



Posgrado en Ciencias del Mar y Limnología

Universidad Nacional Autónoma de México
Unidad Académica Mazatlán



Implicaciones del fraccionamiento geoquímico del ^{210}Po en el fechado de sedimentos por ^{210}Pb : estudio de sedimentos estuarinos costeros en el río Coatzacoalcos

T E S I S

que para obtener el grado académico de
MAESTRO EN CIENCIAS
(Química Acuática)

p r e s e n t a

JORGE FELICIANO ONTIVEROS CUADRAS

Directores de Tesis: **Dra. Ana Carolina Ruiz Fernández**
 Dr. Joan Albert Sanchez Cabeza

Comité Tutorial: **Dr. Evgueni Choumiline**
 Dr. Federico Páez Osuna
 Dr. Martín F. Soto Jiménez
 Dr. Miguel A. Huerta Díaz

Mazatlán, Sinaloa

Abril 2010



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.

Este trabajo se realizó en el laboratorio de Geoquímica Isotópica y Geocronología del Instituto de Ciencias del Mar y Limnología de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), Unidad Académica Mazatlán, con el apoyo parcial del proyecto regional RLA-7012 del Organismo Internacional de Energía Atómica: “Aplicación de técnicas nucleares en la solución de problemas específicos del manejo costero en el Gran Caribe” y del proyecto DGAPA PAPIITIN105009: “Carbono en sedimentos acuáticos en México: flujos e inventarios y su relación con indicadores ambientales”.

*A mis padres, por darme la confianza y el
espacio para creer en mis decisiones*

*A mis hermanos, que con su amor incondicional
rompieron con los antiguos límites
de la palabra familia*

AGRADECIMIENTOS

A la Dra. Ana Carolina Ruiz Fernández por darme la oportunidad de colaborar dentro de su grupo de trabajo; agradezco profundamente el espacio de cátedra, los consejos y más allá de los términos académicos, aprecio su amistad.

A mi comité de tesis: Dr. Federico Páez Osuna, Dr. Martín F. Soto Jiménez, Dr. Evgueni Choumiline, Dr. Miguel A. Huerta Díaz por sus múltiples asesorías, correcciones y sugerencias, así como al Dr. Joan Albert Sanchez Cabeza por el apoyo y tiempo invertido en la realización de este proyecto.

A Libia Hascibe Pérez Bernal por la ayuda durante el trabajo de laboratorio; por todas esas explicaciones llenas de serenidad y paciencia.

A Margarita Cordero Ruiz, Gabriela Almaraz Mejía, Diana Juárez Bustos, Natalia Medina, Chantal G. Ruiz Guerrero y a la Dra. Gloria Vilaclara por su disposición y ayuda en todos los trámites administrativos.

A la Sra. María Clara Ramírez Jáuregui por su ayuda en la recopilación de información. Al Matemático Germán Ramírez Reséndiz por su apoyo en el análisis estadístico, así como a los Licenciados Carlos Suárez Gutiérrez y Herlinda Rojas por su ayuda en el manejo de los programas computacionales.

Al Químico Humberto Bojórquez Leyva por su asesoría en el trabajo de laboratorio; por todos esos comentarios de pasillo que siempre finalizaron con una sonrisa.

A Sara, Perla, Mauricio, Daniel y Ruth con quienes comparto además de una vocación en común, varios años de vida y alegrías inconmensurables.

A todos mis amigos especialmente a Juan, Dani, Roberto, Ramses, Daniela, Daniel y al tío Juan, quienes en mayor medida han estado siempre ahí, cuando más los necesito.

ÍNDICE GENERAL

	Pág.
1. INTRODUCCIÓN	1
2. ANTECEDENTES	5
2.1. Estudios previos de ^{210}Pb	5
2.2. Fechado en México y otras zonas del mundo	6
2.3. Fraccionamiento geoquímico de ^{210}Pb	8
3. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	10
4. HIPÓTESIS	11
5. OBJETIVOS	12
6. ÁREA DE ESTUDIO	13
7. MATERIALES Y MÉTODOS	16
7.1. Recolección y manejo de las muestras	16
7.2. Caracterización del sedimento	17
7.2.1. Granulometría	17
7.2.2. Determinación de carbono orgánico e inorgánico	17
7.2.3. Determinación de elementos mayoritarios y minoritarios	19
7.3. Actividad de ^{210}Pb	19
7.4. Actividad de ^{226}Ra	19
7.5. Fraccionamiento por tamaño de grano de sedimentos	19
7.6. Extracción secuencial de ^{210}Pb en sedimentos	21
7.6.1. Método de extracción secuencial propuesto por Huerta-Díaz y Morse (1990)	21
7.6.2. Método de extracción secuencial propuesto por Tessier <i>et al.</i> (1979)	24
8. CALIDAD ANALÍTICA	27
8.1. Precisión y exactitud	27
8.2. Cartas de control de calidad analítica	31
8.3. Análisis estadístico	36
8.3.1. Distribución <i>t</i> de student	36
8.3.2. Correlación de Pearson	36

8.3.3. Simulación de Monte Carlo	36
8.3.4. Escalamiento multidimensional	37
9. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	38
9.1. Caracterización del sedimento	38
9.1.1. Granulometría	38
9.1.2. Contenido de carbono orgánico	39
9.1.3. Contenido de carbono orgánico en las fracciones de tamaño de grano en los sedimentos	40
9.1.4. Contenido de carbono inorgánico	41
9.1.5. Contenido de carbono inorgánico en las fracciones de tamaño de grano en los sedimentos	42
9.1.6. Concentración de elementos mayoritarios y minoritarios en los sedimentos estudiados	43
9.2. Actividad de ^{210}Pb en sedimento total	44
9.2.1. Actividad de ^{210}Pb por tamaño de grano	45
9.3. Actividad de ^{226}Ra	46
9.4. Extracción secuencial de ^{210}Pb	47
9.4.1. Método I	47
9.4.2. Método II	51
9.5. Resultado del análisis estadístico	53
9.5.1. Resultado del análisis de correlación de Pearson	53
9.5.2. Interpretación estadística	61
9.5.3. Análisis de escalamiento multidimensional	62
10. CONCLUSIONES	63
11. BIBLIOGRAFÍA	65
12. ANEXOS	82

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura	Nombre	Pág.
1	Esquema de la serie de decaimiento del ^{238}U	2
2	Estaciones de muestreo en el estuario del río Coatzacoalcos	13
3	Diagrama de flujo del método I de extracción secuencial	23
4	Diagrama de flujo del método II de extracción secuencial	26
5	Gráficos de control para las determinaciones de elementos mayoritarios y minoritarios en el MCR IAEA-356	32
6	Gráfico de control para las determinaciones de elementos mayoritarios y minoritarios en el MCR IAEA-356, carbono en EUROVECTOR E1135-A, así como ^{210}Pb en IAEA-300	35
7	Distribución por tamaño de partícula en las muestras de sedimento superficial del estuario del río Coatzacoalcos	38
8	Contenido de C_{org} (%) en las muestras de sedimento superficial del estuario del río Coatzacoalcos.	39
9	Contenido de C_{org} en arcillas, limos y arenas del estuario del río Coatzacoalcos.	40
10	Contenido de C_{inorg} (%) en las muestras de sedimento superficial del estuario del río Coatzacoalcos.	41
11	Contenido de C_{inorg} en arcillas, limos y arenas en sedimentos superficiales del estuario del río Coatzacoalcos	43
12	Actividad de ^{210}Pb (Bq kg^{-1}) en las muestras de sedimento total del estuario del río Coatzacoalcos.	44
13	Actividad (Bq kg^{-1}) de ^{210}Pb en las fracciones de arcillas, limos y arenas, sedimentos del estuario del río Coatzacoalcos	45
14	Distribución de ^{210}Pb en sedimentos del estuario del río Coatzacoalcos en cuatro fracciones geoquímicas determinadas a través de la extracción secuencial del método I.	48
15	Actividad específica de ^{210}Pb en sedimentos del estuario del río Coatzacoalcos mediante la extracción secuencial del método II	53
16	Distribución de las muestras de sedimento superficial del estuario del río Coatzacoalcos de acuerdo con el análisis de escalamiento multidimensional	62

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla	Nombre	Pág.
1	Localización de las muestras de sedimento superficial en el estuario del río Coatzacoalcos, México	16
2	Precisión de las variables analizadas	27
3	Exactitud del análisis de carbono en el MCR EUROVECTOR E1135-A.	28
4	Exactitud (%) del análisis del material de referencia certificado IAEA-356.	29
5	Concentración y análisis de la recuperación de la actividad del ^{210}Po con base en el MCR IAEA-300, Radionucleidos en sedimentos del mar Báltico	30
6	Valores de carbono orgánico (C_{org}) en muestras de sedimento superficial en ríos de México y el mundo	40
7	Valores de CaCO_3 (%) en muestras de sedimento superficial en ríos de México y el mundo	42
8	Intervalos de la concentración de elementos mayoritarios y minoritarios en los sedimentos superficiales del estuario del río Coatzacoalcos	44
9	Intervalo de la actividad específica de ^{210}Pb (Bq kg^{-1}) en arcilla, limos y arenas	45
10	Actividad de ^{210}Pb (Bq kg^{-1}) en las fracciones de tamaño de grano	46
11	Comparación entre las actividades de ^{210}Pb (Bq kg^{-1}) en muestras de sedimento total y la sumatoria de la actividad en las fracciones de tamaño de grano	46
12	Comparación entre la actividad específica de ^{210}Pb y ^{226}Ra (Bq kg^{-1}) en muestra de sedimento total	47
13	Actividad del ^{210}Pb (Bq kg^{-1}) en cuatro fracciones geoquímicas determinadas a través del método de extracción secuencial del método I	49
14	Orden de distribución de ^{210}Pb en las fracciones geoquímicas de la extracción secuencial del método I	49
15	Actividad del ^{210}Pb (Bq kg^{-1}) en cinco fracciones geoquímicas determinadas a través de la extracción secuencial del método II.	51
16	Coefficientes de correlación de Pearson significativos ($P < 0.05$) para las distintas fracciones geoquímicas y contenido de elementos mayoritarios y minoritarios en las muestras de sedimento superficial de estuario del río Coatzacoalcos	59

RESUMEN

Se determinó el fraccionamiento geoquímico de ^{210}Pb en muestras de sedimento superficial del estuario del río Coatzacoalcos por medio de los métodos de extracción secuencial publicados por Tessier *et al.* (1979) y Huerta-Díaz y Morse (1990), determinando la actividad específica del radionucleido en las fracciones sedimentarias definidas operacionalmente para cada método.

Los sedimentos del estuario del río Coatzacoalcos son predominantemente limo-arenosos, con contenidos de arcilla ($< 2\mu\text{m}$) menores al 30 %, concentraciones de C_{org} y de C_{inorg} entre 0.7 a 1.2 % y 0.09 a 0.45 % respectivamente y actividades de $^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$ entre 20.45 y 31.54 Bq kg^{-1} . El fraccionamiento de las muestras de sedimento por tamaño de grano indicó que las máximas concentraciones de C_{org} , C_{inorg} y actividad de ^{210}Pb se encuentran en la fracción arcillosa, con valores entre 2.07 y 4.04 % de C_{org} , entre 0.23 y 0.68 % de C_{inorg} y actividades específicas de ^{210}Pb entre 58.7 y 91.6 Bq kg^{-1} . Por el contrario, los valores mínimos de C_{org} , C_{inorg} y ^{210}Pb se encuentran en la fracción gruesa de las arenas: 0.88-0.11 %, 0.01-0.38 % y 9.06-16.8 Bq kg^{-1} respectivamente.

De acuerdo al método de Tessier *et al.* (1979) el ^{210}Pb se encuentra predominantemente asociado a la fracción residual (92.3-97.9 %) y en menor grado, a la fracción de óxidos de Fe y Mn (2.1-7.7 %); en tanto que en el método de Huerta-Díaz y Morse (1990) el ^{210}Pb se asocia a la fracción reactiva (13-41.1 %) y de silicatos (31.4-47.2 %) en niveles comparables, mientras que entre el 10 y 25 % de la actividad del radionucleido se asoció a la fracción de materia orgánica. El análisis de correlación de Pearson demostró que existe correspondencia entre los componentes geoquímicos que integran a ambos métodos, es decir, la fracción de óxidos de Fe y Mn presentó una correlación directamente proporcional ($r=0.91$) con la fracción reactiva (integrada por formas amorfas y cristalinas de óxidos de Fe y Mn). Asimismo, la fracción residual (silicatos detríticos+sulfuros+materia orgánica refractaria) se correlacionó positivamente con la fracción de silicatos ($r=0.88$) compuesta principalmente por minerales arcillosos. La importante asociación de ^{210}Pb a la fracción residual de los sedimentos (predominantemente silicatos) es muy probablemente el resultado de que el ^{210}Pb encontrado en los sedimentos superficiales del estuario del río Coatzacoalcos corresponde principalmente a la fracción de ^{210}Pb soportado, cuya actividad en el sedimento está controlada principalmente por la mineralogía del substrato rocoso.

ABSTRACT

The geochemistry fractionation of ^{210}Pb was determined in superficial sediments samples from Coatzacoalcos River by using the sequential extraction methods publisher for Tessier *et al.* (1979) and Huerta-Díaz and Morse (1990); the radionuclide activity was determined in the sediments fractions operationally defined for each method.

The sediments from Coatzacoalcos Estuary were predominantly silt-sandy, with clay (< 2 μm) content less than 30 %, concentration of C_{org} and C_{inorg} were between 0.7 to 1.2 % and 0.09 to 0.45 % respectively; and the activity of $^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$ between 20.45 and 31.54 Bq kg^{-1} . The analysis of the sediments samples by particle sizes indicated that the highest concentrations of C_{org} and C_{inorg} and the activity of ^{210}Pb were in clay fraction, with values between 2.07 and 4.04 % for C_{org} ; 0.23 and 0.68 % for C_{inorg} and activity of ^{210}Pb between 58.7 and 91.6 Bq kg^{-1} . On the other hand, the minimum concentration values of C_{org} and C_{inorg} were found in the sand fraction (0.88-0.11 and 0.01-0.38%, respectively) whereas the ^{210}Pb activities ranged from 9.06 to 16.8 Bq kg^{-1} .

According with Tessier *et al.* (1979) extraction method, the activity of ^{210}Pb was predominantly associated to the residual fraction (92.3-97.9 %) and to a lesser degree to the iron and manganese oxides fraction (2.1-7.7 %); whereas with the Huerta-Díaz and Morse (1990) method, the ^{210}Pb activities were distributed as follows: 13 to 41.1% in the reactive fraction, 31.4 to 47.2% in the silicate fraction and 10 to 25% in the organic matter fraction. There is a significant correspondence between the ^{210}Pb content in the sediment fractions defined for both methods: (a) the iron and manganese oxide fraction presented a direct correlation ($r=0.91$) to the reactive fraction (integrated for amorphous and crystalline forms of Fe and Mn oxides) and (b) the residual fraction (detrital silicates + sulphides + refractory organic matter) was direct correlated to the silicate fraction ($r=0.88$) primarily composed for clay minerals. The main association of ^{210}Pb to the residual fraction of the sediments (predominantly silicates) is probably the result that the ^{210}Pb activities found in the superficial sediments from Coatzacoalcos River corresponded mainly to the background ^{210}Pb content of the sediments, which is mostly controlled by the mineralogy of the catchment bedrock.

1. INTRODUCCIÓN

Los isótopos son átomos de un mismo elemento con idéntico número atómico pero diferente masa. Presentan el mismo número de protones en el núcleo (el cual define su número atómico y, por tanto su comportamiento químico), pero diferente número de neutrones (que afecta a la masa atómica). Los isótopos pueden clasificarse basados en si exhiben o no decaimiento radioactivo, como isótopos “estables” e isótopos “radioactivos”. Los radionucleidos (isótopos radioactivos) experimentan transformaciones de forma espontánea que liberan energía y partículas desde su núcleo. Si el núcleo atómico contiene un exceso de protones o neutrones, se desintegrarán para adquirir una proporción de estas partículas elementales que favorezca la estabilidad del núcleo; este proceso es referido como radioactividad (Mook, 2000; Burdige, 2006).

La desintegración radioactiva es un fenómeno de naturaleza constante, descrito a través del concepto “vida media” ($t_{1/2}$, tiempo que transcurre para que la mitad de la cantidad inicial de los núcleos sufra desintegración ó decaimiento). El resultado de este proceso es la transformación de núcleo padre a núcleo hijo; siendo la posibilidad de decaimiento, equivalente al grado de inestabilidad del núcleo padre. Cada radionucleido tiene su grado específico de inestabilidad y por tanto, una vida media específica. Por ello, se han utilizado a los radionucleidos como herramientas isotópicas para el fechado de diferentes procesos y materiales, como los depósitos sedimentarios, ya que al medir su actividad en los sedimentos se puede realizar una reconstrucción cuantitativa de los cambios en el flujo de contaminantes a lo largo del tiempo, mediante el cálculo de tasas de sedimentación y acumulación (Frignani y Langone, 1991; Rae y Allen, 1993; Appleby, 1997; Mook, 2000).

En las últimas décadas se han incrementado el número y tipo de investigaciones basadas en el estudio de los sedimentos recientes, comprobando que el registro sedimentario mantiene, en muchos casos, las características del medio ambiente en el momento de su acumulación (Frignani *et al.*, 2005). La geocronología con ^{210}Pb es un método confiable, particularmente en ecosistemas con tasas de acumulación sedimentaria uniforme (Appleby, 2001). El radionucleido ^{210}Pb ($t_{1/2}$, 22.23 años) ocurre de manera natural como parte de la serie de decaimiento del ^{238}U (Figura 1).

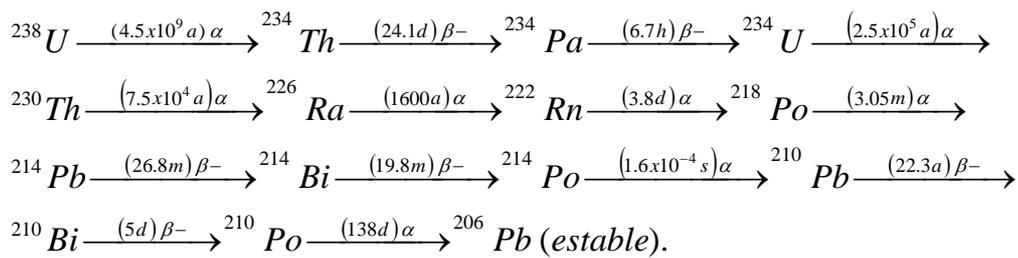
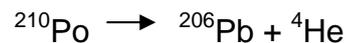


Figura 1. Esquema de la serie de desintegración del ^{238}U .

El ^{210}Pb involucrado en los procesos sedimentarios, eventualmente se integra a estos de acuerdo con la siguiente serie de eventos. El radionúclido, gas noble ^{222}Rn (precursor del ^{210}Pb) emana de la corteza terrestre después de su formación a partir del ^{226}Ra ($t_{1/2}$, 1600 años). El ^{222}Rn ($t_{1/2}$, 3.8 días) decae en la atmósfera a través de una serie de núclidos intermedios de vida corta hasta ^{210}Pb (Koide *et al.*, 1972). Posteriormente el ^{210}Pb se adhiere a partículas de polvo, gotas de agua o nieve, cae de la atmósfera por precipitación o depósito directo seco y se acumula en la superficie de suelos, glaciares, sedimentos lacustres, marinos y estuarinos, entre otros (Appleby y Oldfield, 1992). Por lo tanto el ^{210}Pb en la columna sedimentaria tiene dos componentes: el ^{210}Pb soportado que se origina del decaimiento in-situ del ^{222}Rn en el sedimento y el no soportado o ^{210}Pb en exceso, que se origina del decaimiento del ^{222}Rn en la atmósfera y la columna de agua (Sanchez-Cabeza *et al.*, 2000).

El ^{210}Pb es un emisor β^- débil, así como de rayos gamma de baja energía (46.5 keV). Su actividad puede determinarse directamente con la medición de los rayos gamma mediante detectores de alta resolución, ó a través de su nieto ^{210}Bi , que es un emisor de partículas beta (Sapozhnikov *et al.*, 1993). Asimismo, la actividad del ^{210}Pb puede determinarse de forma simple utilizando a su descendiente el radionucleido ^{210}Po ($t_{1/2}$, 138 días) que es un emisor alfa. La diferencia que existe entre la vida media del ^{210}Pb y el ^{210}Po permite asumir equilibrio secular entre las actividades de ambos radionucleidos en los sedimentos; por lo tanto, al medir la actividad del ^{210}Po se obtiene la actividad del radionucleido progenitor ^{210}Pb . El decaimiento alfa implica la emisión de una partícula α (núcleo de He) y cierta cantidad de energía cinética. El núcleo del nucleido progenitor expulsa un conjunto de 2 protones y 2 neutrones, lo que provoca que la masa atómica del radionucleido indicado, cambie en 4 mientras que el número

atómico en 2 (Sorgente *et al.*, 1999; Mook, 2000) como se muestra en la siguiente ecuación:



La información obtenida mediante el ^{210}Pb se ha utilizado en un amplio rango de programas ambientales, como por ejemplo:

- En el monitoreo de los cambios en la tasa de erosión sobre las cuencas de captación, provocadas por modificaciones en las practicas de cultivo, procesos de forestación y deforestación (Mabit *et al.*, 2009);
- En la determinación de los cambios históricos en la calidad del agua de lagos asociados con problemas como la eutrofización o lluvia ácida (Galbarczyk-Gasiorowska *et al.*, 2009);
- Para el monitoreo de la contaminación atmosférica por contaminantes orgánicos (PCB, PAH) y elementos traza como el Pb y Hg (Santschi *et al.*, 2001);
- En el cálculo de las tasas de sedimentación para estuarios, ríos y mares, así como en la determinación geocronológica de los flujos de metales traza hacia estos ecosistemas (Frignani y Langone, 1991; Sherrell y Boyle, 1992; Cochran *et al.*, 1998; Ruiz-Fernández *et al.*, 2003; Gallon *et al.*, 2004; Plater y Appleby, 2004; Sanchez-Cabeza, 2009).

La especiación química juega un papel importante en las interacciones que controlan los ciclos biogeoquímicos de los elementos mayoritarios y minoritarios, incluyendo el destino final de los residuos ambientales dentro de los ecosistemas acuáticos. Al realizar la geocronología con ^{210}Pb , es común que se presenten algunas dificultades debido a la complejidad de los procesos internos de acumulación en los reservorios. Las múltiples condiciones que determinan el depósito de los sedimentos en los sistemas acuáticos han conducido a que el ciclo biogeoquímico del ^{210}Pb sea complejo. Se sabe que existen diferentes afinidades de los radionucleidos con los distintos constituyentes de los sedimentos o con una fracción de tamaño de grano en particular; sin embargo, estas características, así como los procesos de redistribución vertical provocados por procesos diagenéticos son frecuentemente ignoradas al utilizar el ^{210}Pb con fines de fechado (El-Daoushy y García Tenorio, 1988; 1990). Estudios previos han sugerido que el ^{210}Pb puede ser concentrado por la materia orgánica (Rosales *et al.*, 1992; Rae y Allen, 1993), o diluido por una mayor abundancia de CaCO_3 en los

sedimentos, tal como sucede con otros metales (Furness y Rainbow, 1990; Horowitz, 1991; Vernet, 1992). Estos cambios en las concentraciones de ^{210}Pb en los sedimentos pueden provocar alteraciones en los perfiles que frecuentemente se consideran por equivocación como el resultado del mezclado físico (Sorgente *et al.*, 1999). Aunque la técnica es ampliamente utilizada, y pese a que habitualmente se encuentran perfiles atípicos en la zona costera, no existe en la literatura un estudio detallado de la distribución del fraccionamiento geoquímico de este radionucleido que demuestre específicamente cuáles son los componentes del sedimento que pueden influir en su distribución.

El objetivo de este trabajo es estudiar la distribución del ^{210}Pb en los sedimentos determinando su actividad específica en la fracción gruesa de las arenas ($> 63 \mu\text{m}$) y en la fracción fina de limos y arcillas ($< 63 \mu\text{m}$), así como en distintas fracciones geoquímicas de acuerdo con los métodos publicados por Tessier *et al.* (1979) y Huerta-Díaz y Morse (1990) en muestras superficiales del estuario del río Coatzacoalcos.

2. ANTECEDENTES

2.1. ESTUDIOS PREVIOS DE ^{210}Pb

En un inicio la geocronología con ^{210}Pb se aplicó sobre los campos permanentemente nevados de Groenlandia (Goldberg, 1963). Se encontró que las tasas de acumulación calculadas mediante el radioisótopo eran compatibles con las derivadas del estudio estratigráfico. Posteriormente la técnica se aplicó a algunos núcleos de hielo de la Antártica (Crozzaz *et al.*, 1964). Se identificaron problemas como la fusión parcial del hielo y la alta contribución de ^{226}Ra en partículas de polvo al ^{210}Pb soportado, pero no interfirieron en el establecimiento del fechado, confirmando con esto, la validez del método (Koide *et al.*, 1972). Krishnaswami *et al.* (1971) fueron los primeros que aplicaron el método de fechado con ^{210}Pb a los depósitos lacustres estableciendo las siguientes suposiciones:

- 1) El ^{210}Pb en aguas dulces es rápidamente removido de la solución por la materia orgánica, de modo que la concentración de ^{210}Pb en exceso en los sedimentos se debe esencialmente a la precipitación atmosférica;
- 2) La tasa de depósito atmosférica de ^{210}Pb no soportada es constante;
- 3) La actividad inicial de ^{210}Pb no soportado que alcanza los sedimentos no se redistribuye por procesos post-deposicionales y decae exponencialmente con el tiempo, de acuerdo a la ley de decaimiento radioactivo.

Posteriormente Turekian *et al.* (1977) utilizaron para la determinación de los flujos atmosféricos de ^{210}Pb recolectores naturales como muestras de glaciares, capas de hielo, líquenes sobre rocas, sedimentos de lagos, muestras de suelo y sedimentos estuarinos, creando un modelo global para el cálculo del tiempo de residencia del ^{222}Rn atmosférico y sus radioisótopos hijos ^{210}Pb , ^{210}Bi y ^{210}Po . Algunos autores (Koide *et al.*, 1972, 1973; Benninger *et al.*, 1979; Smith y Walton, 1980; DeMaster y Cochran, 1982; Chanton *et al.*, 1983; Nittrouer *et al.*, 1984; Kuehl *et al.*, 1986) señalaron que los factores que gobiernan la subsecuente transferencia del ^{210}Pb a la columna sedimentaria son complejos, siendo uno de los más importantes para el fechado el tiempo de residencia del ^{210}Pb en la cuenca de captación así como en la columna de agua. Por otro lado, Dominik *et al.*, (1983) determinaron la distribución del ^{210}Pb en núcleos sedimentarios del Mediterráneo y del lago de Ginebra (Francia y Suiza), utilizando una técnica de extracción secuencial, concluyendo que tanto el ^{210}Pb como el

Pb en estado basal se encuentran principalmente asociados a la fracción de carbonatos, así como a las fases reducidas en los sedimentos. Posteriormente He y Walling (1996) observaron la distribución de los radionucleidos ^{137}Cs y ^{210}Pb en muestras de suelo de la cuenca de captación del río Start en Devon Reino Unido, concluyendo que las concentraciones de ambos radionucleidos se incrementan al aumentar el área superficial de la partículas. Así mismo, Jia *et al.* (2006) determinaron el fraccionamiento del ^{210}Pb en muestras de suelos, encontrando que 0.95% de la actividad se encuentra ligada a formas intercambiables o solubles en agua, 10.6% a carbonatos, 14.3% a los óxidos de fierro y manganeso, un 7.0 % a la materia orgánica y un 67.2% a la fracción residual o soluble en ácidos fuertes.

2.2. FECHADO EN MÉXICO Y OTRAS ZONAS DEL MUNDO

A partir de que Goldberg (1963) estableció la metodología del fechado de sedimentos con ^{210}Pb se inició como nueva línea de investigación la reconstrucción de registros de contaminación en núcleos sedimentarios (Ruiz-Fernández, 1999). En México se han desarrollado diversos trabajos con este radionucleido. Páez-Osuna y Mandelli (1985) utilizaron al ^{210}Pb para determinar la tasa de sedimentación en la laguna Santa Cruz de Mitla en el estado de Guerrero. Ruiz-Fernández *et al.* (2002) realizaron la evaluación de los cambios temporales en la entrada de nutrientes para el estuario del río Culiacán en el estado de Sinaloa, concluyendo que el aumento en la entrada de nutrientes (C, N, P) se presentó a partir de 1970, fecha que se relaciona con el rápido incremento en el número de habitantes de la ciudad de Culiacán y en la actividad agrícola¹. Para este mismo estuario se determinó el flujo de algunos metales traza (Cd, Co, Cu, Ni, Pb y Zn) mediante el cálculo de la tasa de acumulación sedimentaria con ^{210}Pb , observando un incremento constante en las concentraciones de metales en los sedimentos, desde la profundidad correspondiente a la década de 1940 hasta fechas recientes (Ruiz-Fernández *et al.*, 2003). También en el estado de Sinaloa se realizó el cálculo y la determinación de los inventarios de tres metales traza, Cd, Cu y Pb, en la laguna de Chiricahueto y el estero de Urías, obteniendo la geocronología mediante ^{210}Pb (Arvizu, 2004). Asimismo, en la laguna de Ohuira en Sinaloa, se utilizaron las tasas de sedimentación estimadas con el radioisótopo para el cálculo de los flujos de entrada de N, P y C durante los últimos 100 años (Ruiz-Fernández *et al.*, 2006).

En el golfo de Tehuantepec la geocronología con ^{210}Pb fue útil para la estimación del flujo de metales trazas en un marco temporal de 140 años, demostrando que durante los últimos 20 años los flujos de Cd, Cu y Pb se han incrementado 25, 15 y 13 veces, respectivamente, en relación con los flujos pre-antropogénicos (Ruiz-Fernández *et al.*, 2004). En esta misma zona Vázquez-Bedoya (2006) determinó que las concentraciones de metales traza mostraron claras tendencias crecientes durante los últimos 50 años, especialmente Ag, Hg, Pb y V, presentando altos niveles de enriquecimiento. Por otro lado, en el lago Espejo de los Lirios en la ciudad de México, el registro sedimentario caracterizado mediante ^{210}Pb mostró variaciones significativas en la tasa de sedimentación durante los últimos 84 años. Las principales variaciones se encontraron entre las décadas de 1940 a 1960, periodo durante el cual, la expansión demográfica comenzó a ser un problema real en esta ciudad (Ruiz-Fernández *et al.*, 2005). Por otro lado, investigadores soviéticos a bordo del buque de oceanográfico “Akademik Mstislav Keldykh” en el año de 1986 calcularon las tasas de sedimentación lineal (1 mm año^{-1}) para la parte central del Golfo de California utilizando al ^{210}Pb (Baba *et al.*, 1991). Asimismo, existe en la literatura (Thunell *et al.*, 1994; Shumilin *et al.*, 1999, 2000; Dean *et al.*, 2004) distintos trabajos sobre el cálculo de tasas de sedimentación con ^{210}Pb para la zona del alto Golfo de California.

Son muchas las publicaciones que se han realizado utilizando al ^{210}Pb como herramienta para el fechado de sedimentos recientes. A continuación se mencionan sólo algunos ejemplos publicados por los autores más reconocidos en el tema a nivel internacional: Robbins y Edgington (1975) determinaron las tasas de sedimentación reciente mediante ^{210}Pb en el Lago de Michigan, utilizando 8 núcleos sedimentarios, concluyendo que las tasas de depósito modernas no difieren de las tasas promedio de los últimos 7000 años calculadas a través del método de radiocarbono. Frignani y Langone (1991) estudiaron la distribución del ^{210}Pb y ^{137}Cs en sedimentos recolectados en la zona costera de la plataforma continental Adriática, en Italia, concluyendo que los patrones de distribución de estos radionucleidos reflejan las diferencias en su comportamiento geoquímico así como su fuente, además de proveer información sobre los procesos de acumulación de los sedimentos. Baskaran y Naudi (1995) utilizaron las tasas de acumulación sedimentaria calculadas en base al ^{210}Pb , para determinar los flujos e inventarios de ^{210}Pb y de ^{137}Cs en la plataforma continental

al este del mar Chukchi, en Alaska. Cochran *et al.* (1998) determinaron la geocronología para el ^{137}Cs , Pb, Cu, Zn y Cd, midiendo la fracción del ^{210}Pb en exceso en seis núcleos sedimentarios recolectados en las marismas de la ciudad de New York y Long Island. Sanchez-Cabeza *et al.* (1999) utilizaron al ^{210}Pb para el cálculo de las tasas de sedimentación en el margen continental de Barcelona. Appleby *et al.* (2003) utilizaron al ^{210}Pb en combinación con otros radioisótopos (^{137}Cs , ^{241}Am , ^7Be , $^{239+240}\text{Pu}$) para determinar el registro histórico del depósito de los radionucleidos en el lago de Belham Tarn en el Reino Unido, determinando el tiempo de residencia de los radionucleidos en la cuenca de captación y sus flujos desde la cuenca hasta el lago.

2.3. FRACCIONAMIENTO GEOQUÍMICO DE ^{210}Pb

Existen algunos trabajos sobre la distribución geoquímica del plomo estable en sedimentos y suelos, con la aplicación de diferentes esquemas de lixiviación secuencial (Demina *et al.*, 1984; Yu-Ling *et al.*, 2005; Soto-Jiménez y Páez-Osuna, 2010). Algunos autores han observado que el Pb de origen natural en las zonas costeras tiende a encontrarse en las fracciones más móviles como en los óxidos de Fe y Mn; por el contrario en los sedimentos marinos costeros altamente contaminados con Cu por la fundición de sus minerales, el Pb tiende a concentrarse en la fracción residual muy inerte (Audry *et al.*, 2006; Morillo *et al.*, 2007; Shumilin *et al.*, en prensa).

Actualmente existen pocos trabajos sobre el fraccionamiento geoquímico del ^{210}Pb , los cuales vinculan generalmente la distribución de las concentraciones ^{210}Pb al tamaño de grano en sedimentos. Los resultados de estos trabajos sugieren que la fracción de limos y arcillas, generalmente rica en materia orgánica en sedimentos marinos, contienen las concentraciones más altas de ^{210}Pb (El-Daoushy y García, 1988, 1990). Se sabe que algunos metales trazas se asocian generalmente a la materia orgánica en los sedimentos y debido a este mecanismo de unión puede ocurrir una adsorción física (fuerzas débiles que liberan fácilmente al metal) o una absorción química o específica, en la cual las fuerzas de unión son indistinguibles de los enlaces químicos (Rae y Allen, 1993). Por lo anterior, y debido a que el ^{210}Pb es un radioisótopo natural del Pb, se espera que su comportamiento geoquímico sea semejante al de los metales traza. El-Daoushy y García (1990) demostraron que la fracción orgánica vinculada a minerales como los son remanentes húmicos y huminicos incorporados a los minerales arcillosos,

atrapan entre el 40 al 50% del ^{210}Pb no soportado en los sedimentos lacustres y marinos. Algunos estudios han señalado que el progenitor del ^{210}Pb soportado, el ^{226}Ra , se concentra preferentemente en la fracción carbonatada de los sedimentos, comúnmente en minerales como la calcita y la aragonita (Faure y Mensing, 2005). Por otro lado, Wan *et al.* (2005) relacionaron las concentraciones del ^{210}Pb en exceso ($^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$) con el contenido de materia orgánica en muestras de sedimentos recolectadas en el lago de Chenghai en China, encontrando una correlación entre los perfiles del carbono orgánico y el $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$. Concluyeron que un aumento en el flujo de materia orgánica particulada al cuerpo de agua aumenta el secuestro del $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ que entra vía atmosférica, incrementado así las concentraciones de $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ en los sedimentos.

3. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Al realizar el fechado mediante ^{210}Pb es común que se presenten ciertas complicaciones debido a la naturaleza de los sistemas acuáticos, como lo es la interpretación de perfiles de ^{210}Pb que se alejan del decaimiento exponencial o procesos tales como la redistribución vertical del ^{210}Pb provocada por procesos biológicos (mezclado biológico, definido como la mezcla de los sedimentos superficiales por la actividad de organismos) ó físicos como la resuspensión de los sedimentos por la presencia de corrientes (Robbin y Herche, 1993; Sorgente *et al.*, 1999; Lecroart *et al.*, 2007).

Existen en la literatura algunos estudios sobre la distribución de este radionucleido en los sedimentos (Dominik *et al.*, 1983; Benoit y Hemond, 1990; He y Walling, 1995; Tateda *et al.*, 2003; Jia *et al.*, 2006). Sin embargo no existe un estudio detallado que nos permita identificar que constituyentes del sedimento concentran o diluyen al ^{210}Pb , y cuyas variaciones pudieran ser la causa de perfiles de ^{210}Pb distintos al esperado decaimiento exponencial. Un mayor conocimiento acerca de la asociación geoquímica del ^{210}Pb en los diferentes componentes del sedimento ayudará en la interpretación de los perfiles de este radionucleido, lo cual podría ser de utilidad para mejorar el método de análisis e interpretación de geocronologías en la columna sedimentaria.

4. HIPOTESIS

Estudios previos han demostrado que las concentraciones de metales traza en sedimentos tienen una relación directa con el tamaño de grano, el contenido de oxihidróxidos de hierro y manganeso, materia orgánica y la presencia de aluminosilicatos en los sedimentos (Salomons y Förstner, 1984; Páez-Osuna *et al.*, 1986; Furness y Rainbow, 1990; Horowitz, 1991; Vernet, 1992). Dado que el ^{210}Pb es un isótopo radiactivo del Pb (elemento traza), se comporta de la misma forma y, por tanto, las concentraciones de ^{210}Pb de los sedimentos del río Coatzacoalcos podrían estar distribuidas de la siguiente forma:

- (a) arenas < limos < arcillas, en el caso del fraccionamiento por tamaño de grano; y
- (b) fracción ligada a óxidos de hierro y manganeso > fracción ligada materia orgánica > fracción residual > fracción ligada a carbonatos > fracción intercambiable, en el caso del fraccionamiento geoquímico por reactividad.

5. OBJETIVOS

5.1 OBJETIVO GENERAL

Determinar la distribución del ^{210}Pb en diversas fracciones geoquímicas y en los diferentes tamaños de grano en muestras de sedimento superficial del estuario del río Coatzacoalcos.

5.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Separar el sedimento por tamaño de grano (arcillas, limos y arenas) y determinar las concentraciones de ^{210}Pb en cada fracción.
- Determinar la concentración del ^{210}Pb en cuatro fracciones geoquímicas de acuerdo al método de extracción secuencial de Huerta-Díaz y Morse (1990): Reactiva, Silicatos, Pirita y Remanente.
- Determinar la concentración del ^{210}Pb en cinco fracciones geoquímicas de acuerdo al método de extracción secuencial de Tessier *et al.* (1979): Intercambiable, Carbonatos, Óxidos de hierro y manganeso, Materia orgánica o/y sulfuros y Residual.

6. AREA DE ESTUDIO

El río Coatzacoalcos se encuentra en la parte suroeste de la República Mexicana a $17^{\circ}46' - 18^{\circ}10'N$ y $92^{\circ}25' - 94^{\circ}31'O$, formando parte de las llanuras costeras del Golfo de México. El río tiene su origen en la Sierra Atravesada y drena hacia una cuenca de captación de $21,120 \text{ km}^2$ antes de llegar al Golfo de México. El estuario de Coatzacoalcos tiene una longitud de 45 km con 213 m de ancho y 18 m de profundidad en su parte superior, así como 530 m de ancho y 11 m de profundidad en la boca del río, presentando con un flujo promedio de $556.29 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ (Rosales-Hoz *et al.*, 2003a).

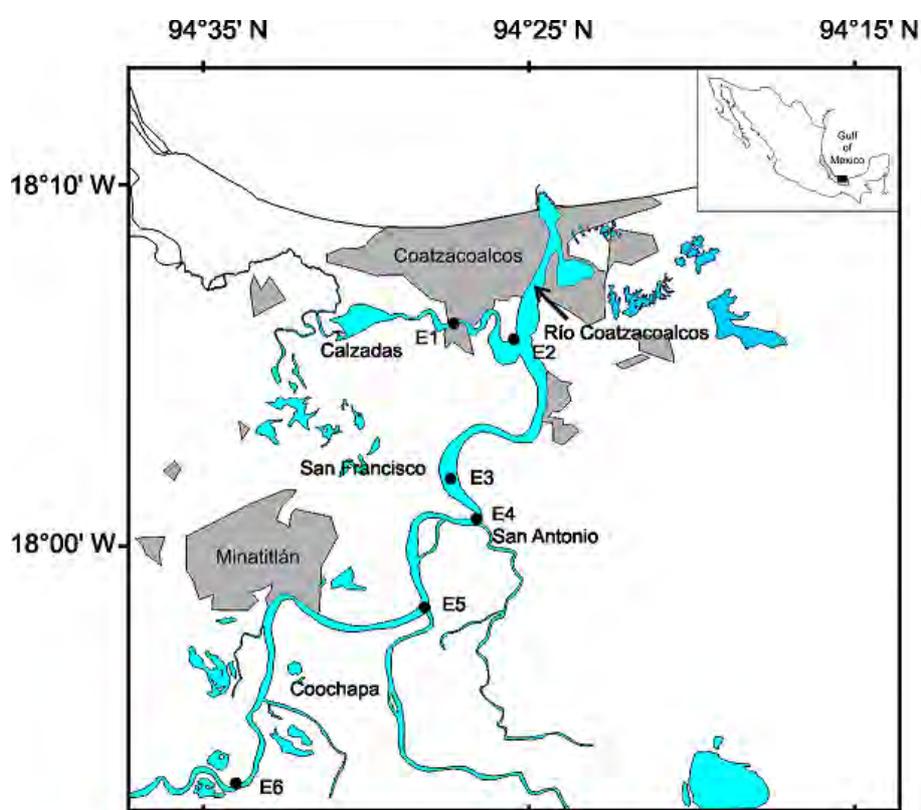


Figura 2. Estaciones de muestreo en el estuario del río Coatzacoalcos.

En la parte baja del estuario varios ríos convergen en un canal central. El río Coachapa se une con el Coatzacoalcos 6 km antes de la ciudad de Minatitlán. El río Uxpanapa, se une al río principal 5 km después de Minatitlán; este río nace en Oaxaca, tiene una longitud de 185 km y drena en un área de $4,803 \text{ km}^2$. La corriente de San Francisco se une con el río Coatzacoalcos 17 km río abajo de Minatitlán formando parte de los humedales de Santa Alejandrina. El río Calzada drena aproximadamente un área de

180 km² uniéndose al canal central 7 km antes de llegar al mar (Rosales-Hoz y Carranza, 1998).

En el estuario del río Coatzacoalcos predomina el clima cálido húmedo, con un promedio de temperatura de 24°C. En el nacimiento del río la vegetación dominante es de bosque tropical perennifolio. En su planicie costera abunda el manglar y empiezan las primeras zonas inundables; a la altura de Minatitlán predominan los pastizales y terrenos que se aprovechan en siembras de temporal. Finalmente, en la zona cercana a la desembocadura existen regiones pantanosas que se inundan periódicamente. Diferentes tipos de rocas afloran en la cuenca del río Coatzacoalcos; al suroeste afloran rocas ígneas ácidas del Paleozoico, calizas y lutitas del Jurásico, calizas del Cretácico y arenas intercaladas con lutitas del terciario; en el suroeste se encuentran rocas similares agregándose un complejo metamórfico del Cretácico, rocas ígneas ácidas del Mesozoico y limonitas del Terciario; al norte predominan rocas sedimentarias del Terciario; por último, al noroeste de la cuenca se encuentran rocas basálticas del Cuaternario (Méndez, 1998; Rosales-Hoz *et al.*, 2003a).

La formación de huracanes en el Golfo de México se desarrolla en los meses de junio a noviembre, provocando un máximo en la intensidad de las lluvias en el mes de septiembre con valores cercanos a los 3000 mm, lo que provoca que las características físico-químicas del estuario cambien estacionalmente. En verano (agosto) durante las lluvias fuertes en el área de la cuenca, la zona de mezcla de agua-salada/agua-dulce es proyectada hacia mar adentro, modificando la composición del estuario, siendo esta predominantemente agua dulce. En invierno, las tormentas en el Golfo de México originan la intrusión de agua salina 10 km río arriba; mientras que durante la época de secas (primavera), la influencia del agua salada puede ser detectada hasta 45 km río arriba (Rosales-Hoz *et al.*, 2003b).

El estuario de Coatzacoalcos en México ha experimentado un gran desarrollo industrial desde 1960. El área se encuentra integrada por 65 plantas petroquímicas (con la capacidad de producir más de 15 millones de toneladas por año de distintos productos derivados del petróleo), así como por varias industrias secundarias que utilizan la materia prima provenientes de la industria petroquímica o de la infraestructura del puerto como la industria de manufactura de fertilizantes, cloro y cemento, por

mencionar algunas (Rosales-Hoz *et al.*, 2003b). Rosales y Carranza (1998) encontraron concentraciones de hidrocarburos en esta zona de alrededor diez veces mayores la concentración con respecto a los límites establecidos para aguas no contaminadas, y sus sedimentos muestran concentraciones elevadas de metales traza en comparación con sedimentos de las zonas superiores al sector industrial.

7. MATERIALES Y MÉTODOS

7.1. RECOLECCIÓN Y MANEJO DE LAS MUESTRAS

Se recolectaron seis muestras de sedimento superficial a lo largo del estuario del río Coatzacoalcos (Figura 2) el 23 de febrero del 2008. La toma de muestras se realizó utilizando una draga tipo Van Veen a profundidades, entre 2.5 y 3 m.

Tabla 1. Localización de las muestras de sedimento superficial en el estuario del río Coatzacoalcos, México.

Estación	Localización	Distancia a la boca del río Coatzacoalcos (km)	Río
1	18°06'17"N, 94°27'38"O	7.8	Calzadas
2	18°05'44"N, 94°25'55"O	7.2	Intersección: Calzadas-Coatzacoalcos
3	18°01'38"N, 94°27'51"O	15.2	San Francisco
4	18°00'43"N, 94°26'54"O	16.7	San Antonio
5	17°58'14"N, 94°28'30"O	21.8	Uxpanapa
6	17°53'16"N, 94°34'12"O	34.4	Coatzacoalcos

En cada estación se separó la capa superior de sedimento (1 cm) del volumen total de muestra recolectada, tomando exclusivamente los sedimentos ubicados en la parte media de la draga de tal forma que la muestra no tuvieran contacto con las piezas metálicas del dispositivo. Durante el muestreo, los sedimentos se almacenaron en bolsas plásticas bajo refrigeración a 4°C. Posteriormente en el laboratorio se colocaron en charolas de plástico, se registró el peso húmedo y enseguida se congelaron. Una vez congeladas las muestras se secaron por liofilización durante 72 horas utilizando un equipo Labconco Freezone cat. No. 77530-00 a un vacío de $36-76 \times 10^{-3}$ mbar y temperatura de -40°C. Los instrumentos de corte y los recipientes de conservación del material se lavaron previamente a su uso con ácido clorhídrico 1 N y ácido nítrico 1 N de acuerdo con las recomendaciones de Moody y Lindstrom (1977).

7.2. CARACTERIZACIÓN DEL SEDIMENTO

7.2.1. Granulometría

Se determinó la distribución porcentual de la composición de arenas ($> 63 \mu\text{m}$), limos ($2-63 \mu\text{m}$) y arcillas ($< 2 \mu\text{m}$) en las muestras de sedimento superficial, utilizando el método propuesto por Galehouse (1971):

- **Pre-tratamiento de la muestra.** Se agregaron 50 ml de H_2O_2 al 30% a 10 gramos de sedimento húmedo. La muestra se calentó a 40°C hasta formar una pasta ligera, sin secarla completamente. Posteriormente se agregaron de 10 a 30 ml de H_2O_2 al 30%, cubriendo el vaso con un vidrio de reloj y se digirió durante 2 horas entre 40 y 60°C . Enseguida se destapó y se dejó evaporar. Se agregaron 500 ml de agua destilada y se evaporaron hasta sequedad para remover el exceso de H_2O_2 , registrándose el peso de la muestra.
- **Separación y análisis de tamaño de partícula en las arenas** (Folk, 1974). La muestra de sedimento libre de materia orgánica, se tamizó en húmedo con agua destilada (malla $230 \mu\text{m}$, 0.063 mm de luz de malla), para separar el contenido de arenas de la fracción fina (limos y arcillas). Las arenas se pasaron del tamiz a crisoles de peso conocido, los cuales fueron secados y pesados nuevamente para obtener la abundancia relativa de arenas.
- **Análisis de tamaño de partícula de limos y arcillas por pipeteo** (Carver, 1971; Folk, 1974). La muestra de sedimento libre de arena, se puso en suspensión en una probeta de 1 litro de capacidad aforada con agua MilliQ hasta dicho volumen. Enseguida se agregaron 0.6 g de hexametáfosfato de sodio como dispersante, se agitó la mezcla y se realizaron dos pipeteos de 20 ml cada uno. La primera toma se realizó a una profundidad de 20 cm, 20 segundos después de la agitación (fracción limosa), mientras que la segunda alícuota se tomó 3 horas y 45 minutos más tarde a una profundidad de 5 cm (fracción arcillosa); las mezclas de agua-sedimento se pasaron a crisoles de peso conocido para secarse a 40°C durante la noche y posteriormente pesarse, obteniendo así el porcentaje de limos y arcillas respectivamente.

7.2.2. Determinación del carbono orgánico e inorgánico

En los sedimentos el contenido total de carbono comprende al carbono orgánico (C_{org}) y el carbono que forma parte de los minerales carbonatados biogénicos y no-biogénicos ó carbono inorgánico (C_{ing}) mayoritariamente en forma de carbonatos

(CaCO₃). El contenido de C_{org} se utiliza comúnmente para evaluar el papel de la fracción orgánica en el transporte, depósito y retención de los metales en los sedimentos. Por otro lado, el C_{ing} se considera como indicador de la procedencia y dispersión de material terrígeno, así como un diluyente de las concentraciones de metales en el sedimento (Loring y Rantala, 1992; Nieuwenhuize *et al.*, 1994; Wan *et al.*, 2005).

- **Análisis de carbono total (C_T).** Se pesaron 10 mg de sedimento seco y homogeneizado en cápsulas de papel de estaño utilizando un contenedor plástico sobre la balanza analítica. Una vez obtenido el peso de la alícuota se retiró la cápsula con la muestra del contenedor y se torció para formar un embalaje en forma de gota, el cual se introdujo en el Determinador de Carbono/Nitrógeno de la marca TruSpec CN modelo 630-100-100 para su análisis.

- **Determinación del carbono orgánico (C_{org}).** Se colocó una alícuota de 500 mg de sedimento en un vaso de precipitado de 25 ml para determinar el peso inicial (P_i). En seguida se añadieron 10 ml de HCl 1N para eliminar el contenido de carbonatos, manteniendo en agitación la mezcla hasta que la efervescencia se detuvo. La cantidad de HCl introducida es equivalente a 500 mg de carbonato al 100%. Posteriormente las muestras se secaron sobre plancha caliente durante toda la noche a 70°C, y después durante dos horas más a 105°C, con lo que se obtuvo un residuo de color amarillo claro. Se pasaron los vasos a un desecador durante 2 horas, enseguida se pesaron para obtener el peso final (P_f) y finalmente se homogeneizó el residuo. Con la determinación de P_i y P_f se puede corregir el peso de la muestra introducida al analizador de Carbono/Nitrógeno por el cambio de masa causado por la conversión del CaCO₃ (M=100) a CaCl₂ (M=111) y por la hidratación del último. Una vez eliminadas las formas inorgánicas de carbono mediante la extracción ácida se tomó una alícuota de 10 mg (mismo procedimiento descrito en el punto anterior) y se introdujo en el analizador de Carbono/Nitrógeno. El contenido de C_{org} de la muestra inicial ([C_{org}]_i) puede calcularse del contenido de C_{org} de la muestra acidificada ([C_{org}]_f), de acuerdo con la siguiente fórmula (Van Iperen y Helder, 1985):

$$[C_{org}]_i = [C_{org}]_f * [P_f/P_i]$$

- **Determinación del carbono inorgánico (C_{inorg}).** El contenido inicial de carbono inorgánico (C_{inorg}) puede ser calculado sustrayendo al C_{org} del contenido de carbono total (C_T):

$$C_{inorg} = C_T - C_{org}$$

7.2.3. Determinación de elementos mayoritarios y minoritarios

El análisis de elementos mayoritarios y elementos minoritarios se llevó a cabo mediante el sistema de fluorescencia de rayos X (XRF) en un equipo Spectro X lab 200, Spectro Analytical Instruments. Una muestra de 4 g de sedimento homogeneizado es introducida en una célula de polietileno de baja densidad, en la cual el fondo ha sido previamente envuelto con una membrana de Prolene™. El análisis espectral y los cálculos cuantitativos se realizaron utilizando los sistemas de software propios del sistema para la calibración interna con una combinación de 3 mediciones con diferentes filtros de rayos X, permitiendo la determinación de la concentración elemental para los números atómicos entre 13 (Al) y 92 (U).

7.3. ACTIVIDAD DE ^{210}Pb

La actividad específica del ^{210}Pb se determinó mediante espectrometría alfa a través de la actividad de su descendiente el ^{210}Po . El ^{210}Pb ($t_{1/2}=22.23 \pm 0.22$ años), decae a través del ^{210}Bi ($t_{1/2}=5.013$ días) hasta ^{210}Po ($t_{1/2}=138.4$ días), siendo estos radioisótopos miembros parte de la serie de desintegración del ^{238}U (Tateda et al., 2003). Debido a la gran diferencia que existe entre las vidas medias del progenitor ^{210}Pb y el radioisótopo descendiente ^{210}Po , se supone que estos se encuentran en equilibrio secular en los sedimentos, por lo que al medir la actividad del ^{210}Po obtenemos la actividad del radioisótopo ^{210}Pb .

Para la determinación de la actividad del ^{210}Po se colocó una alícuota de aproximadamente 0.3 g de sedimento seco y molido dentro de un recipiente de teflón de cierre hermético, al cual se le agregó una cantidad conocida de ^{209}Po como trazador interno, así como una mezcla 4:5:1 de HCl-HNO₃-HF concentrado. La mezcla se digirió con el contenedor cerrado sobre plancha caliente (140°C) durante 15 horas. Posteriormente el digerido se dejó evaporar hasta sequedad a temperatura controlada de 70°C, el residuo se redisolvió con HCl concentrado y se evaporó nuevamente a sequedad. Esta operación se realizó tres veces con el fin de eliminar los remanentes de HNO₃ y HF. El residuo final se disolvió en 50 ml de HCl 0.5 N y se centrifugó durante 10 minutos a 3000 rpm. El sobrenadante se recolectó en un vaso de precipitado, añadiendo 0.5 g de ácido ascórbico a la solución para reducir el hierro presente de Fe (+3) a Fe (+2), ya que el Fe (+3) puede interferir en el depósito de los isótopos de Po. El aislamiento de los isótopos ^{209}Po y de ^{210}Po se realizó por depósito espontáneo en

discos de Ag de 2 cm de diámetro. Para ello se dejó en contacto el disco de Ag con la solución de HCl 0.5 N en agitación constante durante 12 horas de acuerdo con el método publicado por Flynn (1968). Se retiró el disco de la solución y se lavó con agua MilliQ y alcohol etílico. Una vez seco se introdujo en un detector de partículas alfa (detector de barrera con superficie de silicón EG&G Ortec TM modelo 574) donde se midió la actividad del ^{209}Po y del ^{210}Po hasta obtener al menos 400 conteos en el espectro más débil para cada isótopo, lo cual da una incertidumbre mínima de conteo de 5%.

7.4. ACTIVIDAD DE ^{226}Ra

Para la determinación de la actividad de ^{226}Ra se colocó una alícuota de sedimento seco y homogeneizado dentro de un contenedor de teflón junto con una mezcla de 5/2/3 de HNO_3 -HCl-HF. La mezcla se digirió con el contenedor cerrado en horno de microondas. El extracto se evaporó hasta sequedad incipiente. En seguida, se añadió HCl 0.5 N para re-disolver el residuo y evaporar nuevamente a sequedad; esta operación se realizó dos veces para asegurar la eliminación de cualquier remanente de HNO_3 . El residuo final es disuelto una vez más y el volumen se ajustó a 10 ml con HCl 0.5 N dentro de un vial LSC, seguido de la adición de 10 ml del coctel estándar OptiScint HiSafe. Por último, la mezcla se introduce en un área de control ausente de luz a temperatura constante durante tres semanas para su conteo por centelleo líquido utilizando discriminación alfa/beta.

7.5. FRACCIONAMIENTO ^{210}Pb POR TAMAÑO DE GRANO DE SEDIMENTOS

Con el fin de poder evaluar el efecto que tiene el tamaño de partícula en la distribución del radionucleido ^{210}Pb , se determinó su actividad específica en la fracción de arenas (> 63 μm), limos (2-63 μm) y arcillas (< 2 μm).

Muestras de aproximadamente 80 g de sedimento húmedo se tamizaron a través de una malla de polietileno número 230 (0.063 mm de luz de malla), para separar a la fracción de arenas de los finos (limos y arcillas). Posteriormente las muestras de arena se dejaron toda la noche en una estufa de secado a temperatura controlada de 40°C. Las fracciones de limos y arcillas de cada muestra se homogeneizaron con agua MilliQ en vasos de precipitado de 250 ml; en seguida se introdujeron en medio ultrasónico durante 10 minutos para inducir la flotación y separación de las partículas más finas

(Önal *et al.*, 2003). A continuación se diluyó la suspensión a 1 L y se separó por decantación, en vasos de precipitado de 10 cm de altura, durante 7 horas y 24 minutos, de acuerdo con la Ley de Stokes (Galehouse, 1971). Esta operación se repitió hasta que el líquido decantado fue completamente claro. Al igual que la fracción de arenas, la solución decantada (arcillas) y el material sedimentado (limos) se secó a 40°C. Las muestras secas se molieron y homogeneizaron en morteros de teflón; por último se determinó la actividad específica del ^{210}Pb de acuerdo con el método descrito en la sección 7.3.

7.6. EXTRACCIÓN SECUENCIAL DE ^{210}Pb EN SEDIMENTOS

El comportamiento de los radionucleidos en el medio ambiente, su absorción en la biósfera y su toxicidad se encuentra principalmente determinada por sus propiedades físicas y químicas (especiación), y en menor medida por su concentración absoluta (Jia *et al.*, 2006). Uno de los métodos más utilizados para investigar la especiación química de los elementos en estado basal son las extracciones secuenciales químicas o técnicas de “fraccionamiento”, las cuales han sido ampliamente utilizadas en la inferencia de fuentes, transporte, depósito y biodisponibilidad dentro de matrices medioambientales. Se han desarrollado métodos que integran una o múltiples etapas de extracciones químicas donde el fraccionamiento del material sólido es estrictamente operacional, y se encuentra influenciado por diferentes factores experimentales como la elección de los reactantes, el tiempo de extracción y la proporción extractante-sedimento (Tessier *et al.*, 1979; Belzile *et al.*, 1989). A continuación se describen los dos métodos de extracción secuencial utilizados para determinar la actividad específica del ^{210}Pb en la muestra de sedimento superficial del estuario del río Coatzacoalcos.

7.6.1. Método de extracción secuencial propuesto por Huerta-Díaz y Morse (1990)

Mediante una modificación al método de extracción secuencial de Huerta-Díaz y Morse (1990), denominado de aquí en adelante como método I, se determinó la actividad específica del ^{210}Pb en cuatro fracciones geoquímicas. Para cada análisis de extracción secuencial se utilizó aproximadamente 5.0 g de sedimento seco y homogeneizado. A continuación se describen las fracciones geoquímicas del método y la Figura 3 presenta la metodología a detalle.

1) Reactiva. La muestra de sedimento se lixivió a temperatura ambiente durante 1 hora con 40 ml de HCl 6 M en agitación constante. Esta fracción comprende las formas cristalinas y amorfas de los óxidos de hierro y manganeso, carbonatos y aluminosilicatos.

2) Silicatos. El residuo sólido de la fracción anterior se extrae a través de dos lixivitaciones consecutivas con HF 10 M por 1 y 16 horas respectivamente, seguido de la adición de ácido bórico para disolver de nuevo a los fluoruros precipitados. Esta fracción integra a los minerales arcillosos.

3) Pirita. El residuo sólido de la fracción silicatos se extrae con HNO₃ concentrado durante 2 horas. Los sedimentos anóxicos integran en esta fracción a las piritas (FeS₂) y metales traza asociados al mineral.

Para poder evaluar la actividad del ²¹⁰Pb en todos los componentes de la muestra de sedimento se agregó una fracción más al método:

4) Remanente: una vez extraídas las tres primeras fracciones, el residuo se digirió de acuerdo con el método de descomposición total de sedimento de Loring y Rantala (1992) utilizando una mezcla 4:5:1 de HCl-HNO₃-HF concentrado durante 15 horas sobre plancha caliente (140°C), en contenedores de cierre hermético. En seguida la solución se evaporó a temperatura controlada de 70°C y se realizó la depositación espontánea del ²¹⁰Po de acuerdo al procedimiento descrito en la sección 7.3.

Al término de las primeras tres fracciones, las muestras lixiviadas fueron centrifugadas a 6000 rpm durante 30 minutos; los sobrenadante se recolectaron en recipientes de teflón de cierre hermético a los que previamente se les agregó una cantidad conocida de ²⁰⁹Po como trazador isotópico interno. Posteriormente la solución se evaporó a temperatura controlada de 70°C sobre plancha caliente y una vez seca se utilizó el procedimiento descrito en la sección 7.3. para la determinación de la actividad específica del ²¹⁰Pb a través de la depositación espontánea del ²¹⁰Po .

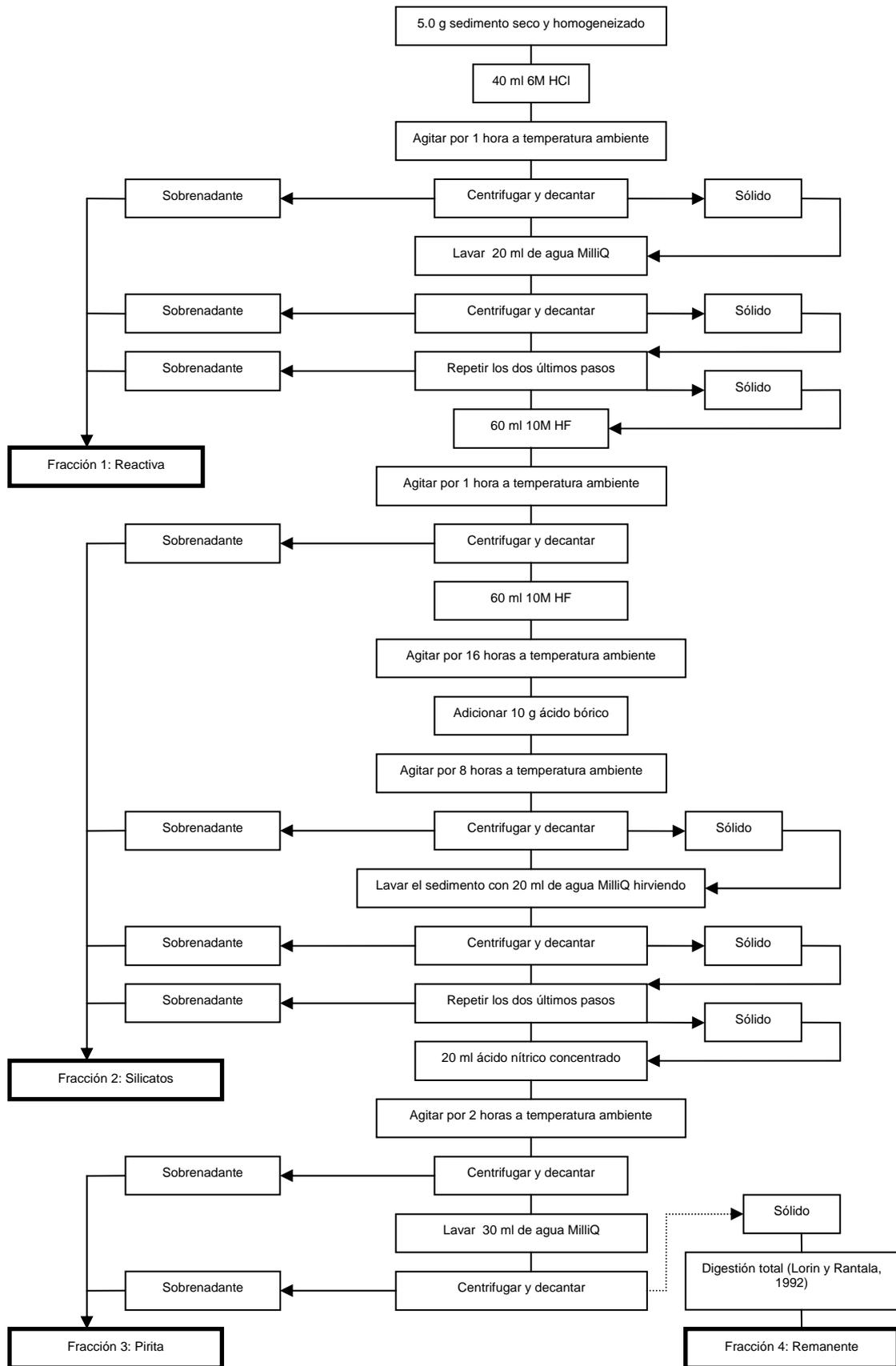


Figura 3. Diagrama de flujo del método I de extracción secuencial. La línea punteada representa la modificación realizada al método.

7.6.2. Método de extracción secuencial propuesto por Tessier *et al.* (1979)

Se utilizaron aproximadamente 5 g de sedimento seco y homogeneizado para determinar el contenido de ^{210}Pb en cinco fracciones geoquímicas de acuerdo el método de Tessier *et al.* (1979) denominado de aquí en adelante como método II. Se describe la composición operacional de cada fracción y en la Figura 4 se presenta con detalle el diagrama de flujo del método analítico.

- 1) **Fracción soluble en agua o intercambiable.** La fracción intercambiable se obtiene al poner en contacto la muestra de sedimento con 40 ml de una solución de cloruro de magnesio (MgCl_2 1 M, pH 7.0) a temperatura ambiente durante 1 hora.
- 2) **Fracción ligada a carbonatos.** El residuo sólido de la fracción anterior es lixiviado a temperatura ambiente durante 2 horas con 40 ml acetato de sodio (CH_3COONa) 1 M ajustado a pH 5.0 con ácido acético (HCH_3COOH), manteniendo agitación constante durante el tiempo de la extracción.
- 3) **Fracción ligada a óxidos de hierro y manganeso.** El residuo sólido de la fracción anterior se extrae a $96 \pm 3^\circ\text{C}$ durante 6 horas con 100 ml de $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ 0.04 M al 25% (v/v) ácido acético en agitación continua.
- 4) **Fracción ligada a la materia orgánica y a sulfuros:** Al residuo de la fracción 3 se le agregan 15 ml de HNO_3 0.02 M y 25 ml de H_2O_2 al 30% ajustado a pH 2.0 con HNO_3 ; la mezcla se calentó a $85 \pm 2^\circ\text{C}$ durante 2 horas con agitación ocasional. Se añaden una segunda alícuota de 15 ml de H_2O_2 al 30% ajustando a pH 2.0 con HNO_3 ; se calienta nuevamente la mezcla a $85 \pm 2^\circ\text{C}$ durante 3 horas con agitación ocasional. Después de enfriar la solución, se añaden 25 ml acetato de amonio ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$) 3.2 M al 20% (v/v) HNO_3 . La muestra se diluyó a 100 ml y se mantuvo en continua agitación durante 30 minutos.
- 5) **Fracción Residual:** una vez que las primeras cuatro fracciones han sido removidas, el residuo sólido se digirió con una mezcla de 4/5/1 de $\text{HCl-HNO}_3\text{-HF}$ concentrado durante 15 horas sobre plancha caliente (140°C) en contenedores de cierre hermético. La descomposición con HF tiene la ventaja de disolver totalmente la matriz de silicatos, así como algunos óxidos de origen refractario (Loring y Rantala, 1992). En seguida la solución se evaporó a temperatura controlada de 70°C y se realizó la depositación espontánea del ^{210}Po de acuerdo al procedimiento descrito en la sección 7.3.

Después de finalizadas las cuatro primeras lixiviaciones las muestras fueron centrifugadas a 6000 rpm durante 30 minutos; los sobrenadante se recolectaron en recipientes de teflón de cierre hermético a los que previamente se les agregó una cantidad conocida de ^{209}Po como trazador isotópico interno. Posteriormente la solución se evaporó a temperatura controlada de 70°C sobre plancha caliente y una vez seca se utilizó el procedimiento descrito en la sección 7.3. para la determinación de la actividad específica del ^{210}Pb mediante la depositación espontánea del ^{210}Po .

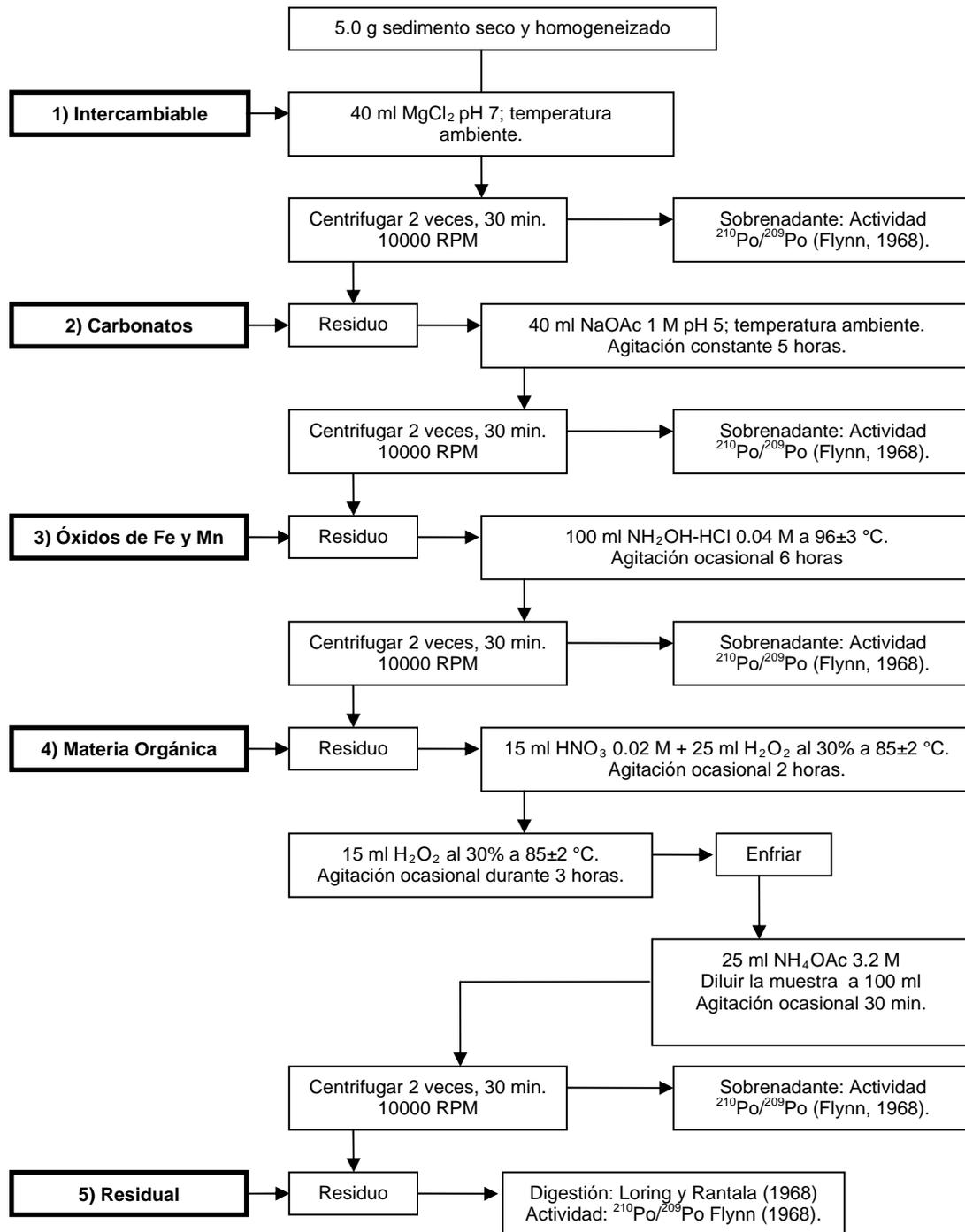


Figura 4. Diagrama de flujo del método II de extracción secuencial.

8. CALIDAD ANALÍTICA

8.1. PRECISIÓN Y EXACTITUD

La precisión se obtuvo a partir de la determinación de una serie de réplicas de una misma muestra. La precisión permite separar el error aleatorio total del error que surge de las variaciones entre las muestras y entre grupos de muestras. Dado que la precisión de los resultados analíticos frecuentemente depende de la concentración del elemento, es necesario analizar muestras que cubran los límites superior e inferior del método analítico. Esto puede lograrse escogiendo los materiales de referencia certificados que cubran el intervalo (IAEA, 1997). Para determinar la precisión, primero se calculó el promedio y desviación estándar; posteriormente se determinó el coeficiente de variación (C.V.) de acuerdo con la siguiente fórmula:

$$\text{C.V. (\%)} = (\text{desviación estándar/promedio}) * 100$$

La exactitud puede definirse como la cercanía de un valor medido al valor verdadero (UNEP, 1990); esta influenciada por errores sistemáticos (sesgo), inherente al método o causado por algún artificio de la determinación y la variabilidad aleatoria (precisión) del método. La exactitud del método se mide a través del porcentaje de recuperación logrado para cada elemento y se calcula de acuerdo a:

$$\text{Recuperación (\%)} = C_{\text{medido}} / C_{\text{certificado}} * 100$$

Los valores del coeficiente de variación para las variables analizadas se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. Precisión de las variables analizadas

Análisis	Contenido (%)	C. V. (%)
Carbono total	0.8 ± 0.01	1.5
Carbono orgánico	0.1 ± 0.003	2.8
Carbono inorgánico	0.2 ± 0.003	1.6
Granulometría		
Arenas	34.3 ± 0.6	1.6
Limos	33.8 ± 4.4	12.9
Arcillas	29 ± 0.4	1.5

La exactitud de la técnica de análisis de carbono se determinó utilizando el material de referencia (MCR) EUROVECTOR E1135-A. La exactitud se calculó comparando la concentración obtenida en cada medición con el valor mostrado en el certificado oficial estándar (Tabla 3).

Tabla 3. Exactitud del análisis de carbono en el MCR EUROVECTOR E1135-A.

Número de replica	Carbono (%)	Recuperación (%)
1	3.2	92.3
2	3.2	92.3
3	3.2	92.1
4	3.5	100.4
5	3.5	100.6
6	3.5	100.5
7	3.5	100.4
8	3.2	91
Promedio	3.4	96.2
Desviación estándar	0.2	4.6
C.V	4.8	4.8
MRC	3.5	

La exactitud del análisis de los elementos mayoritarios y minoritarios se evaluó mediante el uso del MCR IAEA-356 (Compuestos Mayoritarios, Elementos Traza y Metil Mercurio en Sedimentos Marinos Contaminados). La exactitud se calculó comparando la concentración obtenida en cada metal con la concentración del elemento mostrado en el certificado oficial estándar (Tabla 4).

Tabla 4. Exactitud (%) del análisis del material de referencia certificado IAEA-356. Las concentraciones están dadas en mg kg⁻¹, excepto para el Al, Ca, Fe y K (g kg⁻¹).

Elemento	Concentración certificada	Concentración determinada	Recuperación (%)
Al	39	28.8	73.9
As	29.6	23.4	79.1
Ba	548	561.1	102.4
Br	76.1	76.2	100.2
Ca	88.7	108.6	122.4
Ce	41.5	36.4	87.7
Cr	69.8	38	54.4
Cu	365	337.1	92.3
Fe	24.1	26.8	111.1
K	12.6	13.7	108.5
La	19.3	20.3	105.1
Mn	312	314.1	100.7
Pb	347	288.7	83.2
Rb	71	72.5	102.1
Sr	170	176.1	103.6
Th	6.6	6.8	101.9
V	55.5	70	126.1
Zn	977	934.7	95.7
Zr	117	89.6	76.6

Por último se evaluó la exactitud de la determinación de la actividad específica del radionucleido ²¹⁰Po utilizando el MCR IAEA-300 (Radionucleidos en sedimentos del mar Báltico). Al igual que con los MCR anteriores, la exactitud se calculó comparando la concentración obtenida en cada medición con el valor mostrado en el certificado oficial estándar (Tabla 5).

Tabla 5. Concentración y análisis de la recuperación de la actividad del ^{210}Po con base en el MCR IAEA-300*, Radionucleidos en sedimentos del mar Báltico.

Número de réplica	Valor encontrado ^{210}Po (Bq kg $^{-1}$)	Recuperación (%)
1	334.1	92.8
2	302.2	83.9
3	297.6	82.7
4	319	88.6
5	285.1	79.2
6	302.5	84
7	289.1	80.3
8	298.3	82.9
9	288	80
10	323.7	89.9
11	280.7	78
12	301.6	83.8
13	298.7	83
14	332.6	92.4
15	314.3	87.3
16	292.2	81.2
17	314	87.2
18	309.1	85.9
19	277.4	77.1
20	323.5	89.9
21	322.4	89.6
22	298.6	82.9
23	319.2	88.7
24	318.7	88.5
25	313.6	87.1
26	274.3	76.2
27	261	72.5
Promedio	303.4	84.3
Desviación estándar	18.5	5.1
C. V	6.1	6.1

*Actividad ^{210}Po de 340 Bq kg $^{-1}$; intervalo de confianza al 95% de 273 – 361 Bq kg $^{-1}$.

El valor promedio de ^{210}Po obtenido de la medición del MCR IAEA-300 fue de 303 ± 18 Bq kg $^{-1}$, valor que se encuentra dentro del intervalo certificado de 273.6-361 Bq kg $^{-1}$.

8.2. CARTAS DE CONTROL DE CALIDAD ANALÍTICA

Antes de usar rutinariamente un método de análisis, éste debe evaluarse rigurosamente para asegurar la calidad de los datos. Con tal fin, se construyeron una serie de cartas de control de calidad analítica (CCCA), de acuerdo a los siguientes pasos:

1. Seleccionar el MCR que será regularmente analizado con las muestras.
2. Analizar el MCR al menos 6 veces para el elemento en cuestión. Estos análisis no deben de realizarse el mismo día, sino distribuirlos sobre un periodo de tiempo para cubrir el intervalo completo de errores aleatorios entre grupos de análisis y dentro de un mismo grupo.
3. Calcular el promedio (\bar{x}) y la desviación estándar (σ) de las determinaciones y situar los siguientes valores en una carta de control:
 - (a) Promedio = \bar{x}
 - (b) LSA (límite superior de precaución) = $\bar{x} + 2 \sigma$
 - (c) LSC (límite superior de control) = $\bar{x} + 3 \sigma$
 - (d) LIP (límite inferior de precaución) = $\bar{x} - 2 \sigma$
 - (e) LIC (límite inferior de control) = $\bar{x} - 3 \sigma$

Asumiendo que las determinaciones analíticas de los MCR siguen una distribución normal, el 95% (19 de cada 20) debería caer en el área entre el LSP y el LIP. Similarmente, el 99.7% de los resultados deberían caer en dentro del área entre el LSC y el LIC. Cada vez que se concluya un grupo de análisis, los resultados obtenidos para el MCR se localizan en la CCCA para verificar dónde cae el dato en relación con estos límites (UNEP 1995, IAEA, 1997). En las Figuras 5 y 6 se muestran las CCCA para la determinación de los elementos mayoritarios (Al, Ca, Fe, K), elementos minoritarios (As, Ba, Br, Ce, Cr, Cu, La, Mn, Pb, Rb, Sr, Th, V, Zn, Zr), contenido de carbono y actividad específica de ^{210}Pb en los materiales de referencia certificados. Todos los análisis están dentro de los límites de control y por tanto son comparables.

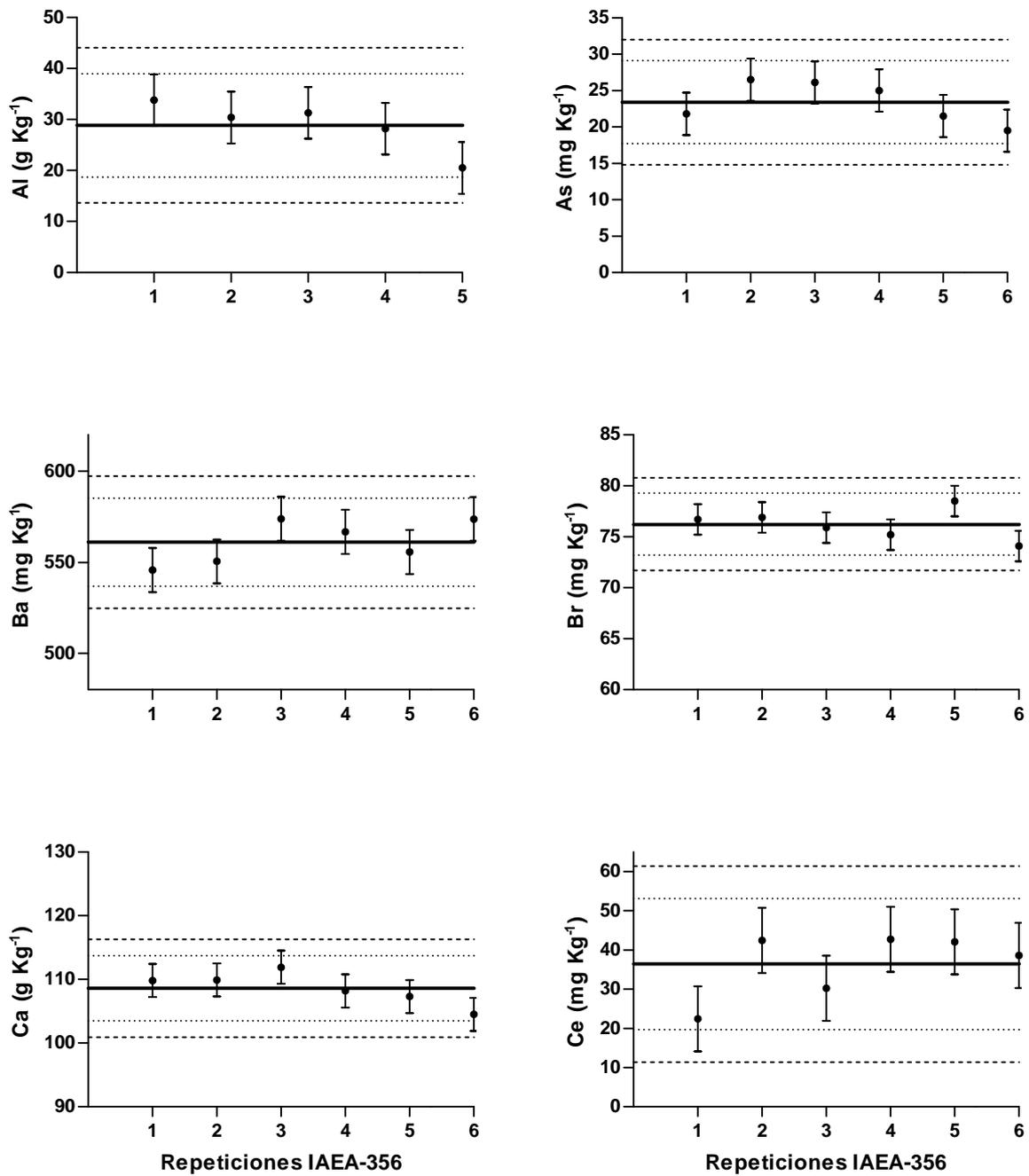


Figura 5. Gráficos de control para las determinaciones de elementos mayoritarios y minoritarios en el MCR IAEA-356. Promedio (—), Límites de Precaución (---) y Límites de Control (···).

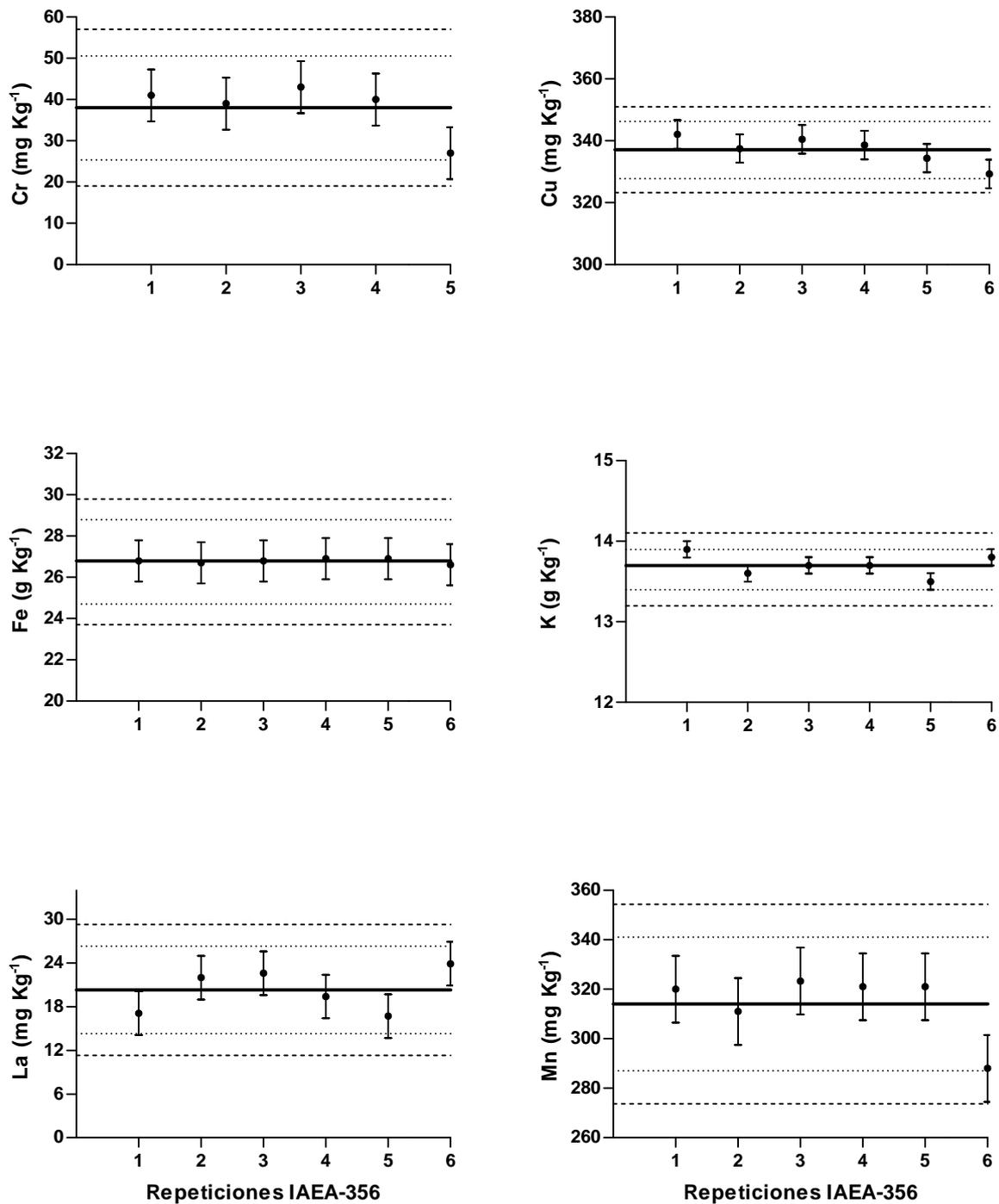


Figura 5. Gráficos de control para las determinaciones de elementos mayoritarios y minoritarios en el MCR IAEA-356. Promedio (—), Límites de Precaución (···) y Límites de Control (---). (Continuación)

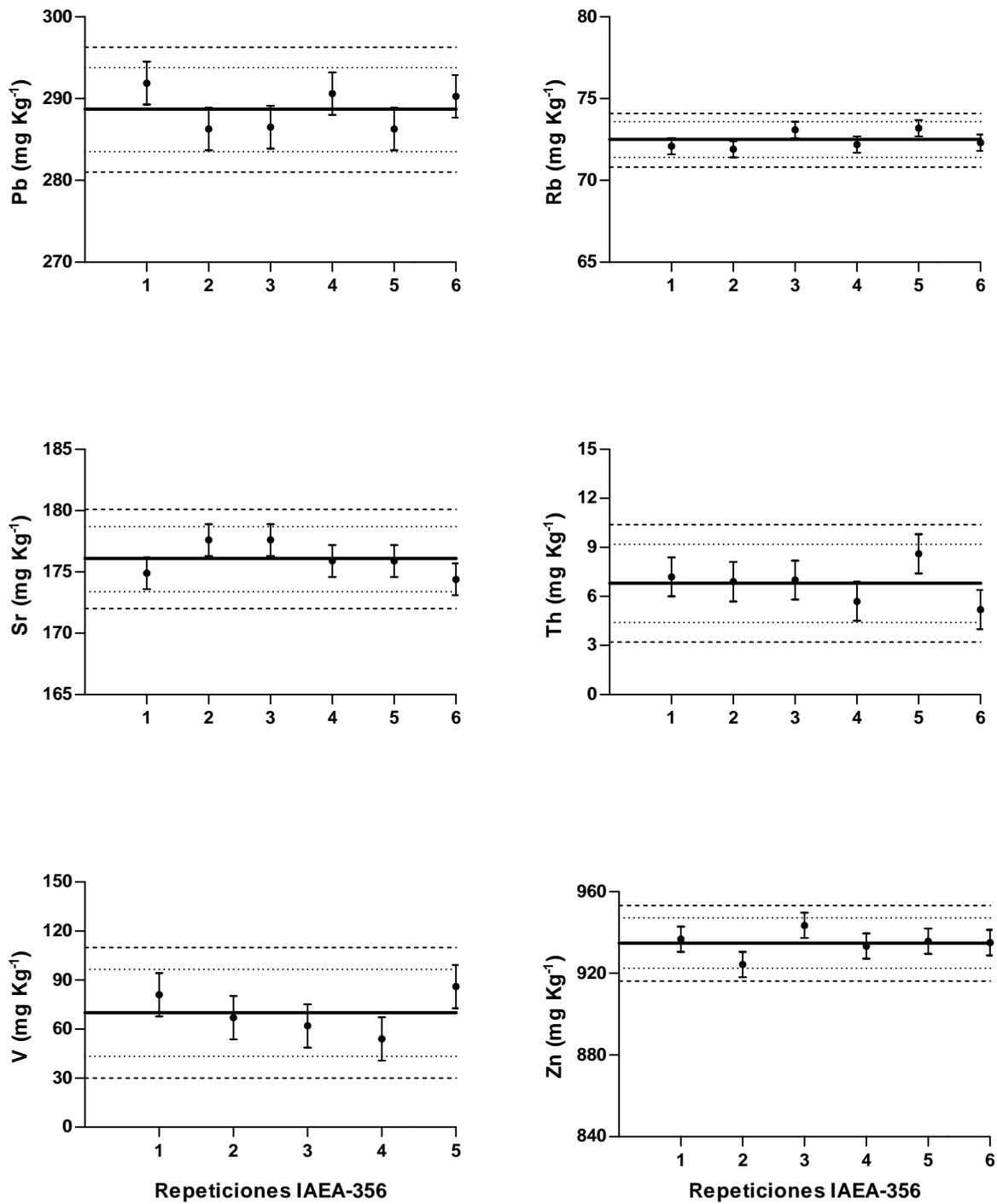


Figura 5. Gráficos de control para las determinaciones de elementos mayoritarios y minoritarios en el MCR IAEA-356. Promedio (—), Límites de Precaución (...) y Límites de Control (---). (Continuación)

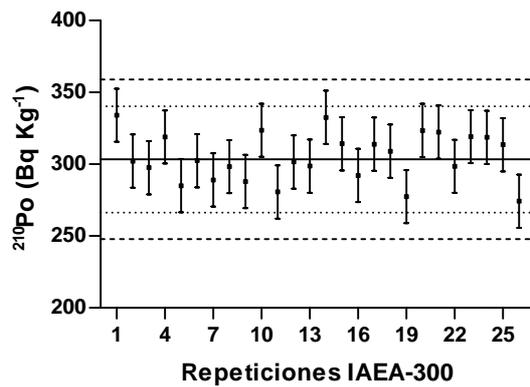
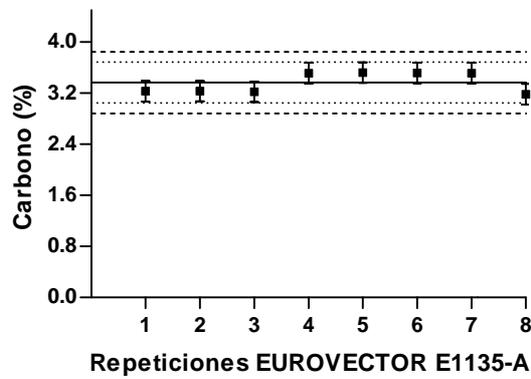
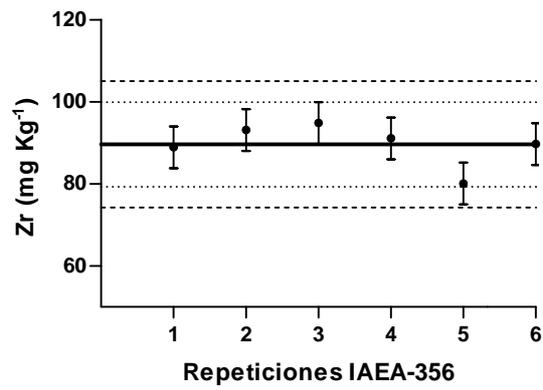


Figura 6. Gráfico de control para las determinaciones de elementos mayoritarios y minoritarios en el MCR IAEA-356, carbono en EUROVECTOR E1135-A, así como ^{210}Pb en IAEA-300. Promedio (—), Límites de Precaución (...) y Límites de Control (---).

8.3. ANÁLISIS ESTADÍSTICO

8.3.1. Distribución *t* de student

En la mayoría de las aplicaciones, en las que las medias de muestras se utilizan para estimar las medias de población, el valor de la desviación estándar (σ) no se conoce. Podemos, sin embargo obtener una estimada de la desviación estándar de muestra (s) a partir de σ de los datos de la muestra que nos da el valor de la media (μ). Si la muestra es de tamaño n , la estimada de s está basada en $(n - 1)$ grados de libertad. Necesitamos una distribución que nos permita calcular los límites de confianza para μ conociendo s , pero no σ . Este resultado es conocido como distribución *t* de student (Snedecor y Cochran, 1970).

8.3.2. Correlación de Pearson

El coeficiente de correlación de Pearson (r) proporciona información acerca del grado de asociación lineal entre dos variables aleatorias que se distribuyen normalmente. El análisis de correlación limita las asociaciones a un rango de -1 a +1, donde el valor r indica la dirección e intensidad de la correlación; el extremo positivo señala correlación perfecta, 0 advierte ausencia de correlación, mientras que los valores negativos indican un comportamiento inversamente proporcional entre las variables (Mackey y Gass, 2005; Dalgaard, 2008).

Este análisis se realizó utilizando el programa estadístico XLSTAT 2009 para Windows. Se incluyeron todas las variables disponibles: actividad de ^{210}Pb , fracciones geoquímicas, concentraciones de elementos mayoritarios (Al, Ca, Fe, K), elementos minoritarios (As, Ba, Br, Ce, Cr, Cu, La, Mn, Pb, Rb, Sr, Th, V, Zn, Zr), tamaño de grano, así como las concentraciones de C_{org} y C_{inorg} con la finalidad de evaluar la asociación entre ellas. Una vez obtenidos los coeficientes de correlación (r) se determinó su significación estadística, lo cual depende del número de muestras (n) y del nivel de confianza, usualmente 95% ($\alpha = 0.05$). El cuadrado del coeficiente de correlación es conocido como coeficiente de determinación r^2 , el cual indica la fracción de la variación total de Y con respecto a X (Kaplan y Saccuzzo, 2006).

8.3.3. Simulación de Monte Carlo

Si el error de cada observación es conocido, la precisión y la confiabilidad de los parámetros puede ser estimada mediante la simulación de Monte Carlo, asumiendo

que cada observación es aleatoria de acuerdo a su media y desviación estándar. Con el nuevo conjunto de datos se ajusta una nueva curva y las estimaciones de los parámetros es registrada. Las observaciones son entonces aleatorizadas y nuevos valores de los parámetros son obtenidos. Al final, se generan varios conjuntos de parámetros y se determinan su media y desviación estándar (Landau y Binder, 2005). Este método se realizó con el programa Microsoft Office Excel 2003.

8.3.4. Escalamiento multidimensional

El escalamiento multidimensional (MDS) es una técnica de clasificación que emplea proximidades entre cualquier tipo de objetos como entrada. La proximidad es un número que indica que tan similar o diferente es un objeto de otro. En el MDS cada objeto o dato se representa por un punto en un espacio multidimensional. Dos objetos similares son representados por dos puntos agrupados de manera conjunta, mientras que objetos disímiles son representados por un par de puntos alejados (Kruskal y Wish, 1978; Gad, 1999). Este análisis se realizó utilizando el programa estadístico XLSTAT 2009 para Windows.

9. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

9.1. CARACTERIZACIÓN DEL SEDIMENTO

9.1.1. Granulometría

Los sedimentos del estuario del río Coatzacoalcos son predominantemente limo-arenosos, con contenidos de arcilla $\leq 30\%$ (Figura 7; Anexo 1).

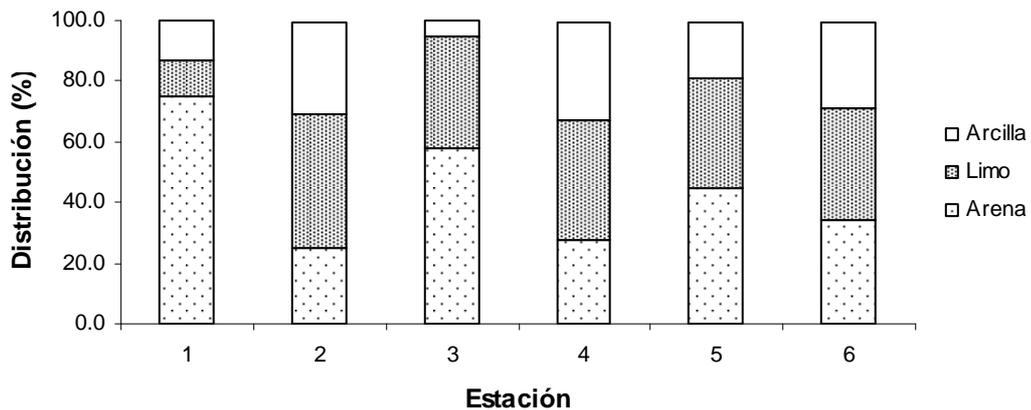
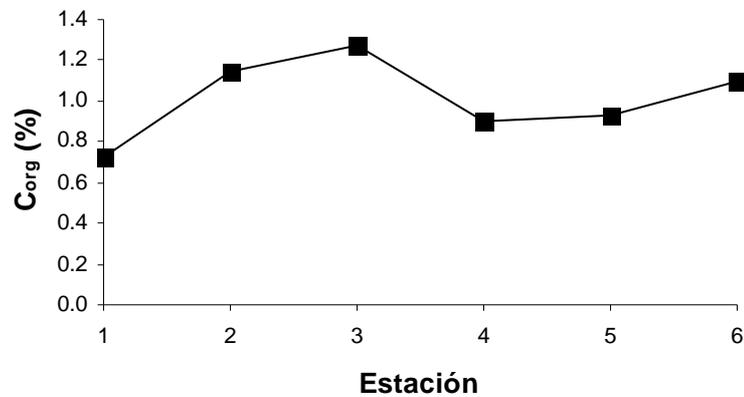


Figura 7. Distribución por tamaño de partícula en las muestras de sedimento superficial del estuario del río Coatzacoalcos.

La textura de los sedimentos superficiales del estuario del río Coatzacoalcos es altamente variable. De acuerdo con Folk (1974) el tamaño de las partículas en los sedimentos depende del (1) tamaño de los materiales disponibles y (2) la cantidad de energía que se suministra al sedimento; esta energía está en función de la velocidad o turbulencia del medio de transporte. El bajo contenido de arcillas en las muestras de sedimento superficial podrían estar relacionado con la temporada de tormentas que inicia en el mes de enero en el Golfo de México, la cual se caracteriza por fuertes vientos y lluvias (Méndez, 1998). Asimismo Bahena-Manjarrez, *et al.* (2002) encontró fluctuaciones temporales (estacionales y anuales) en la distribución de tamaño de grano en muestras de sedimento superficial del estuario del río Coatzacoalcos. Estas mismas variaciones granulométricas sujetas las condiciones meteorológicas, se han reportado en otros estuarios del mundo como en la bahía de San Francisco en Estados Unidos (Luoma y Phillips, 1988) y el estuario Severn en Gran Bretaña (French, 1993).

9.1.2. Contenido de carbono orgánico

Los sedimentos analizados presentan bajas concentraciones de C_{org} con valores que oscilan entre 0.7 y 1.2 % (Figura 8; Anexo 3).



*La barra de incertidumbre es más pequeña que el símbolo de la figura.

Figura 8. Contenido de C_{org} (%) en las muestras de sedimento superficial del estuario del río Coatzacoalcos.

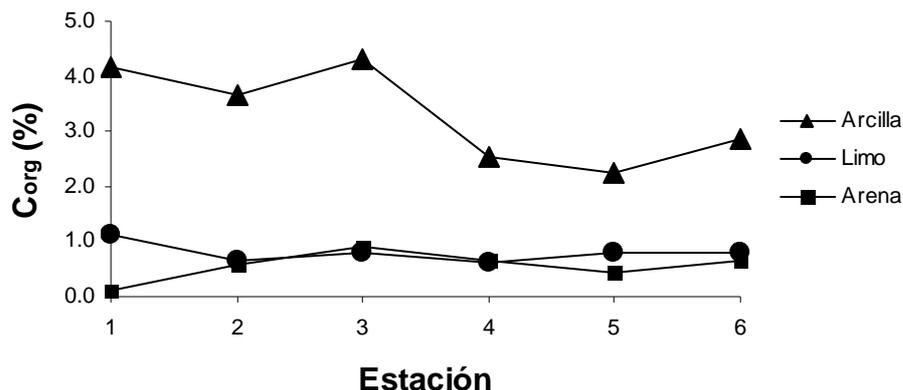
Los porcentajes de C_{org} en las muestras de sedimento superficial son comparables a los datos publicados por Bahena-Manjarrez *et al.* (2002) para el estuario del río Coatzacoalcos y a los valores encontrados en otros ríos en México (Ruiz-Fernández *et al.*, 2003; Rosales-Hoz *et al.*, 2005; Wakida *et al.*, 2008). El intervalo observado (de 0.7 a 1.2 %) concuerda con los valores publicados por algunos autores (Gordon *et al.*, 2001; Piotrowski, 2004; Hamilton *et al.*, 2005; Gagneten *et al.*, 2007; Chunye *et al.*, 2008) en ríos de otras partes del mundo (Tabla 6). Los porcentajes más altos de C_{org} (1.14 y 1.27%) corresponden a las estaciones 2 y 3 localizadas en la intersección del río Calzadas y San Francisco. El área comprendida por las dos estaciones se caracteriza por la retracción del río, suceso que origina la reducción su caudal y muy posiblemente el aumento de la concentración del material orgánico (Rosales-Hoz y Carranza-Edwards, 1998; Martinez-Rivera *et al.*, 2007).

Tabla 6. Valores de carbono orgánico (C_{org}) en muestras de sedimento superficial en ríos de México y el mundo.

Sistema acuático	Ubicación	C_{org} (%)	Referencia
<u>Ríos de México</u>			
Río Tecate	Tijuana	0.07 – 4.5	Wakida <i>et al.</i> (2008)
Río Panuco	Tampico	0.2 – 0.6	Rosales-Hoz <i>et al.</i> (2005)
Estuario del Río Culiacán	Culiacán	0.3 – 3	Ruiz-Fernández <i>et al.</i> (2003)
Río Coatzacoalcos	Coatzacoalcos	0.6 – 1.4	Bahena-Manjarrez <i>et al.</i> (2002)
<u>Ríos del mundo</u>			
Río Spierre	Francia	2.4 – 4.7	Lesven <i>et al.</i> (2008)
Río Segundo Songhua	China	0.07 – 1.4	Chunye <i>et al.</i> (2008)
Río Huelva	España	2.1 – 3.9	Cesar <i>et al.</i> (2007)
Río Salado	Argentina	0.7 – 2	Gagneten <i>et al.</i> (2007)
Río Yenisei	Rusia	1.3 – 2	Demina <i>et al.</i> (2006)
Río Elbe	Alemania	2.3 – 6	Van der Veen <i>et al.</i> (2006)
Río Colorado	USA	0.3 – 3.7	Hamilton <i>et al.</i> (2005)
Río Rostoka Odrzańska	Polonia	0.2 – 9.3	Piotrowski, (2004)
Río Atchafalaya	USA	0.9 – 5.4	Gordon <i>et al.</i> (2001)

9.1.3. Contenido de carbono orgánico en las fracciones de tamaño de grano en los sedimentos

Las muestras de sedimento superficial del estuario del río Coatzacoalcos muestran un aumento en el contenido de C_{org} con la disminución en el tamaño de partícula (Figura 9; Anexo 3). Varios autores (Schropp *et al.*, 1990; Horowitz, 1991; Tam y Yao, 1999; Caccia *et al.*, 2003; Sutherland *et al.*, 2004) han señalado que la concentración de materia orgánica acuática tiende a mostrar una fuerte correlación positiva con la disminución del tamaño de grano y el aumento en el área superficial en los sedimentos. Asimismo Furness y Rainbow (1990) atribuyen este comportamiento a los procesos de adsorción, co-precipitación y formación de complejos que ocurren sobre las capas superficiales de las partículas arcillosas. Así pues, se observó que las arcillas (< 2 μm) contienen los porcentajes máximos de C_{org} (2.39 a 4.31 %), mientras que los valores de C_{org} en limos y arenas son comparables, siendo de entre 0.66 a 1.13 % para limos (2 – 63 μm) y de 0.11 a 0.90 % en las arenas (> 63 μm). Los sedimentos que están más alejados a la boca del río, presentan las concentraciones más bajas de C_{org} en los sedimentos.

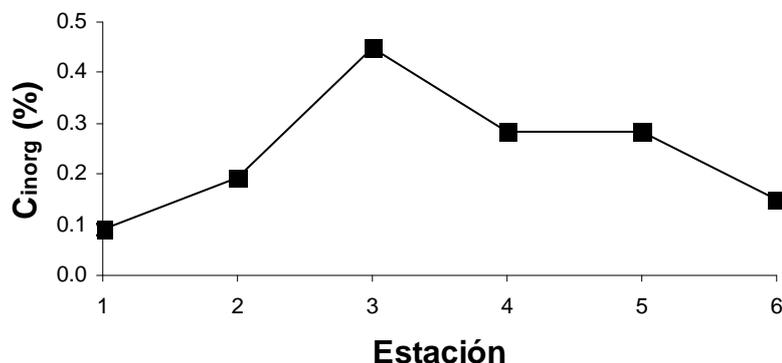


*La barra de incertidumbre es más pequeña que el símbolo de la figura.

Figura 9. Contenido de C_{org} en arcillas, limos y arenas del estuario del río Coatzacoalcos.

9.1.4. Contenido de carbono inorgánico

Las concentraciones de carbono inorgánico (C_{inorg}) en las muestras de sedimento superficial oscilan entre 0.09 y 0.45 %. Se observó un incremento en el porcentaje de C_{inorg} de la estación 1 a la 3, mientras que las estaciones 4 y 5 presentan contenidos de C_{inorg} similares (0.283 y 0.285 %, respectivamente) y la estación 6 presenta 0.15 % de C_{inorg} (Figura 10; Anexo 4). Estas concentraciones son bajas en comparación con los valores publicados por algunos autores (Kennicutt II *et al.*, 1987; Herr y Gray, 1997; Gordon y Goñi, 2004; Alt-Epping *et al.*, 2008) para otros ríos del mundo (Tabla 7).



La barra de incertidumbre es más pequeña que el símbolo de la figura.

Figura 10. Contenido de C_{inorg} (%) en las muestras de sedimento superficial del estuario del río Coatzacoalcos.

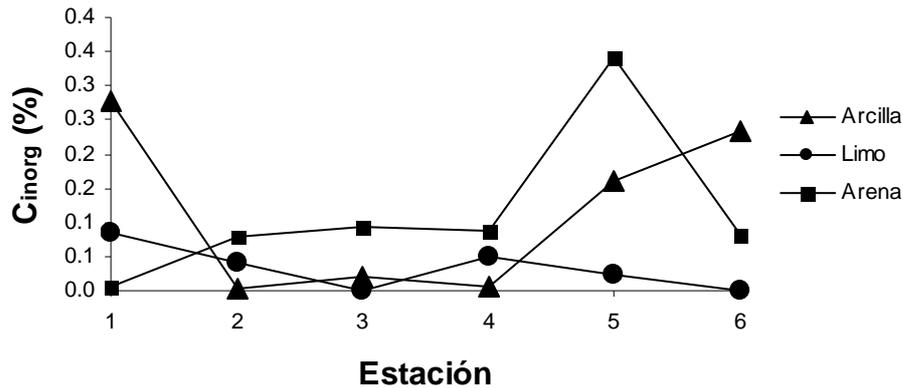
El bajo contenido de C_{inorg} en las muestras de sedimento superficial pudiera estar relacionado con las variaciones temporales de las características fisicoquímicas en el estuario del río Coatzacoalcos, ya que Bahena-Manjarrez *et al.* (2002) encontraron que durante la época de tormentas en el Golfo de México las concentraciones de CaO (óxido de calcio) en sedimentos son bajas, fenómeno que se relaciona con el bajo contenido de arcillas en sedimentos.

Tabla 7. Valores de $CaCO_3$ (%) en muestras de sedimento superficial en ríos de México y el mundo.

Sistema acuático	Ubicación	$CaCO_3$ (%)	Referencia
<u>Ríos de México</u>			
Río Panuco	Tampico	5.9 - 21.3	Rosales-Hoz <i>et al.</i> (2005)
Estuario de Culiacán	Culiacán	0.1 - 3.1	Ruiz-Fernández <i>et al.</i> (2003)
Río Marabasco	Colima	0.9 - 5.1	Willerer <i>et al.</i> (2003)
<u>Ríos del mundo</u>			
Río Tagus	Portugal	4 - 16	Alt-Epping <i>et al.</i> (2008)
Río Yenshui	Taiwán	0.5 - 9.2	Li-jyur <i>et al.</i> (2008)
Río Mississippi	USA	2.9 - 8	Gordon y Goñi, (2004)
Río Seine	Francia	0.1 - 74	Meybeck <i>et al.</i> (2004)
Río Oka	España	0.1 - 29	Irabien y Velasco, (1999)
Río Avoca	Irlanda	6.9 - 10.2	Herr y Gray, (1997)
Delta del Río Chiangjiang	China	4.1 - 7.3	Kennicutt II <i>et al.</i> (1987)

9.1.5. Contenido de carbono inorgánico en las fracciones de tamaño de grano en los sedimentos

Los porcentajes más altos de C_{inorg} corresponden al tamaño de partícula de las arcillas ($< 2 \mu m$), con valores que van desde 0.003 a 0.28 % (Anexo 4). Los valores en limos y arenas son comparables excepto en la estación 5 (Figura 11), donde el C_{inorg} en arenas es similar al encontrado en arcillas.



La barra de incertidumbre es más pequeña que el símbolo de la figura.

Figura 11. Contenido de C_{inorg} en arcillas, limos y arenas en sedimentos superficiales del estuario del río Coatzacoalcos.

9.1.6. Concentración de elementos mayoritarios y minoritarios en los sedimentos estudiados

En la Tabla 8 se muestran los valores generales de las concentraciones de elementos mayoritarios y elementos traza para el conjunto de estaciones de muestreo, las cuales en general presentan valores comparables, con algunas excepciones que se describen a continuación.

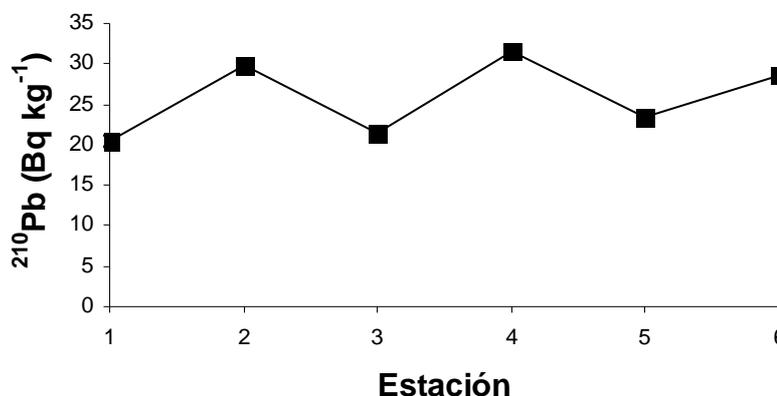
La estación 2 presentó la concentración más alta de Mn (887 mg kg^{-1}) así como el valor mínimo de K (16.7 g kg^{-1}). La estación 3 presentó los valores máximos de La (27.2 mg kg^{-1}) y de As (4.2 mg kg^{-1}), mientras que en la estación 4 y 6 se encontraron dos valores máximos de Al (de 74.7 y 77.5 g kg^{-1} , respectivamente). Las distribuciones de las concentraciones de Ba, Cr, Cu, Fe, Pb, V y Zr entre las estaciones fueron erráticas. Por el contrario Ca, Ce y Zn se distribuyeron de forma homogénea. Por último, se observó que las concentraciones de Th aumentan gradualmente desde la estación 1 (cerca a la boca) hasta la estación 6, localizada sobre el cauce del río Coatzacoalcos, mientras que el Br presenta un comportamiento opuesto al de las concentraciones de Th.

Tabla 8. Intervalos de la concentración de elementos mayoritarios y minoritarios en los sedimentos superficiales del estuario del río Coatzacoalcos. Las concentraciones están dadas en mg kg^{-1} , excepto para el Al, Ca, Fe y K (g kg^{-1}).

Metal	Mínimo	Máximo
Al	47.9 ± 5	77.5 ± 5
K	16.7 ± 0.1	20 ± 0.1
Ca	4.9 ± 2.6	9.7 ± 2.6
Mn	376 ± 13	887 ± 13
Fe	32.2 ± 0.1	45.4 ± 0.1
V	53 ± 13	142 ± 13
Cr	26.3 ± 6	97 ± 6
Cu	16.7 ± 4.6	25.1 ± 4.6
Zn	70.7 ± 6	94.5 ± 6
As	1.3 ± 2.9	7.2 ± 2.9
Br	2.6 ± 1.5	13.3 ± 1.5
Rb	59.8 ± 0.5	80.6 ± 0.5
Sr	115 ± 1	142 ± 1
Zr	424 ± 5	694 ± 5
Ba	542 ± 12	620 ± 12
La	17.9 ± 3	27.2 ± 3
Ce	42.8 ± 8	53.6 ± 8
Pb	7.7 ± 2.6	15.1 ± 2.6
Th	3.3 ± 1.2	8.2 ± 1.2

9.2. ACTIVIDAD DE ^{210}Pb EN SEDIMENTO TOTAL

El rango de variación de la actividad de ^{210}Pb en las muestras de sedimento total es de 20.4 a 31.5 Bq kg^{-1} . La menor actividad se observó en las estaciones 1, 3 y 5 (Figura 12), que son las que contienen los porcentajes más altos de arenas, de 45 a 73.5 % (Anexo 1).



La barra de incertidumbre es más pequeña que el símbolo de la figura.

Figura 12. Actividad de ^{210}Pb (Bq kg^{-1}) en las muestras de sedimento total del estuario del río Coatzacoalcos.

9.2.1. Actividad de ^{210}Pb por tamaño de grano

Las concentraciones más altas de ^{210}Pb se encuentran en la fracción arcillosa (58.7-91.6 Bq kg^{-1}), mientras que la fracción gruesa ($> 63 \mu\text{m}$) presenta la actividad más baja (Tabla 9; Figura 13). He y Walling (1996) determinaron la actividad de ^{137}Cs y ^{210}Pb no soportado en distintos tamaños de partícula en muestras de suelos y sedimentos, observando un aumento en la actividad de ambos radionucleidos con el incremento del área superficial. Asimismo Jackson *et al.* (1978) comentan que en los procesos de interacción metal-ión, las arcillas se comportan como una plantilla para la adsorción selectiva e interacción química de los iones en disolución, formando entidades muy estables con la materia orgánica. Por otro lado, Demina *et al.* (2006) afirman que los metales traza y de transición (entre ellos el Pb en estado basal) generalmente se encuentran empobrecidos en los sedimentos arenosos ($>63 \mu\text{m}$) debido a que el cuarzo (SiO_2) es un componente mayoritario en su estructura que actúa como diluyente de las concentraciones de metales en los sedimentos.

Tabla 9. Intervalo de la actividad específica de ^{210}Pb (Bq kg^{-1}) en arcilla, limos y arenas.

Fracción	Intervalo
Arcilla	58.7-91.6
Limo	14.6-30.1
Arena	9.1-16.8

En general se observó que la actividad de ^{210}Pb en la fracción fina de los sedimentos analizados (arcillas, $< 2 \mu\text{m}$) fue mayor en comparación con la actividad del radionucleido en las fracciones de limos y arenas.

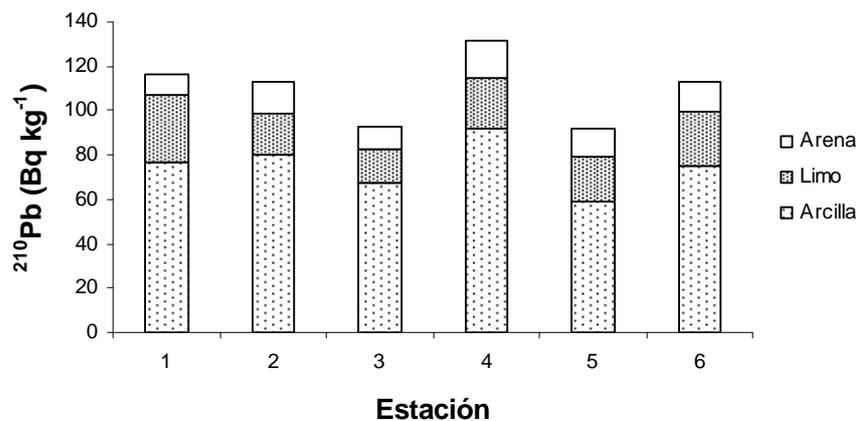


Figura 13. Actividad (Bq kg^{-1}) de ^{210}Pb en las fracciones de arcillas, limos y arenas, sedimentos del estuario del río Coatzacoalcos.

Para estimar que parte del ^{210}Pb corresponde a cada fracción de tamaño de grano, determinamos su actividad total como la sumatoria que resulta al multiplicar la concentración del radionucleido en las arcillas, limos y arenas por el porcentaje de cada una de estas fracciones con respecto a la muestra de sedimento total (Tabla 10). La Tabla 11 compara la actividad de ^{210}Pb determinada en las muestras de sedimento total con la sumatoria de la actividad del radionucleido en fracciones de tamaño de grano (Tabla 10).

Tabla 10. Actividad de ^{210}Pb (Bq kg^{-1}) en las fracciones de tamaño de grano.

Estación	Abundancia relativa			Actividad ^{210}Pb			Sumatoria Actividad ^{210}Pb
	Arcilla	Limo	Arena	Arcilla	Limo	Arena	
1	13	11.7	75.3	77	30.1	9.06	20.3 ± 2.1
2	30.5	43.9	25.1	79.9	18.9	13.8	36.2 ± 1.7
3	5.5	36.6	57.8	67.8	14.6	10.6	15.2 ± 1.5
4	32.5	39.2	27.9	91.6	23	16.8	43.5 ± 1.9
5	18.4	36.2	45	58.9	19.8	12.7	23.7 ± 1.7
6	28.7	36.9	33.9	74.6	24.4	14.07	35.2 ± 2.1

Tabla 11. Comparación entre las actividades de ^{210}Pb (Bq kg^{-1}) en muestras de sedimento total y la sumatoria de la actividad en las fracciones de tamaño de grano.

Estación	Actividad de ^{210}Pb sumatoria de fracciones	Actividad de ^{210}Pb sedimento total
1	20.3 ± 2.1	20.4 ± 0.5
2	36.2 ± 1.7	29.7 ± 0.4
3	15.2 ± 1.5	21.3 ± 0.5
4	43.5 ± 1.9	31.5 ± 0.4
5	23.7 ± 1.7	23.3 ± 0.5
6	35.2 ± 2.1	28.6 ± 0.5

La prueba de distribución t de student indicó que existen no existe diferencia significativa ($p < 0.05$) entre los valores determinados para la actividad de ^{210}Pb en las muestras de sedimentos total y la actividad que ^{210}Pb que resulta de la sumatoria de fracciones para la estación 1, 4 y 5.

9.3. ACTIVIDAD DE ^{226}Ra

Las muestras de sedimento total no presentan diferencias significativas ($p < 0.05$) de acuerdo a la prueba de distribución t de student para las actividades de ^{210}Pb y ^{226}Ra

en la estación 1, 3 y 5. La mayor actividad de ^{226}Ra se observó en la estación 5 y 6 (25 y 23.3 Bq kg⁻¹ respectivamente), mientras que para el resto de las estaciones la actividad varía entre 15.9 y 17.1 Bq kg⁻¹ (Tabla 12).

Tabla 12. Comparación entre la actividad específica de ^{210}Pb y ^{226}Ra (Bq kg⁻¹) en muestra de sedimento total.

Estación	^{210}Pb	Desviación estándar	^{226}Ra	Desviación estándar
1	20.4	0.5	17.1	0.4
2	29.8	0.4	16.4	0.6
3	21.4	0.5	16.8	0.4
4	31.5	0.4	15.9	0.6
5	23.3	0.5	25	0.5
6	28.7	0.5	23.3	0.6

9.4. EXTRACCIÓN SECUENCIAL DE ^{210}Pb

9.4.1. Método I

En la Tabla 13 y en la Figura 14 se presenta la actividad específica del ^{210}Pb en las cuatro fracciones geoquímicas del método I. Se observó que las concentraciones más altas de ^{210}Pb en los sedimentos de la mayoría de las estaciones estudiadas (1 a 4) se encuentran en la fracción de silicatos, mientras que en las estaciones 5 y 6 la fracción reactiva muestra un papel predominante en la retención de ^{210}Pb , en tanto que para el resto de las fracciones la distribución de ^{210}Pb es menos ordenado.

La descripción de Huerta-Díaz y Morse (1990) para estas fracciones indica que la fracción de silicatos corresponde a los minerales arcillosos; mientras que la fracción reactiva comprende a las formas cristalinas y amorfas de los óxidos de hierro y manganeso, carbonatos y aluminosilicatos. La diferencia encontrada en la fracción que retiene la concentración más elevada de ^{210}Pb entre las estaciones: 1 a 5 (silicatos), 5 (silicatos+reactiva) y 6 (reactiva) podría estar relacionada con el hecho de que los aluminosilicatos se encuentran comprendidos en ambas fracciones; aunque pareciera que los aluminosilicatos contenidos en la fracción reactiva son más lábiles que los que caracterizan a los minerales arcillosos descritos en la fracción de silicatos (Huerta-Díaz, comunicación personal). El papel predominante de los minerales arcillosos en la adsorción de radionucleidos en los sedimentos ha sido previamente descrito por Hird *et al.* (1995), quienes demostraron que el ^{137}Cs es adsorbido en las superficies internas de las partículas sedimentarias, principalmente de las arcillas minerales, comentando

que la adsorción del ^{210}Pb muy posiblemente podría darse en estas mismas capas internas. Por otro lado, algunos autores (Horowitz, 1991; Tessier *et al.*, 1979) han establecido que los óxidos de hierro y manganeso (contenidos en la fracción reactiva) son excelente secuestradores de los metales traza, encontrándose comúnmente como material cementante entre partículas o simplemente adherido a ellas, ya que estos compuestos presentan una gran área envolvente en el orden de 200 a 300 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$. Asimismo, Benoit y Hemond, (1990) encontraron que tanto el ^{210}Po como el ^{210}Pb pueden ser removilizados significativamente desde los sedimentos hacia la columna de agua, cuando ésta se encuentra estratificada en condiciones anóxicas, liberación que parece estar vinculada con el ciclo de los metales de transición hierro y posiblemente manganeso.

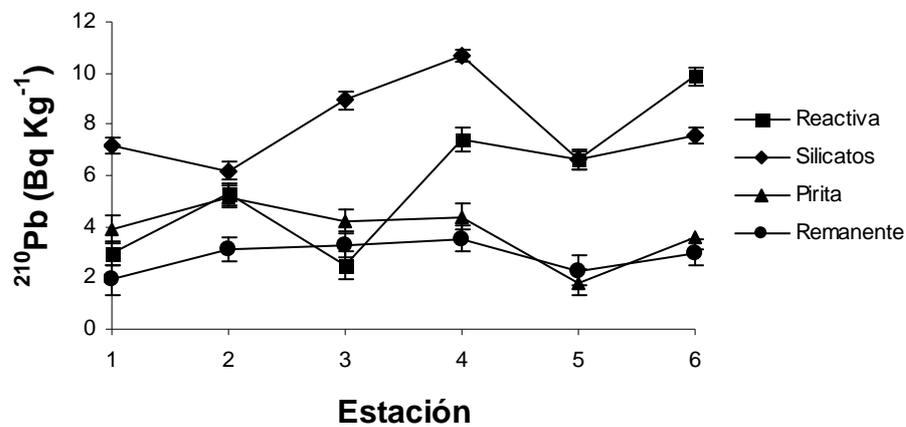


Figura 14. Distribución de ^{210}Pb en sedimentos del estuario del río Coatzacoalcos en cuatro fracciones geoquímicas determinadas a través de la extracción secuencial del método I.

Tabla 13. Actividad del ^{210}Pb (Bq kg^{-1}) en cuatro fracciones geoquímicas determinadas a través del método de extracción secuencial del método I.

Estación	Fracción	Actividad promedio	Desviación estándar	Coefficiente de variación	Abundancia relativa (%)
1	Reactiva	2.94	0.27	7.8	18.4
	Silicatos	7.18	0.7	9.9	45
	Pirita	3.92	0.3	8.5	24.6
	Remanente	1.92	0.06	3.2	12
2	Reactiva	5.27	0.72	13.7	26.7
	Silicatos	6.19	1.56	25	31.4
	Pirita	5.12	0.23	4.4	26
	Remanente	3.15	0.21	6.8	16
3	Reactiva	2.47	0.2	8.3	13
	Silicatos	8.92	0.37	4.1	47.2
	Pirita	4.24	0.2	4.8	22.4
	Remanente	3.29	0.27	8.2	17.4
4	Reactiva	7.37	1	13.8	28.3
	Silicatos	10.69	0.16	1.5	41.1
	Pirita	4.39	0.24	5.5	16.9
	Remanente	3.55	0.34	9.5	13.6
5	Reactiva	6.6	0.27	4	38.1
	Silicatos	6.63	0.01	0.1	38.3
	Pirita	1.82	0.08	4	10.5
	Remanente	2.28	0.15	6.4	13.1
6	Reactiva	9.88	0.55	5.6	41.1
	Silicatos	7.56	0.02	0.3	31.5
	Pirita	3.58	0.3	9	14.9
	Remanente	3	0.14	4.6	12.5

Tabla 14. Orden de distribución de ^{210}Pb en las fracciones geoquímicas de la extracción secuencial del método I.

Orden de distribución de ^{210}Pb	Estaciones					
	1	2	3	4	5	6
Primera	Silicatos	Silicatos	Silicatos	Silicatos	Sil/Reac	Reactiva
Segunda	Pirita	Pirita	Pirita	Reactiva	Reactiva	Silicatos
Tercera	Reactiva	Reactiva	Remanente	Pirita	Remanente	Pirita
Cuarta	Remanente	Remanente	Reactiva	Remanente	Pirita	Remanente

La fracción pirita descrita en el método I corresponde al mineral pirita (FeS_2) que es característico de zonas anóxicas (es decir, sólo es estable en ausencia de oxígeno y en presencia de sulfuros disueltos; Berner, 1970). Las concentraciones de sulfuros

disueltos generalmente son un componente limitante en las aguas costeras en comparación con los sistemas salobres (Berner y Raiswell, 1984); bajo condiciones reductoras y en presencia de suficiente materia orgánica y sulfato disuelto el (Fe +2) puede precipitar como pirita con el H₂S generado por la reducción del sulfato producido por la oxidación de la materia orgánica (Berner, 1981). Huerta-Díaz *et al.* (1993) afirma que la separación química de la pirita y la materia orgánica es difícil debido a que los reactivos que se utilizan normalmente para disolver a la pirita (H₂O₂, HNO₃) también oxidan a la materia orgánica. Ahora bien, vale la pena aclarar que los sedimentos superficiales analizados en este trabajo fueron recolectados en zonas cuya profundidad oscila entre 2.5 y 3 m, por lo que se esperaría que los sedimentos acumulados se encuentren en condiciones óxicas. Asimismo no existen condiciones adecuadas para la formación de pirita, ya que las concentraciones de carbono orgánico en las muestras de sedimento varían ente 0.7 a 1.2% con tasas de sedimentación que van de 1 a 1.35 cm año⁻¹ (Rosales-Hoz *et al.*, 2003b; Bojórquez-Sánchez, 2009). Por lo tanto es muy probable que la actividad de ²¹⁰Pb determinada en esta fracción se encuentre asociada a la materia orgánica y no al mineral pirita.

9.4.2. Método II

En la Tabla 15 se presenta la actividad específica del ^{210}Pb en las cinco fracciones geoquímicas de la extracción secuencial del método II.

Tabla 15. Actividad del ^{210}Pb (Bq kg^{-1}) en cinco fracciones geoquímicas determinadas a través de la extracción secuencial del método II.

Estación	Fracción	Actividad promedio	Desviación estándar	Coefficiente de variación	Abundancia relativa (%)
1	Intercambiable	ND			
	Carbonatos	ND			
	M. Orgánica	ND			
	Óxidos de Fe y Mn	0.19	0.018	9.1	2.1
	Residual	9.09	0.07	0.8	97.9
2	Intercambiable	ND			
	Carbonatos	ND			
	M. Orgánica	ND			
	Óxidos de Fe y Mn	0.38	0.03	7.4	4.2
	Residual	8.55	0.94	11	95.8
3	Intercambiable	ND			
	Carbonatos	ND			
	M. Orgánica	ND			
	Óxidos de Fe y Mn	0.45	0.02	3.8	3.7
	Residual	11.65	0.95	8.2	96.3
4	Intercambiable	ND			
	Carbonatos	ND			
	M. Orgánica	ND			
	Óxidos de Fe y Mn	0.76	0.12	15.3	4.7
	Residual	15.40	0.85	5.5	95.3
5	Intercambiable	ND			
	Carbonatos	ND			
	M. Orgánica	ND			
	Óxidos de Fe y Mn	0.61	0.04	6.2	7.7
	Residual	7.27	0.35	4.8	92.3
6	Intercambiable	ND			
	Carbonatos	ND			
	M. Orgánica	ND			
	Óxidos de Fe y Mn	1.07	0.10	9.5	7.6
	Residual	13.01	0.93	7.1	92.4

*ND = no detectable

Los valores en la región del ruido de fondo del equipo van de 1.6×10^{-3} a 2.3×10^{-2} Bq kg^{-1} .

En el fraccionamiento geoquímico del ^{210}Pb en las muestras de sedimento superficial por el método II no se detectó el radionucleido en las fases definidas operacionalmente como intercambiable, carbonatos, sulfuros y materia orgánica, debido a que la actividad del ^{210}Pb se encontró por debajo del límite de detección de la técnica (1.6×10^{-3} a 2.3×10^{-2} Bq kg $^{-1}$). Este resultado concuerda con lo observado por Bunzl *et al.* (1999) para el fraccionamiento de ^{210}Pb en muestras de suelo con distintos contenidos de materia orgánica, donde la actividad del radionucleido en las fracciones más lábiles se encontró por debajo del límite de detección. Por el contrario, el porcentaje de la actividad de ^{210}Pb en la fracción de óxidos de Fe y Mn fue menor al 10 %. Debido a la capacidad geoquímica de reacción de los oxihidróxidos de Fe y Mn, se les considera secuestradores eficientes de las concentraciones de metales traza en disolución (Tessier *et al.*, 1996; Fuller y Harvey, 2000). Este comportamiento ha sido demostrado en la literatura a través de diversos estudios experimentales y de modelación (Jhonson, 1986; Trivedi y Axe, 2000; Dong *et al.*, 2002). Algunos autores (Bird *et al.*, 2003; Lacal *et al.*, 2003) han demostrado que en el fraccionamiento geoquímico del Pb en estado basal los oxihidróxidos de Fe y Mn juegan un papel dominante. Sin embargo, en las muestras de sedimento superficial del estuario del río Coatzacoalcos se observó una asociación relativamente baja del ^{210}Pb (entre el 2.1 al 7.7 %) con esta fracción. Esta aparente discrepancia puede ser explicada en de acuerdo a lo siguiente: (1) los estudios experimentales generalmente se realizan utilizando óxidos sintéticos puros, como la hematita y la goethita (Cowan *et al.*, 1991; Tamura *et al.*, 1996), mientras que los óxidos naturales contienen concentraciones variables de impurezas orgánicas e inorgánicas (Webster *et al.*, 1998) que modifican sus propiedades de adsorción; (2) la extracción con cloruro de hidroxilamina ($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ 0.04 M) utilizada en este trabajo, generalmente ataca la fracción más lábil de los óxidos y oxihidróxidos de Fe y Mn (Tessier *et al.*, 1979), pero excluye a otras formas más resistentes como al Fe unido a los silicatos (Leventhal y Taylor, 1990). Por último la fracción residual muestra las concentraciones mas altas de ^{210}Pb en todas las estaciones (Figura 15), con valores que van desde 92.3 a 97.9 %. De acuerdo con Jia *et al.* (2006) esta fracción contiene esencialmente minerales primarios y secundarios (silicatos detríticos, sulfuros resistentes y pequeñas cantidades de materia orgánica refractaria). Asimismo los valores comparables de ^{210}Pb y ^{226}Ra (Tabla 12), sugieren que muy probablemente el ^{210}Pb encontrado en los sedimentos superficiales del estuario del río Coatzacoalcos corresponde principalmente a la fracción de ^{210}Pb soportado, que procede del

decaimiento in situ del ^{226}Ra . Traumannsheimer *et al.* (1998) investigaron el fraccionamiento del ^{226}Ra en suelos no contaminados, observando que más del 60% de la actividad del radionucleido se encontraba en la fracción residual.

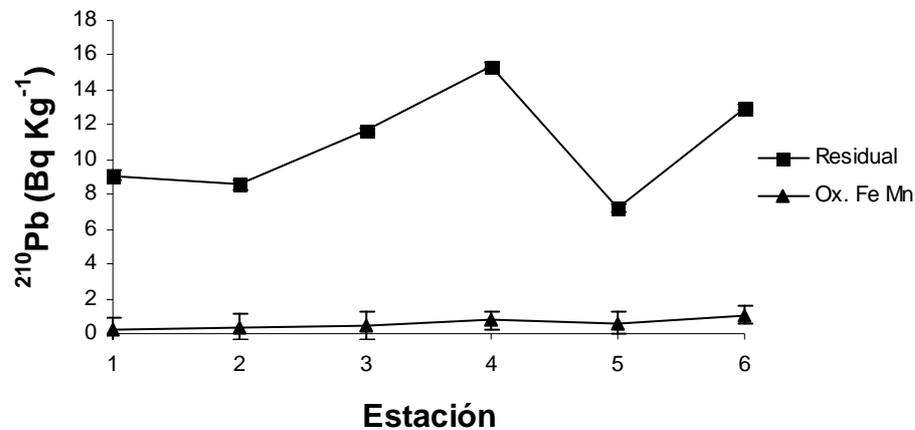


Figura 15. Actividad específica de ^{210}Pb en sedimentos del estuario del río Coatzacoalcos mediante la extracción secuencial del método II.

9.5. RESULTADO DEL ANÁLISIS ESTADÍSTICO

9.5.1. Resultado del análisis de correlación de Pearson

En las muestras de sedimento superficial del estuario del río Coatzacoalcos (Tabla 16) se encontraron las siguientes correlaciones significativas.

9.5.1.1 Actividad de ^{210}Pb

El contenido de ^{210}Pb en el sedimento presentó una correlación positiva significativa ($P < 0.05$, $r = 0.82$) con el contenido de arenas y con las concentraciones de Pb, V y Zn. Estudios anteriores han demostrado que el ^{210}Pb así como otros radionucleidos (^{137}Cs , ^{210}Po) pueden ser adsorbidos por las arenas, especialmente cuando es el tamaño de grano dominante y sobre todo cuando las concentraciones de materia orgánica y contenido de arcillas son bajas (He y Walling, 1996; Narayana *et al.*, 2006) como en las muestras de sedimento superficial del estuario del río Coatzacoalcos que se caracterizaron por un bajo contenido de arcillas ($< 30\%$) y un bajo contenido de C_{org} ($< 1.5\%$).

Ahora bien, la correlación significativa entre el contenido de ^{210}Pb y los metales, Pb ($r = 0.90$), V ($r = 0.82$) y Zn ($r = 0.96$) indica que muy posiblemente un alto porcentaje de

las concentraciones de estos elementos se encuentre asociada al transporte atmosférico (Anderson, 1973; Steinnes *et al.*, 1992; Berg *et al.*, 1994; Bollhöfer y Rosman, 2001). Asimismo el Pb en estado elemental se correlacionó significativamente con Zn ($r=0.95$) y V ($r=0.97$); la fuerte relación entre el Pb y Zn indica que sus ciclos se encuentran fuertemente vinculados y proceden posiblemente procedentes de una fuente en común. Otros autores han descrito que ambos elementos son transportados por vía atmosférica (Vasconcelos *et al.*, 1995; Ramessur, 2004). La correlación V / Pb, sugiere que ambos elementos provienen de fuentes comunes, ya que tanto el Pb como el V son elementos utilizados durante procesos industriales, en agricultura o forman parte de materiales de desecho (Stevenson, 2001).

9.5.1.2. Correlaciones entre la actividad de ^{210}Pb en las fracciones del método I y otras características de los sedimentos estudiados

Fracción Reactiva. Las concentraciones de ^{210}Pb asociadas a esta fracción están positivamente correlacionadas con las concentraciones de Pb, Zn y V, y negativamente con el contenido de C_{org} . Diversos autores (Elderfield y Hepworth, 1975; Thomson *et al.*, 1993; Wen y Allen, 1999; Li *et al.*, 2001; entre otros) han señalado que uno de los mecanismos básicos que regula el comportamiento del Pb, Zn y V en la columna sedimentaria es la adsorción/desorción y procesos de co-precipitación durante la formación de los óxidos de Fe y Mn. Ahora bien Förstner y Wittmann (1979) sugieren que la co-precipitación de los cationes metálicos durante la formación de los minerales carbonatados es un proceso alterno que favorece el aumento de las concentraciones de los metales en los sedimentos. No obstante, Lorens (1981) y Morse (1986) afirman que este proceso solo es significativo cuando el contenido de carbonatos es un componente mayoritario dentro de la matriz sedimentaria, y siempre y cuando otros substratos como los óxidos de Fe y Mn no sean dominantes. Por otro lado, la fuerte correlación negativa ($r=-0.92$) entre la fracción reactiva y el contenido de C_{org} manifiesta la tendencia señalada por algunos autores (Mann y Wetzel, 2000; Sirinawin y Sompongchaiyakul, 2005) de que las fracciones predominantes que integran a los sedimentos, fracción orgánica y fracción mineral, mantiene una relación inversamente proporcional entre sus concentraciones.

- **Fracción Pirita.** Como se mencionó en la sección 9.3.1, las muestras de sedimento superficial del estuario del río Coatzacoalcos se recolectaron en condiciones

óxicas, por lo que se considera que la actividad de ^{210}Pb medida en la fracción de Pirita corresponde actividad de la materia orgánica. La fracción Pirita presentó una correlación inversamente proporcional con el Ca ($r=-0.84$) y Cr ($r=-0.87$). La fuerte correlación negativa con Ca puede estar influenciada por la cercanía de las estaciones con el mar, mientras que en el caso del Cr esta relación inversamente proporcional puede ser indicativo del origen lábil del material orgánico ya que el Cr es un metal que se considera esencialmente de origen litogénico asociado en su mayoría a la fracción detrítica (> 70 %) en los sedimentos (Chester, 2000). El resto de las fracciones que integran este método no presentaron correlaciones significativas con ninguna de las variables en este análisis.

9.5.1.3. Correlaciones entre la actividad de ^{210}Pb en las fracciones del método II y otras características de los sedimentos estudiados

Fracción de Óxidos de Fe y Mn. Las concentraciones de ^{210}Pb en la fracción de óxidos de Fe y Mn presentaron una correlación directamente proporcional con las concentraciones de Rb ($r=0.87$), Pb ($r=0.84$) y V ($r=0.92$). En particular se ha observado que los óxidos o hidróxidos de Fe adsorben al Rb y V (Ford *et al.*, 1997; Vertacnik *et al.*, 1997). Algunos autores (Ramos *et al.* 1994; Jones y Turki, 1997; Dong *et al.* 2000, 2001) señalan que el Pb es más susceptible a ser secuestrado por los oxihidróxidos de Mn que por los oxihidróxidos de Fe. Asimismo el material particulado en suspensión (MPS) que es acarreado desde los continentes hacia los ecosistemas costeros estuarinos a través de las escorrentías juega un papel importante en la biodisponibilidad, transporte y destino final de los metales traza en las aguas naturales (Muller y Sigg, 1990; Warren y Zimmerman, 1994). Diversos autores han señalado que el revestimiento que forman los óxidos de Fe y Mn sobre el MPS es un factor fundamental en los procesos de adsorción de iones metálicos, sobre todo en el caso del Pb y el Zn (Muller y Sigg, 1990; Characklis y Wiesner, 1997; Dean *et al.*, 2005). Las fracciones restantes que constituyen al método II de extracción secuencial no presentaron correlación con el contenido de metales en este análisis, ni con el resto de las variables.

9.5.1.4. Correlaciones entre las concentraciones de elementos mayoritarios y minoritarios totales en los sedimentos estudiados

Se observó una fuerte correlación positiva ($r=0.94$) entre las concentraciones de Ba y el contenido de arcillas; por el contrario se observó que el Ba se correlaciona inversamente con las arenas ($r=-0.89$), lo que sugiere que el metal proviene de una fuente detrítica (Mohammadi *et al.*, 2008). El Cu presentó una correlación directamente proporcional con el Al ($r=0.82$) e inversamente proporcional con la C_{org} ($r=-0.83$); la fuerte correlación con el aluminio indica que el Cu en nuestro caso es de procedencia litogénica, (Ruiz-Fernández *et al.*, 2001; Shozugawa *et al.*, 2008), mientras que su relación negativa con el C_{org} señala dilución de las concentraciones de material terrígeno (Korfali *et al.*, 2006).

El análisis de correlación señaló una fuerte correspondencia entre las concentraciones de Fe y Mn ($r=0.83$); Fe y Zn ($r=0.86$); Fe y Cu ($r=0.89$), así como Fe y ^{210}Pb ($r=0.89$). Estas correlaciones afirman la capacidad anteriormente señalada de que los compuestos de Mn y Fe (principalmente óxidos, hidróxidos, carbonatos y sulfuros) son uno de los mecanismos geoquímicos fundamentales en el control de depósito y acumulación de metales en los sedimentos marinos y fluviales (Salomons y Forstner, 1984; Loring, 1984).

Ahora bien, el Br se correlacionó inversamente con el K ($r=-0.88$). Tanto el K como el Br son elementos conservativos en las aguas de los ecosistemas estuarinos y marinos, esto es, las relaciones entre sus concentraciones permanecen constantes en el agua de mar; sin embargo en los estuarios con salinidad menor de 2 ‰ pueden encontrarse condiciones atípicas que promueven variaciones significativas en este comportamiento (Chester, 2000). La correlación inversamente proporcional entre Br y K puede interpretarse a través del proceso de formación del mineral paligorskita. La paligorskita es un filosilicato de magnesio y aluminio que se origina de la esmectita, con fórmula ideal $(\text{Mg,Al,Fe}^{3+})_5[\text{Si}_8\text{O}_{20}](\text{OH})_2(\text{OH}_2)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Long *et al.*, 1997). Estudios previos han relacionado el aumento de las concentraciones de K en sedimentos a la liberación de sus formas intercambiables a partir de filosilicatos (Hover *et al.*, 2002); asimismo, Koeberl y Sigurdsson (1992) determinaron que el Br es un componente principal de las esmectitas. Por lo tanto, el proceso de diagénesis temprana (común en los depósitos continentales), podría favorecer la transformación de arcillas de esmectita a

paligorskita, fomentando así la relación inversa entre las concentraciones de Br y K. No se encontró referencia de estudios en la zona que indiquen la presencia de este mineral pero sería interesante explorar esta hipótesis.

El contenido de Cr mostró una correlación directamente proporcional con las concentraciones de Ca ($r=0.81$) y Ce ($r=0.81$). En los ecosistemas naturales el cromo existe en dos estados de oxidación estables, Cr (+6) y Cr (+3). La alta correlación positiva entre las concentraciones de Ca y Cr podría derivarse de la capacidad que tienen los minerales carbonatados como la calcita para adsorber e inmovilizar al Cr (Yu *et al.*, 2001; García-Sánchez y Álvarez-Ayuso, 2002). Asimismo, Chester (2000) indica que el Cr puede ser visto esencialmente como un metal litogénico, que al correlacionarse significativamente con el Ce permite inferir acerca del origen de este último. En el agua de los ríos el Ce generalmente presenta un comportamiento diferente a otros elementos de las denominadas “tierras raras”, debido a su oxidación de Ce (+3) a Ce (+4), donde forman especies relativamente insolubles como el óxido de cerio (CeO_2) (Murray *et al.*, 1991). Las concentraciones de Ce se correlacionaron directamente con las de La ($r=0.88$), lo cual puede indicar la presencia del mineral monacita que es un constituyente traza de rocas ígneas y metamórficas (Kohn y Malloy, 2003). Estudios previos han demostrado que la monacita $[(\text{Ce}, \text{La}, \text{Th}, \text{Nd})\text{PO}_4]$ contiene varios elementos de las denominadas tierras raras, en tal concentración que pequeñas cantidades de este mineral contribuye cuantitativamente a la concentración total de estos elementos en cualquier muestra de sedimento (Moalla, 1997).

Se observó una correlación inversamente proporcional entre las concentraciones de Sr y el contenido de Rb ($r=-0.84$) y As ($r=-0.88$); algunos autores (Dasch, 1969; Chen *et al.*, 1996) señalan que el Sr es un elemento traza que presenta un comportamiento similar al Ca en los procesos geológicos, reemplazando a los iones de calcio en los enlaces minerales, mientras que Rb tiende a sustituir al K mostrando un comportamiento inerte durante los procesos de intemperismo. La alta correlación negativa entre las concentraciones de Sr y Rb refleja las diferencias que existen entre las tasas de intemperismo de los minerales que contienen Na/Ca y K, los cuales conducen al fraccionamiento efectivo del Sr y Rb (Vertacnik *et al.*, 1997). Asimismo Zhao *et al.* (1989) afirman que tanto el Sr como el Ca son elementos que típicamente se encuentran en la estructura de los carbonatos biogénicos y que la correlación

inversa entre las concentraciones de As y el Sr no es inusual ya que generalmente el As no se encuentra relacionado con ese tipo de minerales.

Por último, el contenido de Th se correlacionó directamente con el Zr ($r=0.81$) y el Rb ($r=0.85$). Montero *et al.* (1998) sugieren que la correlación entre el Th y el Zr se debe frecuentemente a la preferencia del Th a asociarse con el mineral circón ($ZrSiO_4$). Ahora bien, el Th en la columna de agua tiene una solubilidad extremadamente baja, comportándose como un elemento no conservativo durante los procesos de intemperismo químico, por lo que se considera al Th como un indicador eficiente de procedencia terrígena (Sakaguchi *et al.*, 2006). La correlación directamente proporcional entre las concentraciones de Th y el Rb, así como las de este último con las de V ($r=0.88$), indica que una buena parte de las concentraciones de estos elementos son el resultado del aporte continental.

9.5.1.5. Evaluación de la correspondencia entre los métodos de fraccionamiento geoquímico de la actividad de ^{210}Pb en los sedimentos del río Coatzacoalcos

Se observó que la fracción de ^{210}Pb en los sedimentos que corresponde a los oxihidróxidos de Fe y Mn del método II, presenta una correlación directamente proporcional con la fracción reactiva ($r=0.91$) del método I. Como se mencionó anteriormente, la fracción reactiva contiene entre otras fases geoquímicas a las formas amorfas y cristalinas de los óxidos de hierro y manganeso. Por último, la fracción residual del método II, se correlacionó proporcionalmente con la fracción de silicatos ($r=0.88$) del método I. De acuerdo con Jia *et al.* (2006), la fracción residual incluye principalmente minerales primarios y secundarios (silicatos detríticos, sulfuros resistentes y pequeñas cantidades de materia orgánica refractaria), mientras que la fracción de silicatos contiene principalmente minerales arcillosos. La existencia de una fuerte correlación positiva entre ambas fracciones, sugiere que existe concordancia entre los componentes geoquímicos que integran los dos métodos de fraccionamiento secuencial.

Tabla 16. Coeficientes de correlación de Pearson significativos ($P < 0.05$) para las distintas fracciones geoquímicas y contenido de elementos mayoritarios y minoritarios en las muestras de sedimento superficial de estuario del río Coatzacoalcos.

	²¹⁰ Pb	Frac. Ox. Fe y Mn	Frac. Residual	Frac. Reactiva	Frac. Silicatos	Frac. Pirita	C _{org}	Arenas	Limos	Arcillas	Al	K	Ca
²¹⁰ Pb								0.82					
Distancia a la boca del río		0.92											
Frac. Ox. Fe y Mn				0.91									
Frac. Residual					0.88								
Frac. Reactiva		0.91											
Frac. Silicatos			0.88										
Frac. Pirita													-
Materia orgánica				-0.92									0.84
Arenas	0.82								-0.87	-0.86			
Limos								-0.87					
Arcillas								-0.86					
K													
Ca						-0.84							
V	0.82	0.92		0.88									
Cr						-0.88							0.81
Fe	0.89												
Cu							-0.83				0.82		
Zn	0.96			0.86									
Br												0.88	
Rb		0.87											
Ba								-0.89		0.94			
Ce													-
Pb	0.90	0.84		0.82									0.96

Tabla 16. Coeficientes de correlación de Pearson significativos ($P < 0.05$) para las distintas fracciones geoquímicas y contenido de elementos mayoritarios y minoritarios en las muestras de sedimento superficial de estuario del río Coatzacoalcos. (Continuación)

	V	Cr	Mn	Fe	Cu	Zn	As	Br	Rb	Sr	Zr	Ba	La	Ce	Pb	Th
²¹⁰ Pb	0.82			0.89		0.96									0.90	
<i>Distancia a la boca del río</i>																0.87
<i>Frac. Ox. Fe y Mn</i>	0.92								0.87						0.84	
<i>Frac. Reactiva</i>	0.88					0.86									0.82	
<i>Frac. Pirita</i>		-0.88														
<i>Materia orgánica</i>					-0.83											
<i>Arenas</i>												-0.89				
<i>Arcillas</i>												0.94				
Al					0.82											
K								-0.88								
Ca		0.81													-0.96	
V						0.92			0.88						0.97	
Mn				0.83												
Fe			0.83		0.89	0.86										
Cu				0.89												
Zn	0.92			0.86											0.95	
As											-0.88					
Br																
Rb	0.88										-0.84					0.85
Sr							-0.88		-0.84							
Zr																0.81
La														0.88		
Ce													0.88			
Pb	0.97					0.95										
Th									0.85		0.81					

9.5.2. Interpretación estadística

Al realizar la caracterización de las muestras de sedimento (distribución de tamaño de grano, concentración de carbono orgánico e inorgánico, contenido de elementos mayoritarios y minoritarios) y determinar la asociación de ^{210}Pb en los tres principales rangos de tamaño de partícula, y en las fracciones geoquímicas de los dos métodos de extracción secuencial, se obtuvieron un gran número de resultados, algunos de ellos replicados. En el caso de los elementos mayoritarios y minoritarios analizados por XRF se determinó un valor único por cada elemento.

Miller y Miller (1988) afirman que el número de muestras necesarias para que una población tienda hacia una distribución normal respecto a la media (μ) debe ser mayor a 5 ($n > 5$), ya que la varianza dentro de una población es inversamente proporcional al incremento de n . Para incrementar “ n ” y poder realizar análisis de varianza se utilizó la simulación de Monte Carlo, usando como base para el cálculo la incertidumbre de cada análisis. Con ello se calculó una serie de valores de manera aleatoria para cada parámetro. Una vez obtenidos estos valores, se realizó la prueba paramétrica de Tukey para determinar homocedasticidad en las varianzas entre las poblaciones (Sheskin, 2005). La prueba paramétrica de Tukey determinó que los datos presentaban una distribución normal. Se realizó la prueba no paramétrica de Kruskal Wallis para el análisis de varianza, la cual evalúa las diferencias entre tres o más poblaciones utilizando datos de mediciones independientes (Gravetter y Wallnau, 2006). Esto con el objetivo de comprobar el conjunto de variables entre estaciones y determinar, si existían diferencias significativas que pudieran explicar por que las concentraciones de ^{210}Pb en las estaciones 1, 2, 3, 4 y 5, determinadas en la extracción secuencial del método I, se asociaron preferentemente a la fracción de silicatos, mientras que en la estación 6 presentó la mayor contribución relativa de ^{210}Pb o actividad en la fracción reactiva; sin embargo la prueba manifestó que todas las estaciones eran distintas. Con base en los diagramas de caja (Anexo 6), se concluyó que las diferencias observadas en el análisis de ANOVA no son constantes, aunque las concentraciones de Cu, Zn y Pb entre las muestras de los sedimentos de diferentes estaciones son comparables. Por lo tanto se decidió realizar un análisis de agrupación MDS.

9.5.3. Análisis de escalamiento multidimensional

Para el análisis de escalamiento multidimensional (MDS) se utilizó como valores de entrada la distribución de tamaño de grano, el contenido de C_{org} y C_{inorg} , las concentraciones de elementos mayoritarios y minoritarios y la actividad de ^{210}Pb en las muestras de sedimento total. En la Figura 16 se observa la agrupación de la estaciones de acuerdo con el análisis de MDS.

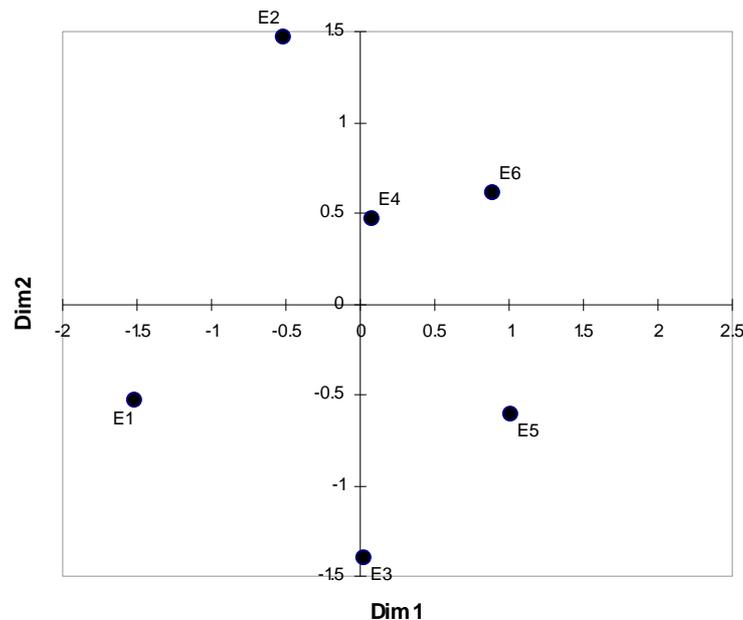


Figura 16 Distribución de las muestras de sedimento superficial del estuario del río Coatzacoalcos de acuerdo con el análisis de escalamiento multidimensional (MDS).

Las estaciones 1, 2 y 3 se agrupan en la primera mitad del cuadrante, mientras que las estaciones 4, 5 y 6 en la segunda mitad. De acuerdo con la distribución MDS la distancia entre los puntos corresponde a su similitud (Gad, 1999). Este comportamiento es comparable con la distribución de las concentraciones de Th, el cual es considerado indicador de material terrígeno (Sakaguchi *et al.*, 2006). El Th presenta un incremento gradual (Anexo 5) en sus concentraciones, partiendo de la estación 1 a la 6 (3.3-7.8 mg kg^{-1}). En base a esto, se puede estimar que las estaciones 1, 2 y 3 tienen una menor influencia terrígena, mientras que en las estaciones 4, 5 y 6 el aporte terrígeno es mayor.

10. CONCLUSIONES

1. Los sedimentos superficiales del estuario del río Coatzacoalcos son predominantemente limo-arenosos, con contenidos de arcilla ≤ 30 %. Se observó una tendencia a la acumulación del ^{210}Pb con la disminución del tamaño de partícula. La mayor actividad se presentó en la fracción de las arcillas ($>2 \mu\text{m}$), con valores entre 91.63 y 58.97 Bq kg^{-1} , posteriormente en los limos (2 a 63 μm), con valores entre 30.16 y 14.66 Bq kg^{-1} y finalmente en las arenas ($< 63 \mu\text{m}$), con valores entre 16.8 y 9.06 Bq kg^{-1} .
2. Al realizar la sumatoria de la actividad de ^{210}Pb que resulta de multiplicar la concentración del radionucleido en arcillas, limos y arenas, por el porcentaje que representa cada una de estas fracciones en la muestra de sedimento superficial se observó que los valores obtenidos en la estación 1, 3 y 5 son comparables con las concentraciones de ^{210}Pb determinadas en las muestras de sedimento total.
3. Se observó que en el método I las fracciones que presentaron la mayor actividad de ^{210}Pb fueron silicatos y pirita en las estaciones 1 y 3 en las abundancias relativas comparables de 45-47.2 y 22.4-24.6 %, respectivamente. En las estaciones 2, 4 y 5 las concentraciones más altas de ^{210}Pb se encontraron en las fracciones de silicatos y reactiva con abundancias relativas entre 31.4-41.1 % para silicatos y 26.7-28.3 % para reactiva. En la estación 6 las fracciones reactiva y silicatos presentaron la mayor actividad de este radionucleido con abundancias relativas de 41.1 y 31.5 % respectivamente.
4. Utilizando el método II de extracción secuencial se determinó que el ^{210}Pb se presentó en todas las estaciones mayoritariamente en la fracción residual con abundancias relativas que van de 92.3 a 97.9 %, mientras que la contribución de la actividad de este radionucleido en la fracción de óxidos de Fe y Mn fue de 2.1 a 7.7 %.
5. De acuerdo con el análisis de correlación de Pearson se observó una relación directamente proporcional entre algunas de las fracciones geoquímicas de los métodos de extracción secuencial. La fracción de óxidos de Fe y Mn del método II,

6. Dado que es evidente que al realizar la separación de la fracción de arcilla de los sedimentos se obtienen actividades mucho mayores que en las fracciones gruesas, la separación y análisis de la fracción de arcillas de los sedimentos podría ser muy útil para mejorar el análisis de la actividad del ^{210}Pb con fines de fechado sobre todo en áreas en las cuales el flujo atmosférico característico es pobre.

11. BIBLIOGRAFÍA

- Alt-Epping, U., Stuut, W.J.B., Hebbeln, D., Schneider, R., 2008. Variation in sediments provenance during the past 3000 years off the Tagus River, Portugal. *Marine Geology*. 261, 82-91.
- Anderson, D., 1973. Emission factors for trace substances. Research Triangle Park, NC, US Environmental Protection Agency, 1973 (Report No. EPA-450/2-73-001).
- Appleby, P.G., Oldfield, F., 1992. Application of lead-210 to sedimentation studies, in: S. Harmon, (Eds.), Uranium Series Disequilibrium: Application to Earth, Marine and Environmental Science, Oxford Science Publications, pp. 731–783.
- Appleby, P.G., 1997. Sediment records of fallout radionuclides and their application to studies of sediment-water interactions. *Water, Air and Soil Pollution*. 99, 537-586.
- Appleby, P.G., 2001. Chronostratigraphic techniques in recent sediments, in: W.M. Last & J.P. Smol (Eds.), Tracking Environmental Change Using Lake Sediments. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, pp. 1-33.
- Appleby, P.G., Haworth, E.Y., Michel, H., Short, D.B., Laptev, G., Piliposian, G.T., 2003. The transport and mass balance of fallout radionuclides in Blelham Tarn, Cumbria (UK). *Journal of Paleolimnology*. 29, 459-473.
- Arvizu, M.D., 2004. Geocronología de la acumulación de metales pesados en marismas de las lagunas de Chiricahueto y Estero de Urías, Sinaloa. Tesis de Maestría, UNAM, Mazatlán, 147 p.
- Audry, S., Blanc, G., Schäfer, J., 2006. Solid state partitioning of trace metals in suspended particulate matter from a river system affected by smelting-waste drainage. *Science of the Total Environment*. 363, 216-236.
- Baba, J., Petersen, C.D., Schrader, H.J., 1991. Fine-grained terrigenous sediment supply and dispersal in the Gulf of California during the last century. In: Dauphin J.P. and Simoneit B.R (eds). The Gulf and Peninsula Province of California. *American Association of Petroleum Geologists Memoir*. 47, 583-602.
- Bahena-Manjarrez, J.L., Rosales-Hoz, L., Carranza-Edwards, A., 2002. Spatial and temporal variation of heavy metals in a tropical estuary. *Environmental Geology*. 42, 575-582.
- Baskaran, M., Naidu, A.S., 1995. ²¹⁰Pb-derived Chronology and fluxes of ²¹⁰Pb and ¹³⁷Cs isotopes into shelf sediments, east Chukchi Sea, Alaska Arctic. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 59, 4435-4448.

- Belzile, N., Lecomte, P., Tessier, A., 1989. Testing readsorption of trace elements during partial chemical extractions of bottom sediments. *Environmental Science and Technology*. 23, 1015-1020.
- Benninger, L.K., Aller, R.C., Cochra, J.K., Turekian, K.K., 1979. Effect of the biological mixing on the ^{210}Pb chronology and trace metal distribution in a Long Island Sound sediment core. *Earth and Planetary Science Letters*. 43, 241-259.
- Benoit, G., Hemond, H.F., 1990. ^{210}Po and ^{210}Pb remobilization from lake sediments in relation to iron and manganese cycling. *Environmental Science and Technology*. 24, 1224-1234.
- Berg, T., Røyset, O., Steinnes, E., 1994. Trace elements in atmospheric precipitation at Norwegian background stations (1989-1990) measured by ICP-MS. *Atmospheric Environment*. 28, 3519-3536.
- Berner, A.R., 1970. Sedimentary pyrite formation. *American Journal of Science*. 268, 1-23.
- Berner, A.R., 1981. Authigenic mineral formation resulting from organic matter decomposition in modern sediments. *Fortschr Mineral*. 59, 117-135.
- Berner, R.A., Raiswell, R., 1984. C/S method for distinguishing freshwater from marine sedimentary rocks. *Geology*. 12, 365-368.
- Bird, G., Brewer, P.A., Macklin, M.G., Balteanu, D., Driga, B., Serban, M., 2003. The solid state partitioning of contaminant metals and As in river channel sediments of the mining affected Tisa drainage basin, northwestern Romania and eastern Hungary. *Applied Geochemistry*. 18, 1583-1595.
- Bojórquez-Sánchez, S., 2009. Geocronología reciente (^{210}Pb) en el río Coatzacoalcos. Tesis de Maestría. UNAM: Mazatlán, 104 p.
- Bollhöfer, A., Rosman, K.J.R., 2001. Lead isotopic ratios in European atmospheric aerosols. *Physics and Chemistry of the Earth*. 26, 835-838.
- Bunzl, K., Schimmack, W., Scramel, P., Suomela, M., 1999. Effect of sample drying and storage time on the extraction of fallout $^{239+240}\text{Pu}$, ^{137}Cs and natural ^{210}Pb as well as of stable Cs, Pb and Mn from soils. *Analyst*. 124, 1383-1387.
- Burdige, D.J., 2006. Geochemistry of marine sediments. Princeton University Press. Princeton, New Jersey.
- Caccia, V.G., Millero, F.J., Palanques, A., 2003. The distribution of trace metals in Florida Bay sediments. *Marine Pollution Bulletin*. 46, 1420-1433.
- Carver, R.E., 1971. Procedures in sedimentary petrology. Wiley Interscience, New York.

- Cesar, A., Choueri, R.B., Riba, I., Morales-Caselles, C., Pereira, C.D.S., Santos, A.R., Abessa, D.M.S., DelValls, T.A., 2007. Comparative sediment quality assessment in different littoral ecosystems from Spain (Gulf of Cadiz) and Brazil (Santos and São Vicente estuarine system). *Environment International*. 33, 429-435.
- Chanton, J.P., Martens, C.S., Kipphut, G.W., 1983. ^{210}Pb sediment chronology in a changing coastal environment. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 47, 1791-1804.
- Characklis, G.W., Wiesner, M.R., 1997. Particles, metals and water quality in runoff from a large urban watershed. *Journal of Environmental Engineering*. 123, 753-759.
- Chen, J., Wang, H., Lu, H., 1996. Behaviors of REE and other trace elements during weathering-evidence from chemical leaching of loess and paleosol from the Luochuan section in central China. *Acta Geologica Sinica*. 9, 290-302.
- Chester, R., 2000. Marine Geochemistry. Blackwell Science, United Kingdom.
- Chunye, L., Mengchang, H., Yuxiang, Z., Wei, G., Zhifeng, Y., 2008. Distribution and contamination assessment of heavy metals in sediments of Second Songhua River, China. *Environmental Monitoring Assessment*. 137, 329-342.
- Cochran, J.K., Hirschberg, D.J., Wang, J., Dere, C., 1998. Atmospheric deposition of metals to coastal waters (Long Island Sound, New York U.S.A): evidence from saltmarsh deposits. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*. 46, 503-522.
- Cowan, C.E., Zachara, J.M., Resch, C.T., 1991. Cadmium adsorption on iron oxides in the presence of alkaline-earth elements. *Environmental Science and Technology*. 25, 437-46.
- Crozaz, G., Picciotto, E., DeBrueck, W., 1964. Antarctic snow chronology with Pb-210. *Journal of Geophysical Research*. 69, 2597-2604.
- Dalgaard, P., 2008. Introductory Statistics with R. Springer, Denmark.
- Dasch, E.J., 1969. Strontium isotopes in weathering profiles, deep-sea sediments, and sedimentary rocks. *Geochimica Cosmochimica Acta*. 33, 1521-1552.
- Dean, C.M., Sansalone, J.J., Cartledge, F.K., Pardue, J.H., 2005. Influence of hydrology on rainfall-runoff metal element speciation. *Journal of Environmental Engineering*. 131, 632-642.

- Dean, W., Pride, C., Thunell, B., 2004. Geochemical cycles in sediments deposited on the slopes of the Guaymas and Carmen Basins of the Gulf of California over the last 180 years. *Quaternary Science Reviews*. 23, 1817-1833.
- DeMaster, D.J., Cochran, J.K., 1982. Particle mixing rates in deep sea sediments determined from excess ^{210}Pb and ^{32}Si profile. *Earth and Planetary Science Letters*. 61, 257-271.
- Demina, L.L., Shumilin, Y.N., Tambiyev, S.B., 1984. Forms taken by metals in the suspensate of Indian Ocean surface waters. *Geokhimiya*. 4, 565-576.
- Demina, L.L., Levitan, M.A., Politova, N.V., 2006. Speciation of some heavy metals in bottom sediments of the Ob and Yenisei Estuarine zone. *Geochemistry International*. 44, 182-195.
- Dominik, J., Rapin, F., Vernet, J.P., 1983. Sequential chemical extractions of Pb-210, Po-210, stable Pb and other metals from marine and lacustrine sediments. Commission of the European Communities. Ed. Edimburgh: 1078-1081.
- Dong, D., Nelson, Y.M. Lion, L.W., Shuler, M.L., Ghiorse, W.C., 2000. Adsorption of Pb and Cd onto metal oxides and organic material in natural surface coatings as determined by selective extractions: new evidence for the importance of Mn and Fe oxides. *Water Research*. 34, 427-436.
- Dong, D., Li, Y., Hua, X., 2001. Investigation of Fe, Mn oxides and organic material in surface coatings and Pb, Cd adsorption to surface coatings developed in different natural waters. *Microchemical Journal*. 70, 25-33.
- Dong, D., Hua, X., Li, Z., 2002. Lead adsorption to metal oxides and organic material of freshwater surface coatings determined using a novel selective extraction method. *Environmental Pollution*. 119, 317-321.
- El-Daoushy F., García Tenorio R., 1988. Speciation of Pb-210/Po-210 in aquatic systems and their deposits. *The Science of the Total Environmental*. 69: 191-209.
- El-Daoushy, F., Garcia-Tenorio, R., 1990. ^{210}Pb (^{210}Po) Speciation of aquatic deposits: refinement and utility. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 138, 5-15.
- Elderfield, H., Hepworth, A., 1975. Diagenesis, metals and pollution in Estuaries. *Marine Pollution Bulletin*. 6, 85-87.
- Faure, G., Mensing, T.M., 2005. Isotopes principles and applications. Wiley, California.
- Flynn W.W., 1968. The determination of low levels of polonium-210 in environmental samples. *Analytical Chimica Acta*. 43, 221-227.

- Folk, R.L., 1974. Petrology of sedimentary rocks. Hemphi, Austin Texas.
- Ford, R.G., Bertsch, P.M., Farley, K.J., 1997. Changes in transition and heavy metal partitioning during hydrous iron oxide aging. *Environmental Science and Technology*. 31, 2028-2033.
- Förstner, U., Wittmann, G.T.W., 1979. Metal pollution in the aquatic environment. Springer-Verlag, New York.
- French, P.W., 1993. Seasonal and inter-annual variation of selected pollutants in modern intertidal sediments, Aust Cliff, Severn estuary. *Estuarine Coastal Shelf Science*. 37, 213-219.
- Frignani, M., Langone, L., 1991. Accumulation rates and ¹³⁷Cs distribution in sediments off the Po River delta and Emilia-Romagna coast (northwestern Adriatic Sea, Italy). *Continental Shelf Research*. 2, 525-542.
- Frignani, M., Bellucci, L.G., Favotto, M., Albertazzi, S., 2005. Pollution historical trends as recorded by sediments at selected sites of the Venice Lagoon. *Environmental International*. 31, 1011-1022.
- Fuller, C.C, Harvey, J.R., 2000. Reactive uptake of trace metals in the hyporheic zone of a mining-contaminated stream, Pinal Creek, Arizona. *Environmental Science and Technology*. 34, 1150-5.
- Furness, R.W., Rainbow, P.S., 1990. Heavy metals in the marine environment. CRC, Boca Raton, FL,
- Gad, S.C., 1999. Statistics and experimental design for toxicologists. CRC, Boca Raton, FL.
- Gagneten, A.M., Gervasio, S., Paggi, J.C., 2007. Heavy metal pollution and eutrophication in the lower Salado River Basin (Argentina). *Water Air Soil Pollution*. 178, 335-349.
- Galbarczyk-Gasiorowska, L., Gasiorowski, M., Szeroczynska, K., 2009. Reconstruction of human influence during the last two centuries on two small oxbow lakes near Warsaw (Poland). *Hydrobiologia*. 631, 173-183.
- Galehouse J. S., 1971. Procedure in sedimentary Petrology. Wiley-Interscience, New York.
- Gallon, C., Tessier, A., Gobeil, C., Alfaro-De la Torre, M.C., 2004. Modeling diagenesis of lead in sediments of a Canadian Shield lake. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 68, 3531-3545.

- García-Sánchez, A., Álvarez-Ayuso, E., 2002. Sorption of Zn, Cd and Cr on calcite. Application to purification of industrial wastewaters. *Minerals Engineering*. 15, 539-547.
- Goldberg, E.D., 1963. Geochronology with ^{210}Pb in radioactive dating. In Symposium on radioactive dating. (IAEA.; editor). International Association of Hydrological Sciences Publication, p. 122-130. Vienna, Austria.
- Gordon, E.S., Goñi, M.A., Roberts, Q.N., Kineke, G.C., Allison, M.A., 2001. Organic matter distribution and accumulation on the inner Louisiana shelf west of the Atchafalaya River. *Continental Shelf Research*. 21, 1691-1721.
- Gordon, E.S., Goñi, M.A., 2004. Control on the distribution and accumulation of terrigenous organic matter in sediments from the Mississippi and Atchafalaya river margin. *Marine Chemistry*. 92, 331-352.
- Gravetter, F.J., Wallnau, L.B., 2006. Statistics for the Behavioral Sciences. Cengage Learning, Belmont, CA.
- Hamilton, S.J., Holley, K.M, Buhl, K.J., Bullard, F.A., Weston, L.K., McDonald, S.F., 2005. Selenium impacts on razorback sucker, Colorado River, Colorado I. Adults. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 61, 7-31.
- Hastings, D., Emerson, S., Mix, A., 1996. Vanadium in foraminiferal calcite as a tracer for changes in the areal extent of reducing sediments. *Paleoceanogr*. 11, 665-678.
- He, D., Walling, D.E., 1996. Interpreting particle size effects in the adsorption of ^{137}Cs and unsupported ^{210}Pb by mineral soils and sediments. *Journal of Environmental Radioactivity*. 30, 117-137.
- Herr, C., Gray, N.F., 1997. Metal contamination of riverine sediments below the Avoca mines, south east Ireland. *Environmental Geochemistry and Health*. 19, 73-82.
- Hird, A.B., Rimmer, D.L., Livens, F.R., 1995. Total caesium-fixing of acid organic soils. *Journal of Environmental Radioactivity*. 26, 103-118.
- Horowitz, A.J., 1991. A primer on sediment-trace element chemistry. Lewis, Boca Raton, FL.
- Hover, V.C., Walter, L.M., Peacor, D.R., 2002. K uptake by modern estuarine sediments during early marine diagenesis, Mississippi Delta Plain, Louisiana, U.S.A. *Journal of Sedimentary Research*. 72, 775-792.
- Huerta-Díaz, M., Morse, W.J., 1990. A quantitative method for determination of trace metal concentrations in sedimentary pyrite. *Marine Chemistry*. 29, 119-144.

- Huerta-Díaz, M.A., Carignan, R., Tessier, A., 1993. Measurement of trace metals associated with acid volatile sulfides and pyrite in organic freshwater sediments. *Environmental Science and Technology*. 27, 2367-2372.
- IAEA, 1997. Standard operating procedures for trace metals determination. Training course for laboratory manager. Marine Environmental Laboratory, Marine Environmental Studies Laboratory.
- Irabien, M.J., Velasco, F., 1999. Heavy metals in Oka river sediments (Urdaibai National Biosphere Reserve, northern Spain): lithogenic and anthropogenic effects. *Environmental Geology*. 37, 54-63.
- Jackson, K.S., Jonasson, I.R., Skippen, G.B., 1978. The nature of metals-sediment-water interaction in fresh water bodies, with emphasis on the role of organic mater. *Earth Science Reviews*. 14, 97-146.
- Jia, G., Belli, M., Liu, S., Sansone, U., Xu, C., Rosamilia, S., Xiao, X., Gaudino, S., Chen, L., Yang, H., 2006. The fractionation and determination procedures for the speciation of ^{210}Pb and ^{210}Po in soil samples. *Analytica Chimica Acta*. 562, 51-58.
- Johnson, C.A., 1986. The regulation of trace element concentrations in river and estuarine waters contaminated with acid mine drainage: the adsorption of Cu and Zn on amorphous Fe oxyhydroxides. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 50, 2433-2438.
- Jones, B., Turki, A., 1997. Distribution and speciation of heavy metals in surficial sediments from the Tees Estuary, north-east England. *Marine Pollution Bulletin*. 34, 768-779.
- Kaplan, R.M., Saccuzzo, D.P., 2006. Pruebas Psicológicas: Principios, aplicaciones y temas. Thomson, México, D.F.
- Kennicutt II, M.C., Barker, C., Brooks, J.M., Defreitas, D.A., Zhu, G.H., 1987. Selected organic matter source indicators in the Orinoco, Nile and Changjiang deltas. *Organic Geochemistry*. 11, 41-51.
- Koeberl, C., Sigurdsson, H., 1992. Geochemistry of impact glasses from the K/T boundary in Haiti: Relation to smectites and a new type of glass. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 56, 2113-2129.
- Kohn, M.J., Malloy, M.A., 2003. Formation of monazite via prograde metamorphic reactions among common silicates: Implications for age determinations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 68, 101-113.

- Koide, M., Soutar, A., Goldberg, E.D., 1972. Marine geochronology with ^{210}Pb . *Earth and planetary science letters*. 14, 442-446.
- Koide, M., Bruland, K., Goldberg, E.D., 1973. $^{228}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ and ^{210}Pb geochronology in marine and lake sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 37, 1171-1187.
- Korfali, S.I., Jurdi, M., Davies, B.E., 2006. Variation of metals in bed sediments of Qaraaoun reservoir, Lebanon. *Environmental Monitoring and Assessment*. 115, 307-319.
- Krishnaswami, S., Lal, D., Martin, J.M., Meybeck, M., 1971. Geochronology of lake sediments. *Earth and Planetary Science Letters*. 11, 407-414.
- Kruskal, J.B., Wish, M., 1978. Multidimensional Scaling. SAGE, London.
- Kuehl, S.A., DeMaster, D.J., Nittrouer, C.A., 1986. Nature of sediment accumulation on the Amazon continental shelf. *Continental Shelf Research*. 6, 209-225.
- Lacal, J., Pilar da Silva, M., García, R., Sevilla, T.M., Procopio, J.R., Hernández, L., 2003. Study of fractionation and potential mobility of metal in sludge from pyrite mining and affected river sediments: changes in mobility over time and use of artificial ageing as a tool in environmental impact assessment. *Environmental Pollution*. 124, 291-305.
- Landau, D.P., Binder, K., 2005. A guide to Monte Carlo Simulation in Statistical Physics. Cambridge University Press, New York.
- Lecroart, P., Schmidt, S., Anschutz, P., Jouanneau, J.M., 2007. Modeling sensitivity of biodiffusion coefficient to seasonal bioturbation. *Journal of Marine Science*. 65, 417-440.
- Lesven, L., Gao, Y., Billon, G., Leermakers, Ouddane, B., Fischer, J.C., Baeyens, W., 2008. Early diagenetic processes aspects controlling the mobility of dissolved trace metals in three riverine sediments columns. *Science of the total Environment*. 407, 447-459.
- Leventhal, J. Taylor, C., 1990. Comparison of methods to determine degree of pyritization. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 54, 2621-2625.
- Li-jyur, T., Kuang-chung, Y., Shien-Tsong, H., 2008. Cadmium distribution in sediments profiles of the six main rivers in southern Taiwan. *Journal of Hazardous Materials*. 148, 630-639.

- Li, X., Shen, Z., Wai, O.W.H., Li, Y.S., 2001. Chemical forms of Pb, Zn, and Cu in the sediments profiles on the Pearl River Estuary. *Marine Pollution Bulletin*. 42, 215-223.
- Long, D.G.F., McDonald, A.M., Facheng, Y., Houjei, L., Zili, Z., Xu, T., 1997. Palygorskite, in palaeosols from the Miocene Xiacaowan formation of Jiangsu and Anhui provinces, P.R. China. *Sedimentary Geology*. 112, 281-295.
- Lorens, R.B., 1981. Sr, Cd, Mn and Co distribution coefficient in calcite as function of calcite precipitation rate. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 46, 2665-2669.
- Loring, D.H., 1984. Trace metal geochemistry of sediments from Baffin Bay Canada. *Journal of Earth Sciences*. 16, 1196-1209.
- Loring, D.H., Rantala, R.T.T., 1992. Manual for the geochemical analyses of marine sediments and suspended particulate matter. *Earth Science Reviews*. 32, 235-283.
- Luoma, S.N., Phillips, D.J.H., 1988. Distribution, variability and impact of trace elements in San Francisco Bay. *Marine Pollution Bulletin*. 19, 413-425.
- Mabit, L., Klik, A., Benmansour, M., Toloza, A., Geisler, A., Gerstmann, U.C., 2009. Assessment of erosion and deposition rates within an Austrian agricultural watershed by combining ^{137}Cs , $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ and conventional measurements. *Geoderma*. 150, 231-239.
- Mackey, A., Gass, S.M., 2005. *Second Language Research: Methodology and Design*. Routledge, Mahwah, New Jersey.
- Martinez-Rivera, L. M., Ortiz-Arrona, C., Olguin, J.L., Aguirre, A., Sandoval, J.J., 2007. Riparian restoration at the Ayuquila River, Jalisco, Mexico. Program and abstracts of the Soil and Water Conservation Society, annual meeting. July 21, 2007, Saddlebrook Resort, Tampa, USA.
- Mann, C.J., Wetzel, R.G., 2000. Hydrology of an impounded lotic wetland—wetland sediment characteristics. *Wetlands*. 20, 23-32.
- Mendez, J.C., 1998. Dinámica química del estuario del río Coatzacoalcos. Tesis de Maestría. UNAM: Facultad de Ingeniería, Morelos, 90 p.
- Meybeck, M., Horowitz, A.J., Grosbois, C., 2004. The geochemistry of Seine River Basin particulate matter: distribution of an integrated metal pollution index. *Science of the Total Environment*. 328, 219–236
- Miller, C.J., Miller, J.N, 1988. *Statistics for Analytical Chemistry*. Ellis Horwood, London.

- Moalla, S.M.N., 1997. Physical fractionation of trace and rare earth elements in the sediments of Lake Nasser. *Talanta*. 45, 213-221.
- Mohammadi, A., Lak, R., Hooshmand, H. Tracing the source of sediments / pollutants through sedimentology and geochemistry of Chabahar Bay. The Nordic Countries. International Geological Congress. Oslo, Norway, august 6 - 14, 2008.
- Montero, P., Floor, P., Corretgé, G., 1998. The accumulation of rare-earth and high field strength elements in peralkaline granitic rocks: the Galiñeiro orthogneissic complex, Northwestern Spain. *The Canadian Mineralogist*. 35, 683-700.
- Moody, J.R., Lindstrom, R.M., 1977. Selection and cleaning of plastic containers for storage of trace element samples. *Analytical Chemistry*. 49, 2264-2267.
- Mook, W.G., 2000. Environmental isotopes in the hydrological cycle. Principles and application. *Technical Documents in Hydrology* 39. 1, 1-291.
- Morillo, J., Usero, J., Gracia, I., 2007. Potential mobility of metals in polluted coastal sediments in two bays of southern Spain. *Journal of Coastal Research*. 23, 352-361.
- Morse, J.W., 1986. The surface chemistry of calcium carbonate mineral in natural waters: an overview. *Marine Chemistry*. 20, 91-112.
- Muller, B., Sigg, L., 1990. Interaction of trace metals with natural particle surfaces: comparison between adsorption experiments and field measurements. *Aquatic Science*. 52, 75-92.
- Murray, R.W., Buchholtz Ten Brink, M.R., Gerlach, D.C., Price Russ III, G., Jones D.L., 1991. Rare earth, major, and trace elements in chert from the Franciscan Complex and Monterey Group, California: Assessing REE sources to fine-grained marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 55, 1875-1895.
- Narayana, Y., Shetty, P.K., Siddappa, K., 2006. Behavior of ^{210}Po and ^{210}Pb in high background areas of coastal Kerala on the south west coast of India. *Applied Radiation and Isotopes*. 64, 396-40.
- Nieuwenhuize, J., Maas, Y.E.M., Middelburg, J.J., 1994. Rapid analysis of organic carbon and nitrogen in particulate materials. *Marine Chemistry*. 45, 217-224.
- Nittrouer, C.A., DeMaster, D.J., McKee, D.A., Cutshall, N.H., Larsen, I.L., 1984. The effect of sediment mixing on ^{210}Pb accumulation rate for the Washington continental shelf. *Marine Geology*. 54, 201-221.
- Önal, G., Özer, M., Arslan, F., 2003. Sedimentation of clay in ultrasonic medium. *Minerals Engineering*. 16, 129-134.

- Páez-Osuna, F., Mandelli, E.F., 1985. ^{210}Pb in tropical coastal lagoon sediment core. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*. 20, 367-374.
- Páez-Osuna, F., Botello, V.A., Villanueva, S., 1986. Heavy metals in Coatzacoalcos Estuary and Ostión Lagoon, México. *Marine Pollution Bulletin*. 17, 516-519.
- Piotrowski, S., 2004. Geochemical characteristics of bottom sediments in the Odra River estuary-Roztoka Odrzańska (north-west Poland). *Geological Quarterly*. 48, 61-76.
- Plater, A.J., Appleby, P.G., 2004. Tidal sedimentation in the Tees estuary during the 20th century: radionuclide and magnetic evidence of pollution and sedimentary response. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*. 60, 179-192.
- Rae, J.E., Allen, J.R.L., 1993. The significance of organic matter degradation in the interpretation of historical pollution trends in depth profiles of estuarine sediments. *Estuaries*. 16, 678-682.
- Ramessur, R.T., 2004. Statistical comparison and correlation of zinc and lead in estuarine sediments along the western coast of Mauritius. *Environment International*. 30, 1039-1044.
- Ramos, L., Hernández, L.M., González, M.J., 1994. Sequential fractionation of copper, lead, cadmium and zinc in soil from or near Donana National Park. *Journal of Environmental Quality*. 23, 50-57.
- Robbin, J. A., Herche, L.R., 1993. Models and uncertainty in ^{210}Pb dating of sediments. *Verhandlunged des Internationalen Verein Limnologie*. 25, 217-222.
- Robbins, J.A., Edgington, D.N., 1975. Determination of recent sedimentation rates in Lake Michigan using Pb-210 and Cs-137. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 39, 285-304.
- Rosales-Hoz, L., Carranza-Edwards, A., Arias-Reynada, S., Santiago-Pérez, S., 1992. Distribución de metales en sedimentos recientes del suroeste del Golfo de México. *Anales del Instituto de Ciencias del Mar y Limnología*. Contribución 717.
- Rosales-Hoz, L., Carranza-Edwards, A., 1998. Heavy metals in sediments from Coatzacoalcos River México. Bull. *Environmental Contamination and Toxicology*. 60, 553-561.
- Rosales-Hoz, L., Carranza-Edwards, A., Carvajal-Romero, P., Mendez-Jaime C., Ruiz-Santoyo, M.E., 2003a. Physico-chemical seasonal variability of a tropical estuary: major and minor elements in water and air. *Environmental Geology*. 44, 790-798.

- Rosales-Hoz, L., Cundy, A.B., Bahena-Manjarrez, J.L., 2003b. Heavy metals in sediment core from tropical estuary affected by anthropogenic discharges: Coatzacoalcos estuary, Mexico. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*. 58, 117-126.
- Rosales-Hoz, L., Carranza-Edwards, A., Santiago-Perez, S., Morales De La Garza, E., 2005. Spatial trends in the geochemical composition of sediments in the Panuco River discharge area, Gulf of Mexico. *Environmental Geology*. 48, 496-506.
- Ruiz-Fernández, A.C., 1999. Distribución espacial y temporal de metales pesados en sedimentos lacustres de la cuenca México: Chalco, Texcoco y Cuautitlan Izcalli, Estado de México. Tesis Doctoral, UNAM, Mazatlán, 204 p.
- Ruiz-Fernández, A.C., Páez-Osuna, F., Hillaire-Marcel, C., Soto-Jiménez, M., Ghaleb, B., 2001. Principal Component Analysis Applied to the Assessment of metal pollution from urban wastes in the Culiacan River Estuary. Bull. *Environmental Contamination and Toxicology*. 67, 741-748.
- Ruiz-Fernández, A.C., Marcel-Hillaire, C., Soto-Jimenez, M., Páez-Osuna, F., 2002. Recent sedimentary history of anthropogenic impacts on the Culiacan River Estuary, northwestern México: geochemical evidence from organic matter and nutrients. *Environmental Pollution*. 118, 365-377.
- Ruiz-Fernández, A.C., Hillaire-Marcel, C., Páez-Osuna, F., Ghaleb, B., Soto-Jiménez, M., 2003. Historical trends of metal pollution recorded in the sediments of Culiacan river estuary, northwestern Mexico. *Applied Geochemistry*. 18, 577-588.
- Ruiz-Fernández, A.C., Páez-Osuna, F., Machain-Castillo, M.L., Arellano-Torres, E., 2004. ^{210}Pb geochronology and trace metal fluxes (Cd, Cu and Pb) in the Gulf of Tehuantepec, South Pacific of Mexico. *Journal of Environmental Radioactivity*. 76, 161-175.
- Ruiz-Fernández, A.C., Páez-Osuna, F., Urrutia-Fucugauchi, J., Preda, M., 2005. ^{210}Pb geochronology of sediment accumulation rates in Mexico City Metropolitan Zone as recorded at Espejo de los Lirios lake sediments. *Catena*. 61, 31-48.
- Ruiz-Fernández, A.C., Frignani, M., Tesi, T., Bojórquez-Leyva, H., Giorgio-Bellucci, L., Páez-Osuna, F., 2006. Recent sedimentary history of organic matter and nutrient accumulation in the Ohuira Lagoon, northwestern México. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*. 53, 159-167.

- Sakaguchi, A., Yamamoto, M., Sasaki, K., Kashiwaya, K., 2006. Uranium and thorium isotope distribution in an offshore bottom sediment core of the Selenga Delta, Lake Baikal, Siberia. *Journal of Paleolimnology*. 35, 807-818.
- Salomons, W., Fostner, U., 1984. Metals in the hydrocycle. Springer, Berlin.
- Sanchez-Cabeza, J.A., Masqué, P., Ani-Ragolta, I., Merino, J., Frignani, M., Alvisi, F., Palanques, A., Puig, P., 1999. Sediments accumulation rates in the southern Barcelona continental margin (NW Mediterranean Sea) derived from ^{210}Pb and ^{137}Cs chronology. *Progress in Oceanography*. 44, 313-332.
- Sanchez-Cabeza, J.A., Ani-Ragolta, I., Masqué, P., 2000. Some consideration of the ^{210}Pb constant rate supply (CRS) dating model. *Limnol. Oceanogr.* 45, 990-995.
- Sanchez-Cabeza, J.A., 2009. Environmental records of anthropogenic impacts on coastal ecosystems: An introduction. *Marine Pollution Bulletin*. 59, 87-90.
- Santschi, P.H., Presley, B.J., Wade, T.L., Garcia-Romero, T., Baskaran, M., 2001. Historical contamination of PAHs, DDTs, and heavy metals in Mississippi River Delta, Galveston Bay and Tampa Bay sediment core. *Marine Environmental Research*. 52, 51-79.
- Sapozhnikov, Y.A., Egorov, O.B., Efimov, I.P., Pirogova, S.V., Kutseva, N.K., 1993. Determination of lead-210 in bottom sediments via bismuth-210. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry Letters*. 176, 353-359.
- Schropp, S.J., Lewis, F.G., Windom, H.L., Ryan, J.D., Calder, F.D., Burney, L.C., 1990. Interpretation of metal concentrations in estuarine sediments of Florida using aluminum as a reference element. *Estuaries*. 13, 227-235.
- Sherrell, R.M., Boyle, E.A., 1992. Isotopic Equilibration between dissolved and suspended particulate lead in the Atlantic Ocean evidence from ^{210}Pb and stable Pb isotopes. *Journal of Geophysical Research*. 97, 11257-11268.
- Sheskin, D., 2005. Handbook of parametric and nonparametric statistical procedures. CRC Press, California.
- Shozugawa, K., Kuno, A., Sano, Y., Matsuo, M., 2008. Estimation of the sources of pelagic sediments from the South Pacific Ocean to the Antarctic Ocean. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 278, 331-335.

- Shumilin, E., Nava-Sanchez, E., Sapozhnikov, D., Kalmykov, S., Godinez-Orta, L., 1999. Sedimentary records of recent environmental conditions along the eastern coast of the Baja California Peninsula, Mexico. In: Proceedings of 10th Symposium on Global Changes Studies. 79th Annual meeting of the American Meteorological Society (Dallas, Texas, 10-15 January 1999), Dallas, Texas, pp.69-72.
- Shumilin, E.N., Kalmykov, S., Sapozhnikov, D., Nava-Sánchez, E., Gorsline, D., Godínez-Orta, L., Sapozhnikov, Y., Holguin-Quiñones, O., Rodríguez-Castañeda, A., 2000. Major and trace element accumulation in coastal sediments along southeastern Baja California studied by instrumental neutron activation analysis and ²¹⁰Pb dating. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 246, 533-541.
- Shumilin, E., Gordeev, V., Rodríguez- Figueroa, G., Demina, L., Choumiline, K., 2010. Assessment of geochemical mobility of metals in surface sediments of the Santa Rosalia mining region, western Gulf of California. *Environmental Contamination and Toxicology*. Article in press.
- Sirinawin, W., Sompongchaiyakul, P., 2005. Nondetrital and total metal distribution in core sediments from the U-Tapao Canal, Songkhla, Thailand. *Marine Chemistry*. 94, 5-16.
- Smith, J.N., Walton, A., 1980. Sediment accumulation rates and geochronologies measured in the Saguenay Fjord using the ²¹⁰Pb dating method. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 44, 225-240.
- Snedecor, G.W., Cochran, W.G., 1970. Statistical methods. CECSA, Iowa.
- Sorgente, D., Frignani, M., Langone, L., Ravaioli, M., 1999. Chronology of marine sediments interpretation of activity-depth profiles of ²¹⁰Pb and other radioactive tracers part 1. *Technical Report 5*. 4, 1-27.
- Soto-Jiménez, M.F., Páez-Osuna, F., 2010. A first approach to study the mobility and behavior of lead in hypersaline salt marsh sediments: Diffusive and advective fluxes, geochemical partitioning and Pb isotopes. *Journal of Geochemical Exploration*. Article In press.
- Steinnes, E., Rambæk, J.P., Hanssen, J.E., 1992. Large-scale multi-element survey of atmospheric deposition using naturally growing moss as biomonitor. *Chemosphere*. 35, 735-752.
- Stevenson, A.G., 2001. Metal concentrations in marine sediments around Scotland: a baseline for environmental studies. *Continental Shelf Research*. 21, 879-897.

- Sutherland, R.A., Tack, F.M.G., Ziegler, A.D., Bussen, J.O., 2004. Metal extraction from road-deposited sediments using nine partial decomposition procedures. *Applied Geochemistry*. 19, 947-955.
- Tam, N.F.Y., Yao, M.W.Y., 1999. Three Digestion Methods to determine concentrations of Cu, Zn, Cd, Ni, Pb, Cr, Mn, and Fe in mangrove sediments from Sai Keng, Chek Keng, and Sha Tau Kok, Hong Kong. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. 62, 708-716.
- Tamura, H., Katayama, N., Furuichi, R., 1996. Modeling of ion-exchange reactions on metal oxides with the Frumkin Isotherm 1 Acid-base and charge characteristics of MnO₂, TiO₂, Fe₃O₄, and Al₂O₃ surfaces and adsorption affinity of alkali metal ions. *Environmental Science and Technology*. 30,1198-1204.
- Tateda, Y., Carvalho, P.F., Fowler, S.W., Miquel, J.C., 2003. Fractionation of ²¹⁰Po and ²¹⁰Pb in coastal waters of the NW Mediterranean continental margin. *Continental Shelf Research*. 23, 295-316.
- Tessier, A., Cambell, P.G.C., Bisson, M., 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*. 51, 844-851.
- Tessier, A., Fortin, D., Belzile, N., De Vitre, R.R., Leppard, G.G., 1996. Metal sorption to diagenetic iron and manganese oxyhydroxides and associated organic matter: narrowing the gap between field and laboratory measurements. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 60, 387-404.
- Thomson, J., Higgs, N.C., Croudace, I.W., Colley, S., Hydes, D.J., 1993. Redox zonation of elements at an oxic/post-oxic boundary in deep-sea sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 57, 579-595.
- Thunell, R.C., Pride, C.J., Tappa, E., Muller-Karger, F.E., 1994. Biogenic silica fluxes and accumulation rates in the Gulf of California. *Geology*. 22, 303-306.
- Traumannsheimer, M., Schramel, P., Winkler, R., Bunzl, K., 1998. Chemical fractionation of some natural radionuclides in a soil contaminated by slags. *Environment Science Technology*. 32, 238-243.
- Trivedi, P., Axe, L., 2000. Modeling Cd and Zn sorption to hydrous metal oxides. *Environmental Science and Technology*. 34, 2215- 2223.
- Turekain, K.K., Nozaki, Y., Benninger, L.K., 1977. Geochemistry of atmospheric radon and radon products. *Annual Review of Earth and Planetary Science*. 5, 227-55.

- UNEP/IOC/IAEA/FAO, 1990. Contaminant monitoring programmes using marine organisms: quality assurance and good laboratory practice. *Reference methods for marine pollution studies*. No. 57.
- UNEP/IOC/IAEA, 1995. Manual for the geochemical analysis of marine sediments and suspended particulate matter. *Reference methods for marine pollution studies*. No. 64.
- Van der Veen, A., Ahlers, C., Zachmann, D.W., Friese, K., 2006. Spatial distribution and bonding forms of heavy metals in sediments along the middle course of the River Elbe (km 287...390). *Acta Hydrochimica Hydrobiologica*. 34, 214-222.
- Van Iperen, J., Helder, W., 1985. A method for determination of organic carbon in calcareous marine sediments. *Marine Geology*. 64, 179-187.
- Vasconcelos, F.P., Piron-Frenet, M., Perthuisot, J.P., Ben-Haj, S., Alliot, A., 1995. Trace metal dynamics in tidal estuaries. *Journal of Coastal Research*. 11, 763-75.
- Vásquez-Bedoya, L.F., 2006. Geocronología reciente (^{210}Pb) de la evolución de la contaminación en la zona costera del Golfo de Tehuantepec. Tesis de Maestría. UNAM, Mazatlán, 131 p.
- Vernet, J. P., 1992. Impact of heavy metals on the environment (Trace metals in the environment; 2). Elsevier, Amsterdam.
- Vertacnik, A., Prohic, E., Juracic M., Barisic, D., Lulic, S., 1997. Selected element concentrations in alluvial sediments under garbage disposal site (Zagreb, Croatia). *Water Research*. 31, 1421-1429.
- Wakida, F.T., Lara-Ruiz, D., Temores-Peña, J., Rodriguez-Ventura, J.G., Días, C., García-Flores, E., 2008. Heavy metals in sediments of the Tecate River, Mexico. *Environmental Geology*. 54, 637-642.
- Wan, G.J., Chen, J.A., Wu, F.C., Xu, S.Q., Bai, Z.G., Wan, E.Y., Wang, C.S., Huang, R.G., Yeager, K.M., Santschi, P.H., 2005. Coupling between $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ and organic matter in sediments of a nutrient-enriched lake: and example from Lake Chenghai, China. *Chemical Geology*. 224, 223-236.
- Warren, L.A., Zimmerman, A.P., 1994. Suspended particulate oxides and organic matter interactions in trace metal sorption reactions in a small urban river. *Biogeochemistry*. 23, 21-34.

- Webster, J.G., Swedlund, P.J., Webster, K.S., 1998. Trace metal adsorption onto an acid mine drainage iron (III) oxyhydroxysulfate. *Environmental Science Technology*.132, 1361-8.
- Wen, X., Allen, H.E., 1999. Mobilization of heavy metals from Le An River sediments. *The Science of the Total Environment*. 227, 101-108.
- Willerer, A.O.M., Kot, F.S., Shumilin, E.N., Lutsarev, S., Rodriguez, A.J.M., 2003. Mercury in bottom sediments of the tropical Rio Marabasco, its estuary, and Laguna de Navidad, Mexico. *Bull. Environmental Contamination and Toxicology*. 70, 1213-1219.
- Yu, K.C., Tsai, L.J., Chen, S.H., Ho, S.T., 2001. Correlation analyses on binding behavior of heavy metals with sediment matrices. *Water Research*. 35, 2417-2428.
- Yu-Ling, W., Yaw-Wen, Y., Jyh-Fu, L., 2005. Lead speciation in 0.1N HCl-extracted residue of analog of Pb-contaminated soil. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. 144, 299-301.
- Zhao, Y., Wang, J., Qin, Z., Chen, Y., Wang, X., Wu, M., 1989. Rare earth elements in sediments of the china continental shelf. *Chinese Journal of Oceanology and Limnology*. 7, 1-9.

12. ANEXOS

Anexo 1. Caracterización del sedimento (%) por tamaño de grano en las muestras de sedimento superficial del estuario del río Coatzacoalcos.

Estación	Arena	Limo	Arcilla	Finos
1	75.3	11.7	13.0	24.7
2	25.1	43.9	30.5	74.4
3	57.8	36.6	5.5	42.1
4	27.9	39.2	32.5	71.8
5	45.0	36.2	18.4	54.6
6	33.9	36.9	28.7	65.7

Anexo 2. Contenido de C_T (%) para las muestras de sedimento total, así como para las fracciones de tamaño de grano, arcillas ($< 2 \mu\text{m}$), limo ($2-63 \mu\text{m}$) y arena ($> 63 \mu\text{m}$).

Estación	Muestra	C_T (%)	Desviación estándar	Coefficiente de variación
1	Sedimento	0.81	0.01	1.5
	Arcilla	4.46	0.01	0.2
	Limo	1.22		
	Arena	0.12		
2	Sedimento	1.33	0.01	0.4
	Arcilla	3.65		
	Limo	0.71		
	Arena	0.66		
3	Sedimento	1.72	0.05	3.1
	Arcilla	4.34		
	Limo	0.79		
	Arena	0.99		
4	Sedimento	1.18	0.01	0.5
	Arcilla	2.53		
	Limo	0.65	0.004	0.6
	Arena	0.75		
5	Sedimento	1.22	0.02	1.3
	Arcilla	2.39		
	Limo	0.81		
	Arena	0.79		
6	Sedimento	1.25	0.01	0.6
	Arcilla	3.11		
	Limo	0.79		
	Arena	0.74		

Anexo 3. Contenido de C_{org} (%) para las muestras de sedimento total, así como para las fracciones de tamaño de grano, arcilla (< 2 μm), limo (2-63 μm) y arena (> 63 μm).

Estación	Muestra	C_{org} (%)	Desviación estándar	Coefficiente de variación
1	Sedimento	0.72	0.003	0.4
	Arcilla	4.18		
	Limo	1.13		
	Arena	0.11		
2	Sedimento	1.14	0.003	2.8
	Arcilla	3.64		
	Limo	0.66		
	Arena	0.58		
3	Sedimento	1.27	0.003	2.8
	Arcilla	4.31		
	Limo	0.79		
	Arena	0.90		
4	Sedimento	0.90	0.008	1.4
	Arcilla	2.52		
	Limo	0.60		
	Arena	0.66		
5	Sedimento	0.93	0.008	1.4
	Arcilla	2.39		
	Limo	0.81		
	Arena	0.79		
6	Sedimento	1.10	0.008	1.4
	Arcilla	2.87		
	Limo	0.79		
	Arena	0.66		

Anexo 4. Contenido de C_{inorg} (%) para las muestras de sedimento total, así como para las fracciones de tamaño de grano, arcilla (< 2 μm), limo (2-63 μm) y arena (> 63 μm).

Estación	Muestra	C_{ing} (%)	Desviación estándar	Coefficiente de variación
1	Sedimento	0.09	0.003	0.4
	Arcilla	0.28		
	Limo	0.08		
	Arena	0.004		
2	Sedimento	0.19	0.003	0.4
	Arcilla	0.003		
	Limo	0.04		
	Arena	0.08		
3	Sedimento	0.45	0.003	0.4
	Arcilla	0.02		
	Limo	0.00		
	Arena	0.09		

Anexo 4. Contenido de C_{inorg} (%) para las muestras de sedimento total, así como para las fracciones de tamaño de grano, arcilla (< 2 μm), limo (2-63 μm) y arena (> 63 μm). (Continuación)

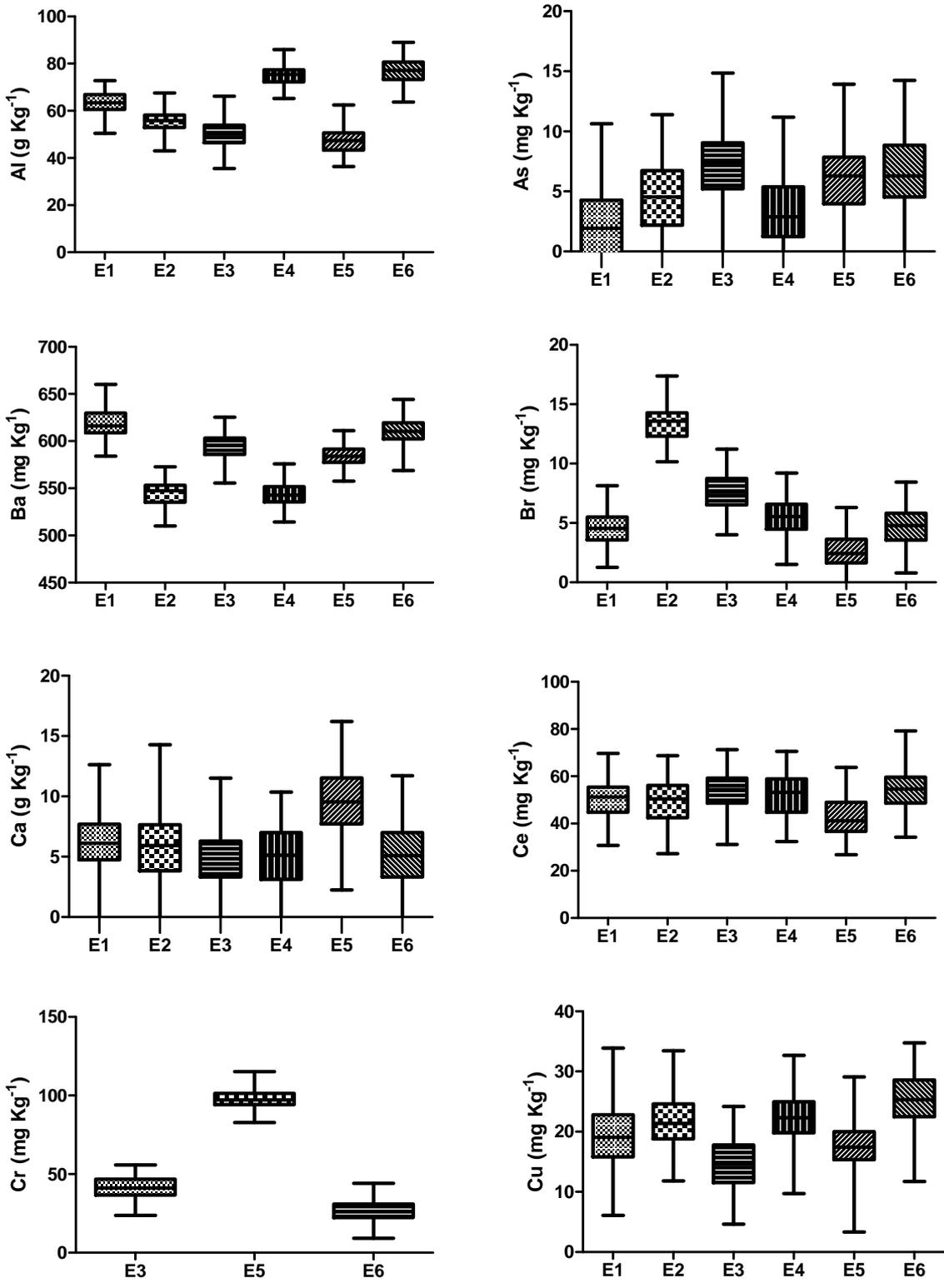
Estación	Muestra	C_{ing} (%)	Desviación estándar	Coefficiente de variación
4	Sedimento	0.28		
	Arcilla	0.01		
	Limo	0.05		
	Arena	0.09		
5	Sedimento	0.28		
	Arcilla	0.16		
	Limo	0.02		
	Arena	0.34		
6	Sedimento	0.15	0.003	0.016
	Arcilla	0.23		
	Limo	0.00		
	Arena	0.08		

Anexo 5. Concentraciones de elementos mayoritarios y minoritarios en las muestras de sedimento superficial del estuario del río Coatzacoalcos. Las concentraciones están dadas en mg kg^{-1} , excepto para el Al, K, Ca, Mn y Fe (g kg^{-1}).

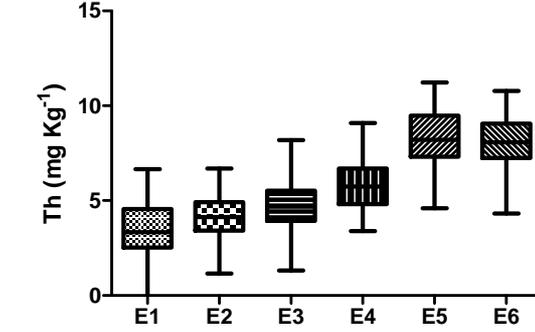
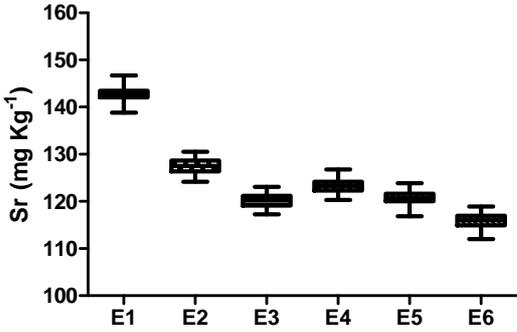
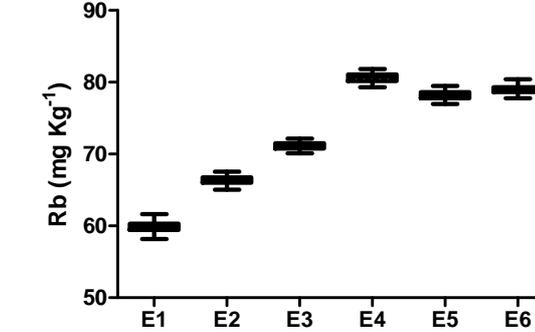
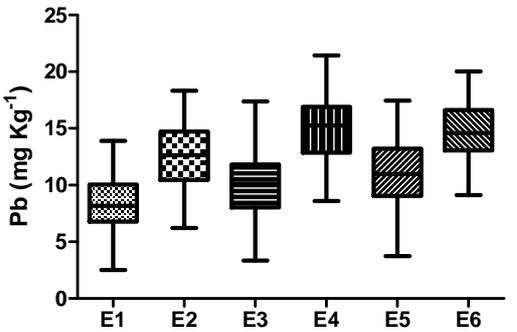
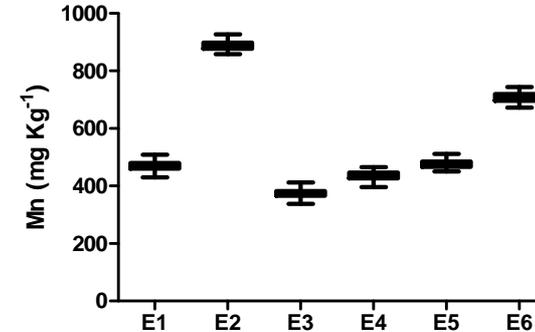
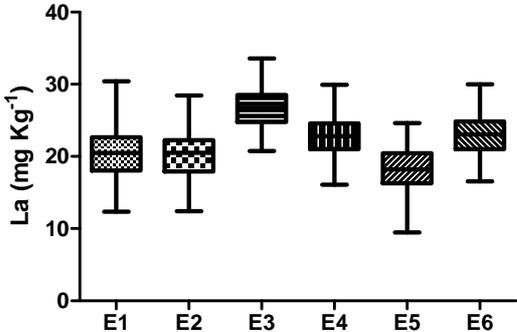
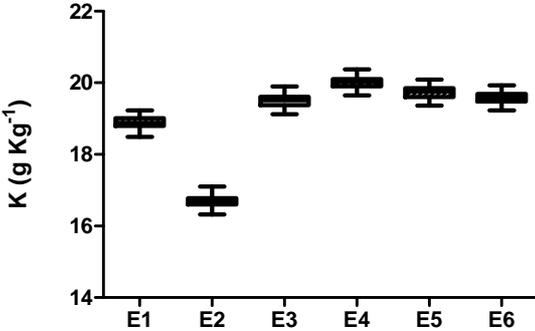
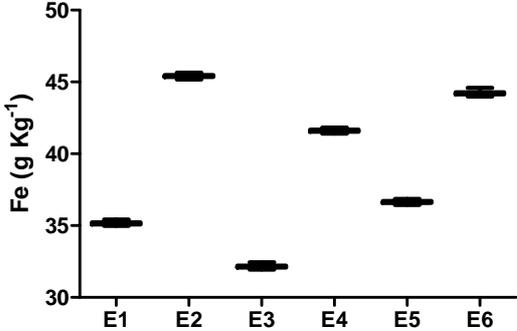
Elemento	Estación					
	1	2	3	4	5	6
Al	62.9	55	50.5	74.7	47.9	77.5
As	1.3	4.2	7.2	3.4	5.9	6.2
Ba	620	542	594	546	585	609
Br	4.9	13.3	7.6	5.4	2.6	4.9
Ca	5.7	5.6	4.9	5.2	9.7	5.1
Ce	49.3	49.4	53.6	52.7	42.8	52.8
Cr	---	---	41	---	97	26.3
Cu	19.3	21.7	14.2	21.7	16.7	25.1
Fe	35.2	45.4	32.2	41.6	36.6	44.2
K	18.9	16.7	19.5	20	19.8	19.6
La	20.4	20.1	27.2	23.2	17.9	23.8
Mn	471	887	376	434	478	706
Pb	7.7	12.8	10.7	15.1	10.8	15.2
Rb	59.8	66.3	71.2	80.6	78.3	79.0
Sr	143	127	120	123	121	116
Th	3.3	4.1	4.8	5.7	8.2	7.8
V	---	71	53	141	77	142
Zn	70.7	88.9	74.1	94.5	82.7	92.4
Zr	485	427	562	425	690	694

*(--), concentración por debajo del límite de detección.

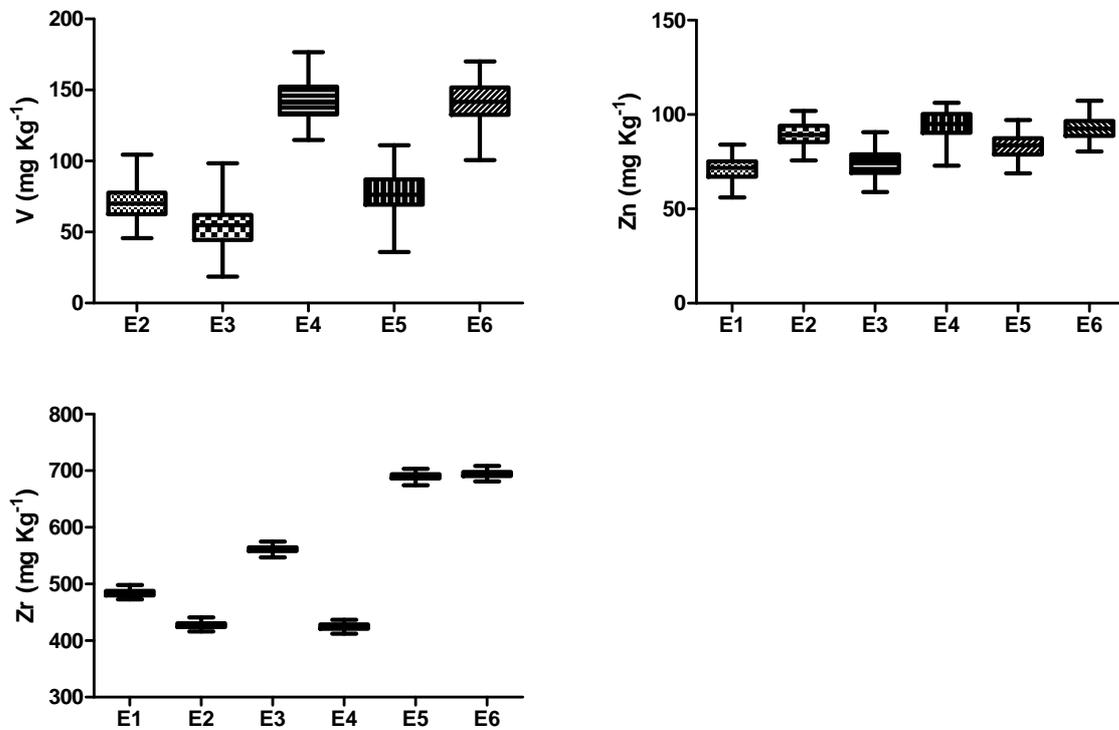
Anexo 6. Diagramas de caja (Whisker) para las concentraciones de los elementos mayoritarios y elementos traza en las muestras de sedimento del estuario del río Coatzacoalcos.



Anexo 6. Diagramas de caja (Whisker) para las concentraciones de los elementos mayoritarios y elementos traza en las muestras de sedimento del estuario del río Coatzacoalcos.



Anexo 6. Diagramas de caja (Whisker) para las concentraciones de los elementos mayoritarios y elementos traza en las muestras de sedimento del estuario del río Coatzacoalcos.



Anexo 7. Actividad específica de ²¹⁰Pb (Bq kg⁻¹) en muestras de sedimento total.

Estación	²¹⁰ Pb (Bq kg ⁻¹)	Desviación estándar	Coefficiente de variación
1	20.45	0.51	1.2
2	29.79	0.48	2.8
3	21.37	0.52	2.1
4	31.54	0.43	9.3
5	23.30	0.51	2.0
6	28.68	0.52	3.4

Anexo 8. Actividad específica de ^{210}Pb (Bq kg^{-1}) en las fracciones de tamaño de grano, arcilla ($< 2 \mu\text{m}$), limo ($2\text{-}63 \mu\text{m}$) y arena ($> 63 \mu\text{m}$).

Estación	Fracción	^{210}Pb (Bq kg^{-1})	Desviación estándar	Coefficiente de variación
1	Arcilla	77.03	0.34	1.8
	Limo	30.16	0.49	0.04
	Arena	9.06	0.51	7.2
2	Arcilla	79.97	0.44	0.8
	Limo	18.96	0.54	0.4
	Arena	13.83	0.54	1.7
3	Arcilla	67.86	0.40	6.2
	Limo	14.66	0.52	0.2
	Arena	10.64	0.55	14.6
4	Arcilla	91.63	0.44	0.7
	Limo	23.09	0.50	1.2
	Arena	16.80	0.54	4.2
5	Arcilla	58.97	0.50	4.1
	Limo	19.88	0.54	3.3
	Arena	12.76	0.51	10.6
6	Arcilla	74.68	0.44	3.5
	Limo	24.44	0.50	2.7
	Arena	14.07	0.51	1.0