



Posgrado en Ciencias del Mar y Limnología

**Universidad Nacional Autónoma de México
Unidad Académica Mazatlán**



INCORPORACIÓN DE METALES EN TESTAS DE FORAMINÍFEROS DESDE LOS SEDIMENTOS Y AGUA ASOCIADOS EN LA LAGUNA COSTERA ESTERO DE URÍAS, SINALOA, MÉXICO

TESIS

**Que para obtener el grado académico
de Maestro en Ciencias
(Química Acuática)**

Presenta:

IBQ. Daniela Alvarado Zambrano

Director de Tesis:

Dr. Carlos René Green Ruiz

Comité tutorial:

Dra. Ma. Luisa Machaín Castillo

Dr. Ana Carolina Ruiz Fernández

Dr. Gabriel Núñez Nogueira

Dr. Gerardo Gold Bouchot



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.

© Queda prohibida la reproducción y uso total o parcial de la información contenida en este trabajo sin previa autorización del autor y del director de tesis.



La presente tesis titulada “Incorporación de metales en testas de foraminíferos desde los sedimentos y agua asociados en la laguna costera estero de Urías, Sinaloa, México” realizada por la alumna Daniela Alvarado Zambrano del Posgrado en Ciencias del Mar y Limnología, se llevó a cabo bajo la dirección del Dr. Carlos René Green Ruiz en el Laboratorio de Geomicrobiología y Sedimentología de la Unidad Académica Mazatlán del Instituto de Ciencias del Mar y Limnología de la Universidad Nacional Autónoma de México.

Parte del trabajo de laboratorio se llevó a cabo en el Instituto para el Ambiente Marino Costero del Consejo Nacional de Investigación de Italia (IAMC-CNR por sus siglas en italiano), ubicado en Capo Granitola, Trapani, Italia, bajo la tutela del Dr. Mario Sprovieri y de la Dra. Daniela Salvagio Manta.

*A mi familia,
a Noé que vino a recordarme el amor por los míos,
a mi abuelo “Pluma Blanca”, ejemplo de vida.*

AGRADECIMIENTOS

El agradecimiento más grande que pueda dedicar en estas páginas es para el Dr. Carlos R. Green, por brindarme su conocimiento, amistad, incomparable flexibilidad y apoyo durante los 3 años que llevo de conocerle.

A los miembros del comité tutorial, Dra. Ma. Luisa Machaín Castillo, Dra. A. Carolina Ruiz Fernández, Dr. Gabriel Núñez Nogueira, y Dr. Gerardo Gold Bouchot, que estuvieron apoyando la realización de este trabajo de tesis mediante sus acertados comentarios y sugerencias para obtener un mejor resultado.

Al Dr. José Salgado Barragán, al M. en C. Sergio Rendón Rodríguez, M. en C. Arturo Núñez Pastén, IBT. Susana Osuna, IBT. Roberto Rivera Hernández, IBT. Carolina Bojórquez Sánchez, y Lic. Francisco Vásquez Melchor, por su ayuda durante los dos muestreos realizados en el Estero de Urías.

Al Químico Humberto Bojórquez Leyva, por sus invaluable consejos y ayuda con el trabajo de laboratorio.

A la IBQ. Leonor Tripp, por su disponibilidad de ayuda en el trabajo de laboratorio; por su carácter amable que levanta el ánimo de todos.

M. en C. Sergio Rendón Rodríguez, por su ayuda en el uso de microscopio para la recolección de muestras de foraminíferos y la toma de fotografías de éstos.

Dr. Samuel Gómez Noguera, por ayudar con la captura de fotografías de los foraminíferos.

A la M. en C. Libia H. Pérez Bernal, IBT. Carolina Bojórquez Sánchez, M. en C. J. Rigoberto Raygoza Viera, y M. en C. Jorge Ontiveros, por su ayuda y consejos sobre el trabajo de laboratorio. A Christian Saracco por su apoyo con la recolección de foraminíferos

A la Sra. Clara Ramirez Jauregui por su asesoría en la búsqueda y recolección de información bibliográfica.

Al Mat. Germán Ramirez Reséndiz y al Lic. Carlos Suárez por el apoyo en la realización de mapas, en la aplicación de programas de cómputo, y multiples reparaciones de computadora personal.

A la Lic. Herlinda por su apoyo en el manejo del equipo de cómputo.

A la Sra. Margarita Cordero por su apoyo en los trámites escolares.

En Italia, al Dr. Mario Sprovieri, Dra. Daniela Salvagio Manta, Stella, Nadia, Marianna, Elvira, Davide Vallese y Anna Traina, gracias por el apoyo y confianza que me brindaron como colega y persona.

A las personas que están conmigo para soportarme y hacerme sentir grande, mis amigos, Caro Bojórquez, Ana, Daniela, Kattia, María José, Nadia, Caro Delgado, José Ángel, David y Manuel.

A Sara, Perla, Ruth, Roberto, Rigo, Daniel, Aziria, Fabianne, Alma, Alejandra, Emma, y Briseida, que en menor o mayor medida han estado para mí durante este tiempo.

A esas personas con las que no comparto más mi tiempo y amistad, pero sin duda fueron parte importante en esta etapa de mi vida.

ÍNDICE

	Pág.
RESUMEN	1
1. INTRODUCCIÓN	2
2. MARCO TEÓRICO	
2.1 Metales	4
2.2 Foraminíferos	5
2.3 Uso de los foraminíferos como bioindicadores de cambios ambientales	5
2.4 Relación Me/Ca (Metal/Calcio) y coeficiente de partición (DMe)	7
3. ANTECEDENTES	
3.1 Sedimentos como indicadores	9
3.2 Estudios en organismos	10
3.3 Estudios con foraminíferos como indicadores	10
3.4 Estudios con foraminíferos en condiciones de cultivo	12
4. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	13
5. HIPÓTESIS	14
6. OBJETIVOS	
6.1 Objetivo General	15
6.2 Objetivos Particulares	15
7. ÁREA DE ESTUDIO	
7.1 Localización	16
7.2 Clima	17
7.3 Marco Geológico	17
7.4 Actividades Antropogénicas	17
8. METODOLOGÍA	
8.1 Muestreo	19
8.2 Tratamiento de muestras de sedimento	19
8.3 Tratamiento de muestras de agua: separación de material particulado y disuelto	20
8.4 Análisis de distribución de tamaño de grano	20
8.5 Determinación de carbono inorgánico	21

8.6 Determinación de carbono orgánico	21
8.7 Digestión total de los sedimentos y material particulado	22
8.8 Extracción líquido-líquido de muestras de agua	23
8.8.1 Agua de fondo	23
8.8.2 Agua intersticial	24
8.9 Separación de foraminíferos	25
8.10 Análisis físico-químico de foraminíferos mediante microscopía electrónica por escaneo	26
8.11 Limpieza y digestión de testas de foraminíferos	27
8.12 Análisis de metales	
8.12.1 ICP-AES	28
8.12.2 ICP-MS	29
8.13 Cálculos y análisis estadísticos	29
8.14 Control de calidad	
8.14.1 Precisión	30
8.14.2 Exactitud	30
9. RESULTADOS	
9.1 Sedimento	
9.1.1 Caracterización del sedimento	
9.1.1.1 pH	33
9.1.1.2 Análisis de distribución de tamaño de grano	33
9.1.1.3 Contenido de carbono inorgánico	34
9.1.1.4 Contenido de carbono inorgánico en relación con el tamaño de grano	35
9.1.1.5 Contenido de carbono orgánico	37
9.1.1.6 Contenido de carbono orgánico en relación con el tamaño de grano	38
9.1.2 Contenido total de metales en muestras de sedimento superficial	40
9.1.2.1 Correlación entre metales y variables geoquímicas	42
9.1.2.2 Proporciones Me/Ca (Metal/Calcio) de los sedimentos	45
9.1.3 Normalización de la concentración de metales	46
9.1.4 Comparación con normatividad internacional	49

9.2 Agua	
9.2.1 Agua de fondo	
9.2.1.1 Características del agua	52
9.2.1.2 Concentración total de metales en material particulado	53
9.2.1.3 Concentración total de metales disueltos	55
9.2.1.4 Proporciones Me/Ca (Metal/Calcio) en agua	61
9.2.2 Agua intersticial	
9.2.2.1 Concentración total de metales en material particulado	62
9.2.2.2 Proporciones Me/Ca (Metal/Calcio) en agua	63
9.3 Foraminíferos	
9.3.1 Especímenes de foraminíferos <i>Ammonia</i> sp.	65
9.3.2 Análisis SEM	66
9.3.3 Proporciones Me/Ca (Metal/Calcio) en foraminíferos	68
9.3.4 Coeficientes de correlación entre la proporción Me/Ca (Metal/Calcio) en foraminíferos con los otros compartimentos y coeficiente de partición (DMe).	68
10. CONCLUSIONES	74
11. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	76
11. ANEXOS	93

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Área de estudio	
7.1 Estero de Urías, en el sur del Estado de Sinaloa.	16
Resultados	
9.1 Distribución porcentual por tamaño de partícula de sedimento superficial de la laguna costera Estero de Urías.	34
9.2 Concentración en porcentajes de CO_3^{2-} en muestras de sedimento superficial del Estero de Urías.	35
9.3. Distribución espacial del contenido de carbono inorgánico a lo largo del Estero de Urías.	36
9.4 Contenido de carbono inorgánico y su relación con el tamaño de grano.	37
9.5 Concentración en porcentajes de carbono orgánico en muestras de sedimento superficial del Estero de Urías.	37
9.6 Distribución del porcentaje de carbono orgánico a lo largo del Estero de Urías.	38
9.7 Contenido de carbono orgánico y su relación con el tamaño de grano.	39
9.8 Distribución espacial del contenido total de metales en muestras de sedimento superficial (mg/kg)	41
9.9 Proporciones Me/Ca en los sedimentos superficiales del Estero de Urías	46
9.10 Resumen de resultados de FE en sedimentos superficiales de Estero de Urías.	48
9.11 Comparación de concentración de metales en sedimento con valores guía de calidad, propuestos por NOAA (SQuiRTs).	51
9.12 Distribución espacial de la concentración de metales en material particulado en muestras de agua de fondo ($\mu\text{g/l}$).	54
9.13 Distribución espacial de la concentración de metales disueltos en muestras de agua de fondo.	58
9.14 Comparación de las concentraciones de metales disueltos con la concentración promedio en agua marina (Bruland y Lohan, 2006) y con los límites máximos permisibles por la NOM 001-ECOL 1996 (unidades	

en $\mu\text{g/l}$).	60
9.15 Proporciones Me/Ca calculadas en muestras de agua de fondo (fase disuelta).	61
9.16 Comparación del contenido de material particulado en las muestras de agua intersticial y el contenido de arcillas en las mismas muestras.	63
9.17 Distribución espacial de la concentración de metales en material particulado en muestras de agua intersticial	64
9.18 Proporción Me/Ca en muestras de agua intersticial (fase disuelta).	65
9.19 Número de especímenes de <i>Ammonia</i> sp. en muestras de sedimento superficial del Estero de Urías.	66
9.20 Imágenes tomadas con el SEM a especímenes de <i>Ammonia</i> sp.	67
9.21 Ejemplo de un análisis de la composición química del recubrimiento de algunos especímenes de foraminíferos, determinado por rayos X.	67
9.22 Proporciones Me/Ca calculadas en testas de foraminíferos bentónicos <i>Ammonia</i> sp.	69

ÍNDICE DE TABLAS

	Pág.
Metodología	
8.1. Esquema de operación del microondas* para la digestión total de sedimentos.	22
8.2 Precisión en análisis de carbono orgánico, inorgánico y de metales totales en sedimento.	31
8.3 Exactitud en el análisis de metales totales en material particulado.	31
8.4 Exactitud en el análisis de metales totales en sedimento.	32
8.5 Exactitud en el análisis de metales totales en muestras de agua de fondo.	32
Resultados	
9.1 pH medido en sedimentos superficiales de la laguna Estero de Urías.	33
9.2 Concentración de carbonatos en sedimento superficial de diversas lagunas costeras.	36
9.3 Concentración de carbono orgánico en sedimento superficial de diversas lagunas costeras.	39
9.4 Matriz de los coeficientes de correlación (r) entre el tamaño de grano y el contenido de carbono orgánico.	40
9.5 Concentración total de metales en sedimentos superficiales del Estero de Urías, reportados por otros estudios.	43
9.6 Concentración total de metales en sedimento superficial de diversas lagunas costeras.	43
9.7 Matriz de correlación para las concentraciones de metales y las características geoquímicas de los sedimentos de Estero de Urías.	44
9.8 Factores de enriquecimiento normalizados con Li en sedimentos superficiales.	47
9.9 Clases de factores de enriquecimiento de un metal.	48
9.10 Características del agua de fondo. Temperatura del agua, pH, salinidad , oxígeno disuelto y cantidad de material particulado (MP).	53
9.11 Contenido de metales en material particulado en muestras de agua de diferentes lagunas costeras.	56
9.12 Contenido de metales disueltos en muestras de agua de fondo de	

diferentes lagunas costeras.	59
9.13 Proporciones Me/Ca en foraminíferos obtenidas por diversos estudios, unidades en mmol/mol Ca.	70
9.14 Matriz de los coeficientes de correlación (r) entre la proporción Me/Ca de los foraminíferos y Me/Ca del sedimento	71
9.15 Matriz de los coeficientes de correlación (r) entre la proporción Me/Ca de los foraminíferos y Me/Ca del agua de fondo	71
9.16 Matriz de los coeficientes de correlación (r) entre la proporción Me/Ca de los foraminíferos y Me/Ca del agua intersticial	71
9.17 Coeficiente de partición (DMe) calculado entre las proporciones Me/Ca de las testas de foraminíferos y las proporciones Me/Ca del sedimento.	72
9.18 Coeficiente de partición (DMe) calculado entre las proporciones Me/Ca de las testas de foraminíferos y las proporciones Me/Ca del agua de fondo.	72
9.19 Coeficiente de partición (DMe) calculado entre las proporciones Me/Ca de las testas de foraminíferos y las proporciones Me/Ca del agua intersticial.	73

RESUMEN

Con el fin de determinar la viabilidad del uso de foraminíferos bentónicos (*Ammonia* sp.) como bioindicadores de contaminación por metales en el Estero de Urías, se realizaron mediciones de la concentración total de metales en sedimentos superficiales, en agua de fondo (fase disuelta y particulada), en agua intersticial (fase particulada) y en testas de especímenes de este grupo de organismos, mediante espectrometría de masas y de emisión atómica. El tamaño promedio predominante de los sedimentos fue arena (66%), con un valor de pH ligeramente ácido (6.85) y contenidos de carbono inorgánico entre 6.5 - 27.3% y de carbono orgánico entre 1.8 - 12 %. El orden de la concentración total de los metales analizados fue $V > Zn > Pb > Li > Cu > Ni > Co > Cd$. Se observó una fuerte correlación entre V-Co y V-Pb, que indica que posiblemente el V comparte el mismo origen con el Co y Pb; la fuerte correlación entre Li-Ni y Li-Zn posiblemente representa que estos elementos son litogénicos. Se calcularon los factores de enriquecimiento y, de acuerdo con la clasificación propuesta por Birth (2003), se encontró que el Co, Ni, V y Zn no se encuentran enriquecidos, por otro lado, el Cu presenta un enriquecimiento mínimo, y finalmente, el Cd y Pb muestran un enriquecimiento moderado. Se determinó el pH (6.3-7.9) la temperatura (21.6- 25.8°C), salinidad (33.36- 41.56 ‰), oxígeno disuelto (3.28- 9.75 mg/l) y material particulado en muestras de agua de fondo. El orden de la concentración total de los metales analizados en la fase particulada de el agua de fondo siguió fue $Zn > V > Li > Pb > Cu > Ni > Co > Cd$; en la fase disuelta fue: $Zn > Cu > Ni > Pb > Co > Cd > Li$; y en la fase particulada del agua intersticial fue $Zn > V > Li > Pb > Cu > Ni > Co > Cd$. Los coeficientes de partición calculados entre las concentraciones de metales halladas en las testas de los foraminíferos y la fase disuelta del agua de fondo fueron en promedio: Cd (284.10 E+03), Co (87361.2), Cu (200.8), Li (147.42 E+05), Ni (1.9), Pb (103.31 E+04) y Zn (9609.6); los calculados entre las testas de foraminíferos y la fase disuelta del agua intersticial fueron en promedio: Cu (308.3), Li (346.1), Ni (24.1), y Zn (646.7).

1. INTRODUCCIÓN

Durante las últimas décadas, la creciente y cada vez más compleja actividad humana (industrial y doméstica) ha impuesto un serio riesgo al ambiente y consecuentemente a la salud humana (Li y Feng, 2009). Estudios recientes demuestran que la bioacumulación de oligoelementos (especialmente metales) es crónica o repentinamente tóxica para varias formas de vida (Frías-Espericueta *et al.*, 2009; Cherchi *et al.*, 2009; Gyuricza *et al.*, 2010).

La acumulación de oligoelementos, tales como algunos metales, en ambientes acuáticos es el resultado del intemperismo y erosión (natural) y/o actividades antrópicas. Entre las fuentes naturales de los metales están: el intemperismo geológico, excreciones humanas y de animales; y algunas fuentes antropogénicas son: la industria minera y metalúrgica, utilización de metales en diversas industrias (producción de fertilizantes, industria textil y azucarera), lixiviación de desechos sólidos y la actividad agrícola (Forstner y Wittman, 1979).

El puerto de Mazatlán posee un desarrollo turístico, portuario e industrial que lo hacen ser un puerto impactado por las actividades antropogénicas. Se reconoce que las diferentes actividades antropogénicas han tenido un impacto significativo sobre los niveles de concentración de diversos contaminantes, incluidos los metales (Páez-Osuna, 1996). Dichos impactos se han relacionado con efluentes de las industrias procesadoras de productos marinos, flotas pesqueras, de una planta termoeléctrica y de granjas camaronícolas (Soto- Jiménez y Páez-Osuna, 2001a, 2001b; Soto-Jiménez *et al.*, 2003; Frías-Espericueta *et al.*, 2005).

Los metales se consideran entre los contaminantes de alta prioridad para vigilar sus niveles, ya que en concentraciones altas, representan un peligro para los ecosistemas terrestres y marinos (Gray *et al.*, 2002). La presencia de metales contaminantes en los medios acuáticos fluviales es resultado de una migración biogeoquímica de los elementos desde las fuentes naturales y antropogénicas situadas principalmente en el continente y transportadas hacia el pie de las cuencas. Los metales en el ambiente

acuático son transportados en solución, adheridos a partículas en suspensión o formando parte de las estructuras químicas de diversos minerales, como es el carbonato de calcio (Elliott *et al.*, 1985).

El estudio de los metales contenidos en los sedimentos y aguas de las lagunas costeras es importante, pues estos contaminantes pueden llegar a afectar a la biodiversidad del sistema acuático, por esta razón, existe la necesidad de conocer nuevos indicadores de contaminación. Existen estudios (Sharifi *et al.*, 1991; Yanko *et al.*, 1998; Rumolo *et al.* , 2009) en los que se ha visto que la relación Metal/Ca en las estructuras carbonatadas de los foraminíferos (testas) puede ser empleada como indicador de contaminación por metales en el ambiente marino.

Por lo anterior, un método de investigación para el impacto de sedimento marino contaminado puede ser provisto por el análisis químico de las testas de foraminíferos bentónicos, que pueden mostrar la variabilidad de la calidad de la estructura y funcionamiento del medio marino, así como cambios espaciales y temporales del mismo medio (Di Leonardo *et. al.* 2007).

2. MARCO TEÓRICO

2.1 Metales

La presencia de metales en el agua en altas concentraciones ocasiona graves problemas de contaminación, estos elementos tienen una gran importancia ecológica debido a su toxicidad y comportamiento acumulativo (Purves, 1985), son no biodegradables y al contrario de la mayor parte de los contaminantes, estos participan en un ciclo global eco-biológico (Nürnberg, 1984).

En los sistemas acuáticos podemos encontrar compartimentos ambientales, donde pueden estar presentes los metales, entre los que están los sedimentos, que son considerados el depósito final de los metales, ya que poseen componentes con muy alta afinidad a estos elementos (Tessier *et al.*, 1979; Mahan *et al.*, 1987), los sedimentos pueden “secuestrar” a los metales presentes en la columna de agua y eventualmente incorporarlos (Gerritse *et al.*, 1998). Una vez que los metales están incorporados en los sedimentos, y dependiendo de las condiciones fisicoquímicas del medio, una parte de estos elementos puede encontrarse de forma reactiva, por lo que están disponibles para reincorporarse en la columna de agua y la biota del medio, pudiendo ocurrir su biotransformación (Luoma, 1983; Luoma, 1989; Loring y Rantala, 1992).

Aunque la concentración total de metales da un indicio del grado de contaminación, se requiere de mayor información, ya que su movilidad y toxicidad depende, entre otros factores, de la forma fisicoquímica en la que están presentes (Tessier *et al.*, 1979; Luoma, 1989).

2.2 Foraminíferos

Los foraminíferos (orden Foraminifera) son protozoarios ameboideos microscópicos acuáticos, que en su gran mayoría forman una testa secretada de carbonato de calcio o aglutinada de los materiales circundantes. La mayoría de estos organismos viven en el medio marino, donde juegan un importante papel en la cadena alimenticia y en los

ciclos biogeoquímicos de compuestos orgánicos e inorgánicos (Machaín-Castillo y Ruíz-Fernández, 2006). Estos organismos se encuentran distribuidos por todo el océano y pueden vivir a lo largo de la columna de agua (especies planctónicas) o en el fondo del océano (especies bentónicas). Los foraminíferos bentónicos constituyen el grupo de microorganismos con concha más diverso de los océanos (Sen Gupta, 1999).

Los foraminíferos se clasifican principalmente con base en la composición y morfología de las testas, se reconocen tres tipos composiciones de paredes de las testas, la orgánica (), con carbonato de calcio aglutinado o secretado (también sílice raramente). A su vez los foraminíferos que secretan la testa están divididos en tres grupos principales, hialinos, granulares, y de textura de porcelana. El género *Ammonia sp.* pertenece al grupo hialino, mismos que agregan una nueva lamina sobre toda la testa cada vez que se forma una nueva cámara, la pared está penetrada por poros finos, por lo que también son conocidos como perforados (Olney, M. 2002).

Dentro de los foraminíferos, el género bentónico *Ammonia sp.* se encuentra entre los dos géneros más abundantes a nivel mundial (junto con *Elphidium*) y se encuentran principalmente en ambientes protegidos, poco profundos, ligeramente salobres, e intermareales (Murray, 1991).

2.3 Uso de los foraminíferos como bioindicadores de cambios ambientales

Debido a que los foraminíferos tienen un ciclo de vida corto, reaccionan rápidamente a los cambios ambientales y pueden ser usados como bioindicadores de cambios recientes en ambientes marinos locales o globales (Alve, 1991). Los estudios sobre la ecología de este grupo han alcanzado un gran auge debido a su gran potencial como indicadores ambientales tanto en el presente como en el pasado histórico y geológico (Whatley, 1988).

Existen diversos factores que hacen que los foraminíferos sean ampliamente usados en estudios ambientales, debido a: 1) su esqueleto duro que lleva un registro de cambios y procesos que ocurren en la Tierra durante su ciclo de vida, 2) su gran

abundancia, y consecuentemente la gran cantidad de organismos en muestras pequeñas de sedimento, 3) su amplia distribución en los ambientes marinos, 4) su amplia diversidad taxonómica y 5) sus ciclos reproductivos cortos (Coccioni, 2000).

El uso de foraminíferos bentónicos como bioindicadores de la calidad ambiental puede ser dirigido en términos de densidad y diversidad de poblaciones, capacidad de reproducción, morfología, incluyendo tamaño, ultraestructura y química de la testa (Alve, 1991).

Las conchas de calcita/aragonita (CaCO_3) de los foraminíferos permiten estudiar las variaciones isotópicas del oxígeno y del carbono marino, ofrecen claves sobre las variaciones en la temperatura del agua, el volumen de hielo en los casquetes polares e incluso el funcionamiento de las corrientes marinas. Además las variaciones en la distribución de sus diferentes especies, son también indicativas de evolución climática. El análisis de la concentración de algunos elementos químicos presentes en sus conchas puede ser utilizado en la investigación paleoceanográfica y paleoclimática (Nürnberg, 2000).

Las diferentes especies de foraminíferos muestran una gran cantidad de variaciones en las características de la testa (concha). Esa amplia variación es típica de organismos tales como los protozoarios que se reproducen de manera principalmente asexual y, como resultado, son especialmente susceptibles a los cambios ambientales. Las variaciones entonces, pueden ser regidas genéticamente o debido a las influencias ambientales y representar diferentes fenotipos (Palacios *et al.*, 2003).

Existen algunos estudios de contaminación que han utilizado a los foraminíferos como bioindicadores, y se han hecho en ambientes cercanos a tierras densamente pobladas, donde la contaminación proveniente del drenaje, desechos industriales, plantas productoras de energía y otras fuentes se hace evidente en los cambios que muestran estos microorganismos en sus testas o en su distribución. (Alve, 1995; Samir, 2000; Ruiz *et al.*, 2004).

De la combinación de observaciones de campo y laboratorio en el estudio de los foraminíferos, se puede concluir que la contaminación es importante en la modificación de sus poblaciones. Aquellas especies que son afectadas por un contaminante muestran declinación en diversidad, abundancia, y alteraciones en su morfología (Alve, 1995; Villela *et al.*, 2004; Nigam *et al.*, 2009). Yanko *et al.*, (1999) sugieren la posibilidad de deformidades específicas en algunas especies. Por ejemplo, *Adelosina cliarensis* exhibe un aumento en la deformación de sus testas en respuesta al decremento en salinidad, mientras que *Amphistegina lobifera* parece mostrar esta tendencia conforme aumenta la concentración de cadmio. La especie *Cibicides advenum* responde al aumento en la concentración de cromo y *Pseudotriloculina subtriangulata* al de titanio. Cherchi *et al.* (2009) observaron que el decremento en la población de la especie *Ammonia* sp., entre otras especies hialinas, está ligado al incremento en los índices de contaminación. Esta observación puede explicarse por la presencia de poros en las especies hialinas, que las hace más sensibles al estrés químico.

2.4 Relación Me/Ca (Metal/Calcio) y coeficiente de partición de metales (DMe)

Los foraminíferos incorporan en sus testas cierta cantidad de algunos elementos de manera proporcional a la concentración del elemento en el agua de mar que los rodea (Boyle and Keigwin, 1985/86; Lea and Boyle, 1989). Esto significa que cuando la relación Me/Ca aumenta en el agua de mar, la relación Me/Ca en el carbonato de calcio de la concha del foraminífero también incrementa (Delaney *et al.*, 1985; Lea and Boyle, 1989; Lea and Spero, 1994; Russell *et al.*, 1994; Hastings *et al.*, 1996; Lea *et al.*, 1999).

Generalmente, los cationes bivalentes con radios iónicos parecidos al del Ca (~1.0 Å) tienen un coeficiente de partición (D) en la calcita cercano a 1. Por ejemplo, el Cd tiene un radio iónico de 0.95 Å (Shannon, 1978) y se incorpora en los foraminíferos bentónicos y planctónicos con un D entre 1 y 4 (Boyle, 1981; Havach *et al.*, 2001; Maréchal-Abram *et al.*, 2004).

Los oligoelementos que se incorporan a la testa calcificada de los foraminíferos son ampliamente utilizados en paleoceanografía: relaciones como Mg/Ca son usadas para

“reconstruir” las condiciones de temperaturas en la superficie del mar (Nürnberg *et al.*, 1996) y en los mares profundos (Rathburn y DeDecker, 1997), las relaciones Cd/Ca y Ba/Ca son usadas para estimar los niveles de nutrientes y alcalinidad, respectivamente (Boyle, 1988; Rosenthal *et al.*, 1997; Lea and Boyle, 1991).

El coeficiente de partición de un oligoelemento es una relación determinada empíricamente entre la proporción Me/Ca en el agua de mar y la proporción Me/Ca en la calcita de los foraminíferos y se ha establecido para muchos cationes bivalentes. Los coeficientes de partición son usualmente función de múltiples factores como: temperatura del agua de mar, pH, salinidad, actividad metabólica del organismo, etcétera (De Nooijer *et al.*, 2007).

3. ANTECEDENTES

Actualmente no existe en la literatura una publicación que hable sobre las concentraciones de metales en el Estero de Urías, o en otras lagunas costeras mexicanas, utilizando como bioindicador la composición química de las testas de foraminíferos. En esta laguna costera, los estudios sobre concentraciones de metales, se han realizado utilizando indicadores como sedimentos y diversos organismos.

3.1 Sedimentos como indicadores

Soto-Jiménez (1998) determinó la concentración de metales pesados en muestras de sedimento superficial del estero de Urías, su asociación en cada una de las fracciones geoquímicas del sedimento y su distribución espacial, encontrando los niveles más altos de Ag, Al, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, V y Zn en los sedimentos recolectados en el cuerpo lagunar Estero del Infiernillo; y los de Mn y Pb en la zona portuaria.

Jara-Marini (2008) determinó la acumulación, distribución y la transferencia de 5 metales pesados desde los diferentes reservorios abióticos (agua y sedimentos superficiales) y la biota en la trama trófica del sistema lagunar Estero de Urías. El orden de las concentraciones totales de metales encontradas en los sedimentos fue Al>>Zn>>Pb>Cu> Cd>Hg. Las concentraciones de aluminio tuvieron mínimas variaciones en los sitios y el Hg mostró variaciones entre los muestreos en sus concentraciones.

Ruíz-Fernández *et al.* (2009) obtuvieron, mediante geocronología de ^{210}Pb , los flujos de Cd, Cu, Hg, y Pb de los sedimentos fangosos intermareales, de las lagunas costeras de Chiricahueto, Estero de Urías, y Ohuira en el Pacífico Mexicano. En la laguna de Chiricahueto encontraron señales consistentes de enriquecimiento de contaminación por metales para Cu, Hg, Cd y Pb; y se observó el enriquecimiento por Cd en la laguna Ohuira, en el Estero de Urías se observó un incremento considerable de los flujos de Hg que se relacionó con el transporte atmosférico de las emisiones generadas por la planta termoeléctrica de Mazatlán.

3.2 Estudios en organismos

Frías-Espéricueta *et al.* (2005) determinaron la variación estacional de la concentración de siete metales en los tejidos blandos de tres poblaciones de ostiones de manglar *Crassostrea corteziensis*, provenientes del Estero de Urías, y asociados con diferentes descargas antropogénicas. Mediante la comparación con un estudio similar realizado anteriormente en esta laguna por Páez-Osuna y Marmolejo-Rivas (1990) se encontró un incremento en las concentraciones de Cd y Pb en los tejidos de los ostiones. Para el Cu y Zn, se encontró que los niveles más altos se presentaban en la estación de muestreo junto a la planta termoeléctrica.

Ruelas-Inzunza *et al.* (2008) analizó la concentración de Hg en peces que forman parte de la dieta humana, en 6 locaciones del estado de Sinaloa, incluyendo el estero de Urías, encontrando que las concentraciones de Hg en el músculo de los peces estaban en un intervalo de 0.05 a 6.60 µg/g peso seco.

3.3 Estudios con foraminíferos como indicadores

A nivel mundial existen trabajos como los de Zalesny (1959), Resig (1960) y Watkins (1961), que evaluaron el impacto de contaminantes en la variabilidad morfológica de las testas de los foraminíferos, y estos estudios han sido seguidos por un gran volumen de trabajos enfocados en el uso de anomalías morfológicas en los foraminíferos como indicadores de contaminación por metales (Sharifi *et al.* 1991), eutrofización (Caralp, 1989) y el aporte de drenajes industriales y domésticos (Watkins, 1961).

Sharifi *et al.* (1991) mostraron que las testas de foraminíferos deformadas contenían una alta proporción de metales tales como cobre y zinc. Por otro lado, Yanko y Kronfeld (1993) encontraron que las testas deformadas presentaban un aumento en la tasa de Mg/Ca. Yanko *et al.* (1998) encontraron una estrecha correlación entre la presencia de testas deformadas, piritización y decremento de la diversidad y abundancia con la contaminación por metales pesados. En zonas contaminadas con altas concentraciones

de H₂S y deficientes en oxígeno se han encontrado altos porcentajes (2-50%) de testas piritizadas (Yanko y Kravchuk, 1992).

Russell *et al.* (1996) examinaron la utilidad del contenido de uranio en testas de foraminíferos planctónicos como un indicador de cambios pasados en el contenido de uranio en el agua de mar. Encontraron que existe un aumento del 25% en los contenidos de U desde la última glaciación, lo que atribuyeron a los efectos de la temperatura, sobre la incorporación de este elemento en la calcita de los foraminíferos. Por lo que sugirieron que los cambios en la incorporación de estos metales, observados en las proporciones de U/Ca y Mg/Ca pueden ser unos posibles indicadores de la paleotemperatura.

Los esqueletos de los foraminíferos incorporan, entre otros elementos, al boro equivocadamente. La composición isotópica del boro depende de la proporción de borato y ácido bórico existente en el agua, que a su vez depende del pH y el pH oceánico depende, entre otras cosas, de la cantidad de CO₂ disuelto en el agua en forma de ácido carbónico, en consonancia, a su vez, con la concentración de CO₂ atmosférico. Así, el estudio isotópico del boro de las conchas de los foraminíferos fósiles permite determinar, con más o menos precisión, la evolución del CO₂ oceánico y atmosférico (Pearson *et al.*, 2000).

Investigaciones sistemáticas en muchas exploraciones marinas en diversas latitudes y en experimentos de laboratorio con cultivos de foraminíferos, han permitido establecer la relación Mg/Ca con las temperaturas del agua del mar. Cuanto mayor sea la temperatura del agua, más cantidad de magnesio precipita en las conchas. Así, por ejemplo, se ha podido determinar a partir de varios sondeos en el Atlántico que sus aguas profundas se han enfriado unos 12 °C en los últimos 50 millones de años. También este método aplicado a los foraminíferos de la cuenca marina de Cariaco (Venezuela) ha permitido deducir que las fases de la última desglaciación afectaron también al Atlántico tropical (Lea *et al.*, 2003).

Rumolo *et al.* (2009) evaluaron la concentración de algunos oligoelementos (Cd, Co, Cu, Li, Ni, Pb, V y Zn) en los carbonatos de foraminíferos bentónicos de la especie

Ammonia tepida, colectados en el sedimento superficial del puerto de Nápoles. Con la combinación de procedimientos de limpieza y análisis químicos, obtuvieron una cuantificación confiable de los oligoelementos en los carbonatos de la testa. Con lo anterior se puede decir que los carbonatos biogénicos de los foraminíferos tienen un gran potencial de servir como trazadores de contaminación antropogénica del agua de mar.

3.4 Estudios con foraminíferos en condiciones de cultivo

La incorporación de metales, o algunos otros oligoelementos en las testas calcificadas de los foraminíferos se ha determinado también en medios de cultivo de estos microorganismos, donde se tiene la capacidad de controlar las condiciones del medio, tal como la concentración experimental del elemento y determinar si su variación, con relación al calcio de la testa, es debida a efectos biológicos.

Hintz *et al.* (2006) midieron la relación de algunos elementos minoritarios (Cd, Ba, Mg, y Sr) en las testas (conchas) de foraminíferos bentónicos cultivados en un sistema con concentraciones controladas de oligoelementos. Dos especies de foraminíferos fueron cultivadas, para determinar la variabilidad de incorporación de los metales, de manera inter-individual e inter-especies. Debido a que en el sistema de cultivo se minimiza la variabilidad del microhábitat, la variación encontrada en las relaciones de elemento y calcio Me/Ca sugiere que los procesos biológicos son un factor importante en la variabilidad inter-individual e inter-especie.

De Nooijer *et al.* (2007) determinaron la incorporación de cobre en dos especies de foraminíferos, *Ammonia tepida* y *Heterostegina depressa*. Dado que los coeficientes de partición son usualmente función de múltiples factores (temperatura, pH, salinidad del agua de mar, etc.), esta investigación fue hecha en condiciones controladas de cultivo, mientras que se monitoreaba el crecimiento de nueva calcita en las testas, para después poder determinar la relación Cu/Ca en estas nuevas formaciones. Determinaron que el cobre se incorpora en la calcita de los foraminíferos con un coeficiente de partición de 0.25 ± 0.15 con respecto a la proporción Cu/Ca en el agua.

4. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

El Estero de Urías ha sufrido modificaciones drásticas y cambios en su geomorfología, circulación y recambio de masas de agua debido a las operaciones de dragado del canal de navegación y construcción de muelles, que han provocado la acumulación de materiales de desecho y contaminantes (Galindo-Reyes, 1987). Conjuntamente, en la periferia del Estero, se encuentra la planta termoeléctrica que abastece de energía a gran parte del sur del estado de Sinaloa, una zona donde se ubica una granja camaronícola, varias procesadoras de productos pesqueros, una productora de harina de pescado, varios astilleros, un muelle de abastecimiento de hidrocarburos que, junto con la actividad portuaria, turística, pesquera e industrial, aportan metales a este ecosistema.

Existen estudios previos que han demostrado que existe contaminación por metales en el Estero de Urías (Frías-Espericueta *et al.*, 2005; Ruíz-Fernández *et al.*, 2009) y esto se ha hecho a través del estudio en sedimentos, ostiones, mejillones, músculos de algunos peces, entre otros indicadores. Con la realización de este trabajo, se puede determinar la viabilidad de utilizar a los foraminíferos como bioindicadores de contaminación por metales, ya que se pretende establecer una relación entre la concentración de metales en las testas de los foraminíferos, y la concentración de los mismos en el agua y sedimento superficial del Estero de Urías.

5. HIPÓTESIS

Debido a que los foraminíferos incorporan durante su crecimiento equivocadamente algunos metales (con características similares al Ca) en sus testas carbonatadas (a causa de efectos vitales o factores abióticos), se espera que las proporciones de la concentración de los metales (Cd, Co, Cu, Li, Ni, Pb, V y Zn) respecto a la concentración de Ca en las testas de estos organismos (Me/Ca) sea equivalente a la proporción Me/Ca encontrada en el sedimento superficial y agua que los rodea.

6. OBJETIVOS

6.1 Objetivo General

Determinar si existe relación entre la incorporación de Cd, Co, Cu, Li, Ni, Pb, V, Zn en las testas carbonatadas de los foraminíferos y la concentración de estos elementos y Ca en los sedimentos y agua provenientes del Estero de Urías, Sinaloa.

6.2 Objetivos particulares

1. Determinar la distribución porcentual del tamaño de grano en sedimentos del Estero de Urías.
2. Determinar la concentración de carbono orgánico y carbono inorgánico contenidos en las muestras de sedimento superficial del Estero de Urías.
3. Cuantificar la concentración total de metales (Cd, Co, Cu, Li, Ni, Pb, V y Zn) en muestras de sedimento superficial, agua de fondo y agua intersticial del Estero de Urías.
4. Cuantificar la abundancia de foraminíferos bentónicos presentes en muestras de sedimentos provenientes del estero de Urías.
5. Cuantificar la concentración de metales (Cd, Co, Cu, Li, Ni, Pb, V y Zn) en las testas de foraminíferos.
6. Determinar la relación Me/Ca en testas de foraminíferos.
7. Establecer las relaciones existentes entre la proporción Me/Ca de las testas de foraminíferos y las proporciones Me/Ca encontradas en el sedimento y agua.

7. ÁREA DE ESTUDIO

7.1 Localización

El Estero de Urías se localiza en la costa del Golfo de California entre los paralelos 23° 10' y 23° 13' de latitud norte y los meridianos 106°20' y 106° 26' de longitud oeste. Se compone de un sistema lagunar llamado Sistema lagunar de Urías (Fig. 7.1), y un área costera. Según la clasificación de Lankford (1977), este sistema es considerado como una laguna costera con una barra interior (Tipo III), con una boca permanente con orientación semi-paralela a la costa, tiene un área de 16 km² y profundidades de 0-12 m. Su salinidad es mayor a la del agua de mar adyacente y el comportamiento como estuario positivo o normal ocurre estacionalmente en los meses de lluvia. El rango anual de marea oscila entre 0.85-1.25 m, obedeciendo a los ritmos de marea mixta semidiurna (Secretaría de Marina 1974).

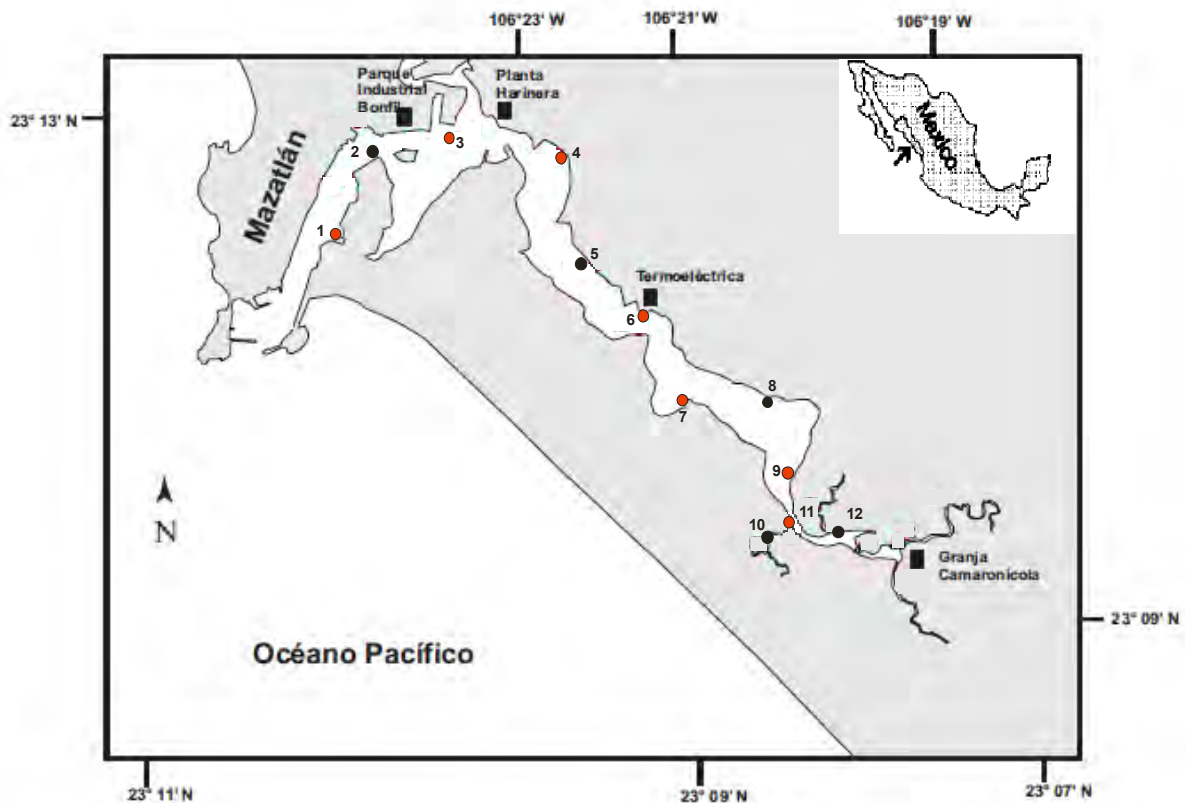


Figura 7.1. Estero de Urías, en el sur del Estado de Sinaloa. Los puntos numerados representan los doce sitios de muestreo. ● Sitios donde además se recolectaron muestras de agua de fondo.

7.2 Clima

La región posee un clima tropical-subhúmedo con un promedio de precipitación anual de 800 mm, con un intervalo promedio de temperaturas anuales de 19.7-28° C (Gobierno del Estado de Sinaloa 2004).

7.3 Marco Geológico

La naturaleza geológica del municipio de Mazatlán es a base de rocas sedimentarias, características del oriente de la república, que dan lugar al afloramiento de fragmentos de rocas marinas y consolidados continentales; así como rocas volcánicas y metamórficas. Mazatlán está constituido generalmente por tonalitas y monsonitas pertenecientes al Terciario medio; afloramientos integrados por riodacitas, riolitas e ignimbritas con sedimentos tobáceos en la base; rocas andesíticas y felsíticas del Cretácico tardío temprano, conglomerado, arenisca, toba, toba arenosa, tobalítica, arenisca conglomerática, arcosas de origen pluvial y tobas riolíticas del Terciario tardío, calizas, pizarras, areniscas y cuarcitas del carbonífero, gravas y conglomerados que forman abanicos aluviales y depósitos de talud; riolita, riodacita y tobas de la misma composición, dacita y andecita del Terciario inferior medio; derrames volcánicos y piroclásticos de composición andecítica del Cretácico tardío; rocas plutónicas de composición básica y ultra básica del Paleozoico tardío, calizas del Cretácico tardío, conglomerados de cantos ígneos y metamórficos; sedimentos propios del cauce de los ríos y arroyos y sedimentos arenosos, gravas, limos y arcillas (Gobierno del estado de Sinaloa 2005).

7.4 Actividades antropogénicas

En los márgenes del sistema lagunar de Urías se asienta una zona industrial (procesadoras de productos pesqueros, producción de harina de pescado y termoeléctrica), una zona de manglares (que se considera libre de actividad industrial) y una zona donde se asienta una granja camaronícola. En la zona adyacente a la boca se localiza la zona portuaria, que incluye embarcaciones pequeñas y de gran calado de la

flota camaronera, atunera, petrolera, mercante y turística. Otra fuente posible de contaminación lo representan las descargas de desechos parcial o nulamente tratados, que ocurren en diferentes partes del sistema (Soto-Jiménez y Páez-Osuna, 2001; Frías-Espéricueta *et al.*, 2005). En la zona sur de la bahía de Mazatlán se encuentra el emisor de aguas municipales de la ciudad, el cual descarga, dependiendo de la estación, hasta 2000 l/s, correspondientes a 380-450 mil habitantes, aproximadamente (Alonso-Rodríguez *et al.*, 2000).

8. METODOLOGÍA

8.1 Muestreo

Se recolectaron doce muestras de sedimento superficial, con una draga tipo Ekman y se almacenaron dos porciones por separado en bolsas de plástico de cierre hermético; a una de las bolsas se le agregó una solución de rosa de bengala, para teñir los foraminíferos que, se presume, estaban vivos al momento del muestreo, ya que dicha sustancia tiñe el protoplasma. Las muestras se tomaron de la parte central de la draga para evitar contaminación de las paredes y teniendo cuidado de recolectar los 2 cm superficiales.

Se recolectaron cinco muestras de agua de fondo con una botella Niskin horizontal y se almacenaron en botellas de polipropileno para análisis posteriores. Al momento del muestreo, se determinó la temperatura, el pH, la salinidad, y la concentración de oxígeno disuelto en cada sitio, empleando una sonda YSI 6600 V2-2, equipada con un sistema de visualización YSI 650 MDS.

Todo el material usado durante el muestreo fue previamente lavado con ácido clorhídrico (2M) y ácido nítrico (2M) como lo sugieren Moody y Lindstrom (1977). El traslado del material se llevó a cabo en hieleras para mantenerlo fresco. Una vez en el laboratorio, las muestras de agua y sedimento fueron congeladas.

8.2 Tratamiento de las muestras de sedimento

Del grupo de doce muestras de sedimento que no tenían el tratamiento de rosa de bengala, se obtuvieron muestras de agua intersticial, mediante centrifugación a 3 500 rpm durante 20 minutos. Las muestras de agua se almacenaron en botellas de polietileno de 50 ml y fueron congeladas hasta que se procesaron.

Una vez que se obtuvo el agua intersticial del primer grupo de muestras, éstas junto al segundo grupo de muestras fueron colocadas en charolas de plástico y se secaron a

40°C en un horno Shel Lab, dependiendo del contenido de humedad en las muestras, el tiempo de secado varió entre 48 y 72 horas.

8.3 Tratamiento de muestras de agua: separación de material particulado y disuelto

Para llevar a cabo la separación del material particulado y disuelto en las muestras de agua intersticial y de fondo, se realizó una filtración utilizando filtros Millipore de nitrocelulosa de 45 µm previamente pesados. Las partes del equipo de filtración fueron lavadas con HCl al 30% antes del uso.

Los filtros que retenían el material particulado fueron secados a 50°C, pesados y almacenados en tubos de polipropileno. En el anexo 12.1 se muestra una tabla con la cantidad de material particulado calculada a partir de la diferencia entre los pesos de los filtros antes y después de la filtración, así como el volumen de muestra utilizado. Por otro lado, con el objetivo de cuantificar los metales contenidos en este material, se realizó una digestión total de los filtros utilizando el mismo método descrito para la digestión total de los sedimentos.

Las muestras de agua filtradas fueron almacenadas en botellas de polipropileno de baja densidad (LDPD) y se acidificaron con 1 ml de HNO₃ por cada 50 ml de muestra (Berg *et al.*, 2001), se mantuvieron así hasta realizar el procedimiento de extracción líquido-líquido descrito a continuación.

8.4 Análisis de distribución de tamaño de grano

Los sedimentos superficiales fueron analizados para determinar el tamaño de partícula usando el método de Folk (1974). Los sedimentos se trataron con peróxido de hidrógeno al 30% v/v para eliminar la materia orgánica. Se tamizaron en una malla de 63 µm (4ø) para separar los componentes gruesos (gravas y arenas) de los finos (limos y arcillas) usando un litro de agua destilada. Las arenas se pasaron del tamiz a crisoles

de peso conocido, se secaron y pesaron nuevamente para obtener la abundancia relativa de arenas.

El análisis de tamaño de partícula de limos y arcillas por pipeteo se basa en la velocidad de sedimentación de las partículas, usualmente calculado en base a la ley de Stokes (Carver 1971; Folk, 1974). La muestra de sedimento, libre de arenas, se pone en suspensión con agua MilliQ y se lleva a volumen, se agregan 0.6 g de hexametáfosfato de sodio como dispersante para evitar la floculación de las arcillas. La mezcla se agita y se recolectan dos submuestras de 20 ml de la solución, la primera se toma a una profundidad de 20 cm, 20 segundos después de la agitación (fracción limo-arcillosa), mientras que la segunda alícuota se toma 3 horas y 45 minutos más tarde a una profundidad de 5 cm (fracción arcillosa); las alícuotas se pasaron a crisoles de peso conocido para secarse a 40°C y posteriormente pesarse. La diferencia de peso entre la muestra de la fracción limo-arcillosa y la fracción arcillosa, permite estimar el peso de los limos y calcular el porcentaje de limos y arcillas.

8.5 Determinación de carbono inorgánico

Para la determinación del contenido de carbono inorgánico se utilizó un método colorimétrico, mediante la titulación del exceso de HCl 1N con NaOH 0.5 N (Rauret *et al.*, 1988). Se pesaron 0.25 g de sedimento seco y molido, se añadieron 10 mL de HCl 1 N (valorado con NaOH 0.5 N) para disolver los carbonatos presentes en la muestra. La se centrifugó; el sobrenadante se separó en matraces erlenmeyer y se le agregaron 3 gotas de fenolftaleína como indicador. El exceso de HCl se valoró con NaOH 0.5 N hasta alcanzar el punto de equilibrio (cuando la solución vira de transparente a rosa y se mantiene de esa manera). Se preparó una curva de calibración con concentraciones de 0.05, 0.1, 0.15, 0.2 y 0.25 mg de CaCO₃.

8.6 Determinación de carbono orgánico

El contenido de carbono orgánico se obtuvo mediante el método descrito por Walkley (1947). Se pesan aproximadamente 0.5 g de sedimento, se agregan 10 ml de K₂CrO₇ 1

N, 20 ml H₂SO₄ concentrado, se agita suavemente y rotando por 1 minuto, se calienta a 140°C por 30 minutos. La solución se deja enfriar, se diluye con 200 ml de agua MilliQ, y se agregan 10 ml de H₃PO₄, 0.2 g de NaF y 15 gotas de difenilamina. Finalmente se titula con una solución de sulfato ferroso amoniacal Fe (NH₄)₂(SO₄)₂·6H₂O 0.5 N, anotándose el volumen gastado. El porcentaje de carbono orgánico se obtiene por la interpolación del volumen gastado empleando una curva de concentración conocida de carbono preparada a partir de una solución patrón de dextrosa.

8.7 Digestión total de sedimentos y material particulado

Para poder llevar a cabo la medición total de metales en los sedimentos, se realizó el procedimiento de digestión total propuesto por la EPA (1996) "Microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices". Se pesaron 0.4 ± 0.003 g (seco y molido) y se transfirieron a bombas de teflón, una vez ahí se agregaron 8 mililitros de una mezcla de ácidos oxidantes o agua regia invertida (HCl: HNO₃, 1:3, v/v), y se agregaron 2 ml de HF (Tabla 8.1).

Tabla 8.1. Esquema de operación del microondas* para la digestión total de sedimentos.

Etapas	Reactivos	Cantidad de reactivo	Condiciones en el microondas
1	HNO ₃	6 ml	100% de poder, RAMP 25 min, 150° c,
	HCl	2 ml	por 5 min.
	HF	2ml	Después: 100% de poder, RAMP 25 min,
	H ₂ O	2ml	195° c, por 95 min.
2	H ₃ BO ₄	10 ml	100% de poder, RAMP 25 min, 150° c,
			por 5 min.
			Después: 100% de poder, RAMP 25 min,
			195° c, por 15 min

* Microondas Multiwave 3000, Anton Para.

El método antes mencionado consiste en dos etapas, en la primera, las muestras se someten a condiciones específicas de temperatura y presión en el microondas.

Después se llevan a temperatura ambiente, se agregan 10 ml de H_3BO_4 al 4%, y se someten nuevamente a calentamiento en el microondas (Etapa 2, Tabla 8.1). Una vez terminado el proceso de digestión, las soluciones se transfieren a tubos de centrifuga de polipropileno y se aforan a 50 ml. Las muestras deben mantenerse en refrigeración hasta su análisis, de ser este el caso, antes de proceder con el análisis, las digestiones deben someterse a un baño sónico con agua MilliQ por 10 minutos.

8.8 Extracción líquido-líquido de muestras de agua

Previo a los análisis de metales en las muestras de agua, se realizó un procedimiento de extracción líquido-líquido (con cloroformo como solvente orgánico), esto con dos objetivos: (1). Para eliminar iones mayoritarios como K^+ , Mg^{2+} y Na^+ que pudieran causar interferencias en el equipo al realizar las mediciones, y (2) Para concentrar los elementos disueltos en las muestras. Existen algunas variaciones entre el procedimiento que se aplica a las muestras de agua de fondo y a las de agua intersticial, a continuación se describen los métodos.

8.8.1 Agua de fondo

- A. Verter 250 ml de la muestra de agua (filtrada y acidificada) en un embudo de separación de 250 ml.
- B. Agregar 1 ml de solución de acetato de amonio ($NH_4C_2H_3O_2$) y agitar, esto se hace para llevar el pH a 4-4.5, ya que cuando la muestra está acidificada los elementos se encuentran en forma iónica, y con el aumento del pH, estos se neutralizan y se vuelven solubles en el cloroformo.
- C. Agregar 2 ml de una solución de APDC/DDDC, esto actúa como quelante de los metales.
- D. Agregar 8 ml de cloroformo.
- E. Agitar el embudo de separación vigorosamente por 2 minutos, y dejar reposar durante 5 minutos.
- F. Separar fases cloroformo-agua, la fase de cloroformo se colecta en un embudo de separación de 125 ml.

- G. Agregar al embudo de 250 ml, 6 ml de cloroformo; y de nueva cuenta agitar por 2 minutos y reposar por otros 5 minutos
- H. Separar nuevamente las fases, colectando el cloroformo en el embudo pequeño. En este momento la muestra contenida en el embudo grande puede descartarse.
- I. Añadir al embudo pequeño 5 ml de agua MilliQ.
- J. Separar las fases, depositando el cloroformo en frascos de vidrio, la fase acuosa restante se desecha.
- K. Agregar al remanente de cloroformo 100 μ l de HNO₃ al 69%.
- L. Poner los frascos sobre la plancha durante 10 horas aproximadamente, con temperatura alrededor de 70° C, hasta llegar a sequedad.
- M. Para recuperar la muestra: agregar al frasco de vidrio 100 μ l de HNO₃ al 69%, después hacer tres enjuagues del mismo con 1 ml de HNO₃ 1N cada vez, recuperar la muestra en un frasco de polietileno de 15 ml. Mantener las muestras congeladas hasta su análisis.

8.8.2 Agua intersticial

- A. Verter 2 ml de muestra de la muestra de agua (filtrada y acidificada) en un embudo de separación de 125 ml.
- B. Aforar a 50 ml con agua acidificada (pH=2, con HCl).
- C. Agregar 500 μ l de una solución de acetato de amonio y agitar, esto se hace para llevar el pH a 4-4.5¹.
- D. Agregar 250 μ l de una solución de APDC/DDDC.
- E. Agregar 2 ml de cloroformo.
- F. Agitar el embudo de separación vigorosamente por 2 minutos, y dejar reposar durante 5 minutos.
- G. Separar fases cloroformo-agua, la fase de cloroformo se colecta en un embudo de separación de 50 ml.
- H. Agregar al embudo de 125 ml, 2 ml de cloroformo; y de nueva cuenta agitar por 2 minutos y reposar por otros 5 minutos
- I. Separar nuevamente las fases, colectando el cloroformo en el embudo pequeño. En este momento la muestra contenida en el embudo grande puede descartarse.

- J. Añadir al embudo pequeño 5 ml de agua MilliQ.
- K. Separar las fases, depositando el cloroformo en frascos de vidrio, la fase acuosa restante se desecha.
- L. Agregar al remanente de cloroformo 100 μ l de HNO₃ al 69%.
- M. Poner los frascos sobre la plancha durante 10 horas aproximadamente, con temperatura alrededor de 60° C, hasta llegar a sequedad.
- N. La recuperación de la muestra se hace de la misma manera que para el agua de fondo.

8.9 Separación de foraminíferos

- **Preparado de muestras de sedimento**

Las 12 muestras de sedimento superficial pasaron por tres procesos: 1) tamizado en húmedo, 2) secado, y 3) tamizado en seco.

1. El tamizado húmedo se hizo mediante un tamiz con una luz de malla de 90 μ m, bajo el chorro de agua, esto para eliminar las partículas de menor tamaño que podrían interferir en las muestras. Cabe aclarar que foraminíferos de tamaño menor a 90 μ m se destruyen durante el proceso de limpieza de las testas, o en su defecto se requeriría de un número mayor de organismos para el análisis químico y no siempre son abundantes.

2. Después del tamizado en húmedo, el sedimento restante sobre el tamiz fue secado, para lo cual se colocó en una cápsula de porcelana y se metió en el horno a una temperatura de 50° C, donde se mantuvo aproximadamente 24 horas, esto dependiendo de la cantidad de humedad en la muestra, para después realizar el segundo tamizado.

3. Posteriormente se tamizó en seco con un tamiz con una abertura de malla de 500 μ m. Finalmente, las muestras se embolsaron hasta realizar la separación de los organismos.

- **Separación de foraminíferos del sedimento.**

El objetivo fue obtener 80 especímenes de foraminíferos pertenecientes al género *Ammonia sp*, por cada una de las 12 muestras de sedimento, esto con el fin de obtener una muestra lo suficientemente grande y lo más representativa posible para poder llevar a cabo el procedimiento de limpieza de las testas de foraminíferos y posteriormente medir las concentraciones de metales en éstas. La identificación del género se hizo en base a imágenes reportadas por Cherchi, et al. (2009), Ruiz, et al. (2004), Usera y Blázquez (1998), De Nooijer, et al. (2007), Villela, et al. (2003), y Munsel, et al. (2010).

Los organismos se almacenaron en pequeños tubos de centrifuga, hasta el proceso de limpieza. Todo esto se hizo con ayuda de un microscopio óptico Olympus S760, una caja Petri con divisiones o campos y un pincel fino.

8.10 Análisis físico-químico de foraminíferos mediante microscopía electrónica por escaneo.

El microscopio electrónico por escaneo (SEM por sus siglas en inglés) es un tipo de microscopio electrónico que crea imágenes escaneando la superficie de la muestra con un haz de electrones de alta energía. Los electrones interactúan con los átomos, haciendo que la muestra produzca señales que contienen información como: topografía de la superficie y composición química.

En este trabajo se seleccionaron al azar algunas muestras de foraminíferos, para evaluar las condiciones fisicoquímicas de las testas por medio del SEM y determinar si las testas presentaban crecimientos diagenéticos de minerales que pudieran causar interferencias con las mediciones de los metales incorporados en los carbonatos biogénicos. La mitad de las muestras fueron ligeramente quebradas para poder observar la parte interior de las cámaras.

Como preparación de las muestras, se hizo un recubrimiento catódico por pulverización de grafito al bajo vacío, ya que los especímenes bajo el SEM deben ser

electrónicamente conductivos. Se realizaron una serie de imágenes y análisis de rayos X para determinar la composición de posibles recubrimientos.

8.11 Limpieza y digestión de las testas de foraminíferos

Los procesos de limpieza y digestión de las testas de foraminíferos se llevaron a cabo en el Instituto del Medio Ambiente Marino Costero del Consejo Nacional de investigación, en Capo Granitola, Italia; a cargo del Dr. Mario Sprovieri.

Se realizó la limpieza de las testas de foraminíferos siguiendo los procedimientos modificados de Lea y Boyle (1993); Boyle y Keigwin (1985/86). El procedimiento se describe a continuación:

- A. Antes de iniciar con la limpieza, las testas fueron ligeramente quebradas con ayuda de dos portaobjetos de vidrio, con el objetivo de exponer el interior de las cámaras a los tratamientos sucesivos; una vez quebradas, se transfieren a tubos de polipropileno de 1.5 ml.
- B. Las muestras son limpiadas con agua MilliQ para retirar cualquier residuo de arcillas que puedan tener las testas, de la siguiente manera:
 1. Agregar 1 ml de agua MilliQ a los tubos con la muestra, colocarlos en un baño ultrasónico por 2 minutos.
 2. Centrifugar a 3000 rpm durante 2 minutos, eliminar el sobrenadante con ayuda de una pipeta.
 3. Repetir dos veces los pasos 1 y 2.
- C. Para empezar a eliminar la materia orgánica, se hacen baños ultrasónicos con metanol, siguiendo el mismo procedimiento que se hizo con el agua MilliQ; se hacen en total 2 repeticiones.
- D. Realizar de nueva cuenta el paso B para eliminar por completo el metanol restante; con una sola vez es suficiente.
- E. Para alcanzar una completa eliminación de la materia orgánica, se agrega 1 ml de una solución 2×10^{-5} M de H_2O_2 + 0.1 M NaOH (previamente calentada a 80-90° c) y se pone en un baño termostático (80° c) durante 10 minutos. Centrifugar a 3000 rpm por 2 minutos y eliminar el sobrenadante.

- F. Repetir el paso B.
- G. Para eliminar los posibles recubrimientos de óxidos de Fe y Mn presentes en las testas, se agregan 100 µl de una solución reductora de ácido cítrico 0.25 M + amoníaco 16 M + hidracina 1 M. Esta solución es útil por un periodo de 24 horas.
- H. Llevar las muestras a un baño termostático (60°C) durante 30 minutos. Durante este período, en intervalos de 2 minutos, encender el ultrasónico por 10 segundos.
- I. Repetir el paso B. Esta ocasión las primeras 2 veces se hacen con el agua precalentada a 80° c, la tercera se hace con el agua a temperatura ambiente.
- J. Transferir la muestra a un tubo de polipropileno de 15 ml, que contiene 3 ml de HNO₃ 0.001 M; esto se hace con ayuda de una pipeta, enjuagando 3 veces el tubo de la muestra con el HNO₃. Cualquier metal potencialmente absorbido durante los pasos anteriores se lixivian en esta parte.
- K. Llevar a baño ultrasónico por 10 segundos, centrifugar de la misma manera, retirando el sobrenadante.
- L. Hacer el paso B, solo 2 veces.
- M. Para la digestión total del carbonato de calcio, se agregan 4 ml de HNO₃ 1 M. La solución se conserva a -20° c hasta su análisis.

Cada paso del proceso de limpieza tiene que realizarse con un estricto control del tiempo, para evitar la disolución total del carbonato de calcio.

8.12 Análisis de metales

8.12.1 ICP-AES (Espectrómetro de emisión atómica con inducción de plasma acoplada)

La cuantificación de Cd, Co, Cu, Li, Ni, Pb, V, y Zn en los sedimentos y material particulado y de Ca en los foraminíferos se hizo utilizando un espectrómetro de emisión atómica (Thermo iCAP 6000 series), que cuenta con un autosampler CETAC ASX-260, ubicado en el Instituto del Medio Ambiente Marino Costero, del Consejo Nacional de Investigación de Italia.

Este equipo requiere tomar una alícuota de entre 3ml (modo manual) y 5 ml (modo automático) aproximadamente para realizar la medición de todos los analitos, realizando siempre 3 repeticiones en cada muestra, para asegurar una buena precisión. Se trabajó con curvas de calibración, con concentraciones de 1, 5, 10, 50, 100, 200, 500, y 1000 ppb de una solución acuosa de calibración certificada (mezcla de Analytika, CRM Multielement Aqueous Calibration Solution, CZ 9090 MIX 010, para los metales, y CRM Aqueous calibration solution, CZ 9009 (1N) Calcium para el calcio).

8.12.2 ICP-MS (Espectrómetro de masas con inducción de plasma acoplada)

Los análisis químicos para la cuantificación de Cd, Co, Cu, Li, Ni, Pb, V, y Zn en las muestras de agua y en las testas de foraminíferos se realizaron con la ayuda de un espectrómetro de masas (Thermo Electron Finnigan ELEMENT- XR). Se trabajó con curvas de calibración, con concentraciones de 10, 25, 50, y 100 ppt de las soluciones acuosas de calibración certificada mencionadas anteriormente.

8.13 Cálculos y análisis estadísticos

Se calcularon las proporciones existentes entre la cantidad de metales y de calcio contenidos en las testas de los foraminíferos, y en las muestras de agua. Para calcular la proporción Me/Ca en las muestras de agua, el valor de calcio utilizado fue constante (0.41 g/l) al ser este un elemento conservativo (Bruland y Lohan, 2006).

Se calcularon los coeficientes de partición entre las proporciones Me/Ca de los foraminíferos y las concentraciones de metales en el agua, utilizando la siguiente fórmula (Boyle, 1981):

$$D_{Me} = \frac{(Me/Ca)_{\text{foraminífero}}}{(Me/Ca)_{\text{disuelto}}}$$

Se realizaron análisis de correlación entre el tamaño del sedimento y el contenido de carbono orgánico y metales.

8.14 Control de calidad

8.14.1 Precisión

La precisión describe el grado de acuerdo entre los resultados de un análisis, obtenidos bajo las mismas condiciones. De acuerdo con esto, se realizó una serie de 6 repeticiones de una muestra para poder calcular la precisión de las mediciones hechas. El límite de detección se calcula como 3 veces la desviación estándar de las concentraciones de dicho sextuplicado (Tabla 8.2).

La precisión puede expresarse como coeficiente de variación, de la siguiente manera:

$$\text{C.V.} = \left[\frac{s}{\bar{X}} \right] * 100$$

Donde s es la desviación estándar y \bar{X} es el promedio.

8.14.2 Exactitud

La exactitud, que indica la cercanía de los valores obtenidos en una medición (X_i) a los valores reales (μ), se determina apoyándose en un material de referencia certificado. La exactitud puede expresarse en porcentaje de recuperación, de la siguiente manera:

$$\% \text{ Recuperación} = \left[\frac{(X_i)}{\mu} \right] * 100$$

Para calcular la exactitud de las mediciones de metales en las muestras de material particulado (Tabla 8.3) y en muestras de sedimento (Tabla 8.4), el material de referencia utilizado fue PACS-2 (sedimento marino para oligoelementos) del Consejo Nacional de Investigación de Canadá. Para determinar la exactitud de los análisis en las muestras de agua se utilizó el material NASS-5, agua marina para oligoelementos (Tabla 8.5).

Tabla 8.2 Precisión en análisis de carbono orgánico, inorgánico y de metales totales en sedimento. Promedios y límites de detección en mg/kg, excepto para carbono orgánico e inorgánico (unidades en %).

Elemento	Promedio	C.V. (%)	Límite de detección
C inorgánico	11.8 ± 0.9	7.6	2.7
C orgánico	2.0 ± 0.05	2.4	0.2
Cd	0.7 ± 0.1	10.0	0.3
Co	12.2 ± 0.35	2.9	1.1
Cu	40.5 ± 1.48	3.6	4.4
Li	57.2 ± 1.38	2.4	4.1
Ni	22.5 ± 0.59	2.6	1.8
Pb	115.5 ± 2.46	2.1	7.4
V	153.9 ± 6.68	4.3	20.0
Zn	89.0 ± 2.26	2.5	6.8

Tabla 8.3 Exactitud en el análisis de metales totales en material particulado (unidades en mg/kg).

Elemento	Concentración obtenida	Concentración certificada	Recuperación (%)
Cd	2.86	2.1	135.3
Co	10.49	11.5	91.2
Cu	281.9	310.0	90.9
Li	34.5	32.2	107.2
Ni	31.9	39.5	80.7
Pb	165.03	183.0	90.2
V	120.1	133.0	90.3
Zn	306.5	364.0	84.2

Tabla 8.4 Exactitud en el análisis de metales totales en sedimento (unidades en *mg/kg*).

Elemento	Concentración obtenida	Concentración certificada	Recuperación (%)
Cd	2.3	2.1	110.5
Co	12.8	11.5	110.9
Cu	354.3	310.0	114.3
Li	34.5	32.2	107.2
Ni	31.9	39.5	80.7
Pb	204.4	183	117.7
V	134.8	133.0	101.4
Zn	306.5	364.0	84.2

Tabla 8.5 Exactitud en el análisis de metales totales en muestras de agua de fondo (unidades en $\mu\text{g/l}$).

Elemento	Concentración obtenida	Concentración certificada	Recuperación (%)
Cd	0.022	0.023	95.65
Co	0.013	0.011	118.18
Cu	0.312	0.297	105.05
Ni	0.200	0.253	79.05
Pb	0.010	0.008	123.75
Zn	0.072	0.102	70.59

9. RESULTADOS

9.1 Sedimento

9.1.1 Caracterización del sedimento

9.1.1.1 pH

Las mediciones de pH demuestran que el complejo sedimento-agua intersticial es homogéneo a lo largo de la laguna costera con valores prácticamente neutros (tabla 9.1). El valor promedio fue de 6.85 ± 0.11 , con un valor mínimo de 6.63 y un máximo de 7.18. Se observó una correlación significativa ($p < 0.025$) del pH con el contenido de carbono orgánico ($r=-0.64$), de limos ($r=-0.62$) y de arcillas ($r=-0.65$) así como con las concentraciones de Co ($r=-0.72$), Pb ($r=-0.60$) y V ($r=-0.61$), y directamente proporcional al porcentaje de arenas ($r=0.64$). La relación inversa que existe con el contenido de carbono orgánico puede explicarse con la descomposición de este material, pues este es un proceso que genera compuestos como el ácido fosfórico, dióxido de carbono, y bicarbonato (Tromp *et al.*, 1995; Odum y Barrett, 2006), estos dos últimos pueden combinarse con el hidrógeno formando ácido carbónico, a su vez, estas sustancias mencionadas hacen que los valores de pH en el sedimento sean más bajos.

Tabla 9.1 pH medido en sedimentos superficiales de la laguna Estero de Urías.

Muestra	U1	U2	U3	U4	U5	U6	U7	U8	U9	U10	U11	U12
pH	7.18	6.89	6.93	6.77	6.80	6.96	6.88	6.89	6.87	6.63	6.68	6.71

9.1.1.2 Análisis de distribución de tamaño de grano

Los sedimentos superficiales de los puntos de muestreo en la laguna Estero de Urías son predominantemente arenosos (18.3 – 97.8%), mientras que el contenido de limos está entre 0 y 77%; por último, las arcillas con porcentajes entre 1.5 y 12.8% (Figura 9.1, Anexo 12.2). El contenido de las arenas tiene una tendencia a aumentar desde la cabeza del estero (sitio 12 de muestreo) hacia la boca del estero (sitio 1 de muestreo). De acuerdo con Folk (1974), esto puede explicarse debido a que el tamaño de las partículas depende del tamaño de los materiales disponibles y la cantidad de energía

que se suministra a los sedimentos. La boca de esta laguna tiene comunicación directa con el mar, cuenta con un canal de navegación para grandes embarcaciones a través del cual se movilizan principalmente las corrientes de marea, las cuales aportan cantidades importantes de energía hacia el cuerpo lagunar, manteniendo en suspensión el sedimento fino y permitiendo a las arenas depositarse; por el contrario, a medida que se adentra en la laguna, existen zonas más protegidas donde los sedimentos finos tienden a acumularse.

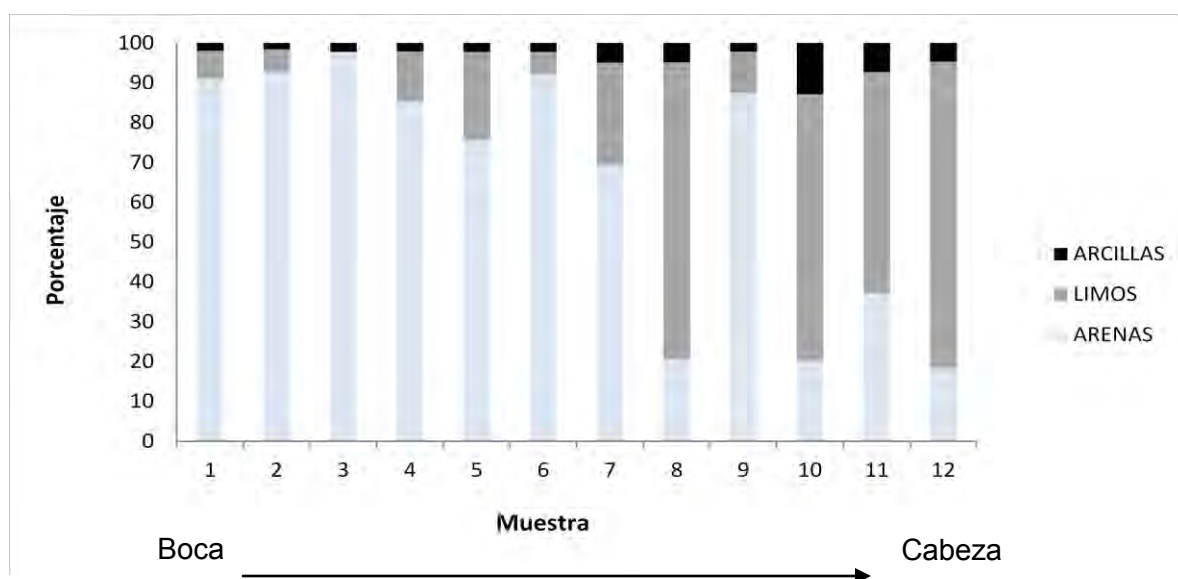


Figura 9.1 Distribución porcentual por tamaño de partícula de sedimento superficial de la laguna costera Estero de Urías.

9.1.1.3 Contenido de carbono inorgánico

Las concentraciones de carbono inorgánico (CaCO_3), se encuentran en un intervalo entre 6.5 y 27.3% (Anexo 12.3). En la figura 9.2 se puede observar un claro incremento en el contenido de CaCO_3 en la muestra 3 debido a la presencia de una alta cantidad de fragmentos de conchas; esta misma situación se presentó en menor grado en las muestras 6, 7 y 8. Al respecto, Morse y Mankenzie (1990) mencionan que la presencia de carbonatos está relacionada con restos calcáreos de diversos animales (por ejemplo conchas de bivalvos y esqueletos de peces) que con el intemperismo son incorporados a los sedimentos.

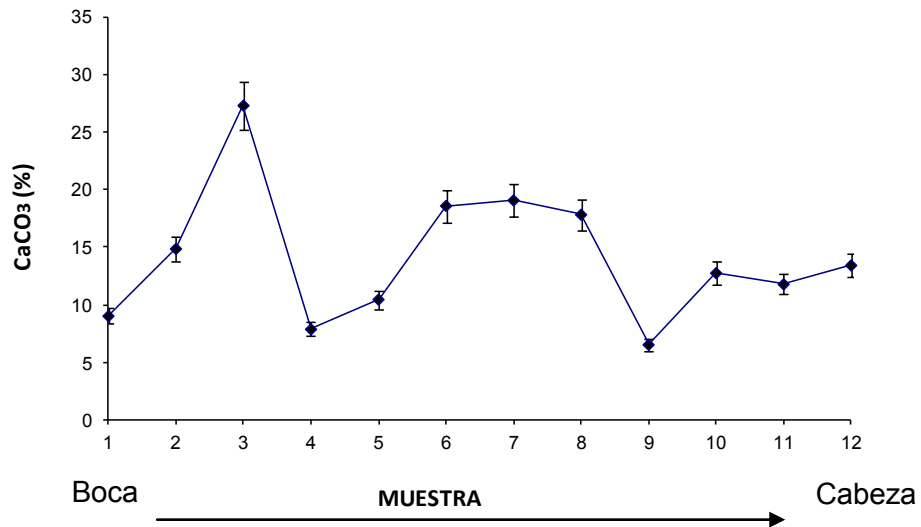


Figura 9.2 Concentración en porcentajes de carbono inorgánico en muestras de sedimento superficial del Estero de Urías.

En la figura 9.3 se presentan las concentraciones de carbono inorgánico distribuidas a lo largo del estero, donde puede notarse que las menores concentraciones de este ión se encuentran a la cabeza y en la boca del estero, mientras que en la parte media y un punto cercano a la boca, es donde se encuentran las concentraciones mayores.

Los intervalos de concentración de CaCO₃ en sedimentos del Estero de Urías son altos en comparación con los valores encontrados por Soto-Jiménez (1998), en este mismo cuerpo acuático y en algunas otras lagunas costeras del estado de Sinaloa, aunque comparables con los valores observados en la Laguna de Fusaro, Italia (Tabla 9.2)

9.1.1.4 Contenido de carbono inorgánico en relación con el tamaño de grano

No se observó una correlación significativa ($p < 0.05$) entre el contenido de carbono inorgánico y el contenido de arenas ($r = 0.15$), limos ($r = -0.15$) y arcillas ($r = -0.09$). Estos resultados se ilustran en la Figura 9.4.

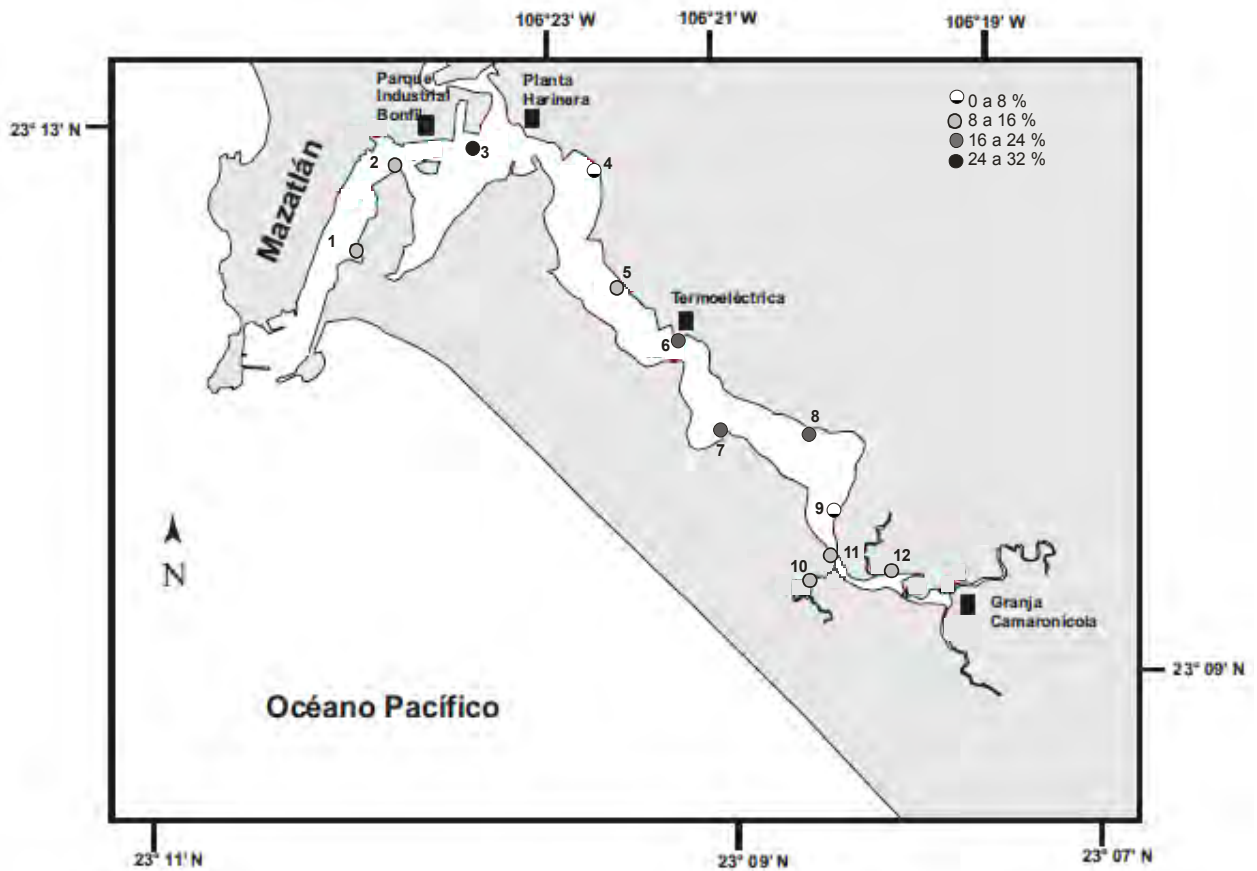


Figura 9.3. Distribución espacial del contenido de carbono inorgánico a lo largo de Estero de Urías.

Tabla 9.2 Concentración de carbono inorgánico en sedimento superficial de diversas lagunas costeras.

Laguna costera	CO ₃ (%)	Referencia
Estero de Urías	3.8 – 5	Soto-Jiménez <i>et al.</i> , 2001
Fusaro, Italia	6.8 - 55	Pacífico <i>et al.</i> , 2007
Chiricahueto, México	1.6 – 4.9	Ruíz- Fernández <i>et al.</i> , 2009
Ohuira, México	1.5 – 13	Ruíz- Fernández <i>et al.</i> , 2009
Estero de Urías	6.5 – 27.3	Este estudio

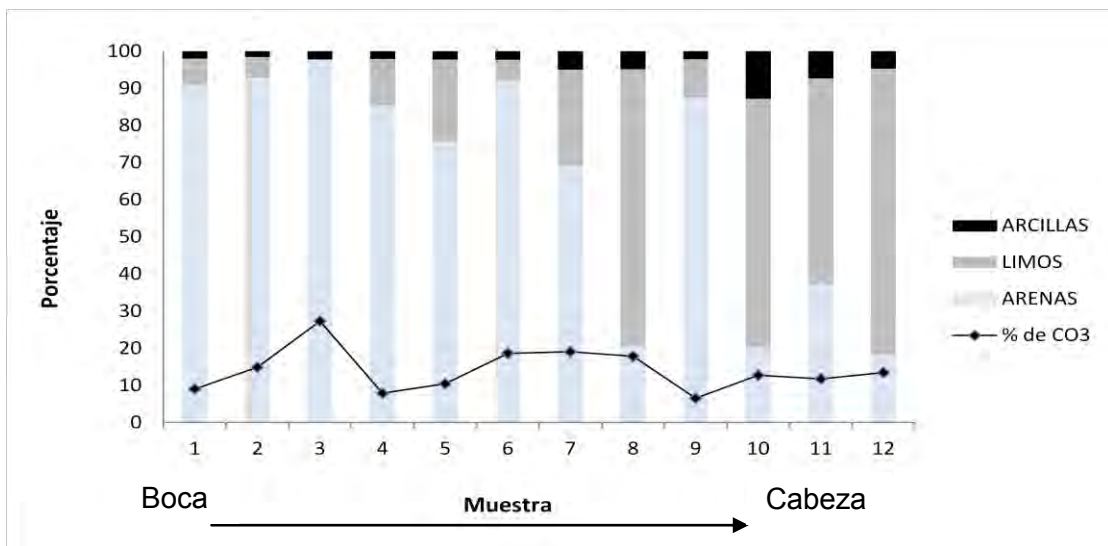


Figura 9.4 Contenido de carbono inorgánico y su relación con el tamaño de grano.

9.1.1.5 Contenido de carbono orgánico

El contenido de carbono orgánico en las doce muestras de sedimento superficial se encuentra en un intervalo de 1.8 a 12 % (Anexo 12.4).

Los mayores contenidos de carbono orgánico (entre 10 y 12 %) se encuentran a la cabeza del estero (muestras 1, 2, 3 y 5, figura 9.5). Las muestras restantes se encuentran en un intervalo de 1 a 2.5 %, y están ubicadas a partir de la zona centro del estero hacia la boca del mismo (figura 9.6).

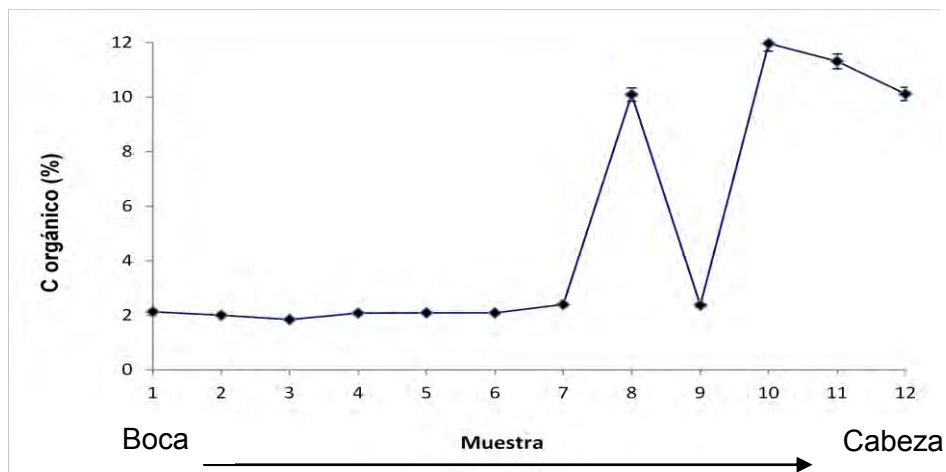


Figura 9.5 Concentración en porcentajes de carbono orgánico en muestras de sedimento superficial del Estero de Urías.

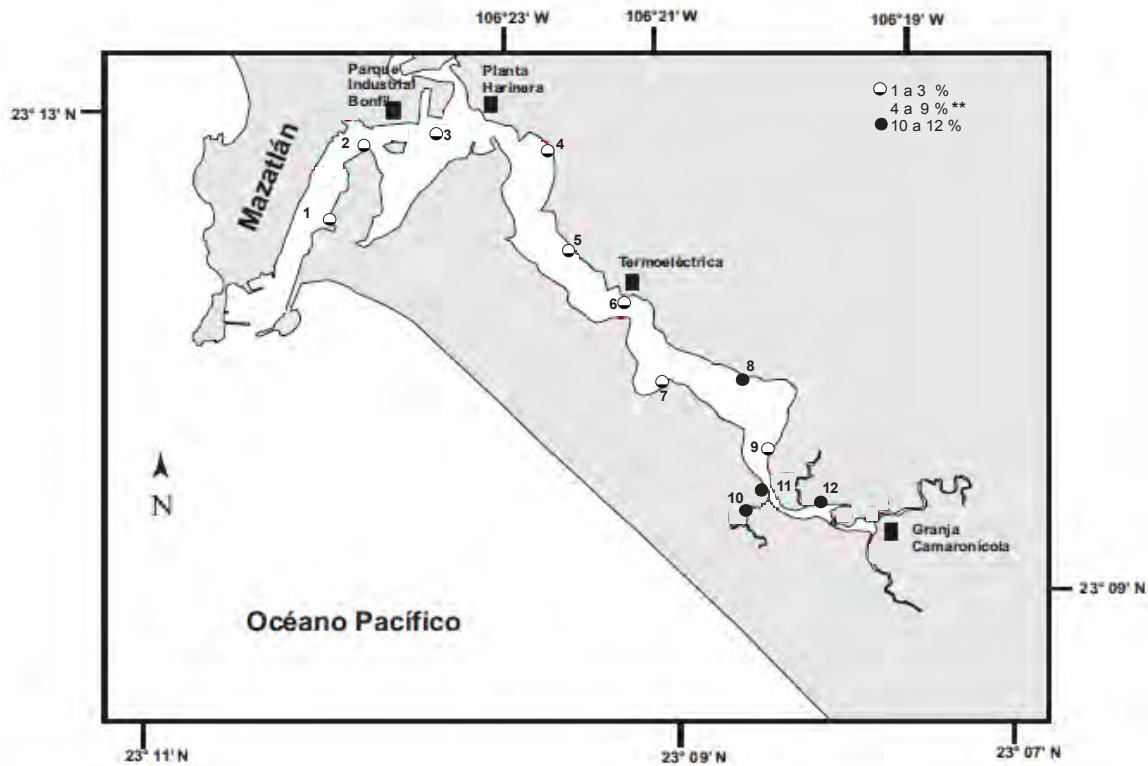


Figura 9.6 Distribución del porcentaje de carbono orgánico a lo largo del Estero de Urías. ** Ninguna muestra se encuentra dentro del intervalo de 4 al 9 % de contenido de carbono orgánico.

Los resultados de carbono orgánico encontrados en diferentes lagunas costeras del mundo se muestran en la tabla 9.3. Los valores resultados en este estudio están comprendidos en el intervalo encontrado en otras lagunas costeras del mundo, con excepción de las lagunas Chiricahueto y Ohuira (en el Golfo de California) que tienen valores máximos de hasta 26%.

9.1.1.6 Contenido de carbono orgánico en relación con el tamaño de grano.

En la figura 9.7 se puede observar que las mayores concentraciones de carbono orgánico se encuentran en las muestras que contienen arriba del 50% de material fino (limos-arcillas); esta relación positiva entre el aumento de carbono orgánico y la disminución del tamaño de partícula es una característica ya comprobada por diversos autores (Caccia *et al.*, 2003; Sutherland *et al.*, 2004; Jara-Marini 2008); (incluyendo el

Tabla 9.3 Concentración de carbono orgánico en sedimento superficial de diversas lagunas costeras.

Laguna costera	Corg (%)	Referencia
Estero de Urías (México)	3.1 – 8.1	Soto- Jiménez <i>et al.</i> , 2001
Fusaro, (Italia)	2.7 – 7	Pacifico <i>et al.</i> , 2007
Chiricahueto (México)	<0.1 – 20	Ruíz- Fernández <i>et al.</i> , 2009
Ohuira (México)	2.3 – 26	Ruíz- Fernández <i>et al.</i> , 2009
Óbidos (Portugal)	0.22 – 2.9	Carvalho <i>et al.</i> , 2011
Estero de Urías (México)	1.8 – 12	Este estudio

presente estudio). Las menores concentraciones de carbono orgánico se detectaron en las muestras con mayor contenido de arenas; mediante un análisis de correlación se demuestra que existe una relación inversamente proporcional ($p < 0.05$) entre estos dos parámetros (tabla 9.4).

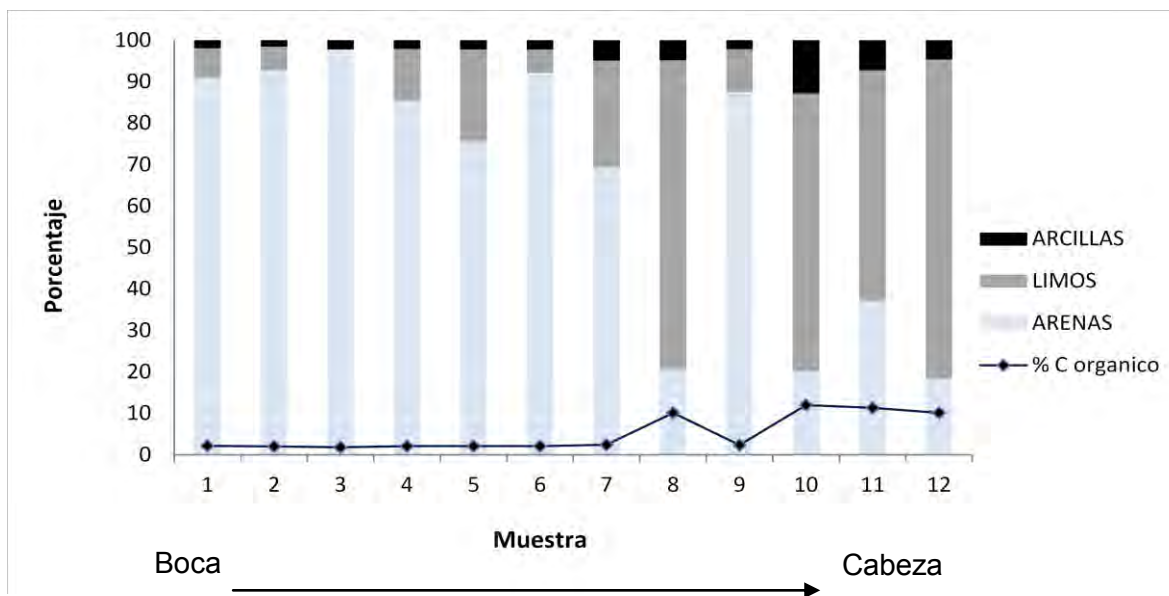


Figura 9.7 Contenido de carbono orgánico y su relación con el tamaño de grano.

Tabla 9.4 Matriz de los coeficientes de correlación (r) entre el tamaño de grano y el contenido de carbono orgánico, $p < 0.05$ y $n = 12$.

	Arcillas	Limos	Arenas
C orgánico	0.82	0.94	-0.95

9.1.2 Contenido total de metales en muestras de sedimento superficial

Los valores de contenido total de metales de los sedimentos superficiales se exponen en la figura 9.8 y el Anexo 12.5. El patrón de concentraciones de metales fue en el siguiente orden decreciente: V (86.71 ± 41.62 mg/kg) > Zn (76.1 ± 26.24 mg/kg) > Pb (54.24 ± 43.19 mg/kg) > Li (40.66 ± 16.01 mg/kg) > Cu (30.88 ± 18.04 mg/kg) > Ni (14.99 ± 7.63 mg/kg) > Co (7.84 ± 1.95 mg/kg) > Cd (0.65 ± 0.13 mg/kg). En promedio, el sitio número ocho es el que muestra mayores concentraciones de metales, esto posiblemente se debe a que este sitio se encuentra en el punto de descarga de un canal de aguas residuales provenientes de una unidad habitacional y una gasolinera, que posiblemente contiene algunos metales (Cd y Pb en especial) y altas concentraciones de materia orgánica; las altas concentraciones de Li en este sitio (67.04 mg/kg) pueden corroborar esta suposición, indicando que el aporte de material desde el continente es elevado. Por el contrario, el sitio con menores concentraciones es el número tres, la razón de esto es el alto porcentaje de arenas en esta muestra (97.8%), que está ubicada cerca de la boca de la laguna y cerca del canal de navegación.

En términos particulares, las concentraciones de cadmio y cobalto tuvieron variaciones relativamente bajas en el total de doce muestras, resultando en intervalos que van de 0.3 a 0.8 y 5.4 a 10.7 mg/kg, respectivamente.

Para el resto de los metales medidos, las variaciones fueron altas, para el cobre, por ejemplo, con un valor mínimo de 7.7 mg/kg en el sitio 3, y con un valor máximo 8 veces mayor que se encuentra en el sitio 8 (66.1 mg/kg).

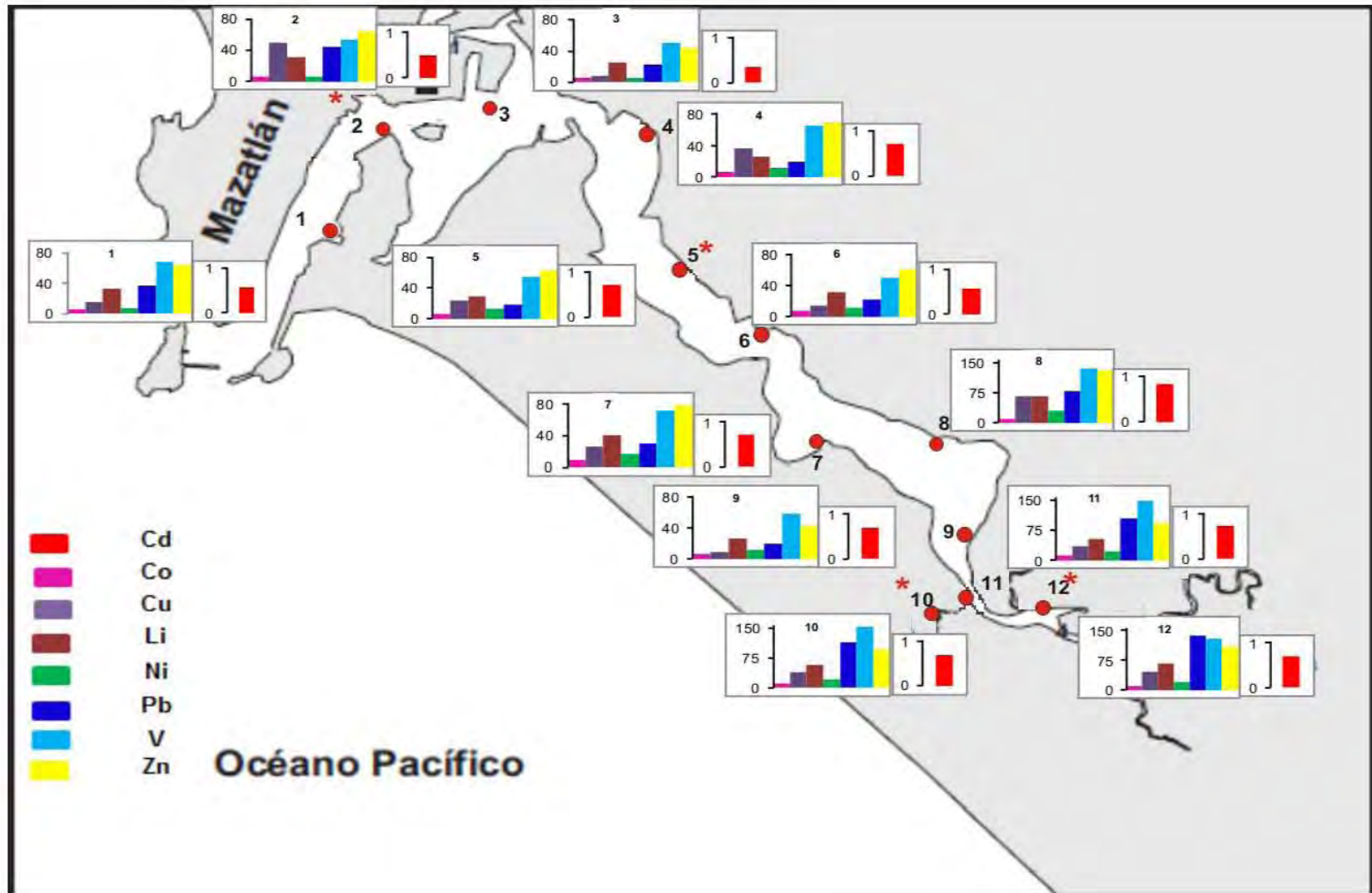


Figura 9.8 Distribución espacial del contenido total de metales en muestras de sedimento superficial (*mg/kg*).

Las concentraciones de plomo tuvieron una alta variación, con un intervalo de 18.2 a 138.1 mg/kg y una desviación estándar de 43.2 mg/kg. La concentración máxima se ubica en la muestra localizada en la parte más interna de la laguna, donde los sedimentos son más finos y el contenido de carbono orgánico es más elevado.

La mayor concentración de zinc se detectó en el sitio ocho con 130.6 mg/kg, en contraste la menor concentración fue hallada en el sitio nueve con 42.2 mg/kg.

En la tabla 9.5 se muestran intervalos de concentración total de metales en sedimentos de la laguna costera en estudio, obtenidos por diversos autores. Los valores reportados en el presente trabajo son, en general, similares a los mencionados anteriormente, en particular a los reportados por Soto-Jiménez (1998), con excepciones de elementos como el litio y vanadio, en los que se pueden notar un incremento de 1.6 y 1.9 veces en las concentraciones, respectivamente. Los intervalos expuestos en la tabla pertenecen solamente a los reportados para sedimentos superficiales (0 a 5 cm).

En la tabla 9.6 aparecen los datos de concentración de metales en sedimentos superficiales de algunas lagunas costeras del mundo. Los valores de cadmio, cobalto y cobre en estas lagunas son comparables con los encontrados en este estudio, con excepción de la laguna Nador que muestra concentraciones 10 veces por encima, para estos metales. Los valores de níquel en sedimentos de Estero de Urías son más bajos que los reportados para otras lagunas costeras. Los niveles de plomo son similares a los encontrados en la laguna Nador, y son altos con respecto a los otros sistemas enlistados. Las concentraciones de vanadio y zinc son semejantes en todos los cuerpos de agua.

9.1.2.1 Correlación entre metales y variables geoquímicas.

Se determinaron los coeficientes de correlación entre las concentraciones de metales y las características geoquímicas de los sedimentos para evaluar la fuerza y sentido de las posibles relaciones existentes entre estas variables (tabla 9.7).

Tabla 9.5 Concentración total de metales en sedimentos superficiales del Estero de Urías, reportados por otros estudios (mg/kg).

Referencia	Cd	Co	Cu	Li	Ni	Pb	V	Zn
Soto-Jiménez 1998	0.4 - 1.5	4.7 - 17.6	7.7 - 90.9	6.0 - 34.2	6.1 - 30.3	14.7 - 130.5	13.8 - 100.4	46.4 - 347.8
Soto-Jiménez y Páez-Osuna, 2001b	0.8 - 1.4	Nd	24.1 - 90.6	Nd	Nd	37.4 - 128	nd	84.3 - 206.0
Arvizu 2004	0.3 - 0.4	Nd	5.6 - 11.0	Nd	Nd	13.6 - 55.4	nd	nd
Jara-Marini 2008	3.0 - 3.3	Nd	31.9 - 45.0	Nd	Nd	49.6 - 54.0	nd	217.8 - 323.5
Presente estudio	0.3 - 0.8	5.4 - 10.8	7.7 - 60.1	25.6 - 67.9	5.5 - 30.2	18.2 - 138.1	50.0 - 160.0	42.2 - 130.6

Tabla 9.6 Concentración total de metales en sedimento superficial de diversas lagunas costeras (mg/kg).

Laguna costera	Cd	Co	Cu	Li	Ni	Pb	V	Zn	Referencia
Ölüdeniz (Turquía)	nd	Nd	5 - 9	nd	Nd	5 - 10	12 - 25	10 - 24	Tuncel <i>et al.</i> , 2007
Nador (Marruecos)	3 - 4	1 - 120	4 - 466	nd	2 - 62	11 - 297	11 - 194	4 - 1190	Bloundi <i>et al.</i> , 2009
Nakaumi (Japón)	nd	Nd	8 - 51	nd	7 - 50	12 - 35	17 - 151	42 - 208	Ahmed <i>et al.</i> , 2010
Shinhi (Japón)	nd	Nd	3 - 43	nd	3 - 40	11 - 39	4 - 523	16 - 201	Ahmed <i>et al.</i> , 2011
Óbidos (Portugal)	0.019 - 0.16	Nd	nd	nd	0.84 - 49	2.4 - 40	Nd	nd	Carvalho <i>et al.</i> , 2011
El Kelbia (Túnez)	nd	13 - 16	6 - 19	nd	28 - 39	Nd	102 - 116	48 - 91	Khedhiri <i>et al.</i> , 2011

Nd =no disponible

Tabla 9.7 Matriz de correlación para las concentraciones de metales y las características geoquímicas de los sedimentos superficiales de Estero de Urías ($p < 0.0005$).

	Arenas	Limos	Arcillas	C org	C inorg	Cd	Co	Cu	Li	Ni	Pb	V	Zn
Arenas	1.00												
Limos	-1.00	1.00											
Arcillas			1.00										
C org	-0.95	0.94	0.82	1.00									
C inorg					1.00								
Cd						1.00							
Co	-0.91	0.90		0.93			1.00						
Cu								1.00					
Li	-0.97	0.97		0.91			0.87		1.00				
Ni	-0.93	0.94		0.88			0.87		0.90	1.00			
Pb	-0.90	0.90		0.93			0.88		0.91		1.00		
V	-0.95	0.94	0.83	0.99			0.91		0.91	0.89	0.91	1.00	
Zn	-0.90	0.92		0.83				0.84	0.94	0.91		0.85	1.00

Se observaron correlaciones significativas inversas entre el contenido de arenas con las concentraciones de Co ($r = -0.91$), Li ($r = -0.97$), Ni ($r = -0.93$), Pb ($r = -0.90$), V ($r = -0.95$) y Zn ($r = -0.90$), que es posiblemente consecuencia de la disminución del área superficial de las partículas a causa del aumento de tamaño de grano (Horowitz 1991). Los limos y contenidos de carbono orgánico se correlacionaron significativamente con los mismos metales: Co ($r = 0.90$, $r = 0.93$), Li ($r = 0.97$, $r = 0.91$), Ni ($r = 0.94$, 0.88), Pb ($r = 0.90$, 0.93), V ($r = 0.94$, 0.99), y Zn ($r = 0.92$, $r = 0.83$), resultados que concuerdan con el alto grado de correlación que tienen el contenido de carbono orgánico y el de limos ($r = 0.94$); con esto se corrobora lo que ha sido determinado por varios autores (Horowitz y Elrick, 1987; Arvizu 2004; Green-Ruiz *et al.*, 2005), que las partículas finas al contar con una mayor área superficial y una alta capacidad de intercambio catiónico, pueden tener una alta afinidad por la ad/absorción de los metales.

Las relaciones establecidas entre los elementos pueden proveer información interesante acerca de sus fuentes y rutas (Manta *et al.*, 2002). Los datos obtenidos muestran correlaciones significativas ($p < 0.0005$) entre V y Co, y entre V y Pb, esto indica que posiblemente el origen del vanadio, plomo y cobalto es el mismo, la quema de combustibles fósiles, en especial, el uso de combustible por parte de la central térmica productora de electricidad, ubicada en las orillas de la laguna.

Por otro lado, se puede decir que los metales que no presentan una correlación positiva con otros metales son a consecuencia de que diferentes factores se encuentran controlando sus concentraciones en el ambiente. El litio es considerado un elemento conservativo, sus concentraciones en la corteza terrestre son lo suficientemente abundantes como para considerar a este elemento como un representante de fuentes litogénicas. En la tabla 9.7 se muestran valores de correlación importantes entre Li y Pb, entre Li y V, así como entre Li y Zn, lo que representa que posiblemente estos elementos son litogénicos.

9.1.2.2 Proporciones Me/Ca (Metal/Calcio) de los sedimentos

En la Figura 9.9 se muestran las proporciones Me/Ca (mmol/mol) calculadas para el

sedimento, esta misma información se encuentra desglosada en el Anexo 12.6. Desafortunadamente, para efectos de comparación, no se encontraron publicaciones que hablen sobre las proporciones Me/Ca en sedimentos.

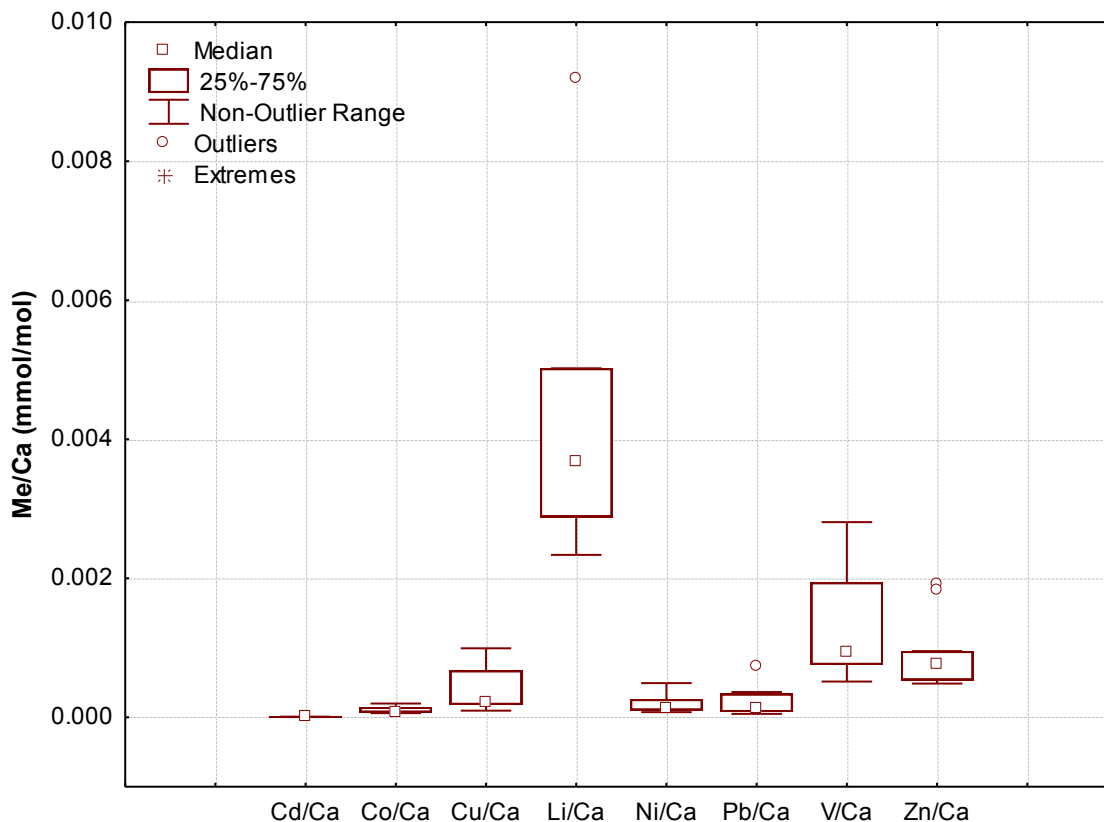


Figura 9.9 Proporciones Me/Ca en los sedimentos superficiales del Estero de Urías.

9.1.3 Normalización de la concentración de metales

El factor de enriquecimiento (FE) representa la cantidad en exceso de metal en el sedimento respecto a su abundancia promedio en la corteza terrestre (Martin y Meybeck, 1979; Szefer 1998). Este índice brinda información acerca de la dinámica de un contaminante inorgánico o elemento químico de la corteza terrestre que puede ser transportado por la lluvia, viento o por fuentes antropogénicas (Hansen *et al.*, 1995; Reiman y de Caritat, 2000).

Se calcularon los factores de enriquecimiento para las muestras del Estero de Urías, de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$FE = \frac{(C_x / C_{ref}) \text{ muestra}}{(C_x / C_{ref}) \text{ corteza}}$$

Donde, C_x se refiere a la concentración del elemento de interés, y C_{ref} se refiere a la concentración del elemento que se utiliza como normalizador, Li en este caso.

El litio es generalmente considerado un elemento conservativo en sedimentos marinos y es comúnmente utilizado en estudios de enriquecimiento por metales para normalizar las concentraciones de estos y de esta manera compensar la variabilidad de texturas y mineralógicas de los sedimentos (Ej.: Loring 1990; Soto-Jiménez 1998; Aloupi y Angelidis, 2001; Green-Ruiz y Páez-Osuna, 2001). Los valores de concentración, de los elementos estudiados, en la corteza terrestre fueron tomados de Martin y Meybeck (1979). Los factores obtenidos se muestran en la tabla 9.8.

Tabla 9.8 Factores de enriquecimiento normalizados con Li en sedimentos superficiales de Estero de Urías.

Muestra	Cd	Co	Cu	Ni	Pb	V	Zn
U1	3.6	0.5	0.6	0.2	2.9	0.9	0.6
U2	3.4	0.7	2.1	0.2	3.8	0.8	0.7
U3	2.9	0.7	0.4	0.2	2.3	0.9	0.6
U4	5.6	0.8	1.8	0.4	2.0	1.1	0.9
U5	5.0	0.7	1.0	0.4	1.6	0.8	0.7
U6	3.8	0.8	0.6	0.3	1.9	0.7	0.6
U7	3.7	0.6	0.8	0.3	2.0	0.8	0.7
U8	2.6	0.4	1.3	0.4	3.1	0.9	0.6
U9	5.6	0.8	0.5	0.4	2.0	0.9	0.5
U10	2.5	0.6	0.9	0.3	5.3	1.2	0.6
U11	3.0	0.7	0.9	0.4	5.3	1.2	0.6
U12	2.2	0.5	0.9	0.3	5.3	0.8	0.5
Promedio	3.7	0.7	1.0	0.3	3.1	0.9	0.6

En la figura 9.10 se presentan los valores mínimos, máximos y promedios de factores de enriquecimiento encontrados. De acuerdo con Birth (2003) (tabla 9.9), los valores resultantes para el cobalto, níquel y zinc se encuentran clasificados como no enriquecidos. El vanadio presenta un enriquecimiento mínimo en los sitios 10 y 11, para los demás sitios no presenta enriquecimiento. En el caso del cobre, éste presenta niveles de enriquecimiento mínimo; por último, el cadmio y plomo son los metales que muestran niveles de enriquecimiento moderadamente severos en algunos sitios de la laguna, los sitios son 4, 5 y 9 (para el Cd) y 10, 11 y 12 (para el Pb).

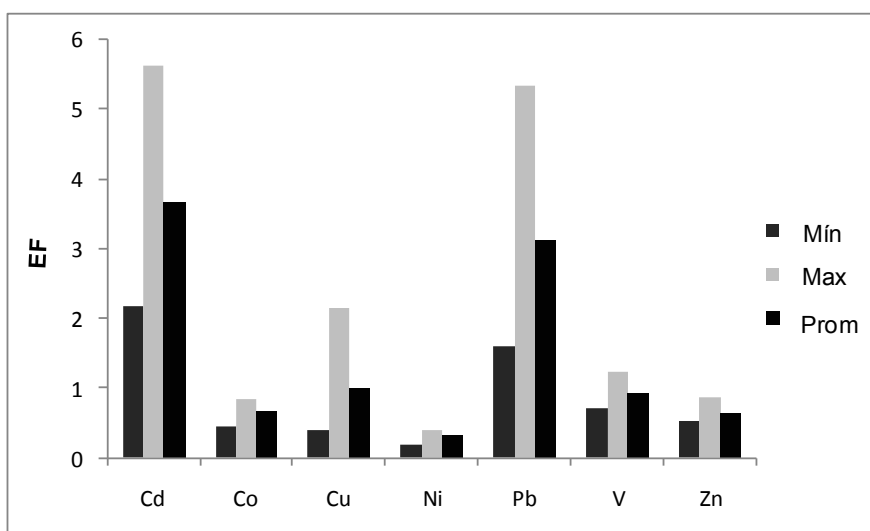


Figura 9.10 Resumen de resultados de FE en sedimentos superficiales de Estero de Urías.

Tabla 9.9 Clases de factores de enriquecimiento de un metal (Birth, 2003).

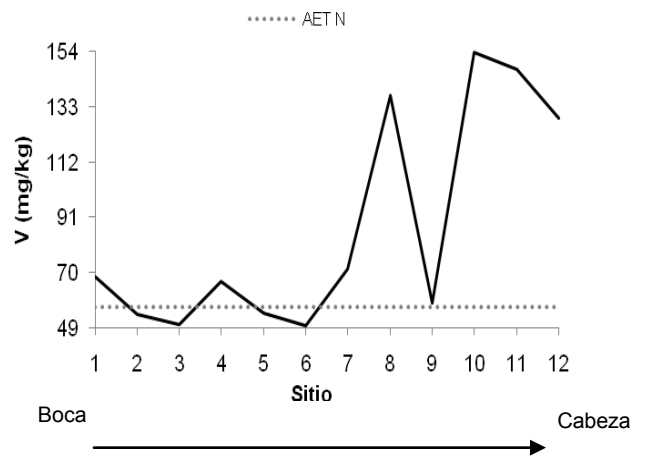
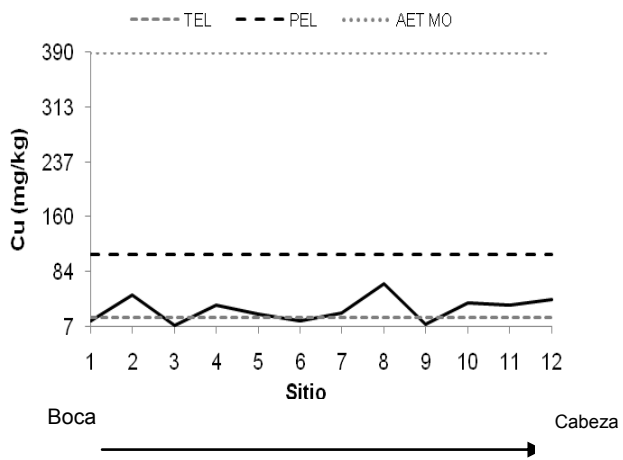
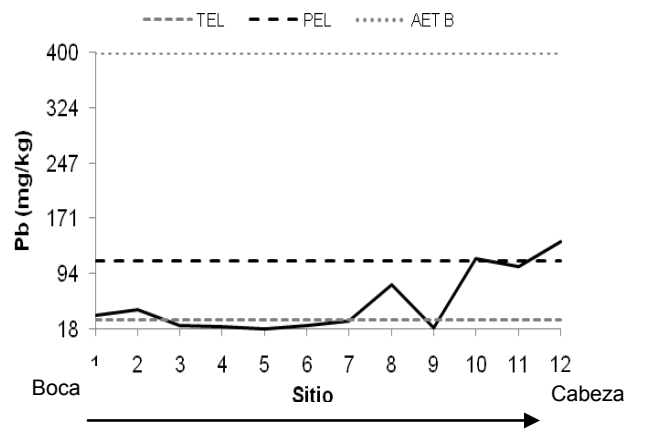
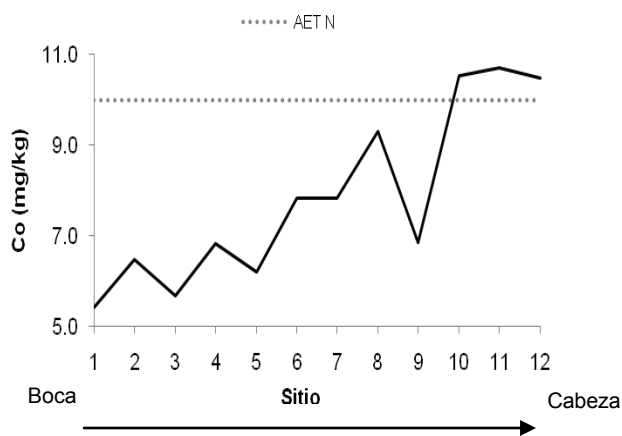
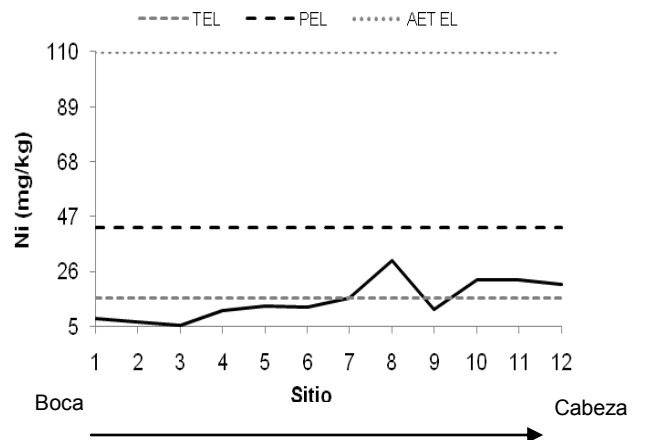
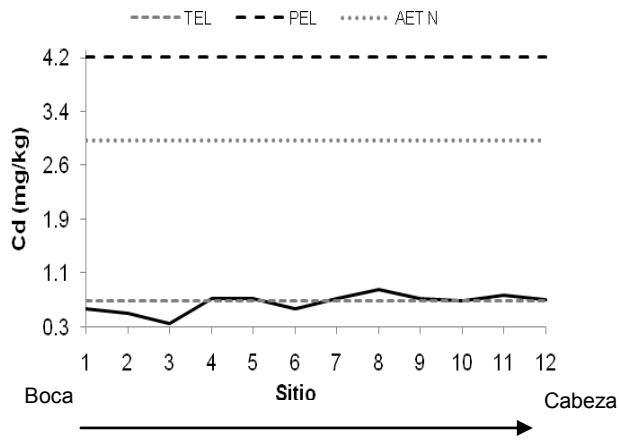
Clases de FE	Nivel de enriquecimiento
<1	Sin enriquecimiento
1 < FE < 3	Enriquecimiento mínimo
3 < FE < 5	Enriquecimiento moderado.
5 < FE < 10	Enriquecimiento moderadamente severo
10 < FE < 25	Enriquecimiento severo
25 < FE < 50	Enriquecimiento muy severo
FE > 50	Enriquecimiento extremadamente severo

9.1.4 Comparación con normatividad internacional

La Administración Nacional Oceánica y Atmosférica de Estados Unidos de América ha desarrollado una base de datos no oficial con guías de calidad para varios tipos de medio ambiente, incluido el sedimento marino. Parte de esta información, contenida en tablas conocidas como SQuiRTs (Screening Quick Reference Tables), se muestra en la figura 9.11. Con fines de comparación de los niveles encontrados en el presente estudio, se muestran los criterios TEL (Threshold Effects Levels), PEL (Probable Effects Levels) y AET (Apparent Effects Thresholds).

Los parámetros TEL y PEL son un conjunto de valores de referencia establecidos a partir de una base de datos de análisis químicos de sedimentos y bioensayos de toxicidad del sedimento; sin embargo, es importante mencionar que estos parámetros toman en cuenta las muestras que resultaron no tóxicas, es decir, es un promedio de todos los datos contenidos en la base de datos. Siendo TEL la concentración mínima a la que se puede esperar un efecto tóxico, y PEL los niveles donde probablemente se verá un efecto tóxico. AET, por otra parte es el umbral donde puede haber efectos aparentes, este valor está basado en relaciones empíricas observadas entre las concentraciones de ciertos elementos en el sedimento y los resultados de toxicidad en bioensayos o impactos observados en comunidades bentónicas, los valores de AET utilizados son: AET N (bioensayos de toxicidad aplicados en un género de poliquetos, *Neanthes*), AET MO (bioensayos de toxicidad aplicados en ostiones y en pruebas con bacterias certificadas: microtox), AET EL (bioensayos larvales en equinodermos), AET B (bioensayos de toxicidad aplicados en bivalvos), y AET I (impactos a la comunidad bentónica).

Las concentraciones de cadmio encontradas en siete de las estaciones de muestreo rebasan ligeramente el valor establecido de TEL (0.68 mg/kg). En la tabla de SQuiRTs, los valores guía para el cobalto y el vanadio están establecidos solamente por el AET; las concentraciones de cobalto en los sedimentos de Urías sobrepasan este valor en tres de los sitios (10, 11, y 12); las concentraciones de vanadio sobrepasan en ocho de los sitios de muestreo, destacándose cuatro de ellos (8, 10, 11, y 12), debido a que



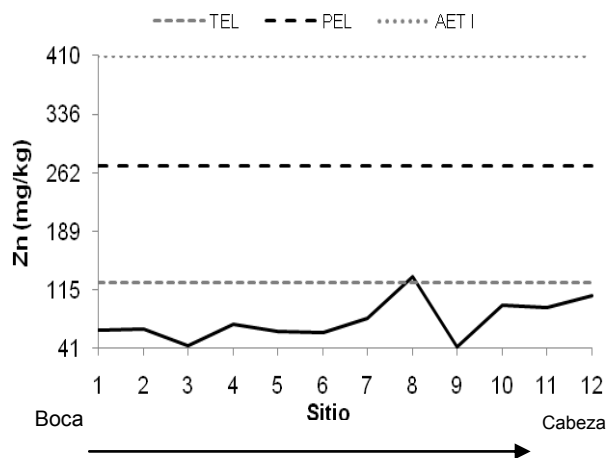


Figura 9.11 Comparación de concentración de metales (Cd, Co, Cu, Ni, Pb, V y Zn) en sedimento con valores guía de calidad, propuestos por NOAA (SQuiRTs).

muestran concentraciones desde 2.2 hasta 2.7 veces más altas que las establecidas por el AET. En relación al cobre, las concentraciones halladas rebasan el límite TEL en ocho de las estaciones de muestreo, mostrando un valor 3.5 veces mayor que el TEL en el sitio ocho; en el caso del níquel, los datos obtenidos sobrepasan el valor establecido por TEL en cuatro de las estaciones de muestreo (8, 10, 11, y 12). Los valores obtenidos de plomo rebasan el valor de TEL en cuatro de las estaciones de la laguna (1, 2, 8, y 11), este metal es el único que llega a sobrepasar el valor establecido para PEL, sucediendo en los sitios 10 y 12. Las concentraciones de zinc se encuentran dentro de los estándares de calidad establecidos por la NOAA, con excepción del sitio ocho con 130.6 mg/kg rebasando el valor de TEL de 124 mg/kg.

De acuerdo con lo anterior, puede decirse que es necesario poner atención especial a los metales Pb y V, ya que las concentraciones de éstos representan un probable efecto tóxico para la biota que habita el cuerpo lagunar.

9.2 Agua

9.2.1 Agua de fondo

9.2.1.1 Características del agua

De las cinco muestras de agua de fondo colectadas a lo largo del cuerpo lagunar, se obtuvo un intervalo de temperatura de 21.63 a 25.81°C, no se presentó algún patrón de comportamiento a lo largo de la laguna, sin embargo son datos similares a los reportados por Salgado- Barragán (2002), que presentó un intervalo de 22 a 24°C en el mismo mes en que se hicieron las mediciones del presente estudio (febrero).

Se obtuvieron en promedio valores neutros de pH (7.27), con un mínimo de 6.33 y un máximo de 7.85. No se observa ningún patrón definido a lo largo del cuerpo lagunar. Ochoa-Izaguirre (1999) reporta para el mes de febrero, un intervalo de 7.37 a 7.85, que en promedio son valores ligeramente más altos que los de este estudio.

El intervalo de salinidad obtenido para estas muestras fue de 33.36 ‰ a 41.56 ‰, con un promedio de 37.38 ‰ (Tabla 9.10), mostrando una tendencia de aumento desde la boca hacia la cabeza lagunar; el valor máximo encontrado corresponde al sitio de muestreo número 10, ubicado en un brazo muy estrecho y somero de la laguna, donde el recambio de agua es menor a la parte próxima a la boca; Villalba (1986) señala que la evaporación es un proceso más activo que la precipitación pluvial y los escurrimientos de agua dulce en el Estero de Urías, ocasionando una pérdida constante de agua durante los meses de estiaje que provoca mayor salinidad a la cabeza respecto a la boca del sistema, comportándose el cuerpo de agua como antiestuario, salvo los meses de escurrimientos altos: agosto, septiembre y octubre. Lo anterior ha sido corroborado desde entonces por diversos autores (Ochoa-Izaguirre, 1999; Barranco-Ramírez, 2000).

El oxígeno disuelto muestra una tendencia de disminución desde la parte de la boca hacia la cabeza de la laguna, con un intervalo de 3.28 mg/l a 9.75 mg/l y un promedio de 6.25 mg/l. Barranco-Ramírez (2000) reportó un intervalo de 3.8 a 5.3 mg/l para el mes de febrero.

Las cantidades de sólidos suspendidos totales oscilaron entre 30.6 y 351.9 mg/l, con un promedio de 151.6 mg/l. Valores menores a 75 mg/l se observaron en la cabeza del cuerpo lagunar, mientras que el valor más alto se halló en la estación 8 (muestra F3), la cual está ubicada a la salida de un canal proveniente de la parte continental que aporta material particulado, además de que es una zona de alta energía donde el material sedimentario puede ponerse en resuspensión.

Tabla 9.10 Características del agua de fondo. Temperatura del agua (T), pH, salinidad (S), oxígeno disuelto (OD) y cantidad de material particulado (MP).

Muestra	T (°C)	pH	S (‰)	OD (mg/l)	MP (mg/l)
F1	21.63	7.85	35.6	5.8	151
F2	25.81	7.13	33.4	9.75	150.7
F3	25.56	6.33	37.5	6.94	351.9
F4	23.37	7.34	41.6	3.28	73.7
F5	24.58	7.69	38.9	5.48	30.6

9.2.1.2 Concentración total de metales en material particulado

Las concentraciones de metales en material particulado en el agua de fondo mostraron una tendencia a aumentar desde la muestra ubicada en la boca hacia la muestra ubicada en la cabeza de la laguna. Las concentraciones más altas para todos los metales fueron encontradas en el sitio 12 de muestreo (muestra F5), esto último puede deberse a la presencia de material orgánico ($r > 0.83$) proveniente en su mayor parte de la población de manglares ubicada en esta parte de la laguna. Las menores concentraciones de metales en promedio se localizan en el sitio 2 de muestreo (boca de la laguna), correspondiente a la muestra F1, debido a un efecto de dilución causado por la entrada de agua desde el océano hacia la laguna (Figura 9.12, Anexo 12.7).

Los análisis de material particulado mostraron que las concentraciones promedio de los metales siguieron el orden decreciente: Zn (33.3 ± 13.51 mg/kg) > V (26.43 ± 12.04 mg/kg) > Li (14.27 ± 6.61 mg/kg) > Pb (13.58 ± 10.22 mg/kg) > Cu (10.6 ± 2.64 mg/kg) > Ni (6.38 ± 4.63 mg/kg) > Co (1.98 ± 1.27 mg/kg) > Cd (0.048 ± 0.014 mg/kg). Estos

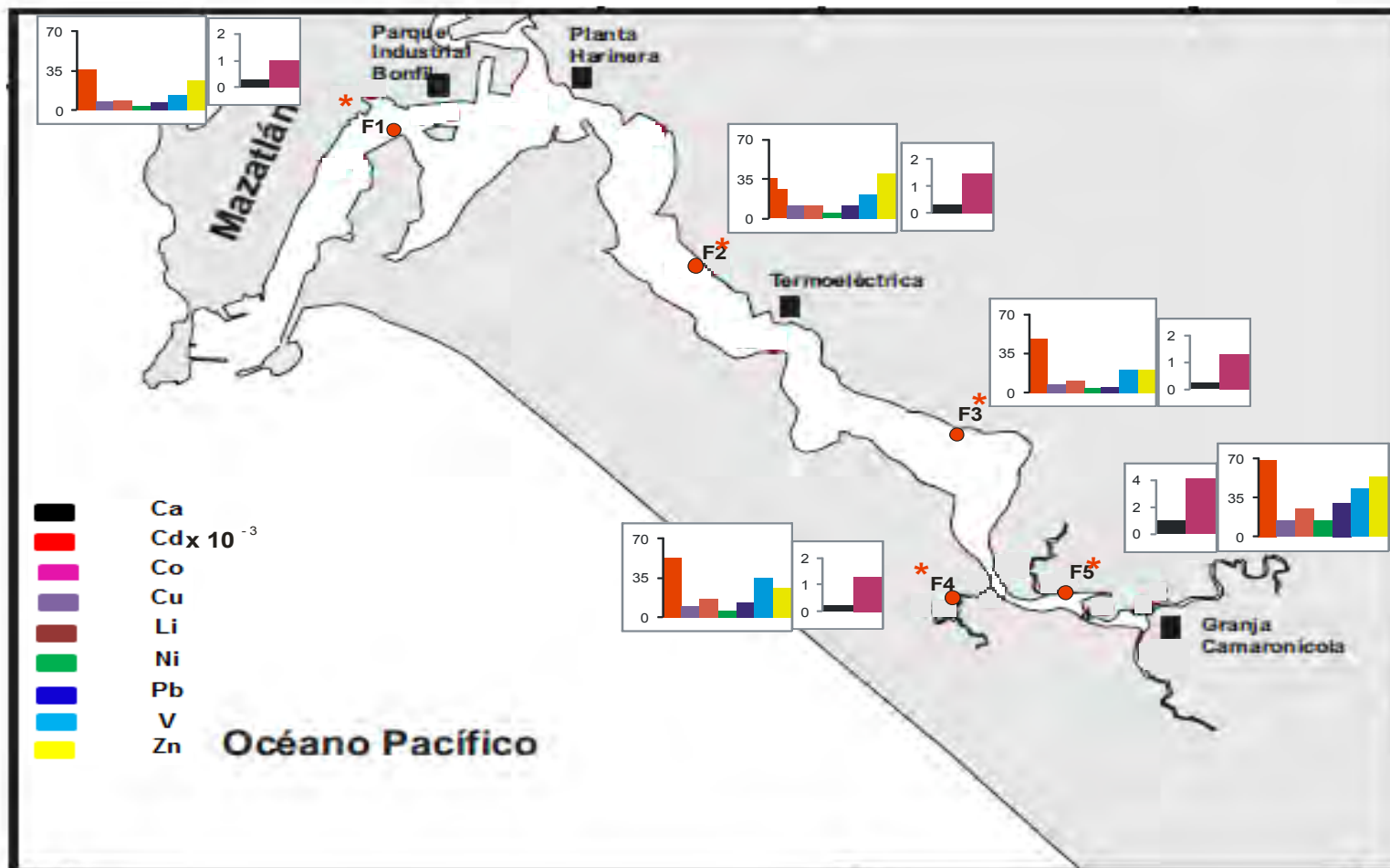


Figura 9.12 Distribución espacial de la concentración de metales en material particulado en muestras de agua de fondo (mg/kg; excepto Ca en %).

resultados son comparables con los obtenidos por Martin *et al.* (1994) y Bloundi *et al.* (2009) para las lagunas de Venecia (Italia) y Nador (Marruecos), respectivamente (Tabla 9.11).

Las concentraciones de todos los metales contenidos en el material particulado de agua de fondo fueron entre 3 y 5 órdenes de magnitud mayores que las reportadas por Osuna-López *et al.* (1989), y entre 1 y 4 órdenes mayores que los reportados por Jaramarini (2008), ambos para este mismo compartimento y sistema acuático, lo que indica que las actividades antropogénicas (industria energética, alimenticia y pesquera) han sido una fuente importante de estos elementos. Comparando con los valores reportados por Niencheski *et al.* (1994), para la laguna de Patos ubicada en Brasil, las concentraciones aquí encontradas de todos los metales también demostraron ser de 3 a 5 órdenes mayores (Tabla 9.11).

9.2.1.3 Concentración total de metales disueltos

Las concentraciones totales de metales disueltos en las cinco muestras de agua de fondo están dadas en la figura 9.13. El patrón de distribución de las concentraciones promedio de metales tiene el siguiente orden decreciente: Zn ($6.251 \pm 2.703 \mu\text{g/l}$) > Cu ($6.216 \pm 10.348 \mu\text{g/l}$) > Ni ($1.736 \pm 0.436 \mu\text{g/l}$) > Pb ($0.227 \pm 0.125 \mu\text{g/l}$) > Co ($0.113 \pm 0.046 \mu\text{g/l}$) > Cd ($0.061 \pm 0.018 \mu\text{g/l}$) > Li ($0.028 \pm 0.037 \mu\text{g/l}$), (Anexo 12.8).

Se puede observar que en general, las concentraciones de metales disueltos son menores a las de la fase particulada, y que al igual que sucedió en la fase particulada, en promedio, la muestra con mayor impacto fue la ubicada en la cabeza de la laguna (muestra F5) y la muestra con menores concentraciones fue la ubicada cerca de la boca de la laguna (muestra F1), esto puede explicarse con la hidrodinámica de la laguna, pues la muestra cercana a la boca tiene un efecto de dilución al estar en comunicación directa con el océano (Montaño-Ley *et al.*, 2008). Además, las tasas de evaporación no afectan de manera significativa a esta sección de la laguna, como sucede en la región de la cabeza.

Tabla 9.11 Contenido de metales en material particulado en muestras de agua de diferentes lagunas costeras, unidades en mg/kg.

Laguna costera	Cd	Co	Cu	Li	Ni	Pb	V	Zn	Referencia
Estero de Urías (México)	0.00003- 0.00011	0.00012- 0.00026	0.00032- 0.00445	nd	0.00007- 0.00130	0.00039- 0.00246	nd	0.00011- 0.00379	Osuna-López <i>et al.</i> , 1989
Patos (Brasil)	0.0042- 0.0157	nd	0.0008- 0.0052	0.0007- 0.0025	0.0003- 0.0013	0.0005- 0.0022	0.0017- 0.0056	0.0025- 0.0101	Niencheski <i>et al.</i> , 1994
Venecia (Italia)	Nd	nd	10.79- 14.60	nd	15.82 – 16.40	3.108 – 3.936	nd	18.89 – 23.40	Martin <i>et al.</i> , 1994
Estero de Urías (México)	0.00154	nd	0.00824	nd	Nd	0.00917	nd	0.00214	Jara-Marini, 2008
Nador (Marruecos)	0.4	2.4	12	nd	6	4	13	101	Bloundi <i>et al.</i> , 2009
Estero de Urías (México)	0.036- 0.069	1.02- 4.16	7.8 - 3.97	8.34- 28.34	2.83- 14.45	5.27- 30.84	13.25- 42.48	20.0- 53.62	Este estudio

nd= no disponible

En comparación con el patrón seguido por las concentraciones de metales en el material particulado de las muestras de agua de fondo, se puede notar una marcada diferencia en las concentraciones de litio, pues en la fracción disuelta son más bajas que en la fracción particulada, esto según Colten y Hanor (1985/1986), puede deberse a la alta adsorción de este metal en el material particulado, comparado con cationes como el sodio.

En relación con los datos publicados sobre metales disueltos en este mismo cuerpo de agua, no se muestra ningún patrón parecido al obtenido en esta investigación. Respecto a los datos reportados por Osuna-López, *et al* (1989), las concentraciones de cadmio, cobalto y zinc en este estudio son menores, y las de cobre y plomo son mayores. En el reporte de Jara-Marini (2008), sucede lo contrario que en la publicación antes mencionada, pues las concentraciones de cadmio, cobalto y zinc son mayores en este estudio, mientras que los valores reportados para plomo son menores. Por otro lado, todas las concentraciones aquí descritas son mayores a las encontradas en la laguna de Venecia (Martin *et al.*, 1994) (Tabla 9.12).

En la figura 9.14 se muestran comparaciones de las concentraciones de metales disueltos obtenidos en este estudio contra valores de concentraciones promedio de estos metales en el agua marina publicados por Bruland y Lohan (2006), así como contra valores establecidos para ecosistemas estuarinos en la norma oficial mexicana NOM-001-ECOL-1996 (Diario Oficial de la Federación, 1996), que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales. Respecto a los valores naturales sugeridos por Bruland y Lohan (2006), se determinó que:(1) los valores de litio especificados por dichos autores son mayores que los encontrados en los cinco sitios de muestreo del estero de Urías; (2) las concentraciones de cadmio en las estaciones 8 y 10 (muestras F3 y F4, respectivamente) excedieron los niveles base establecidos; (3) las concentraciones de cobre, níquel y zinc de todos los sitios rebasan con una orden de magnitud los promedios naturales; (4) las concentraciones de plomo lo hacen con dos órdenes de magnitud, y (5) las concentraciones de cobalto en todos los sitios sobrepasan los niveles naturales con 3 órdenes de magnitud.

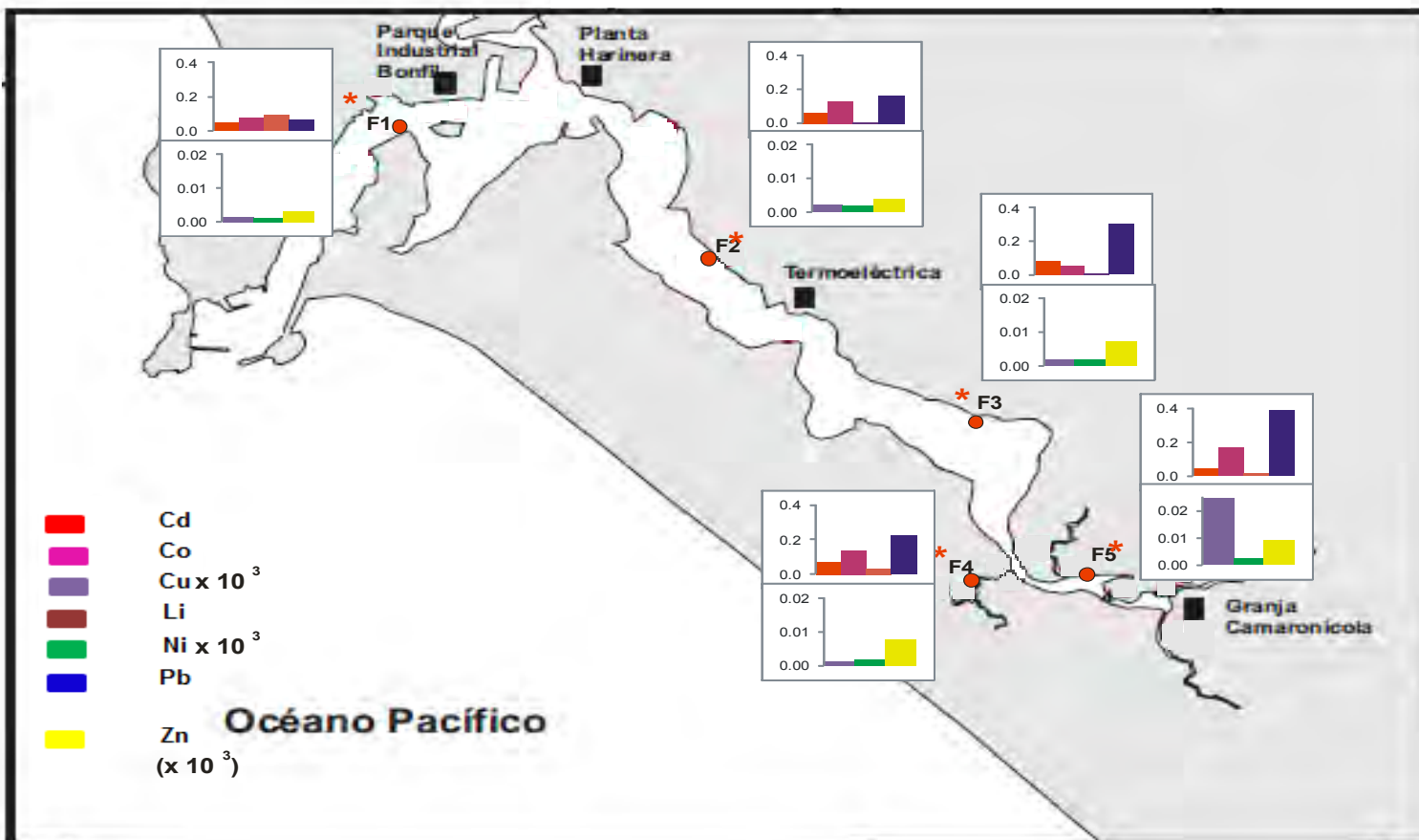


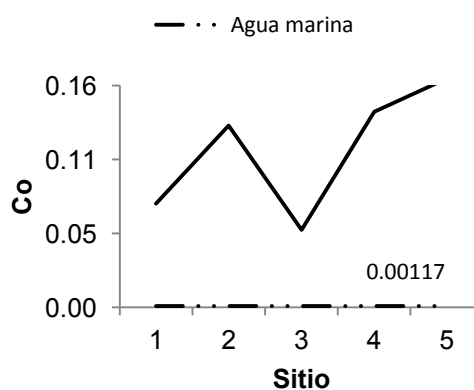
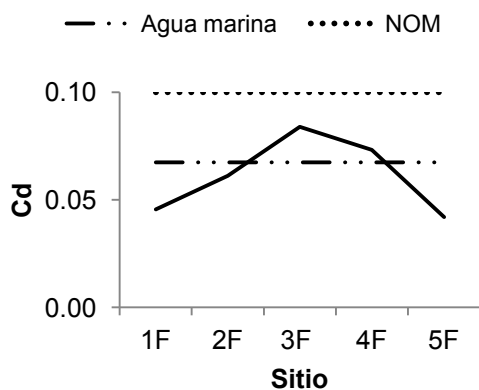
Fig. 9.13 Distribución espacial de la concentración de metales disueltos en muestras de agua de fondo ($\mu\text{g/l}$).

De acuerdo con la norma NOM-001-ECOL-1996, los resultados encontrados para las concentraciones de zinc y cadmio están debajo de los límites permisibles, las concentraciones de cobre y níquel sobrepasan los niveles permitidos únicamente en el sitio 12 (muestra F5) ubicado en la cabeza lagunar; por su parte, las concentraciones de plomo sobrepasan los límites permitidos en los sitios 8, 10 y 12 (muestras F3, F4 y F5). Este reglamento no establece límites para el cobalto y litio.

Tabla 9.12 Contenido de metales disueltos en muestras de agua de fondo de diferentes lagunas costeras, unidades en µg/L.

Laguna costera	Cd	Co	Cu	Li	Ni	Pb	Zn	Referencia
Estero de Urías (México)	0.03-2.0	0.01-0.59	0.05-2.5	nd	0.48-2.02	0.24-0.77	1.2-505	Osuna-López <i>et al.</i> , 1989
Jacarepagua (Brasil)	nd	nd	0.37 – 1.58	nd	nd	0.18 – 1.21	5.88 – 17.12	Monken <i>et al.</i> , 1994
Venecia (Italia)	0.011	nd	Nd	nd	0.370	0.020	0.470	Martin <i>et al.</i> , 1994
Estero de Urías (México)	0.49	nd	2.72	nd	nd	2.08	0.43	Jara-Marini, 2008
Estero de Urías (México)	0.04-0.08	0.06-0.17	1.32-24.72	0.003-0.09	1.04-2.24	0.06-0.39	2.99-9.24	Este estudio

nd = no disponible



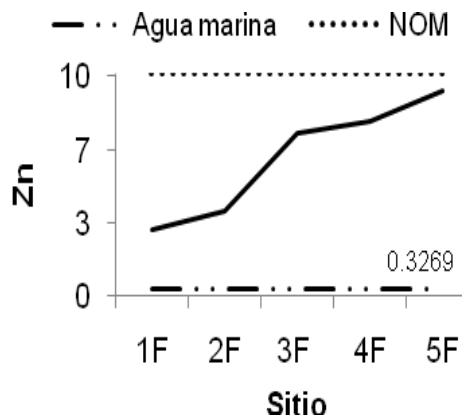
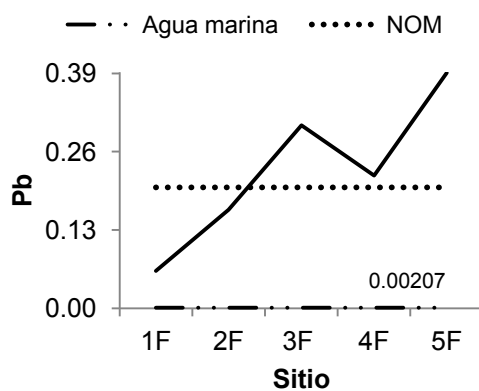
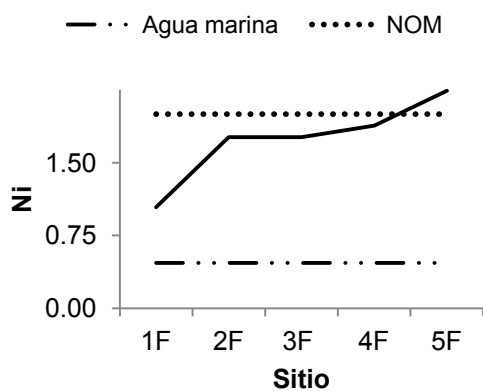
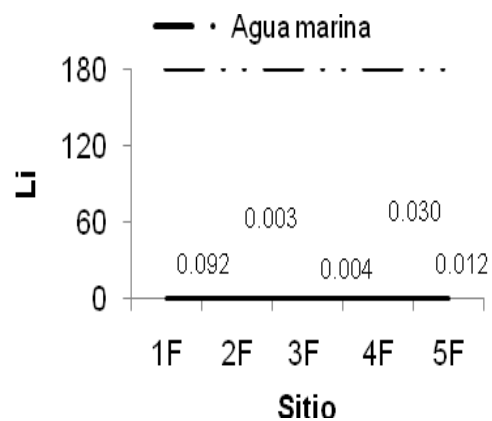
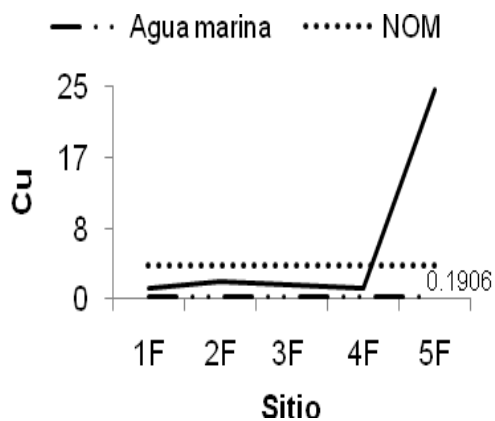


Figura 9.14 Comparación de las concentraciones de metales disueltos con la concentración promedio en agua marina (Bruland y Lohan, 2006) y con los límites máximos permisibles por la NOM 001-ECOL 1996 (unidades en µg/l).

9.2.1.4 Proporciones Me/Ca (Metal/Calcio) en agua

Las proporciones metal/calcio obtenidas en las muestras de agua de fondo se muestra en la figura 9.15 y anexo 12.9.

En la proporción Cu/Ca se observó un dato sobresaliente del intervalo obtenido (extreme), el cual corresponde al sitio 12 ubicado en la cabeza del cuerpo lagunar, con una alta concentración de Cu ($24.72 \mu\text{g/l}$). De acuerdo con Bryan y Langston (1992), las concentraciones de Cu en aguas marinas son muy variables, con niveles desde 100, en aguas prístinas, hasta $176,000 \mu\text{g/l}$, en aguas costeras altamente impactadas por actividades antropogénicas.

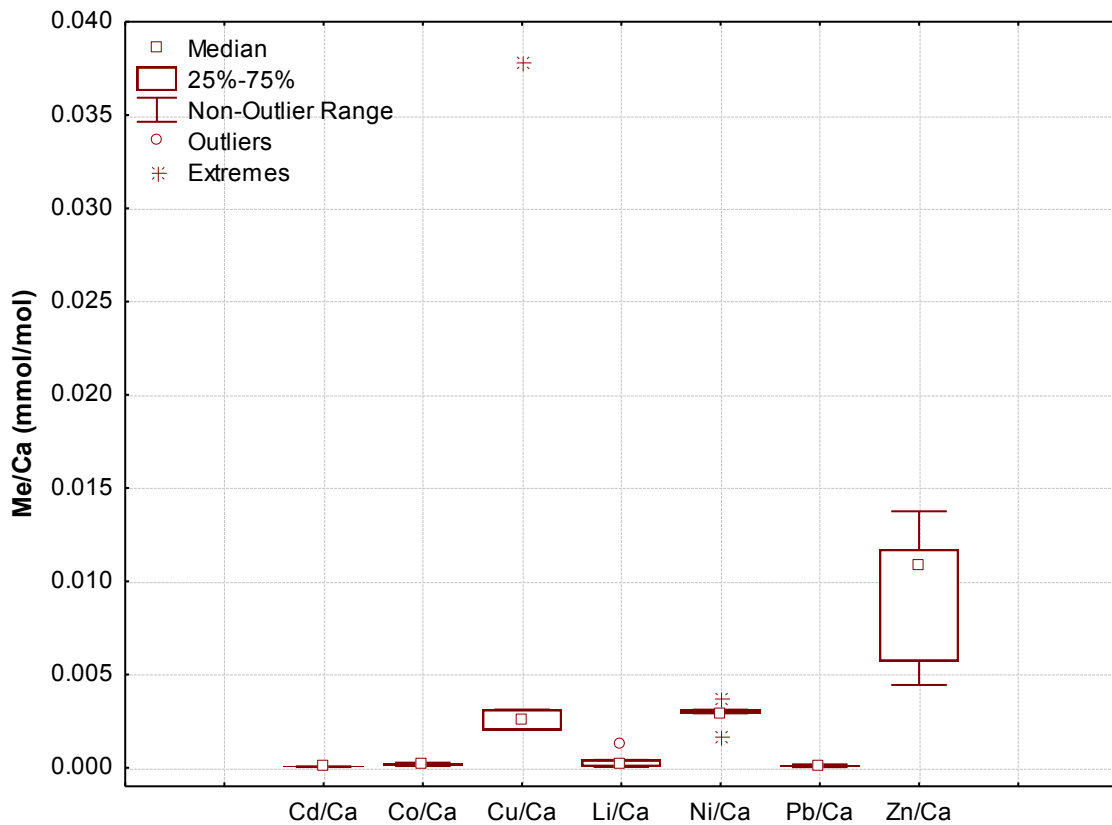


Figura 9.15 Proporciones Me/Ca calculadas en muestras de agua de fondo (fase disuelta).

Puede observarse que las mayores proporciones Me/Ca encontradas fueron las de Zn/Ca, esto se encuentra en concordancia con las altas concentraciones de este metal obtenidas en el material particulado de estas muestras y en las muestras de sedimento, donde puede ser que las condiciones óxido-reductoras estén afectando la concentración de este metal en solución a lo largo del estero; en particular, la mayor proporción Zn/Ca se encontró en la muestra situada en la cabeza de la laguna, donde las altas concentraciones pueden explicarse con las actividades de acuicultura que se realizan en la zona, pues el zinc es un elemento que puede utilizarse como aditivo nutricional en este tipo de actividades (FAO 1993).

Desafortunadamente, para efectos de comparación, no se encontró literatura publicada que enliste como tal, las proporciones de metales disueltos (Me /Ca) en muestras de agua.

9.2.2 Agua intersticial

9.2.2.1 Concentración total de metales en material particulado

El contenido de sólidos suspendidos totales en el agua intersticial varió entre 352 y 5585 mg/l y se observó una correlación directa ($r=0.67$; $p < 0.02$) entre este parámetro y el contenido de arcillas en las mismas muestras (figura 9.16).

Las concentraciones de los elementos estudiados se enlistan en el anexo 12.6, en la figura 9.17 se muestran estos datos ubicados a lo largo del Estero de Urías. Puede observarse que, de manera contraria a lo que sucedió con las concentraciones de metales en material particulado en las muestras de agua de fondo, en este tipo de muestras existe una tendencia de disminución desde el sitio 1 (cercano a la boca de la laguna) hacia el sitio 12 (cercano a la cabeza de la laguna). El sitio 2 fue el que resultó con mayor concentración de todos los metales en promedio (23.08 mg/kg), el sitio 10 por otro lado fue el que presentó menores concentraciones con 0.45 mg/kg en promedio.

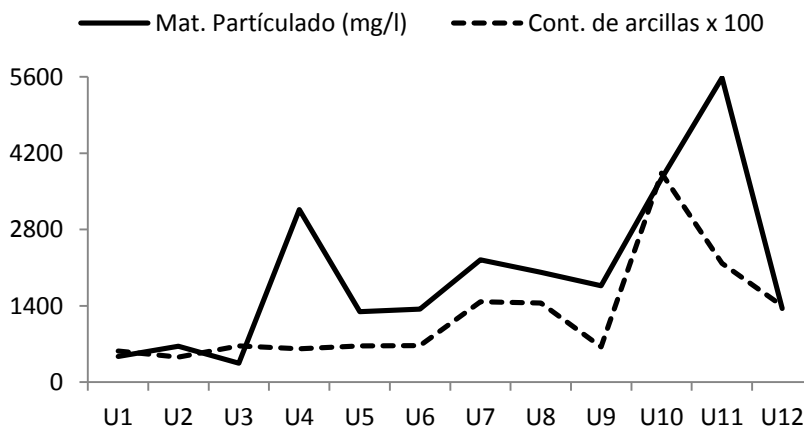


Figura 9.16 Comparación del contenido de material particulado en las muestras de agua intersticial y el contenido de arcillas en las mismas muestras.

El patrón de distribución de las concentraciones promedio de metales fue el mismo que se presentó en el material particulado del agua de fondo, con el siguiente orden decreciente: Zn (14.56 ± 16.65 mg/kg) > V (11.55 ± 14.61 mg/kg) > Li (7.39 ± 10.0 mg/kg) > Pb (6.77 ± 8.95 mg/kg) > Cu (5.79 ± 7.64 mg/kg) > Ni (2.98 ± 2.74 mg/kg) > Co (1.44 ± 2.18 mg/kg) > Cd (0.05 ± 0.06 mg/kg). Resaltando el caso de la dirección que siguen las concentraciones de cadmio, las muestras más cercanas a la boca de la laguna tienen las concentraciones más elevadas, lo que significa que el aporte de cadmio desde el interior del estero es insignificante, comparado con otras fuentes, como pueden ser las aguas residuales y el aporte a través de surgencias (Green-Ruiz, 2000).

Desafortunadamente no se encontraron resultados publicados sobre el contenido de metales en material particulado de muestras de agua, pues las determinaciones de metales que se hacen en este tipo de muestras se hacen en la fracción disuelta.

9.2.2.2 Proporciones Me/Ca (Metal/Calcio) en agua

Las proporciones Me/Ca de las muestras de agua intersticial se muestran en la figura 9.18 y en el anexo 12.11.

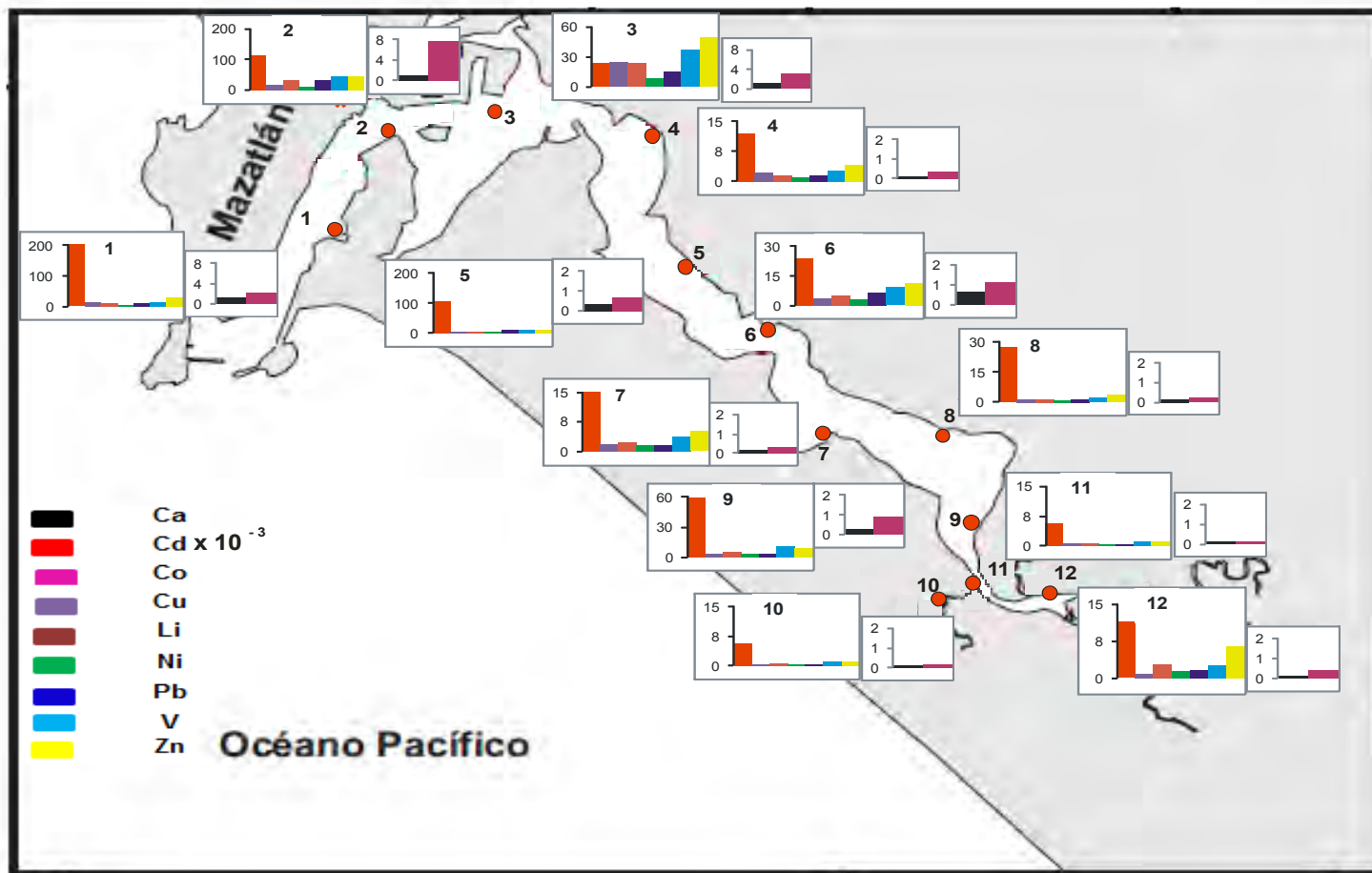


Fig. 9.17 Distribución espacial de la concentración de metales en material particulado en muestras de agua intersticial (mg/kg; excepto Ca en%).

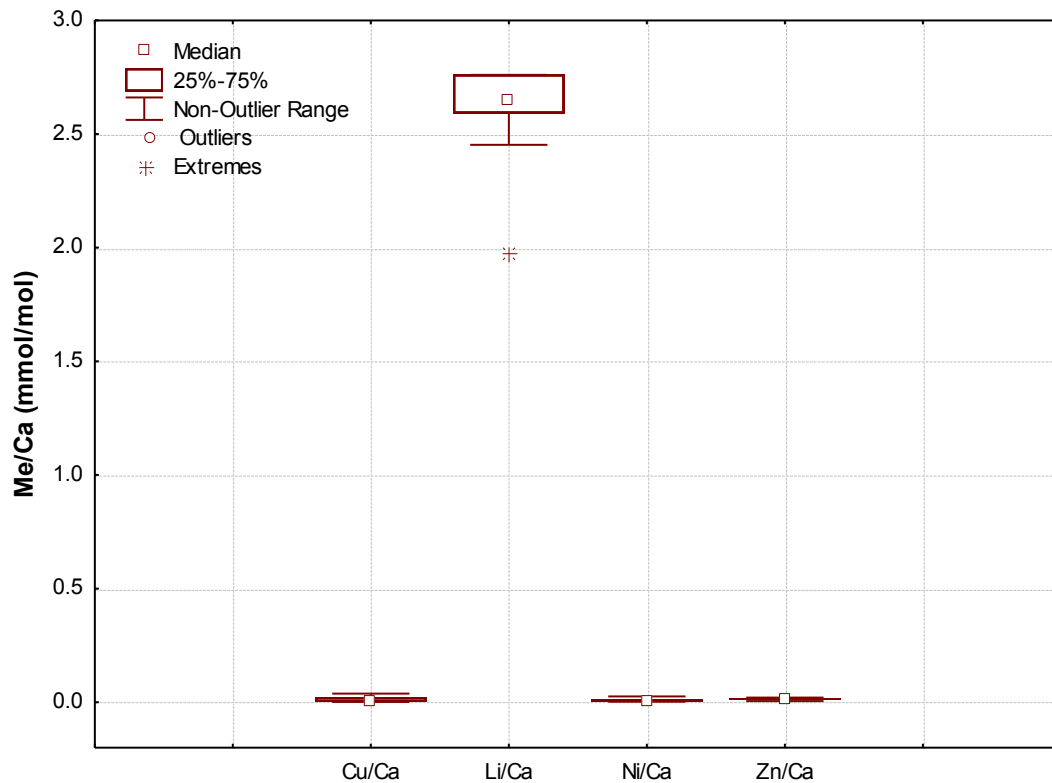


Figura 9.18 Proporción Me/Ca en muestras de agua intersticial (fase disuelta).

9.3 Foraminíferos

9.3.1 Especímenes de foraminíferos, *Ammonia* sp.

En la figura 9.19 se muestra el número de organismos conseguidos en las muestras de sedimento superficial, como puede verse, en la mayoría de las muestras se han logrado recolectar los 80 especímenes que se tienen como objetivo, a excepción de las muestras U1 y U3. La abundancia de los foraminíferos teñidos es muy baja, por lo que el número de organismos necesitados por cada muestra se completó con organismos no teñidos (Anexo 12.12), éstos últimos presuntamente se encontraban muertos al momento del muestreo lo que puede ser una desventaja, al no representar en sus testas la concentración de metales que se encontraba presente (agua y sedimento) en el momento.

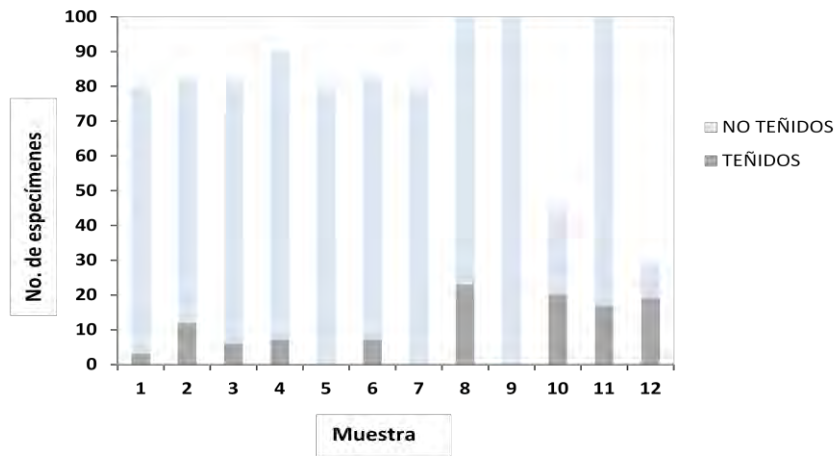
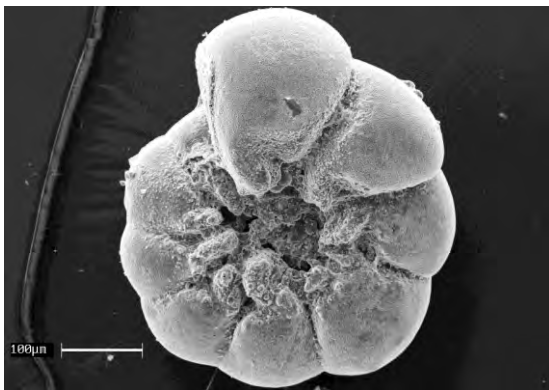


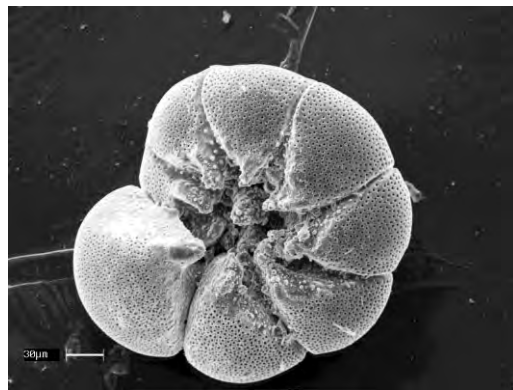
Figura 9.19 Número de especímenes de *Ammonia* sp. en muestras de sedimento superficial del Estero de Urías.

9.3.2 Análisis SEM

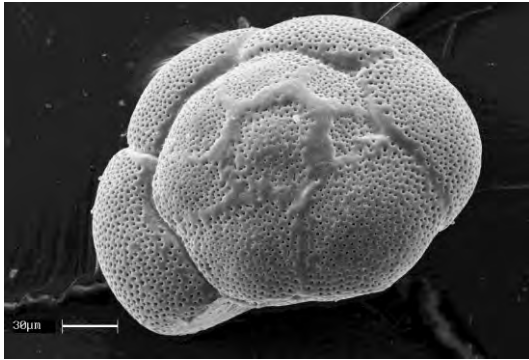
Durante el escaneo de las testas de foraminíferos, se observaron ligeros recubrimientos en algunos especímenes, que fueron analizados con rayos X para determinar su composición, resultando que la mayoría eran posibles recubrimientos de arcillas u otro tipo de aluminosilicatos (Figuras 9.20 y 9.21). Del total de especímenes analizados, solamente uno presentó un ligero nivel de piritización en la parte interna de la testa.



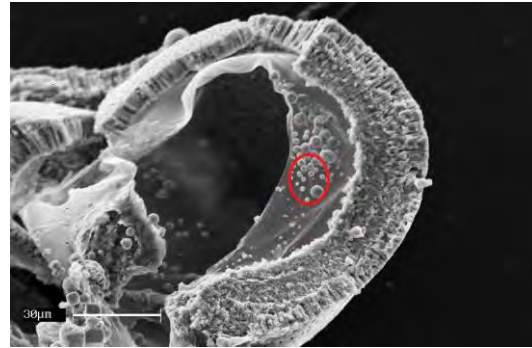
A)



B)



C)



D)

Figura 9.20 Imágenes tomadas con el SEM. A) y B) vistas umbilicales de especímenes *Ammonia sp* que presentan un ligero recubrimiento de minerales arcillosos; C) vista ventral de *Ammonia sp*; y D), vista interna de una cámara del organismo, que presenta una ligera presencia de pirita (zona dentro círculo rojo).

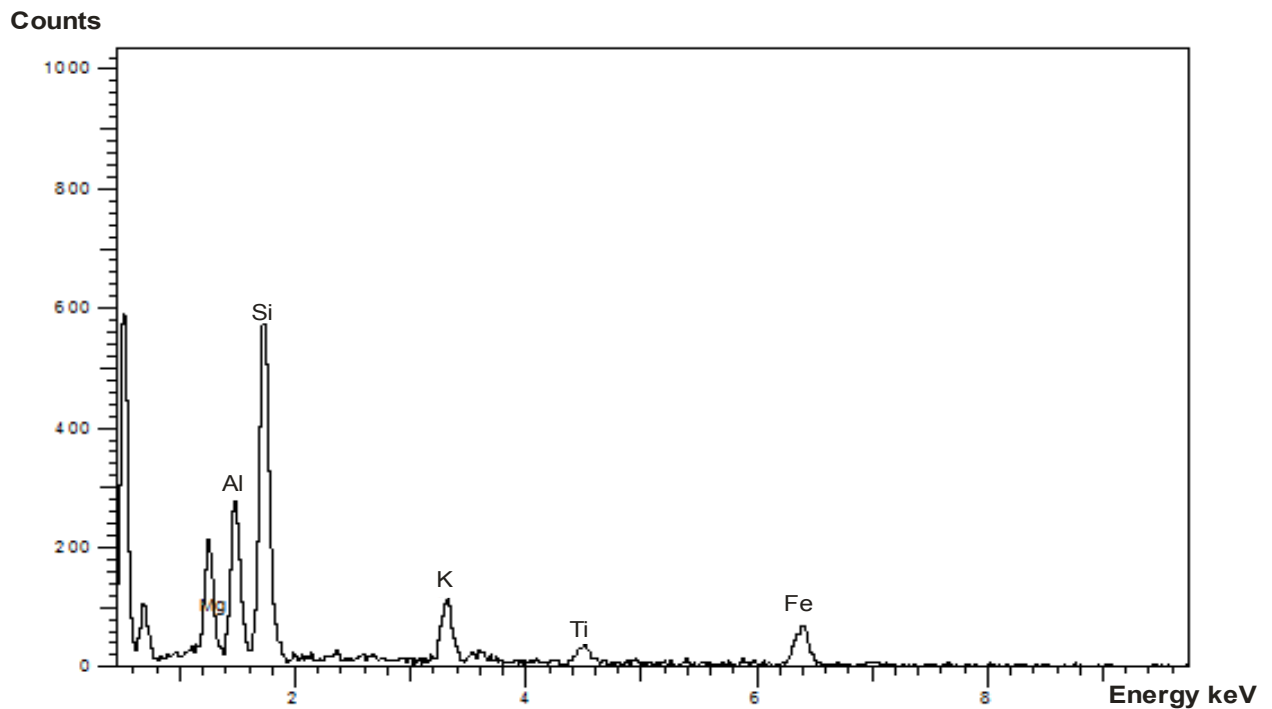


Figura 9.21 Ejemplo de un análisis de la composición química del recubrimiento encontrado en algunos especímenes de foraminíferos, determinado por rayos X. Se puede observar que los elementos dominantes son el silicio y el aluminio.

9.3.3 Proporciones Me/Ca (Metal/Calcio) en foraminíferos

En la figura 9.22 se presentan las proporciones Me/Ca calculadas para las muestras de foraminíferos *Ammonia* sp.; en el anexo 12.13 se presenta la misma información; sin embargo, se pueden apreciar algunos valores resaltados en negritas, que representan las muestras que por sus altas concentraciones de Fe y Mn, fueron descartadas, pues estos elementos indican que el procedimiento de limpieza de los carbonatos no fue suficiente para eliminar posibles recubrimientos de óxidos, que pueden alterar la concentración de metales que realmente se encuentran incorporados al carbonato biogénico.

Pueden observarse diferencias entre las proporciones Me/Ca encontradas en los foraminíferos recolectados en este estudio y los resultados de otras investigaciones (tabla 9.13). Diversos factores pueden determinar estas diferencias, entre los que se encuentran los procesos biológicos de estos organismos. Hintz *et al.* (2006) encontraron diferencias significativas inter-individuo en las proporciones Me/Ca determinadas en condiciones de cultivo, donde se ha eliminado cualquier efecto que pudiera tener el microhábitat sobre estas determinaciones.

Las proporciones Cd/Ca, Pb/Ca y Zn/Ca resultantes en este estudio se encuentran por arriba de las reportadas por Cherchi *et al.* (2009), las cuales fueron obtenidas de un área industrial altamente contaminada en Italia. Por otro lado, todas las proporciones calculadas son entre 1 y 4 órdenes de magnitud menores a las reportadas por Rumolo *et al.* (2009) para el puerto de Nápoles, Italia, definido como altamente contaminado.

9.3.4 Coeficientes de correlación entre la proporción Me/Ca (Metal/Calcio) en foraminíferos con los otros compartimentos y coeficiente de partición (DMe).

Se calcularon los coeficientes de correlación entre las proporciones Me/Ca de las testas de foraminíferos y del sedimento (Tabla 9.14), agua de fondo (Tabla 9.15), y agua intersticial por último (Tabla 9.16), con el fin de determinar si efectivamente las

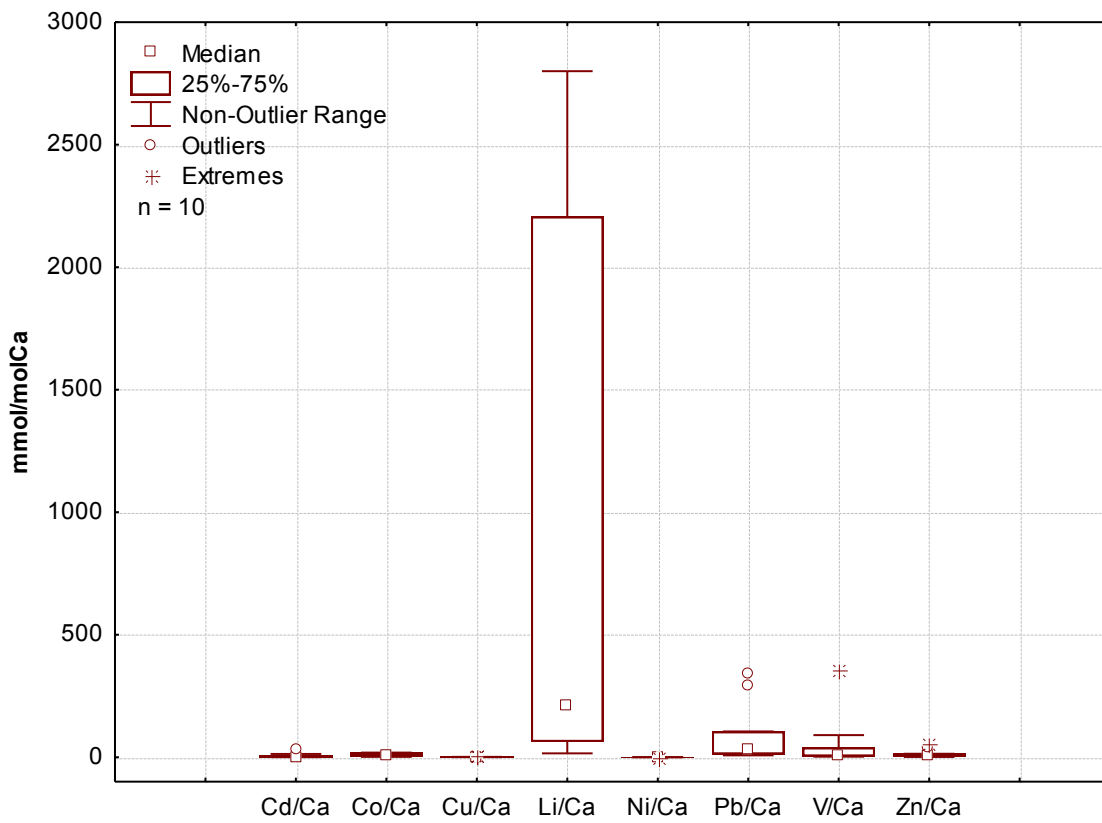


Figura 9.22 Proporciones Me/Ca calculadas en testas de foraminíferos bentónicos *Ammonia* sp.

Tabla 9.13 Proporciones Me/Ca en foraminíferos obtenidas por diversos estudios, unidades en mmol/mol Ca.

Lugar	Género utilizado	Cd/Ca	Co/Ca	Cu/Ca	Li/Ca	NiCa	Pb/Ca	V/Ca	Zn/Ca	Referencia
Nápoles, Italia	<i>Ammonia tepida</i>	9.8	83.4	12000	0.19	666.7	90	nd	28000	Rumolo et. al., 2009
Portoscuso-Portovesme, Italia	Diferentes géneros	0.021	nd	Nd	Nd	nd	0.86	nd	1.3	Cherchi et al., 2009
Golfo de Cagliari, Italia	Diferentes géneros	0.00025	nd	Nd	Nd	nd	0.0056	nd	0.038	Cherchi et al., 2009

concentraciones de metales encontradas en los foraminíferos se relacionaban con las concentraciones presentes en los tres diferentes tipos de muestra. Un coeficiente de correlación cercano a 1 indica que los especímenes de foraminíferos han incorporado los metales en sus testas, en una proporción similar en que se encuentran estos elementos en el compartimento ambiental definido.

Tabla 9.14 Matriz de los coeficientes de correlación (r) entre la proporción Me/Ca de los foraminíferos y Me/Ca del sedimento, $p < 0.02$ y $n = 10$.

	Cd	Co	Cu	Li	Ni	Pb	V	Zn
Coefficiente de correlación	0.514	0.553	0.425	0.992	0.115	0.971	0.633	0.768

Tabla 9.15 Matriz de los coeficientes de correlación (r) entre la proporción Me/Ca de los foraminíferos y Me/Ca del agua de fondo, $p < 0.05$ y $n = 4$.

	Cd	Co	Cu	Li	Ni	Pb	Zn
Coefficiente de correlación	-0.364	-0.550	0.999	-0.497	1.000	0.859	0.903

Tabla 9.16 Matriz de los coeficientes de correlación (r) entre la proporción Me/Ca de los foraminíferos y Me/Ca del agua intersticial, $p < 0.02$ y $n = 9$.

	Cu	Li	Ni	Zn
Coefficiente de correlación	0.998	-0.222	0.268	0.750

A continuación se enlistan los coeficientes de partición calculados entre las proporciones Me/Ca de las testas de los foraminíferos y las proporciones Me/Ca de las muestras de sedimento (Tabla 9.17), agua de fondo (Tabla 9.18) y agua intersticial

(Tabla 9.19). Los coeficientes de partición indican la proporción en que fueron incorporados los metales del medio en las testas de los foraminíferos.

Tabla 9.17 Coeficiente de partición (DMe) calculado entre las proporciones Me/Ca de las testas de foraminíferos y las proporciones Me/Ca del sedimento.

	Cd	Co	Cu	Li	Ni	Pb	V	Zn
DMe								
Mínimo	411.9E ⁺⁰²	130.1E ⁺⁰²	386.6	5157.6	37.8	886.7E ⁺⁰²	2453.6	1224.8
DMe								
Máximo	395.2E ⁺⁰⁴	125.56E ⁺⁰³	127.5E ⁺⁰²	257.2E ⁺⁰³	1926.7	668.5E ⁺⁰³	137.2E ⁺⁰³	288.9E ⁺⁰²
DMe								
Promedio	742.4E ⁺⁰³	506.0E ⁺⁰²	3556.2	107.8E ⁺⁰³	742.5	271.6E ⁺⁰³	209.6E ⁺⁰²	7105.0

Tabla 9.18 Coeficiente de partición (DMe) calculado entre las proporciones Me/Ca de las testas de foraminíferos y las proporciones Me/Ca del agua de fondo.

DMe	Cd	Co	Cu	Li	Ni	Pb	Zn
DMe							
Mínimo	284.1E ⁺⁰³	873.6E ⁺⁰²	65.85	147.4E ⁺⁰⁵	0.41	611.8E ⁺⁰³	9609.6
DMe							
Máximo	350.3E ⁺⁰³	101.8E ⁺⁰³	200.82	172.0E ⁺⁰⁵	1.89	103.3E ⁺⁰⁴	15273.5
DMe							
Promedio	317.2 E ⁺⁰³	945.9E ⁺⁰³	133.33	159.7E ⁺⁰⁵	1.15	822.5E ⁺⁰³	12441.5

En las muestras de agua de fondo, los coeficientes de partición más cercanos a 1 para el agua de fondo fueron los obtenidos para el níquel; por el contrario, los datos más alejados de la unidad fueron obtenidos para el litio. Los coeficientes de partición mayores a 1 muestran un enriquecimiento del metal en la testa del foraminífero en relación al agua que lo rodea (Maréchal-Abram, 2004).

El DLi tuvo una desviación estándar de 172.0 E⁺⁰⁵. Variaciones tan altas como estas pueden deberse, entre otros factores, a diferencias en las tasas de crecimiento, edad, factores genéticos y diferencias en los tamaños de los organismos. Maréchal-Abram

(2004) encontró coeficientes de partición para el cadmio con variaciones significativas entre cultivos de foraminíferos de diferentes tamaños.

De Nooijer *et al.* (2007) obtuvieron coeficientes de partición de cobre de entre 0.1 y 0.4 para especímenes de *Ammonia tepida*, cabe mencionar que estas mediciones fueron hechas en condiciones de cultivo utilizando agua de mar diluida, con concentraciones bajas de cobre (0.20 $\mu\text{mol/l}$). La comunidad científica enfocada en investigaciones paleoceanográficas reconoce que los foraminíferos forman sus conchas a través de procesos complejos que son controlados biológicamente y, por tanto, no obedecen las mismas reglas químicas asociadas con la precipitación del CaCO_3 inorgánico (Lowenstam y Weiner, 1989). Cuando se hacen determinaciones de isótopos estables y oligoelementos en la composición de las conchas de los foraminíferos bentónicos y planctónicos, puede notarse el impacto de los llamados “efectos vitales” (Erez y Honjo, 1981; Spero *et. al.* 1997; Weiner y Dove, 2003).

Al hacer comparaciones entre datos publicados de coeficientes de partición calculados entre foraminíferos y agua de mar, es importante tomar en cuenta que estos coeficientes están en función de múltiples factores como la temperatura del agua, pH, salinidad, y actividad metabólica del organismo, por lo que pueden presentarse variaciones altas entre los datos publicados.

Tabla 9.19 Coeficiente de partición (DMe) calculado entre las proporciones Me/Ca de las testas de foraminíferos y las proporciones Me/Ca del agua intersticial.

	Cu	Li	Ni	Zn
DMe Mínimo	31.36	5.99	0.66	82.74
DMe Máximo	643.19	1014.27	90.66	2691.42
DMe Promedio	308.29	346.06	24.08	646.74

10. CONCLUSIONES

Sedimentos

Los sedimentos superficiales de la laguna costera Estero de Urías son predominantemente arenosos (66 ± 32 %), con un contenido de limos de 30 ± 29.5 % y 4 ± 3.3 % de arcillas. Se determinaron valores de pH prácticamente homogéneos y neutros (6.85) a lo largo de la laguna costera. Los contenidos de carbono inorgánico se encuentran entre $6.5 - 27.3 \pm 5.9$ % y de carbono orgánico entre $1.8 - 12 \pm 4.3$ %.

Las concentraciones totales de metales fueron, en promedio, V (86.71 mg/kg) > Zn (76.1 mg/kg) > Pb (54.24 mg/kg) > Li (40.66 mg/kg) > Cu (30.88 mg/kg) > Ni (14.99 mg/kg) > Co (7.84 mg/kg) > Cd (0.65 mg/kg). Estos valores son, en general, similares a los reportados en la literatura para esta misma laguna costera, lo que sugiere que las aportaciones antropogénicas o naturales de estos elementos no ha variado considerablemente durante cierto tiempo. Se observó una fuerte correlación entre V-Co y V-Pb, que indica que posiblemente el V comparte el mismo origen con el Co y Pb; la fuerte correlación entre Li-Ni y Li-Zn posiblemente representa que estos elementos son litogénicos.

Los factores de enriquecimiento calculados muestran que el Co, Ni, V y Zn no se encuentran enriquecidos, por otro lado, el Cu presenta un enriquecimiento mínimo, y finalmente, el Cd y Pb muestran un enriquecimiento moderado, esto último sugiere que debe prestarse especial atención a las concentraciones de Cd y Pb en los sedimentos de la laguna, pues existe la posibilidad de que representen un riesgo para la biota que habita el lugar.

Agua

Se determinaron datos promedio de temperatura (24.19°C), salinidad (37.38 ‰), oxígeno disuelto (6.25 mg/l) y material particulado en muestras de agua de fondo (151.58 mg/l).

Las concentraciones de metales en la fase particulada fueron Zn (33.3 mg/kg) > V (26.43 mg/kg) > Li (14.27 mg/kg) > Pb (13.58 mg/kg) > Cu (10.6 mg/kg) > Ni (6.38

mg/kg) > Co (1.98 mg/kg) > Cd (0.048 mg/kg); en tanto que en la fase disuelta las concentraciones fueron Zn (6.25 µg/l) > Cu (6.22 µg/l) > Ni (1.74 µg/l) > Pb (0.23 µg/l) > Co (0.11 µg/l) > Cd (0.06 µg/l) > Li (0.03 µg/l), al igual que sucedió con la fase particulada, las concentraciones de metales disueltos muestran un patrón de aumento desde la boca hacia la cabeza de la laguna, mostrando el efecto de dilución que existe hacia la boca de la laguna provocado por la hidrodinámica de la laguna, y la consecuente mayor concentración en la cabeza lagunar donde el recambio de agua ocurre de manera más lenta.

En el agua intersticial las concentraciones de metales en el material particulado fueron Zn (14.56 mg/kg) > V (11.55 mg/kg) > Li (7.39 mg/kg) > Pb (6.77 mg/kg) > Cu (5.79 mg/kg) > Ni (2.98 mg/kg) > Co (1.44 mg/kg) > Cd (0.05 mg/kg). El patrón seguido por estas concentraciones es el mismo que se presentó en el material particulado de las muestras de agua de fondo, lo que sugiere que existe una buena interacción entre estos dos tipos de agua, y que posiblemente los componentes del material particulado (<45 µm) son los mismos en las dos clases de muestras.

Foraminíferos

La abundancia de especímenes de foraminíferos teñidos con rosa de bengala fue baja, por lo que las muestras que se analizaron fueron compuestas por organismos teñidos y no teñidos. En futuras investigaciones, es recomendable tomar muestras de sedimento más grandes para tener posibilidad de recolectar mayor número de organismos vivos, que en teoría reflejarían mejor las concentraciones de metales presentes en el medio que los rodea al momento del muestreo. Los análisis de microscopía realizados sobre los foraminíferos permitieron deducir que las mediciones de metales contenidos en el carbonato biogénico de las testas son confiables, ya que no se observaron crecimientos diagenéticos en las testas. Las proporciones Me/Ca promedio obtenidas fueron: Cd/Ca (4.54), Co/Ca (4.91), Cu (1.50), Li (907.29), Ni (0.09), Pb (63.82), V (46.17) y Zn (9.76).

Coefficientes de partición

Los coeficientes de correlación calculados entre las proporciones Me/Ca de los foraminíferos y Me/Ca de los demás compartimentos (sedimento, agua de fondo e

intersticial), demuestran que la hipótesis planteada se cumple en algunos casos solamente. En el caso del sedimento, se acepta la hipótesis para los metales **Li** ($r=0.992$), **Pb** ($r=0.971$), y **Zn** ($r=0.768$). La tasa de incorporación de los metales desde el sedimento hacia las testas de foraminíferos está dada por los coeficientes de partición, los que fueron en promedio: Cd ($742.4E^{+03}$), Co ($506.0E^{+02}$), Cu (3556.2), Li ($107.8E^{+03}$), Ni (742.5), Pb ($271.6E^{+03}$), V ($209.6E^{+02}$) y Zn (7105.0).

En el caso del agua de fondo, la hipótesis se cumple para los metales **Cu** ($r=0.999$) y **Zn** ($r=0.903$), los coeficientes de partición promedio fueron: Cd ($317.2 E^{+03}$), Co ($945.9E^{+03}$), Cu (133.33), Li ($159.7E^{+05}$), Ni (1.15), Pb ($822.5E^{+03}$) y Zn (12441.5).

Por último el agua intersticial, mediante el análisis de correlación se pudo corroborar la hipótesis para los metales **Cu** ($r=998$) y **Zn** ($r=750$). Los coeficientes de partición calculados fueron en promedio: Cu (308.29), Li (346.06), Ni (24.08), y Zn (646.74).

Resalta la coincidencia de los resultados obtenidos para el metal Zn que aparece con una correlación positiva en los tres compartimentos (sedimento, agua de fondo e intersticial) y el metal Cu que muestra una correlación positiva en los dos tipos de agua; los resultados de éste último metal pueden relacionarse con la similitud del tamaño de los radios iónicos que tienen el Cu (0.96 \AA) y el Ca (0.99 \AA).

Si bien existen algunas investigaciones que concluyen que la variación que existe entre las diferentes tasas de incorporación de metales en las testas de foraminíferos se debe a efectos vitales como tasa de reproducción, de crecimiento, edad, tamaño, ciclo de vida, entre otros; la presente investigación, con los resultados que confirman la hipótesis planteada (en algunos casos) se suma a las muchas otras investigaciones que concluyen que la concentración de metales que se encuentra en el hábitat de los foraminíferos sí es un factor importante (sin embargo, no determinante) en las tasas de incorporación de metales en estos organismos durante su crecimiento.

11. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Ahmed, F., Bibi, M. H., Fukushima, T., Seto, K., e Ishiga, H., 2011. Recent sedimentary environment of coastal lagoon in southwestern Japan: evidence from major and trace elements. *Environmental Monitoring Assessment*, **173** (1-4), pp. 167-180.

Ahmed, F., Bibi, M. H., Seto, K., Ishiga, H., Fukushima, T., y Roser, B. P., 2010. Abundances, distribution and sources of trace metals in Nakaumi-Honjo coastal lagoon sediments, Japan. *Environmental Monitoring and Assessment*, **167** (1-4), pp. 473-491.

Alonso- Rodríguez, Páez-Osuna, R.F. y Cortés-Altamirano, R., 2000. Trophic conditions and stoichiometric nutrient balance in subtropical waters influenced by municipal sewage effluents in Mazatlán Bay (SE Gulf of California). *Marine pollution bulletin*, **40** (4), pp. 331-339.

Aloupi, M. y Angelidis, M.O. 2001. Normalization to Lithium for the assessment of metal contamination in coastal sediment cores from the Aegean Sea, Greece. *Marine Environmental Research*, **52**, pp. 1-12.

Alve, E., 1991. Benthic foraminifera reflecting heavy metal pollution in Sørkjord, Western Norway. *Journal of Foraminiferal Research*, **34**, pp 1641–1652.

Alve, E., 1995. Benthic foraminifera response to estuarine pollution: a review. *Journal of Foraminiferal Research*, **25**, pp. 190-203.

Arvizu, D., 2004. Geocronología de la acumulación de metales pesados en marismas de las lagunas Chiricahueto y Estero de Urías, Sinaloa. *Tesis de maestría. Instituto de Ciencias del Mar y Limnología, UNAM, México.*

Barranco-Ramírez, J.E., 2000. Variación espacio y temporal de la comunidad de copépodos planctónicos en relación con las condiciones ambientales en el Estero de

Urías (1998-1999) Mazatlán, Sinaloa, México. *Tesis de licenciatura. Facultad de Ciencias del Mar. Universidad Autónoma de Sinaloa.*

Berg, M., Con Tran, H., Chuyen Nguyen, T., Viet Pham, H., Schertenleib, R., y Giger, W., 2001. Arsenic contamination of groundwater and drinking water in Vietnam: A human health threat. *Environmental Science & Technology*, **35** (13), pp. 2621-2626.

Birth, G. 2003. A scheme for assessing human impacts on coastal aquatic environments using sediments. *En: Woodcoffe, C.D. et al., (editores). Coastal GIS. Australia: Tesis de la Universidad de Wollongong en Centro para la política marina, 14.*

Bloundi, M.K., Duplay, J. y Quaranta, G., 2009. Heavy metal contamination of coastal lagoon sediments by anthropogenic activities: the case of Nador (East Morocco). *Environmental Geology*, **56**, pp. 833-843.

Boyle E. A., 1981. Cadmium, zinc, copper and barium in foraminifera tests. *Earth Planet Science Letter*, **53**, pp. 11–35.

Boyle, E. A., 1988. Cadmium: chemical tracer of deepwater paleoceanography. *Paleoceanography*, **3**, pp. 471–489.

Boyle E. A., y Keigwin L. D., 1985/86. Comparison of Atlantic and Pacific paleochemical records for the last 215000 years: changes in deep ocean circulation and chemical inventories. *Earth Planet Science Letter*, **76**, pp. 135–50.

Bruland, K.W., y Lohan, M.C., 2006. Controls of trace metals in seawater. *En The Oceans and Marine Geochemistry: Treatise on Geochemistry*, volumen 6. Editado por Henry Elderfield. Ed. Elsevier, pp.664.

Bryan, G.W. y Langston, W.J. 1992. Bioavailability, accumulation and effects of heavy metals in sediments with special reference to United Kingdom estuaries: a review. *Environmental Pollution*, **76**, pp.89-131.

Caralp, M.H.,1989. Size and morphology of the benthic foraminifer *Melonis barleeaanum*: relationships with marine organic matter. *Journal of Foraminiferal Research*, **19**, pp. 235–45.

Carvalho, S., Pereira, P., Pereira, F., de Pablo, H., Vale, C., y Gaspar, M. B. 2011. Factors structuring temporal and spatial dynamics of macrobenthic communities in a eutrophic coastal lagoon (Óbidos lagoon, Portugal). *Marine Environmental Research*, **71**, pp. 97-110.

Carver, R. E., 1971. Procedures in sedimentary petrology. *Wiley Interscience*, New York, pp. 653.

Cherchi, A., Da Pelo, S., Ibba, A., Mana, D., Buosi, C., Floris, N., 2009. Benthic foraminifera response and geochemical characterization of the coastal environment surrounding the polluted industrial area of Portovesme (South-Western Sardinia, Italy). *Marine Pollution Bulletin*, **59**, pp. 281–296.

Coccioni, R., 2000. Benthic foraminifera as bioindicators of heavy metal pollution. En: *Environmental micropaleontology*, vol.**15**, Editado por Ronald E. Martin.

Colten, V.A., y Hannor, J.S., 1984/1985. Variations in dissolved lithium in the Mississippi River and Mississippi River estuary, Louisiana, U.S.A., during low river stage. *Chemical Geology*, **47**, pp. 85-96.

De Nooijer, L.J., Reichart, G.J., Dueñas-Bohórquez, A., Wolthers, M., Ernst, S.R., Mason, P.R.D., y van der Zwaan, G.J., 2007. Copper incorporation in foraminifera calcite: results from culturing experiments. *Biogeosciences*, **4**, pp. 493–504.

Delaney, M.L., Bé, A.W.H, y Boyle, E.A. Lithium, strontium, magnesium, and sodium in foraminiferal calcite shells from laboratory culture, sediment traps, and sediment cores. *Geochimica et. Cosmochimica. Acta*, **49**, pp. 1327–1341.

Diario Oficial de la Federación, 1996. Norma Oficial Mexicana NOM-001-ECOL-1996. Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales.

Di Leonardo, L., Bellanca, A., Capotondi, L., Cundy, A. y Neri, R., 2007. Possible impacts of Hg and PAH contamination on benthic foraminiferal assemblages: An example from the Sicilian coast, central Mediterranean. *Science Direct*, **388**, pp. 168-183.

Elliot, N.G., Swain, R., y Ritz, D.A., 1985. The influence of eyelic exposure on the accumulation of heavy metals by *Mytilus edilus*. *Marine Environmental Research*, **15**, pp. 17-30.

Erez, J., y Honjo, S., 1981. Comparison of isotopic composition of planktonic foraminifera in plankton tows, sediment traps and sediments. *Palaeogeography Palaeoclimatology and Palaeoecology*, **33**, pp.129–56.

FAO, Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la alimentación. 1993. <http://www.fao.org/docrep/field/003/AB487S/AB487S00.htm>

Folk, R.L., 1974. Petrology of sedimentary rocks. *Hemphills Publications Co.*, Austin, Texas, pp. 182.

Forstner, U. y Wittman, G. T. W., 1979. Metal pollution in the aquatic environment. *Ed. Springer, Netherlands Germany*, pp.486.

Frías- Espericueta, M.G., Osuna-López, J.I., Flores-Reyes, S., López-López, G., e Izaguirre-Fierro, G., 2005. Heavy metals in oyster *Crassostrea corteziensis* from Urías

lagoon, Mazatlán, México, associated to different anthropogenic discharges. *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, **74**, pp. 996-1002.

Frías-Espéricueta, M. G., Voltolina, D., Osuna-López, I., Izaguirre-Fierro, G., 2009. Toxicity of metal mixtures to the Pacific white shrimp *Litopenaeus vannamei* postlarvae. *Marine Environmental Research*, **68** (5), pp. 223-226.

Galindo-Reyes, J.G., 1987. Contaminación en camarones (*Penaeus* sp.) y en el agua del Estero de Urías, Mazatlán, Sinaloa. *Ciencias del Mar, Universidad Autónoma de Sinaloa*, **9**, pp. 32-37.

Gerritse, R.G., Wallbrink, P.J., y Murria, A.S. 1998. Accumulation of phosphorus and heavy metals in the Swan-Canning Estuary, Western Australia. *Estuarine Coastal Shelf Science*, **47**, pp.165–170.

Gobierno del Estado de Sinaloa. 2004.

http://www.sinaloa.gob.mx/gobierno/planeacion/Analisis_III_04/turismo/.

Gobierno del estado de Sinaloa. 2005.

<http://laip.sinaloa.gob.mx/SIEGES/Mazatl%C3%A1n.htm>

Gray, J.E., Crock, J.G., y Fey, D.L., 2002. Environmental geochemistry of abandoned mercury mines in west-central Nevada, USA. *Applied Geochemistry*, **17**, 1069-1079 pp.

Green-Ruiz, C., 2000. Geoquímica de metales pesados y mineralogía de la fracción arcillosa de los sedimentos de cuatro puertos del Golfo de California. *Tesis de Doctorado. UNAM, México.*

Green-Ruiz, C., y Páez-Osuna, F. 2001. Heavy metal anomalies in lagoon sediments related to intensive agriculture in Altata-Ensenada del Pabellón coastal system (SE Gulf of California). *Environment International*, **26** (4), pp. 265-273.

Green-Ruiz, C., Ruelas-Inzunza, J., y Páez-Osuna, F. 2005. Mercury in surface sediments and benthic organisms from Guaymas Bay, east coast of the Gulf of California. *Environmental Geochemistry and Health*, **27**, pp. 321-329.

Gyuricza, V., Fodor, F., Szigeti, Z., 2010. Phytotoxic effects of heavy metal contaminated soil reveal limitations of extract-based ecotoxicological tests. *Water, Air, & Soil Pollution*, **210**, pp. 113-122.

Hansen, A.H., León, Z.A., y Bravo, I. L., 1995. Fuentes de contaminación y enriquecimiento de metales en sedimentos de la cuenca Lerma-Chapala. *Ingeniería Hidráulica en México*, **3**, pp. 55-59.

Hastings, D.W., Emerson, S., y Mix, A., 1996. Vanadium in foraminiferal calcite as a tracer for changes in the areal extent of reducing sediments. *Paleoceanography*, **11**, pp. 665–78.

Havach, G.T., Chandler, A., y Wilson-Finelli Shaw, T.J., 2001. Experimental determination of trace element partition coefficients in cultured benthic foraminifera. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **65**, pp. 1277–83.

Hintz, C.J., Shaw, T.J., Chandler, G.T., Bernhard, J.M., McCorkle, D.C. y Blanks, J.K., 2006. Trace/minor element: calcium ratios in cultured benthic foraminifera. Part I: Inter-species and inter-individual variability. *Geochimica*, **70**, pp. 1952-1963

Horowitz, A.J. 1991. A primer on sediment-trace element chemistry. *Second Edition Lewis Publishers*, Chelsea, Michigan, pp.136.

Horowitz, A.J. y Elrick, K. 1987. The relation of stream sediment surface area, grain size, and composition to trace element chemistry. *Applied Geochemistry*, **2**, pp.437-451.

Jara, M.E., 2008. Fraccionamiento y transferencia de metales pesados desde los reservorios abióticos a la trama trófica en el sistema lagunar Estero de Urías, Mazatlán,

Sinaloa. *Tesis de doctorado. Instituto de Ciencias del Mar y Limnología, UNAM. México.*

Khedhiri, S., Khadija, S., Duplay, J., y Darragi, F. 2011. Comparison of sequential extraction and principal component analysis for determination of heavy metal partitioning in sediments: the case of protected Lagoon El Kelbia (Tunisia). *Environmental Earth Science*, **62**, pp. 1013-1025.

Lankford, R. R., 1977. Coastal lagoons of Mexico, their origin and classification. *Stuarine processes. M. Wiley Ed. Academic Press, New York*, pp. 174 -182.

Lea, D.W., Pack, D.K., Peterson, L.C., Hughen, K.A.. 2003. Synchronicity of Tropical and High-Latitude Atlantic Temperatures over the Last Glacial Termination. *Science*, **301** (5638), pp. 1361-1364.

Lea, D.W. y Boyle, E. A., 1989. Barium content of benthic foraminifera controlled by bottom water composition. *Nature*, **338**, pp.751–3.

Lea, D. W. y Boyle, E. A., 1991. Ba in planktonic foraminifera. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **55**, pp. 3321–3331.

Lea, D.W. y Boyle, E.A., 1993. Determination of carbonate-bound barium in foraminifera and corals by isotope dilution plasma mass spectrometry. *Chemical Geology*, **73**, pp. 73-84.

Lea, D.W., Mashiotta, T.A., y Spero, H.J., 1999. Controls on magnesium and strontium uptake in planktonic foraminifera determined by live culturing. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **63**, pp. 2369–79.

Lea, D. W., Spero, H.J., 1994. Assessing the reliability of paleochemical tracers: barium uptake in the shells of planktonic foraminifera. *Paleoceanography*, **9**, pp. 445–52.

Li, X. y Feng, L., 2009. Spatial distribution of hazardous elements in urban topsoils surrounding Xi' an industrial areas, (NW, China): Controlling factors and contamination assessment. *Journal of Hazardous Materials*, **174** (1-3), pp. 662-669.

Loring, D., 1990. Lithium – a new approach for the granulometric normalization of trace metal data. *Marine Chemistry*, **29**, pp. 155-168.

Loring, D. H. y Rantala, R.T.T., 1992. Manual for the geochemical analysis of marine sediments and suspended particulate matter. *Earth Sciences Reviews*, **32** pp. 235-283.

Lowenstam, H. A., y Weiner, S. 1989. En: Biomineralization. New York: Oxford University Press, pp. 324.

Luoma, S.N., 1983. Bioavailability of trace metals to aquatic organisms. A review. *The Science of the Total Environment*, **28**, pp. 1-22.

Luoma, S.N., 1989. Can we determine the biological availability of sediment-bound trace elements?. *Hydrobiologia*, **176/177**, pp. 379-396.

Machain-Castillo, M.L. y Ruiz Fernández, A.C., 2006. Especies, espacios y riesgos, Monitoreo para la conservación de la diversidad. *Instituto Nacional de Ecología (INE-SEMARNAT)*, México, pp. 240.

Mahan, K.I., Foderaro, T.A., Garza, T.L., Martínez, R.M., Maroney, G.A., Trivisonno, M.R. y Willging, E.M., 1987. Microwave digestion techniques in the sequential extraction of calcium, iron, chromium, manganese, lead, and zinc in sediments. *Analytical Chemistry*, **59** (7), pp. 938-945.

Manta, D.S., Angelone, M., Bellanca, A., Neri, R., y Sprovieri, M., 2002. Heavy metals in urban soils: a case study from the city of Palermo (Sicily, Italy). *The Science of the Total Environment*, **300** (1-3), pp. 229-243.

Maréchal-Abram, N., Debenay, J.P., Kitazato, H., Wada, H., 2004. Cadmium partition coefficients of cultured benthic foraminifera *Ammonia beccarii*. *Geochemical Journal*, **38**, pp. 271–83.

Martin, J.M., Huang, W.W., y Yoon, Y.Y., 1994. Level and fate of trace metals in the lagoon of Venice (Italy). *Marine Chemistry*, **46**, pp. 371-386.

Martin, J.M., y Meybeck, M., 1979. Elemental mass-balance of material carried by major world rivers. *Marine Chemistry*, **7**, pp. 173-206.

Monken Fernandes, H., Dausacker Bidone, E., Sadler Veiga, L.H., y Rao Patchineelam, S., 1994. Heavy-metal pollution assessment in the coastal lagoons of Jacarepaguá, Rio de Janeiro, Brazil. *Environmental Pollution*, **85**, pp. 259-264.

Montaño-Ley, Y., Peraza-Vizcarra, F., y Páez-Osuna, F. 2008. Tidal hydrodynamics and their implications for the dispersion of effluents in Mazatlan Harbor: an urbanized shallow coastal lagoon. *Water, air and soil pollution*, **194** (1-4), pp. 343-357.

Moody, J.R. y Lindstrom, R.M., 1977. Selection and cleaning of plastic containers for storage of trace elements samples. *Analysis Chemical*, **49**, pp. 2264-2267.

Morse, J.W. y Mankenzie, F.T. 1990. Geochemistry of sedimentary carbonates. *Elsevier Science Publishers*, Amsterdam, Netherlands. 196 pp.

Munsel, D., Kramar, U., Dissar, D., Nehrke, G., Berner, Z., Bijma, J., Reichart, G.J., y Neumann, T. 2010. Heavy metal incorporation in foraminiferal calcite: results from multi-element enrichment culture experiments with *Ammonia tepida*. *Biogeosciences*, **7**, pp. 2339-2350.

Murray, J.W., 1991. Ecology and Palaeoecology of Benthic Foraminifera. *Longman Scientific and Technical*, New York, 397pp.

Niencheski, L.F., Windom, H.L., y Smith, R. 1994. Distribution of particulate trace metal in Patos Lagoon Estuary (Brazil). *Marine Pollution Bulletin*, **28** (2), pp. 96-102.

Nigam, R., Linshy, V.N., Kurtarkar, S.R., y Saraswat, R., 2009. Effects of sudden stress due to heavy metal mercury on benthic foraminifer *Rosalina leei*: Laboratory culture experiment. *Marine Pollution Bulletin*, **59** (8-12) pp.362-368.

Nürnberg, D., Bijma, J., and Hemleben, C., 1996. Assessing the reliability of magnesium in foraminiferal calcite as a proxy for water mass temperatures. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **60** (5), pp. 803–814.

Nürnberg, D., 2000. Taking the temperature of past ocean surfaces. *Science*, **289** (5485), pp. 1698 – 1699.

Nürnberg, H.W., 1984. The voltammetric approach in trace metal chemistry of natural waters and atmospheric precipitation. *Analytical Chemistry Acta*, **164** pp. 1-21.

Ochoa-Izaguirre, M.J., 1999. Composición y distribución de macroalgas en el sistema lagunar de Urías (Mazatlán, Sinaloa, México): variación estacional de la biomasa en relación con la disponibilidad de nutrientes y algunos factores ambientales. *Tesis de maestría, Instituto de Ciencias del Mar y Limnología. Universidad Nacional Autónoma de México.*

Odum, E.P., y Barrett, G.W. 2006. Fundamentos de Ecología. Quinta edición. *Ed. Cengage Thomson*, pp. 598.

Olney, M. 2002. Micropaleontology Unit. *Sitio de internet de University College, London*, <http://www.ucl.ac.uk/GeolSci/micropal/foram.html>.

Osuna-López, J.I., Páez-Osuna, F., Marmolejo-Rivas, C., y Ortega-Romero, P., 1989. Metales pesados disueltos y particulados en el puerto de Mazatlán. *Anales del*

Instituto de Ciencias del Mar y Limnología. Universidad Nacional Autónoma de México
16 (2), pp. 307-320.

Pacifico, R., Adamo, P., Cremisini, C., Spaziani, F. y Ferrara, L., 2007. A Geochemical analytical approach for the evaluation of heavy metal distribution in lagoon sediments. *Journal of Soils and Sediments*, **7**(5), pp. 313–325.

Páez-Osuna, F., 1996. Fuentes de metales en la zona costera marina en Golfo de México, Contaminación e Impacto Ambiental: Diagnóstico y Tendencias. (Botello, A.V., Rojas- Galaviz, J.L., Benitez, J.A., y Zárate-Lomelí, D., Eds). Universidad Autónoma de Campeche. EPOMEX Serie Científica, **5**, pp. 297-308.

Páez-Osuna, F. y Marmolejo-Rivas, C., 1990. Trace metal in tropical coastal lagoon bivalves, *Crassostrea corteziensis*. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, **45**, pp. 538-544.

Palacios-Fest, M. R., Park, L.E., Gonzalez-Porta, J., and Dix, G.R., 2003. Química de conchas de ostrácodos: una alternativa para medir la contaminación por metales en sistemas acuáticos. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, **20** (2), pp. 129-153.

Pearson P. N., Ditchfield, P.W., Singano, J., Harcourt-Brown, K.G. Nicholas, C.J., Olsson, R.K., Shackleton, N.J., y Hall, M.A., 2000. Warm tropical sea surface temperatures in the Late Cretaceous and Eocene epochs. *Nature*, **1413**, pp. 481-487.

Purves, D., 1985. Trace element contamination of the environment. *Elsevier*, Amsterdam, Netherlands, pp. 260.

Rathburn, A. E., y DeDeckker, P., 1997. Magnesium and strontium compositions of recent benthic foraminifera from the Coral Sea, Australia and Prydz Bay, Antarctica. *Marine Micropaleontology*, **32**, pp. 231– 248.

Rauret, G., Rubio, R., López-Sánchez, J.F. y Casassas, E., 1988. Determination and speciation of copper and lead in sediments of a mediterranean river (River Tenes, Catalonia, Spain. *Water resources*, **22** (4), pp 449-455.

Reiman, C., y de Caritat, P., 2000. Intrinsic flaws of element enrichments factors (EFs) in environmental geochemistry. *Environmental Science Techonology*, **34**, pp. 5084-5091.

Resig, J.M., 1960. Foraminiferal ecology around ocean outfalls off southern California. Waste disposal in the marine environment. *Waste Disposal in the Marine Environment*, Pergamon Press, pp. 104–121.

Rosenthal, Y., Boyle, E. A., and Slowley, N., 1997. Temperature control on the incorporation of magnesium, strontium, fluorine, and cadmium into benthic foraminiferal shells from Little Bahama Bank: prospects for thermocline paleoceanograph. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **61** (17), pp. 3633–3643.

Ruelas-Inzunza J, Meza-López, G., y Páez-Osuna, F. 2008. Mercury in fish that are of dietary importance from the coasts of Sinaloa (SE Gulf of California). *Journal of Food Composition Analysis*, **21**(3), pp.211–218.

Ruiz, F., González-Regalado, M.F., Borrego, J., Abad, M., Pendón, J.G., 2004. Ostracoda and foraminifera as short-term tracers of environmental changes in very polluted areas: the Odiel Estuary (SW Spain). *Environmental Pollution*, **129**, pp. 49–61.

Ruiz-Fernández, A.C., Frignani, M., Hillaire-Marcel, C., Ghaleb, B., Arvizu, M.D., Raygoza-Viera, J.R., Páez-Osuna, F., 2009. Trace metals (Cd, Cu, Hg, and Pb) accumulation recorded in the intertidal mudflat sediments of three coastal lagoons in the Gulf of California, México. *Estuaries and Coasts*, **32** (3), pp. 551-564.

Rumolo, P., Manta-Salvagio, D., Sprovieri, M., Coccioni, R., Ferraro, L., Marsella, E., 2009. Heavy metals in benthic foraminifera from the highly polluted sediments of the

Naples Harbour (Southern Tyrrhenian Sea, Italy). *Science of the Total Environment*, **407** (21), pp. 5795- 5802.

Rusell, A.D., Emerson, S.R., Mix, A.C., Peterson, L.C., 1996. The use of foraminiferal uranium/calcium ratios as an indicator of changes in seawater uranium content. *Paleoceanography*, **11** (6), pp. 649-663.

Russell, A.D., Emerson, S.R., Nelson, B.K., Erez, J., y Lea, D., 1994. Uranium in foraminiferal calcite as a recorder of seawater uranium concentrations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **58** (2), pp. 671–81.

Salgado- Barragán, J., 2002. Evaluación del impacto de las descargas de una granja camaronícola sobre la fauna de invertebrados asociada a un ecosistema lagunar adyacente. *Tesis de Doctorado. Posgrado en Ciencias Biológicas, UNAM, México.*

Samir, A. M., 2000. The response of benthic foraminifera and ostracods to various pollution sources: a study from two lagoons in Egypt. *Journal of Foraminiferal Research*, **30** (2), pp. 83-98.

Secretaria de Marina. 1974. Estudio geográfico de la región de Mazatlán, Sinaloa. *Secretaria de Marina. Dirección general de Oceanografía y Señalamiento Marítimo.* México DF.

Sen Gupta, B.K., 1999. Modern Foraminifera. *Ed. Kluwer Academic Publisher*, pp. 361.

Shannon, S.P., y Codling, K. 1978. Partial photoionisation cross section measurements for atomic cadmium and mercury. *Journal of physics B: Atomic and Molecular Physics*, **11** (7), pp. 1193.

Sharifi, A. R., Croudace, I.W. y Austin, R.L., 1991. Benthic foraminiferids as pollution indicators in Southampton water, Southern England. *Journal of Micropaleontology*, **10**, pp.109-113.

Soto-Jiménez, M.F. 1998. Distribución y concentración de metales pesados en los sedimentos del puerto de Mazatlán y áreas adyacentes: su normalización y fraccionamiento químico. *Tesis de maestría. Instituto de Ciencias del Mar y Limnología, UNAM, México.*

Soto-Jiménez, M.F. y Páez-Osuna, F., 2001a. Cd, Cu, Pb and Zn in lagoonal sediments from Mazatlán Harbor (SE Gulf of California): bioavailability and geochemical fractioning. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, **66**, pp. 350-356.

Soto-Jiménez, M.F. y Páez-Osuna, F., 2001b. Distribution and normalization of heavy metal concentrations in mangrove and lagoonal sediments from Mazatlán Harbor (SE Gulf of California). *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, **53**, pp. 259-274.

Soto-Jiménez, M.F., Páez-Osuna, F. y Ruiz-Fernández, A.C., 2003. Geochemical evidences of the anthropogenic alteration of trace metal composition of the sediments of Chiricahueto marsh (SE Gulf of California). *Environmental Pollution*, **125**, pp. 423-432.

Spero, H.J., Bijma, J., Lea, D.W., y Bemis, B.E., 1997. Effect of seawater carbonate concentration on foraminiferal carbon and oxygen isotopes. *Nature*, **390**, pp. 497-500.

Sutherland, R.A., Tack, F.M.G., Ziegler, A.D., y Bussen, J.O. 2004. Metal extraction from road-deposited sediments using nine partial decomposition procedures. *Applied Geochemistry*, **19**, pp. 947-955.

Szefer, P. 1998. *Distribution and behaviour of selected heavy metals in various components of the southern Baltic ecosystem.* *Applied Geochemistry*, **13**, pp. 287-292.

Tessier, A., Campbell, P.G.C., Bisson, M., 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, **51**, pp. 844-851.

Tromp, T.K., Van Cappellen, P., y Key, R.M. 1995. A global model for the early diagenesis of organic carbon and organic phosphorus in marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **59** (7), pp. 1259-1284.

Tuncel, S.G., Suleyman, T., y Topal, T. 2007. A case study on trace metals in surface sediments and dissolved inorganic nutrients in surface water of Ölüdeniz Lagoon-Mediterranean, Turkey. *Water Research*, **41**, pp. 365-372.

Usera, J., y Blázquez, A.M. 1998. Interpretación de la dinámica poblacional de *Ammonia beccari* (Linné, 1758) (Foraminirifeda, Proctista) en el Cuaternario continental de la laguna de Villena (Alicante, España). *Coloquios de Paleontología*, **49**, pp. 145-167.

Villela, C.G., Batista, D.S., Batista-Neto, J.A., Crapez, M., y Mcallister, J.J. 2003. Benthic foraminifera distribution in high polluted sediments from Niterói Harbor (Guanabara Bay), Rio de Janeiro, Brazil. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, **76** (1).

Villalba, A. 1986. Descripción general del Estero de Urías, Mazatlán, Sinaloa, México. *Revista de Ciencias del Mar*, **8**, pp. 32-37.

Walkley, A., 1947. A critical examination of a rapid method for determining organic carbon in soil. *Soil Science*, **63** (4), pp. 251-264.

Watkins, J.G., 1961. Foraminiferal ecology around the Orange County, California, ocean sewer outfall. *Micropaleontology*, **7**, pp. 199–206.

Weiner, S. y Dove, P.M., 2003. An overview of biomineralization and the problem of the vital effect. En *Biomineralization*. Eds. Dove, P.M., Weiner, S., y De Yoreo, J.J. Mineralogical Society of America, Washington, D.C., vol. **54**, pp. 1-31

Whatley, R. C. 1988. Ostracoda and paleogeography. En: P. De Dekker, J. P. Colin y J. P. Peypouquet (eds.). Ostracoda in the earth sciences. Elsevier. Amsterdam, Netherlands.

Yanko, V., Ahmad, M. y Kaminski, M., 1998. Morphological deformities of benthic foraminiferal tests in response to pollution by heavy metals: implications for pollution monitoring. *Journal of Foraminiferal Research*, **28**, pp. 177-200.

Yanko, V., Arnold, A.J. y Parker, W.C. 1999. Effects of marine pollution on benthic Foraminifera, en: Sen Gupta, K. B. (ed.) *Modern Foraminifera. Kluwer Academic Publishers*. Londres, Inglaterra.

Yanko, V. y Kravchuk, O. 1992. Morphology and anatomy of framboidal iron sulfides in foraminiferal tests and marine sediments. *Geological Society Annual Meeting, Ashkelon-Israel*. Abstracts Volume: 171-172.

Yanko, V. y Kronfeld, J., 1993. Trace metal pollution affects the carbonate chemistry of benthic foraminiferal shell. *Israel Society for Ecology and Environmental Quality Sciences*. 24th Annual Meeting. *Abstracts. Tel Aviv, Israel*.

Zalesny, E.R., 1959. Foraminiferal ecology of Santa Monica Bay, California. *Micropaleontology*, **5** (1), pp. 101-126.

12. ANEXOS

Anexo 12.1 Volumen de agua filtrado y cantidad de material particulado obtenido en muestras de agua intersticial y agua de fondo.

Muestra	Peso Seco	
	Material	Volumen
	Particulado (mg)	(L)
Agua intersticial		
i-U1	47.5	0.1
i-U2	16.5	0.025
i-U3	17.6	0.05
i-U4	237.6	0.075
i-U5	155.1	0.12
i-U6	201.4	0.15
i-U7	201.8	0.09
i-U8	322.5	0.16
i-U9	176.9	0.1
i-U10	933.3	0.25
i-U11	1117	0.2
i-U12	135	0.1
Agua de fondo		
F1	151	1
F2	150.7	1
F3	351.9	1
F4	73.7	1
F5	30.6	1

Anexo 12. 2 Distribución porcentual por tamaño de partícula de sedimento superficial de la laguna costera Estero de Urías.

Muestra	Arenas	Limos	Arcillas
U1	91.0	7.1	1.9
U2	92.7	5.7	1.5
U3	97.8	0.0	2.2
U4	85.4	12.6	2.1
U5	75.7	22.1	2.2
U6	92.2	5.6	2.2
U7	69.3	25.7	4.9
U8	20.6	74.5	4.8
U9	87.6	10.3	2.2
U10	20.1	67.1	12.8
U11	37.2	55.5	7.3
U12	18.3	77.0	4.7

Anexo 12.3 Concentración de carbono inorgánico en sedimento superficial del Estero de Urías.

Muestra	% de CO₃	Desviación estándar (%)	Coefficiente de variación (%)	Límite de detección (%)
U1	9.0			
U2	14.9			
U3	27.3			
U4	7.9			
U5	10.5			
U6	18.6			
U7	19.1			
U8	17.8			
U9	6.5			
U10	12.8			
U11	11.8	0.9	7.6	2.7
U12	13.4			

Anexo 12.4 Concentración en porcentajes de carbono orgánico en sedimento superficial del Estero de Urías.

Muestra	% C orgánico	Desviación estándar (%)	Coficiente de variación (%)	Límite de detección (%)
U1	2.1			
U2	2.0	0.05	2.4	0.1
U3	1.8			
U4	2.1			
U5	2.1			
U6	2.1			
U7	2.4			
U8	10.1			
U9	2.4			
U10	12.0			
U11	11.3			
U12	10.1			

Anexo 12.5 Concentración total de metales en muestras de sedimento superficial del Estero de Urías (*mg/kg*)

Muestra	Cd	Co	Cu	Li	Ni	Pb	V	Zn
U1	0.57	5.41	15.29	33.52	7.96	37.32	68.28	64.05
U2	0.49	6.47	50.43	30.89	6.59	44.61	53.92	64.81
U3	0.35	5.66	7.74	25.57	5.54	22.69	50.44	43.43
U4	0.71	6.81	37.20	26.57	11.00	20.24	66.50	70.25
U5	0.71	6.19	23.68	29.77	12.86	18.19	54.66	62.05
U6	0.57	7.82	13.85	30.95	12.12	21.88	49.96	60.60
U7	0.71	7.83	25.53	39.69	15.74	29.53	71.43	78.69
U8	0.84	9.32	66.09	67.04	30.24	78.82	137.44	130.62
U9	0.71	6.86	9.47	26.81	11.39	19.99	58.28	42.16
U10	0.68	10.53	40.27	57.26	22.75	115.32	153.90	95.30
U11	0.75	10.71	36.24	51.87	22.74	104.19	147.14	92.65
U12	0.70	10.48	44.73	67.93	20.99	138.06	128.58	107.54

Anexo 12.6 Proporciones Me/Ca en sedimentos superficiales del Estero de Urías (mmol/mol).

Muestra	Cd/Ca mmol/mol	Co/Ca mmol/mol	Cu/Ca mmol/mol	Li/Ca mmol/mol	Ni/Ca mmol/mol	Pb/Ca mmol/mol	V/Ca mmol/mol	Zn/Ca mmol/mol
U1	0.0038	0.0686	0.1797	3.6068	0.1014	0.1345	1.0012	0.7317
U2	0.0037	0.0931	0.6732	3.7748	0.0952	0.1826	0.8978	0.8407
U3	0.0024	0.0751	0.0952	2.8802	0.0738	0.0856	0.7743	0.5193
U4	0.0097	0.1780	0.9014	5.8951	0.2885	0.1504	2.0101	1.6544
U5	0.0035	0.0590	0.2095	2.4121	0.1232	0.0494	0.6034	0.5335
U6	0.0026	0.0695	0.1142	2.3368	0.1082	0.0553	0.5140	0.4857
U7	0.0034	0.0715	0.2162	3.0767	0.1443	0.0767	0.7546	0.6476
U8	0.0071	0.1507	0.9915	9.2072	0.4911	0.3626	2.5719	1.9041
U9	0.0080	0.1474	0.1888	4.8936	0.2459	0.1222	1.4495	0.8169
U10	0.0022	0.0655	0.2323	3.0244	0.1421	0.2041	1.1077	0.5344
U11	0.0045	0.1221	0.3831	5.0202	0.2603	0.3378	1.9403	0.9518
U12	0.0069	0.1978	0.7827	10.8848	0.3977	0.7410	2.8070	1.8290

Anexo 12.7 Contenido de metales en material particulado (>45 µm) en muestras de agua intersticial y de fondo unidades en µg/g, Cd en µg/kg y Ca en %.

Muestra	Ca	Cd	Co	Cu	Li	Ni	Pb	V	Zn
Agua intersticial									
i-U1	1.22	214.17	2.17	12.16	10.00	4.47	9.28	13.68	28.87
i-U2	1.03	111.05	7.71	16.21	31.82	8.02	31.07	45.45	44.23
i-U3	1.06	23.31	3.15	24.29	23.58	8.37	15.52	36.93	48.80
i-U4	0.10	12.02	0.36	2.22	1.47	0.98	1.45	2.74	4.28
i-U5	0.31	107.19	0.68	3.40	4.35	2.69	8.49	9.03	10.67
i-U6	0.69	23.61	1.14	3.61	5.09	3.11	6.74	9.43	11.15
i-U7	0.15	15.34	0.31	1.85	2.35	1.72	1.70	3.96	4.99
i-U8	0.16	27.19	0.22	1.48	1.32	0.91	1.19	1.71	3.43
i-U9	0.27	60.21	0.92	2.70	4.66	3.26	3.38	11.31	9.03
i-U10	0.09	5.47	0.12	0.36	0.51	0.31	0.34	0.96	1.00
i-U11	0.10	5.80	0.09	0.38	0.51	0.42	0.38	0.67	1.78
i-U12	0.13	11.48	0.43	0.83	2.96	1.54	1.66	2.78	6.49
Agua de fondo									
F-1	0.29	36.18	1.02	7.80	8.34	2.83	6.67	13.25	26.24
F-2	0.31	36.13	1.49	11.46	11.35	4.49	11.75	21.23	40.04
F-3	0.24	47.70	1.30	7.89	10.40	4.34	5.27	19.89	20.00
F-4	0.44	52.55	1.93	9.19	16.42	5.80	13.40	35.28	26.58
F-5	1.02	69.12	4.17	13.97	24.84	14.45	30.84	42.48	53.62

Anexo 12.8 Concentración total de metales disueltos en muestras de agua de fondo (µg/l).

Muestra	Cd	Co	Cu	Li	Ni	Pb	Zn
1F	0.046	0.075	1.32	0.092	1.04	0.063	2.98
2F	0.061	0.131	2.04	0.003	1.76	0.163	3.84
3F	0.084	0.056	1.68	0.004	1.76	0.303	7.31
4F	0.073	0.141	1.32	0.030	1.88	0.220	7.88
5F	0.042	0.165	24.72	0.012	2.24	0.389	9.24

Anexo 12.9 Concentración total de metales disueltos en muestras de agua intersticial ($\mu\text{g/l}$).

Muestra	Cu	Li	Ni	Zn
i- U1	<dl	141	1.3	6.8
i- U2	<dl	197	3.44	3.4
i- U3	<dl	217	2.44	7
i- U4	<dl	217	8.64	9
i- U5	<dl	185	1.3	7
i- U6	0.92	197	15.04	10.8
i- U7	0.82	189	8.24	5.6
i- U8	0.94	175	4.44	13.6
i- U9	<dl	187	2.64	7.8
i- U12	24.94	197	15.44	13.2

Anexo 12.10 Proporciones Me/Ca obtenidas en las muestras de agua de fondo.

	Cd/Ca	Co/Ca	Cu/Ca	Li/Ca	Ni/Ca	Pb/Ca	Zn/Ca
	mmol/mol	mmol/mol	mmol/mol	mmol/mol	mmol/mol	mmol/mol	mmol/mol
1F	0.00004	0.00012	0.00202	0.00130	0.00172	0.00003	0.00444
2F	0.00005	0.00022	0.00312	0.00004	0.00292	0.00008	0.00571
3F	0.00007	0.00009	0.00257	0.00006	0.00292	0.00014	0.01088
4F	0.00006	0.00023	0.00202	0.00042	0.00312	0.00010	0.01171
5F	0.00004	0.00027	0.03783	0.00016	0.00371	0.00018	0.01375

<dl = valor más bajo que el límite de detección

Anexo 12.11 Proporciones Me/Ca obtenidas en las muestras de agua intersticial.

Muestra	Cu	Li	Ni	Zn
	mmol/mol	mmol/mol	mmol/mol	mmol/mol
U1	<dl	1.98E+00	2.15E-03	1.01E-02
U2	<dl	2.76E+00	5.70E-03	5.06E-03
U3	<dl	3.04E+00	4.04E-03	1.04E-02
U4	<dl	3.04E+00	1.43E-02	1.34E-02
U5	<dl	2.59E+00	2.15E-03	1.04E-02
U6	1.41E-03	2.76E+00	2.49E-02	1.61E-02
U7	1.26E-03	2.65E+00	1.37E-02	8.33E-03
U8	1.44E-03	2.45E+00	7.36E-03	2.02E-02
U9	<dl	2.62E+00	4.37E-03	1.16E-02
U12	3.82E-02	2.76E+00	2.56E-02	1.96E-02

Anexo 12.12 Número de especímenes de *Ammonia* sp. en muestras de sedimento superficial del Estero de Urías.

Muestra	No. de especímenes		
	Teñidos	No teñidos	Total
U1	3	77	80
U2	12	70	82
U3	6	75	81
U4	7	83	90
U5	0	80	80
U6	7	75	82
U7	0	80	80
U8	23	77	100
U9	0	100	100
U10	20	25	45
U11	17	83	100
U12	19	10	29
Total	114	835	949

Anexo 12.13 Proporciones Me/Ca ($\mu\text{mol/mol}$) obtenidas en las muestras de foraminiferos bentónicos *Ammonia* sp.

	Cd/Ca	Co/Ca	Cu/Ca	Fe/Ca	Li/Ca	Mn/Ca	NiCa	Pb/Ca	V/Ca	Zn/Ca
U1	0.94	1.93	0.87	3.97	<dl	0.14	0.195	12.71	2.46	3.30
U2	1.40	3.39	0.50	4.98	207.873	0.13	0.004	32.74	5.85	1.03
U3	0.62	1.74	0.19	3.14	<dl	0.10	0.075	7.59	2.07	1.25
U4	7.04	17.79	1.41	853.29	1669.314	2.86	<dl	292.92	90.27	11.01
U5	1.46	6.43	0.39	16.51	150.663	0.13	0.005	32.99	4.86	0.86
U6	0.29	1.38	0.04	11.25	63.019	0.09	<dl	26.01	6.95	<dl
U7	0.67	3.57	0.81	9.84	15.868	0.13	0.153	7.69	2.46	2.26
U8	7.77	18.92	0.43	127.68	2206.522	0.87	<dl	105.14	352.81	14.06
U9	0.33	1.92	1.51	4.56	<dl	0.13	0.093	11.91	5.17	9.08
U10	13.17	17.92	8.40	270.76	<dl	1.42	1.743	40.58	7.98	40.65
U11	<dl	<dl	0.30	<dl	<dl	0.31	<dl	<dl	26.35	3.14
U12	27.34	<dl	9.98	7.21	2799.784	0.65	<dl	337.62	52.70	52.84

<dl= Debajo del límite de detección