

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

TESIS

CARACTERIZACIÓN GEOQUÍMICA DE SEDIMENTOS MARINOS DEL NORTE DEL GOLFO DE MÉXICO

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICA

PRESENTA

Brenda Beatriz Estañol Díaz



MÉXICO, D.F.

AÑO 2014



Universidad Nacional Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE:	DR. JUAN MANUEL NAVARRETE TEJERO
VOCAL:	DR. SOFÍA GUILLERMINA BURILLO AMEZCUA
SECRETARIO:	M. EN C. MARÍA TRINIDAD MARTÍNEZ CASTILLO
1er. SUPLENTE:	M. EN C. MARÍA ISABEL GRACIA MORA
2° SUPLENTE:	M. EN C. HÉCTOR ARIEL RICO MORALES

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

LABORATORIO DE QUÍMICA NUCLEAR, L-326, CONJUNTO D SEGUNDO PISO, FACULTAD DE QUÍMICA.

ASESOR DEL TEMA:

M. EN C. MARÍA TRINIDAD MARTÍNEZ CASTILLO

SUSTENTANTE (S):

BRENDA BEATRIZ ESTAÑOL DÍAZ

CONTENIDO

Resumen1
Capítulo 1. Introducción 2
1.1. Hipótesis
1.2. Objetivos
1.2.1. General
1.2.2. Particular
Capítulo 2. Antecedentes 5
2.1. Sedimentos marinos5
2.2. Formación5
2.3. Componentes de los sedimentos6
2.4. Área de estudio6
2.4.1. Características económicas de la zona9
2.5. Estudios previos10
Capítulo 3. Muestreo y metodologías 12
3.1. Muestreo 12
3.2. Granulometría13
3.2.1. Tamizado13
3.3. pH y conductividad eléctrica14
3.4. Análisis elemental, por calcinación14
3.4.1. Fundamento 14
3.4.2. Técnica14
3.5. Carbono inorgánico, por descomposición acida15
3.5.1. Fundamento 15
3.5.2. Reactivos 15
3.5.3. Técnica 15
3.6. Carbono orgánico, por oxidación húmeda16
3.6.1. Fundamento

3.6.2. Reactivos	16
3.6.3. Técnica	17
3.7. Difracción de rayos X	17
3.7.1. Fundamento	17
3.7.2. Técnica	
3.8. Microscopía electrónica de barrido, por dispersión de energía de	rayos X
	18
3.8.1. Fundamento	
3.8.2. Técnica	19
3.9. Fluorescencia de rayos X	19
3.9.1. Fundamento.	19
3.9.2. Muestras	21
3.9.3. Preparación de pastillas	22
Capítulo 4. Resultados y discusión	24
4.1. Granulometría	24
4.2. pH y conductividad eléctrica	
4.3. Carbono inorgánico	
4.4. Carbono orgánico	30
4.5. Análisis elemental	31
4.6. Difracción de rayos X	33
4.7. Microscópica electrónica de barrido, por dispersión de energía d	e rayos
Х	
4.8. Fluorescencia de rayos X	
4.8.1 Fracción total	38
4.8.2. Fracción fina	66
Capitulo 5. Conclusiones	74
Capítulo 6. Trabajos citados	77
ANEXO 1. Análisis estadísticos	81
1.1. Análisis de varianza, ANOVA	81
1.1.1. pH	81
1.1.2. Conductividad eléctrica	82

1.1.3. % Carbono total	
1.1.4. % Carbono inorgánico	
1.1.5. % Carbono orgánico	83
1.1.6. Fracción total	
1.1.7. Fracción fina	
1.2. Análisis de correlaciones	
1.3. Análisis de regresión lineal	111
1.3.1. % CaCO ₃ =f (Profundidad)	111
1.3.2. %C elemental = f (Profundidad)	111
ANEXO 2. Concentración de los elementos	112
1. Fracción total	
2. Fracción fina	
2.1. Sin carbonatos	
2.2. Sin materia orgánica	115
ANEXO 3. Factor de Enriquecimiento e Índice de geoacumulación	117
1. Factor de enriquecimiento	
2. Índice de geoacumulación	120

CONTENIDO DE TABLAS

Tabla 1. Etapas de la formación de los sedimentos marinos	5
Tabla 2. Clasificación de los componentes en los sedimentos marinos	6
Tabla 3. Coordenadas geográficas de las estaciones a analizar	12
Tabla 4. Tipo de sedimento, de acuerdo al tamaño de partícula	13
Tabla 5. Cribas utilizadas	13
Tabla 6. Porcentaje de humedad y tamaño de partícula, por estación	24
Tabla 7. Valores de pH y conductividad eléctrica con su desviación estándar.	26
Tabla 8. Porcentaje de carbonatos y carbono inorgánico con su desviación	
estándar, por estación	29
Tabla 9. Porcentaje de carbono orgánico y materia orgánica con su desviació	n
estándar, por estación	31
Tabla 10. Resultados del análisis elemental, con sus desviaciones estándar p	or
estación	32
Tabla 11. Porcentaje de carbono elemental, con su desviación estándar	32
Tabla 12. Minerales encontrados en las siete estaciones del norte del Golfo de	е
México	33

Tabla 13. Interpretación del factor de enriquecimiento (FE)	39
Tabla 14. Interpretación de los índices de geoacumulación (Müller, 1971)	40
Tabla 15. Datos de los estándares usados	41
Tabla 16. Concentración promedio de los elementos en el norte del Golfo de	
México y corteza terrestre, fracción total	42
Tabla 17. Concentración promedio de los elementos en el norte del Golfo de	
México y corteza terrestre, fracción total	53
Tabla 18. Concentraciones de Rb, Ba, Y, Zr, Nb, V, Cr, Co y Th en mg/kg, co	n
su desviación estándar por estación	59
Tabla 19. Estudios realizados en sedimentos en el Golfo de México	60
Tabla 20. Concentraciones en mg/kg de los elementos encontrados en	
sedimentos en el Golfo de México, en estudios realizados en diferentes zonas	s
	60
Tabla 21. FD y corrección por carbonatos para K, Ca, Ti, Mn, y Fe	63
Tabla 22. Continuación de la corrección por carbonatos para Ni, Cu, Zn Ga y	
Pb	63
Tabla 23. FD y corrección por carbonatos para Si, Al, Mg y Na	64
Tabla 24. Continuación de la corrección por carbonatos para P, Rb, Sr, Ba e	Y
	64
Tabla 25. FD y corrección por carbonatos para el Zr, Nb, V, Cr, Co y Th	65
Tabla 26. Concentración promedio de los elementos en el norte del Golfo de	
México y corteza, de fracción total y fina (sin carbonatos)	67
Tabla 27. Concentración promedio de los elementos en el norte del Golfo de	
México y corteza, fracción total y fina (sin materia orgánica)	70
Tabla 28. Concentración de K, Ca, Ti, Mn y Fe en mg/kg 1	12
Tabla 29. Concentración de Ni, Cu, Zn, Ga y Pb en mg/kg 1	12
Tabla 30. Concentración de Si, Al, Mg, Na y P en mg/kg 1	13
Tabla 31. Concentración de Rb, Sr, Ba, Y y Zr en mg/kg 1	13
Tabla 32. Concentración de Nb, V, Cr, Co y Th en mg/kg 1	14
Tabla 33. Concentración de K, Ca, Ti, Mn y Fe, fracción fina sin carbonatos e	n
mg/kg 1	14
Tabla 34. Concentración de Ni, Cu, Zn, Ga y Pb, fracción fina sin carbonatos	en
mg/kg 1	15
Tabla 35. Concentración de Si, Al, Mg, Na y P, fracción fina sin materia	
orgánica en mg/kg1	15
Tabla 36. Concentración de Rb, Sr, Ba, Y y Zr, fracción fina sin materia	
orgánica en mg/kg1	16
Tabla 37. Concentración de Nb, V, Cr, Cr, Co y Th, fracción fina sin materia	
orgánica en mg/kg1	16
Tabla 38. FE para K, Ca, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Ga y Pb 1	17
Tabla 39. Clasificación del FE para K, Ca, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Ga, Pb 1	17
Tabla 40. FE para Si, Al, Mg, Na, P, Rb, Sr y Ba 1	18
Tabla 41. Clasificación del FE para Si, Al, Mg, Na, P, Rb, Sr y Ba 1	18
Tabla 42. FE para Y, Zr, Nb, Va, Cr, Co y Th 1	19

Tabla 43. Clasificación del FE para Y, Zr, Nb, Va, Cr, Co y Th	119
Tabla 44. I _{geo} para K, Ca, Ti, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Ga y Pb	120
Tabla 45. Clasificación de I _{geo} para K, Ca, Ti, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Zn, Ga y Pl	b
	120
Tabla 46. I _{geo} para Si, Al, Mg, Na, P, Rb, Sr y Ba	121
Tabla 47. Clasificación del Igeo para Si, Al, Mg, Na, P, Rb, Sr y Ba	121
Tabla 48. I _{geo} para Y, Zr, Nb, V, Cr, Co y Th	122
Tabla 49. Clasificación del Igeo para Y, Zr, Nb, V, Cr, Co y Th	122

CONTENIDO DE GRÁFICAS

Grafica 1. Porcentaje de limos y arcillas por cada estación	25
Grafica 2. Porcentaje de tamaño de partícula por estación	25
Grafica 3. Valor de pH por estación.	27
Grafica 4. Conductividad eléctrica por estaciones	28
Grafica 5. Concentración de potasio en la fracción total.	43
Grafica 6. Concentración de calcio en la fracción total	44
Grafica 7. Concentración de Ti, por estación.	45
Grafica 8. Concentración de Mn por estación	46
Grafica 9. Concentración de Fe por estación.	47
Grafica 10. Concentración de Ni por estación	48
Grafica 11. Concentración de Cu por estación	49
Grafica 12. Concentración de Zn por estación.	50
Grafica 13. Concentración de Ga por estación	51
Grafica 14. Concentración de Pb por estación	53
Grafica 15. Concentración de Si, Al y Mg por estación	55
Grafica 16. Concentración de Na y P por estación	57
Grafica 17. Concentración de Sr por estación	58
Grafica 18. Concentración de Ti en la fracción total y fina, por estación	68
Grafica 19. Concentración de Cu y Pb en la fracción total y fina, por estación.	. 69
Grafica 21. Concentración de Mg, Na y Cr en la fracción total y fina	72
Grafica 22. Concentración de P en la fracción total y fina	73

ECUACIONES

Ecuación 1. Corrección por efecto Compton	20
Ecuación 2. Porciento de carbonato de calcio	28
Ecuación 3. Porciento de carbono inorgánico.	29
Ecuación 4. Porciento de carbono orgánico	30
Ecuación 5. Porciento de materia orgánica	30
Ecuación 6. Factor de enriquecimiento.	38
Ecuación 7. Índice de geoacumulación.	39
Ecuación 8. Factor de dilución.	41

CONTENIDO DE ILUSTRACIONES

Ilustración 1. Circulación superficial del Golfo de México, durante el mes de	
octubre-noviembre. Fuente (Vidal Lorandi, y otros, 1999)	. 8
Ilustración 2. Localización geográfica de las estaciones de muestreo (Google	
Earth, 2014)	12
Ilustración 3. Micrografía correspondiente a las estaciones 4, 9 y 16	35
Ilustración 4. Micrografía y espectro correspondiente a la estación 5	36
Ilustración 5. Micrografías para las estaciones 6 y 19	36
Ilustración 6. Micrografía y espectro correspondiente a la estación 12	37
Ilustración 7. Dendograma de la relación de concentración de óxidos de hierro)-
manganeso con las estaciones	51

RESUMEN

Se realizó una caracterización geoquímica de la zona del norte del Golfo de México. Se tomaron siete muestras de siete estaciones, y se les realizó análisis de granulometría, pH, conductividad eléctrica, carbono orgánico, carbono inorgánico, elemental (C, H y N), difracción de polvos, microscopía electrónica de barrido y fluorescencia de rayos X (fracción total y fina).

En la granulometría se encontró que el sedimento se encuentra formado de diferentes tamaños de partícula, las cuales van desde arena gruesa hasta limos y arcillas, los cuales tienen un tamaño de partícula menores a 74 µm y la mayor parte del sedimento está compuesto de limos y arcillas, hablando de un 90 a 97%.

Las conductividades encontradas para las muestras fueron de 0.751 a 1.197 mS/cm, lo que nos indica que el sedimento posee una alta conductividad. Por otra parte el pH encontrado fue de 7.9 a 8.5, lo que nos indica que el sedimento es básico.

En el análisis elemental encontramos que las muestras están compuestas con una cantidad de carbono que va del 2 al 4%, para el caso del nitrógeno es del 0.3 al 0.7% y para el hidrógeno es del 0.5 al 0.8%, de los cuales del 1.5 al 2% corresponde al carbono orgánico y únicamente del 0.2 al 1% corresponde a carbono inorgánico.

En el análisis de difracción se hallaron: cuarzo, calcita, halita, mica, moscovita, anortita y dickita, los cuales se confirmaron con microscopía.

Por último en la fluorescencia se obtuvo la concentración de los siguientes elementos: K, Ca, Ti, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Ga, Pb, Si, Al, Mg, Na, P, Rb, Sr, Ba, Y, Zr, Nb, V, Cr, Co y Th. Para todos estos elementos se calculó el factor de enriquecimiento (FE) e índice de geoacumulación (I_{geo}), para saber si existe algún tipo de aporte antropogénico o en su defecto a qué grado de contaminación corresponde.

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

Todos los elementos encontrados en las rocas de la corteza terrestre están probablemente en los sedimentos del mar, aunque no todos hayan sido identificados hasta ahora.

En los años posteriores a la revolución industrial han ocurrido grandes cambios en su concentración natural debido a su uso extensivo en las actividades industriales y humanas. También los sistemas costeros constituyen ambientes fuertemente influenciados por el desarrollo económico. La zona litoral inmediatamente adyacente a los asentamientos humanos e industriales son áreas de influencia directa de la actividad antropogénica y por tanto, pueden registrar de manera más precisa los impactos de dichas actividades (Valdés & Sifeddine, 2009).

Los sedimentos marinos son el depósito final de las sustancias producidas en las aguas superficiales y de aquéllas introducidas al mar por procesos naturales y antropogénicos. Dependiendo de las variaciones físicas y químicas del ambiente y depósito, éstos pueden actuar como sumidero o fuente de una serie de sustancias que modifican las propiedades naturales de agua y fauna marina. Por tal motivo, el conocimiento de las propiedades y composición de los sedimentos del fondo marino, permite evaluar la condición de los ambientes marinos y reconocer eventuales perturbaciones derivadas de la acumulación de sustancias antropogénicas y naturales que puedan constituir riesgos para la salud del ecosistema (Vázquez Botello, Villanueva Fragoso, & Rosales Hoz, 2004).

En el Golfo de México, debido a las diversas actividades industriales, principalmente en las regiones costeras, se han producido cambios en el ambiente, debido a la presencia de refinerías petrolearas, uso excesivo de fertilizantes, minería, metalurgia y desde luego las actividades de los habitantes que viven en las costas, como las descargas domésticas a los ríos, han contribuido al enriquecimiento en concentración de algunos elementos, los cuales no son de origen natural.

2

Un análisis de la composición de sedimentos marinos es muy importante ya que nos da información acerca de los orígenes, rutas, destinos, efectos y posibles riesgos ambientales ocasionados por origen natural o en su defecto por el ser humano.

1.1. HIPÓTESIS

El norte del Golfo de México se caracteriza por tener el puerto industrial de Altamira, al igual que actividades petroleras y de agricultura de la zona, se espera encontrar algún indicio de contaminación por dichas actividades en los sedimentos marinos cerca de la zona.

1.2. OBJETIVOS

1.2.1. GENERAL

Realizar una caracterización geoquímica de sedimentos marinos provenientes del Norte del Golfo de México.

1.2.2. PARTICULAR

- Determinar los porcentajes de cada tamaño de partícula del que están compuestas las muestras.
- Determinar la cantidad de carbono orgánico e inorgánico presentes en nuestros sedimentos.
- Determinar el porcentaje total de C, H y N, por la técnica de calcinación.
- Determinar las características fisicoquímicas de los sedimento, esto es un análisis del pH y conductividad eléctrica.

- Determinar las formas cristalinas presentes en los sedimentos por difracción de rayos X y corroborar estos resultados con un análisis de microscopía electrónica de barrido.
- Determinar las concentraciones de los elementos presentes en la muestras, mediante la técnica de fluorescencia de rayos X de energía dispersiva.
- Determinar si existe una contaminación por los elementos encontrados, mediante el cálculo del índice de geoacumulación y el factor de enriquecimiento.
- Realizar análisis estadísticos en busca de asociaciones entre las diferentes variables y si las hay, explicar a qué se debe dicho comportamiento.

CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES

El océano cubre el 70% de la superficie de la Tierra, los sedimentos marinos, constituyen el segundo hábitat más grande, después del agua del océano. Los depósitos enormes de minerales, petróleo y gas natural, que se encuentran bajo el peso de la placa continental representan una gran riqueza potencial la que hasta ahora se ha empezado a explotar (Riley & Chester, 1989).

2.1. SEDIMENTOS MARINOS

Los sedimentos son capas de materia sólida finamente dividida que cubren los fondos de un cuerpo de agua (ríos, arroyos, lagos, bahías, estuarios y océanos). Consisten en mezclas de minerales granulados de tamaño fino, medio y grueso, incluyendo arcilla, fango y arena, mezclados con materia orgánica (Mota Vázquez, 2013).

2.2. FORMACIÓN

Existen tres etapas involucradas en la formación de los sedimentos. Los procesos de que liberan el material de la superficie expuesta, son conocidos colectivamente como intemperismo. La siguiente etapa es la transportación y esta es seguida por la diagénesis, esto se presenta a más detalle en la Tabla 1 (Riley & Chester, 1989).

INTEMPERISMO	
Mecánico	La fragmentación del material de la roca original hacia partículas.
Químico	Reacciones entre aguas naturales (y sus sólidos disueltos y
	gases) y el material de las rocas.
TRANSPORTACIÓN	
Agua	Los ríos son los más importantes abastecedores del material
	sedimentario a los océanos.
Viento	El polvo levantado de las aéreas continentales y partículas de
	erupciones volcánicas.
Hielo	El hielo en la tierra, nieve de glaciares o como hielo formado por
	la congelación del agua de mar.
Organismos	Los aves y peces pueden transportan sedimentos en sus
	estómagos y la madera flotante.

Tabla 1. Etapas de la formación de los sedimentos marinos.

DIAGÉNESIS

Procesos que afectan a los sedimentos después de su deposición. Éstos pueden ser la formación de nuevos minerales, la modificación de minerales preexistentes.

2.3. COMPONENTES DE LOS SEDIMENTOS

Están clasificados de acuerdo al ambiente en la cual ellos han sido originados, por ejemplo litósfera, hidrósfera, biósfera, atmósfera y el espacio exterior, Tabla 2 (Riley & Chester, 1989).

Clasificación	Información
	Provenientes de la erosión de la tierra, vulcanismo submarino
Litogénicos	o por el intemperismo submarino. La fase sólida no sufre
	mayor cambio durante su residencia en el agua de mar.
	La formación de la materia sólida en el mar por reacciones
Hidrogénicos	inorgánicas, procesos no biológicos. Los óxidos son muy
	importantes, principalmente los de manganeso y hierro.
	Producidos en la biósfera, que incluyen material inorgánico
Biogénicos	de restos y fragmentos de conchas (calcáreo, silíceo o
	partículas fosfatados) y materia orgánica.
	Están compuestos principalmente de fragmentos de cometas
Cosmogénicos	y asteroides, los cuales están entrando en la atmósfera
	constantemente.

Tabla 2. Clasificación de los componentes en los sedimentos marinos.

2.4. ÁREA DE ESTUDIO

La cuenca del Golfo de México posee una longitud de 1,600 km en la línea este-oeste, 1,300 km en la línea norte-sur en su porción occidental y 900 km en las porciones central y oriental. Cuenta con 1.6 millones de km² de superficie y un volumen aproximado de 2.3 millones de km³ (Marina, 2002), se sitúa en la zona subtropical entre 18–30°N y 82–92°W. Se comunica con el Océano Atlántico y el Mar Caribe por el estrecho de Florida y por el Canal de Yucatán, respectivamente. La zona económica exclusiva mexicana es del orden de 0.9x10⁶ km² que representan el 55% de la superficie total del Golfo (Vidal Lorandi, y otros, 1999).

Asimismo, cuenta con aportes permanentes de seis principales ríos que drenan directamente al Golfo: el Pánuco, el Coatzacoalcos, el Papaloapan, el Grijalva-Usumacinta a través del Frontera, el Champotón y el Bravo; por parte de los Estados Unidos de América, el Misisipi. Todos aportan directamente una cantidad significativa de sedimentos en suspensión y nutrientes; y en forma indirecta ambientes, como lagunas y manglares adyacentes, también el aporte de diferentes masas de agua que pueden incrementar el contenido de nutrientes a través de los giros ciclónicos (fríos) con el ascenso de agua de mayor profundidad (De Lanza Espino & Gómez Rojas, 2004).

El efecto estacional del viento en el Golfo de México juega un papel importante en su dinámica de circulación; en invierno dominan los intensos vientos del norte denominados nortes, que provocan un gradiente térmico entre la cálida masa oceánica del Golfo y la del invierno continental de Norteamérica, generando centros de alta y baja presión.

Los vórtices anticiclónicos provenientes de la Corriente del Lazo constituye el mecanismo primordial mediante el cual ingresan, se dispersan y diluyen las masas de agua del Golfo, teniendo como resultado una gran salinidad. La translación de estos giros (~6 km dia⁻¹), su tiempo de residencia (~9-12 meses) y su colisión controla el talud occidental del Golfo de México y son determinantes en la distribución de las propiedades fisicoquímicas de las masas de agua desde la superficie hasta el fondo, del campo de circulación y del transporte que controla el intercambio de las masas de agua de la plataforma continental y de la región oceánica del Golfo de México (Ilustración 1).

La vorticidad de estos giros y su interacción acoplada constituyen un mecanismo natural de bombeo e intercambio de masa de agua dentro del Golfo de México, que tiene repercusiones de primerísima magnitud sobre la distribución de la biota planctónica, propiedades fisicoquímicas de masas de agua, dispersión de contaminantes y trasferencia de energía en el Golfo (Vidal Lorandi, y otros, 1999).

7



Ilustración 1. Circulación superficial del Golfo de México, durante el mes de octubre-noviembre. Fuente (Vidal Lorandi, y otros, 1999).

El Golfo de México se caracteriza por tener una temperatura superficial de 28 a 29°C durante el verano, con un incremento en las aguas superficiales de noroeste a sureste, debido a la intromisión de la Corriente del Lazo; en invierno disminuye hasta los 19 o 20°C, ya que los vientos fríos provenientes del norte ponen resistencia a las aguas cálidas procedentes del sureste, las cuales, en su trayectoria hacia el noroeste del Golfo de México, van transmitiendo su calor a las aguas de menor temperatura (De Lanza Espino & Gómez Rojas, 2004).

En la costa nororiental presenta una extensión de línea de costa de aproximadamente 500 km, desde la desembocadura del río Bravo en el norte, hasta su límite meridional al sur del Trópico de Cáncer, cubriendo prácticamente todo el estado de Tamaulipas. Esta zona forma parte de la región climática del noreste de México y presenta un clima semiárido, con una temperatura media anual superior a los 18°C y rangos de variación de hasta 14°C. Se caracteriza por precipitaciones medias anuales de alrededor de 800 mm, consideradas de carácter intermedio y con un periodo de lluvias poco definido, que se repite a lo largo del año, con un porcentaje de lluvias

invernales respecto al anual del 10 al 36%. Las lluvias invernales dependen de la humedad propiciada por los "nortes" o frentes fríos. (Bello & al., 2009).

2.4.1. CARACTERÍSTICAS ECONÓMICAS DE LA ZONA.

Las múltiples actividades económicas realizadas en la región costera han causado cambios y transformaciones de espacios naturales con presencia del humano. Esto se ve reflejado en el crecimiento de la población de la región costera; se encontraron cinco áreas con tasas superiores al 3%, éstas se ubican en el norte y sur de Tamaulipas, en el centro de Veracruz, en la mayor parte de Tabasco y en la zona costera de la península de Yucatán (INEGI, 2012).

Desde fines de los años setenta, la industria petrolera en el Golfo de México se convirtió en el motor de la economía y ha jugado un papel fundamental en la organización del espacio regional y nacional (Sánchez Salazar, 1990). Después del petróleo, las pesquerías son el recurso costero de mayor importancia en la región, el turismo también es importante así como la agricultura; se estima más de dos mil hectáreas dedicadas al maíz, frijol, trigo, soya, algodón y sorgo. Esta actividad se lleva a cabo con un uso intensivo de pesticidas, ocasionando problemas de contaminación en sedimentos en ríos y lagunas costeras. Tan sólo en la cuenca del Río Bravo-Río Grande, se descargan cada año más de 2.6 millones de kilogramos de sustancias activas que van a dar, directa o indirectamente, al Golfo de México.

Actualmente, en Tamaulipas se da la segunda concentración de población y desarrollo urbano más importante del estado, integrada por tres municipios que dan nombre a la zona conurbada: Tampico, Madero y Altamira (ZCTMA). Un aspecto importante en el desarrollo de la ZCTMA son los puertos comerciales de Tampico e industrial de Altamira, que operan desde principios de siglo el primero, y desde 1985, el segundo.

La acción que más ha contribuido al desarrollo y proyección actual de la ZCTMA es el complejo industrial y portuario inducido por el Puerto Industrial de Altamira, actualmente denominado Complejo Industrial Portuario Altamira.

El principal vector de presión y deterioro ambiental en la ZCTMA es, sin duda,

la actividad industrial y el desarrollo urbano asociado (Jiménez, Salinas, & Campos, 2004).

2.5. ESTUDIOS PREVIOS

El análisis de sedimentos marinos se ha realizado desde hace mucho tiempo, a nivel mundial y esto ha hecho que se mejoren las técnicas y parámetros para llevar a cabo una buena caracterización y poder hacer un análisis ambiental más completo.

Turekain (1969) determinó que la descarga total de los ríos en el Océano Mundial es aproximadamente de 3.6x10¹⁶ L/año y la carga disuelta es de alrededor de 3.6x10¹⁵ g/año, por tanto la contaminación que realiza el hombre es un factor que debe de ser considerado, debido al escurrimiento de ríos.

Nicholls (1963) publicó un análisis de basaltos vítreos del Atlántico y del material residual rico en hidróxidos el cual es formado por el intemperismo submarino.

Chester y Messiha-Hanna (1970) estudiaron sedimentos costeros y profundos del Atlántico Norte, en donde estudiaron la participación de los elementos Fe, Mn, Ni, Co, Cr, V, Ga, Sr y Ba, en la red cristalina y probaron que existe una variación en la composición local.

Löring y Rantala (1992) publicaron un manual para el estudio de muestras de sedimentos marinos, aquí explican las técnicas necesarias para la caracterización y análisis de los sedimentos. Proponen una forma de normalizar los resultados de la variabilidad de los elementos, logrando una estimación de las aportaciones antropogénicas para los elementos.

En México se han realizado algunos trabajos para conocer los impactos de las actividades realizadas en la costa como por ejemplo:

Soto-Jiménez & Páez-Osuna (2001), evaluaron la cantidad de metales en los sedimentos en el sistema lagunar de Mazatlán y realizaron una caracterización del riesgo potencial de Cd, Cu, Pb y Zn en las comunidades biológicas asociadas al lago, incluyendo los bosques de manglares.

Ramos Ballesteros (2012), determinó la cantidad de carbón orgánico e inorgánico, metales, composición mineralógica y midió el pH, conductividad eléctrica, de sedimentos superficiales del Pacífico Mexicano.

Vázquez, Sharma, & Pérez-Cruz (2002), determinaron la concentración de elementos y metales pesados, así como la composición elemental de los sedimentos, en Tabasco, influenciado por el aporte de los ríos Grijalva-Usumacinta.

Rosales Hoz, Carranza Edwards, Santiago Pérez, & Morales de la Garza (2005), determinaron la composición mineralógica, materia orgánica, carbonatos, principales metales traza de sedimentos superficiales en la zona costera adyacente al Río Pánuco.

Celis-Hernández, Rosales-Hoz, & Carranza-Edwards (2013), evaluaron la presencia de metales en exceso utilizando diversos indicadores de contaminación, tales como el factor de enriquecimiento, factor de contaminación y la contaminación modificado índices de geoacumulación, en el Río Jamapa y La Antigua, Veracruz.

11

CAPÍTULO 3. MUESTREO Y METODOLOGÍAS

3.1. MUESTREO

Las muestras fueron proporcionadas por el Instituto de y Ciencias del Mar y Limnología, de la Universidad Nacional Autónoma de México, en la campaña oceanográfica MARZEE-III. Se recolectaron 7 estaciones a lo largo del Norte del Golfo de México, cerca de la costa de Tamaulipas, la coordenadas geográficas son mostradas en la Tabla 3, la localización geográfica de cada estación se muestra en la Figura 1, la recolección se llevo a cabo del 29 al 31 de Octubre del 2012, por el buque Justo Sierra, con base en Tuxpan, Veracruz. Las muestras fueron tomadas con una draga, y se almacenaron en contenedores de plástico y refrigeraron a 4°C para su transportación al laboratorio donde se llevó a cabo su análisis.

Estaciones	Latitud NORTE	Longitud OESTE	Profundidad (m)
E4	25°51'06''	96º12'00''	500
E5	25º51'06''	95°49'00''	1500
E6	25°51'06''	95°25'00''	2500
E9	25º19'48''	96°20'00''	500
E12	25º19'48''	96°59'00''	50
E16	24º56'54''	96º32'18''	500
E19	24º28'30"	95°56'00''	2500

Tabla 3.Coordenadas geográficas de las estaciones a analizar.



Ilustración 2. Localización geográfica de las estaciones de muestreo (Google Earth, 2014).

3.2. GRANULOMETRÍA

Para determinar el tamaño de partículas presentes en las muestras; se pesó en un vaso de precipitado aproximadamente 30 g de sedimento húmedo, después se colocó en el horno para eliminar por completo el agua presente, esto se dejó hasta tener un peso constate y se determinó el porcentaje de humedad.

3.2.1. TAMIZADO

Para realizar el tamizado se utilizaron una serie de cuatro cribas con diferentes aberturas de la malla, esto para poder identificar los diferentes tamaños de partículas presentes en cada muestra, de acuerdo a lo señalado por el Departamento de Agricultura de los Estados Unidos, USDA por sus siglas en inglés, Tabla 4.

Tabla 4. Tipo de sedimento, de acuerdo al tamaño de partícula.

Tamaño de partícula (µm)	Tipo de suelo [*]	
d > 250	Arena muy gruesa	
250 > d > 125	Arena gruesa	
125 > d > 105	Arena fina	
105 > d > 74	Arena muy fina	
d < 74	Limos y Arcillas	
*de acuerdo con lo señalado por el USDA		

Tabla 5. Cribas utilizadas.

Número ^{**}	Abertura (µm)	Marca
60	250	Montinox. Montiel inoxidables, México
120	125	Montinox. Montiel inoxidables, México
140	105	Montinox. Montiel inoxidables, México
200	74	Montinox. Montiel inoxidables, México
	*	*ASTM E 11-61, de los Estados Unidos

El tamizado se realizó en húmedo ya que así fue más fácil de realizar, en la Tabla 5, se presentan las cribas usadas. Se efectuó colocando las cribas en forma ascendente y se hicieron pasar las muestras por cada malla, las cuales se encontraban disueltas; con ayuda de un ro-tap, se agitaron vigorosamente por 2 min, después se lavó cada criba con agua desionizada y se volvió a agitar por otros 2 min, este proceso se repitió 3 veces por cada muestra. Teniendo

separada las muestras de acuerdo con el tamaño de partícula, se recolectó y se pesó cada una.

3.3. pH Y CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA

Para el análisis pH y conductividad se pesó 1 g de sedimento el cual se mezcló en 100 mL de agua desionizada, agitando constantemente por 5 minutos. Terminando la agitación se dejó reposar por 30 minutos para que se asentara el sedimento. Antes de iniciar las lecturas se calibra el equipo utilizado con una solución de KCI 0.1 N, esto para el análisis de conductividad y para el pH se calibra con soluciones buffer de pH 4, 7 y 10. Ya teniendo calibrado el equipo se realiza la lectura de pH y conductividad en la solución del sobrenadante. El análisis se realizó por triplicado para cada estación.

3.4. ANÁLISIS ELEMENTAL, POR CALCINACIÓN

3.4.1. FUNDAMENTO

El análisis elemental es una técnica que nos proporciona información acerca del contenido de carbono, hidrogeno, nitrógeno y azufre presente en una muestra ya sea ésta de naturaleza orgánica o inorgánica, ya sea líquida o sólida. Este análisis se basa en la combustión de la muestra en atmósfera de oxígeno puro, a una temperatura de 1000°C, con esta combustión se logran convertir las moléculas orgánicas de la muestra en gases simples, como el CO₂, H₂O, N₂ y SO₂. Una vez producidos, los gases se presurizan y se separan mediante una columna de cromatografía. Finalmente se mide la cantidad de cada uno de ellos gracias a sus diferentes conductividades térmicas.

3.4.2. TÉCNICA

Para llevar a cabo este análisis se pesaron 5 g de sedimento previamente secado en el horno, hasta peso constante. Después fue debidamente molido en un mortero de ágata, se guardó y etiquetó debidamente. Posteriormente se llevo a la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación (USAI), para su análisis.

3.5. CARBONO INORGÁNICO, POR DESCOMPOSICIÓN ACIDA

3.5.1. FUNDAMENTO

Este método consiste en registrar la pérdida de peso del sistema después de realizar la reacción, esto porque la mayor parte de carbono inorgánico se encuentra presente como carbonatos y de manera más especifica en carbonatos de calcio, en condiciones marinas. Sabiendo esto se desea eliminar este carbonato presente, mediante la formación de CO₂ el cual se verá reflejado en la pérdida de peso, esto ocurre de acuerdo con la siguiente reacción:

 $CaCO_3 + 2HCI \rightarrow CaCl_2 + CO_2^{\uparrow} + H_2O$

3.5.2. REACTIVOS

- HCI 4 N.
- CaCl_{2.}
- CaCO₃ ultra puro.

3.5.3. TÉCNICA

- Esto se lleva a cabo pesando aproximadamente 0.5 g de sedimento, se registra el peso, y se colocan en un matraz Erlenmeyer de 250 mL. Con una pipeta volumétrica se miden 5.0 mL de HCl 4 N, y se colocan en un vial.
- Se coloca el vial dentro del matraz Erlenmeyer y se tapa con un corcho, el cual debe tener una trampa de humedad de CaCl₂. Se asegura que esté bien tapado y se pesa todo el sistema, cuidando que el vial con HCI no se derrame.
- Ya teniendo registrado el peso del sistema, se agita vigorosamente para derramar el contenido del vial e inicie la reacción. Se deja reaccionar por 2 horas, agitando cada 30 min por lo menos.
- 4. Ya pasado el tiempo de reacción se pesa de nuevo el sistema y se registra el peso de éste.

Se realizó por triplicado para cada estación y también se realizó una serie con $CaCO_3$ ultra puro para tener una medida como control de calidad de la técnica, para esto se tuvieron que pesar 100 mg de $CaCO_3$ y se le realizó el mismo tratamiento, descrito anteriormente a cada prueba.

3.6. CARBONO ORGÁNICO, POR OXIDACIÓN HÚMEDA

3.6.1. FUNDAMENTO

El método empleado para la determinación de materia orgánica y contenido de carbón, consiste en una titulación inversa, entre el dicromato de potasio en medio ácido con una solución acidificada de Sal de Mohr, (Löring & Rantala, 1992). Las reacciones ocurridas son las siguientes:

Primero se lleva a cabo la oxidación del carbono para formar dióxido de carbono y la reducción del Cr (VI) a Cr (III).

 $3\text{C}^{0} + 2\text{Cr}_{2}\text{O}_{7}^{2\text{-}} + 16\text{H}^{+} \rightarrow 3\text{CO}_{2} + 4\text{Cr}^{3\text{+}} + 8\text{H}_{2}\text{O}$

después se tituló el Cr(VI) que no reaccionó con la sal de Mohr, de acuerdo a la siguiente reacción:

$$6Fe^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ \rightarrow 6Fe^{3+} + 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

3.6.1.1 INTERFERENCIAS

Este método presenta algunas interferencias debido a la presencia de compuestos inorgánicos, CaCO₃, Cl⁻, Fe³⁺ y óxido de manganeso. En donde el ion cloruro reduce al dicromato de potasio interfiriendo en la oxidación del carbono orgánico, para esto se utiliza H_3PO_4 que volatiliza la mayoría de los iones cloruro y reduce a los demás halógenos restantes hasta un nivel aceptable, menos de 0.1 mg de iones cloruro, también elimina los óxidos de manganeso y a los carbonatos. Los iones Fe³⁺ son acomplejados con la adición de NaF o de Ag₂SO₄ en la mezcla (Löring & Rantala, 1992).

3.6.2. REACTIVOS

- Solución al 85% de H₃PO₄.
- Solución Ag₂SO₄/H₂SO₄ (se disuelven 2.5 g Ag₂SO₄ en 1 L de H₂SO₄).
- Solución 1 N de K₂Cr₂O₇.
- Solución ferrosa al 0.5 N (se disuelven 196.1 g de Fe(NH₄)₂SO₄6H₂O en 800 mL de agua, se agregan 20 mL de H₂SO₄ concentrado; se diluye a 1 L).
- Indicador de difenilamina (se disuelven aproximadamente 0.25 g de difenilamina en 10 mL de agua y se adicionan 50 mL de H₂SO₄ concentrado).
- Dextrosa al 39.99% de C.
- NaF.

3.6.3. TÉCNICA

- 1. Se pesan aproximadamente 0.5 g de sedimento, se registra el peso, y se coloca éste en un matraz Erlenmeyer de 500 mL.
- 2. Con una pipeta volumétrica se miden 10.0 mL de dicromato de potasio 1 N y seguido de esto se adicionan 20 mL de una solución de Ag₂SO₄/H₂SO₄. Nota: la reacción es muy exotérmica, por lo cual se debe tener cuidado y realizar esto en la campana, ya que se desprende mucho CO₂ y Cl.
- Se deja reaccionar por 30 min aproximadamente, pasado este tiempo la solución se centrifuga por aproximadamente 15 min, se desecha el sedimento que se queda en el fondo y el sobrenadante se usa para la titulación.
- 4. Se coloca en el mismo matraz Erlenmeyer el sobrenadante de la centrifugación y se adicionan 200 mL de agua, 10 mL de H₃PO₄ al 85% y aproximadamente 0.2 g de NaF, se disuelve esto perfectamente y se adicionan 15 gotas del indicador difenilamina.
- 5. Se inicia la titulación con la sal de Mohr y se anota el volumen gastado. Nota: para poder observar mejor el vire de la reacción se puede utilizar una lámpara, ya que la solución pasa de morado a un azul muy intenso y termina en un verde esmeralda.

Se deber realizar la titulación de un blanco el cual no tendrá sedimento y también una titulación de dextrosa en la cual se pesa 0.01 g de dextrosa y se realiza casi todo el procedimiento anterior, sólo no se realiza la centrifugación, ya que ésta únicamente es para eliminar exceso de sedimento que ya no reaccionó y así poder ver el vire de cada reacción.

3.7. DIFRACCIÓN DE RAYOS X

3.7.1. FUNDAMENTO

La difracción de rayos X, también conocido como XRD por sus siglas en ingles, es una técnica espectroscópica la cual nos sirve para determinar estructuras cristalinas presentes en una muestra, ya que una fase cristalina dada, siempre tienen un patrón característico de difracción, ya sea que esté en estado puro o en una mezcla. La difracción se basa en la reflexión de los rayos X, esto ocurre cuando un haz de fotones incide sobre un material y es desviado sin ninguna pérdida de energía (rayo dispersado), un conjunto de rayos dispersados forman un rayo difractado, por tanto la difracción es un fenómeno de dispersión. Para que ocurra esta difracción los rayos dispersados tienen que ser igual a un numero entero n de longitudes de onda, esta relación se conoce como ley de Bragg y establece la condición esencial que debe ocurrir para que ocurra la difracción.

3.7.2. TÉCNICA

Para esto se pesaron 5 g de sedimento seco, que se molieron perfectamente en un mortero de ágata, esto se realizó para cada estación. Cada muestra se llevo a la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación (USAI), para su análisis. Usando el equipo Siemens modelo D500, con la base de datos de comparación del Institute Center for Diffraction data (1994).

3.8. MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE BARRIDO, POR DISPERSIÓN DE ENERGÍA DE RAYOS X

3.8.1. FUNDAMENTO

Por medio de la Microscopía Electrónica de Barrido, SEM por sus siglas en inglés, se obtuvieron micrografías de las fases cristalinas presentes en cada estación, de acuerdo con los resultados obtenidos por el análisis de difracción de rayos X, teniendo no sólo una micrografía sino también un espectro de ésta.

Consiste en hacer incidir sobre una muestra un haz de electrones acelerados, por una diferencia de potencial, éstos se enfocan finamente sobre la muestra y se realiza un barrido punto por punto, entonces se producen interacciones entre los electrones del haz y los átomos de la muestra, haciendo que los electrones pierdan energía y se produzcan rayos X o electrones secundarios, las cuales son colectadas por un tipo de detector, después se convierte en una señal eléctrica, que se amplifica y sirve para alimentar el tubo de rayos catódicos (TRC), esta señal en el TRC se usa para controlar la brillantez del punto correspondiente.

En este estudio se utilizó un detector del espectrómetro por dispersión de energía de rayos X (EDS), el cual consiste en un detector de estado sólido

compuesto por un cristal de Si-Li. La detección comienza cuando un haz de rayos X entra en el cristal de Si-Li, es absorbido y produce un fotoelectrón de alta energía, el cual promueve el movimiento de electrones de la banda de valencia en los átomos de silicio y deja huecos en esta capa, el proceso de detección de rayos X consiste en la medición del número de electrones y pares de huecos creados en el cristal durante la absorción de cada rayo X (González Mancera & Noguez Amaya, 2006).

3.8.2. TÉCNICA

Para este análisis se dejó secar aproximadamente 1 cm² de sedimento a temperatura ambiente. Teniendo seco el sedimento, se guardó y etiquetó por separado, para posteriormente efectuar el análisis en la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación (USAI), para su análisis. Para cada medición, las muestras se colocaron en un contenedor de aluminio y se usó como base una cinta de carbono, para colocar la muestra, después se inició la lectura en el Microscopio Electrónico de Barrido, utilizando una resolución de 60 eV, con un método cuantitativo ZAF y analizando todos los elementos y normalizando los resultados obtenidos.

3.9. FLUORESCENCIA DE RAYOS X

Con el análisis de Fluorescencia de Rayos X, se busca determinar cuantitativamente los elementos mayoritarios y minoritarios presentes en cada estación. Las mediciones fueron realizadas en el Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ) ubicado en Ocoyacac en el Estado de México, y en la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación (USAI) de la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México, en Ciudad Universitaria.

3.9.1. FUNDAMENTO.

La fluorescencia ocurre cuando una radiación electromagnética interacciona con un electrón de un nivel interno del átomo, en donde el electrón es expulsado, generando una transición electrónica proveniente de un nivel más externo. La diferencia entre las energías de ambos niveles se manifiesta como un fotón que sale del átomo con una energía correspondiente a radiación infrarroja, visible, ultravioleta o X (Lartigue G., 2012).

Existen gran variedad de equipos para el análisis de los rayos X, pero todos contienen una fuente generadora de radiación primaria, la muestra por analizar, el sistema de detección de la radiación y el sistema de acumulación de pulsos y presentación de los resultados.

En el ININ, el sistema que se emplean es la Fluorescencia de Rayos X de energía dispersiva (FRXDE), consta de una fuente de ²³⁸Pu cuya radiación incide a un ángulo de 45° sobre la superficie de la muestra, la fracción de la radiación secundaria sale de la muestra a 90°, llega perpendicularmente a la ventana del detector y pasa al detector de Si-Li; en el detector por colisiones inelásticas, va perdiendo energía que es transferida a los electrones del material, generando pulsos que son transmitidos, amplificados y colectados por el sistema analizador.

En este análisis se tiene que hacer una corrección por las colisiones inelásticas, también conocido como efecto Compton. Este efecto ocurre cuando la radiación electromagnética choca con un electrón libre; éste es expulsado y emite un fotón de menor energía y sale en una dirección diferente a la del fotón incidente. Se considera una dispersión inelástica o incoherente por haber transferencia de energía fotón-electrón, en la cual el fotón pierde energía. Ocasiona que los picos característicos del analito resulten con un área menor, por esto se realiza una corrección por Compton para cada lectura, utilizando la siguiente fórmula:

Ecuación 1. Corrección por efecto Compton

Donde: $A_{M,m}$ = área del metal en la muestra, $A_{C,m}$ = área de Compton en la muestra, $A_{M,s}$ = área del metal en el estándar, $A_{C,s}$ = área del Compton en el estándar y $C_{M,s}$ = es la concentración del metal en el estándar.

20

Por otro lado en la USAI, el método empleado es la fluorescencia de dispersión angular (FRXDA), es un espectrómetro secuencial Siemens, modelo SRS-300, la fuente de rayos X es un tubo de descarga con ánodo de Rh y otros metales y tiene un sistema de enfriamiento continuo, el voltaje varia de 10 a 60 kV, cuenta con dos tipos de detectores, de flujo de gas, para elementos ligeros y de centelleo, para elementos pesados, su mecanismo de rotación de 30 revoluciones por minuto permite una irradiación homogénea. Alcanza menores límites de cuantificación, pero tiene menor eficiencia (Lartigue G., 2012).

3.9.2. MUESTRAS

Para las mediciones las muestras se prepararon de tres diferentes formas: fracción total, fracción fina sin carbonatos, fracción fina sin materia orgánica, las cuales se explican a continuación. Se llama fracción total al sedimento seco y molido, al cual no se le realiza ningún tratamiento; la fracción fina es el sedimento el cual tiene un tamaño de partícula < 74 µm. La concentración de metales traza usualmente se incrementa cuando sólo se mide la asociada a las partículas finas, porque no hay una dilución con las partículas de mayor tamaño. Además los sedimentos más finos son capaces de absorber una mayor cantidad de metales debido a su mayor superficie relativa (Valdés & Sifeddine, 2009). Con el fin de encontrar la concentración real, de los metales traza presentes en las muestras, se analizó la fracción fina, a la cual se le eliminó los carbonatos de calcio, los cuales son un constituyente fundamental de los sedimentos marinos; por otro lado la materia orgánica es un factor que controla el contenido de metales en los sedimentos acuáticos, tiende a absorber metales en su tránsito por la columna de agua y acumularlos en los sedimentos del fondo, por este motivo se realiza su eliminación (Valdés & Sifeddine, 2009).

3.9.2.1. FRACCIÓN TOTAL

Se pesaron aproximadamente 30 g de sedimento de cada estación, se colocaron en el horno a 60°C hasta tener un peso constante. Después se procedió a moler el sedimento, en un mortero de ágata hasta tener un polvo fino y se etiquetó cada muestra por separado.

3.9.2.2. FRACCIÓN FINA

Se pesaron aproximadamente 30 g de sedimento de cada estación, se colocaron en el horno a 60°C, hasta peso constante. Luego se procede a la eliminación de carbonatos y materia orgánica respectivamente.

- Eliminación de carbonatos. Se trató con acido acético al 25%, para la eliminación de carbonatos, se colocó en un vaso de precipitado cada estación, ya seca, luego se agregó gota a gota el acido acético al 25%, hasta que se dejó de observar el desprendimiento de CO₂.
- Eliminación de materia orgánica. Se tratan las muestras con H₂O₂, de acuerdo a los resultados obtenidos en la determinación de carbono orgánico, se calculó la cantidad de materia orgánica que está presente en cada muestra, se encontró que se necesita aproximadamente 8 mL de H₂O₂ al 30% para la muestra con mayor cantidad de materia orgánica, se agregan 10 mL a todas para asegurar eliminar toda la materia orgánica.

Habiendo tratado las muestras se realiza el tamizado de cada estación usando únicamente la criba No. 200, para tener un tamaño de partícula menor a 74 µm, después se separa y seca. Ya seca, se muele cada estación en un mortero de ágata y se etiqueta por separado.

3.9.3. PREPARACIÓN DE PASTILLAS.

Para realizar las mediciones de fluorescencia en el ININ se hicieron pastillas de cada fracción, para esto se pesaron 2 g de sedimento previamente molido en el mortero de ágata, y se elaboraron las pastillas en una prensa hidráulica, para montaje de muestras modelo 20-1310 Buehler Ltd, a una presión constante de 7 ton/cm² por un tiempo de 5 min en un troquel de 1¼ in de diámetro, las pastillas se guardaron en cajas Petri de plástico. Se utilizo el software AXIL, para la determinación y cuantificación de las concentraciones de los metales.

Las mediciones de fluorescencia realizadas en la USAI se hicieron de manera semejante, pero el método de preparación para las muestras fue diferente para elementos mayoritarios y minoritarios. Para elementos mayoritarios se preparó una perla con una mezcla 67:33 Tetraborato de litio/Metaborato de litio, y se usó el programa USAIM07, para la determinarlos y cuantificarlos. Para elementos minoritarios se preparó una tableta prensada con 10% de cera y se utilizó para cuantificar el programa Traza04.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A continuación de presentan los resultados y discusión obtenidos de todos los análisis realizados a las muestras de sedimentos provenientes del norte del Golfo de México. El análisis estadístico se realizó con ayuda del software STATGRAPHICS Centurion XV, Versión 15.2.05.

4.1. GRANULOMETRÍA

El estudio granulométrico se realizó a las siete estaciones de sedimentos marinos del norte del Golfo de México. Los resultados se encuentran en la Tabla 6, aquí se puede apreciar que la humedad de los sedimentos es prácticamente la misma, de un 52 a un 60% y que el 90% corresponde a las partículas de tamaño < 74 µm lo que recae en la clasificación de limos y arcillas (véase Gráfica 1). La cantidad de limos y arcillas suministrados a los océanos está en función del mecanismo de transporte de la localidad, y la proporción de arcilla es determinada por los procesos de distribución de los océanos, esta distribución depende del intemperismo que exista en la zona (Riley & Chester, 1989).

Estación	Humedad (%)	Tamaño de partícula (%)*				
		> 250 µm	> 125 µm	> 105 µm	> 74 µm	< 74 µm
E4	52.58	1.031	1.006	5.215	1.138	91.610
E5	53.52	2.939	2.603	1.041	2.189	91.229
E6	63.1	3.158	1.760	0.589	2.957	91.536
E9	60.14	0.628	1.014	0.575	1.476	96.307
E12	54.38	0.636	1.378	1.048	2.491	94.448
E16	56.3	0.492	1.504	1.953	2.801	93.250
E19	56.53	1.936	1.422	0.833	1.722	94.087

Tabla 6.Porcentaje de humedad y tamaño de partícula, por estación.

*Tipo de sedimento: > 250 μm arena muy gruesa, > 125 μm arena gruesa, > 105 μm arena fina, > 74 μm arena muy fina, < 74 μm limos y arcillas.

Después de los limos y arcillas, las arenas muy finas son las que predominan, con excepción en la E4, E5 y E6 donde el porcentaje de limos y arcillas es de 91 a 92% y el resto está determinado principalmente como arena gruesa en la E6, como arena gruesa y muy fina en la E5 y arena muy fina en la E4. Aun cuando las profundidades del muestreo son diferentes 500, 1500 y 2500 m y la latitud Norte es la misma, con pequeñas variaciones en la longitud Oeste, el tamaño de partícula es diferente, esto se atribuye a los vórtices provenientes de la corriente del Lazo (véase Ilustración 1 y Gráfica 2).



Gráfica 1. Porcentaje de limos y arcillas por cada estación.



Gráfica 2. Porcentaje de tamaño de partícula, por estación.

De acuerdo con los resultados obtenidos, podemos decir que la geología del norte del Golfo de México está constituida principalmente por partículas < 74 µm, debido en gran parte al intemperismo de la zona, pero particularmente al abundante aporte del río Bravo y la corriente del Lazo.

4.2. pH Y CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA

Los dos parámetros fisicoquímicos que influyen más en el intemperismo de los sedimentos marinos son el pH y la conductividad eléctrica.

Los resultados obtenidos del análisis de pH y conductividad eléctrica de los sedimentos marinos provenientes del Golfo de México, se muestran en la Tabla 7, éstos están clasificados por estación.

Estaciones	рН	DS (±)	Conductividad eléctrica (mS/cm)	DS (±)
E4	8.113	0.081	0.880	0.082
E5	8.493	0.064	0.751	0.013
E6	8.067	0.031	1.426	0.082
E9	8.050	0.026	1.197	0.112
E12	7.923	0.155	0.938	0.003
E16	7.933	0.122	0.824	0.084
E19	8.250	0.062	1.183	0.076

Tabla 7. Valores de pH y conductividad eléctrica con su desviación estándar.

En la región norte del Golfo de México se encontraron valores de pH desde 7.9 hasta 8.4, Tabla 7, podemos ver que estos valores son ligeramente alcalinos, pero esto es normal ya que el pH del agua de mar se encuentra regularmente entre 7.8 a 8.2 y tratándose de sedimentos, se sabe que el pH se ve afectado en gran medida por la acción buffer del ácido carbónico proveniente de los carbonatos presentes.

Se puede apreciar que el orden de la alcalinidad en las estaciones es: E5>E19>E4>E6>E9>E16>E12, esto se puede apreciar mejor en la Gráfica 3, siendo el valor de pH en la E5 mas alto al igual que la E19, probablemente afectado por las diferentes actividades económicas que se realiza en la zona, principalmente petroleras, agrícolas e industriales, ya que los residuos van a caer a los ríos y éstos a su vez al Golfo. Simplemente la industria genera 271 hm³ de residuos de agua de los cuales 246 mil toneladas están contaminadas (Graizbord, 2009). Se puede ver que la profundidad también afecta, a mayor profundidad mayor alcalinidad, aunque esto se aprecia poco en nuestros sedimentos, debido a los vórtices de la corriente del Lazo.



Gráfica 3. Valor de pH por estación.

La capacidad de los iones en el agua de mar para conducir la electricidad es directamente proporcional a sus concentraciones, por tanto la conductividad eléctrica de los sedimentos marinos está determinado por los metales traza, presentes. De acuerdo con los resultados de la tabla 2, se puede apreciar que la conductividad eléctrica va desde 0.75 a 1.4 mS/cm, la estación con más alta conductividad es la E6 y la más baja la E5, Gráfica 4, se esperaría que estas dos estaciones presentaran la misma conductividad eléctrica ya que se encuentran en la misma latitud al igual que la E4, pero esto no ocurre así, esto probablemente se deba al vórtice anticiclónico proveniente de la corriente del Lazo, el cual constituye el mecanismo primordial mediante el cual ingresan, se dispersan y diluyen las aguas del Golfo (Vidal Lorandi, y otros, 1999). Lo mismo ocurre con las estaciones E9, E12 y E19, en donde las dos primeras se encuentran en la misma latitud y la tercera muy cerca; la baja conductividad en la E12 y E16, también puede deberse, sobre todo en la E12, por la cercanía a la costa, a las descargas del río Bravo y la laguna Madre, como producto de la dilución entre las aguas marinas y continentales. También la acumulación de ciertos metales traza en los sedimentos, controla directa e indirectamente la conductividad eléctrica y el pH, través de un cambio de estado o una especiación (McKay, T.F.Pedersen, & Mucci, 2007).
Por otra parte, existe una correlación (0.79), entre la conductividad y el Cu esto nos dice que conforme aumente la concentración de Cu (véase ANEXO 1) aumenta la conductividad eléctrica, y esto es lógico ya que el Cu se caracteriza por ser buen conductor eléctrico, de hecho uno de los principales usos del Cu es para fabricar cables eléctricos.



Gráfica 4. Conductividad eléctrica por estaciones.

4.3. CARBONO INORGÁNICO

La determinación del %C_{inorgánico} y %CaCO₃, se hizo como ya se mencionó mediante el método de descomposición ácida, para esto se registró el peso perdido del sistema después de que ocurrió la reacción. Primero se calcula el %CaCO₃, y posteriormente se puede calcular el %C_{inorgánico}, se utilizó la siguiente fórmula:

Ecuación 2. Porciento de carbonato de calcio.

_ __

En donde:

P= Peso perdido en gramos (muestra),

Q= Peso perdido por el estándar de CaCO₃ ultrapuro,

R= Peso inicial del sedimento seco.

Teniendo el %CaCO₃ se calcula el porcentaje que pertenece a carbono que corresponde al %C_{inorgánico} presente.

Ecuación 3. Porciento de carbono inorgánico.

En la Tabla 8, se muestran los resultados de los cálculos realizados para cada estación, con su respectiva desviación estándar.

Estaciones	Profundidad (m)	% CaCO ₃	DS (±)	% C _{inorgánico}	DS (±)
E4	500	3.794	0.159	0.455	0.019
E5	1500	8.014	3.756	0.962	0.451
E6	2500	10.792	1.285	1.295	0.154
E9	500	3.382	0.921	0.406	0.111
E12	50	2.598	0.314	0.312	0.038
E16	500	2.243	0.369	0.269	0.044
E19	2500	9.497	0.871	1.140	0.105

Tabla 8. Porcentaje de carbonatos y carbono inorgánico con su desviación estándar, por estación.

De acuerdo con los resultados en la Tabla 3, se puede ver que el porcentaje de carbonatos está en un rango de 10.79±1.29 a 2.24±0.37%, esto es para las estaciones E6 y E12, respectivamente. El orden de mayor a menor porcentaje de carbonatos carbono inorgánico y por estación es E6>E19>E5>E4>E9>E12>E16, al realizar un análisis de correlación de carbonatos y profundidad (ANEXO 1), se puede ver que conforme aumenta la profundidad el porcentaje de carbonatos aumenta, esto mismo ocurre para el porcentaje de carbono inorgánico, la única estación que podría salirse de estos resultados es la E12. Hay que recordar que las formas inorgánicas de carbono que están presentes en los suelos y sedimentos típicamente son los carbonatos, y uno de los minerales más comunes que se encuentra en los suelos y sedimentos es la calcita CaCO₃; cabe señalar que la calcita, puede también estar presente en suelos y sedimentos debido a los insumos agrícolas (EPA, 2002). Así pues, la estación E12 se encuentra muy cerca de la costa y de la desembocadura del Río Bravo, el cual descarga cada año más de 2.6 millones de kilogramos de sustancias activas que van a dar al Golfo de México. La principal fuente de estos desechos son los plaguicidas y las campañas de fumigación (Jiménez, Salinas, & Campos, 2004), haciendo que los niveles de carbono inorgánico se eleve en la costa.

4.4. CARBONO ORGÁNICO

Para poder calcular el porcentaje de carbono orgánico se utilizó la técnica de oxidación húmeda, como se menciono en capitulo 3.6, para el cálculo se utilizó la siguiente fórmula:

Ecuación 4. Porciento de carbono orgánico.

donde:

T= Volumen (mL) gastado de la disolución de sulfato de hierro (II) y amonio para el exceso de

S= Volumen (mL) gastado en la titulación del blanco de la disolución de sulfatos de hierro (II) y amonio.

[= Concentración de en normalidad.

()= Peso miliequivalente de carbono. Esto es el peso atómico del carbono entre su estado de oxidación por 10^{-3} .

W= Masa de la muestra de sedimento (g).

F= Factor de corrección para el método, esto se hace porque se considera que únicamente se oxida el 75% de la cantidad total del carbono orgánico en la muestra, el termino aceptado para sedimentos marinos es de 1.33. El porcentaje de materia orgánica se calcula utilizando el factor de corrección de Van Bemmelen, donde se considera que aproximadamente el 58% de la materia orgánica está formada por carbono (Ramos Ballesteros, 2012). Ecuación 5. Porciento de materia orgánica.

Los resultados de los cálculos se encuentran en la Tabla 9 para cada estación, con su respectiva desviación estándar. Se puede apreciar que los porcentajes de carbono orgánico van desde 2.19±0.04 hasta 1.436±0.17%, en donde en orden ascendente es E12>E6>E9>E16>E4>E19>E5; se sabe que la materia orgánica en los sedimentos puede provenir por el acarreo al mar de organismos terrestres, que las lleva al océano por la desembocadura de los ríos o derivarse de la alta productividad biológica existente en el medio marino (Manjuata & Shankar, 1997).

30

La estación E12 es la que presenta mayor porcentaje de carbono orgánico y esto puede deberse a que se encuentra más cercana a la costa y a la desembocadura del Río Bravo, esto nos indica que los altos niveles pueden deberse a actividades antropogénicas.

Estaciones	%C _{orgánico}	DS (±)	%Materia orgánica	DS (±)
E4	1.646	0.040	2.838	0.443
E5	1.436	0.173	2.475	0.474
E6	1.928	0.078	3.323	0.441
E9	1.822	0.024	3.141	0.464
E12	2.190	0.047	3.777	0.496
E16	1.648	0.006	2.841	0.359
E19	1.512	0.039	2.606	0.414

Tabla 9. Porcentaje de Carbono orgánico y materia orgánica con su desviación estándar, por estación.

De acuerdo con el orden de porcentaje de mayor cantidad de carbono orgánico se puede apreciar que las estaciones más cercanas a la costa son las que tienen mayor nivel ya que el contenido de materia orgánica se distribuye por efecto de la dilución de la materia orgánica por el material terrígeno proveniente de las zonas cercanas a la costa (Balsam & JP, 2003). Con excepción de la E6, esto puede deberse a la corriente del Lazo, la cual como ya se mencionó antes, afecta directamente la distribución de los sedimentos en el Golfo de México, esto por los giros ciclónicos y anticiclónicos (Vidal Lorandi, y otros, 1999).

4.5. ANÁLISIS ELEMENTAL

En el estudio de análisis elemental se obtuvieron los porcentajes de carbono total, hidrógeno y nitrógeno presente en cada estación, los resultados se muestran en la Tabla 10, esta técnica también nos indica el porcentaje de azufre, pero no se mencionan debido a que este elemento se encuentra por debajo del límite de detección en las estaciones.

Estaciones	%C	DS (±)	%H	DS (±)	%N	DS (±)
E4	2.055	0.007	0.755	0.035	0.390	0.000
E5	2.710	0.028	0.740	0.007	0.360	0.057
E6	3.340	0.028	0.695	0.000	0.370	0.007
E9	3.505	0.028	0.635	0.021	0.445	0.141
E12	3.710	0.007	0.580	0.021	0.485	0.042
E16	2.940	0.007	0.685	0.028	0.580	0.021
E19	2.130	0.113	0.805	0.028	0.570	0.014

Tabla 10. Resultados del análisis elemental, con sus desviaciones estándar por estación.

El análisis elemental nos muestra la proporción o porcentaje total de C, H y N en nuestros sedimentos, al igual que nos sugiere en qué zonas hay presencia de carbono en su forma mineral o elemental, para esto se tiene que saber qué cantidad es carbono orgánico e inorgánico. Por la técnica de oxidación húmeda, se determinó la cantidad del %C_{orgánico}, y con la de descomposición ácida el %C_{inorgánico}. Sabiendo esto, se calculo el %C_{elemental} que existe en cada estación, Tabla 11. Se puede apreciar que en las estaciones E4 y E9, no hay presencia de carbono elemental ya que el porcentaje es negativo aunque su desviación estándar es muy grande, lo mismo sucede con la E6, lo que nos sugiere que si hay, es despreciable.

Realizando un análisis de correlación entre el %C_{elemental} y la profundidad (véase ANEXO 1) se pudo observar que conforme aumenta la profundidad disminuye la cantidad de carbono elemental, esto probablemente se debe a que en menor profundidad hay más cantidad de vegetales, los cuales se descomponen para formar el C elemental, esto mismo ocurre con el %N y %H los cuales se encuentran controlados fundamentalmente por factores biológicos, no obstante los efectos físicos como el hundimiento de los organismos muertos y el ascenso de agua tienden a influir en la redistribución de dichas especies (Riley & Chester, 1989).

	Estaciones						
	E4	E5	E6	E9	E12	E16	E19
%C _{elemental}	-0.0464	0.3127	0.1173	1.2776	1.2078	1.0231	-0.5214
DS (±)	0.2008	0.6137	0.3209	0.1918	0.2193	0.0873	0.2514
Profundidad (m)	500	1500	2500	500	50	500	2500

Tabla 11. Porcentaje de carbono elemental, con su desviación estándar.

Por otra parte, hay que tomar en cuenta que la región carbonífera más importante del país, se ubica en la porción norte-central del estado de Coahuila, Cuenca de Sabinas, ésta se divide en dos regiones y unos de ellas se localiza en la franja paralela al Río Bravo del Norte (Corona-Esquivel, Tritlla, Benavides-Muñoz, Piedad-Sánchez, & Ferrusquía-Villafranca, 2006) y se puede llegar a pensar que esta cuenca enriquece un poco el %C_{elemental} y por este motivo se vea reflejado en un mayor porcentaje a poca profundidad y en las estaciones más cercas a la llanura costera del Golfo.

4.6. DIFRACCIÓN DE RAYOS X

De acuerdo con el análisis de difracción de rayos X, las siete estaciones analizadas presentaron las mismas siete formas cristalinas: Cuarzo, Mica, Dickita (Caolinita), Muscovita (Illita), Anortita, Calcita y Halita. Estos tipos de minerales se diferencian según la clase, a la que pertenecen de acuerdo con la clasificación de sedimentos, Tabla 12, que indica a qué clase de sedimento corresponde el mineral encontrado.

LITUGENICUS							
	MINERAL	FORMULA	OBSERVACIÓN				
GRANOS MINERALES	Cuarzo	SiO ₂	Principal componente en sedimentos marinos. No se ve afectado por el intemperismo y transportación. Origen volcánico.				
MINERALES	Mica	K-Mg-Fe-Al-Si-O-H ₂ O					
	Dickita	Al ₄ [Si ₄ O ₁₀](OH) ₈	Residuos del intemperismo.				
DE ARCILLA	Muscovita	K ₂ Al ₂ (Si ₆ Al ₂)O ₂₀ (OH) ₄					
FELDESPATOS	Anortita	CaAl ₂ Si ₂ O ₈	Origen ígneo. Alcanza el 60% de los minerales presentes en la corteza terrestre.				
	COMPONENTES HIDROGÉNICOS						
MATERIAL PRIMARIO	Calcita	CaCO ₃	Resultan de la formación de				
	Halita	NaCl	la materia sólida en el mar por reacciones inorgánicas.				

Tabla 12. Minerales encontrados en las siete estaciones del norte del Golfo de Méxic
--

Hay que destacar que la Dickita y Muscovita, son derivados de la Mica, por eso su composición y distribución es muy similar. Algunos de estos minerales también se encontraron en la costa del río Pánuco (Rosales Hoz, Carranza Edwards, Santiago Perez, & Morales de la Garza, 2005).

4.7. MICROSCÓPICA ELECTRÓNICA DE BARRIDO, POR DISPERSIÓN DE ENERGÍA DE RAYOS X.

El análisis de microscopía electrónica de barrido por EDS, nos ayuda a confirmar la presencia de los minerales encontrados en el análisis de difracción de rayos X, así como también nos ayuda a confirmar la presencia de material orgánico e inorgánico presente en las estaciones.

A continuación se presentan las micrografías obtenidas del análisis microscópico que se realizó a cada estación, con su respectivo espectro en donde nos muestra la composición elemental.

En las estaciones 4, 9 y 16 podemos observar la presencia de feldespatos, un grupo de minerales, silicatos y aluminosilicatos, derivados de la mica; esto, por su composición, los cuales se muestran en el espectro de la Ilustración 3(A); también hay que destacar la presencia de diatomeas, éstas son plantas que tienen una variedad de formas, los tipos más importantes encontrados en los sedimentos marinos han sido discoidales con tamaños entre 10-100 µm (Riley & Chester, 1989); la composición principal de las diatomeas son el SiO₂·nH₂O. En la Ilustración 3(B) se puede apreciar en el espectro 1, la presencia de titanio, este forma varios minerales como la rutilo o anatasa (todos TiO₂), pero éste, probablemente no pudo observarse en la difracción de rayos X debido a que la presencia de aluminosilicatos es mayor y enmascara la presencia de ellos (espectro 2).



Ilustración 3. Micrografía correspondiente a las estaciones 4, 9 y 16.

En la estación 5 se puede observar un radiolario (véase Ilustración 4), éstos son animales que se presentan en todas partes en los océanos, y contribuyen con cantidades significativas de sílice opalina a los sedimentos, particularmente en regiones tropicales y templadas (Riley & Chester, 1989), como es el caso del Golfo de México.



Ilustración 4. Micrografía y espectro correspondiente para la estación 5.

Las estaciones 6 y 19 se encuentran a la misma profundidad y se puede observar en ambas la presencia de diatomeas y cocolitofóridos (véase llustración 5), los cuales son plantas que tienen una concha articulada o separada circular, elíptica o bien placas angulares de calcita, llamadas cocolitos, radiolitos, etcétera; se puede ver en el espectro la presencia Ca, Al y Si componentes principales de éste.



Ilustración 5. Micrografía para las estaciones 6 y 19.

En la estación 12 contrario a las anteriores, no se encontró la presencia de diatomeas (véase llustración 6), esto probablemente porque es la estación con menos profundidad además que es la que se encuentra más cercana a la costa. Por otro lado en la llustración 6(A) se puede ver que hay cristobalita, que es un polimorfismo del cuarzo y se encuentra en las rocas ígneas, además hay que recordar que el cuarzo permanece virtualmente inalterado durante los procesos de intemperismo y transportación. Casi todo el cuarzo tiene origen litogénicos, de rocas terrestres o fuentes submarinas y ha sido transportado a

los sedimentos por viento, agua, hielo o agentes orgánicos (Riley & Chester, 1989). Considerando que esta estación es la más cercana a la costa, es probable que ésa sea la razón de su abundancia. Particularmente en la llustración 6(B) podemos ver que hay gran cantidad de halita, la cual no se había encontrado en las estaciones anteriores, probablemente esto se debe de igual manera a la ubicación y profundidad.



Ilustración 6. Micrografía y espectro correspondiente para la estación 12.

4.8. FLUORESCENCIA DE RAYOS X

El análisis de fluorescencia de rayos X para la fracción total, se realizó en el ININ y en la USAI, esto con el fin de tener un reporte más amplio de los elementos presentes en nuestros sedimentos marinos. También se realizó análisis para la fracción fina, sin carbonatos y otra sin materia orgánica, los resultados se muestran en el ANEXO 2 (ININ y USAI, respectivamente).

4.8.1 FRACCIÓN TOTAL

4.8.1.1. TRATAMIENTO DE LOS RESULTADOS.

Para tener un estudio más completo de los resultados y poder realizar una buena caracterización de la zona, se utilizaron dos métodos para estimar el impacto de contaminación en la zona, el factor de enriquecimiento (FE) y el índice de geoacumulación (I_{geo}), los cuales se basan en técnicas de normalización geoquímica y también se realizó una corrección por carbonatos.

4.8.1.1.1. FACTOR DE ENRIQUECIMIENTO

Un enfogue común para estimar el impacto antropogénico en los sedimentos es calcular un factor enriquecimiento (FE), éste nos informa de la dinámica de un contaminante inorgánico o elemento químico de la corteza terrestre que puede ser de origen natural transportado por la lluvia, viento o bien derivado de fuentes antropogénicas (Ramos Ballesteros, 2012). ΕI factor de enriquecimiento (FE) ha sido utilizado en estudios de ecotoxicología y química ambiental como marco de referencia. Considera los elementos más abundantes de la corteza terrestre tales como Al, Si y Fe (Del Águila Juárez, Lugo de la Fuente, & Vaca Paulín, 2005). Como elemento de referencia se utilizó al Ti porque es el elemento que se usa generalmente, además tiene aportaciones antropogénicas relativamente pequeñas en comparación con la fuente natural. El factor de enriquecimiento para el análisis de datos es definido como:

Ecuación 6. Factor de enriquecimiento.

Donde: (X/Ti)_{muestra}= es la relación entre la concentración del elemento X con respecto a la concentración del Ti en el sedimento.

(X/Ti)_{corteza}= es la relación entre la concentración del elemento X con respecto a la concentración del Ti en la corteza terrestre.

Se determinó el factor de enriquecimiento a partir de los valores en la corteza terrestre reportados por Martin & Meybeck (1979), únicamente para los elementos Y y Zr, se utilizó Barbalace (2014).

De acuerdo con el valor del factor de enriquecimiento, se clasificó el grado de enriquecimiento, Tabla 13, resultados en el ANEXO 3.

Clasificación del FE	Grado de enriquecimiento
0	No enriquecido
1	Menormente enriquecido
2	Enriquecimiento moderado
3	Enriquecimiento de moderado a severo
4	Enriquecimiento severo
5	Enriquecimiento muy severo
6	Enriquecimiento extremadamente severo
	Clasificación del FE 0 1 2 3 4 5 6

Tabla 13. Interpretación del factor de enriquecimiento (FE).

Fuente: (Aprile & Bouvy, 2008)

4.8.1.1.2. ÍNDICE DE GEOACUMULACIÓN

Comúnmente se usa el índice de Geoacumulación (I_{geo}) para evaluar eventuales enriquecimientos de metales en sedimentos acuáticos, mediante una comparación con niveles preindustriales. Para ello se utiliza la fórmula propuesta por Müller (1971).

Ecuación 7. Índice de geoacumulación.

En donde:

C_n= Concentración del metal medido en el sedimento.

B_n= Concentración del metal de referencia.

Se utiliza un factor de 1.5 para atenuar las posibles variaciones en el nivel del metal de referencia medido en el ambiente y también como factor de corrección de una eventual influencia antropogénica. Para los valores de referencia del metal se utilizan, normalmente concentraciones de formaciones geológicas correspondientes a la corteza continental. En nuestro caso se utilizaron los valores de la corteza terrestre reportados por Martin & Meybeck (1979) y para Y y Nb se utilizó, los reportados por Barbalace (2014); que representan la composición media de las rocas superficiales expuestas en la intemperie.

Para poder interpretar los resultados calculados se utiliza la clasificación que se muestra en la siguiente Tabla 14, resultados en el ANEXO 3. Tabla 14. Interpretación de los índices de geoacumulación (Müller, 1971).

l _{geo}	Clase de I _{geo}	Grado de contaminación
< 0	0	No contaminado
0-1	1	No contaminado a moderadamente contaminado
1-2	2	moderadamente contaminado
2-3	3	Moderadamente a fuertemente contaminado
3-4	4	Fuertemente contaminado
4-5	5	Fuertemente a muy fuertemente contaminado
>5	6	Muy fuertemente contaminado

Fuente. (Ramos Ballesteros, 2012).

4.8.1.1.3. CORRECCIÓN POR CARBONATOS

Los factores que intervienen en la tasa de dilución en la concentración de los elementos incluyen la profundidad, la tasa de deposición de los sólidos totales (tanto carbonatos como no carbonatos), las condiciones fisicoquímicas (la temperatura, la presión hidrostática, la presión parcial del CO₂) en la interfase agua-organismos y la tasa de renovación del calcio disuelto, la cual afecta el equilibrio de solubilidad de lo carbonatos, en particular el carbonatos de calcio. Se ha reconocido que la disolución en el fondo de mar es más efectiva en aquellos sedimentos que han sido depositados por debajo de cierta profundidad. Esta profundidad es llamada *profundidad de compensación*, y debajo de ésta la solución aparentemente excede al aporte y no existe una acumulación neta de carbonato de calcio. La *profundidad de compensación*, depende de la distribución de los carbonatos, la temperatura y barimetría del agua (Riley & Chester, 1989). En general se encuentra a más de un kilometro de profundidad y en algunos casos como los polos, hasta cientos de metros.

Tomando en cuenta que conforme aumenta la profundidad hay mayor cantidad de carbonatos sedimentados provocando un efecto de dilución en la concentración real de los metales presentes en cada estación, por este motivo se tienen que normalizar los datos. Para poder normalizar los datos de la concentración de los metales provocada por la dilución por carbonatos, se calcula el factor de dilución (FD) y luego éste se multiplica por la concentración química en mg/kg de cada elemento.

Ecuación 8. Factor de dilución.

También se utiliza para eliminar el efecto de dilución provocado por minerales como el cuarzo y materia orgánica (Rodriguez Meza, 2004).

4.8.1.2. FRACCIÓN TOTAL, ININ

Antes que nada para estas mediciones se utilizaron tres diferentes estándares: SOIL 5, SOIL 7 y SL1, de los cuales se determinó su espectro correspondiente y se calculo su concentración, (véase Tabla 15). La utilización de tres diferentes estándares se debe a su semejanza con un sedimento marino, de esta manera se busca igualar los efectos de absorción inherentes a la matriz de los sedimentos. Las concentraciones para estos elementos fueron calculadas por normalización Compton, usando la Ecuación 1, haciendo esto se disminuyen las posibles absorciones provocadas por la matriz.

Parámetro	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Ga	Pb
int/Comp	0.106	0.241	0.087	0.072	4.725	0.009	0.022	0.0647	0.0156	0.051
Estándar	SOIL	SOIL	SOIL	SOIL	SOIL	SOIL	<u><u></u> <u></u> </u>	SOIL	SOIL	SOIL
LStanual	5	5	7	7	7	5	361	7	5	7
Con. ⁺	1223	22000	3000	631	46978	13	30	104	18	60
Conteo	1295	2893	1045	885	48198	65	142	422	78	289
Fondo	1232	1219	995	936	908	954	896	791	838	652
LD^+	99	797	272	65	88	19	19	21	20	16

Tabla 15. Datos de los estándares usados.

*Con.: concentración; LD: limite de detección.

En la Tabla 16, se presentan las concentraciones promedio totales de los elementos encontrados en el norte del Golfo de México, con su respectiva desviación estándar, también se enlistan la concentración de los elementos en la corteza terrestre (Martin & Meybeck, 1979), lo que nos indica qué elementos se encuentran en mayor concentración con respecto a la reportada en la

corteza. A grandes rasgos se puede ver que el Ca, Mn, Ga y Pb, se encuentran en mayor concentración, lo cual podría tratarse de alguna contaminación, aunque tomando en cuenta la desviación estándar del Ga y Pb, esta contaminación sería mínima.

Elemento	Concentración (mg/kg)	DS(±)	Concentración corteza ¹ (mg/kg)
K	21516.127	5046.329	24400
Ca	63189.286	11124.184	45000
Ti	3175.407	641.885	3800
Mn	2186.320	209.922	720
Fe	35756.631	1110.755	35900
Ni	18.183	12.585	49
Cu	30.788	17.445	32
Zn	101.253	17.952	127
Ga	33.164	17.688	16
Pb	23.315	10.289	16

Tabla 16. Concentración promedio de los elementos en el norte del Golfo de México y corteza terrestre, fracción total.

¹ fuente: Martin & Meybeck (1979).

A continuación se explicará con más detalle el comportamiento de los elementos, individualmente considerando el factor de enriquecimiento e índice de geoacumulación, para saber existe una contaminación importante.

4.8.1.2.1. POTASIO

Los resultados de la concentración de potasio en cada estación se muestra en el ANEXO 2, y también se ejemplifican en la Gráfica 5, aquí se puede ver que las concentraciones de potasio por estación son muy parecidas, al realizar un análisis de la varianza (también conocido como ANOVA), vemos que únicamente entre las estaciones E5-E12, E6-E19 y E9-E12 existe una diferencia estadísticamente significativa en las concentraciones entre las estaciones, con un nivel de confianza del 95%. Por otro lado el FE (véase ANEXO 3) nos dice que las estaciones E5, E6, E9 y E19 están menormente enriquecidas en potasio, pero el I_{geo} nos indica que no existe contaminación, que son variaciones debidas a que el potasio es el octavo elemento más abundante en la corteza terrestre y es un componente importante de muchos minerales, como la muscovita y mica, los cuales se encontraron en el estudio

de difracción de rayos X, también a los carbonatos que tienden a tener concentraciones altas de potasio, debido a la presencia de arcillas en la fracción carbonatada (GTK, 2014).



Gráfica 5. Concentración de potasio en la fracción total.

La principal fuente antropogénica de potasio son los fertilizantes. Muchas sales de K tienen aplicaciones químicas y medicinales importantes, incluyendo el hidróxido, nitrato, carbonato, cloruro, clorato, bromuro, yoduro, cianuro, sulfato, cromato y dicromato. Sin embargo, las fuentes naturales se consideran mucho más importantes en el medio ambiente que las antropogénicas (Reimann & De Caritat, 1998).

4.8.1.2.2. CALCIO

En la Gráfica 6, se ilustran las concentraciones de Ca, encontrado en las estaciones del norte del Golfo de México (véase ANEXO 2). Se puede ver claramente que existe un exceso de calcio, al calcular el FE, los resultados (véase ANEXO 3) muestran que en la E5, E6 y E19 hay un enriquecimiento moderado y en la E9 está menormente enriquecido, el I_{geo} nos dice que únicamente en las estaciones E5, E6 y E19 el grado de contaminación es de no contaminado a moderadamente contaminado. Sin embargo, el calcio es el quinto elemento más abundante en la tierra, también forma minerales comunes como la calcita y anortita, presentes en los nuestros, y con frecuencia se asocia con minerales de arcilla como la muscovita, además en estas estaciones se encontró la presencia de diatomeas, cocolitos y radiolitos (véase sección 4.7 e

ilustración 5). La principal actividad antropogénica que daría lugar a un incremento de Ca son las prácticas agrícolas, otras fuentes antropogénicas de calcio incluyen las fábricas de cemento, fertilizantes y polvo, aunque las fuentes naturales son mucho más importantes que los antropogénicos en el medio ambiente (Reimann & De Caritat, 1998).



Gráfica 6. Concentración de calcio en la fracción total.

El calcio es un elemento nutriente esencial para las plantas y los animales para el desarrollo de los huesos, sistema nervioso y las células, es prácticamente no tóxico. Por lo tanto es muy común encontrar concentraciones altas de calcio, y se descartan contribuciones antropogénicas ya que se verían reflejadas en la E12, particularmente. Por otro lado existe una correlación entre el Ca, %CaCO₃ y profundidad (véase ANEXO 1) con un nivel de confianza del 95%, como ya se había mencionado al aumentar la profundidad aumenta la concentración de CaCO₃ y esto mismo ocurre con el Ca, esta correlación nos explica el comportamiento de las estaciones E5, E6 y E19.

4.8.1.2.3. TITANIO

El titanio es un elemento que no presenta mucho cambio en su concentración, por eso se le considera un elemento conservativo, y no recibe aportaciones antropogénicas importantes. El titanio tiene muy baja movilidad en el ambiente, debido a la alta estabilidad que tiene el TiO₂, y a su poca solubilidad. Dado que los minerales de titanio son resistentes al intemperismo el titanio encontrado muy pocas veces rebasa la concentración en la corteza terrestre. Las aportaciones antropogénicas del titanio incluyen los pigmentos de pinturas en donde destaca el TiO₂, aleaciones con Al, Fe, Mn y Mo, usados para la fabricación de aviones o barcos (Reimann & De Caritat, 1998).



Gráfica 7. Concentración de Ti, por estación.

En nuestro caso, en las estaciones E12 y E16 (véase Gráfica 7) son donde hay mayor concentración, siendo éstas las más cercanas a la costa, debido al bióxido de titanio, el cual se producen desde 1961 en el norte de Tamaulipas (Martínez Laguna, 2001), aún así, los aportes no son muy importantes en comparación con la concentración en la corteza.

4.8.1.2.4. MANGANESO

De acuerdo con lo mostrado en la Gráfica 8, se puede ver que la concentración de Mn (ANEXO 2) en la estación E5, E6, E9 y E19, es mayor que el encontrado en la corteza, el FE nos indica que la E9 esta menormente enriquecida, la E19 tiene un enriquecimiento moderado, la E6 el enriquecimiento va de moderado a severo y en la E5 hay un enriquecimiento severo (véase ANEXO 3). Para confirmar si hay una contaminación el I_{geo} no dice que efectivamente hay una contaminación moderada, y en la E5 llega a ser fuertemente contaminado. Las fuentes antropogénicas de manganeso son la minería, la ingeniería, el

combustible y la agricultura. También se utiliza en la fabricación de acero, vidrio, pilas secas y productos químicos, pero las fuentes naturales de Mn se consideran en general mucho más importantes que los antropogénicos en el medio ambiente (Reimann & De Caritat, 1998).



Gráfica 8. Concentración de Mn por estación.

En nuestro caso se considera que el enriquecimiento de Mn no se debe a contribuciones antropogénica, porque éstas deberían reflejarse en las concentraciones de la estación E12 y E16, pero por el contrario, éstas no rebasan la concentración en la corteza, más que nada se considera que estos niveles tan altos de concentración se deba a la presencia óxidos de manganeso, también conocidos como nódulos de ferro-manganeso, principalmente en el área de la E5 y E6.

4.8.1.2.5. HIERRO

El hierro es el cuarto elemento más abundante y el segundo metal más abundante en la corteza terrestre. Las fuentes antropogénicas de hierro incluyen la industria del hierro y el acero, las aguas residuales y el polvo de las minas de hierro, el sulfato de hierro también se utiliza como un fertilizante y herbicida (Abdel-Haleem, A., El-Bahi, & Zohny, 2001) (Reimann & De Caritat, 1998).



Gráfica 9. Concentración de Fe por estación.

En la Gráfica 9, se muestran las concentraciones de hierro con respecto a la concentración en la corteza terrestre, y se ve que únicamente la E12 es la única que está muy por debajo de esta concentración aunque al realizar un ANOVA (con un nivel de confianza del 95%), nos indica que la E5 y E12 presentan una concentración sin diferencias significativas. De acuerdo al FE (ANEXO 3), las otras estaciones se encuentran menormente enriquecidas, pero el I_{geo} (ANEXO 3) nos dice que ninguna estación se encuentra contaminada. Los niveles altos de hierro y manganeso nos confirma la presencia de óxidos de hierro (nódulos de ferro-manganeso), aunque la proporción de hierro es menor a la del manganeso, la proporción depende de la formación geológica de la zona (Riley & Chester, 1989).

4.8.1.2.6. NÍQUEL

El níquel se encuentra en rocas sedimentarias principalmente en los minerales, como los silicatos u óxidos de hierro y manganeso. Las fuentes antropogénicas incluyen a fertilizantes, fabricas de acero, planchas de metal, monedas, quema de combustibles y detergentes (GTK, 2014).

En la Gráfica 10, podemos ver la concentración de Ni en las diferentes estaciones y realizando un ANOVA, podemos decir que no existe una

diferencia significativa entre ellas, esto con un nivel de confianza del 95%, esto nos dice que la concentración en todas las estaciones es la misma. Debido a que las concentraciones de Ni en los sedimentos es muy baja en comparación al contenido en el corteza terrestres, decimos que no existe ningún tipo de aportación antropogénica, esto puede corroborarse con el FE e I_{geo} (véase ANEXO 3).



Gráfica 10. Concentración de Ni por estaciones.

4.8.1.2.7. COBRE

En los sedimentos marinos la concentración de Cu está determinada principalmente por la presencia de óxidos de hierro y manganeso, minerales de arcilla y materia orgánica. Las fuentes antropogénicas del Cu, incluyen la minería, fundición, industria eléctrica y agricultura (Reimann & De Caritat, 1998) (Otero, Vitòria, Soler, & Canals, 2005).

De acuerdo a la Gráfica 11, se puede observar una concentración que sobrepasa menormente a la corteza en las estaciones E6 y E19. Sin embargo, el valor en el FE e $I_{geo.}$ (véase ANEXO 3), nos indica que no existe contaminación.



Gráfica 11. Concentración de Cu por estación.

4.8.1.2.8. ZINC

La distribución del zinc en rocas sedimentarias es principalmente controlada por la abundancia de nódulos de ferro-manganeso, silicatos y óxidos. La presencia de zinc depende de la naturaleza de los sedimentos, de la materia orgánica y de la profundidad. El zinc forma diversas clases de minerales como la esfarelita, ZnS, el más común es la smithsonita ZnCO₃ y la cincita, ZnO. El Zn²⁺ también llega a remplazar al Fe²⁺ y Mn²⁺ en algunos minerales con silicatos, debido a que su radio iónico es muy similar (74 pm) (GTK, 2014). Al realizar el análisis estadístico correspondiente (véase ANEXO 1) se observo que existe una correlación (0.79) entre el Zn y Fe, ésta probablemente se deba a que conforme aumenta la concentración de los nódulos de hierro aumenta la concentración de Zn en ellos y por esto su variación estadística en la concentración es muy similar.

De acuerdo con la Gráfica 12, la concentración de zinc no rebasa la concentración reportada para la corteza terrestre, por lo que no existe una contaminación ni un enriquecimiento de zinc en la zona norte del Golfo de México, esto se confirma con los cálculos de FE e I_{geo} (véase ANEXO 3).



Gráfica 12. Concentración de Zn por estación.

4.8.1.2.9. GALIO

El ion Ga³⁺ tiene la misma configuración electrónica que el Zn²⁺ pero es un poco más pequeño el radio iónico. Consecuentemente, el Ga presenta características similares al Zn. También llega a remplazar a algunos elementos como el Al y Fe en algunos minerales como la mica, algunos feldespatos como anortita y minerales de arcilla. Forma algunos minerales raros como sohngeita Ga(OH)₃ y galita CuGaS₂ (GTK, 2014). Al realizar un análisis de correlación, se observó que existe una correlación del Ga con el Zn (0.77) y con el Fe (0.79) (ANEXO 1), esto nos indica que así como el Zn el Ga se encuentra presente en los óxidos de hierro y conforme aumente la concentración, la concentración de Ga también aumenta.

En la Gráfica 13, se observa que la concentración de Ga rebasa a la de la corteza terrestre, el FE nos indica que todas las estaciones se encuentran menormente enriquecidas, y el I_{geo}, nos muestra que las estaciones tienen un grado de contaminación de no contaminado a moderadamente contaminado. Probablemente la concentración sea elevada debido a que se intercambia con gran facilidad con los minerales mencionados anteriormente; el Ga no es un elemento esencial, pero se considera de baja toxicidad.



Gráfica 13. Concentración de Ga por estación.

Se realizó un análisis de conglomerados, para la concentración de Zn, Fe y Ga en las diferentes estaciones, esto porque fueron los elementos que presentaron una correlación entre ellos, lo cual nos indicó la presencia de nódulos de ferromanganeso, y este estudio nos ayuda para saber la distribución de la concentración de los nódulos en la zona de estudio.

La Ilustración 7, nos muestra que se formaron 3 conglomerados con las mismas características, en este caso, concentraciones similares entre los elementos Zn, Fe y Ga, la distancia se refiere a la cercanía entre las concentraciones de los elementos.



Ilustración 7. Dendograma de la relación de concentración de óxidos de hierro-manganeso con las estaciones.

En el primer conglomerado se encuentra las estaciones E4, E9 y E16, las cuales además de tener concentraciones similares de los elementos, se encuentran en la misma profundidad de 500 m, esto explica su agrupación. El segundo conglomerado se agrupa las estaciones E5 y E12, la distancia entre ellas es la más pequeña, probablemente debido a que estas estaciones se encuentran a diferentes profundidades, 1500 y 50 m, respectivamente. En el último conglomerado se encuentran las estaciones E6 y E19, esta agrupación además de la similitud en las concentraciones se debe a que tienen la misma profundidad de 2500 m.

4.8.1.2.10. PLOMO

En rocas sedimentarias, la distribución del plomo se encuentra controlada por la presencia de minerales como los feldespatos, mica y minerales de arcilla y materia orgánica. Se sabe que el plomo no tiene ninguna función biológica conocida en plantas o animales, y tiene un nivel alto de toxicidad en mamíferos y organismos acuáticos. Las fuentes antropogénicas de plomo más importantes, se deben a las emisiones de combustible de los automóviles (Vazquez, Sharma, & Perez-Cruz, 2002) (Trefy & Presley, 1976), también la minería de sulfuros y las baterías viejas (GTK, 2014).

Las concentraciones de Pb en las estaciones rebasa la concentración encontrada en la corteza terrestre, Gráfica 14, únicamente en la E4 no ocurre esto; al realizar el cálculo de FE e I_{geo} (véase ANEXO 3), los resultados nos muestran que todas las estaciones se encuentran moderadamente enriquecidos, pero únicamente la E9, E16 y E19, se encuentran en un grado de contaminación de no contaminado a moderadamente contaminado. Estos resultados, no nos hablan de una gran influencia antropogénica, aunque no se descarta, ya que en la costa noreste de Tamaulipas se encuentran los puertos comerciales de Tampico e industrial de Altamira, uno de los más importantes del país. Además entre las estaciones E4, E9 y E16 aunque se encuentran en la misma profundidad las concentraciones son diferentes, debido a que se encuentran dentro del vórtice perteneciente a la corriente del Lazo.



Gráfica 14. Concentración de Pb por estación.

4.8.1.3. FRACCION TOTAL, USAI

Con el fin de ampliar el número de elementos, en la USAI se realizó un análisis complementario. En la Tabla 17, se muestran las concentraciones promedio de los elementos encontrados, con sus respectivas desviaciones estándar y también se muestra la concentración reportada en la corteza terrestre.

Tabla 17.	Concentración promed	io de los elementos	s en el norte del	Golfo de México	y corteza
terrestre,	fracción total.				

Elemento	Concentración (mg/kg)	DS(±)	Concentración corteza ^{1, 2} (mg/kg)
Si	269260.889	1435.888	275000
AI	83390.420	1070.438	94000
Mg	6713.143	1201.814	16400
Na	23156.866	1497.007	14200
Р	784.044	113.605	610
Rb	111.571	2.236	112
Sr	329.571	3.162	278
Ba	411.714	36.405	445
² Y	26.571	1.528	30
² Zr	140.571	3.651	190
Nb	11.571	1.291	37
V	118.143	10.132	97
Cr	89.857	5.715	71
Со	20.286	4.320	13
Th	7.857	3.464	9.3

Fuente: 1 (Martín & Meybeck, 1979); 2 (Barbalace, 2014)

A continuación se explicará con más detalle el comportamiento de los elementos, individualmente considerando el factor de enriquecimiento e índice de geoacumulación, para saber existe una contaminación importante.

4.8.1.3.1. SILICIO, ALUMINIO Y MAGNESIO

El silicio es el segundo elemento más abundante en la corteza terrestre, y se encuentra generalmente como sílice o silicato, SiO₂ y SiO₄, respectivamente. Es el constituyente mayoritario en rocas sedimentarias y forma diversos minerales, entre los cuales resaltan el cuarzo, muscovita, mica, anortita, etc. En general no se le considera un elemento toxico, y los aportes antropogénicos son despreciables en comparación con las fuentes naturales (Reimann & De Caritat, 1998).

En el caso del aluminio, se sabe que es el metal más abundante en la corteza terrestre. Tiene una movilidad baja en la amplia gama de condiciones ambientales, aunque por debajo de pH 5.5 su solubilidad aumenta a medida que se libere de rocas a base de silicatos (GTK, 2014). Las fuentes antropogénicas de Al incluyen fundiciones de aluminio, plantas de cemento, alcantarillado y polvo, pero el fondo natural es generalmente dominante (Reimann & De Caritat, 1998).

El magnesio por otra parte, es el séptimo elemento más abundante en la corteza, muchos de los compuestos son muy solubles, el Mg es muy móvil después de su lanzamiento por la erosión, en todas las condiciones ambientales. Las fuentes antropogénicas de magnesio incluyen los fertilizantes. Debido a su bajo peso y la capacidad para formar aleaciones mecánicamente resistentes, se usa ampliamente como un metal estructural en la industria de la construcción y es esencial en la construcción de aviones y misiles. También se utiliza en la fotografía, bengalas y pirotecnia, incluyendo bombas incendiarias, así como un agente reductor en la producción de uranio puro y otros metales a partir de sus sales (Reimann & De Caritat, 1998).

El aluminio y magnesio constituyen la mayor parte de los minerales de aluminosilicatos como son la muscovita, anortita, mica, dickita, también se encuentran presentes en las arcillas y limos los cuales se encuentran en nuestras muestras.







Gráfica 15. Concentración de Si, Al y Mg por estación.

De acuerdo con los resultados del Gráfica 15, se puede observar que las concentraciones de Si rebasan la concentración en la corteza únicamente en las estaciones E4, E12 y E16. En el caso del Al y Mg, éstos no rebasan las concentración en la corteza. Al realizar el cálculo del FE e I_{geo} (véase ANEXO 3), nos muestra que no existe un enriquecimiento ni contaminación en ninguna estación, ni para el Si, Al o Mg y probablemente el aumento en las concentraciones en el Si se deba a la distribución geológica del elemento en el sedimento.

4.8.1.3.2. SODIO Y FÓSFORO

El sodio es el quinto metal más abundante en la corteza y el principal catión en el agua de mar. Los minerales que contienen sodio son diversos, siendo entre los más conocidos los silicatos, fosfatos, carbonatos y minerales a base de sulfato. El sodio se solubiliza con facilidad, por lo que su movilidad en los sedimentos depende de la adsorción en arcilla y limos. Los compuestos de sodio son muy importantes en la industria del papel, jabón, textiles, petróleo y metales. Las altas concentraciones de sodio debido a las actividades humanas se deben a las aguas residuales, uso de jabones derivado de grasas.

El fósforo es vital en el desarrollo de los organismos vivos debido a que forma parte de una gran variedad de compuestos claves en sus funciones metabólicas. Este elemento suele ser bastante escaso en las aguas por lo que limita el crecimiento de las poblaciones de organismos, por esta razón cuando hay un suministro por fuentes antropogénicas, como efluentes domésticos y agrícolas; una parte de este fósforo es capaz de impactar rápidamente al ecosistema, aumentando la productividad primaría generando un efecto de eutrofización; mientras que, otra parte es acumulada en los sedimentos bajo distintas formas químicas, unas más fácilmente utilizable por los organismos que otras (Suárez, Marcano Cabeza, Ramírez, Segura, & Marco Parra, 2013).

En la Gráfica 16, podemos ver que tanto el sodio como el fósforo rebasan la concentración encontrada normalmente en la corteza terrestre, lo cual podría representar una contaminación. El FE nos indica que ambos elementos se encuentran menormente enriquecidos, pero el I_{geo} indica que únicamente el Na,

con excepción de la E5 (no contaminada), el grado de contaminación es de no contaminado a moderadamente contaminado (ANEXO 3), esto nos revela que probablemente esta contaminación se deba al aporte de actividades humanas, como las aguas residuales de la zona costera de Tamaulipas, aunque los niveles bajos en la E5, puedan deberse a la corriente del Lazo, la cual determina la mayoritariamente la distribución de las aguas y por consecuente del sedimento en el Golfo de México.



Gráfica 16. Concentración de Na y P, por estación.

4.8.1.3.3. ESTRONCIO

En los procesos sedimentarios, la distribución de Sr se ve afectada tanto por la fuerte adsorción en minerales de arcilla y en minerales a base de sulfato. El estroncio se moviliza fácilmente durante el intemperismo, sobre todo en entornos oxidantes y es constituyente de minerales arcillosos y fuertemente fijados por la materia orgánica. Las fuentes antropogénicas de Sr incluyen los residuos industriales, emisión de cenizas de carbón por incineración y el de origen radiogénico producido en los ensayos nucleares (Reimann & De Caritat, 1998).

En la Gráfica 17, se observa como la concentración de Sr rebasa a la de la corteza, y al calcular el FE encontramos que las estaciones E5, E6 y E19 se encuentran menormente enriquecidas, y el grado de contaminación dado por el I_{geo} es de no contaminado a moderadamente contaminado (ANEXO 3). Este comportamiento nos habla de que probablemente existe una contaminación antropogénica. Se sabe que en condiciones menos básicas (pH 5 a 7.5), el Sr se encuentra en formas SrSO₄, y bajo condiciones alcalinas (pH > 8), predominan los SrCO₃. Considerando que nuestros sedimentos tiene un pH aproximadamente de 8 y que existe una correlación entre la profundidad y carbonatos (véase ANEXO 1) podemos afirmar que la mayor el Sr presente en las muestras se encuentran en forma de carbonatos y esto nos explica por qué las concentraciones son tan altas en las E5, E6 y E19, ya que conforme aumenta la profundidad, hay mayor cantidad de carbonatos y las concentraciones de Sr no se deben a aportes antropogénicos.





4.8.1.3.4. Rubidio, Bario, Itrio, Zirconio, Niobio, Vanadio, Cromo, Cobalto y Torio.

En la Tabla 18, se presentan las concentraciones de Rb, Ba, Y, Zr, Nb, V, Cr, Co y Th por estación, se puede apreciar que, aunque en algunas estaciones rebasa la concentración de la corteza terrestre, la mayoría no presentan un enriquecimiento (véase ANEXO 3), únicamente el V, Co y Th. El FE para el V, Co y Th nos dice que encuentra menormente enriquecido, aun así, el I_{geo} nos indica que únicamente en el V (E4 y E9) y Co (E4, E5, E9 y E19), presentan un grado de contaminación de no contaminado a moderadamente contaminado (véase ANEXO 3).

El Rb, Ba, Y, Zr, Nb, Cr y Th presentan muy baja movilidad, son adsorbidos fácilmente por minerales arcillosos, óxidos de Fe-Mn y no se consideran elementos esenciales, aunque algunas veces llegan a estar presentes en organismos vivos.

Tabla 18. Concentraciones de Rb, Ba, Y, Zr, Nb, V, Cr, Co y Th en mg/kg, con su desviación estándar por estación.

Estaciones	Rb	DS (±)	Ва	DS (±)	Υ	DS (±)	Zr	DS (±)	Nb	DS(±)
E4	125	0.58	414	4.73	29	0	145	2.31	13	0
E5	99	1.15	415	7.55	24	1	119	1.15	9	0
E6	93	0.58	373	13.32	22	0.58	111	0	9	0.58
E9	125	1	413	10.5	27	0.58	139	2.08	12	0
E12	117	0.58	503	27.87	31	0.58	201	1	15	1
E16	126	1.15	397	5.86	30	0	152	0.58	14	0
E19	96	0.58	367	12.12	23	0.58	117	1	9	0.58

Estaciones	V	DS (±)	Cr	DS (±)	Со	DS (±)	Th	DS (±)
E4	154	3.79	105	1.73	21	2.65	11	0.58
E5	125	3.61	76	3.51	24	0.58	6	1.53
E6	121	3.79	70	2	17	1.15	6	1
E9	148	2.31	98	1.15	21	1.73	7	1.53
E12	136	5.77	98	3.06	19	2.52	10	1.53
E16	15	3.21	101	1.53	19	0.58	11	1.15
E19	128	3.46	81	0.58	21	0.58	4	1.53

El V y Co por otro lado, presentan alta movilidad, debido a que se encuentran en carbonatos, materia orgánica, óxidos de Fe y Mn aunque su contenido tiende a variar y más si se trata de fracciones finas, y no presentan mucha afinidad con los minerales a base de silicatos. Los dos son elementos esenciales, el Co se encuentra en la vitamina B12 y el V es un nutriente esencial para muchos animales. Los aportes antropogénicos que existen son muy bajos en comparación con el aporte natural. Se encuentran presentes en gran cantidad de fertilizantes (Otero, Vitòria, Soler, & Canals, 2005).

Cuando se encuentran niveles altos de Ba, pueden deberse a la industria petrolera, ya que se usa en procesos de perforación. El contaminante más importante para Zr, Rb, Th y Nb es la producción de combustible y los accidentes nucleares. El Cr por su parte se utiliza principalmente en las aleaciones de acero al igual que el Nb y V (GTK, 2014).

De acuerdo con los resultados encontrados, la concentración de todos los elementos no muestran contaminación relevante, y esto se demostró con los cálculos de FE e I_{geo}.

4.8.1.4. COMPARACIÓN DE LOS RESULTADOS

Las concentraciones de los elementos encontrados en los sedimentos de la costa norte del Golfo de México, se compararon con estudios realizados en las costas del Golfo de México, los estudios se presentan en la Tabla 19.

Estudio	Fuente	Área de estudio			
1	Este estudio	Costa norte de Tamaulipas			
2	Trefy & Presley (1976)	Bahía de San Antonio, Golfo de			
		México			
3	Vázquez, Sharma, & Pérez-	Costa sur de Veracruz, Tabasco y			
3	Cruz(2002)	Campeche.			
4	Vazquez & Sharma(2004)	Costa de Campeche			
	Rosales Hoz, Carranza	Desemberadura del Pie Pápuco			
5	Edwards, Santiago Pérez, &				
	Morales de la Garza (2005)	Tamauipas.			
6	Celis-Hernández, Rosales-Hoz,	Desembocadura de los ríos La			
0	& Carranza-Edwards, (2013).	antigua y Jamapa, Veracruz			

Tabla 19. Estudios realizados en sedimentos en el Golfo de México.

Est	udio	K	Са	Ti	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn
1	Max	23781.85	112718.27	3763.73	7754.54	39731.48	20.66	39.88	112.92
1	Min	18865.89	22807.46	2689.90	385.66	31987.68	15.69	24.87	90.93
2	Max	-	-	-	408	10400	34	46	240
2	Min	-	-	-	210	7100	9.4	4	32.7
З	Max	-	-	-	-	-	211	18.3	131
5	Min	-	-	-	-	-	1.54	0.48	11.1
Λ	Max	-	-	-	-	-	110	25	80
7	Min	-	-	-	-	-	90	15	60
5	Max	16180.8	87714.28	3540	542.25	-	30.77	14.57	73
5	Min	15682.97	75785.71	3240	464.78	-	15	13	64
6	Max	-	-	-	-	-	40	90	120
0	Min	-	-	-	-	-	10	10	20

Tabla 20. Concentraciones en mg/kg de los elementos encontrados en sedimentos en el Golfo de México, en estudios realizados en diferentes zonas.

Est	udio	Pb	Si	AI	Mg	Na	Р	Rb	Sr
1	Max	27.61	304717.78 89858.82		8028.00	26472.26	871.78	126	475
1	Min	15.48	240622.67	78663.53	4778.00	17163.44	697.14	93	165
2	Max	113	-	-	-	-	-	-	-
2	Min	9.4	-	-	-	-	-	-	-
3	Max	195	-	-	-	-	-	-	-
5	Min	67.3	-	-	-	-	-	-	-
Λ	Max	15	-	-	-	-	-	60	-
4	Min	10	-	-	-	-	-	50	-
5	Max	22	270293.3	47805.8	9480	15729.03	567.6	74	432
5	Min	18.71	259560	46800	9060	15358.06	480.28	69.31	379
6	Max	20	-	-	-	-	-	-	-
0	Min	10	-	-	-	-	-	-	-

Est	udio	Ва	Y	Zr	Nb	V	Cr	Со	Th
1	Max	503	31	201	15	154	105	24	11
1	Min	373	22	111	9	15	70	17	4
2	Max	-	-	-	-	-	-	-	-
2	Min	-	-	-	-	-	-	-	-
3	Max	83.3	-	-	-	59.6	96.1	0.94	-
3	Min	9.34	-	-	-	21.1	54.7	0.044	-
Λ	Max	1100	20	120	10	80	-	-	10
4	Min	500	18	115	7	75			5
Б	Max	371	24.3	377.34	15.1	103.1	46.94	21	15
5	Min	349.7	23.7	315	14	75	39	10.14	8
6	Max	-	-	-	-	160	150	30	-
0	Min	-	-	-	-	20	20	5	_

En la Tabla 20 se muestran las concentraciones máximas y mínimas encontradas de los elementos, en nuestro estudio y otros estudios realizados en el Golfo de México; únicamente el Ga no se encontró reportado.

Las concentraciones de K encontradas en este estudio fueron mayores, que las encontradas en la desembocadura del Río Pánuco, pero aún así, éstas no representan una contaminación, debido a la gran abundancia de este elemento en la Tierra. Aunque la concentración máxima encontrada para el Mn es mayor que las reportadas en el estudio 5, ésta se debe a la presencia de los nódulos de hierro-manganeso, esto mismo ocurre para la concentración de Fe.

En general se puede apreciar que las concentraciones son relativamente similares a las encontradas en los demás estudios, lo que nos indica que los cambios se deben a la geología de la zona, con excepción del Ni, Pb y Ba, los cuales presentan una concentración mayor en los estudios 3, esto debido a que el área de estudio existen actividades petroleras, muy cerca de la zona de estudio.

4.8.1.4. CORRECCIÓN POR CARBONATOS

Se realizó el cálculo del factor de dilución (FD) en cada estación, para realizar la corrección de la concentración de los elementos por la presencia de carbonatos, esto se muestra en la Tabla 2, se puede apreciar que la corrección es muy baja, no más del 11% (E6) y esto era de esperar ya que está en función del porcentaje de carbonatos, la E16 fue la que tiene menor porcentaje, 2.2%. Estos porcentajes no afectan considerablemente la concentración de los elementos presentes. La cantidad de carbonatos presentes en nuestras muestras es muy baja en comparación con los resultados de Ramos Ballesteros (2012) en el Pacifico, en donde llega tener un 38%. Hay que recordar que el porcentaje de carbonatos está asociado con la profundidad y aunque nuestras muestran tienen profundidades de 50 a 2500 m, el porcentaje de carbonatos no es muy alto en la zona del norte del Golfo de México.

Estación %CaCO.		FD	FD	FD	FD	K (m	g/kg)	Ca (m	ng/kg)	Ti (m	g/kg)	Mn (n	ng/kg)	Fe (m	ig/kg)
	70CaCO3	SC		CC	SC	CC	SC	CC	SC	CC	SC	CC			
E4	3.79	1.04	21937.57	22802.78	35946.37	37364.08	3434.34	3569.79	385.66	400.87	36849.93	38303.28			
E5	8.01	1.09	22774.52	24758.66	103813.41	112857.76	2718.21	2955.03	7754.54	8430.12	34670.52	37691.06			
E6	10.79	1.12	21378.28	23964.64	112718.27	126355.02	2689.90	3015.33	2565.55	2875.93	31987.68	35857.58			
E9	3.38	1.04	23781.85	24614.42	41760.53	43222.53	3231.18	3344.30	1562.85	1617.56	39731.48	41122.44			
E12	2.60	1.03	18865.89	19369.07	22807.46	23415.77	3763.73	3864.11	433.15	444.70	34554.29	35475.91			
E16	2.24	1.02	19524.41	19972.32	26294.60	26897.81	3681.35	3765.80	530.26	542.43	38904.95	39797.46			
E19	9.50	1.10	22350.37	24695.80	98984.37	109371.69	2709.14	2993.43	2072.25	2289.71	33597.56	37123.26			

Tabla 21. FD y corrección por carbonatos para K, Ca, Ti, Mn, y Fe.

Tabla 22. Continuación de la corrección por carbonatos para Ni, Cu, Zn Ga y Pb.

Estación	Ni (mg/kg)		Cu (mg/kg)		Zn (m	ng/kg)	Ga (n	ng/kg)	Pb (mg/kg)	
	SC	CC	SC	CC	SC	CC	SC	CC	SC	CC
E4	20.66	21.47	27.74	28.84	112.92	117.38	35.40	36.80	15.48	16.10
E5	18.07	19.64	27.42	29.80	100.08	108.80	32.86	35.73	22.05	23.97
E6	20.01	22.44	39.88	44.70	90.93	101.93	25.82	28.94	23.29	26.11
E9	17.59	18.21	27.52	28.48	106.39	110.12	34.85	36.07	24.44	25.29
E12	16.86	17.31	29.17	29.94	99.95	102.62	35.91	36.87	23.07	23.68
E16	18.40	18.82	24.87	25.44	104.97	107.38	40.08	41.00	27.61	28.24
E19	15.69	17.33	38.92	43.01	93.52	103.34	27.22	30.07	27.26	30.12

FD: factor de dilución; SC: sin corrección; CC: con corrección.
Estación	%CaCO	FD	D Si (mg/kg)		Al (m	ng/kg)	Mg (n	ng/kg)	Na (m	ng/kg)
LStacion	70CaCO3		SC	CC	SC	CC	SC	CC	SC	CC
E4	3.79	1.04	282442.22	293581.64	89858.82	93402.82	6008.00	6244.95	24046.13	24994.50
E5	8.01	1.09	249284.00	271001.93	80855.29	87899.51	4778.00	5194.27	17163.44	18658.74
E6	10.79	1.12	240622.67	269733.40	78663.53	88180.31	7984.00	8949.91	24649.57	27631.70
E9	3.38	1.04	273931.78	283521.85	87873.53	90949.89	8028.00	8309.05	26472.26	27399.02
E12	2.60	1.03	304717.78	312845.07	79092.35	81201.87	6110.00	6272.96	24550.65	25205.45
E16	2.24	1.02	285836.44	292393.74	86576.47	88562.60	7240.00	7406.09	23910.11	24458.62
E19	9.50	1.10	247991.33	274015.30	80812.94	89293.37	6844.00	7562.20	21305.91	23541.74

Tabla 23. FD y corrección por carbonatos para Si, Al, Mg y Na.

Tabla 24. Continuación de la corrección por carbonatos para P, Rb, Sr, Ba e Y

Estación	P (m	g/kg)	Rb (n	ng/kg)	Sr (mg/kg)		Ba (mg/kg)		Y (mg/kg)	
LStacion	SC	CC	SC	CC	SC	CC	SC	CC	SC	CC
E4	732.07	760.94	125.00	129.93	247.00	256.74	414.00	430.33	29.00	30.14
E5	764.08	830.65	99.00	107.63	442.00	480.51	415.00	451.16	24.00	26.09
E6	819.39	918.52	93.00	104.25	514.00	576.18	373.00	418.13	22.00	24.66
E9	832.49	861.63	125.00	129.38	259.00	268.07	413.00	427.46	27.00	27.95
E12	697.14	715.73	117.00	120.12	165.00	169.40	503.00	516.42	31.00	31.83
E16	771.36	789.06	126.00	128.89	205.00	209.70	397.00	406.11	30.00	30.69
E19	871.78	963.27	96.00	106.07	475.00	524.85	367.00	405.51	23.00	25.41

FD: factor de dilución; SC: sin corrección; CC: con corrección.

Estación	-stación %CaCO3				Zr (m	ng/kg)	Nb (m	ng/kg)	V (m	g/kg)	Cr (m	ng/kg)	Co (n	ng/kg)	Th (m	ng/kg)
LStacion	70CaCO3		SC	CC	SC	CC	SC	CC	SC	CC	SC	CC	SC	CC		
E4	3.79	1.04	145.00	150.72	13.00	13.51	154.00	160.07	105.00	109.14	21.00	21.83	11.00	11.43		
E5	8.01	1.09	119.00	129.37	9.00	9.78	125.00	135.89	76.00	82.62	24.00	26.09	6.00	6.52		
E6	10.79	1.12	111.00	124.43	9.00	10.09	121.00	135.64	70.00	78.47	17.00	19.06	6.00	6.73		
E9	3.38	1.04	139.00	143.87	12.00	12.42	148.00	153.18	98.00	101.43	21.00	21.74	7.00	7.25		
E12	2.60	1.03	201.00	206.36	15.00	15.40	136.00	139.63	98.00	100.61	19.00	19.51	10.00	10.27		
E16	2.24	1.02	152.00	155.49	14.00	14.32	15.00	15.34	101.00	103.32	19.00	19.44	11.00	11.25		
E19	9.50	1.10	117.00	129.28	9.00	9.94	128.00	141.43	81.00	89.50	21.00	23.20	4.00	4.42		

Tabla 25. FD y corrección por carbonatos para el Zr, Nb, V, Cr, Co y Th

FD: factor de dilución; SC: sin corrección; CC: con corrección.

4.8.2. FRACCIÓN FINA

De manera general por el método de fluorescencia de rayos X, se esperaría que las concentraciones de los elementos aumentaran ligeramente ya que los metales son afines a las fracciones de menor tamaño además de que, los carbonatos y materia orgánica diluyen la concentración de los elementos y los valores reportados en la fracción total es menor.

Se encontró que las concentraciones de ciertos elementos aumentan y disminuyen considerablemente, en comparación con la concentración de la fracción total, principalmente la fracción a la cual se le eliminaron los carbonatos presentes. La concentración de la mayoría de los metales se encuentra regulada por la presencia de aluminosilicatos, hidróxidos y óxidos de hierro y minerales a base de carbonatos de calcio (Vazquez, Sharma, & Perez-Cruz, 2002). En consecuencia, existe un interés en considerar la unión de estos elementos con las diferentes fracciones de fase sólida, particularmente los elementos asociados a la fracción intercambiable, a la de carbonatos y materia orgánica. Estas fracciones se consideran las mas lábiles, ya que los metales están débilmente unidos con el sedimento, y por lo tanto se considera que por esta razón puede ser fácilmente intercambiable. Es extremadamente importante, ya que proporcionan una indicación del potencial de contaminación, ya que los metales antropogénicos se encuentran predominantemente en la mayoría de las fracciones lábiles de sedimentos, que son vulnerables a pequeños cambios en las condiciones ambientales (mareas, tormentas, etc.), así como las causadas por la actividad humanas en las regiones donde los metales se asocian débilmente con sedimentos, y que muestran afinidad con los carbonatos, demostrando lo anterior (De Andrade Passos, C. Alves, S dos Santos, Do Patrocínio H. Alves, B. Garcia, & Spinola Costa, 2010).

Sin ser el objetivo principal de este estudio y con el fin de justificar los resultados obtenidos, se realizó la comparación de las concentraciones de la fracción total y la fracción fina, tanto para la fracción sin carbonatos, como para la fracción sin materia orgánica, esto se muestra a continuación.

66

4.8.2.1. SIN CARBONATOS

En este análisis, como en el primero de la fracción total, se utilizaron los mismos estándares, para poder calcular la concentración de los elementos, y se le realizó la normalización por Compton.

En la Tabla 26, se muestran las concentraciones promedio de los elementos encontrados en el norte del Golfo de México con su respectiva desviación estándar y la concentración de éstos en la corteza terrestre (Martin & Meybeck, 1979) de la fracción total y fina < 74 μ m, la cual se trató con acido acético para eliminar los carbonatos. En el ANEXO 2, se encuentran las concentraciones de los elementos, sin carbonatos por estación.

Elemento	Concentración, FT (mg/kg)	DS (±)	Concentración, FF (mg/kg)	DS (±)	Concentración corteza (mg/kg)
К	21516.12	5046.32	17256.47	2057.34	24400
Ca	63189.28	11124.18	6018.09	869.24	45000
Ti	3175.40	641.88	3954.73	399.07	3800
Mn	2186.32	209.92	2167.32	206.52	720
Fe	35756.63	1110.75	40023.83	1187.47	35900
Ni	18.18	12.58	13.57	7.23	49
Cu	30.78	17.44	58.11	17.65	32
Zn	101.25	17.95	115.82	16.26	127
Ga	33.16	17.68	30.18	21.57	16
Pb	23.31	10.28	71.89	11.10	16

Tabla 26. Concentración promedio de los elementos en el norte del Golfo de México y corteza, de fracción total y fina (sin carbonatos).

FT: fracción total. FF: fracción fina.

En general podemos observar que los elementos forman tres grupos: aquéllos en los que no hay diferencia significativa con 95% de nivel de confianza como el Mg, Fe, Zn y el Ga (véase ANEXO 1). El segundo grupo por aquellos metales asociados a las dos primeras fracciones, intercambiable y carbonatos y por lo tanto la concentración es significativamente diferente y menor en la fracción fina, después del tratamiento para su eliminación, estos metales son el K, Ca y Ni. Existe un tercer grupo de elementos en los cuales las concentraciones son significativamente diferentes, con 95% de nivel de confianza (véase ANEXO 1) y mayores, para la fracción fina, estos elementos son Cu, Zn, Pb, Ti y Fe.

Con relación al Ti, con excepción de la estación 12, que es la más cercana a la costa y la menos profunda no estadísticamente diferente (véase ANEXO 1), la concentración es mayor en la fracción fina, esto puede explicarse, porque en estas estaciones el porcentaje mayor se encuentra asociado a la fracción de óxidos y a la fracción residual (silicatos), los cuales se disuelven con ácido acético (al 25% v/v con pH= 2), como el utilizado y nos lleva a la liberación del Fe y otros metales traza específicamente adsorbidos así como a la fracción asociada a los carbonatos (Tessier, Campbell, & Bisson, 1979), el proceso de adsorción-desorción es fuertemente afectado por el pH, inclusive a pH= 2 utilizado, solubilizaría en una gran extensión los óxidos de Fe-Mn si estuvieran en estado amorfo o como compuestos orgánicos sulfurados, pero esto no sucede cuando están en estado cristalino (por ejemplo la pirita) (Tessier, Campbell, & Bisson, 1979) (véase Gráfica 18).



Gráfica 18. Concentración de Ti en la fracción total y fina, por estación.

En cuanto a los otros metales (Cu y Pb), con diferencia estadísticamente significativa (95% de confianza), la concentración de la fracción fina es mayor que en la total, sobre todo en el caso del Pb.

Esto se explicaría para el caso del Cu porque aun cuando se asocia a materia orgánica y residual litógena, un buen porcentaje (30-50%) está asociado a óxidos de Fe-Mn (Soto-Jiménez & Páez-Osuna, 2001) (Hamzeh, Ouddane, Daye, & Halwani, 2014) (Zúñiga Pérez, 2014), los cuales se liberaron por el tratamiento con el ácido acético como se explicó para el Ti. Un comportamiento

similar ocurre para el Pb y es retenido en la fracción fina, limos y arcillas, lo cual al preparar la pastilla para el estudio de fluorescencia de rayos X da como resultado una concentración más alta en la fracción fina (véase Gráfica 19). Todo esto sugiere que el plomo es inmovilizado en el sedimento por reacciones de fijación que involucran carbonatos, óxidos, minerales y materia orgánica (Soto-Jiménez & Páez-Osuna, 2001).





Gráfica 19. Concentración de Cu y Pb en la fracción total y fina, por estación.

Todo lo anterior nos confirma que los óxidos de Fe-Mn y materia orgánica tienen una acción secuestradora de metales traza, que están fuera de proporción con su propia concentración (Tessier, Campbell, & Bisson, 1979) constituyendo fuentes importantes potencialmente accesibles de estos metales traza y aun cuando no son bioaccesibles directamente, deben tomarse en cuenta cuando se estiman éstos.

4.8.2.2. SIN MATERIA ORGÁNICA

En la Tabla 28, se muestran las concentraciones promedio de los elementos en la fracción fina menor a 74 µm de los sedimentos en el norte del Golfo de México y la concentración de estos en la corteza terrestre (Martin & Meybeck, 1979) (Barbalace, 2014), cada una de las muestras de sedimentos fue tratada con peróxido de hidrógeno, para la eliminación de materia orgánica. También se muestran en gráficos los resultados de la concentración de la fracción total. En el ANEXO 5, se muestran las concentraciones de cada elemento, por estación.

Elemento	Concentración FT (mg/kg)	DS(±)	Concentración FF (mg/kg)	DS (±)	Concentración corteza ^{1, 2} (mg/kg)
Si	269260.89	1435.89	285689.08	1463.68	275000
AI	83390.42	1070.44	84028.84	929.29	94000
Mg	6713.14	1201.81	3828.58	504.00	16400
Na	23156.87	1497.01	3899.35	1109.36	14200
Р	784.04	113.61	1146.00	63.52	610
Rb	111.57	2.24	118.29	5.16	112
Sr	329.57	3.16	331.71	3.65	278
Ba	411.71	36.41	449.89	31.02	445
² Y	26.57	1.53	28.68	2.29	30
² Zr	140.57	3.65	158.25	3.62	190
Nb	11.57	1.29	12.61	1.26	37
V	118.14	10.13	147.68	12.72	97
Cr	89.86	5.72	57.50	6.73	71
Со	20.29	4.32	22.04	4.48	13
Th	7.86	3.46	5.93	4.40	9.3

Tabla 27. Concentración promedio de los elementos en el norte del Golfo de México y corteza, fracción total y fina (sin materia orgánica).

FT: fracción total; FF: fracción fina; fuente 1 (Martín & Meybeck, 1979), 2 (Barbalace, 2014)

Al realizar un ANOVA (95% nivel de confianza) (véase ANEXO 1) para cada elemento, comparando la concentración de la fracción fina y fracción total, nos muestra que realmente sólo existe una diferencia estadísticamente significativa entre las concentraciones de Mg, Na, P y Cr. Y que la variación en la concentración de los demás elementos se debe únicamente a variaciones estadísticas y no a un cambio significativo en la concentración.

Como ya se mencionó, la concentración de los metales en los sedimentos se encuentra regulada por la afinidad de éste por la fase sólida asociada. En este caso las variaciones de la concentración en Mg, Na, P y Cr, se deben a la afinidad que tenga cada uno con respecto a la materia orgánica y fracción fina (Aprile & Bouvy, 2008) (Valdés & Sifeddine, 2009).

Las concentraciones de Mg, Na y Cr son mayores en la fracción total que en la fina. El Mg y Na ambos son esenciales para todos los organismos, participan en funciones enzimáticas, por tanto se encuentran asociados a la materia orgánica. De acuerdo a Celis-Hernández, Rosales-Hoz, & Carranza-Edwards (2013), el Cr se encuentra asociado a la materia orgánica y se conoce que existen concentraciones altas de cromo en el RNA, aunque no se conoce su funcionamiento, también forma parte del metabolismo de proteínas y carbohidratos, únicamente la E5, no presenta un cambio estadísticamente significativo (95% de confianza) (véase ANEXO 1). Estas asociaciones presentes en el Mg, Na y Cr, son las responsables de que al momento de eliminar la materia orgánica, eliminamos junto con ella a estos elementos, y por eso las concentraciones son menores en la fracción fina, esto se muestra en la Gráfica 20.





Gráfica 20. Concentración de Mg, Na y Cr en la fracción total y fina.

En la Gráfica 21, se puede ver que la concentración de fósforo es mayor en la fracción fina que en la total, esto nos dice que la presencia del fósforo se debe principalmente a fósforo inorgánico, esto es minerales de arcilla, carbonatos, óxidos de Fe y Mn y no fósforo orgánico, como las proteínas, ADN, etc. Además el fósforo se utiliza frecuéntenme en gran cantidad de fertilizantes y pesticidas y estos influyen en las concentraciones naturales (Abdel-Haleem, A., El-Bahi, & Zohny, 2001) (Otero, Vitòria, Soler, & Canals, 2005).



Gráfica 21. Concentración de P en la fracción total y fina.

CAPITULO 5. CONCLUSIONES

- El tamaño de partícula que predomina en la zona norte del Golfo de México es < 74 µm con un porcentaje que va desde un 91 a un 96%, lo que corresponde a limos y arcillas.
- Los valores de pH van desde 7.9 a 8.4 y tienen una conductividad eléctrica de 0.75 a 1.4 mS/cm, los cuales se ven afectados predominantemente por la corriente del Lazo. La conductividad eléctrica también se ve afectada con la concentración de Cu, al aumentar una la otra también lo hace.
- Los resultados en cuanto al carbono son:
 3.7 a 2.1% de C_{total}, en donde el 0.1 al 1.2% corresponde al C_{elemental}, que disminuye conforme se aumenta la profundidad.
 El porcentaje de carbonatos varió entre 10.79 y 2.24 %, se observó que este valor aumenta conforme aumenta la profundidad.
 El porcentaje de carbono orgánico fue de 2.19 a 1.43%. La estación más cercana a la costa presentó el mayor porcentaje, lo que nos indica un aporte antropogénico.
- El porcentaje de H va de 0.58 a 0.8% y el de N de 0.36 a 0.57%.
- La difracción de rayos X y microscopia electrónica de barrido muestra que los minerales más frecuentes son los litogénicos como los granos minerales (cuarzo), minerales de arcilla (mica, dickita, muscovita) y feldespatos (anortita); y los componentes hidrogénicos como el material primario (calcita, halita) .También se encontraron esqueletos de diatomeas, radiolarios, cocolitofóridos.
- Los elementos identificados y cuantificados por fluorescencia de rayos X fueron: K, Ca, Ti, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Pb, Ga, Si, Al, Mg, Na, P, Rb, Sr, Ba, Y, Zr, Nb, V, Cr, Co y Th.
- El grupo de elementos formado por el Ti, Ni, Si, Al, Mg, Rb, Ba, Y, Zr, Nb y Cr, presentan un FE e I_{geo} de 0, es decir que sus concentraciones son similares a los de la corteza terrestre indicando que los sedimentos no están contaminados y que estos elementos son constituyentes de los minerales existentes.

Otro grupo de elementos formado por el K, P, Fe, Cu Zn, V, Co y Th presentan FE de 0 a 1 (no contaminado a menormente contaminado), pero con I_{geo} igual a 0, para el K, P, Fe, Cu Zn y Th, lo que nos indica que los sedimentos no están contaminados con estos elementos y sólo hay variaciones temporales en algunos sitios que pueden deberse, como en el caso del K, a variaciones naturales en el porcentaje de arcilla y minerales, a variaciones en la distribución por la corriente del Lazo, o inclusive a algún aporte por la escorrentía de fertilizantes en la zona. Por lo que respecta al V y el Co el I_{geo} muestra valores de no contaminados a menormente contaminado, esto podría explicarse porque ambos son nutrientes esenciales en los organismos vivos y por

lo tanto en forman parte de la biota marina.

 Los elementos como el Na, Ca, Sr, Co, V, Ga, Mn y Pb, presentan FE de 1-2 e I_{geo} de 1-2 y alguno como el Mn presenta FE de hasta 4 e I_{geo} de 3 lo que nos indicaría una contaminación moderada de los sedimentos.

Lo mismo se puede decir para el caso del Na que es un constituyente de la halita, mineral que siempre se encontró en todos los sedimentos.

Sin embargo, en el caso del Ca, éste forma parte de los minerales primarios como la calcita y de los minerales litogénicos como los feldespatos. Se encontró que varía con la profundidad ya que forma parte de los carbonatos. Además forma parte de los exoesqueletos de radiolarios, diatomeas y cocolitofóridos, por lo que no se considera que los sedimentos no estén contaminados, aún cuando podría haber alguna contribución antropogénica porque se encuentra en la composición de algunos fertilizantes, como el caso del K.

La concentración de Sr también aumenta con la profundidad, esto se debe a que está presente en forma de carbonatos.

En el caso del Mn y el Ga, el primero que en alguna estación muestra un I_{geo} de 3 indicando una contaminación de moderada a fuerte. Esto se asocia a la presencia de los nódulos de hierro-manganeso, los cuales son muy comunes en los sedimentos. En el caso del Ga con un I_{geo} de 1 (no contaminado a menormente contaminado), este elemento se encuentra asociado a minerales como el Al, Fe, Cu y otros. Además este elemento está fuertemente correlacionado con el Fe y el Zn y lo más

probable es que se asocie también a los nódulos de hierro-manganeso. Las estaciones se agrupan para este elemento como sigue, las estaciones E4, E9, y E16 con mayor concentración, seguida de E6 y E19 y por último E5 y E12.

Por último el Pb únicamente en las estaciones E9, E16 y E19 presenta un I_{geo} de 1 lo que nos indica que no existe una contaminación o es moderada.

- El análisis de la fracción fina sin carbonatos mostró que el Mn, Fe, Zn y Ga no muestran diferencia significativa entre las dos fracciones porque están unidos a los minerales litogénicos. Algunos otros como el K y el Ca tienen una concentración menor en la fracción fina ya que al eliminarse los carbonatos que es la fracción a la que tienen afinidad su concentración disminuye significativamente. Finalmente un grupo formado por el Ti, Cu y Pb que muestran una concentración mayor en la fracción fina probablemente por disolución de nódulos de hierromanganeso con las que están asociados, con la materia fina y por la materia orgánica.
- El análisis de la fracción fina sin materia orgánica mostró que en casi todos los elementos analizados no existe diferencia significativa con la total, con excepción del Mg, Na y Cr que al estar asociados fuertemente a la materia orgánica su concentración disminuye al eliminarla. En el caso del P su concentración es mayor en la fina lo que indica que su origen es mayoritariamente inorgánico.
- Las concentraciones encontradas de los elementos en los sedimentos de la zona muestreada no muestran una contaminación y sus valores son similares a los reportados previamente para el Golfo de México. Aunque existen muchas actividades petroleras, agrícolas y domesticas cerca de la zona, no se encontró contaminación importante, pero sí un pequeño aporte, el cual puede ir aumentando si no se regulan las actividades de la zona.

CAPÍTULO 6. TRABAJOS CITADOS

Abdel-Haleem, A., A., S., El-Bahi, S., & Zohny, E. (2001). Heavy metals and rare earth elements in phosphate fertilizer components using instrumental neutron activation analysis. *Applied Radiation and Isotopes* 55, 569-573.

Aprile, F. M., & Bouvy, M. (2008). Distribution and enrichment of heavy metals in sediments at the Tapacurá River Basin, northeastern Brazil. *Braz. J. Aquat. Sci. Technol.*, *12(1)*, 1-8.

Balsam, W., & JP, B. (2003). Sea-floor sediment distribution in the Gulf of Mexico. *Deep-Sea Res I 50*, 1421-1444.

Barbalace, K. (03 de 2014). *Periodic Table of Elements*. Obtenido de http://www.enviromentalchemistry.com/yogi/periodic

Bello, J., & al., e. (2009). Diagnóstico biofísico de la zona costera del Golfo de México. En J. Buenfinl Friedman, *Adaptación a los impactos del cambio climático en los humedales costeros del Golfo de México.* México: Instituto Nacional de Ecología.

Celis-Hernández, O., Rosales-Hoz, L., & Carranza-Edwards, A. (2013). Heavy metal enrichment in surface sediments from the SW Gulf of Mexico. *Environ Monit Assess (2013) 185*, 8891–8907.

Chester, R., & Messiha-Hanna, R. G. (1970). Geochim. cosmochim. Acta, 27, In press.

Corona-Esquivel, R., Tritlla, J., Benavides-Muñoz, M. E., Piedad-Sánchez, N., & Ferrusquía-Villafranca, I. (2006). Geología, estructura y composición de los principales yacimientos de carbón mineral en México. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana, Tomo LVII, núm. 4*, 141-160.

De Lanza Espino, G., & Gómez Rojas, J. C. (2004). Características Físicas y Químicas del Golfo de México. En M. Caso, I. Pisanty, & E. Ezcurra, *Diagnóstico ambiental del Golfo de México* (pág. 102). México: Instituto Nacional de Ecología.

Del Aguila Juárez, P., Lugo de la Fuente, J., & Vaca Paulín, R. (2005). Determinación de factores de enriquecimiento y geoacumulacion del Cd, Cr, Cu, Ni, Pb y Zn en los suelos de la cuenca alta del río Lerma. *Ciencia Ergo Sum, Vol. 12, núm. 2*, 155-161.

EPA. (2002). Methods for the determination of total organic carbon (TOC) in soils and sediments, NCEA-C-1282. *Ecological Risk Assessment Support Center, EMASC-001*.

González Mancera, G., & Noguez Amaya, M. E. (2006). *Principios de Microscopía Electrónica de Barrido y Microanálisis por Rayos X, Característicos.* México, D.F.: Facultad de Química, UNAM.

Graizbord, B. e. (2009). Análisis socioeconómico de la zona costera del Golfo de México. En J. Buenfil Friedman, *Adaptación a los impactos del cambio climático en los humedales costeros del Golfo de México, Vol. 1* (págs. 281-306). México: Instituto Nacional de Ecología.

GTK. (20 de Febrero de 2014). *Geological Survey of Finland*. Obtenido de http://weppi.gtk.fi/publ/foregsatlas/maps_table.php

Hamzeh, M., Ouddane, B., Daye, M., & Halwani, J. (2014). Trace Metal Mobilization from Surficial Sediments of the Seine River Estuary. *Water Air Soil Pollut 225:1878*, 1-15.

INEGI. (2012). Anuario de estadísticas 2012-2013. México: www.inegi.org.mx.

Jiménez, S., Salinas, W., & Campos, J. (2004). Los impactos de la urbanización en zona costeras. Caso de estudio: Zona conurbada Altamira-Madero-Tampico, Tamaulipas, México. En M. Caso, I. Pisanty, & E. Ezcurra, *Diagnóstico Ambiental del Golfo de México* (págs. 417-429). México: Instituto Nacional de Ecología.

Lartigue G., M. e. (2012). Análisis elemental por dispersión energética de rayos X de fluorescencia (apuntes de un curso de posgrado en la FQ). México, D.F.: UNAM, Facultad de Química, Departamento de Química Inorgánica y Nuclar.

Löring, D. H., & Rantala, R. T. (1992). Manual for the geochemical analyses of marine sediments and suspended particulate matter. *Earth-Science Ret,tews, 32*, 235-283.

Manjuata, B., & Shankar, R. (1997). The Influence or rivers on the geochemistry if shelf sediments, south western cost of india. *Environmental Geology Vol.* 31(1/2), 107-115.

Marina, S. d. (2002). *Atlas de dinámica costera de la República Mexicana.* Secretaria de Marina-Armada de México, México.

Martín, J.-M., & Meybeck, M. (1979). Elemental mass-balance of material carried by major world rivers. *Marine Chemistry*, 7, 173-206.

Martínez Laguna, N. (2001). Evolucion y expresion territorial de la industria petroquímica en México. *Investigaciones Geográficas, Boletln del Instituto de Geografia, UNAM, Núm 46.*, 98-1 16.

McKay, J., T.F.Pedersen, & Mucci, A. (2007). Sedimentary redox conditions in continental margin sediments (N. E. Pacific). Influence on the accumulation of redox-sensitive trace metals. *Chemical Geology* 238, 180-196.

Mota Vázquez, J. L. (2013). ANÁLISIS Y EVALUACIÓN DE LA CONTAMINACIÓN POR METALES PESADOS EN SEDIMENTOS DEL RÍO COATZACOALCOS, VERACRUZ, MÉXICO. APLICANDO EAA. UNAM, Facultad de Química. México, D.F.: Tesis.

Müller, G. (1971). Schwermetalle in den sedimenten des Rheins-Veränderungen seit. *Umschau Vol. 79*, 778-783.

Nicholls, G. D. (1963). Sic. Prog.1, 12.

Otero, N., Vitòria, L., Soler, A., & Canals, A. (2005). Fertiliser characterisation: Major, trace and rare earth elements. *Applied Geochemistry* 20, 1473-1488.

Ramos Ballesteros, A. (2012). Caracterización geoquímica de sedimentos marinos superficiales de Sinaloa a Jalisco en el Pacífico Mexicano. *Tesis de licenciatura*. Distrito Federal, México: Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química.

Reimann, C., & De Caritat, P. (1998). *Chemical Elements in the Environment.* Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg.

Riley, J. P., & Chester, R. (1989). *Introduccion a la química marina*. London and New York: A.G.T. Editor, S.A.

Rodriguez Meza, G. D. (2004). *Caracterización geoquímica por componentes mayores y elementos traza de sedimentos de los ambientes marinos costeros adyacentes a la peninsula de Baja California.* La Paz, B. C. S. Mexico: Instituto Politecnico Nacional, CICIMAR.

Rosales Hoz, L., Carranza Edwards, A., Santiago Perez, S., & Morales de la Garza, E. (2005). Spatial trends in the geochemical composition of sediments in the Panuco River discharge area, Gulf of Mexico. *Environ Geol (2005) 48*, 496-506.

Sánchez Salazar, M. T. (1990). *La industria petrolera factor de cambios territoriales en la economia nacional a partir de los años setenta.* Instituto de Geografia. México: UNAM.

Soto-Jiménez, M., & Páez-Osuna, F. (2001). Cd, Cu, Pb and Zn in Lagoonal Sediments from Mazatlán Harbor (SE Gulf of California):Bioavailability and Geochemical Fractioning. *66* (350-356).

Steffy, D. A., Nichols, A. C., Morgan, L. J., & Gibbs, R. (2013). Evidence that the Deepwater Horizon Oil Spill Caused a Change in the Nickel, Chromium, and

Lead Average Seasonal Concentrations Occurring in Sea Bottom Sediment Collected from the Eastern Gulf of Mexico Continental Shelf Between the Years 2009 and 2011. *Water Air Soil Pollut, 224:1756*, 1-11.

Suárez, M., Marcano Cabeza, E. A., Ramírez, A., Segura, I., & Marco Parra, L. M. (2013). Distribución especial de fósforo en sedimentos superficiales del lago de Valencia. UNIVERSIDAD, CIENCIA y TECNOLOGÍA Volumen 17, N° 66, 2-10.

Tessier, A., Campbell, P. G., & Bisson, M. (1979). Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals. *Analytical Chemistry Vol. 51, No. 7*, 844-850.

Trefy, J. H., & Presley, B. J. (1976). Heavy metals in sediments from San Antonio Bay and the Northwest Gulf of Mexico. *Environmental Geology, Vol. 1*, 283-294.

Valdés, J., & Sifeddine, A. (2009). Composición elemental y contenido de metales en los sediemntos marinos de la bahía Mejillones del Sur, Chile: evaluación ambiental de la zona costera. *Lat. Am. J. Aquat. Res., 37(2)*, 131-141.

Vázquez Botello, A., Villanueva Fragoso, S., & Rosales Hoz, L. (2004). Distribución y contaminación de metales en el Golfo de México. En M. Caso, I. Pisanty, & E. Ezcurra, *Diagnóstico ambiental del Golfo de Mexico Vol. 2.* México: Instituto Nacional de Ecología.

Vazquez, F. G., & Sharma, V. K. (2004). Major and trace elements in sediments of the Campeche Sound, southeast Gulf of Mexico. *Marine Pollution Bulletin 48*, 87-90.

Vazquez, F. G., Sharma, V. K., & Perez-Cruz, L. (2002). Concentrations of elements and metals in sediments of the southestern Gulf of Mexico. *Environmental Geology (2002) 42*, 41-46.

Vidal Lorandi, F. V., Vidal Lorandi, V. M., Rodríguez Espinosa, P. F., Zambrano Salgado, L., Portilla Casilla, J., Rendón Villalobos, R., y otros. (1999). Circulación del Golfo de México. *Revista de la Sociedad Mexicana de Historia Natural, Vol. 49*, 1-15.

Villafuerte, M. M. (2000). Estudio químico de sedimentos de la Plataforma Continental de una porción del Pacifico Mexicano. *Tesis de Licenciatura, México, D.F., Facultad de Química*.

Zúñiga Pérez, M. A. (2014). Caracterización de la contaminación radiactiva en muestras de sedimentos marinos del norte del Golfo de México. México: UNAM, Programa de maestría y doctorado en Ciencias Químicas.

ANEXO 1. ANÁLISIS ESTADÍSTICOS

1.1. ANÁLISIS DE VARIANZA, ANOVA

Este procedimiento nos determina si existe una diferencia estadística entre los valores de cada estación. Para que se acepte el ANOVA, se verifica la varianza, si se encuentra que el valor-P es mayor o igual que 0.05, no existe una diferencia estadísticamente significativa entre las desviaciones estándar, por lo que se acepta la hipótesis nula, de que estas son iguales, y puede aplicarse la ANOVA. Si por el contrario el valor-P es menor que 0.05, existe una diferencia estadísticamente significativa entre las desviaciones estándar por lo que no es posible realizar el ANOVA, por lo que se emplea la prueba de Kruskal-Wallis evalúa la hipótesis nula donde las medianas de los datos es la misma. Todo se evaluó con un nivel del 95.0% de confianza y para determinar qué estaciones son significativamente diferentes de otras, se utiliza el Gráfico de Caja y Bigotes.

1.1.1. рН

Verificación de Varianza

	Prueba	Valor-P
Levene's	0.604054	0.723185

Tabla ANOVA para pH por Estaciones

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	0.712724	6	0.118787	15.07	0.0000
Intra grupos	0.110333	14	0.00788095		
Total (Corr.)	0.823057	20			



1.1.2. CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA

Verificación de Varianza

	Prueba	Valor-P
Levene's	0.913914	0.51313

Tabla ANOVA para Conductividad eléctrica por Estaciones

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	1.07726E6	6	179543.	32.16	0.0000
Intra grupos	78166.0	14	5583.29		
Total (Corr.)	1.15543E6	20			

1.1.3. % CARBONO TOTAL

Verificación de Varianza

	Prueba	Valor-P
Levene's	6.6932E28	0.0

Prueba de Kruskal-Wallis para C por Estaciones

Estaciones	Tamaño Muestra	Rango Promedio
E12	2	1.5
E16	2	3.5
E19	2	11.5
E4	2	5.5
E5	2	9.5
E6	2	13.5
E9	2	7.5

Estadístico = 12.8 Valor-P = 0.0463243





1.1.4. % CARBONO INORGÁNICO

1.1.5. % CARBONO ORGÁNICO

Verificación de Varianza

	Prueba	Valor-P
Levene's	0.68725	0.663453

Tabla ANOVA para %C inorganico por Estaciones

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	3.29444	6	0.549073	15.15	0.0000
Intra grupos	0.507547	14	0.0362533		
Total (Corr.)	3.80198	20			

Verificación de Varianza

	Prueba	Valor-P
Levene's	0.882835	0.532285

Tabla ANOVA para % C organico por Estaciones

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	1.22047	6	0.203412	28.62	0.0000
Intra grupos	0.0995022	14	0.0071073		
Total (Corr.)	1.31997	20			



E12 E16 E19 Estaciones E4 + E5 E6 E9 1.9 2.1 2.3 2.5 1.3 1.5 1.7 % C organico

1.1.6. FRACCIÓN TOTAL

1.1.6.1. POTASIO

Verificación de Varianza

	Prueba	Valor-P
Levene's	0.785718	0.595325

Tabla ANOVA para K por Estaciones

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	5.58009E7	6	9.30014E6	2.56	0.0694
Intra grupos	5.09309E7	14	3.63792E6		
Total (Corr.)	1.06732E8	20			



1.1.6.2. CALCIO

Verificación de Varianza

	Prueba	Valor-P
Levene's	0.752276	0.618048

Tabla ANOVA para Ca por Estaciones

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	2.8734E10	6	4.789E9	270.90	0.0000
Intra grupos	2.47495E8	14	1.76782E7		
Total (Corr.)	2.89815E10	20			



1.1.6.3.TITANIO

Verificación de Varianza

	Prueba	Valor-P
Levene's	0.696805	0.656693

Tabla ANOVA para Ti por Estaciones

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	4.00319E6	6	667199.	11.34	0.0001
Intra grupos	824031.	14	58859.4		
Total (Corr.)	4.82722E6	20			

1.1.6.4 .MANGANESO

Verificación de Varianza

	Prueba	Valor-P
Levene's	0.621831	0.710326

Tabla ANOVA para Mn por Estaciones

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	1.21827E8	6	2.03046E7	3225.34	0.0000
Intra grupos	88134.4	14	6295.32		
Total (Corr.)	1.21916E8	20			





1.1.6.5. HIERRO

Verificación de Varianza

	Prueba	Valor-P
Levene's	0.317497	0.917124

Tabla ANOVA para Fe por Estaciones

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	1.45196E8	6	2.41993E7	137.30	0.0000
Intra grupos	2.46755E6	14	176254.		
Total (Corr.)	1.47663E8	20			

1.1.6.6. NÍQUEL

Verificación de Varianza

	Prueba	Valor-P
Levene's	0.189544	0.974756

Tabla ANOVA para Ni por Estaciones

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	53.526	6	8.921	0.39	0.8706
Intra grupos	316.769	14	22.6264		
Total (Corr.)	370.295	20			



Gráfico Caja y Bigotes



1.1.6.7. Cobre

Verificación de Varianza

	Prueba	Valor-P
Levene's	0.569066	0.748536

Tabla ANOVA para Cu por Estaciones

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	653.352	6	108.892	2.50	0.0736
Intra grupos	608.632	14	43.4737		
Total (Corr.)	1261.98	20			

Gráfico Caja y Bigotes

1.1.6.8. ZINC

Verificación de Varianza

	Prueba	Valor-P
Levene's	0.388224	0.874498

Tabla ANOVA para Zn por Estaciones

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	1037.54	6	172.924	3.76	0.0194
Intra grupos	644.552	14	46.0394		
Total (Corr.)	1682.1	20			



Gráfico Caja y Bigotes



1.1.6.9. GALIO

Verificación de Varianza

	Prueba	Valor-P
Levene's	0.670547	0.675331

Tabla ANOVA para Ga por Estaciones

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	458.078	6	76.3463	1.71	0.1916
Intra grupos	625.756	14	44.6969		
Total (Corr.)	1083.83	20			

1.1.6.10. PLOMO

Verificación de Varianza

	Prueba	Valor-P
Levene's	0.139551	0.988331

Tabla ANOVA para Pb por Estaciones

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	294.826	6	49.1377	3.25	0.0325
Intra grupos	211.73	14	15.1236		
Total (Corr.)	506.556	20			



Gráfico Caja y Bigotes



1.1.6.11. SILICIO

Verificación de Varianza

	Prueba	Valor-P
Levene's	0.379821	0.879855

Tabla ANOVA para Si por Estaciones

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	101.974	6	16.9957	5771.66	0.0000
Intra grupos	0.0412256	14	0.00294469		
Total (Corr.)	102.016	20			

1.1.6.12. ALUMINIO

Verificación de Varianza

	Prueba	Valor-P
Levene's	0.988663	0.469219

Tabla ANOVA para Al por Estaciones

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	3.77927	6	0.629878	384.77	0.0000
Intra grupos	0.0229182	14	0.00163701		
Total (Corr.)	3.80219	20			







1.1.6.13. MAGNESIO

Verificación de Varianza

	Prueba	Valor-P
Levene's	1.52687	0.240268

Prueba de Kruskal-Wallis para Mg por Estaciones

Estaciones	Tamaño Muestra	Rango Promedio
E12	3	7.0
E16	3	13.0
E19	3	11.6667
E4	3	6.33333
E5	3	2.0
E6	3	17.0
E9	3	20.0
	40.7400 \/	D 0.00400004

Estadístico = 18.7186 Valor-P = 0.00466621



1.1.6.14. Sodio

Verificación de Varianza

	Prueba	Valor-P
Levene's	0.649706	0.690247

Tabla ANOVA para Na por Estaciones

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	1.67601	6	0.279336	87.22	0.0000
Intra grupos	0.0448389	14	0.00320278		
Total (Corr.)	1.72085	20			



1.1.6.15. Fosforo

Verificación de Varianza

	Prueba	Valor-P
Levene's	0.379434	0.8801

Tabla ANOVA para P por Estaciones

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	0.000662725	6	0.000110454	5.97	0.0028
Intra grupos	0.000258873	14	0.000018491		
Total (Corr.)	0.000921598	20			

1.1.6.16. RADIO

Verificación de Varianza

	Prueba	Valor-P
Levene's	0.153846	0.985014

Tabla ANOVA para Rb por Estaciones

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	4093.24	6	682.206	955.09	0.0000
Intra grupos	10.0	14	0.714286		
Total (Corr.)	4103.24	20			







1.1.6.17. ESTRONCIO

Verificación de Varianza

	Prueba	Valor-P
Levene's	0.666667	0.678101

Tabla ANOVA para Sr por Estaciones

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	369772.	6	61628.7	43140.10	0.0000
Intra grupos	20.0	14	1.42857		
Total (Corr.)	369792.	20			

1.1.6.18. Bario

Verificación de Varianza

	Prueba	Valor-P
Levene's	0.757134	0.614718

Tabla ANOVA para Ba por Estaciones

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	22539.6	6	3756.6	19.84	0.0000
Intra grupos	2650.67	14	189.333		
Total (Corr.)	25190.3	20			



Gráfico Caja y Bigotes



1.1.6.19. Itrio

Verificación de Varianza

	Prueba	Valor-P
Levene's	0.666667	0.678101

Tabla ANOVA para Y por Estaciones

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	263.619	6	43.9365	131.81	0.0000
Intra grupos	4.66667	14	0.333333		
Total (Corr.)	268.286	20			

1.1.6.20. ZIRCONIO

Verificación de Varianza

	Prueba	Valor-P
Levene's	0.5	0.798238

Tabla ANOVA para Zr por Estanciones

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	17402.0	6	2900.33	1522.67	0.0000
Intra grupos	26.6667	14	1.90476		
Total (Corr.)	17428.7	20			



Gráfico Caja y Bigotes



1.1.6.21 . Niовio

Verificación de Varianza

	Prueba	Valor-P
Levene's	1.44444	0.266439

Prueba de Kruskal-Wallis para Nb por Estaciones

Estaciones	Tamaño Muestra	Rango Promedio
E12	3	18.0
E16	3	18.5
E19	3	5.0
E4	3	14.5
E5	3	6.5
E6	3	3.5
E9	3	11.0

Estadístico = 18.6865 Valor-P = 0.00472714



1.1.6.22. VANADIO

Verificación de Varianza

	Prueba	Valor-P
Levene's	0.0892388	0.996448

Tabla ANOVA para V por Estaciones

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	4322.48	6	720.413	49.12	0.0000
Intra grupos	205.333	14	14.6667		
Total (Corr.)	4527.81	20			





1.1.6.23. Скомо

Verificación de Varianza

	Prueba	Valor-P
Levene's	0.695652	0.657507

Tabla ANOVA para Cr por Estaciones

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	3020.95	6	503.492	107.89	0.0000
Intra grupos	65.3333	14	4.66667		
Total (Corr.)	3086.29	20			

Gráfico Caja y Bigotes

1.1.6.24. COBALTO

Verificación de Varianza

	Prueba	Valor-P
Levene's	0.638889	0.698024

Tabla ANOVA para Co por Estaciones

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	71.619	6	11.9365	4.48	0.0098
Intra grupos	37.3333	14	2.66667		
Total (Corr.)	108.952	20			





1.1.6.25. Torio

Verificación de Varianza

	Prueba	Valor-P
Levene's	0.240741	0.955323

Tabla ANOVA para Th por Estaciones

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	98.2857	6	16.381	9.56	0.0003
Intra grupos	24.0	14	1.71429		
Total (Corr.)	122.286	20			

1.1.7. FRACCIÓN FINA

1.1.7.1. SIN CARBONATOS

1.1.7.1.1. POTASIO

Verificación de Varianza

	Prueba	Valor-P
Levene's	0.00696879	0.93497

Tabla ANOVA para K por Fracciones

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	3.89472E7	1	3.89472E7	8.63	0.0135
Intra grupos	4.96398E7	11	4.51271E6		
Total (Corr.)	8.8587E7	12			







1.1.7.1.2. CALCIO

Verificación de Varianza

	Prueba	Valor-P
Levene's	0.623551	0.446419

1.1.7.1.3. TITANIO

Verificación de Varianza Prueba Valor-P Levene's 0.455514 0.513664

Tabla ANOVA para Ca por Fracciones

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	4.65006E9	1	4.65006E9	3.30	0.0966
Intra grupos	1.55028E10	11	1.40934E9		
Total (Corr.)	2.01528E10	12			

Tabla ANOVA para Ti por Fracciones

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	1.00566E6	1	1.00566E6	4.39	0.0600
Intra grupos	2.51869E6	11	228971.		
Total (Corr.)	3.52434E6	12			







1.1.7.1.3.1. TITANIO, ESTACIÓN 12

1.1.7.1.4. MAGNESIO

Verificación de Varianza

	Prueba	Valor-P
Levene's	1.06487	0.360413

Verificación de Varianza Prueba Valor-P Levene's 0.0201422 0.889707

Tabla ANOVA para Ti por Clave

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	30851.1	1	30851.1	0.41	0.5583
Intra grupos	303459.	4	75864.8		
Total (Corr.)	334310.	5			

Tabla ANOVA para Mn por Fracciones

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	6011.46	1	6011.46	0.00	0.9816
Intra grupos	1.19052E8	11	1.0823E7		
Total (Corr.)	1.19059E8	12			





1.1.7.1.5. HIERRO

Verificación de Varianza

	Prueba	Valor-P
Levene's	0.870104	0.370949

1.1.7.1.6. NÍQUEL

Verificación de Varianza Prueba Valor-P

Levene's 0.766025 0.400157

Tabla ANOVA para Fe por Fracciones

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	1.9885E7	1	1.9885E7	1.43	0.2571
Intra grupos	1.53098E8	11	1.3918E7		
Total (Corr.)	1.72983E8	12			

Tabla ANOVA para Ni por Fracciones

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	63.5061	1	63.5061	11.96	0.0054
Intra grupos	58.419	11	5.31082		
Total (Corr.)	121.925	12			






1.1.7.1.6.1. NÍQUEL, ESTACIÓN 5.

1.1.7.1.7. COBRE

Verificación de Varianza

	Prueba	Valor-P
Levene's	0.739059	0.438434

Verificación de Varianza				
	Prueba Valor-P			
Levene's	3.14378	0.103871		

Tabla ANOVA para Ni por Clave

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	1.6996	1	1.6996	0.12	0.7462
Intra grupos	56.5196	4	14.1299		
Total (Corr.)	58.2192	5			

Tabla ANOVA para Cu por Fracciones

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	2439.05	1	2439.05	19.85	0.0010
Intra grupos	1351.93	11	122.903		
Total (Corr.)	3790.98	12			





1.1.7.1.8. ZINC

1.1.7.1.9. GALIO

Verificación de Varianza

	Prueba	Valor-P
Levene's	2.00891	0.184074

Verificación de Varianza				
Prueba Valor-P				
Levene's	1.31602	0.275648		

Tabla ANOVA para Zn por Fracciones

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	334.949	1	334.949	2.50	0.1423
Intra grupos	1475.23	11	134.112		
Total (Corr.)	1810.18	12			

Tabla ANOVA para Ga por Fracciones

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	54.4665	1	54.4665	4.52	0.0570
Intra grupos	132.598	11	12.0544		
Total (Corr.)	187.065	12			



Gráfico Caja y Bigotes



1.1.7.1.10. Рьомо

Verificación de Varianza

	Prueba	Valor-P
Levene's	6.44347	0.0275586

Prueba de Kruskal-Wallis para Pb por Fracciones					
Fracciones Tamaño Muestra Rango Promedio					
FF 7 9.14286					
FT 6 4.5					
Estadístico	= 4.59184 Valor-	P = 0.0321214			

1.1.7.2. SIN MATERIA ORGÁNICA

1.1.7.2.1. SILICIO

Verificación de Varianza

	Prueba	Valor-P
Levene's	0.141046	0.714385

Tabla ANOVA para Si por Fracciones

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	3.53318E8	1	3.53318E8	0.56	0.4713
Intra grupos	6.98201E9	11	6.34728E8		
Total (Corr.)	7.33533E9	12			



Gráfico Caja y Bigotes





1.1.7.2.2. ALUMINIO

1.1.7.2.3. MANGANESO

Verificación de Varianza

	Prueba	Valor-P
Levene's	0.221715	0.646936

Verificación de Varianza Prueba Valor-P Levene's 0.0813527 0.780771

Tabla ANOVA para Al por Fracciones

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	69847.3	1	69847.3	0.00	0.9551
Intra grupos	2.31386E8	11	2.10351E7		
Total (Corr.)	2.31455E8	12			

Tabla ANOVA para Mg por Fracciones

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	2.04856E7	1	2.04856E7	11.61	0.0058
Intra grupos	1.94027E7	11	1.76388E6		
Total (Corr.)	3.98883E7	12			





Gráfico Caja y Bigotes

1.1.7.2.4. SODIO

Verificación de Varianza

	Prueba	Valor-P
Levene's	0.356458	0.562567

1.1.7.2.5. FOSFORO

Verificación de Varianza					
	Prueba Valor-P				
Levene's	3.93459	0.0728222			

Tabla ANOVA para Na por Fracciones

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	9.16271E8	1	9.16271E8	31.97	0.0001
Intra grupos	3.15234E8	11	2.86576E7		
Total (Corr.)	1.2315E9	12			

Tabla ANOVA para P por Fracciones

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	354822.	1	354822.	23.65	0.0005
Intra grupos	165044.	11	15004.0		
Total (Corr.)	519867.	12			







1.1.7.2.6. RUBIDIO

Verificación de Varianza

	Prueba	Valor-P
Levene's	0.0897006	0.770141

1.1.7.2.7. ESTRONCIO

Verificación de Varianza				
Prueba Valor-P				
Levene's 0.120163 0.73539				

Tabla ANOVA para Rb por Fracciones

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	22.1612	1	22.1612	0.10	0.7623
Intra grupos	2534.76	11	230.433		
Total (Corr.)	2556.92	12			

Tabla ANOVA para Sr por Fracciones

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	2635.17	1	2635.17	0.13	0.7266
Intra grupos	225239.	11	20476.3		
Total (Corr.)	227874.	12			







Gráfico Caja y Bigotes

1.1.7.2.8. BARIO

Verificación de Varianza

	Prueba	Valor-P
Levene's	0.0856491	0.77523

1.1.7.2.9. ITRIO

Verificación de Varianza

	Prueba	Valor-P
Levene's	0.113634	0.742388

Tabla ANOVA para Y por Fracciones

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	1431.24	1	1431.24	0.75	0.4041
Intra grupos	20913.0	11	1901.18		
Total (Corr.)	22344.3	12			

Fuente	Suma de Cuadrados	GI	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	3.79167	1	3.79167	0.27	0.6139
Intra grupos	154.708	11	14.0644		
Total (Corr.)	158.5	12			



Gráfico Caja y Bigotes



106

1.1.7.2.10. ZIRCONIO

Verificación de Varianza

 Prueba
 Valor-P

 Levene's
 0.0392484
 0.846571

1.1.7.2.11. Nювю

Verificación de Varianza

	Prueba	Valor-P
Levene's	0.063083	0.806318

Tabla ANOVA para Zr por Fracciones

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	419.345	1	419.345	0.39	0.5466
Intra grupos	11922.1	11	1083.83		
Total (Corr.)	12341.5	12			

Tabla ANOVA para Nb por Fracciones

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	0.412088	1	0.412088	0.06	0.8073
Intra grupos	72.6071	11	6.60065		
Total (Corr.)	73.0192	12			



Gráfico Caja y Bigotes



107

1.1.7.2.12. VANADIO

1.1.7.2.13. CROMO

Verificación de Varianza

	Prueba	Valor-P
Levene's	1.31846	0.275227

Verificación de Varianza Prueba Valor-P Levene's 0.779563 0.396161

Tabla ANOVA para V por Fracciones

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	2743.91	1	2743.91	2.12	0.1733
Intra grupos	14236.0	11	1294.18		
Total (Corr.)	16979.9	12			

Tabla ANOVA para Cr por Fracciones

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	3392.53	1	3392.53	9.39	0.0108
Intra grupos	3973.8	11	361.254		
Total (Corr.)	7366.33	12			



Gráfico Caja y Bigotes



1.1.7.2.14. COBALTO

1.1.7.2.15. TORIO

Verificación de Varianza

	Prueba	Valor-P
Levene's	0.0503278	0.826606

Verificación de Varianza Prueba Valor-P Levene's 0.0123752 0.913427

Tabla ANOVA para Co por Fracciones

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	9.62683	1	9.62683	1.08	0.3219
Intra grupos	98.4405	11	8.94913		
Total (Corr.)	108.067	12			

Tabla ANOVA para Th por Fracciones

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	27.0371	1	27.0371	3.57	0.0855
Intra grupos	83.3571	11	7.57792		
Total (Corr.)	110.394	12			



Gráfico Caja y Bigotes



109

1.2. ANÁLISIS DE CORRELACIONES

Este análisis nos indica la tendencia que tienen dos variables de presentar una relación lineal a través de un coeficiente, el rango de estos coeficientes van de -1 a 1. Valores-P debajo de 0.05 indican correlaciones significativamente diferentes, con un nivel de confianza del 95%. Los valores representan: coeficiente de correlación, (tamaño de muestra), valor-P.

	Profundidad	%CaCO₃	% C elemental	Ca	Sr
		0.9722	-0.7589	0.9382	0.9686
Profundidad	1	(7)	(7)	(7)	(7)
		0.0002	0.0479	0.0018	0.0003
	0.9722		-0.7409	0.9788	0.9872
% CaCO $_3$	(7)	1	(7)	(7)	(7)
	0.0002		0.0568	0.0001	0.0000
	-0.7589	-0.7409		-0.6767	-0.7250
% C elemental	(7)	(7)	1	(7)	(7)
	0.0479	0.0568		0.0950	0.0653
	0.9382	0.9788	-0.6767		0.9912
Ca	(7)	(7)	(7)	1	(7)
	0.0018	0.0001	0.0950		0.0000
	0.9686	0.9872	-0.7250	0.9912	
Sr	(7)	(7)	(7)	(7)	1
	0.0003	0.0000	0.0653	0.0000	

	Conductividad	Cu
		0.7988
Conductividad	1	(7)
		0.0312
	0.7988	
Cu	(7)	1
	0.0312	

	Fe	Zn	Ga
		0.7986	0.7967
Fe	1	(7)	(7)
		0.0313	0.0320
	0.7986		0.7792
Zn	(7)	1	(7)
	0.0313		0.0389
	0.7967	0.7792	
Ga	(7)	(7)] 1
	0.0320	0.0389	

1.3. ANÁLISIS DE REGRESIÓN LINEAL



1.3.1. % $CACO_3 = F(PROFUNDIDAD)$

1.3.2. %C ELEMENTAL = F (PROFUNDIDAD)



ANEXO 2. CONCENTRACIÓN DE LOS ELEMENTOS

1. FRACCIÓN TOTAL

Tabla 28. Concentración de K, Ca, Ti, Mn y Fe en mg/kg

Estación	K	DS(±)	Ca	DS(±)	Ti	DS(±)	Mn	DS(±)	Fe	DS(±)
E4	21937.569	1116.244	35946.371	1068.460	3434.337	176.570	385.655	18.676	36849.928	208.471
E5	22774.517	1029.024	103813.411	2087.314	2718.212	419.420	7754.538	87.291	34670.522	612.821
E6	21378.280	2140.368	112718.267	3455.132	2689.904	225.811	2565.547	123.197	31987.679	512.580
E9	23781.846	3886.246	41760.533	10098.381	3231.179	81.848	1562.846	114.038	39731.485	471.632
E12	18865.891	1392.352	22807.455	433.709	3763.729	359.020	433.147	71.002	34554.292	152.989
E16	19524.412	1206.162	26294.597	1379.740	3681.346	107.217	530.264	51.354	38904.949	514.464
E19	22350.373	288.086	98984.365	1497.316	2709.140	82.738	2072.247	15.428	33597.560	203.748

Tabla 29. Concentración de Ni, Cu, Zn, Ga y Pb en mg/kg

Estación	Ni	DS(±)	Cu	DS(±)	Zn	DS(±)	Ga	DS(±)	Pb	DS(±)
E4	20.656	5.935	27.742	5.827	112.924	8.033	35.400	5.740	15.484	4.103
E5	18.066	4.780	27.416	4.566	100.085	10.140	32.863	13.835	22.051	1.372
E6	20.015	1.515	39.878	11.850	90.930	2.190	25.820	2.978	23.292	4.498
E9	17.595	3.776	27.517	7.379	106.394	4.289	34.852	5.364	24.439	3.142
E12	16.862	4.155	29.166	4.903	99.950	7.951	35.910	2.367	23.067	4.611
E16	18.398	4.813	24.874	2.204	104.968	4.290	40.085	4.323	27.609	4.551
E19	15.688	6.582	38.925	5.073	93.521	7.079	27.216	5.156	27.264	3.882

Estación	Si	DS(±)	AI	DS(±)	Mg	DS(±)	Na	DS(±)	Р	DS(±)
E4	282442.22	536.84	89858.82	310.52	6008.00	382.42	24046.13	418.06	732.07	33.91
E5	249284.00	826.24	80855.29	768.91	4778.00	823.39	17163.44	622.22	764.08	49.20
E6	240622.67	350.09	78663.53	465.29	7984.00	30.79	24649.57	95.69	819.39	19.69
E9	273931.78	291.82	87873.53	90.21	8028.00	6.00	26472.26	817.75	832.49	67.83
E12	304717.78	614.47	79092.35	69.09	6110.00	12.49	24550.65	468.13	697.14	31.59
E16	285836.44	499.23	86576.47	149.02	7240.00	12.49	23910.11	223.24	771.36	56.14
E19	247991.33	506.35	80812.94	454.50	6844.00	786.67	21305.91	855.72	871.78	14.04

Tabla 30. Concentración de Si, Al, Mg, Na y P en mg/kg

Tabla 31. Concentración de Rb, Sr, Ba, Y y Zr en mg/kg

Estación	Rb	DS(±)	Sr	DS(±)	Ba	DS(±)	Y	DS(±)	Zr	DS(±)
E4	125.00	0.58	247.00	1.00	414.00	4.73	29.00	0.00	145.00	2.31
E5	99.00	1.15	442.00	2.00	415.00	7.55	24.00	1.00	119.00	1.15
E6	93.00	0.58	514.00	1.00	373.00	13.32	22.00	0.58	111.00	0.00
E9	125.00	1.00	259.00	0.58	413.00	10.50	27.00	0.58	139.00	2.08
E12	117.00	0.58	165.00	0.58	503.00	27.87	31.00	0.58	201.00	1.00
E16	126.00	1.15	205.00	1.00	397.00	5.86	30.00	0.00	152.00	0.58
E19	96.00	0.58	475.00	1.53	367.00	12.12	23.00	0.58	117.00	1.00

Estación	Nb	DS(±)	V	DS(±)	Cr	DS(±)	Со	DS(±)	Th	DS(±)
E4	13.00	0.00	154.00	3.79	105.00	1.73	21.00	2.65	11.00	0.58
E5	9.00	0.00	125.00	3.61	76.00	3.51	24.00	0.58	6.00	1.53
E6	9.00	0.58	121.00	3.79	70.00	2.00	17.00	1.15	6.00	1.00
E9	12.00	0.00	148.00	2.31	98.00	1.15	21.00	1.73	7.00	1.53
E12	15.00	1.00	136.00	5.77	98.00	3.06	19.00	2.52	10.00	1.53
E16	14.00	0.00	15.00	3.21	101.00	1.53	19.00	0.58	11.00	1.15
E19	9.00	0.58	128.00	3.46	81.00	0.58	21.00	0.58	4.00	1.53

Tabla 32. Concentración de Nb, V, Cr, Co y Th en mg/kg

2. FRACCIÓN FINA

2.1. SIN CARBONATOS

Tabla 33. Concentración de K, Ca, Ti, Mn y Fe, fracción fina sin carbonatos en mg/kg

Estación	K	DS(±)	Ca	DS(±)	Ti	DS(±)	Mn	DS(±)	Fe	DS(±)
E4	18130.823	354.453	6148.380	295.889	4018.966	240.587	184.093	28.486	37791.884	252.874
E5	17933.954	598.144	7585.707	594.982	3916.802	62.732	10198.258	186.603	42851.786	139.094
E6	18069.197	1078.632	7436.477	348.958	4042.765	48.114	2234.368	46.073	43091.330	668.857
E9	17185.547	1211.899	5779.498	113.034	4055.794	125.784	671.028	42.303	41550.644	622.271
E12	14627.541	921.778	4391.453	322.978	3907.143	151.111	171.630	19.597	32479.793	378.588
E16	17037.846	306.576	4671.123	156.379	4026.653	130.151	207.654	23.520	38818.676	388.641
E19	17810.446	416.459	6114.047	225.213	3715.032	198.835	1504.231	46.606	43582.695	444.802

Estación	Ni	DS(±)	Cu	DS(±)	Zn	DS(±)	Ga	DS(±)	Pb	DS(±)
E4	14.206	1.462	64.870	6.392	123.077	9.054	30.267	7.981	21.070	0.828
E5	19.130	2.326	67.400	12.225	128.932	7.027	30.992	8.274	54.382	1.541
E6	14.156	0.466	74.320	5.997	118.457	5.347	29.876	11.052	131.738	4.942
E9	12.483	4.368	65.191	5.110	123.252	7.591	32.981	12.319	91.365	4.204
E12	9.967	3.058	44.274	3.186	96.563	4.707	28.282	4.766	51.427	6.181
E16	13.524	1.767	43.378	4.691	105.265	4.727	30.729	4.833	82.123	4.600
E19	11.549	3.608	47.369	5.204	115.195	1.548	28.168	3.623	71.147	4.324

Tabla 34. Concentración de Ni, Cu, Zn, Ga y Pb, fracción fina sin carbonatos en mg/kg

2.2. SIN MATERIA ORGÁNICA

Estación	Si	DS(±)	AI	DS(±)	Mg	DS(±)	Na	DS(±)	
E4	296662.333	388.456	87935.294	535.936	3876.000	198.877	5994.839	501.598	Γ
E5	266333.667	529.641	80576.471	177.807	3228.000	90.333	3134.677	263.326	Ī
E6	258550.945	622.708	79751.666	292.800	3541.813	135.121	3387.853	208.969	Γ
E9	288835.610	434.168	87588.500	394.055	4388.160	237.108	6301.093	184.507	
									1

Tabla 35. Concentración de Si, Al, Mg, Na y P, fracción fina sin materia orgánica en mg/kg

Estación	Si	DS(±)	AI	DS(±)	Mg	DS(±)	Na	DS(±)	Р	DS(±)
E4	296662.333	388.456	87935.294	535.936	3876.000	198.877	5994.839	501.598	1041.338	19.363
E5	266333.667	529.641	80576.471	177.807	3228.000	90.333	3134.677	263.326	1183.239	27.150
E6	258550.945	622.708	79751.666	292.800	3541.813	135.121	3387.853	208.969	1361.805	20.225
E9	288835.610	434.168	87588.500	394.055	4388.160	237.108	6301.093	184.507	1179.546	20.185
E12	318558.239	955.405	79775.767	301.638	2641.026	233.400	3406.896	760.529	979.738	31.674
E16	305911.386	232.611	89270.113	345.452	4693.720	147.426	2841.646	139.758	1088.296	21.661
E19	264971.388	409.588	83304.042	305.615	4431.321	235.837	2228.476	483.821	1188.030	25.181

Estación	Rb	DS(±)	Sr	DS(±)	Ba	DS(±)	Y	DS(±)	Zr	DS(±)
E4	131.000	1.633	260.250	0.957	435.750	8.995	30.500	1.000	158.250	0.957
E5	104.000	0.000	432.000	0.816	486.500	5.508	25.500	1.732	134.000	1.155
E6	101.250	0.500	534.750	2.062	425.000	9.201	24.500	0.577	136.250	0.500
E9	129.250	4.573	282.000	1.414	425.750	11.117	29.250	0.500	149.000	1.414
E12	124.250	1.258	165.500	1.291	496.750	13.124	33.000	0.816	218.750	1.893
E16	131.750	0.957	187.750	0.957	444.750	11.815	32.000	0.000	178.000	1.414
E19	106.500	0.577	459.750	1.708	434.750	18.191	26.000	0.000	133.500	1.732

Tabla 36. Concentración de Rb, Sr, Ba, Y y Zr, fracción fina sin materia orgánica en mg/kg

Tabla 37. Concentración de Nb, V, Cr, Cr, Co y Th, fracción fina sin materia orgánica en mg/kg

Estación	Nb	DS(±)	V	DS(±)	Cr	DS(±)	Со	DS(±)	Th	DS(±)
E4	14.250	0.500	155.750	6.397	60.500	2.646	20.500	1.732	6.500	1.915
E5	10.500	0.577	138.250	3.862	74.750	0.957	29.000	2.160	5.250	2.754
E6	9.750	0.500	133.000	3.742	17.750	2.363	22.750	1.500	1.000	1.826
E9	12.750	0.500	155.500	2.380	77.250	1.708	19.500	1.915	10.750	1.258
E12	15.000	0.000	145.000	8.042	52.250	3.202	18.750	0.957	7.000	1.414
E16	15.250	0.500	164.000	3.367	49.000	3.742	21.750	1.500	4.750	0.957
E19	10.750	0.500	142.250	3.202	71.000	2.160	22.000	1.826	6.250	0.500

ANEXO 3. FACTOR DE ENRIQUECIMIENTO E ÍNDICE DE GEOACUMULACIÓN

1. FACTOR DE ENRIQUECIMIENTO

Tabla 38. FE para K, Ca, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Ga y Pb

Estación	K	Ca	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Ga	Pb
E4	0.995	0.884	0.593	1.136	0.466	0.959	0.984	2.448	1.071
E5	1.305	3.225	15.056	1.350	0.515	1.198	1.102	2.871	1.927
E6	1.238	3.539	5.034	1.259	0.577	1.760	1.011	2.280	2.056
E9	1.146	1.091	2.553	1.302	0.422	1.011	0.985	2.562	1.796
E12	0.781	0.512	0.607	0.972	0.347	0.920	0.795	2.266	1.456
E16	0.826	0.603	0.760	1.119	0.388	0.802	0.853	2.586	1.781
E19	1.285	3.085	4.037	1.313	0.449	1.706	1.033	2.386	2.390

Tabla 39. Clasificación del FE para K, Ca, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Ga, Pb

Estación	K	Ca	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Ga	Pb
E4	0	0	0	1	0	0	0	1	1
E5	1	2	4	1	0	1	1	1	1
E6	1	2	3	1	0	1	1	1	1
E9	1	1	1	1	0	1	0	1	1
E12	0	0	0	0	0	0	0	1	1
E16	0	0	0	1	0	0	0	1	1
E19	1	2	2	1	0	1	1	1	1

0= No enriquecido; 1= Menormente enriquecido; 2= Enriquecimiento moderado; 3=Enriquecimiento de moderado a severo; 4=Enriquecimiento severo; 5=Enriquecimiento muy severo; 6= Enriquecimiento extremadamente severo.

Tabla 40. F	FE para	Si, Al,	Mg, Na,	Ρ,	Rb, Sr	у Ва
-------------	---------	---------	---------	----	--------	------

Estación	Si	AI	Mg	Na	Р	Rb	Sr	Ва
E4	0.884	0.823	0.315	1.457	1.033	0.960	0.765	0.801
E5	0.905	0.859	0.291	1.207	1.251	0.883	1.587	0.931
E6	0.880	0.842	0.490	1.746	1.351	0.835	1.860	0.843
E9	0.872	0.818	0.428	1.632	1.194	0.977	0.815	0.812
E12	0.920	0.698	0.309	1.435	0.949	0.867	0.493	0.938
E16	0.851	0.754	0.361	1.378	1.035	0.921	0.603	0.730
E19	0.883	0.842	0.409	1.469	1.400	0.839	1.673	0.808

Tabla 41. Clasificación del FE para Si, Al, Mg, Na, P, Rb, Sr y Ba

Estación	Si	AI	Mg	Na	Р	Rb	Sr	Ва
E4	0	0	0	1	1	0	0	0
E5	0	0	0	1	1	0	1	0
E6	0	0	0	1	1	0	1	0
E9	0	0	0	1	1	0	0	0
E12	0	0	0	1	0	0	0	0
E16	0	0	0	1	1	0	0	0
E19	0	0	0	1	1	0	1	0

0= No enriquecido; 1= Menormente enriquecido; 2= Enriquecimiento moderado; 3=Enriquecimiento de moderado a severo; 4=Enriquecimiento severo; 5=Enriquecimiento muy severo; 6= Enriquecimiento extremadamente severo.

Tabla 42. FE para Y, Zr, Nb, Va, Cr, Co y Th

Estación	Y	Zr	Nb	V	Cr	Со	Th
E4	0.832	0.657	0.302	1.366	0.001	1.390	1.018
E5	0.799	0.625	0.243	1.287	0.001	1.843	0.644
E6	0.738	0.588	0.245	1.255	0.001	1.315	0.649
E9	0.788	0.640	0.284	1.335	0.001	1.414	0.659
E12	0.858	0.878	0.337	1.164	0.001	1.213	0.893
E16	0.818	0.655	0.310	0.127	0.001	1.196	0.968
E19	0.751	0.603	0.238	1.292	0.001	1.582	0.421

Tabla 43. Clasificación del FE para Y, Zr, Nb, Va, Cr, Co y Th

Estación	Y	Zr	Nb	V	Cr	Со	Th
E4	0	0	0	1	0	1	1
E5	0	0	0	1	0	1	0
E6	0	0	0	1	0	1	0
E9	0	0	0	1	0	1	0
E12	0	0	0	1	0	1	0
E16	0	0	0	0	0	1	0
E19	0	0	0	1	0	1	0

0= No enriquecido; 1= Menormente enriquecido; 2= Enriquecimiento moderado; 3=Enriquecimiento de moderado a severo; 4=Enriquecimiento severo; 5=Enriquecimiento muy severo; 6= Enriquecimiento extremadamente severo.

2. ÍNDICE DE GEOACUMULACIÓN

Estación	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Ga	Pb
E4	-0.7384	-0.9090	-0.7309	-1.4856	-0.5473	-1.8312	-0.7909	-0.7544	0.5607	-0.6322
E5	-0.6844	0.6210	-1.0683	2.8440	-0.6352	-2.0245	-0.8080	-0.9286	0.4534	-0.1222
E6	-0.7757	0.7398	-1.0834	1.2482	-0.7514	-1.8767	-0.2675	-1.0670	0.1054	-0.0432
E9	-0.6220	-0.6927	-0.8189	0.5331	-0.4387	-2.0626	-0.8027	-0.8404	0.5382	0.0262
E12	-0.9561	-1.5654	-0.5988	-1.3181	-0.6401	-2.1239	-0.7188	-0.9305	0.5813	-0.0572
E16	-0.9066	-1.3601	-0.6307	-1.0262	-0.4690	-1.9982	-0.9484	-0.8598	0.7400	0.2021
E19	-0.7115	0.5523	-1.0731	0.9402	-0.6806	-2.2281	-0.3024	-1.0264	0.1814	0.1839

Tabla 44. Igeo para K, Ca, Ti, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Ga y Pb

Tabla 45. Clasificación de I_{geo} para K, Ca, Ti, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Zn, Ga y Pb

Estación	K	Са	Ti	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Ga	Pb
E4	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0
E5	0	1	0	3	0	0	0	0	1	0
E6	0	1	0	2	0	0	0	0	1	0
E9	0	0	0	1	0	0	0	0	1	1
E12	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0
E16	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1
E19	0	1	0	1	0	0	0	0	1	1

0= No contaminado; 1= No contaminado a moderadamente contaminado; 2= Moderadamente contaminado; 3= Moderadamente a fuertemente contaminado; 4= Fuertemente contaminado; 5= Fuertemente a muy fuertemente contaminado; 6= Muy fuertemente contaminado. contaminado.

Tabla 46. Igeo	para S	i, AI ,	Mg,	Na, I	Ρ,	Rb,	Sr y E	Зa
----------------	--------	----------------	-----	-------	----	-----	--------	----

Estación	Si	AI	Mg	Na	Р	Rb	Sr	Ва
E4	-0.546	-0.650	-2.034	0.175	-0.322	-0.427	-0.756	-0.689
E5	-0.727	-0.802	-2.364	-0.312	-0.260	-0.763	0.084	-0.686
E6	-0.778	-0.842	-1.623	0.211	-0.159	-0.853	0.302	-0.840
E9	-0.591	-0.682	-1.616	0.314	-0.136	-0.427	-0.687	-0.693
E12	-0.437	-0.834	-2.009	0.205	-0.392	-0.522	-1.338	-0.408
E16	-0.529	-0.704	-1.765	0.167	-0.246	-0.415	-1.024	-0.750
E19	-0.734	-0.803	-1.846	0.000	-0.070	-0.807	0.188	-0.863

Tabla 47. Clasificación del Igeo para Si, Al, Mg, Na, P, Rb, Sr y Ba

Estación	Si	AI	Mg	Na	K	Р	Rb	Sr	Ва
E4	0	0	0	1	0	0	0	0	0
E5	0	0	0	0	0	0	0	1	0
E6	0	0	0	1	0	0	0	1	0
E9	0	0	0	1	0	0	0	0	0
E12	0	0	0	1	0	0	0	0	0
E16	0	0	0	1	0	0	0	0	0
E19	0	0	0	1	0	0	0	1	0

0= No contaminado; 1= No contaminado a moderadamente contaminado; 2= Moderadamente contaminado; 3= Moderadamente a fuertemente contaminado; 4= Fuertemente contaminado; 5= Fuertemente a muy fuertemente contaminado; 6= Muy fuertemente contaminado.

Estación	Y	Zr	Nb	V	Cr	Со	Th
E4	-0.634	-0.975	-2.094	0.082	-0.020	0.107	-0.343
E5	-0.907	-1.260	-2.624	-0.219	-0.487	0.300	-1.217
E6	-1.032	-1.360	-2.624	-0.266	-0.605	-0.198	-1.217
E9	-0.737	-1.036	-2.209	0.025	-0.120	0.107	-0.995
E12	-0.538	-0.504	-1.888	-0.097	-0.120	-0.037	-0.480
E16	-0.585	-0.907	-1.987	-3.278	-0.076	-0.037	-0.343
E19	-0.968	-1.284	-2.624	-0.185	-0.395	0.107	-1.802

Tabla 48. Igeo para Y, Zr, Nb, V, Cr, Co y Th

Tabla 49. Clasificación del Igeo para Y, Zr, Nb, V, Cr, Co y Th

Estación	Y	Zr	Nb	V	Cr	Со	Th
E4	0	0	0	1	0	1	0
E5	0	0	0	0	0	1	0
E6	0	0	0	0	0	0	0
E9	0	0	0	1	0	1	0
E12	0	0	0	0	0	0	0
E16	0	0	0	0	0	0	0
E19	0	0	0	0	0	1	0

0= No contaminado; 1= No contaminado a moderadamente contaminado; 2= Moderadamente contaminado; 3= Moderadamente a fuertemente contaminado; 4= Fuertemente contaminado; 5= Fuertemente a muy fuertemente contaminado; 6= Muy fuertemente contaminado.