cadmium, zinc, nickel and copper in the north Pacific. *Earth. Planet. Sci. Lett.* (47): 176-198.
4. Danielson, L. C., 1980. Cadmium, cobalt, copper, iron, lead, nickel and zinc in the Indian Ocean. *Mar. Chem.* (8): 199-215.
5. Kudo, Kokubun, H., Matsunaga, K., 1996, Cadmium in the southwest Pacific Ocean. Two factors significantly affecting the Cd-P04 relationship in the ocean. *Mar. Chem.* (54): 55-67.
6. Luoma, 1990, Processes affecting metal concentrations in estuarine and coastal sediments. *Ht. Heavy Metals in the Marine Environment.* 2a Ed. New York: R. Fumes & P. Rainbow; 36-52.
7. Protección de la vida acuática. Aguas costeras y estuarios. *Diario Oficial de la Federación.* México, D.F 6ª edición.
8. NOAA 2001. *Screening Quick Reference Tables.* New York 5a Ed.
9. Danielson, L., Magnusson, B., Westerlund, S., 1985, Cadmium, copper, iron, nickel and zinc in the North-East Atlántic Ocean. *Mar. Chem.* (17): 23-47.
10. Corkle, M. C., 1995, Evidence of a dissolution effect on benthic foraminiferal shell chemistry:  $^{13}\text{C}$ , Cd/Ca, Ba/Ca, and Sr/C a results from the Ontong Java Plateau. *Paleoceanography.* (10): 699-714.



11. Rosenthal, Y., Boyle, E., Labeyrie, L., Oppo, D., 1995, Glacial enrichments of authigenic Cd and U in subantarctic sediments: A climatic control on the elements oceanic budget. *Paleoceanography*. (10): 395-413.
12. Chen, H., 1998, Multielement analysis of salme water using flow injection on the precipitation coupled with inductively coupled plasma mass spectrometry. 1 *Analyt.* (16): 1356-1363.
13. Wells, M. L., Bruland, K. W., 1988, An improved method for rapid preconcentration and determination of bioactive trace metals in seawater using solid phase extraction and high resolution inductively coupled plasma mass spectrometry. *Mar. Chem.* (63): 145-153.
14. Wells, M. L., Kozelka, P. B., Bruland, K. W., 1998 The complexation of dissolved Cu, Zn, Cd, and Pl, by soluble and colloidal organic matter in Narragansett Bay. *Mar. Chem.* (62): 203-217
15. Libes, S., 1992, An introduction to marine biogeo chemistry. New York. Ed John Wiley and Sons Inc. 15-190.
16. Brown, J. A., 1994, Ocean chemistry and deep-sea sediments. The Open University/Pergamon. Press Oxford.
17. Calvert, S. R., Bustin, R., Ingail, E., 1996, Influence of water column anoxia and sediment supply on the burial and preservation of organic carbon in marine shales. *Geochim Cosmochim Acta*. 60 (9): 1577-1593.
18. Scheiner, B., 1989, Biotechnology in minerals and metal processing. Ed.Littleton.
19. Frederick, W., 1978, Toxicity of metals in the environment. 1a Ed., USA. Part I y II. Ed. Dekker.
20. Riley, J., 1989, Introducción a la Química Marina, México. Ed. AGT S. A.
21. Canli, M., Furness, R. W., 1993, Toxicity of heavy metals dissolved in sea water and influences of sex and size of six Mediterranean fish species. *Environ Pollut.* (121): 129-136.

22. Sanders, R. J., Jickells, T., Malcolm, Brown, J., Kirkwood, D., Reeve, A., Taylor, J., Horrobin, T., Ashcroft, C., 1997, Nutrient fluxes through the number estuary sea res. (37): 3-23.
23. EPA (Water Quality Criteria, 2005. New York. Ed Sons Inc.
24. Mulero, F. J., 1992, Hawke, D. J., Ionic interactions of divalent metals in natural waters. Mar. Chem. (40):19-48.
25. Wedepohl, K. H., 1995, The composition of the continental crust. Geochim Cosmochim Acta. (59): 1217-1232.
26. Measures, C. L., Virik , 2000. On the use of dissolved aluminium in surface waters to estimate dust deposition to the ocean. Global Biogeochem Cycles. (14): 317-328.
27. Cenci, R. M., Martin, J. M., 2004, Concentration and fate of trace metals in Mekong River Delta. Sci. Total Environ. (332): 167-182.
28. Wolgemuth, K., Broecker, W., 1970, Barium in sea water. Earth Planet Sci. Lett. (8): 372-378.
29. Jacquet, H. M., Dehairs, F., Cardinal, D., Navez, J., Delille, B., 2005, Barium distribution across the Southern Ocean frontal system in fie Crozet-Kerguelen Basin. Mar. Chem. (95): 149-162.
30. Aloisi, G., Wallmann, K., Bollwerk, S.M., Derkachev, A., Bohrmann, G., Suess, E., 2004, The effect of dissolved barium on biogeochemical processes at cold seeps. Geochim Cosmochim Acta. (68): 1735-1748.
31. McGrath, M., Davison, W., Hamilton Taylor, J., 1989, Biogeochemistry of barium and strontium in a softwater lake. Sci. Total Environ. (87-88): 287-295.
32. Li, Y. H., Ku, T. L., Mathieu, G. G., Wolgemuth, K., 1973, Barium in the Antarctic Ocean and implications regarding the marine geochemistry of Ba and <sup>226</sup>Ra. Herat Planet Sci. Lett. (19): 352-358.

33. Nozaki, Y., Yamamoto, Y., Manaka, T., Amakawa, H., Snidvongs, A., 2001, Dissolved barium and radium isotopes in the Chao Phraya River estuarine mixing zone in Thailand. *Cont. Shelf Res.* (21): 1435-1448.
34. Coffey, M., Dehairs, F., Collette, O., Luther, G., Church, T., Jickells, T., 1997, The behaviour of dissolved barium in estuaries. *Estuar Coast Sheff Sci.* (45): 113-121.
35. Dehairs, F., Chesselet, R., Jedwab, J., 1980, Discrete suspended particles of barite and the bariurri cycle in the open ocean. *Earth Planet Sci. Lett.* (49): 528-550.
36. Esser, B. K., Volpe, A. M., 2002, At-sea high-resolution chemical mapping: extreme barium depletion in North Pacific surface water. *Mar. Chem.* (79): 67-79.
37. De Baar, H. J., Saager, P. M., Nolting, R. F., Van der, M. J., 1994, Cadmium versus phosphate in the world ocean. *Mar. Chem.* (46): 261-281.
38. Hsu, S. C., Lin, F. J., Jeng, W. L., Tang, T. Y., 2003, Spatial distribution of cadmium over a cyclonic eddy in the southern East China Sea. *J. Mar Syst.* (39): 153-166.
39. Yeats, P. A., 1998, An analysis of cadmium distributions in the Atlantic Ocean. *Mar. Chem.* (61): 15-23.
40. Abe, K., 2005, Variation in the cadmium concentration related to phosphate in the surface layer of the equatorial Pacific. *J. Oceanogr.* (61): 783-788.
41. Moffett, W., Ho, J., 1996, Oxidation of cobalt and manganese in seawater via a common microbially catalyzed pathway. *Geochim Cosmochim Acta.* (60): 3415-3424.
42. Saito, M. A., Moffett, J. W., 2002, Temporal and spatial variability of cobalt in the Atlantic Ocean. *Geochim Cosmochim Acta.* (66): 1943-1953.
43. Lee, Y., Tebo, B. M., 1993, Cobalt (II) oxidation by the marine manganese (II)-oxidizing *Bacillus* sp. strain SG-1. *Appl. Environ Microbiol.* (60): 2949-2957.
44. Carr, M. H., Turekian, K.K., 1961, The geochemistry of cobalt. *Geochim Cosmochim Acta.* (23): 9-60.

45. Sanudo Wilhelmy, S. A., Olsen, K. A., Scelfo, J. M., Foster, T. D., Flegal, A. R., 2002, Trace metal distributions off the Antarctic peninsula in the Weddell sea, *Mar. Chem.* (77): 157-170.
46. Tebo, B. M., Lee, Y., 1993, Microbial oxidation of cobalt. *Biohydrometallurgical Technologies Bioleach. Process.* (1): 695-704.
47. Turekian, K. K., 1968, Deep-sea deposition of barium, cobalt and silver. *Geochim Cosmochim Acta.* (32): 603-612.
48. Howe, P. D., Becking, G. C., Callan, P., Dameron, C., Tomaska, L., 1998, Environmental Health Criteria 200: Copper. *Environ Health Cnt.*
49. Mulero, F. J., Pierrot, D., Lee, K., Wanninkhof, R., Feely, R., Sabine, C. L., Key, R. M., Takahashi, T., 2002, Dissociation constants for carbonic acid determined from field measurements. *Deep-Sea Res (1 Oceanogr. Res. Pap.);* (49): 1705-1723.
50. Mulero, F. J., 1990, Marine solution chemistry and ionic interactions. *Mar. Chem.* (30): 205-229.
51. Achterberg, E. P., Holland, T. W., Bowie, A. R., Mantoura, R. F., Worsfold, P. J., 2001, Determination of iron in seawater. *Anal. Chim. Acta.* (442): 1-14.
52. Santana Casiano, J. M., Gonzalez Davila, M., Muero, F. J., 2006, The role of Fe (II) species on the oxidation of Fe (II) in natural waters in the presence of O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, *Mar. Chem.* (99): 70-82.
53. Boye, M., Aldrich, A. P., Van Den Berg, M. G., De Jong, T. M., Veldhuis, M., De Baar, W., 2003, Horizontal gradient of the chemical speciation of iron in surface waters of the northeast Atlantic Ocean. *Mar. Chem.* (80): 129-143.
54. Boye, M., Van Den Berg, M. G., De Jong, T. M., Leach, H., Croot, P., De Baar, W., 2001 Organic complexation of iron the southern Ocean. *Deep-Sea Res ( Oceanogr Res Pap),* (48): 1477-1497.

55. Croot, P. L., Laan, P., Nishioka, J., Strass, V., Cisewski, B., Boye, M., Timmermans, K. R., Bellerby, R. G., Goldson, L., Nightingale, P., De Baar, W., 2005, Spatial and temporal distribution of Fe (II) and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> during EisenEx, an open ocean mesocoscale iron enrichment. *Mar. Chem.* (95): 65-88.
56. Markl, G., Von Blanckenburg, F., Wagner, T., 2006, Iron isotope fractionation during hydrothermal ore deposition and alteration. *Geochim Cosmochim Acta.* (70): 3011-3030.
57. Millero, F. J., Sotolongo, S., Izaguirre, M., 1987, The oxidation kinetics of Fe (II) in seawater. *Geochim Cosmochim Acta.* (51): 793-801.
58. Mulero, F. J., 1989, Effect of ionic interactions on the oxidation of Fe (II) and Cu (I) in natural waters. *Mar Chem.* (28): 1-18.
59. Lal, D., 1980, Comments on some aspects of particulate transport in the oceans. *Earth Planet Sci. Lett.* (49): 520-527.
60. Tankere, P. C., Muller, L. L., Burton, J. D., Statham, P.J., Guieu, C., Martin, J. M., 2001, Trace metal distributions in shelf waters of the northwestern Black Sea. *Cont Shelf Res* (21): 1501-1532.
61. Tankere, P. C., Price, N. B., Statham, P. J., 2000, Mass balance of trace metals in the Adriatic Sea. *J. Mar Syst.* (25): 269-286.
62. Saager, P. M., De Baar, W., De Jong, T. M., Nolting, R. F., Schijf, A., 1997, Hydrography and local sources of dissolved trace metals Mn, Ni, Cu, and Cd in the northeast Atlantic Ocean. *Mar. Chem.* (57): 195-216.
63. Brugmann, L., Danielsson, L. G., Magnusson, B., Westerlund, 1985, Lead in the north sea and the north east Atlantic Ocean. *Mar. Chem.* (16): 47-60.
64. Scholten, M. C. T., Krarner, K. J. M., Laane, P. M., 1998, Trends and variation in concentration of dissolved metals (Cd, Cu, Pb, and Zn) in the North Sea (1980-1989). *ICES J. Mar Sci.* (55): 825-834.

65. Wu, J., Boyle, E. A., 1997, Lead in the western North Atlantic Ocean: Completed response to leaded gasoline phaseout. *Geochim Cosmochim Acta.* (61): 3279-3283.
66. Zhang, J., 1995, Geochemistry of trace Metals from Chinese River/Estuary Systems: An Overview. *Estuar Coast Shelf Sci.* (41): 631-658.
67. Wells, M. L., Kozelka, P. B., Bruland, K. W., 1998, The complexation and dissolved Cu, Zn, Cd and Pb by soluble and colloidal organic matter in Narragansett Bay, RI. *Mar. Chem.* (62): 203-217.
68. Laslett, R. E., 1995, Concentrations of dissolved and suspended particulate Cd, Cu, Mn, Ni, Pb and Zn in surface waters around the coasts of England and Wales and in adjacent seas. *Estuar Coast Shelf Sci.* (40): 67-85.
69. Emerson, S. R., Husted, S. S., 1991, Ocean anoxia and the concentrations of molybdenum and vanadium in seawater. *Mar. Chem.* (34): 177-196.
70. Middelburg, J. J., Hoede, D., Van Der Sloot, H. A., Van Der Weijden, C. H., Wijkstra, J., 1988, Arsenic, antimony and vanadium in the North Atlantic Ocean. *Geochim Cosmochim Acta.* (52): 2871-2878.
71. Breit, G. N., Wanty, R. B., 1991, Vanadium accumulation in carbonaceous rocks: A review of geochemical controls during deposition and diagenesis. *Chem Geol.* (91): 83-97.
72. Emerson, S.R., Husted, S. S., 1991, Ocean anoxia and the concentrations of molybdenum and vanadium in seawater. *Mar. Chem.* (34): 177-196.
73. Hagadone, M., Zeitlin, H., 1976, The separation of vanadium from sea water by adsorption colloid flotation. *Anal Chim Acta.* (86): 289-292.
74. Shiller, A. M., Boyle, E. A., 1987, Dissolved vanadium in rivers and estuaries. *Earth Planet Sci. Lett.* (86): 214-224.
75. Morel, F. M. M., Reinfelder, J. R., Roberts, S. R., Chamberlain, C. P., Lee, J. G., Yee, D., 1994, Zinc and carbon co-limitation of marine phytoplankton. (369): 740-742.

76. Criss, C. M., Mulero, F. J., 1999, Modeling heat capacities of high valence-type electrolyte solutions with Pitzer's equations. *J. Sol. Chem.* (28): 849-864
77. Fine, R., Sharma, V. K., 2000, Special issue of *Mar. Chem.* Honouring Frank, J., Mulero. *Mar Chem.* (70): 1-4.
78. Mulero, F. J., Izaguirre, M., Sharma, V. K., 1987, The effect of ionic interaction on the rates of oxidation in natural waters. *Mar. Chem.* (22): 179-191.
79. Mulero, F. J., Graham, T. B., Huang, F., Bustos Serrano, H., Pierrot, D., 2006, Dissociation constants of carbonic acid in seawater as a function of salinity and temperature. *Mar. Chem.* (100): 80-94.
80. Byrne, R. H., Yao, W., Luo, Y. R., Wang, B., 2005, The dependence of Fe(II) hydrolysis on ionic strength in NaCl solutions. *Mar. Chem.* (97): 34-48.