



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIAS DEL MAR Y LIMNOLOGÍA

**ESTUDIO GEOQUÍMICO AMBIENTAL EN NÚCLEOS DE
SEDIMENTOS DEL ÁREA DE MANGLAR DE LA ISLA DEL
CARMEN, LAGUNA DE TÉRMINOS**

TESIS

**QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS**

PRESENTA

ING. HOMERO CUEVAS MADRID

TUTORA PRINCIPAL

DRA. MARÍA TOMASA LETICIA ROSALES HOZ
INSTITUTO DE CIENCIAS DEL MAR Y LIMNOLOGÍA, UNAM

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTORAL

DR. MIGUEL ÁNGEL ALATORRE MENDIETA
INSTITUTO DE CIENCIAS DEL MAR Y LIMNOLOGÍA, UNAM

DR. JUAN JOSÉ KASPER ZUBILLAGA

INSTITUTO DE CIENCIAS DEL MAR Y LIMNOLOGÍA, UNAM

DR. ANTONIO ZOILO MÁRQUEZ GARCÍA

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA IZTAPALAPA

DR. MARIO VILLALOBOS PEÑALOSA

INSTITUTO DE GEOLOGÍA, UNAM

CIUDAD UNIVERSITARIA CD. MX. ENERO 2017



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.



Posgrado en Ciencias del Mar y Limnología

Universidad Nacional Autónoma de México



**ESTUDIO GEOQUÍMICO AMBIENTAL EN NÚCLEOS DE
SEDIMENTOS DEL ÁREA DE MANGLAR DE LA ISLA DEL
CARMEN, LAGUNA DE TÉRMINOS**

T E S I S

Que para obtener el grado académico de

Maestro en Ciencias

(Química Acuática)

Presenta

Ing. Homero Cuevas Madrid

Directora de Tesis

Dra. María Tomasa Leticia Rosales Hoz

Comité Tutorial

Dr. Miguel Ángel Alatorre Mendieta

Dr. Juan José Kasper Zubillaga

Dr. Antonio Zoilo Márquez García

Dr. Mario Villalobos Peñalosa

Ciudad de México, Enero 2017

AGRADECIMIENTOS

Primeramente agradezco al Dios y Abba Padre de mi Señor Jesucristo por todas las bendiciones y misericordias recibidas cada día.

A mi Señor Jesucristo Príncipe de Paz, por ser la vida y mi redentor, a quien espero cada día. Maranatha.

A mi papá Carlos, a mi mamá Licha, a mis hermanos Juanito y Arath que por ellos soy lo que soy ahora y también les agradezco por lo que no soy.

A la Dra. Leticia Rosales Hoz por haberme aceptado como colaborador, por todas sus atenciones, conocimientos, tiempo, confianza, facilidades, estímulos y por su enorme apoyo que siempre tuvo para conmigo tanto en el área académica como personal, con lo cual me llevo una experiencia que siempre voy a atesorar.

Al Dr. Miguel Ángel Alatorre Mendieta por sus atenciones, por sus conocimientos y estímulos que recibí como su alumno, por sus observaciones para entender la dinámica de la laguna y por sus comentarios para mejorar las ilustraciones del trabajo.

Al Dr. Juan José Kasper Zubillaga por sus atenciones, por su paciencia, por sus conocimientos en sedimentos biógenos carbonatados y por su apoyo en la realización e interpretación de la estadística utilizada en este trabajo.

Al Dr. Antonio Márquez García por sus atenciones, por sus conocimientos expuestos en clase, por facilitar las muestras, fotografías y trabajo de campo, así como por su ayuda en la interpretación de resultados.

Al Dr. Mario Villalobos Peñalosa por todos sus conocimientos que me regaló en el aula y aún fuera de ella, por sus finas atenciones y paciencia, así como por su gran apoyo en la revisión y comentarios en la sección de modelación.

Al Dr. Arturo Carranza Edwards por todos sus comentarios, consejos, conocimientos y por las facilidades otorgadas como responsable del Laboratorio de Sedimentología para la realización de los estudios de granulometría y petrografía.

A la Q.F.B. Susana Santiago Pérez por su amistad, atenciones, paciencia, apoyo y orientación en los ensayos químicos.

Al M. en C. Eduardo Alfredo Morales de la Garza por su amistad, atenciones y por la realización de los estudios granulométricos.

Al Sr. Ricardo Martínez Domínguez por su amistad y por su apoyo durante el seccionamiento de los núcleos.

Al Ing. Geólogo José Rodrigo Cruz Cruz por su amistad, comentarios y por su apoyo en toma de fotografías, así como en la interpretación en el análisis petrográfico.

A mis compañeros de laboratorio Paola, Omar, Mayla, Tania y Miguel por su amistad, por sus comentarios y experiencias que enriquecieron este trabajo.

A mis compañeros de clases que con sus comentarios y experiencias me ayudaron a desempeñar mejor mis labores.

A todos los profesores con los que tuve privilegio de compartir el aula y recibir sus conocimientos.

Al personal del posgrado; a la Dra. Gloria Vilaclara Fatjó por su confianza, a la Dra. Cecilia Venegas Pérez por su apoyo y estímulo, a la M. en C. Diana Juárez Bustos por su cordialidad y finas atenciones, a las Licenciadas Gabriela Almaraz, Chantal Ruiz y Guadalupe Godoy por sus facilidades en los trámites de becas, apoyos económicos y asuntos escolares.

A mis amigos C.G. Linda, C. Zill, G. Rollins y T. Papayo por sus aportaciones a mi vida.

A la Universidad Nacional Autónoma de México por el privilegio de ser parte de su comunidad.

Al Posgrado y al Instituto de Ciencias del Mar y Limnología por todas las facilidades otorgadas como instituciones facilitando sus instalaciones y el personal académico, técnico y administrativo para la realización de mis estudios y así como de éste trabajo.

Al CONACYT por la beca otorgada durante la realización de mis estudios.

Al Gobierno Mexicano por el apoyo y financiamiento a las instituciones educativas de las cuales he sido beneficiado en gran manera.

“Su rugido será como de león; rugirá a manera de leoncillo, crujirá los dientes, y arrebatará la presa; se la llevará con seguridad, y nadie se la quitará” Isaías 5:29 (RVR-1960)

“Mas Dios muestra su amor para con nosotros, en que siendo aún pecadores, Cristo murió por nosotros” Romanos 5:8 (RVR-1960)

“Anda, pueblo mío, entra en tus aposentos, cierra tras tí tus puertas; escóndete un poquito, por un momento, en tanto que pasa la indignación” Isaías 26:20 (RVR-1960)

TABLA DE CONTENIDO

ÍNDICE DE TABLAS	8
ÍNDICE DE ILUSTRACIONES	10
ABREVIATURAS	12
1. INTRODUCCIÓN	13
2. JUSTIFICACIÓN Y PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	15
3. OBJETIVO GENERAL	17
4. OBJETIVOS PARTICULARES	17
5. HIPÓTESIS GENERAL	18
6. HIPÓTESIS PARTICULARES	18
7. MARCO TEORÍCO CONCEPTUAL	19
8. IMPORTANCIA DE LOS ESTUARIOS Y MANGLARES	21
8.1 ESTUARIOS	21
8.2 MANGLARES	23
9. CARACTERÍSTICAS Y COMPOSICION DE LOS SEDIMENTOS	24
9.1 TEXTURA	24
9.2 CARBONATOS	24
9.3 MATERIA ORGÁNICA	25
9.4 ELEMENTOS MAYORES	27
9.4.1 Silicio	27
9.4.2 Aluminio	27
9.4.3 Hierro	28
9.4.4 Magnesio y Calcio	28
9.4.5 Sodio y Potasio	28
9.4.6 Manganeso	29
9.4.7 Titanio	29
9.4.8 Azufre	29
9.4.9 Fósforo	30
9.5 ELEMENTOS TRAZA	30
9.5.1 Zinc	31
9.5.2 Níquel	32
9.5.3 Cromo	32
9.5.4 Plomo	32
9.5.5 Vanadio	33
9.5.6 Cobre	33
9.5.7 Cadmio	34
10. DESCRIPCIÓN DEL ÁREA DE ESTUDIO	35
10.1 LOCALIZACIÓN GEOGRÁFICA	35

10.2 FISIOGRAFÍA	36
10.3 GEOLOGÍA	36
10.4 EDAFOLOGÍA	37
10.5 CLIMATOLOGÍA.....	37
10.6 CARACTERÍSTICAS HIDROLÓGICAS DE LA LAGUNA DE TÉRMINOS.....	38
10.6.1 Salinidad.....	38
10.6.2 Transparencia.....	38
10.6.3 Temperatura	38
10.6.4 Oxígeno disuelto.....	39
10.6.5 Procesos marino-costeros asociados.....	39
10.6.6 Vientos.....	39
10.6.7 Mareas.....	40
10.6.8 Corrientes.....	40
10.6.9 Batimetría	41
11. METODOLOGÍA.....	42
11.1 MUESTREO.....	42
11.2 TRABAJO DE LABORATORIO.....	45
11.2.1 Preparación de la Muestra.....	45
11.2.2 Granulometría.....	46
11.2.3 Cuantificación de Materia Orgánica.....	46
11.2.3 Cuantificación de Carbonatos.....	48
11.2.4 Elementos Mayores	50
11.2.5 Elementos Traza.....	52
11.2.5.1 Digestión	52
11.2.5.2 Lectura en el Espectrófotometro de Absorción Atómica.....	53
11.2.6 Petrografía por Láminas Delgadas	56
11.3 ANÁLISIS DE LOS DATOS.....	57
12. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	58
12.1 CARACTERÍSTICAS DE LOS NÚCLEOS	58
12.1.1 Textura	58
12.1.2 Materia Orgánica y Carbonatos.....	60
12.1.3 Elementos Mayores.....	62
12.1.3.1 Magnesio.....	64
12.1.3.2 Calcio	67
12.1.3.3 Fósforo y Azufre.....	67
12.1.4 Elementos Traza.....	68
12.1.5 Índice de Terrígenos.....	70
12.1.6 Análisis de Discriminación de los Sitios de Muestreo dentro del Ambiente Sedimentario	70
12.2 RECONSTRUCCIÓN CRONOLÓGICA DE EVENTOS.....	72
12.2.1 El Huracán Dean y sus Efectos	72
12.2.2 Los Huracanes Opal y Roxanne.....	78
12.2.3 Los Derrames de Petróleo y sus Posibles Implicaciones	79
12.2.3.1 Comportamiento Estacional de las Corrientes en la Laguna de Términos.....	80
12.2.3.2 Impacto de los Derrames Petroleros en los Sedimentos	82

12.2.4 “El Niño” de 1997-1998.....	90
12.2.5 Construcción de la Carretera Costera del Golfo No. 180.....	92
12.3 EVALUACIÓN AMBIENTAL	99
12.3.1 Elementos Traza y Procesos Relacionados	99
12.3.1.1 Factor de Enriquecimiento de los Elementos Traza (FE).....	99
12.3.1.2 “La Costa de Cromo en los Estados de Tabasco y Campeche, México”	103
12.3.1.3 Modelos de Especiación de los Metales Traza para la Laguna de Términos	109
12.3.1.3.1 Vanadio	112
12.3.1.3.2 Cromo.....	113
12.3.1.3.3 Cadmio	115
12.3.1.3.4 Cobre.....	116
12.3.1.3.5 Níquel	117
12.3.1.3.6 Plomo	118
12.3.1.3.7 Zinc.....	119
12.3.2 Calidad del Sedimento.....	120
13. CONCLUSIONES.....	124
14. BIBLIOGRAFÍA.....	126
ANEXO 1: PRUEBAS DE NORMALIDAD.....	137
ANEXO 2: RESUMEN DEL ANÁLISIS DISCRIMINANTE.....	139
ANEXO 3: MATRIZ DE CORRELACIONES.....	141

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Parámetros de Campo en el Muestreo	43
Tabla 2. Estandarización del Método de Prueba de Carbono Orgánico	48
Tabla 3. Pesos de Muestra de acuerdo a la Pérdida por Calcinación	49
Tabla 4. Estandarización del Método de Prueba de Carbonatos.....	50
Tabla 5. Pasos del Programa 0 de la Perladora Fluxana modelo Vulcan.....	51
Tabla 6. Estandarización de los Elementos Mayores contra QC_GEOMAJ-01.....	52
Tabla 7. Condiciones del Programa de Digestión del Horno de Microondas Marca CEM Modelo Mars Xpress.....	53
Tabla 8. Condiciones del Instrumento de Medición para los Metales Traza	54
Tabla 9. Condiciones de los Programas del Horno de Grafito	55
Tabla 10. Estandarización de los Elementos Traza contra HISS-1	56
Tabla 11. Resumen de Parámetros Granulométricos.....	59
Tabla 12. Resumen del Contenido de Materia Orgánica y Carbonatos.....	60
Tabla 13. Resumen de los Elementos Mayores	62
Tabla 14. Resumen de los Elementos Traza	68
Tabla 15. Resumen del Índice de Terrígenos en mg/kg de Böstrom.....	70
Tabla 16. Prueba Wald-Wolfowitz para los Perfiles Completos de los Metales Traza de N3.	84
Tabla 17. Prueba Wald-Wolfowitz para los Metales Traza presentes en los 5-11 cm de profundidad del N3	85
Tabla 18. Matriz de Correlaciones Pearson para los Metales Traza de N3 dentro del rango de 19 a 37 cm.....	86
Tabla 19. Matriz de Correlaciones Pearson para los Metales Traza del N3 de 5 a 11 cm de Profundidad	87
Tabla 20. Prueba de rachas de Wald-Wolfowitz para los Perfiles de los Elementos Mayores de N3 (0-49 cm).....	92
Tabla 21. Comportamiento de las Tendencias en los Perfiles de los Parámetros de N2 (Bahamita).....	93
Tabla 22. Correlaciones Pearson de Elementos Comunes en Plagioclasas contra Carbonatos y Calcio en N2	97
Tabla 23. Valores y Clasificación del Factor de Enriquecimiento	100
Tabla 24. Resumen del Cálculo del Factor de Enriquecimiento	101
Tabla 25. Interpretación del Índice de Saturación (SI).....	111
Tabla 26. Índices de Saturación de los Sólidos de Vanadio (III) al pH Aproximado de la Laguna de Términos.....	113
Tabla 27. Índices de Saturación de los Sólidos de Cromo (III) al pH Aproximado de la Laguna de Términos.....	114
Tabla 28. Índices de Saturación de los Sólidos de Cadmio al pH Aproximado de la Laguna de Términos.....	115
Tabla 29. Índices de Saturación de los Sólidos de Cobre al pH Aproximado de la Laguna de Términos.....	116
Tabla 30. Índices de Saturación de los Sólidos de Níquel al pH Aproximado de la Laguna de Términos.....	118
Tabla 31. Índices de Saturación de los Sólidos de Plomo al pH Aproximado de la Laguna de Términos.....	119

*Tabla 32. Índices de Saturación de los Sólidos de Zinc al pH Aproximado de la Laguna de
Términos..... 120*

*Tabla 33. Comparación de los Resultados con las Directrices de Evaluación de Calidad de
Sedimento para los Metales Aplicables a las Aguas Costeras de Florida 1994 122*

ÍNDICE DE ILUSTRACIONES

<i>Ilustración 1. Manglares en la Isla del Carmen</i>	<i>23</i>
<i>Ilustración 2. Mapa de Ubicación de la Laguna de Términos, Campeche. México.....</i>	<i>35</i>
<i>Ilustración 3. Geología del Área de Protección Laguna de Términos</i>	<i>37</i>
<i>Ilustración 4. Patrón Estacional de Corrientes en la Laguna de Términos (Nortes, Lluvias y Secas respectivamente)</i>	<i>41</i>
<i>Ilustración 5. Batimetría de la Laguna de Términos.....</i>	<i>41</i>
<i>Ilustración 6. Localización de los Sitios de Muestreo de los Núcleos</i>	<i>42</i>
<i>Ilustración 7. Sitio de Muestreo 1 Guarixe</i>	<i>43</i>
<i>Ilustración 8. Sitio de Muestreo 2 Bahamita.....</i>	<i>44</i>
<i>Ilustración 9. Sitio de Muestreo 3 La Cambrana</i>	<i>44</i>
<i>Ilustración 10. Muestreo para la Realización de los Ensayos Químicos</i>	<i>45</i>
<i>Ilustración 11. Perfiles de los Parámetros Granulométricos</i>	<i>59</i>
<i>Ilustración 12. Diagramas de Textura de Shepard de N1, N2 y N3 respectivamente</i>	<i>60</i>
<i>Ilustración 13. Perfiles de Materia Orgánica y Carbonatos</i>	<i>61</i>
<i>Ilustración 14. Perfiles de los Elementos Mayores</i>	<i>63</i>
<i>Ilustración 15. Diagrama de Distribución de Especies en el Sistema Carbonato en Función del pH</i>	<i>64</i>
<i>Ilustración 16. Posible Distribución de Especies Disueltas y Sólidas de Magnesio en la Laguna de Términos.....</i>	<i>66</i>
<i>Ilustración 17. Distribución de Carbonatos (%) en la Sonda de Campeche.....</i>	<i>67</i>
<i>Ilustración 18. Perfiles de los Metales Traza</i>	<i>69</i>
<i>Ilustración 19. Gráfica de Discriminación para los Sitios de Muestreo</i>	<i>71</i>
<i>Ilustración 20. Dean en Categoría 1 en la Escala de Saffir-Simpson, en el Momento en que el Ojo Regresa al Mar en la Sonda de Campeche</i>	<i>72</i>
<i>Ilustración 21. Perfiles de Gravas</i>	<i>73</i>
<i>Ilustración 22. Perfiles de Arenas</i>	<i>74</i>
<i>Ilustración 23. Perfiles de Carbonatos y Calcio</i>	<i>74</i>
<i>Ilustración 24. Perfiles de Materia Orgánica y Limos.....</i>	<i>75</i>
<i>Ilustración 25. Perfiles de Arcillas</i>	<i>76</i>
<i>Ilustración 26. Perfiles de Elementos Asociados a Minerales Félsicos y Ferromagnesianos ..</i>	<i>77</i>
<i>Ilustración 27. Perfiles de Fósforo</i>	<i>78</i>
<i>Ilustración 28. Rutas de los Huracanes Opal y Roxanne.....</i>	<i>79</i>
<i>Ilustración 29. Corrientes Predominantes en el Golfo de México en la Temporada de Nortes</i>	<i>80</i>
<i>Ilustración 30. Corrientes Predominantes en la Zona de Estudio en la Temporada Lluvias ...</i>	<i>81</i>
<i>Ilustración 31. Modelación de Sólidos Suspendidos Totales para la Laguna de Términos para el 24 de Abril de 1987 (Temporada de Secas)</i>	<i>82</i>
<i>Ilustración 32. Perfiles de los Metales Traza del N3 Asociados a los Derrames Petroleros ...</i>	<i>83</i>
<i>Ilustración 33. Localización Aproximada de los Pozos Ixtoc I y KAB-121.....</i>	<i>84</i>
<i>Ilustración 34. Matriz de Gráficos de Correlación Pearson de N3 para el Rango 19-37 cm ...</i>	<i>86</i>
<i>Ilustración 35. Dendrograma para los Metales Traza del N3 de 19-37 cm</i>	<i>87</i>
<i>Ilustración 36. Matriz de Gráficos de Correlación Pearson de N3 para el Rango 5-11 cm</i>	<i>88</i>
<i>Ilustración 37. Dendrograma para los Metales Traza del N3 de 5-11 cm</i>	<i>88</i>
<i>Ilustración 38. Perfiles de Elementos Mayores del N3 y el recuadro indicando la asociación</i>	<i>88</i>

con “El Niño” de 1997-1998	91
Ilustración 39. La Carrera Federal No. 180 Bloqueando y Desviando el Flujo del Canal	93
Ilustración 40. Perfiles de los Parámetros que tienen Tendencia Positiva en las Concentraciones del N2 Bahamita	94
Ilustración 41. Posición del Sitio de Colecta de N2 (Bahamita) y la Zona de Cordones Litorales	95
Ilustración 42. Lámina Delgada Correspondiente a la Parte Media del N2.....	96
Ilustración 43. Perfiles de los Parámetros que tienen Tendencia Negativa en las Concentraciones del N2 Bahamita	97
Ilustración 44. Perfiles de FE de los Metales Traza.....	101
Ilustración 45. Cauces de los Ríos Usumacinta y Palizada	104
Ilustración 46. Distribución las Concentraciones de Níquel en la Laguna de Términos.....	105
Ilustración 47. Lámina Delgada para Muestra de N1 en la Zona Limosa del Perfil.....	106
Ilustración 48. Lámina Delgada para una Muestra de N1 en la Base del Perfil	107
Ilustración 49. Lámina Delgada para una Muestra la parte Media de N3	107
Ilustración 50. Espectro de FRX de una Muestra de N2 Mostrando la Banda de Energía de Onda Dispersiva del Zirconio.....	108
Ilustración 51. Lámina Delgada para una Muestra de la Parte Media de N2	109
Ilustración 52. Diagrama de Especiación Química del Vanadio (III) para la Laguna de Términos.....	112
Ilustración 53. Diagrama de Especiación Química del Cromo (III) para la Laguna de Términos	113
Ilustración 54. Diagrama de Equilibrio Termodinámico de Pourbaix para Cromo.....	114
Ilustración 55. Diagrama de Especiación Química del Cadmio para la Laguna de Términos	115
Ilustración 56. Diagrama de Especiación Química del de Cobre para la Laguna de Términos	116
Ilustración 57. Diagrama de Especiación Química del Níquel para la Laguna de Términos.....	117
Ilustración 58. Diagrama de Especiación Química del Plomo para la Laguna de Términos.....	118
Ilustración 59. Diagrama de Especiación Química del Zinc para la Laguna de Términos	119
Ilustración 60. Ejemplificación de los Rangos y Límites Usados en SQAGs	121

ABREVIATURAS

EAA: Espectroscopia de Absorción Atómica

EC: *Earth Crust (Corteza Terrestre)*

IC-t: Intervalo de confianza calculado con la distribución t

IT: *Índice de Terrígenos*

n: Tamaño de muestra

N1: = Núcleo 1

N2: = Núcleo 2

N3: = Núcleo 3

N.D.: No Detectado

SD: Desviación Estándar.

(% p/p): Porcentaje Peso-Peso

FE: *Factor de Enriquecimiento*

FRX: Fluorescencia de Rayos X.

K_{ps}: *Constante del producto de solubilidad*

LOI: Loss of Ignition (Pérdida por ignición)

psi: Pounds per Square Inche (Libras por pulgada cuadrada)

SI: *Saturation Index (Índice de Saturación)*

1. INTRODUCCIÓN

La Laguna de Términos localizada en la zona litoral del Estado de Campeche se decretó como área protegida de flora y fauna en 1994; fue la primera área protegida costera de nivel federal. La importancia de este lugar radica en que es el sistema lagunar estuarino de mayores dimensiones y volúmenes del país **(INE,1997)**; a los estuarios se les suele llamar “cuna” de aves, peces, mamíferos marinos, moluscos, bentos y reptiles, porque con frecuencia forman áreas propicias tales como marismas, playas de arena, planicies de lodo y arena, estanques de marea, márgenes rocosas, deltas fluviales, lechos de pasto y manglares para que los animales aniden y desoven, también son el lugar ideal de descanso para aves que emprenden grandes migraciones **(Davis y Masten, 2005)**, tal es la importancia de esta laguna que en 2004 ingresó a la lista de sitios Ramsar **(INEGI,2013)**.

Además de servir de criadero y residencia para mucha vida silvestre, los estuarios y lagunas costeras cumplen muchas otras funciones, como por ejemplo: cuando el agua de los ríos cargada de sedimentos y contaminantes pasa por los manglares, los marismas o los esteros, la mayor parte de esa carga es eliminada por filtración dando así un agua más limpia y clara **(Davis y Masten, 2005)**.

El manglar es un tipo de humedal estuarino que sólo se puede encontrar entre las latitudes 32° N y 38° S **(AMNH, 2006)**. En los manglares existen unas 54 especies de árboles y arbustos que se les llaman mangles, en la mayoría de los manglares existen dos o tres zonas y en cada una predomina una especie de mangle diferente. En América sólo crecen cuatro: el mangle rojo (*Rhizophora mangle*) domina en la zona más cercana al mar; hacia el interior se encuentra el mangle negro (*Avicennia germinans*) y aún más al interior predomina el mangle blanco (*Laguncularia racemosa*) y el botoncillo (*Conocarpus erectus*), todas estas especies producen unas cantidades enormes de detritus provenientes de sus partes vegetativas aportando a la base de la cadena trófica uno de los principales suministros de energía **(AMNH, 2006)**. Los manglares absorben las inundaciones y disipan las avenidas por tormenta, protegiendo así a los organismos de tierra firme y evitando la erosión excesiva de materiales estabilizando la línea costera **(Davis y Masten, 2005)**. En los últimos años se ha comprobado que los manglares son de los sistemas más importantes en la absorción del exceso de CO₂ presente en la atmosfera, lo que ha venido a aumentar su importancia ecológica **(Abel y McConnell, 2010)**.

La localización estratégica de la Laguna de Términos por su ubicación cercana a una de las zonas petroleras más importantes del país, ha producido un alto desarrollo demográfico en el área produciendo descargas industriales y urbanas en la laguna, afectando al ecosistema y a las pesquerías presentes en el área, que constituyen un importante recurso económico en la zona.

Por lo tanto, es necesario que se realicen evaluaciones con estudios geoquímicos en los sedimentos para determinar los efectos de los factores que están impactando el área, ya que los sedimentos actúan como sumideros de metales pesados, reflejan la calidad ambiental del agua y permiten evaluar las variaciones temporales de ciertos parámetros hidrológicos y químicos (Canedo-López et al., 2014).

En este trabajo se realizó un estudio geoquímico en tres núcleos de sedimentos colectados en el litoral interno de la Isla del Carmen, Laguna de Términos, en los cuales se evaluó la distribución espacial y temporal de los diferentes componentes de los sedimentos con el objeto de estudiar su variación química y sedimentológica a través del tiempo, lo que permitirá inferir los diferentes procesos naturales y antropogénicos que han afectado el área.

2. JUSTIFICACIÓN Y PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Los estudios geoquímicos de sedimentos en ríos y estuarios son de suma importancia debido a la gran cantidad de factores diversos que afectan estas zonas, y a la necesidad de conocer sus efectos en los ecosistemas (Yang et al., 2014). Dada su importancia ecológica se eligió como área de estudio a la zona de manglar de la Laguna de Términos.

Actualmente el estudio de manglares ha cobrado importancia por diversos factores, entre los cuales se puede mencionar: 1) que son sitios de asimilación de CO₂ atmosférico que es casi 12 veces mayor que el de la selva (Abel y McConnell, 2010), 2) actúan como trampa de sedimentos, 3) son una barrera natural que protege de la erosión pues atenúa el impacto de fenómenos meteorológicos, sobre todo huracanes y las tormentas tropicales (Davis y Masten, 2005); 4) tienen una importante función ecológica al actuar como zona de criadero y hábitat para muchas especies de fauna y 5) la Laguna de Términos es el sistema estuarino de mayor volumen y extensión en México y junto con los Pantanos de Centla, formando así la mayor cuenca hidrológica del país (CONANP, 2012).

El 2 de febrero de 2004, esta área ingresó a la lista de sitios Ramsar, es un distintivo que se otorga a humedales que sean únicos en el mundo y que, además, resulten vitales para la conservación de la diversidad ecológica, ambas características las reúne la Laguna de Términos (CONANP, 2012). En un sitio Ramsar va implícito el uso racional de los humedales, la **Secretaría de la Convención de Ramsar (2004)** lo define como: **“El uso racional de los humedales consiste en su uso sostenible para beneficio de la humanidad de manera compatible con el mantenimiento de las propiedades naturales del ecosistema”**, a su vez el término sostenible, según la misma organización lo define como **“el uso de un humedal por los seres humanos de modo tal que produzca el mayor beneficio continuo para las generaciones presentes, manteniendo al mismo tiempo su potencial para satisfacer las necesidades y aspiraciones de las generaciones futuras”** y por último las propiedades naturales del ecosistema se definen como **“aquellos componentes físicos, químicos y biológicos, tales como el suelo, el agua, las plantas, los animales y los nutrientes, y las interacciones entre ellos”**.

El desarrollo de la industria petrolera en la zona costera inmediata a la Laguna de Términos ha traído un incremento en el desarrollo urbano en la Isla del Carmen esto aunado al impacto antrópico asociado a la exploración y explotación de hidrocarburos en la zona, lo que hace necesario estudiar los diferentes procesos que han afectado el área a lo largo de los últimos años.

El estudio sedimentológico y geoquímico de tres núcleos de sedimentos localizados en partes estratégicas de la zona de manglar de la Isla de Carmen, permitirá conocer los diferentes procesos que han afectado ésta región en los últimos años y su posible asociación con el desarrollo agropecuario, urbano e industrial que se han producido en la zona y sus alrededores; evaluar el posible impacto de eventos meteorológicos en el área, así como determinar si los metales presentes en los sedimentos están asociados a las características naturales de la zona de estudio o tienen un origen antrópico.

3. OBJETIVO GENERAL

Evaluar los procesos naturales y antrópicos que han afectado el área de manglar de la Isla del Carmen, Laguna de Términos por medio del estudio geoquímico espacial y temporal de tres núcleos de sedimentos localizados en el área.

4. OBJETIVOS PARTICULARES

- 1. Evaluar la granulometría para entender la dinámica de los sedimentos y su ambiente.*
- 2. Determinar el contenido de materia orgánica (%) por la interacción que se presenta con los cationes especialmente con los metálicos de transición.*
- 3. Cuantificar el porcentaje de CaCO_3 debido a que es un constituyente predominante de los sedimentos de la zona.*
- 4. Realizar los ensayos metroológicos para conocer el contenido de elementos mayores en % de Al_2O_3 , SiO_2 , Fe_2O_3 , MnO , TiO_2 , Na_2O , SO_3 , K_2O , CaO , MgO , y P_2O_5 y así poder inferir la composición de los sedimentos.*
- 5. Medir la concentración de elementos traza Cu, Ni, Zn, Pb, Cr, Cd y V en mg/kg (ppm) debido a su posible toxicidad y para determinar el nivel de la posible influencia antrópica en el área.*
- 6. Realizar la petrografía para determinar el origen y las características de los sedimentos.*

5. HIPÓTESIS GENERAL

La composición textural y química de los sedimentos a lo largo de tres núcleos localizados en el litoral interno de la Isla del Carmen, Laguna de Términos, presentan cambios que reflejan la influencia de eventos naturales y/o antrópicos ocurridos en la zona de estudio. Al tener bien documentados los eventos y sus características, los eventos antrópicos asociados a derrames petroleros y obras civiles en el interior de la laguna se podrían distinguir como cambios en las concentraciones de los metales traza y en la tendencia de textura a lo largo del perfil y los eventos naturales (eventos meteorológicos y/o climáticos) es posible que se distingan como cambios en los elementos mayores debido a que éstos últimos normalmente no se ven afectados por actividades antrópicas en términos de contaminación y como cambios drásticos en los parámetros texturales como consecuencia de eventos de alta energía (huracanes).

6. HIPÓTESIS PARTICULARES

- 1. La granulometría puede presentar cambios drásticos asociados a eventos meteorológicos y cambios graduales asociados a obras civiles.*
- 2. En el contenido de materia orgánica es posible que se presente una concentración uniforme a lo largo de los perfiles de los núcleos.*
- 3. El contenido de carbonatos puede presentar mayores concentraciones en la parte este de la Isla del Carmen por ubicarse más cerca de la plataforma carbonatada.*
- 4. El contenido de los elementos mayores asociados a sedimentos terrígenos (Al_2O_3 , SiO_2 , Fe_2O_3 , MnO , TiO_2) puede encontrarse en mayores concentraciones en la parte oeste de la Isla del Carmen, por encontrarse más alejada de la plataforma carbonatada.*
- 5. Los metales traza pueden presentar fluctuaciones drásticas a lo largo de los perfiles de los núcleos como efecto de los derrames petroleros.*
- 6. En las láminas delgadas para estudiar la petrografía es posible que se presente una mezcla de minerales terrígenos y carbonatados.*

7. MARCO TEORÍCO CONCEPTUAL

A lo largo de los últimos años se han llevado diversos estudios en la región de Laguna de Términos. La **Universidad Autónoma Metropolitana** hace una compilación de dichas investigaciones en sus reportes (**2005, 2014**) de las cuales se pueden mencionar algunas de las relacionadas con metales pesados: **Hicks (1976)** determinó las concentraciones de: Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, Zn, Ca, K, Mg y Na en ostrácodos encontrando bajas concentraciones. **Ponce (1988)** determina metales pesados en sedimentos recientes y tejidos de ostrácodos reportando concentraciones importantes de Cu, Ni, Co, Cr, Cd y Zn. **Benítez et. al. (1992)**, estudian la expansión urbana y deterioro ambiental en la región de Laguna de Términos encontrando que la falta de planeación en el crecimiento urbano de Isla del Carmen está disminuyendo la cantidad y la calidad de los manglares como hábitats. **Ponce et al. (1992)** evaluaron las concentraciones y el comportamiento de los niveles de metales pesados (Cu, Ni, Co, Cr, Pb, Cd y Zn) en sedimentos y organismos bivalvos (*Crassostrea virginica*), encontrando incrementos de Cr y Pb con respecto a su estudio anterior, lo cual sugieren podría estar relacionado con el aumento de las actividades humanas e industriales en las cercanías de la laguna. **Labougle et al. (2002)** publican en el Atlas Territorial. Región de Términos, los diferentes aspectos que han ido degradando la calidad del ecosistema manglar, tales como el crecimiento de la región, la sobrepesca, el manejo inadecuado de los desechos, derrames, el uso indiscriminado de plaguicidas, la deforestación de las cuencas, entre otros.

Entre otras investigaciones no mencionadas en el reporte de la UAM se encuentran los trabajos de **De La Cruz et al. (2013)** quienes estudiaron la acumulación de metales pesados Cd, Pb y Ni en sedimentos superficiales del ecosistema manglar, reportando concentraciones superiores a las permisibles para estos metales conforme a la NOM-001-SEMARNAT-1996 cuyo campo de aplicación son las descargas de aguas residuales en aguas nacionales pudiendo así tener un proxy de la carga de contaminantes de las aguas residuales debido a que es frecuente que el agua confiere sus propiedades a los suelos y sedimentos pues éstos pueden funcionar como sumidero de metales, y el trabajo de **Magallanes-Ordóñez et al. (2015)** en que realizaron la evaluación del enriquecimiento de Ni en sedimentos superficiales en diferentes puntos de la Laguna de Términos, encontrando que las mayores concentraciones de se localizan cerca de la desembocadura del río Palizada, lo cual sugiere que el origen del metal es litogenético, dada la alta correlación encontrada entre Al y Ni (0.975).

En el presente estudio la información generada tanto en éste como en el pasado se analiza de forma integral con diversos enfoques: el posible impacto de fenómenos naturales; el impacto de los procesos agrícolas y de deforestación en la composición de los sedimentos; el origen de ciertos metales asociados a causas antrópicas; y la influencia de la litología del

área en la composición de los sedimentos.

8. IMPORTANCIA DE LOS ESTUARIOS Y MANGLARES

8.1 Estuarios

De acuerdo con **Abel y McConnell (2010)** los estuarios son ensenadas costeras donde el agua dulce y salada se mezclan, la mayoría de los estuarios que existen hoy tienen menos de 12 000 años, como resultado del reciente aumento del nivel de mar desde el último máximo de la glaciación.

Los estuarios son uno de los sistemas más productivos de la tierra debido a son cuerpos de agua someros con un alto contenido de nutrientes. Los estuarios soportan en zonas tropicales manglares y las zonas templadas abundantes pastos y algas. Estos ambientes sirven como criaderos de los estadios juveniles de peces, moluscos y crustáceos de importancia económica. Aunque la producción primaria en los estuarios es alta, las comunidades animales son de baja diversidad debido a que muchas especies no pueden tolerar la exposición intermareal, deshidratación y a veces grandes variaciones de temperatura y salinidad que caracterizan a los estuarios (**Odum, 1972; Pinet, 2000; Abel y McConnell, 2010**).

Los estuarios proveen importantes servicios ecológicos para la sociedad tales como (**Abel y McConnell, 2010**):

- A. Los estuarios proveen hábitat para más del 75% de las especies de peces de importancia comercial y para el 80 o 90% de las especies de pesca recreacional.
- B. Las aguas que drenan de tierras altas pueden acarrear sedimentos, nutrientes y contaminantes, como estas aguas fluyen por pantanos de agua dulce y salobre, parte de los sedimentos y los contaminantes son retenidos, creando un sistema altamente productivo.
- C. Las playas y los humedales que rodean los estuarios amortiguan a la línea de costa y a los hábitats de la energía del mar, previniendo así la erosión costera y la destrucción de los hábitats.

Todos los beneficios que proveen los estuarios hacen que la población humana crezca en torno a éstos y por ende las actividades asociadas a los mismos, provocando la degradación de la calidad del agua y trayendo como consecuencia la alteración del ecosistema como a continuación se describe (**Villee, 2003; Abel y McConnell, 2010**):

- A. La alta tasas de entrada de nutrientes provenientes de aguas de tratamiento, la

agricultura han conducido a la eutrofización contribuyendo a enfermedades en los peces, blooms de algas perjudiciales, bajo oxígeno disuelto y cambios en la estructuras de las comunidades planctónicas y béntica.

- B. Las sustancias tóxicas, como los compuestos orgánicos y metales, y los patógenos entran a los estuarios como resultado de las actividades humanas, pueden afectar directamente con efectos agudos a la actividad acuática. Los tóxicos a menudo son bioconcentrados pudiendo llegar a elevadas concentraciones en los niveles altos de la cadena trófica. Los humanos expuestos a tóxicos o patógenos en las aguas costeras o por el consumo de alimentos marinos crudos o mal cocinados pueden llevar a serias enfermedades o incluso a la muerte. El crecimiento de la población en las zonas costeras pueden llevar a la concentración de patógenos (virus, bacterias y parásitos) y de fármacos especialmente paracetamol, diclofenaco, ibuprofeno y ácido acetilsalicílico, cuyos efectos al momento no han sido establecidos.*
- C. Muchas actividades humanas degradan al hábitat estuarino, por ejemplo, la tala, la agricultura, la instalación de presas y bordos, la construcción de caminos y la descarga de aguas con alta temperatura derivadas de algunos procesos industriales.*
- D. El dragado de las entradas o las salidas de los estuarios pueden llevar a modificar la salinidad del agua cambiando la estructura de la salinidad, circulación, lavado y tiempo de retención, además de que el material dragado puede ser vertido a áreas sanas dañando así la producción biológica y el funcionamiento del ecosistema.*
- E. La sobreexplotación de los recursos puede afectar la salud del ecosistema, ya que puede hacer que una especie colapse rompiendo el equilibrio, o bien esto se puede dar cuando se introducen especies exóticas.*

8.2 Manglares

Los manglares son arboles tropicales tolerantes a la salinidad que crecen en las orillas de los cuerpos de agua entre las latitudes 32°N y 38°S (AMNH, 2006). Cinco países - Indonesia, Australia, Brasil, Nigeria y México- son el hogar de casi la mitad de los manglares en el mundo (Abel y McConnell, 2010). Al manglar también se le suele llamar mangle, bosque de manglar o pantano de manglar.

En la Laguna de Términos hay cuatro especies de manglar (CONANP, 2012); el mangle rojo (*Rhizophora mangle*) domina en la zona más cercana al mar; hacia el interior se encuentra el mangle negro (*Avicennia germinans*) y aún más al interior predomina el mangle blanco (*Laguncularia racemosa*) y el botoncillo (*Conocarpus erectus*), en algunas especies, las hojas son las que liberan a la planta de la sal que es absorbida por las raíces, en otras, las raíces previenen la entrada de las sales, como resultado de esos dos métodos del manejo de las sales, los manglares pueden crecer en la orilla del mar, de los estuarios y en suelos salinos (Odum, 1972; AMNH, 2006).

Ilustración 1. Manglares en la Isla del Carmen



Cortesía de: Antonio Z. Márquez G. (2014)

Los manglares son únicos porque producen raíces en horquilla, las cuales crecen sobre el nivel del agua permitiendo al árbol absorber y entregar el oxígeno a las partes sumergidas del sistema radicular. Esto es importante porque éstos árboles típicamente crecen en condiciones hipóxicas. Las raíces de los manglares a la orillas de los cuerpos de agua forman redes complejas que atrapan los sedimentos previniendo su transportación hacia el mar, también proveen una mirada de lugares de refugio para la vida marina, especialmente para las formas larvales y juveniles de peces, crustáceos y moluscos (Odum 1972; Vilee, 2003; Abel y McConnell, 2010).

9. CARACTERISTICAS Y COMPOSICION DE LOS SEDIMENTOS

En esta sección se presentan brevemente los parámetros y características de los sedimentos. Los sedimentos se definen como (Strahler, 1992): “... mineral fragmentado y materia orgánica derivada directa o indirectamente de roca preexistente y de procesos vitales, transportados y depositados por el aire, agua o hielo”.

9.1 Textura

El tamaño de partícula de los sedimentos puede variar desde tamaños gruesos cuyo diámetro puede ser >2 mm (gravas) seguidas en orden descendente, por las arenas (0.125-2.0 mm), los limos (0.0039-0.0625 mm) hasta partículas muy finas de diámetros que oscilan entre los valores 0.0002-0.0039 mm (arcillas) (Folk, 1980; Pinet, 2000) la textura es una propiedad física fundamental, porque afecta la porosidad y la permeabilidad del ambiente de donde se encuentren. Boggs (2012) resume la importancia y el uso de los parámetros texturales como sigue:

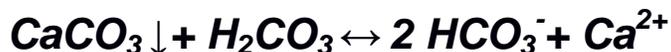
- A. Para interpretar la estratigrafía costera y las fluctuaciones del nivel del mar.
- B. Para trazar el transporte del sedimento.
- C. Para entender los flujos, ciclos, almacenamiento, fuentes y sumideros de los elementos químicos en la naturaleza.
- D. Para entender las propiedades geotécnicas de los sedimentos, por ejemplo, el grado del cual los sedimentos han sido depositados por derrumbes, deslizamientos o cualquier otra deformación.

9.2 Carbonatos

Las rocas carbonatadas son las más abundantes rocas sedimentarias y pueden tener origen litogenético, y biógeno y se clasifican en calizas y dolomitas, en las cuales el mineral calcita (CaCO_3) es el más abundante en las primeras y el mineral dolomita [$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$] en las segundas (Boggs, 2012). Es importante mencionar que debido a que los radios iónicos del Ca^{2+} y del Mg^{2+} y las cargas son similares hacen posible que el magnesio pueda a sustituir al calcio en la estructura de la calcita por lo que la fórmula de la calcita se puede escribir como $(\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{CO}_3$, donde x está comúnmente en el rango de 0.01- 0.25 nunca excediendo el valor de 0.4 (Leeder, 1982; Sposito, 2008).

Las calizas proceden de la precipitación del carbonato de calcio que existe en disolución en las aguas continentales y oceánicas. En realidad, el carbonato de calcio es una

sustancia insoluble, sin embargo cuando reacciona con el ácido carbónico, procedente de la disolución del anhídrido carbónico en el agua, se transforma en bicarbonato, que sí es soluble (Leeder, 1982).



Cuando la reacción ocurre en sentido directo, se produce la disolución de las calizas. En cambio, en sentido inverso ocurre precipitación del carbonato de calcio.

Los carbonatos en los sedimentos pueden tener varios orígenes, pero dos son los principales, pueden ser heredados de una caliza o de una calcilutita u otras rocas sedimentarias intemperizadas que contengan calcita o dolomita (Porta et al., 2003), la otra es por la depositación de esqueletos de organismos carbonatados, tales como microfósiles enteros, fósiles enteros y/o fragmentados (Boggs, 2012). El material calcáreo de los sedimentos consiste principalmente en los dos polimorfos del CaCO_3 , aragonita y en mucho mayor proporción calcita (Eby, 2004) porque la aragonita es solamente estable en condiciones de altas presiones dadas bajo la superficie de la corteza terrestre (Leeder, 1982).

9.3 Materia Orgánica

La materia orgánica que se encuentra en los sedimentos tiene su origen en los residuos de organismos tanto vegetales como animales así como algunos de sus productos de secreción y descomposición (materia orgánica particulada). La biomasa vegetal está constituida mayoritariamente en un 70% por material celulósico (celulosa y hemicelulosa) y un 18 % de lignina, el resto son diversos compuestos poliméricos como proteínas, azúcares, ceras, pigmentos, etc. El tipo y la cantidad de materia orgánica depende de las características geográficas y climáticas, en las zonas tropicales la entrada es de varias toneladas por hectárea mientras que en zonas áridas es a lo más unas cuantas décimas de tonelada por hectárea (Domènech y Peral, 2006).

La materia orgánica puede presentarse de manera disuelta y/o particulada y se clasifica en función del tamaño (la disuelta es toda aquella menor a $0.5 \mu\text{m}$), otra característica de la materia orgánica disuelta es que normalmente se encuentra en mucha mayor proporción que la particulada (Libes, 2009).

La materia orgánica en general tiene una fuerte afinidad por los metales, a los cuales atrapa formando quelatos, sus características son (Seoáñez, 1999):

- A. Normalmente tiene un contenido importante de metales.

- B. Forma complejos muy estables con los metales, como los quelatos, que a su vez, hacen que los metales puedan mantenerse en solución, mientras que en condiciones normales formarían precipitados insolubles.
- C. La vegetación es capaz de absorber muchas formas de elementos metálicos combinados con la materia orgánica.
- D. Los quelatos metálicos solubles aumentan la solubilidad de los metales aportados con las aguas residuales, facilitando y acelerando los procesos de transporte hacia las raíces de los hidrófitos.

La materia orgánica disuelta en las aguas naturales es capaz de modificar la solubilidad, el potencial redox y la precipitación de los metales. Es aceptado que el rol primario de la materia orgánica en el transporte de metales pesados se da por mecanismos de complejación con compuestos húmicos. (Duinker, 1980).

También debe ser considerada la producción de materia orgánica animal. Después de la muerte un organismo el rompimiento comienza. Este proceso puede ser expresado como sigue:



Los productos de la mineralización de la materia orgánica llevan a 6 veces más productos ácidos que productos alcalinos, por lo que el pH en los sedimentos puede ser abatido (Duinker, 1980). Sin embargo el material calcáreo puede amortiguar el cambio cuanto haya suficiente CaCO_3 disponible como sería el caso de la zona de estudio.

La producción de compuestos ácidos termina cuando la CH_2O (fórmula empírica de la materia orgánica según Libes (2009), cuyo número de oxidación del C es cero) se ha agotado, entonces un pH mínimo está presente en los sedimentos, lo que puede llevar a cambiar el estado de los metales si no se cuenta con una capacidad de amortiguamiento y lo que lleva a una correlación negativa entre el contenido de CaCO_3 y de materia orgánica (Olausson, 1980).

Los grupos funcionales de la materia orgánica interactúan con los metales con el siguiente orden decreciente de afinidad (Mulligan et al., 2010).

enolatos>aminas>azo-compuestos>anillo N>carboxilatos>éteres>carbonilos

Es de trascendencia mencionar que aparte del pH, de la alcalinidad y los niveles altos de Ca, Mg, Na y K pueden disminuir de manera importante la sorción de metales pesados

por parte de la materia orgánica (Mulligan et al., 2010).

9.4 Elementos Mayores

La corteza es la capa externa de la Tierra y corresponde al 0.4% de la masa de ésta. La corteza es muy heterogénea ya que está constituida de un gran número de diferentes tipos de rocas, se ha estimado que la corteza se compone de cerca un de 65% de rocas ígneas, 28% de metamórficas y 8% de sedimentarias, en contraste, la corteza continental se compone en un 80% de rocas sedimentarias (O'Neill, 1993). Los elementos más abundantes en la corteza continental de acuerdo con Wedepohl (1995) son: Oxígeno (47.20%) > Sílice (28.80%) > Aluminio (7.96%) > Hierro (4.32%) > Calcio (3.85%) > Sodio (2.36%) > Magnesio (2.20%) > Potasio (2.14%) > Hidrogeno (0.90 %) > Titanio (0.40%).

Los principales elementos en suelos y sedimentos son aquellos con concentraciones que exceden 100 mg/kg (100 ppm), su concentración se expresa en % y son conocidos como elementos mayores, todos los demás elementos presentes se denominan traza (Sposito, 2008).

En el presente trabajo se evaluaron los elementos mayores SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 , MnO , CaO , MgO , Na_2O , K_2O , SO_3 y P_2O_5 . A continuación se da la abundancia y distribución de los elementos mayores que se evaluaron en el presente estudio.

9.4.1 Silicio

La mayoría de la corteza terrestre se compone de minerales silicatados (28.80%) (Wedepohl, 1995), debido a que en la corteza existe suficiente O^{2-} (el elemento más abundante de la corteza), se pueden formar tetraedros (SiO_4), formando así los diferentes minerales (O'Neill, 1993). Un hecho es que, mientras mayor sea la relación Si-O, el mineral es más resistente a la intemperización (Sparks, 2003; Sposito, 2008).

9.4.2 Aluminio

El aluminio es el tercer elemento más abundante en la corteza terrestre (7.96%) (Wedepohl, 1995), que junto con el oxígeno y el silicio, se encuentra ampliamente distribuido en los minerales de aluminosilicatos. En casos como en los feldespatos y las arcillas, el aluminio es un componente esencial en su estructura, comparando el radio iónico del silicio (0.026 nm) con el radio iónico del aluminio en relación con su número de coordinación (0.039 nm) para 4 y (0.054 nm) para 6 (Sposito, 2008), le permite formar estructuras tetraédricas y octaédricas muy estables respectivamente (O'Neill, 1993). En otros minerales como en los piroxenos y anfíboles también se puede dar el fenómeno de la sustitución isomórfica de Si^{4+} por Al^{3+} (Sposito, 2008).

El aluminio en los sistemas industriales es el segundo metal más utilizado, (solo

después del hierro) (Cox, 1995). A pH menores a 4.5 el aluminio es soluble y se vuelve tóxico para las plantas reduciendo su crecimiento (Aguirre, 2001), situación que no se presenta en la zona de estudio.

9.4.3 Hierro

La concentración de hierro en la corteza terrestre se calcula en 4.32% (Wedepohl, 1995), la acción oxidante de la atmósfera hace que los estados de Fe^0 y Fe^{2+} sean muy inestables haciendo que ambos se oxiden a Fe^{3+} . En condiciones oxidantes el hierro se precipita en la forma de goetita ($FeO \cdot OH$) o hematita (Fe_2O_3), que son la formas predominantes en los sedimentos; si se presentan condiciones con baja concentración de oxígeno el Fe^{3+} se reduce a Fe^{2+} el cual es soluble por lo que pasa a la fase disuelta. La baja solubilidad del Fe^{3+} significa que el ciclo del hierro es dominado por fenómenos de transferencia de masa, es decir, por el transporte de las formas insolubles, así que la mayor parte del hierro que llega a los océanos es transportado por los ríos como sólidos suspendidos (O'Neill, 1993).

El hierro puede ser encontrado en la naturaleza en minerales como lo son la hematita (Fe_2O_3), la siderita ($FeCO_3$), la pirita (FeS_2), la goetita ($FeO \cdot OH$) y como Fe^{2+} soluble en condiciones ácidas (Kabata-Pendias, 2011).

9.4.4 Magnesio y Calcio

El magnesio y el calcio son los dos primeros miembros del grupo de los llamados metales alcalinotérreos (Cox, 1995), estos elementos tienen una abundancia relativa en la corteza terrestre que los hacen ocupar el séptimo (2.20%) (Wedepohl, 1995) y quinto (3.85%) (Wedepohl, 1995) lugares respectivamente, estos elementos están muy relacionados debido a sus configuraciones electrónicas son muy similares y por lo tanto también sus reactividades.

Éstos junto con el hierro constituyen la mayor parte de los cationes encontrados en las rocas ígneas básicas (O'Neill, 1993).

Los ciclos geoquímicos de los 2 elementos son muy similares, excepto por las diferencias derivadas de las variaciones de la solubilidad de los diversos compuestos, en general los compuestos de calcio son menos solubles, ocasionando que mucho del calcio sea transportado por los ríos hacia el océano en forma suspendida.

9.4.5 Sodio y Potasio

El sodio ocupa el sexto lugar en abundancia con un 2.36% en la corteza terrestre y el potasio es el octavo con un 2.14% (Wedepohl, 1995), estos dos metales se encuentran en el mismo grupo de metales alcalinos de la tabla periódica, sus sales tienen solubilidades

similares, muy altas en ambos casos provocando la fácil intemperización y una rápida lixiviación hacia el océano, pero su comportamiento geoquímico difiere en varias formas. El sodio y el calcio se pueden encontrar en silicatos debido a la sustitución isomórfica mientras que al potasio se encuentra separado en minerales primarios tales como las ortoclasas, los feldespatos y las micas (O'Neill, 1993).

9.4.6 Manganeso

El manganeso en los suelos y los sedimentos generalmente proviene del material parental (Kabata-Pendias, 2011), tiene una concentración promedio en la corteza continental de 716 mg/kg (Wedepohl, 1995) comúnmente como óxidos de Mn (II) asociados al oxígeno, a los carbonatos y a la sílice (Smith y Paterson, 1995), con la particularidad de formar óxidos hidratados con estados de valencia mezclados (Aguirre, 2001) y por ser miembro de la familia del hierro tiene una geoquímica similar a éste (Kabata-Pendias, 2011).

El Mn tiene muchas aplicaciones en la metalurgia como componente de los aceros para impartir dureza y como agente antioxidante, las aleaciones con Mn son utilizadas en la electrónica (Kabata-Pendias, 2011), también tiene aplicación para la producción de pigmentos, cerámica y cristal sin embargo los problemas ambientales son relativamente insignificantes (Smith y Paterson, 1995).

9.4.7 Titanio

El contenido de titanio en la corteza continental está en el orden de los 4010 mg/kg (Wedepohl, 1995), siendo el titanio un elemento muy común encontrarlo en varios tipos de rocas y como óxidos de importancia económica tales como la ilmenita (FeTiO_3) y el rutilo (TiO_2), respectivamente (Kabata-Pendias, 2011). La extracción del metal es muy costoso, como elemento es muy electropositivo y difícil de reducir (Cox, 1995).

Los óxidos de titanio son muy insolubles y su concentración en las aguas naturales es muy baja, es un elemento que no es esencial para la vida y considerando como no tóxico (Cox, 1995).

El principal problema ambiental relacionado con el titanio está conectado con los óxidos de hierro debido a que estos deben ser separados durante el proceso de purificación del óxido de titanio. Los usos más importantes por ser un metal ligero y resistente se dan en la aeronáutica y también se utiliza en la fabricación de pinturas (Cox, 1995).

9.4.8 Azufre

El azufre tiene una concentración promedio en la corteza continental de 697 mg/kg (Wedepohl, 1995), que aunque es relativamente poco común en la corteza, por su versatilidad en combinarse con otros elementos lo hace muy importante en el medio

ambiente. El azufre puede presentarse como S^{2-} o como SO_4^{2-} según el potencial redox del medio donde se encuentre, los elementos que comúnmente se encuentran unidos al azufre (Fe, Ni, Cu, Zn, Pb, Hg, Mo y Sb) especialmente como sulfuro formando compuestos muy estables se clasifican geoquímicamente como calcófilicos (Cox, 1995) o metales de tipo B, llamados así por formar enlaces mayormente covalentes y presentar configuraciones electrónicas nd^{10} y $nd^{10}(n+1)s^2$ y localizarse en el extremo derecho de la zona ocupada por los metales en la tabla periódica (Domènech y Peral, 2006).

9.4.9 Fósforo

El contenido de fósforo en la corteza continental está en el orden de los 757 mg/kg (Wedepohl, 1995), el fósforo en los suelos y sedimentos se encuentra casi exclusivamente en forma de orto-fosfato por su gran afinidad con el oxígeno, los fosfatos inorgánicos más importantes generalmente de los iones metálicos Al^{3+} , Fe^{3+} y Ca^{2+} ; dentro de los minerales más comunes de P(V) se encuentran la hidroxiapatita $Ca_5(PO_4)_3OH$, la fluoroapatita $Ca_5(PO_4)_3F$, la estengita $FePO_4 \cdot 2H_2O$ y la variscita $AlPO_4 \cdot 2H_2O$ (Aguirre, 2001) y la cloroapatita $Ca_5(PO_4)_3Cl$ (Seiler et al., 1988).

La importancia ambiental radica en que el ciclo biogeoquímico del fósforo se ve acelerado por las actividades humanas tales como el uso de fertilizantes y detergentes; cabe mencionar que el fósforo junto con otros nutrientes es un importante factor de la eutrofización, aunque el fósforo es probablemente el nutriente limitante en la producción de la biomasa vegetal así como de varias reacciones microbianas (Seiler et al., 1988).

9.5 Elementos Traza

El termino elemento traza se da en función de la concentración en que estos elementos se encuentran en el medio, también se conocen como metales pesados debido a su alta densidad ($>5g/cm^3$), prácticamente todos los metales de transición pueden considerarse metales pesados, las excepciones a esta definición son el titanio ($4.5 g/cm^3$) y el arsénico que aunque se considera un no-metal tiene una densidad de $5.7 g/cm^3$ (Domènech y Peral, 2006). Un metal se define como aquellos elementos buenos conductores de la electricidad adicionalmente a otras características típicas, se clasifican con base a su toxicidad y disponibilidad en: no-críticos, tóxicos (son muy insolubles y raros) y muy tóxicos (fácilmente accesibles y muy tóxicos).

Hay cinco fuentes principales de metales pesados en los sistemas acuáticos según Förstner (1980):

- A. Intemperismo de los minerales. Esta es la fuente de los valores de fondo.
- B. Proceso industrial de metales y minerales. Durante el procesamiento de minerales polvo

de metal se forma, el cual es parcialmente filtrado por los sistemas de purificación de aire, cantidades apreciables son vertidos durante los procesos de refinación y tratamiento de metales, por ejemplo la galvanización (zinc en los tubos de fierro como recubrimiento protector).

- C. *El uso de metales y compuestos metálicos en procesos industriales. Sales de cromo son usadas ampliamente en las tenerías y en recubrimientos de metales, los compuestos de cobre son utilizados como fungicidas en los cultivos y tetrametilo y/o tetraetilo de plomo como agente antidetonante en algunos combustibles.*
- D. *Extracción de combustibles fósiles, producción de cemento y ladrillos. La extracción de petróleo es particularmente contaminante en arsénico, zinc, cadmio, cobre, níquel y vanadio. Fuertes emisiones de zinc, plomo, selenio y arsénico son resultado de la producción de cemento.*
- E. *Gestión de residuos, por la lixiviación de metales en los rellenos sanitarios, en la incineración de residuos urbanos, en este punto es importante mencionar el efecto de las emisiones de Cr, Cu, Mn, Ni, Pb y Zn (Domènech y Peral, 2006), así como la disposición de lodos procedentes de las plantas de tratamiento de aguas residuales.*

En el presente trabajo se evaluaron los siguientes metales traza: Zn, Ni, Cr, Pb, V, Cu y Cd a continuación se presenta un breve resumen de la distribución, concentración, propiedades y usos de los metales traza estudiados.

9.5.1 Zinc

El zinc tiene una concentración media en la corteza continental de 65 mg/kg (Wedepohl, 1995), principalmente como ZnS, por lo que se clasifica como un elemento calcófilico, la oxidación superficial libera Zn^{2+} soluble el cual ocasionalmente puede unirse a carbonatos y/o silicatos (Cox, 1995). El Zn es un elemento muy móvil durante la intemperización siempre y cuando no existan concentraciones importantes de fósforo y arcillas, por otra parte, debe mencionarse que a menudo se observan altas concentraciones en suelos calcáreos y en los ricos en materia orgánica (Kabata-Pendias, 2011). El zinc es un elemento esencial para la vida siendo el más importante de los metales traza pero un exceso puede ser tóxico aunque mucho menos que otros elementos (Cox, 1995).

El zinc es usado esencialmente como revestimiento anticorrosión de metales, en baterías y en aleaciones especiales (Cox, 1995).

9.5.2 Níquel

El níquel en la corteza continental se encuentra en una concentración promedio de 56 mg/kg (**Wedepohl, 1995**) aunque la concentración en las rocas máficas y ultramáficas pueden presentarse concentraciones en el rango 1400-2000 mg/kg (**Kabata-Pendias, 2011**), es un elemento fuertemente siderofílico, las principales fuentes son el mineral la pentlandita cuya composición aproximada es $(\text{Ni,Fe})_9\text{S}_8$ y la garnierita $(\text{Mg,Ni})_6[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$, al ser intemperizados se libera el metal como Ni^{2+} (**Cox, 1995**).

El Ni un elemento esencial pero su rol en mamíferos es muy limitado (en humanos 0.1-1 ppm), de hecho su presencia está confinada a una metaloenzima, específicamente la ureasa (**Cox, 1995**).

El Ni es un elemento bastante tóxico, muchas plantas no pueden crecer en suelos contaminados, aunque hay especies tolerantes las cuales pueden acumular altas concentraciones. En humanos el polvo de este metal ha sido reconocido como causa de cánceres ocupacionales, incluyendo el de pulmón. El metal a veces es usado en joyería y se ha observado que las personas especialmente sensibles pueden presentar dermatitis, también el Ni es un componente importante de muchas aleaciones ferrosas y no ferrosas, y es muy usado en la galvanoplastia (**Cox, 1995**).

9.5.3 Cromo

El cromo tiene una concentración promedio en la corteza continental de 126 mg/kg (**Wedepohl, 1995**), puede existir en varios estados de oxidación por lo que su geoquímica es compleja por la fácil conversión de un estado de oxidación a otro, siendo las más estables el Cr(III) y el Cr(VI), es posible encontrarlo en rocas máficas y ultramáficas en concentraciones superiores a 3000 mg/kg (**Kabata-Pendias, 2011**). En la forma más reducida comúnmente encontrada en la naturaleza Cr(III), el cromo es muy poco soluble lo que lo hace menos móvil en las aguas naturales en pH de 7 o más como es el caso de la zona de estudio, por otro lado, en la forma más oxidada Cr(VI) (cromatos) y más estable en ambientes oxidantes, el elemento es mucho más soluble, tóxico y carcinogénico (**Cox, 1995**).

El Cr en forma de cromatos es utilizado como pigmentos, en la metalurgia es un componente importante que se usa a modo de recubrimiento (cromado) y como constituyente del acero inoxidable (**Cox, 1995**).

9.5.4 Plomo

El plomo en las rocas de la corteza continental se encuentra en una magnitud promedio de 14.8 mg/kg (**Wedepohl, 1995**), principalmente en dos estados de oxidación Pb(II) y Pb(IV), pero la química ambiental de este elemento es dominada por el Pb(II). El

radio iónico del Pb^{2+} es de 125 pm e isomórficamente reemplaza al K^+ en los silicatos o al Ca^{2+} (106 pm) en los carbonatos y apatitas, el plomo también tiene una fuerte afinidad por el azufre (calcófilico) por ejemplo en la galena (PbS) (Davies, 1995).

El suelo es un sumidero del Pb antropogénico y están bien reconocidas las fuentes, la minería, la agricultura ($PbHAsO_4$ como plaguicida) e industria; el plomo se utiliza en aleaciones (Pb/Sb) para baterías, cartuchos de escopeta y en aleaciones (Pb/Sn) para soldaduras, se usó en pinturas por muchos años para promover la polimerización y también ha tenido un importante uso como antidetonante en gasolinas en forma de $Pb(IV)$ especialmente en compuestos tetra-alquil y tetra-aril (Davies, 1995).

9.5.5 Vanadio

El vanadio tiene una abundancia en la corteza continental de 98 mg/kg (Wedepohl, 1995), al menos se conocen 60 diferentes minerales de V, en rocas ígneas el V se encuentra en muy altas concentraciones, en cambio en rocas ígneas ácidas el contenido de V es mucho menor (Edwards et al., 1995).

El contenido de V en los suelos y sedimentos depende principalmente del material parental y de su desarrollo, los valores más altos se han identificado en los suelos y sedimentos provenientes de rocas máficas (Kabata-Pendias, 2011), generalmente el V está en las rocas como sal insoluble de $V(III)$ que además tiene un radio iónico similar al del $Fe(III)$, lo que hace posible que exista sustitución en los minerales de Fe (Edwards et al., 1995).

El V tiene una amplia gama de usos industriales, metalurgia y electrónica, en todos los casos la cantidad de V usada es relativamente pequeña y representa un riesgo mínimo en términos ambientales, sin embargo en la industria petroquímica es un elemento que está presente en cantidades considerables especialmente en las fracciones pesadas del petróleo cuya concentración puede ir de los 0.6 a los 1400 mg/kg (Edwards et al., 1995).

9.5.6 Cobre

El cobre en la corteza continental se encuentra en un rango de 25 mg/kg (Wedepohl, 1995), es uno de los elementos traza más importantes para plantas y los animales, el cobre está asociado a la materia orgánica, óxidos de hierro (siderófilico) y manganeso, a las arcillas silicatadas y otros minerales, como la covelita, la bornita, la cubanita, la cuprita, etc. (Baker y Senft, 1995).

La abundancia del Cu en rocas basálticas es mayor que en las graníticas, y es muy baja en las rocas carbonatadas siendo el $Cu(II)$ el estado de oxidación más importante (Baker y Senft, 1995).

El cobre tiene amplia variedad de aplicaciones, por ejemplo como en utensilios de cocina, como conductor térmico y eléctrico, en la agricultura (como componente de plaguicidas), se emplea en aleaciones y en la sanitización (Seiler et al., 1988).

9.5.7 Cadmio

El cadmio es un elemento relativamente poco común en el ambiente su abundancia en la corteza continental está en el orden de los 0.1 mg/kg (Wedepohl, 1995), es un metal muy calcófilico por lo que es muy común encontrarlo asociado al azufre.

El Cd no es un elemento esencial para la vida y es muy tóxico, tiende a ser muy absorbido por los organismos marinos lo cual es muy factible encontrarlo en muy bajas concentraciones en las aguas superficiales donde hay abundancia de éstos, por lo que en las aguas profundas es más probable encontrar concentraciones más elevadas, atípicamente altas concentraciones también pueden encontrarse en ríos y estuarios cercanos a zonas mineras e industriales, en el primer caso por la extracción y procesamiento del zinc y otros metales calcófilicos y en el caso de los centros industriales la presencia del cadmio puede deberse al hecho que es usado como protector anticorrosivo de metales y en la fabricación de baterías (Cox, 1995; Masters y Ela, 2008).

10. DESCRIPCIÓN DEL ÁREA DE ESTUDIO

La información que se presenta a continuación describiendo el área de estudio y la hidrología de la laguna, a menos de que se cite otra fuente, está basada en el Programa de Manejo del Área de Protección de Flora y Fauna Laguna de Términos, emitido por la Secretaría de Recursos Naturales a través del **Instituto Nacional de Ecología (INE)** en el año de **1997** (texto vigente a la fecha de consulta).

10.1 Localización Geográfica

El Área de Protección de Flora y Fauna Laguna de Términos (APFFLT) tiene una extensión total de 7 050 465 125 Km² dentro de la cual habitan alrededor de 200 000 personas. El APFFLT se ubica en la zona costera del estado de Campeche y abarca los municipios del Carmen y parte de los municipios de Palizada, Escárcega y Champotón (CONANP, 2012).

Ilustración 2. Mapa de Ubicación de la Laguna de Términos, Campeche. México



Modificado de Google Earth con QGIS (2016)

Sus coordenadas geográficas extremas son: 18°03'27" y 19°10'35" de Latitud Norte y 91°03'16" y 92°28'38" de Longitud Oeste (CONANP, 2012).

El cuerpo lagunar principal del área de protección es la propia Laguna de Términos, representa el de mayor volumen en la porción mexicana del Golfo de México. La laguna es

somera, con profundidad promedio de 3-3.5 m, y dos bocas de conexión con el mar. La superficie aproximada de la Laguna de Términos es de 1 662 Km², pero si se incluyen los sistemas fluvio-lagunares asociados a ésta es de aproximadamente 2 007 Km² (INE, 1997).

La longitud de la laguna es de 70 Km y la anchura máxima es de 40 Km. La Boca de Puerto Real, cuyo ancho promedio de 3.2 Km, presenta aguas marinas transparentes y un delta interior bien definido. La Boca del Carmen, presenta un ancho promedio de 3.8 Km y es influenciada por las aguas del Río Palizada con abundantes terrígenos finos en suspensión que producen turbidez formando un delta exterior (INE, 1997).

10.2 Fisiografía

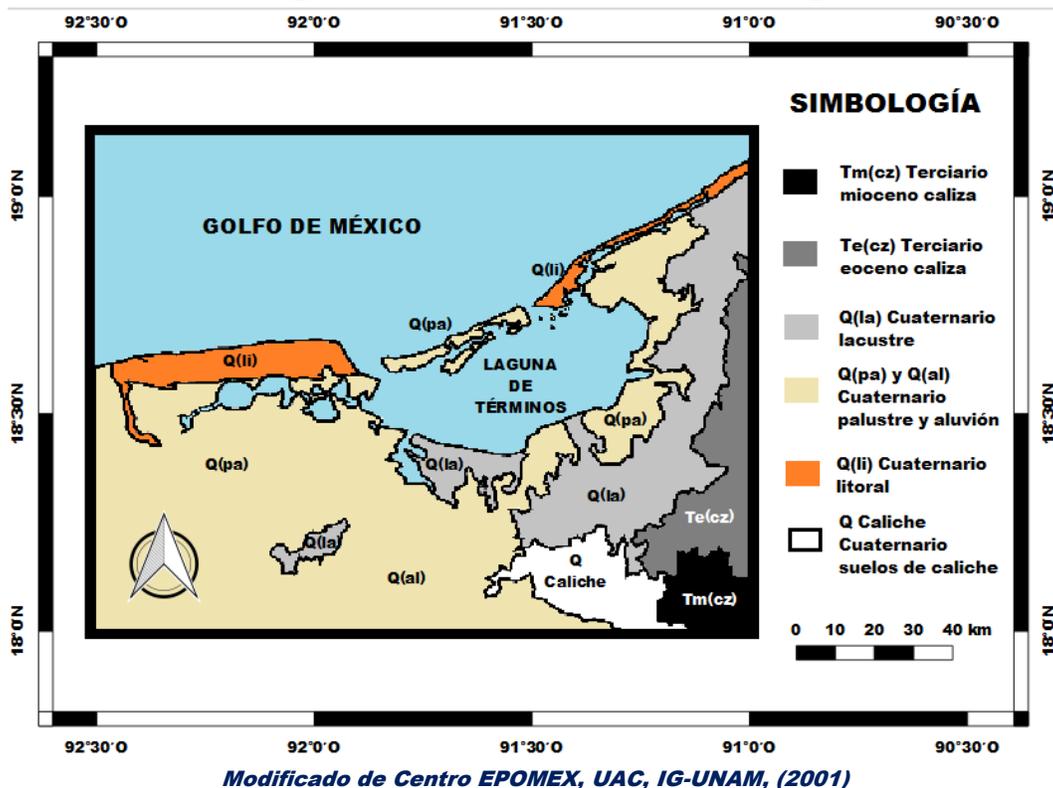
En el Programa de Manejo del Área de Protección de Flora y Fauna Laguna de Términos se indica que: **“La región de la Laguna de Términos forma parte de la provincia fisiográfica Llanura Costera del Golfo. La plataforma continental frente a la Laguna corresponde a los extremos sureste y suroeste de las provincias geológicas Bahía de Campeche y Sonda de Campeche. La Bahía de Campeche es una extensión marina de la Cuenca Macuspana-Tabasco, en tanto que la Sonda de Campeche es una amplia plataforma carbonatada con topografía casi llana hacia la subprovincia Península de Yucatán, y terrígena hacia la subprovincia Zona Pantanosa de Tabasco”.**

10.3 Geología

La cuenca de la Laguna de Términos es el resultado de un cuerpo lagunar más extenso rellenado por el aporte de sedimentos y del desarrollo de llanuras aluviales de los ríos que fluyen hacia sus riberas sur y occidental, así como por aporte de materia orgánica. La barrera litoral está formada principalmente por varias series de antiguas líneas de playa (INE, 1997).

El área de estudio se encuentra en un margen pasivo, la fuente principal de sedimentos terrígenos está controlada por la Sierra Madre de Chiapas la cual ha estado siendo levantada por la subducción de la Placa de Cocos (Carranza-Edwards, 2001).

Ilustración 3. Geología del Área de Protección Laguna de Términos



10.4 Edafología

La región que rodea la Laguna de Términos presenta seis clases principales de suelo: 1) Gleysol eútrico y mólico; 2) Feozem calcárico; 3) Solonchack gléyico; 4) Regosoles eútricos y calcárico; 5) Histoso, y 6) Vertisol pélico. Estos tipos de suelos representan una amplia gama de características físicas, químicas, de fertilidad y de capacidad de soporte para la práctica de actividades agrícolas y ganaderas. Asimismo permiten el desarrollo de diversas comunidades vegetales como la selva mediana perennifolia, el pastizal y el manglar (INE, 1997).

10.5 Climatología

De acuerdo con la clasificación climática de Köppen modificada por E. García el Área de Protección de la Laguna de Términos presenta tres diferentes tipos de clima: 1) clima cálido subhúmedo intermedio con lluvias en verano ($Aw_1(w)$) en Isla Aguada, frente a la Boca de Puerto Real; 2) clima cálido subhúmedo ($Aw_2(w)$) en la zona que rodea a la Laguna de Términos, incluyendo la Isla del Carmen, y 3) clima cálido húmedo con abundantes lluvias en verano ($Am(f)$) en la zona de Palizada, Pom-Atasta hasta el Río San Pedro-San Pablo (INE, 1997).

En cuanto a la temperatura se presenta un promedio anual calculado en el período de 1945 al 2010 de 26.9°C; la menor se presenta en enero y diciembre con 23.5°C, la mayor se presenta en mayo con 30.7 °C y en cuanto a la precipitación anual calculada en el mismo periodo se presenta un promedio de 1 926.2 mm siendo el marzo el mes más seco con tan sólo 6.5 mm y el mes más húmedo es junio con 442 mm (INEGI, 2013).

10.6 Características Hidrológicas de la Laguna de Términos

10.6.1 Salinidad

Con base a la hidrodinámica presente en la laguna, se observan 5 áreas con valores distintos de salinidad: 1) La zona afectada por la descarga de los ríos denominada área fluvio-lagunar presenta valores de salinidad de 9.2 a 28.6 g/kg durante la época de lluvias y estiaje respectivamente; 2) la zona de transición entre el área fluvio-lagunares y el litoral interno de la Isla del Carmen registra valores de salinidad entre 10 y 36 g/kg, dependiendo también de la época del año; 3) en el norte de la Laguna, al lado de la Isla del Carmen, por la persistente influencia marina se obtienen registros de salinidad de entre 14.9 y 34.7 g/kg en noviembre y junio, respectivamente; 4) la Boca de Puerto Real está fuertemente influenciada por la entrada de aguas marinas del Golfo de México y aunado al escaso aporte de aguas dulces continentales y la gran evaporación presenta valores que fluctúan entre 40 y 22 g/kg en junio y diciembre, respectivamente; 5) la Boca del Carmen, según la época, está influenciada por la descarga de agua dulce de los sistemas fluvio-lagunares adyacentes, las aguas marinas del Golfo de México o por las aguas salobres de la laguna; los registros en esta zona fluctúan de 6.8 a 31.3 g/kg en noviembre y junio, respectivamente (INE, 1997).

10.6.2 Transparencia

1) Los valores promedio de transparencia en la zona afectada por los sistemas fluvio-lagunares varían de 24 a 62% en octubre y febrero, respectivamente; 2) la cuenca central de la laguna presenta valores desde 10 a 100%, sin un patrón estacional; el litoral interno de la Isla del Carmen registra valores entre 33.2 y 63.4% en diciembre y junio, sin un patrón estacional; 3) la Boca de Puerto Real presenta los valores más bajos en diciembre, con un 27%, y el más elevado, de 100%, durante junio y julio; 4) la Boca del Carmen registra entre 14.3 y 31.7% en noviembre y junio, respectivamente (INE, 1997).

10.6.3 Temperatura

La distribución de temperatura dentro de la laguna presenta 5 zonas principales: 1) La zona afectada por la descarga de los sistemas fluvio-lagunares presenta valores de temperatura entre 20 y 32 °C; 2) la zona de transición entre los sistemas fluvio-lagunares y el litoral interno de la Isla del Carmen registra valores de entre 21 y 31 °C; 3) la zona norte del

litoral interno de la Isla del Carmen presenta valores que fluctúan entre 28,1 y los 30.8 °C en enero y junio, respectivamente; 4) en la Boca de Puerto Real los registros van de 33.5 a 23.8 °C durante agosto y diciembre, respectivamente; 5) el intervalo de temperatura reportado para la Boca del Carmen oscila entre 22.1 °C en noviembre y 30.9 °C en junio (INE, 1997).

10.6.4 Oxígeno disuelto

Se ha reportado que en la Laguna de Términos existe una buena oxigenación debido a la acción del flujo neto, de los vientos y de la producción primaria (INE, 1997). Los valores observados son cercanos o mayores a la saturación en todos los casos, con un rango de 86 a 150% y un valor promedio de 99.6% (Vázquez-Botello, 1977; INE, 1997).

10.6.5 Procesos marino-costeros asociados

Los procesos principales que ocurren en la zona marina adyacente a la Laguna de Términos dentro de la Sonda de Campeche, son: el transporte y movimiento de las corrientes litorales; el flujo predominante hacia el interior de la laguna; el aporte de las aguas fluviales; la descarga de aguas mezcladas (dulce y salada) de la Laguna de Términos; los procesos deltaicos en las bocas de la laguna, así como el intercambio físico, químico y biológico entre la Laguna de Términos y las aguas marinas adyacentes, el proceso de enriquecimiento de las aguas y la entrada de numerosas especies de importancia comercial (INE, 1997).

Los ríos principales que desembocan a la laguna son el río Palizada que descarga en promedio 240 m³/s, el río Chumpán 35 m³/s y el río Candelaria 2 m³/s (Magallanes-Ordóñez et al., 2014), el caudal más importante del río Palizada se debe a que es un abrazo del río Usumacinta, el cual éste último nace en un lugar en la parte alta de la Sierra de los Cuchumatanes, en el Departamento de Totonicapán en Guatemala (INSIVUMEH, 2015) donde esa parte de la sierra es una zona de rocas ígneas máficas y ultramáficas y donde también se presentan rocas metamórficas del terciario y del cuaternario (ArcGis, 2016).

10.6.6 Vientos

La predominancia de vientos del sureste de velocidades de 4 a 6 km/h en la temporada de secas (Febrero-Mayo), aunada al aporte fluvial dominante, es decir cuando los vientos están a favor del cauce del río Palizada, se produce un efecto neto de exportación de agua de esta zona hacia la Laguna de Términos y de ésta al Golfo de México (INE, 1997).

En invierno, es decir en la temporada de Nortes (Octubre-Enero), existe la presencia de vientos sostenidos del norte y del noroeste con una velocidad promedio de 8 m/s y de los Nortes (vientos con velocidades >30 km/h). Los vientos en la temporada de Nortes producen un efecto de retención del agua fluvial e incluso el favorecimiento del ingreso de agua marina a la laguna principalmente por la Boca de Puerto Real. Por lo somero de la laguna, los

vientos en general efectúan una importante mezcla vertical en la columna de agua, provocando la re-suspensión de sedimentos y nutrientes autóctonos y alóctonos, que son finalmente exportados a la plataforma continental en la Sonda de Campeche, enriqueciendo su productividad primaria (Páez-Osuna et al., 1987; INE, 1997; Magallanes-Ordóñez et al., 2014).

“La interacción de ambas masas de aire (la proveniente del sureste con la del noroeste) provoca una frontogénesis durante la época de nortes. La mayor parte del resto del año, existe un sistema de brisa marina con vientos, predominantemente del noroeste y este-sureste. La velocidad promedio de estos vientos varía entre 4 y 6 m/s. La brisa marina refleja la influencia regional del régimen de vientos. Se registra mínima existencia de vientos del suroeste” (INE, 1997).

10.6.7 Mareas

El tipo de mareas en la Laguna de Términos es mixto (diurnas y semidiurnas); el rango entre la pleamar media y la bajamar media en la Isla del Carmen es de 0.43 m, y los valores promedio de la pleamar máxima y la bajamar mínima han sido de 0.40 y -0.70 m respectivamente. De manera histórica los niveles de la pleamar máxima y la bajamar mínima han sido de 0.93 y -0.80 m respectivamente (INE, 1997).

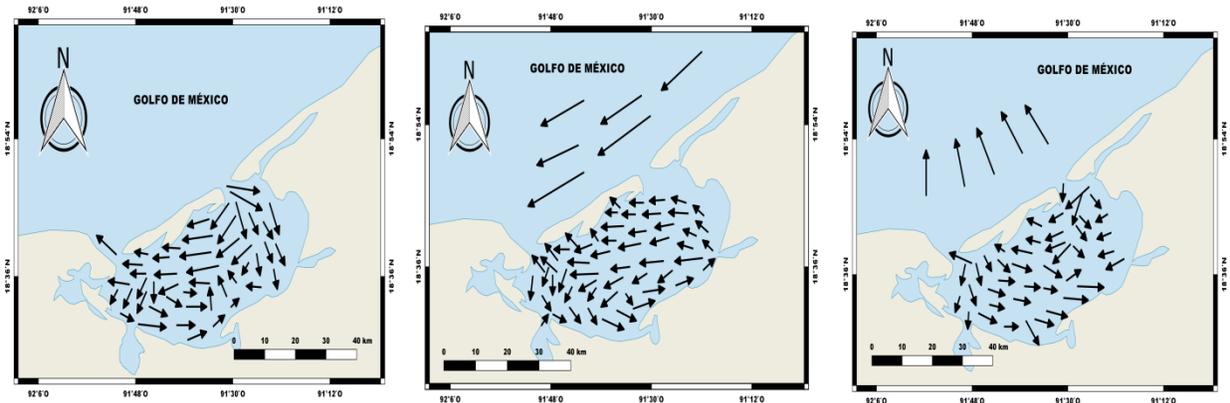
10.6.8 Corrientes

Las velocidades de las corrientes en el canal de la Boca del Carmen varían desde menos de 20 hasta más de 65 cm/s durante las mareas bajas, y hasta 86 cm/s durante las mareas altas, acompañadas ambas por la descarga del flujo de los ríos. El flujo neto en el interior de la laguna tiene un sentido predominantemente este-oeste, y es más notable en la porción norte que en la porción sur (INE, 1997) ya que en la parte sur existe la influencia de las descargas de los ríos especialmente en la temporada de lluvias (Junio-Septiembre), modificando así el flujo neto, debido a que el volumen de agua aportado por los ríos se incrementa a lo mismo que la cantidad de materiales terrígenos permitiendo que estos se distribuyan a través de toda la Laguna, limitándose de esta manera la entrada de agua marina (Páez-Osuna et al., 1987; INE, 1997).

Las velocidades de las corrientes en el canal de la Boca de Puerto Real son máximas durante la temporada de Nortes induciéndose así la entrada de agua marina y por lo tanto provocando un aumento en el nivel de la laguna (Mancilla y Vargas, 1980).

Como ya se mencionó en la temporada de secas (Febrero-Mayo) predominan los vientos del noroeste y del sureste que tienen bajas velocidades, lográndose así que las corrientes en la laguna sean dominadas por efectos de la marea provocando una mayor entrada de agua del golfo de México (INE, 1997; Magallanes-Ordóñez et al., 2014).

Ilustración 4. Patrón Estacional de Corrientes en la Laguna de Términos (Nortes, Lluvias y Secas respectivamente)

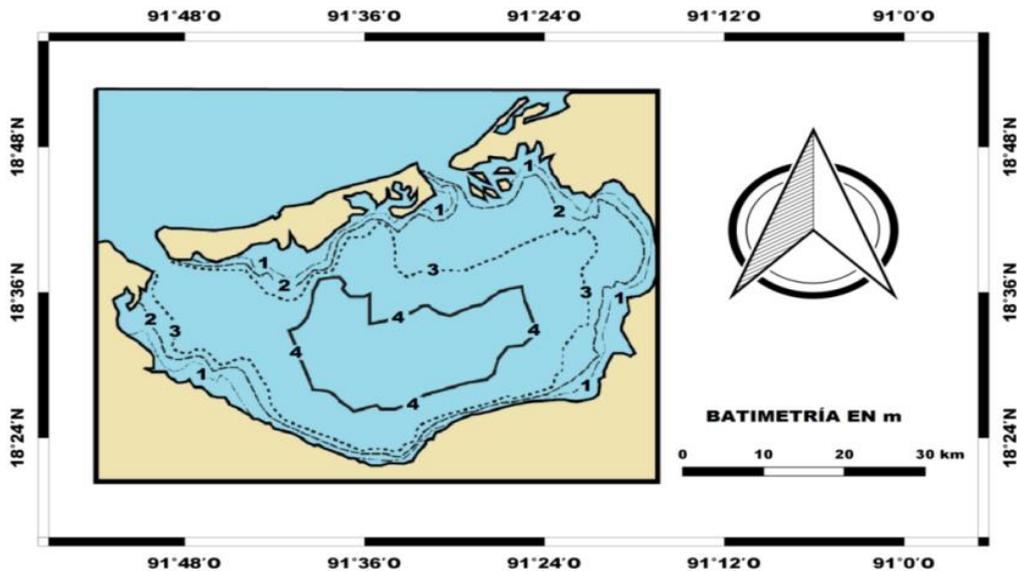


Modificado de SEMAR- DIGAOHM (2003) con mapas base de Natural Earth Quick Start con QGIS (2016)

10.6.9 Batimetría

La **ilustración 5** muestra que la laguna tiene una cuenca en el centro de 4 m de profundidad, después es seguida (del centro hacia afuera) por un área importante de 3 m y ya hacia las orillas se tienen las menores profundidades ocupando en general superficies menores respecto a las superficies dominadas por los 3 y 4 m de profundidad, aunque cabe destacar que en el área de la boca de Puerto de Real se tiene una superficie importante con una profundidad de 2 m probablemente asociado con el delta interno y que en el litoral interno de la Isla del Carmen la profundidades de 1 m o menos ocupan una superficie importante.

Ilustración 5. Batimetría de la Laguna de Términos



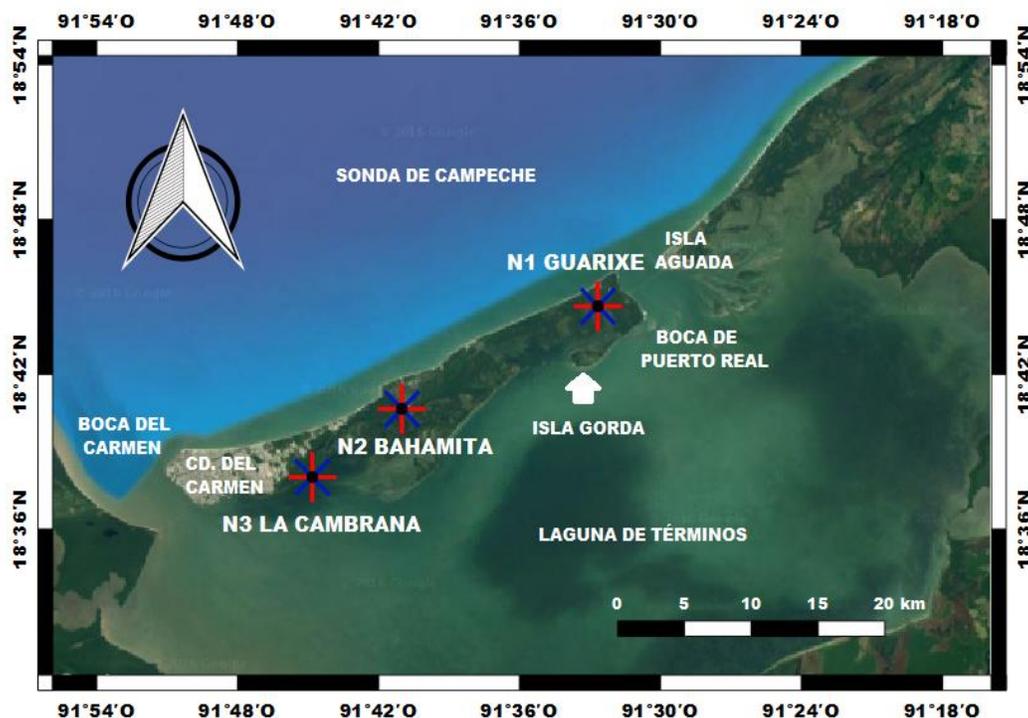
Modificado de: Escudero Castillo (2016)

11. METODOLOGÍA

11.1 Muestreo

Los 3 núcleos de sedimentos (denotados como N) que se estudiaron fueron colectados en la zona de manglar del litoral interno de la Isla del Carmen, el 13 de abril de 2014 introduciendo al fondo del punto seleccionado un tubo de PVC de 4" de diámetro con la ayuda de una barra que funcionaba como palanca para mejorar el par de torsión y así poder enterrar el tubo con mayor facilidad con el fin de no perturbar en exceso los sedimentos. La ubicación de sitios de muestreo se presenta en la **ilustración 6**:

Ilustración 6. Localización de los Sitios de Muestreo de los Núcleos



Modificado de Google Earth con QGIS (2016)

El criterio para seleccionar los sitios de colecta de los núcleos se basó en que fueran lugares que reflejaran las diferentes condiciones que se presentan en el área, donde se tuviera la posibilidad de tener influencia antropogénica y/o de eventos naturales. El N1 se localiza en una zona con una baja actividad humana, el N2, una zona natural y paso de lanchas y el N3, cerca de la zona urbana de Cd. del Carmen.

A continuación se presentan los parámetros de campo generados del muestreo.

Tabla 1. Parámetros de Campo en el Muestreo

No. NÚCLEO	NOMBRE SITIO DE MUESTREO	HORA	COORDENADAS	pH	SALINIDAD g/kg	TEMP. (°C)	LONGITUD NÚCLEO (cm)	COLUMNA AGUA (cm)	DIST. A LA ORILLA (m)
1	GUARIXE	10:46	18°44'46.67"N 91°34'20.60" O	8.27	35	29	45	33	5.75
2	BAHAMITA	14:04	18°41'30.56"N 91°41'15.58" O	8.34	29	32	41	54	18.3
3	LA CAMBRANA	09:10	18°39'04.07"N 91°44'39.50" O	8.02	31	28.6	49	25	10.2

El sitio donde fue recolectado el N1 (Guarixe) se localiza en uno de los canales que componen la red que se introduce hacia la Isla del Carmen, una característica de este sitio es que es un lugar con poca energía en sus aguas, pues el punto del canal donde se colectó el núcleo se encuentra a aproximadamente a 1.5 Km del margen de la laguna, otra característica de este sitio es que se ubica cerca de la Boca de Puerto Real, a través de la cual penetran hacia la laguna las aguas marinas del Golfo de México y que además cabe la posibilidad de que la población llamada Isla Aguada pueda ejercer algún efecto sobre este punto, no obstante entre el punto de muestreo 1 y el paso de las aguas del golfo e Isla Aguada se encuentra Isla Gorda que podría estar ejerciendo una protección natural disminuyendo sus efectos.

Ilustración 7. Sitio de Muestreo 1 Guarixe



Cortesía de: Antonio Z. Márquez G. (2014)

El N2 localizado en la parte media de la barrera que limita Laguna de Términos, fue colectado en el canal constituido por un antiguo delta de inundación que cruza transversalmente la isla. La muestra se colectó en la parte interna del manglar, este sitio está sujeto a condiciones dinámicas más suaves que el N1. También este sitio de muestreo de N2 (Bahamita) es un lugar donde confluyen varios canales de la red que son navegados por embarcaciones pequeñas de los habitantes de la zona, el canal de donde se colectó el N2 tiene una anchura aproximada de 400 m y el punto de muestreo se encuentra localizado a

unos 4 km del margen de la laguna, es importante mencionar que el cauce del canal donde fue colectado el núcleo vio interrumpido su flujo hacia el Golfo de México por la construcción de la carretera federal no.180 que atraviesa la Isla del Carmen disminuyendo así la energía del lugar provocando el estancamiento del agua.

Ilustración 8. Sitio de Muestreo 2 Bahamita



Cortesía de: Antonio Z. Márquez G. (2014)

Finalmente el sitio de colecta de N3 (La Cambrana) se localiza al margen de la laguna en una zona más expuesta, sujeta a la influencia de las corrientes presentes en la laguna y cerca del centro poblacional de Cd. del Carmen, cuya actividad puede estar afectando este punto, otro aspecto importante para la selección de este punto de muestreo es que las corrientes que entran por la boca de Puerto Real tienen influencia directa sobre el litoral, es decir es un punto que recibe el efecto directo del flujo neto predominante en la laguna.

Ilustración 9. Sitio de Muestreo 3 La Cambrana



Cortesía de: Antonio Z. Márquez G. (2014)

11.2 Trabajo de Laboratorio

11.2.1 Preparación de la Muestra

Los tres núcleos fueron seccionados en el Laboratorio de Química Acuática del Instituto de Ciencias del Mar y Limnología UNAM centímetro a centímetro hasta su base.

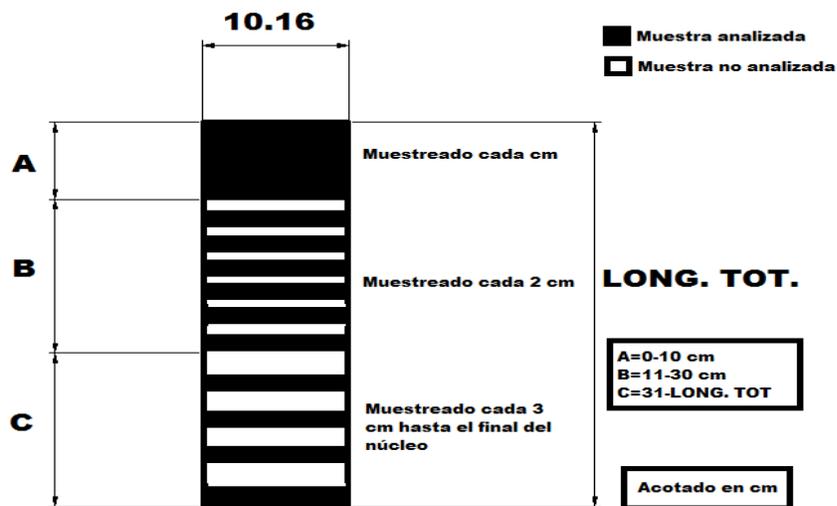
Cada sección de muestra fue dividida en dos partes, una fracción se utilizó para realizar los parámetros granulométricos y de láminas delgadas, el restante fue para los análisis químicos.

La fracción para los ensayos de vía húmeda e instrumentales fue secada a 60°C durante 2 días y posteriormente tamizadas por una malla de 2 mm (**Loring y Rantala, 1992**).

Posteriormente la muestra tamizada se molió en un molino SPEX-8000 Mixer/Mill con mortero de ágata y de esa fracción se realizaron los ensayos químicos volumétricos e instrumentales.

En los primeros 10 centímetros de cada núcleo se analizó cada centímetro, a partir del 11 hasta el 30 aproximadamente se analizaron cada 2 cm y a partir del centímetro 30 hasta el final del núcleo cada 3 cm como se muestra en la **ilustración 10**, dando un total de muestras para N1 n=24, para N2 n=23 y para N3 n=25.

Ilustración 10. Muestreo para la Realización de los Ensayos Químicos



El criterio para determinar el número de muestras para los ensayos granulométricos fue la observación de cambios de textura a través de la longitud de los núcleos de sedimentos, dando para N1 n=10, para N2 n=10 y para N3 n=11.

Debido a que la petrografía que fue realizada como una prueba confirmatoria fue la última que se realizó ya teniendo discutidos la mayoría de los resultados, el criterio de la selección de las muestras para analizar fue una por cada núcleo en el punto medio del núcleo, o bien, en cambios evidentes de textura según los resultados de la granulometría.

Por lo tanto el número de muestras analizadas quedó así: $n=2$ para N1, $n=1$ para N2 y $n=1$ para el N3.

11.2.2 Granulometría

La granulometría se realizó en el Laboratorio de Sedimentología del Instituto de Ciencias del Mar y Limnología de la UNAM usando la técnica de difracción láser en un analizador de tamaño de partícula marca Beckman Coulter modelo LS 230 cuyo fundamento se basa en que las partículas difractan la luz a través de un ángulo dado, el cual se incrementa conforme el tamaño de grano disminuye (**Boggs, 2012**). Cinco gramos de sedimento húmedo homogenizado se mezclaron con 50 ml de una solución dispersante de hexametáfosfato de sodio (100 g/L). La mezcla se dejó reposar 24 horas, transcurrido este tiempo, se mezcló y se tomó una porción de muestra para realizar el análisis, los parámetros texturales resultantes se reportaron siguiendo el procedimiento tradicional de **Folk (1980)**.

11.2.3 Cuantificación de Materia Orgánica

A partir de este punto todos los ensayos fueron realizados en el Laboratorio de Química Acuática del Instituto de Ciencias de Mar y Limnología, UNAM. La determinación de materia orgánica de los sedimentos se evalúa a través del contenido de carbono orgánico aplicando el factor de Van Benmelen (**NOM-021-RECNAT-2000**), se basa en la reacción de oxidación de la materia orgánica del sedimento, con dicromato de potasio $K_2Cr_2O_7$ y ácido sulfúrico H_2SO_4 concentrado que genera una reacción exotérmica, posteriormente el exceso de dicromato de potasio es titulado con $FeSO_4NH_4$ 0.5N (**Loring y Rantala, 1992; NOM-021-RECNAT-2000**).

El método presenta algunas desventajas, por la presencia de compuestos inorgánicos que consumen dicromato tales como cloruros solubles, Fe^{2+} , carbono elemental y óxidos de manganeso. Se ha demostrado que el ion cloruro interfiere en la oxidación de la materia orgánica con el dicromato de potasio, reduciendo al ion cromato y originando un error positivo; con el objeto de minimizar esta interferencia se utiliza H_3PO_4 , el cual volatiliza parcialmente los iones cloruro como HCl y disminuye los halógenos restantes a un nivel aceptable (<0.1 mg Cl⁻), **Loring y Rantala (1992)** usaron H_2SO_4 concentrado con sulfato de plata para eliminar las interferencias de los iones cloruro.

La interferencia por iones ferrosos que al igual que los cloruros consume ion dicromato, se elimina con la adición de fluoruro de sodio (NaF) en la mezcla de digestión, por último, las

interferencias ocasionadas por los óxidos de manganeso se eliminan con ácido fosfórico, con el cual se forman fosfatos de manganeso los cuales son insolubles.

Procedimiento:

- 1. Pesarse entre 0.2 y 0.5 g de sedimento seco y molido.*
- 2. Colocar la muestra de sedimento en un matraz Erlenmeyer de 500 mL y adicionar 10 mL de la solución de dicromato de potasio 1N (medidos con pipeta volumétrica aforada) y mezclar.*
- 3. Agregar 20 mL de la mezcla de sulfato de plata Ag_2SO_4 en ácido sulfúrico concentrado H_2SO_4 (0.25% p/v).*
- 4. Dejar reposar la muestra por 30 minutos y aforar a 200 mL con agua bidestilada.*
- 5. Agregar 10 mL de ácido fosfórico H_3PO_4 al 85%, 0.2 g de fluoruro de sodio NaF y 15 gotas de indicador (difenilamina).*
- 6. Titular con una solución de sulfato ferroso amoniacal 0.5 N. El color vira de café verdoso-verde azul oscuro y en el punto de equivalencia pasa a un verde brillante.*
- 7. Correr un blanco de referencia exactamente igual, pero sin sedimento.*

$$\% \text{ de Carbono Orgánico} = 10 [(1 - (T/S)) (1.0N) (0.003) (100/W)]$$

$$\% \text{ de Materia Orgánica} = (\% \text{ de Carbono Orgánico}) (1.724)$$

Donde:

T= mL de la solución de sulfato ferroso de amonio gastados en la titulación de la muestra.

S= mL de la solución de sulfato ferroso de amonio gastados en la titulación del blanco.

W= Peso de la muestra en g.

0.003= 12/4000 = peso meq del carbono.

1.0 N= Concentración Normal de la solución de dicromato de potasio $K_2Cr_2O_7$.

10 = Alícuota de la solución de dicromato de potasio $K_2Cr_2O_7$ en mL.

1.724 = Factor de Van Bemmelen de 1.724 para estimar la M.O. a partir de C orgánico, el cual resulta de la suposición de que la M.O. húmica contiene un 58% de C.

Tabla 2. Estandarización del Método de Prueba de Carbono Orgánico

PARÁMETROS DE EVALUACIÓN	
VALOR TEÓRICO ESPERADO (% p/p)	39.99
DESVIACIÓN ESTÁNDAR	0.58
INTERVALO DE CONFIANZA-t (95% y n=10) (INCERTIDUMBRE DE LA MEDICIÓN)	39.78 ± 0.36
PROMEDIO	39.78
COEFICIENTE DE VARIACIÓN (%) (PRECISIÓN)	1.45
RECOBRO (%) (EXACTITUD)	99.48

El material de referencia utilizado para la estandarización del método fue D-Glucosa (Dextrosa Anhidra) marca J.T Baker con un peso molecular de 180.1559 g/mol equivalente a 72.0642 g (39.99%) de Carbono.

11.2.3 Cuantificación de Carbonatos

La técnica para la determinación del carbonato de calcio en sedimento marino, se basa en el principio de una titulación por retroceso, donde a la muestra de sedimento se le agrega un cierto volumen en exceso de ácido clorhídrico de concentración conocida y el ácido que no reacciona con los carbonatos se titula con una solución de hidróxido de sodio (Hesse, 1971).

Al restar la cantidad de ácido que no reaccionó de la cantidad que adicionamos obtendremos la cantidad de ácido que fue consumido por el total de los carbonatos existentes en la muestra de sedimento (Hesse, 1971).

Procedimiento:

1. Pesar de 0.25 a 2 g de sedimento seco y molido según el resultado de la pérdida por calcinación que se realiza para la determinación de los elementos mayores, como se muestra en la siguiente tabla.

Tabla 3. Pesos de Muestra de acuerdo a la Pérdida por Calcificación

PERDIDA POR CALCINACIÓN (%)	PESO DE MUESTRA RECOMENDADO (g)
<10	2
10-20	1
21-40	0.5
40<	0.25

2. Agregar 50 mL de ácido clorhídrico 0.1 N (previamente valorado contra carbonato de sodio como patrón primario) y calentar a ebullición. Dejar enfriar, de esta forma se elimina el dióxido de carbono.

3. Agregar 5 gotas de azul de bromotimol cuyo pH de vire está de 6.0 a 8.6 y la solución cambia de amarillo a azul, lo cual indica que se ha llegado al punto final.

3. Titular con una solución de hidróxido de sodio 0.3 N (previamente valorado contra biftalato de potasio como patrón primario).

4. Correr tres blancos bajo las mismas condiciones de las muestras.

Cálculos:

En la determinación se están cuantificando todos los carbonatos, pero como los de calcio son los que se encuentran en mayor concentración, se reportan y calculan como carbonato de calcio.

$$\% \text{CaCO}_3 = \left\{ \frac{(V_{\text{Blanco}} - V_{\text{muestra}})(N_{\text{NaOH}})(0.050)}{W} \right\} (100)$$

Donde:

V_{Blanco} = Volumen de NaOH gastado al punto de equivalencia de la determinación en el blanco (mL).

V_{muestra} = Volumen de NaOH gastado al punto de equivalencia de la muestra (mL).

N_{NaOH} = Normalidad de la solución de hidróxido de sodio.

0.050 = 50/1000 = Miliequivalentes de carbonato de calcio ($\text{meq}_{\text{CaCO}_3}$).

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

Tabla 4. Estandarización del Método de Prueba de Carbonatos

PARÁMETROS DE EVALUACIÓN	
VALOR TEÓRICO ESPERADO (% p/p)	100
DESVIACIÓN ESTÁNDAR	1.01
INTERVALO DE CONFIANZA-t (95% y n=10) (INCERTIDUMBRE DE LA MEDICIÓN)	97.46 ± 0.62
PROMEDIO	97.46
COEFICIENTE DE VARIACIÓN (%) (PRECISIÓN)	1.04
RECOBRO (%) (EXACTITUD)	97.46

El material de referencia utilizado para la estandarización del método fue Carbonato de Calcio 100.0896 g/mol marca J.T: Baker con 100% de pureza.

11.2.4 Elementos Mayores

Los elementos mayores se determinaron los por la técnica de Fluorescencia de Rayos X (FRX) con un instrumento marca Bruker modelo S2 Ranger con un detector XFlash, de acuerdo al siguiente procedimiento en donde los pesos de la muestra calcinada y del fundente están en función de los diámetros del molde en donde se vierte la mezcla fundida de muestra-fundente y/o del portamuestras del instrumento de FRX, que para este caso ambos fueron de 29 mm:

1.-Determinar la pérdida por calcinación en % por la técnica de gravimetría, se pesan alrededor de 3g de sedimento seco y molido en un crisol previamente llevado a peso constante, después se introduce a la mufla calentada previamente a 950°C y dejar calcinar por 8 horas. El dato obtenido de este ensayo se introducirá en el instrumento de FRX en uno de los campos del menú para la ejecución del análisis, refiriéndose como LOI (Loss of Ignition).

2.-Pesar con precisión aproximadamente 0.4 g de sedimento calcinado.

3.-Pesar con precisión aproximadamente 5.0 g de fundente Tetraborato de Litio ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) al 100%.

4.-Colocar el sedimento y el fundente en un crisol de oro-platino (Au-Pt).

5.-Colocar en la perladora marca Fluxana modelo Vulcan 2M en la estación de trabajo seleccionada con el programa P 0, a continuación se presenta las fases y los tiempos de

dicho programa.

Tabla 5. Pasos del Programa 0 de la Perladora Fluxana modelo Vulcan

PROGRAMA 0	
Etapa	Tiempo
Pre calentamiento	180 s
Pre-fusión	240 s
Fusión Principal 1	120 s
Agitación	10 s
Sin Agitación	10 s
Fusión Principal 2	240 s
Agitación	10 s
Sin Agitación	10 s
Vertido	7 s
Enfriamiento 1	60 s con aire a 60 psi
Enfriamiento 2	180 s con aire a 500 psi
Enfriamiento 3	60 s con aire a 1000 psi
Tiempo Total	18 min.

6.-Etiquetar la pastilla y colocarla en el inserto colocado en el portamuestras del equipo de FRX de acuerdo al procedimiento de operación del instrumento, el instrumento debe estar previamente calibrado para obtener resultados confiables.

7.-Registrar los resultados, es importante verificar los espectros para observar los picos de los metales traza, si éstos son significativos se sugiere hacer de ese metal una prueba con la técnica de absorción atómica por flama con el fin de optimizar tiempo y materiales.

Para calcular la precisión y exactitud se realizaron 10 réplicas de un estándar preferentemente y/o de una muestra seleccionada y para verificar la pureza del fundente se hizo un blanco.

Tabla 6. Estandarización de los Elementos Mayores contra QC_GEOMAJ-01

PARÁMETRO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MnO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	MgO	P ₂ O ₅	SO ₃
VALOR TEÓRICO ESPERADO (% p/p)	64.89	16.56	0.085	2.54	3.15	5.32	0.823	4.85	0.860	0.370	0.062
RESULTADO PROMEDIO	65.35	16.41	0.086	2.54	2.95	5.231	0.804	4.90	0.800	0.330	0.067
DESVIACIÓN ESTÁNDAR	0.33	0.11	0.003	0.01	0.03	0.06	0.010	0.04	0.040	0.020	0.003
IC-t (95% n=10)	65.35	16.41	0.086	2.54	2.95	5.23	0.804	4.90	0.80	0.33	0.067
INCERTIDUMBRE DE LA MEDICIÓN	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±
COEFICIENTE DE VARIACIÓN (%) (PRECISIÓN)	0.204	0.068	0.002	0.002	0.018	0.037	0.006	0.024	0.024	0.012	0.002
RECOBRO (%) (EXACTITUD)	0.50	0.65	3.48	0.19	4.05	1.20	1.24	0.75	5.00	5.40	4.47
LÍMITE DE DETECCIÓN DEL INSTRUMENTO (%)	100.72	99.09	101.18	100.28	92.76	98.33	97.69	101.07	93.17	91.62	108.06
	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001

El material de referencia QC_GEOMAJ-01 es un material certificado de la serie GEO-QUANT M los cuales están certificados por el fabricante del instrumento de FRX (Bruker) para cuantificar 11 elementos mayores en forma de óxidos.

11.2.5 Elementos Traza

Para la determinación de los elementos traza se utilizó la técnica de Espectroscopía de Absorción Atómica (EAA), utilizándose horno de grafito o flama, de acuerdo a las concentraciones esperadas, las digestiones se realizaron basándose en la técnica de **Loring y Rantala (1992)** y el análisis de los metales en el Atomic Absorption Spectrometry Methods Manual de **Thermo Fisher Scientific (2010)**.

11.2.5.1 Digestión

Para la determinación de elementos traza por EAA es necesario extraer el metal y tenerlo en fase soluble. El procedimiento empleado para realizar la extracción de metales de los sedimentos se describe a continuación.

1.-Pesar entre 0.5 y 0.8 g de sedimento en una balanza analítica, según el contenido de carbonatos y colocarlo en bombas de PFA (teflón) para digerirlo en el horno de microondas marca CEM modelo Mars Xpress.

2.-Agregar 10 mL de agua tipo I (18.2 MΩ•cm).

3.-Agregar 5 mL de HNO₃ muy lentamente cuidando el burbujeo generado por el carbonato presente.

4.-Agregar 4 mL de HF.

5.-Finalmente verter 1 ml de HCl.

6.-Cerrar bien las bombas con el torque marca CEM modelo Mars Xpress Capping Station.

7.-Colocar los tubos en el carrusel y empezar la digestión con el programa recomendado por el fabricante del horno según la matriz.

Tabla 7. Condiciones del Programa de Digestión del Horno de Microondas Marca CEM Modelo Mars Xpress

ETAPA	POTENCIA	TIEMPO DE RAMPA (min)	TEMP. CONTROL (°C)	TIEMPO (min)
1	1600 W al 80%	5	180	40
2	1600 W al 100%	5	185	18

8.-Al terminar la digestión dejar enfriar las bombas, abrirlas con el torque y verter el contenido en un matraz de polipropileno de 25 ml, agregar 0.5 g de H_3BO_4 y agitar hasta la disolución.

9.-Llevar al aforo de 25 mL con agua tipo I (18.2 $M\Omega \cdot cm$).

10.-Verter el contenido en un tubo de centrifuga y centrifugar por 5 min a 2000 rpm, para eliminar cualquier sólido que haya quedado suspendido.

11.-Finalmente verter el contenido en un frasco de polipropileno y refrigerar a 4°C hasta su lectura.

11.2.5.2 Lectura en el Espectrómetro de Absorción Atómica

Estos ensayos fueron leídos en un espectrofotómetro de absorción atómica marca Thermo Scientific modelo S Series, con los accesorios para leer por flama (mechero) y por horno de grafito con su automuestreador modelos GRS97.

1.-Prender el equipo, abrir los flujos de los gases.

2.-Prender la campana de extracción.

3.-Abrir el programa Solar Thermo Scientific y seleccionar un método.

4.-Seleccionar la técnica adecuada horno de grafito o ionización por flama de acuerdo a la concentración esperada del metal **(Tablas 8 y 9)**.

5.-Si es necesario realizar diluciones de la muestra.

6.-Leer y registrar los resultados.

Tabla 8. Condiciones del Instrumento de Medición para los Metales Traza

PARÁMETRO	Ni	Cu	Pb	Cr	Cd	V	Zn
MODO DE INSTRUMENTO	Horno de Grafito	Horno de Grafito	Horno de Grafito	Horno de Grafito	Horno de Grafito	Horno de Grafito	Flama
LONGITUD DE ONDA (nm)	232.0	324.8	217.0	357.9	228.8	318.5	213.9
RENDIJA (nm)	0.2	0.5	0.5	0.5	0.5	0.2	0.2
MODO DE MEDIDA	Absorbancia	Absorbancia	Absorbancia	Absorbancia	Absorbancia	Absorbancia	Absorbancia
TIPO TRÁNSITO	Altura	Altura	Altura	Altura	Altura	Altura	Altura
CORRIENTE LÁMPARA (%)	80	80	90	100	50	95	75
LÁMPARA DEL CORRECTOR DE FONDO	Deuterio	Deuterio	Deuterio	Deuterio	Deuterio	Deuterio	Deuterio
MODIFICADOR	Sin Modificador	Pd	Mg(NO ₃) ₂	Mg(NO ₃) ₂	Pd	Mg(NO ₃) ₂	No Aplica
VOLUMEN DE MODIFICADOR (μL)	No Aplica	2.5	10	10	10	10	No Aplica
VOLUMEN DE TRABAJO (μL)	25	25	25	20	20	30	No Aplica
FACTOR DE DILUCIÓN EN EL MODO DE AUTODILUCIÓN CONC.	5	5 y 10	10	20	1	1	1
ESTÁNDAR MAESTRO (μg/L)	100	100	100	100	10	500	1500
TIPO DE LLAMA	No Aplica	No Aplica	No Aplica	No Aplica	No Aplica	No Aplica	Aire-C ₂ H ₂
FLUJO DE COMBUSTIBLE (L/min)	No Aplica	No Aplica	No Aplica	No Aplica	No Aplica	No Aplica	1.0
ALTURA DE MECHERO (mm)	No Aplica	No Aplica	No Aplica	No Aplica	No Aplica	No Aplica	8.4

Tabla 9. Condiciones de los Programas del Horno de Grafito

ELEMENTO	FASE	TEMP (°C)	TIEMPO (s)	RAMPA (°C/s)	TIPO DE GAS	FLUJO (L/min)
Pb	1	100	20	10	Argón	0.2
	2	600	20	150		0.2
	3	1200	3	0		Apagado
	4	2500	3	0		0.2
Cr	1	100	10	10	Argón	0.2
	2	1200	20	150		0.2
	3	2500	3	0		Apagado
	4	2600	3	0		0.2
Cd	1	100	30	10	Argón	0.2
	2	800	20	150		0.2
	3	1200	2	0		Apagado
	4	2500	3	0		0.2
V	1	100	30	10	Argón	0.2
	2	1200	20	150		0.2
	3	2650	3	0		Apagado
	4	2850	3	0		0.2
Ni	1	100	30	10	Argón	0.2
	2	1000	20	150		0.2
	3	2500	3	0		Apagado
	4	2600	3	0		0.2
Cu	1	100	10	30	Argón	0.2
	2	850	20	150		0.2
	3	2200	3	0		Apagado
	4	2600	3	0		0.2

Realizar 10 réplicas de un estándar preferentemente y/o de una muestra seleccionada, con el fin de realizar la estandarización del método calculando la precisión y la exactitud, se requieren al menos 7 réplicas de los reactivos (blancos) para tener suficiente cantidad de muestra para llevar a cabo las calibraciones y re-calibraciones durante el proceso de lectura.

Como en el caso de los elementos mayores también para los elementos traza es necesario establecer un control de calidad para los resultados analíticos, éstos últimos deben cumplir como mínimo con lo siguiente:

- A. El coeficiente de variación no debe exceder más del 10 % y un porcentaje de recobro de 90-110 en el caso de que el material de referencia no especifique la incertidumbre, en el caso de que lo especifique debe estar en el intervalo de la incertidumbre aún en cuando éste exceda los límites antes mencionados.
- B. Las curvas de calibración deben tener un coeficiente de correlación (r) mínimo de 0.99.
- C. La respuesta del blanco de reactivos no debe exceder al punto más bajo de la curva

de calibración.

Tabla 10. Estandarización de los Elementos Traza contra HISS-1

PARÁMETRO	Zn	Ni	Cu	Pb	Cr	Cd	V
VALOR TEÓRICO ESPERADO (mg/kg)	4.94 ± 0.79	2.16 ± 0.29	2.29 ± 0.37	3.13 ± 0.40	30 ± 6.8	0.024 ± 0.009	6.80 ± 0.78
RESULTADO PROMEDIO (mg/kg)	4.52	1.88	2.35	3.43	27.80	0.024	6.87
DESVIACIÓN ESTÁNDAR (SD)	0.11	0.08	0.10	0.16	1.17	0.0017	0.36
IC-t (95% y n=10) INCERTIDUMBRE DE LA MEDICIÓN	4.52 ± 0.07	1.88 ± 0.05	2.35 ± 0.06	3.43 ± 0.10	27.80 ± 0.72	0.024 ± 0.001	6.87 ± 0.22
COEFICIENTE DE VARIACIÓN (%) (PRECISIÓN)	0.12	4.42	4.08	4.59	4.20	7.10	5.17
RECOBRO (%) (EXACTITUD)	91.49	87.03	102.62	109.58	92.67	99.39	101.03
LÍMITE DE DETECCIÓN DEL INSTRUMENTO (mg/kg)	3.54×10^{-5}	8.50×10^{-3}	6.16×10^{-3}	5.78×10^{-3}	0.237	5.37×10^{-4}	0.040
LÍMITE PRÁCTICO DE CUANTIFICACIÓN (mg/kg)	1.59×10^{-4}	0.0283	0.0205	0.0192	0.789	1.79×10^{-3}	0.132

HISS-1 es un material de referencia de sedimento marino certificado por el National Research Council Canada para metales traza y otros elementos.

11.2.6 Petrografía por Láminas Delgadas

El análisis de las láminas delgadas se hizo en el laboratorio de Sedimentología del Instituto de Ciencias del Mar y Limnología de la UNAM. Las muestras que se analizaron en cada núcleo estuvieron en función de la textura encontrada, así que en N1 se analizaron 2 muestras correspondientes a los niveles de profundidad de 14-15 cm con características texturales de limos y la otra fue 37-38 cm caracterizada por arenas. En los núcleos N2 y N3 se preparó una lámina delgada en el intervalo 21-22 cm correspondiente a textura arenosa para el núcleo 2 y en el intervalo de 27-28 con textura arenosa para el núcleo 3. Las láminas delgadas se mandaron a hacer a un laboratorio externo utilizando una porción de las muestras seleccionadas; posteriormente las láminas se observaron en un microscopio petrográfico marca Olympus BH-2 con oculares de 10x y un software fotográfico SCOPEPHOTO 3.0 DCM 310 y se identificaron los minerales y otras estructuras de interés.

11.3 Análisis de los Datos

Para el análisis y graficar los datos se utilizaron los paquetes Excel, Statgraphics Centurion XVI. II, Statistica 13, InfoStat ver. 2016, MINITAB 17, IBM SSPS 24, SigmaPlot 12.3 y Past 3.11, para realizar y/o modificar las ilustraciones se hizo uso de los siguientes programas: para la vectorización de imágenes Inkscape ver. 0.91 e Illustrator CS6; para georreferenciar los archivos ráster y la realización de los mapas se utilizó QGIS 2.16.1 (con los complementos de Google Earth y Natural Earth Quik Start para QGIS) y finalmente para los modelos de especiación química se emplearon los programas MINEQL 4.5 y Visual MINTEQ 3.1.

Primeramente a los datos cerrados (crudos) se les realizó la prueba de normalidad con método de Shapiro-Wilks debido a que es la prueba más recomendable cuando $n < 30$ (**Guisande et al., 2011**) pero no se obtuvieron valores de p-value mayores a 0.05, es decir cuando los valores de p-value son menores a 0.05 la hipótesis nula (H_0) la cual afirma que los datos tienen un comportamiento de distribución normal es falsa, entonces se transformaron los datos de varias maneras: logaritmos, índices, exponenciales, recíprocos entre otras, pero también se obtuvieron valores de p-value mayores a 0.05 hasta que finalmente se transformaron a rangos percentiles dando como resultado valores de p-value mayores a 0.05 en la mayoría de las variables cuyos resultados pueden consultarse en el **anexo 1**. Todos los paquetes estadísticos tienen fortalezas y debilidades por lo que se utilizaron aquellos cuyas funciones, resultados y gráficos fueran los más sencillos y explicativos.

12. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El estudio geoquímico de núcleos de sedimento permite inferir su fuente de origen, la influencia del ambiente de depósito, los cambios geoquímicos registrados a lo largo del tiempo, los cuales pueden reflejar eventos climáticos y/o la influencia antrópica. La diferente composición geoquímica de las rocas se refleja en los sedimentos que producen. En el presente trabajo se estudiaron tres núcleos de sedimentos N1 de 45 cm, N2 de 41 cm y N3 de 49 cm de longitud. La discusión ha sido dividida en tres secciones principales: características de los núcleos; reconstrucción cronológica de eventos y evaluación ambiental.

12.1 Características de los Núcleos

Un ambiente sedimentario es el medio donde se acumulan los sedimentos y sus características son el resultado de las condiciones físicas, químicas, biológicas predominantes y determinan el tipo de deposición de los sedimentos. La composición textural de los sedimentos refleja la dinámica existente en el sitio de depósito, y su variación a lo largo del núcleo muestra los diferentes procesos que se han llevado cabo en la zona. En el presente trabajo la zona de estudio corresponde a un ambiente transicional donde se observan diferencias considerables en la composición textural de los núcleos estudiados.

12.1.1 Textura

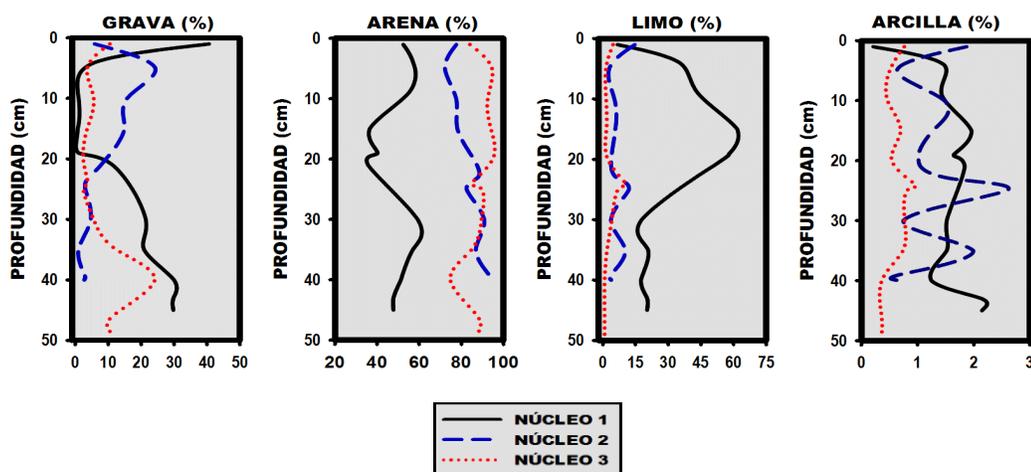
*El análisis textural de los núcleos estudiados muestra diferencias importantes entre ellos (**Tabla 11**). El N1 se localiza cerca del canal de Puerto Real en la zona del delta de inundación producido por la entrada de agua de mar a la laguna, N1 presenta valores promedio más altos de gravas (14.02 %) con fluctuaciones considerables (**ilustración 11**), y el mayor contenido promedio de limos (32.6 %); Entre los 7 y los 20 cm de profundidad hay una disminución drástica en el contenido de gravas y arenas produciéndose un aumento en el contenido de limos y arcillas que reflejan condiciones de calma en el sistema que permitieron el depósito de sedimentos finos. La disminución de las fracciones gruesas en N1 está probablemente asociada a eventos meteorológicos acontecidos en la zona de estudio de lo cual se discutirá más adelante en el apartado del huracán Dean.*

Tabla 11. Resumen de Parámetros Granulométricos

Parámetro (%)	N1				N2				N3			
	Prom.	Máx.	Mín.	SD	Prom.	Máx.	Mín.	Desv. Est.	Prom.	Máx.	Mín.	SD
Gravas	14.02	40.65	N.D.	13.91	8.52	24.30	0.92	7.52	7.74	24.12	2.37	6.53
Arenas	49.93	59.23	35.74	8.81	83.18	92.71	72.17	6.68	88.27	94.83	74.67	6.03
Limos	32.57	61.63	6.76	18.43	6.85	14.69	2.88	4.03	3.15	10.49	0.36	3.20
Arcillas	1.48	2.14	0.21	0.53	1.38	2.58	0.63	0.64	0.63	0.96	0.36	0.20

El N2 localizado en la parte media de la barrera que limita Laguna de Términos, como ya se mencionó fue colectado en el canal constituido por un antiguo delta de inundación que atraviesa la isla. La muestra se colectó en la parte interna del manglar, este sitio está sujeto a condiciones dinámicas más suaves que N1. El N2 presenta un máximo en la concentración de gravas a alrededor de 5 cm de profundidad (24.30 %), para disminuir gradualmente con la profundidad. El contenido de arenas aumenta gradualmente desde la superficie hasta el fondo, presentando el valor más bajo en la superficie (72.17 %). El contenido de arcillas fluctúa a lo largo del núcleo presentando varios máximos que podrían reflejar estados de calma en el sistema (**ilustración 11**).

Ilustración 11. Perfiles de los Parámetros Granulométricos



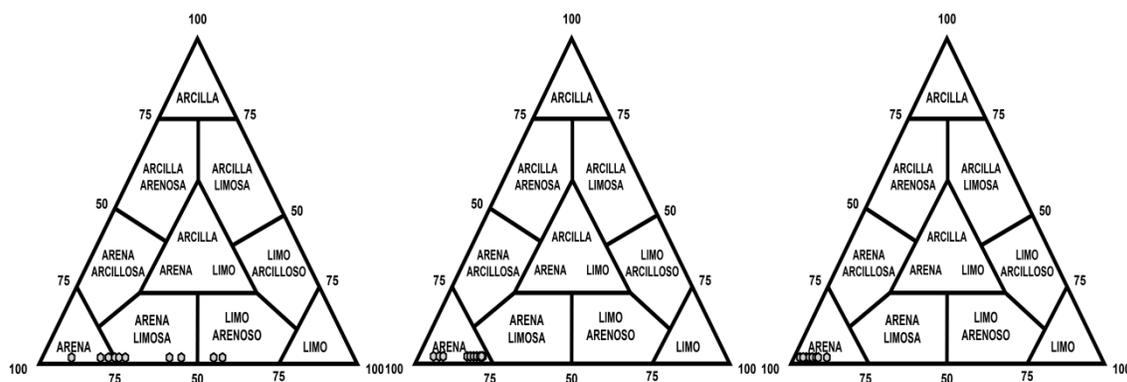
El N3 localizado en el margen de la laguna en una zona más expuesta, sujeta a la influencia de las corrientes presentes en la laguna, presenta los valores promedio más bajos de grava (7.74 %), el valor máximo se presenta en la parte profunda del núcleo (24.12 %). A lo largo del núcleo predomina el contenido de arenas y menor contenido de limos y arcillas (**ilustración 11**) lo que sugiere condiciones dinámicas mayores que en el N2.

El contenido de arcillas es muy bajo en los tres núcleos (**ilustración 11**), en ciertos puntos llegando apenas a un N1:N2:N3: 0.21:0.63:0.36 %. El N3 presenta los valores más bajos con un máximo a los 24 cm de profundidad similar al máximo observado en N2 pero con menores fluctuaciones. N1 presenta una drástica disminución en la parte superficial del

núcleo.

A través de los diagramas de Shepard (**ilustración 12**) se puede observar de manera más clara el tipo de sedimento predominante en cada núcleo estudiado. En el N1 las texturas predominantes son la arena, la arena-limosa y el limo-arenoso; y en N2 y N3 predomina la textura arenosa.

Ilustración 12. Diagramas de Textura de Shepard de N1, N2 y N3 respectivamente



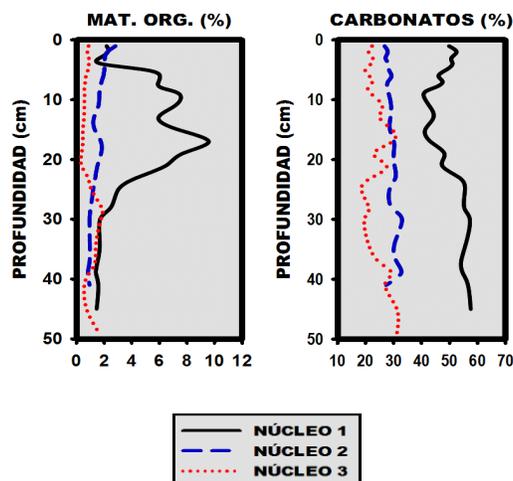
12.1.2 Materia Orgánica y Carbonatos

Tabla 12. Resumen del Contenido de Materia Orgánica y Carbonatos

Parámetro (% p/p)	N1				N2				N3			
	Prom.	Máx.	Mín.	SD	Prom.	Máx.	Mín.	SD	Prom.	Máx.	Mín.	SD
Mat. Org.	4.24	9.59	1.40	2.60	1.54	2.83	0.81	0.51	0.85	1.79	0.34	0.42
Carbonatos	49.93	57.56	40.72	5.37	29.18	33.00	26.75	1.64	23.99	31.21	18.44	3.84

El contenido de materia orgánica de N1 es considerablemente más alto que en N2 y N3 con un promedio de 4.24 %; a partir de los 3 cm de profundidad se observa un incremento hasta alcanzar un máximo de 9.59 % a los 15 cm de profundidad, desde este punto disminuye hasta alrededor de los 28 cm de profundidad y de aquí hasta el final del núcleo muestra un valor constante de alrededor de 1.6 % (**ilustración 13**). El N2 muestra su valor máximo en la superficie (2.83 %), con una disminución gradual hasta los 40 cm de profundidad donde se observa el valor mínimo (0.81 %). A los 15 cm de profundidad se observa un ligero incremento. El N3 muestra los valores más bajos en el contenido de materia orgánica, con un promedio de 0.85 %, muestra un perfil irregular con dos máximos, uno a 25 cm de profundidad (1.79 %) y otro en la parte baja del núcleo a partir de los 45 cm aproximadamente.

Ilustración 13. Perfiles de Materia Orgánica y Carbonatos



La materia orgánica muestra correlación significativa en el N1 con Al_2O_3 (0.92), Na_2O (0.72), MnO (0.65) TiO_2 (0.89) Fe_2O_3 (0.92), MgO (0.88), SO_3 (0.91), Zn (0.91), Ni (0.87), Cu (0.91), y Cd (0.73) (**anexo 3**) lo que sugiere que está asociada al material terrígeno presente en este punto.

En lo referente a los carbonatos el N1 presenta los valores promedio más altos en la superficie (49.93 %), a partir de esta, muestra una disminución gradual hasta los 12 cm de profundidad donde alcanza el valor más bajo (40.72 %), volviendo a incrementar su valor gradualmente hasta los 45 cm de profundidad. El N2 muestra valores más o menos constantes a lo largo del núcleo con un promedio de 29.18 %. El N3 tiene un promedio de concentración de carbonatos de 23.99 %, con dos máximos a 15 y 45 cm de profundidad (**ilustración 13**).

Los sedimentos presentan una gran cantidad de carbonato de origen litogénico (probablemente calcita en su mayoría) por encontrarse el área de estudio en la zona de transición de una provincia carbonatada y terrígena (**Rosales-Hoz et al., 1999**) y cabe mencionar que en los sedimentos estudiados pueden observarse abundantes restos de bivalvos y gasterópodos los cuales están principalmente constituidos por aragonita (**Kasper-Zubillaga et al., 2016**).

12.1.3 Elementos Mayores

Tabla 13. Resumen de los Elementos Mayores

Elemento (% p/p)	N 1				N 2				N 3			
	Prom.	Máx.	Mín.	SD	Prom.	Máx.	Mín.	SD	Prom.	Máx.	Mín.	SD
SiO₂	27.69	33.24	22.08	2.92	51.56	57.5	39.36	5.75	64.48	69.89	53.26	4.28
Al₂O₃	3.28	4.31	2.48	0.61	4.39	4.78	3.69	0.29	3.99	4.47	3.18	0.36
MgO	1.74	2.93	0.67	0.77	0.56	0.82	0.37	0.13	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
CaO	28.96	34.26	23.15	3.50	19.54	26.92	15.46	5.29	14.20	20.62	10.44	2.72
Na₂O	0.608	1.132	0.225	0.282	0.957	1.236	0.642	0.194	0.911	1.170	0.679	0.121
K₂O	0.247	0.423	0.049	0.094	0.799	1.056	0.559	0.146	1.075	1.302	0.842	0.120
TiO₂	0.112	0.170	0.061	0.033	0.168	0.191	0.146	0.013	0.062	0.084	0.034	0.014
Fe₂O₃	0.94	1.59	0.49	0.38	1.09	1.24	0.94	0.09	0.38	0.45	0.27	0.04
MnO	0.012	0.016	0.008	0.002	0.015	0.020	0.012	0.002	0.006	0.009	0.003	0.002
P₂O₅	0.99	1.55	0.51	0.42	0.45	0.62	0.34	0.09	0.26	0.47	0.16	0.07
SO₃	1.69	3.76	0.52	1.03	0.86	1.21	0.45	0.24	0.08	0.22	0.02	0.04
LOI	34.11	39.61	28.54	3.13	19.25	26.67	15.59	4.76	13.65	19.97	10.65	2.51

La concentración y el orden de abundancia promedio de elementos mayores en cada núcleo es muy diferente entre sí (**Tabla 13**):

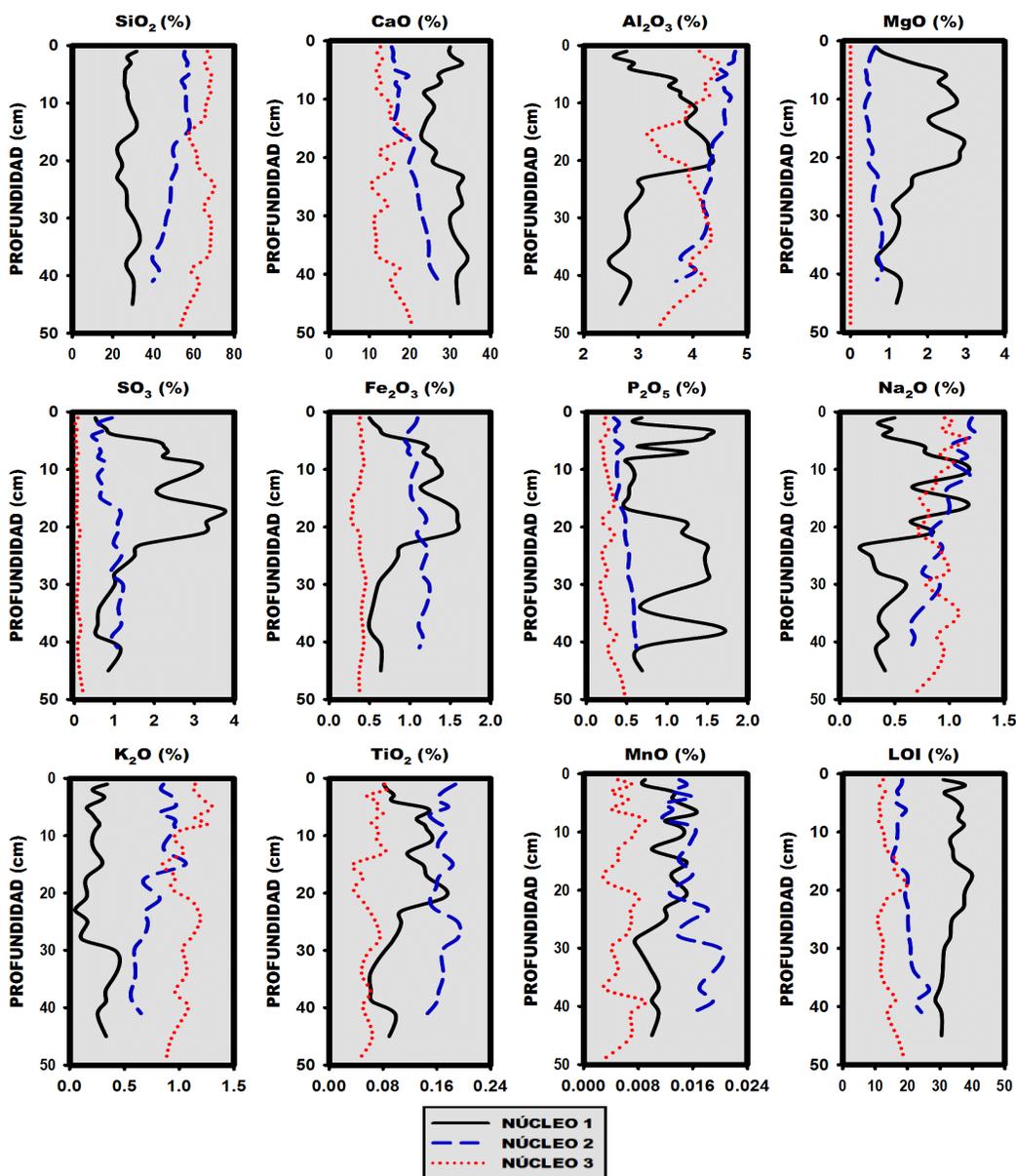
N1: CaO > SiO₂ > Al₂O₃ > MgO > SO₃ > P₂O₅ > Fe₂O₃ > Na₂O > K₂O > TiO₂ > MnO

N2: SiO₂ > CaO > Al₂O₃ > Fe₂O₃ > Na₂O > SO₃ > K₂O > MgO > P₂O₅ > TiO₂ > MnO

N3: SiO₂ > CaO > Al₂O₃ > K₂O > Na₂O > Fe₂O₃ > P₂O₅ > TiO₂ > SO₃ > MnO > MgO

Lo cual refleja que los procesos que han dado lugar a esta composición tan variable son diferentes.

Ilustración 14. Perfiles de los Elementos Mayores



El N1 tiene como ya se mencionó los promedios considerablemente más altos de materia orgánica (4.24 %), carbonatos (49.93 %) y también de los elementos mayores MgO (1.74 %), CaO (28.96 %), P₂O₅ (0.99 %) y SO₃ (1.69 %) respecto a N2 y N3; estos valores sugieren el aporte de sedimentos procedentes de la provincia carbonatada adyacente que entran a través de La Boca de Puerto Real. El N2 muestra las concentraciones promedio más altas de Al₂O₃ (4.39 %), Na₂O (0.957 %), TiO₂ (0.168 %), Fe₂O₃ (1.09 %) y MnO (0.015), estas concentraciones sugieren la presencia de una mayor abundancia de minerales pesados en esta zona. En contraste N3 muestra las concentraciones promedio más bajas de materia orgánica (0.85 %), MgO (0 %), CaO (14.2%), TiO₂ (0.06 %), Fe₂O₃ (0.38 %) y MnO

(0.006 %), y las concentraciones más altas de SiO_2 (64.48 %) y K_2O (1.08 %) que sugieren que su ubicación en un sitio más dinámico al margen de la laguna permite el depósito de arenas ricas en cuarzo.

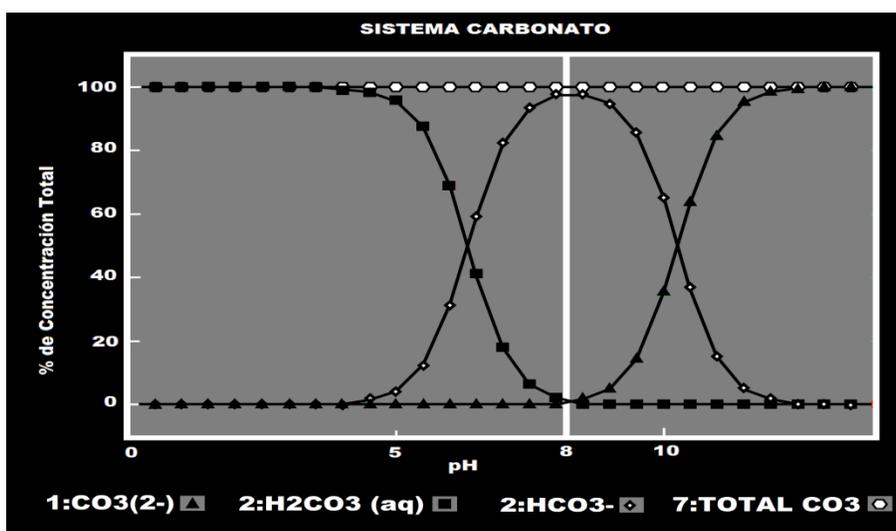
12.1.3.1 Magnesio

La diferencia en la concentración promedio de MgO entre los núcleos estudiados; N1: 1.74 %, N2: 0.56 % y N3: <0.001 %, hace pertinente un análisis de la distribución de MgO en el sistema.

La presencia del magnesio en los sedimentos laguna es probable que sea consecuencia del transporte por el río Palizada desde las partes altas de las Sierras de Chiapas y Guatemala. La química del magnesio es muy similar a la del calcio en cuanto a la formación de carbonatos y óxidos. Los compuestos de magnesio son en general más solubles que sus contrapartes de calcio, como resultado de esto rara vez se logran observar cantidades grandes de precipitados (Weiner, 2013).

En las aguas epicontinentales normalmente no salinas, la solubilidad de los carbonatos de magnesio es menor que en las aguas salinas y tienden a precipitar con la presencia de los bicarbonatos (Weiner, 2013), situación que en la Laguna de Términos se esperaría por el dominio del sistema bicarbonatos. La **ilustración 15** presenta la distribución de las especies del sistema carbonato que pueden presentarse en las aguas de la Laguna de Términos que al estar contacto con la atmósfera y siendo un sistema carbonatado se obtiene un valor teórico de pH en la columna de agua de alrededor de 8.27 (Domènech y Peral, 2006) cuyo valor fue corroborado con la mediciones de campo que se presentaron en la **tabla 1**.

Ilustración 15. Diagrama de Distribución de Especies en el Sistema Carbonato en Función del pH



La **ilustración 15** muestra que al pH aproximado en las aguas de la Laguna de Términos (alrededor de 8) la especie bicarbonato es la especie que domina el sistema y lo que facilitaría la precipitación del magnesio (**Weiner, 2013**), sin embargo el incremento de la fuerza iónica del agua asociado al aumento de salinidad del estuario es posible que el magnesio se mantenga en forma disuelta o bien, en otro caso se podría redissolver el precipitado que se habría podido formar antes de llegar a las aguas carbonatadas de la laguna logrando que el Mg se encuentre a disposición de los organismos.

Se realizó un análisis del sistema de acuático de la Laguna de Términos con el programa de modelación hidrogeoquímica Visual MINTEQ 3.0 cuyo fundamento para realizar las modelaciones es el método del Cálculo del Equilibrio Termodinámico, el análisis se realizó con los siguientes supuestos y limitaciones:

- A. La alcalinidad total considerada como el contenido de carbono inorgánico disuelto que puede reaccionar con los cationes en un medio acuático, se tomó como CaCO_3 al 100% tal como fue reportada por **Vázquez-Botello (1977)** para la Laguna de Términos (150 mg/L de alcalinidad como $\text{CaCO}_3 = 0.0015$ moles/L = 0.0015 moles/L de Ca^{2+} y 0.0015 moles/L de CO_3^{2-})¹.
- B. La salinidad la otra fuente importante que aporta iones al sistema y como consecuencia fuerza iónica la cual tiene influencia sobre las actividades químicas de los iones (**Libes, 2009**), se consideró como 100% de NaCl por lo que 34.14 g/kg (**Vázquez-Botello, 1977**) aproximadamente es igual a 0.56 moles/L de NaCl ² y lo tanto equivalente a 0.56 moles/L de Na^+ y 0.56 moles/L de Cl^- , siendo éstos los valores que se usaron para hacer la modelación.
- C. Se usó la concentración de magnesio determinada en los sedimentos, se transformó de % de óxido de magnesio a moles/kg de magnesio elemental libre usando los factores de conversión adecuados y éste último valor se aproximó a moles/L³ para obtener las unidades para alimentar el programa y considerando a éste último valor como la concentración total del elemento que entró al sistema de manera disuelta y que venía transportado en agua dulce con densidad cercana a 1kg/L.

¹ $150 \text{ mg/L} = 0.15 \text{ g/L}$; $[0.15 \text{ g/L}] / [\text{Peso Molecular de } \text{CaCO}_3 (100 \text{ g/mol})] = 0.0015 \text{ moles/L de } \text{CaCO}_3$.

² $[34.14 \text{ g/kg}] / [\text{Peso Molecular de } \text{NaCl} (58.5 \text{ g/mol})] = 0.58 \text{ moles/kg}$; al no conocerse la densidad del agua del estuario se toma la densidad media del mar de 1.027 kg/L (Pinet, 2000) y se obtiene $[0.58 \text{ moles/kg}] / [1.027 \text{ kg/L}] = 0.56 \text{ moles/L de } \text{NaCl}$.

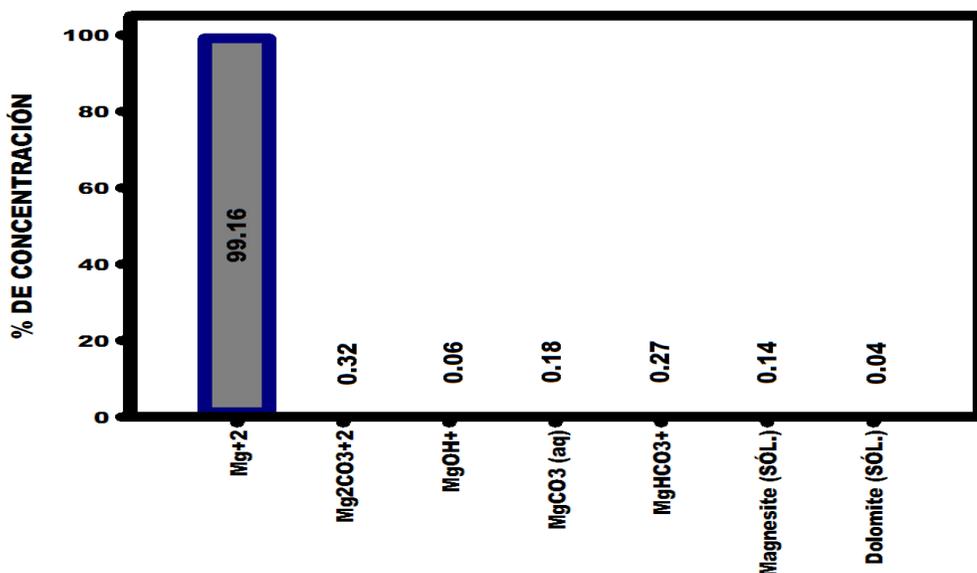
³ I) Se transforma de óxido a elemento multiplicando el % de óxido * $[(\text{Peso molecular elemento}) / (\text{Peso molecular óxido})] = \% \text{ elemento}$; II) se multiplica para obtener el porcentaje en términos de kg se multiplica el % elemento por 10 obteniendo lo siguiente $[\% \text{ elemento} * 10] / [100 \text{ g} * 10] = \text{g/kg elemento}$; III) se obtienen las moles de elemento/kg, $[\text{g/kg elemento} / \text{Peso molecular elemento (g/mol)}] = \text{moles/kg elemento}$ y IV) se aproxima a moles/L por lo mencionado en el supuesto C.

D. pH=8.27, valor teórico para agua natural en presencia de calcita en equilibrio con el CO₂ atmosférico (Domènech y Peral, 2006).

E. Debido al alcance de los objetivos de este estudio, no se validaron los modelos analizando en el laboratorio alguna de las especies, lo cual se hace para determinar la incertidumbre de los modelos.

El análisis mostró que en las condiciones promedio de alcalinidad total de 150 mg/L como CaCO₃ y salinidad de 34.14 g/kg (Vázquez-Botello, 1977) y al pH aproximado al de la Laguna de Términos predomina una especie disuelta (Mg²⁺) (ilustración 16).

Ilustración 16. Posible Distribución de Especies Disueltas y Sólidas de Magnesio en la Laguna de Términos



Concentraciones para el análisis: [Ca²⁺]=0.0015; [CO₃²⁻]=0.0015; [Na⁺]=0.56; [Cl⁻]=0.56; [Mg²⁺]=0.19; pH=8.27

En el presente trabajo en donde no se detectó MgO en el N3, lo es probablemente debido a que el MgO disuelto que llega a la laguna procedente de los ríos es transportado de oeste a este y pudiera ser absorbido por los organismos presentes en el trayecto de la corriente antes de que llegue a la zona de N3, como lo pueden ser bivalvos y gasterópodos, que si bien están constituidos por calcita y aragonita presentan concentraciones de MgO en la fracción biógena donde este puede asociarse con la red cristalina de la aragonita, y formar parte de los cristales que la conforman (Kasper-Zubillaga et al., 2016).

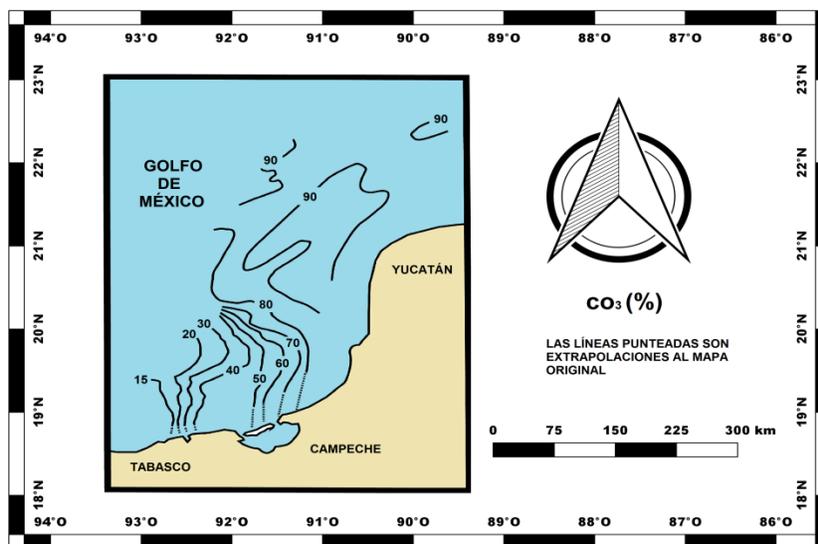
Otra explicación viable es, la posibilidad de que el magnesio se asocie con los minerales pesados (minerales con densidades mayores a 2.9 g/cm³) (Whalther, 2009) transportados por el río Palizada principalmente, considerando que en el N1 existe una fuerte correlación MgO-TiO₂ (0.941), MgO-Fe₂O₃ (0.967), MgO-MnO (0.760), la cual se observa en

menor grado en el N2: MgO-TiO₂ (0.085), MgO-Fe₂O₃ (0.816), MgO-MnO (0.614) y no se presenta en N3 (**anexo 3**); por lo que es posible que los minerales asociados a MgO se precipiten mientras las corrientes en la parte sur de la laguna los transporta alrededor de la laguna antes de que lleguen al sitio del N3.

12.1.3.2 Calcio

En cuanto a la diferencia en la concentración promedio de CaO que se observa en los núcleos, donde N1: 28.96 %, N2: 19.54 %, N3: 14.2 %, como ya se mencionó es probablemente consecuencia de que la zona de estudio se ubica en los límites entre una provincia terrígena y una provincia carbonatada (Rosales-Hoz et al., 1999) (**ilustración 17**), y se puede sumar que en la boca de Puerto Real se presenta un delta interno lo cual es indicativo de que están entrando a la Laguna de Términos sedimentos procedentes de la zona marina adyacente a la Península de Yucatán y que se están depositando (Márquez, 2011), pues cabe la posibilidad de que los sedimentos entrantes contengan detritos de calizas y valvas, siendo éstas últimas el tipo de sedimento de origen biógeno predominante en las playas de Yucatán (Carranza- Edwards et al., 1996; Kasper-Zubillaga et al., 2016) y puede notarse que las concentraciones de calcio en los perfiles van disminuyendo del sitio de colecta del N1 hacia el de N3.

Ilustración 17. Distribución de Carbonatos (%) en la Sonda de Campeche



Modificado de Rosales-Hoz et al. (1999)

12.1.3.3 Fósforo y Azufre

En el caso de los elementos mayores que también se presentan en los organismos, debido a la distribución en los sitios de estudio también se consideró pertinente el análisis del

posible origen de estos dos elementos en los sedimentos. El promedio de concentración de P_2O_5 y SO_3 varía considerablemente entre los núcleos estudiados, P_2O_5 ($N1>N2>N3:0.99>0.45>0.26$ %) y SO_3 ($N1>N2>N3:1.69>0.86>0.08$ %). El origen del fósforo en los núcleos puede estar asociada a la litología del área y/o a las actividades humanas (fertilización y detergentes); en el caso del azufre puede ser la litología debido a que el azufre puede combinarse con mucha facilidad, no obstante en el contenido de fósforo y azufre en N1 pudieran estar asociados a otra fuente, es necesario recordar que es un sitio Ramsar por lo tanto hay una gran cantidad de aves que producen guano (un fertilizante orgánico) muy rico en fósforo y azufre.

El guano aporta los tres principales nutrientes necesarios para el desarrollo de las plantas en diversas proporciones (nitrógeno, fósforo y potasio) nutrientes secundarios (calcio, azufre, y magnesio). El guano es el abono que se emplea en la agricultura biológica y se usa en gran cantidad para fertilizar las tierras pobres, el contenido de fósforo puede llegar hasta un 11 % como P_2O_5 (AE, 2016) y el de azufre hasta un 1.5% en peso (MINAG, 2015).

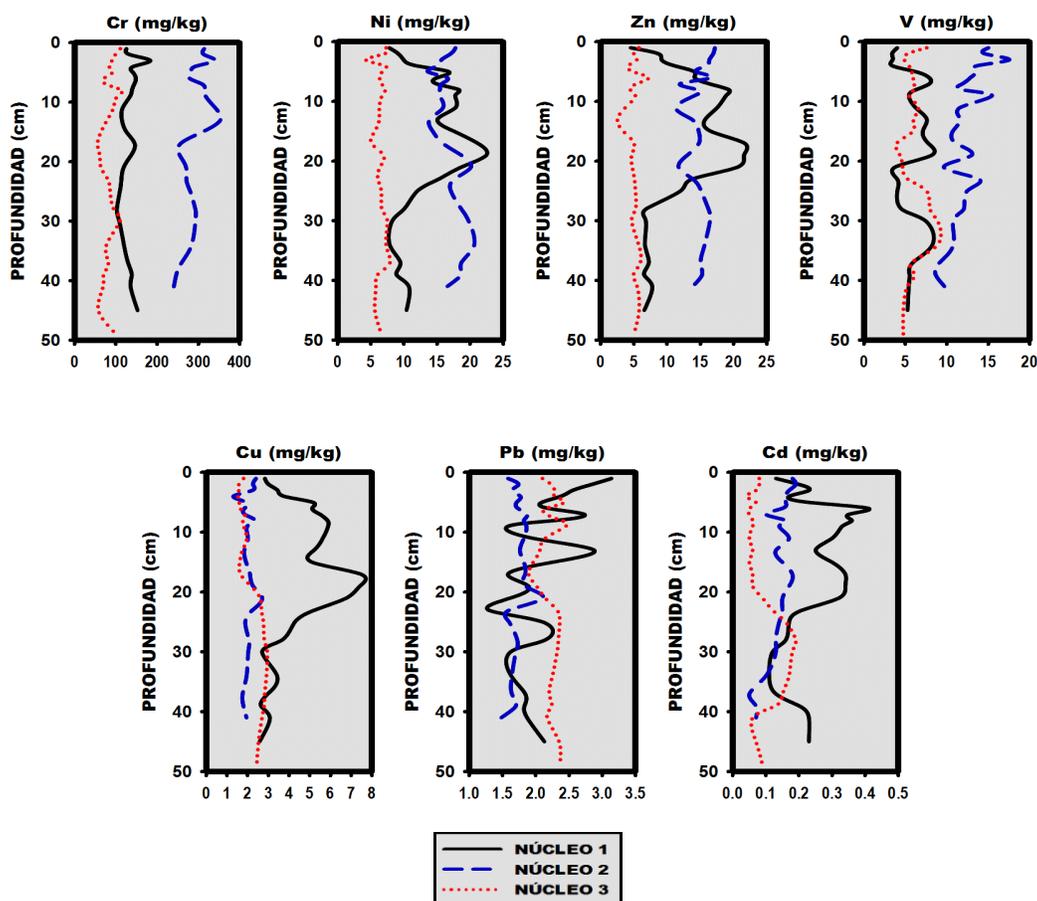
12.1.4 Elementos Traza

Un análisis por núcleos de las concentraciones de metales traza muestra que los valores más altos son para Cr, V, Zn y Ni en el N2. El N1 presenta las mayores concentraciones de Cu y Cd y el N3 resalta por su mayor concentración de plomo. Las mayores desviaciones estándar para Cr y V se presentan en N2, en tanto que para Cu, Pb, Zn, Ni y Cd se presentan en N1.

Tabla 14. Resumen de los Elementos Traza

Elemento (mg/kg)	N 1				N 2				N 3			
	Prom.	Máx.	Mín.	SD	Prom.	Máx.	Mín.	SD	Prom.	Máx.	Mín.	SD
Cr	131.22	183.64	102.18	17.49	292.71	353.02	240	30.73	84.23	115.36	55.01	17.74
V	5.71	8.26	3.37	1.69	12.34	17.55	8.66	2.21	6.01	8.91	3.92	1.33
Cu	4.46	7.47	2.57	1.54	2.04	2.70	1.30	0.28	2.15	2.94	1.53	0.52
Pb	2.14	3.14	1.29	0.51	1.73	2.11	1.48	0.13	2.22	2.45	1.89	0.14
Zn	12.18	21.67	0.67	5.92	14.82	17.17	11.29	1.69	5.00	7.18	2.52	0.90
Ni	13.39	22.44	7.76	4.52	16.93	20.62	13.59	1.94	6.51	7.89	4.22	0.81
Cd	0.24	0.41	0.11	0.087	0.14	0.19	0.05	0.038	0.09	0.19	0.04	0.046

Ilustración 18. Perfiles de los Metales Traza



El general en los 3 núcleos el orden de las concentraciones de los metales traza se encuentra de la siguiente manera:

$$\text{Cr} > \text{Ni} > \text{Zn} > \text{V} > \text{Pb} > \text{Cd}$$

Los perfiles de distribución a lo largo del núcleo de los metales estudiados se muestran en la **ilustración 18**. El N1 es el que presenta mayor variaciones en la concentración de metales a lo largo del núcleo con excepción de la concentración de Cr. Las concentraciones más bajas se observan en el fondo del núcleo sugiriendo que estos valores corresponden a la concentración base. Un máximo de concentración para todos los metales estudiados excepto Cr se presenta a 20 cm de profundidad y en menor grado a 7 cm aproximadamente, sugiriendo la presencia de un evento que introdujo sedimentos ricos en metales en la época que corresponde a esta deposición. Todos los metales muestran una tendencia a menor concentración en la superficie excepto el Pb, que sugiere un aporte antrópico asociado a un impacto por industrias localizadas en los alrededores del área.

El N2 presenta los valores promedio más altos de Cr, V, Zn y Ni con las mayores desviación estándar en los casos de Cr y V; tiene los valores más bajos de Cu y Pb con muy pocas fluctuaciones a lo largo del núcleo. El N3 presenta valores promedio más bajos de Cr, Zn, Ni y Cd, es el que presenta menos fluctuaciones a lo largo del núcleo, no obstante las más evidentes se presentan localizadas para casi todos los metales en profundidades muy similares, entre los 5-11 cm y otra entre los 19-37 cm.

12.1.5 Índice de Terrígenos

Considerando que la zona de estudio se encuentra en la zona de transición entre la plataforma terrígena y carbonatada es importante conocer la influencia de los ríos que provienen de zonas con diferente litología. El índice de terrígenos (IT) es utilizado para identificar el suministro de terrígenos a los sedimentos y sus valores disminuyen con la distancia al continente (Boström, 1973; Ruiz-Fernández et al., 2014) o en función de la distancia al área de influencia terrígena. El IT se calcula con las concentraciones elementales en ppm (mg/kg) de Al, Fe y Mn.

$$IT=(Al/(Al+Fe+Mn))$$

Tabla 15. Resumen del Índice de Terrígenos en mg/kg de Böstrom

	N1				N2				N3			
	Prom.	Máx.	Mín.	SD	Prom.	Máx.	Mín.	SD	Prom.	Máx.	Mín.	SD
IT	0.73	0.81	0.67	0.04	0.75	0.79	0.71	0.15	0.89	0.90	0.88	0.01

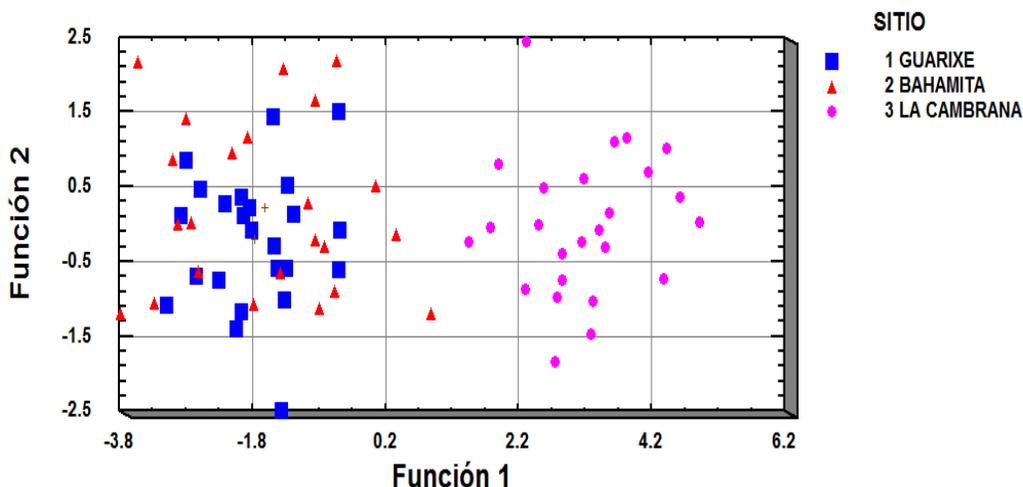
Como se puede observar en la **tabla 15** el núcleo que tiene más influencia de terrígenos es N3 La Cambrana, lo cual es congruente con lo que publicó Rosales-Hoz et al. (1999) (**ilustración 17**) donde se puede observar que en la zona marina que está enfrente de la Isla del Carmen se tiene un parteaguas en la concentración de carbonatos.

12.1.6 Análisis de Discriminación de los Sitios de Muestreo dentro del Ambiente Sedimentario

Con el objeto de evaluar la diferencia en los sitios de muestreo de los núcleos estudiados se realizó un análisis discriminante utilizando los programas STATISTICA y STATGRAPHICS. En la **ilustración 19** se observa que el sitio donde se colectó el N3 (La Cambrana) es diferente en relación a los sitios de colecta de N1 y N2 (Guarixe y Bahamita respectivamente), esta situación está probablemente asociada al hecho de que estos sitios 1

y 2 no están al margen de la laguna y como consecuencia tienen menor energía, en el caso de N3 se encuentra localizado en una zona abierta al margen de la laguna que por lo tanto está expuesta a las corrientes conllevando con esto un lugar con mayor energía y también a la influencia directa de lo que es transportado por las corrientes provenientes de Cd del Carmen.

Ilustración 19. Gráfica de Discriminación para los Sitios de Muestreo



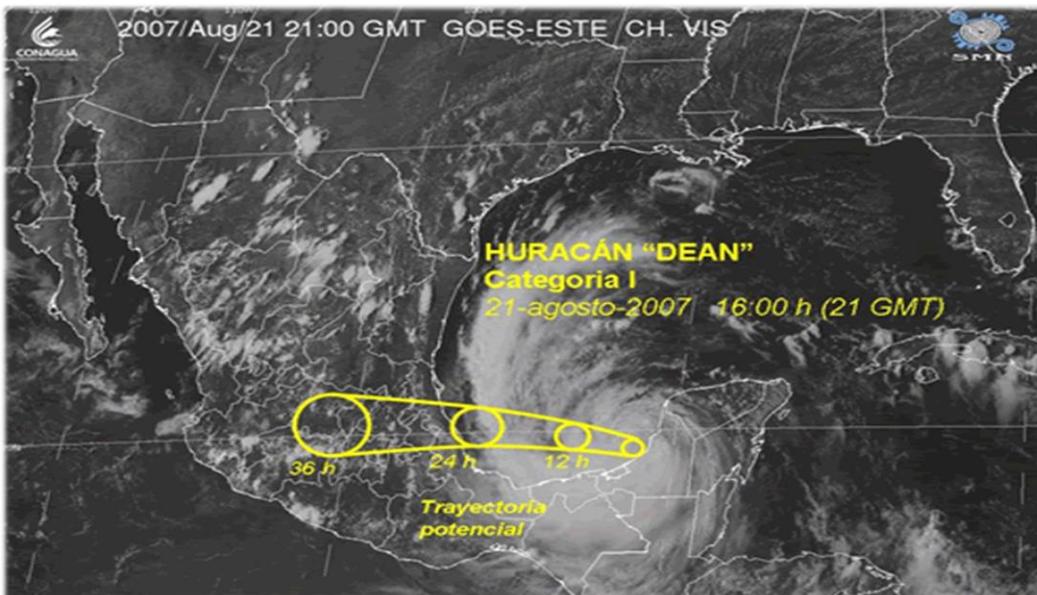
La variable que fue estadísticamente significativa (**resumen del análisis discriminante en el anexo 2**) para este análisis discriminativo fue el MgO, el cual no se detectó en el N3 y fue bajo en el N2 (0.56 %) en comparación al N1 (1.74 %), también el contenido de SiO₂ y el Fe₂O₃ muestran una tendencia discriminatoria, pues después del MgO son los que tienen el p-value más bajo tendiendo a 0.05. El SiO₂ es considerablemente más alto en los N2 y N3 (64.48 y 51.56 %) en comparación al N1 (27.69 %). Lo anterior sugiere que al presentarse diferentes condiciones cada sitio de muestreo refleja eventos particulares.

12.2 Reconstrucción Cronológica de Eventos

12.2.1 El Huracán Dean y sus Efectos

El patrón de distribución de parámetros texturales en el N1 localizado cerca de la boca de Puerto Real en el delta de inundación de la misma, presenta un contraste drástico en el contenido de gravas que pasaron de 40 % en la superficie a 0 % de los 7 cm a los 20 cm de profundidad, y un aumento en el contenido de limos de hasta 62 % a los 20 cm de profundidad (**ilustración 21**), posiblemente relacionado con el paso del Huracán Dean el 21 de agosto de 2007, en ese momento de categoría 1 en la escala de Saffir-Simpson tenía vientos sostenidos de 130 km/h y rachas de 165 km/h. Entró nuevamente al mar por la sonda de Campeche (cuyo diámetro abarcaba completamente la Laguna de Términos) (**ilustración 20**), e iba fortaleciéndose mientras se iba adentrando al Golfo de México hasta llegar a la categoría 5 de la escala ya mencionada dejando en la entidad entre el 20 y el 21 de agosto, 17 mm de precipitación (**Hernández, CONAGUA-SMN, 2007**).

Ilustración 20. Dean en Categoría 1 en la Escala de Saffir-Simpson, en el Momento en que el Ojo Regresa al Mar en la Sonda de Campeche

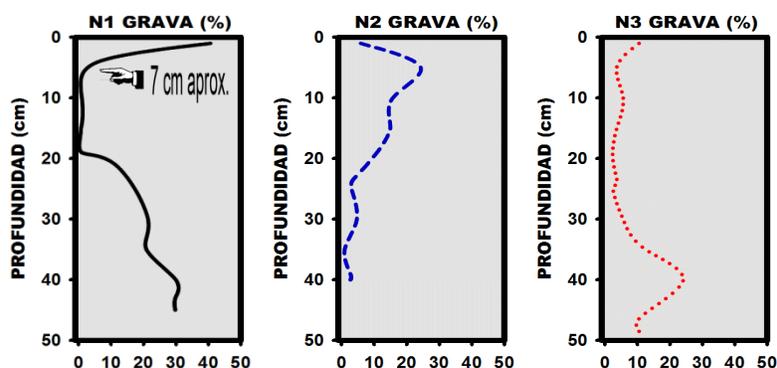


Tomado de: Hernández, CONAGUA-SMN (2007)

La suposición de que Dean modificó el perfil del ambiente sedimentario a partir de los 7 hasta los 20 cm aproximadamente, se apoya en que la tasa de sedimentación en las zonas costeras normalmente está entre los 0.3 y 1 cm/año por lo que cada centímetro del núcleo representaría de 1 a 3 años (**Sánchez-Cabeza et al., 2012**), en el caso de la Laguna de Términos la gran cantidad de biógenos (bivalvos y gasterópodos) hace que el sedimento sea

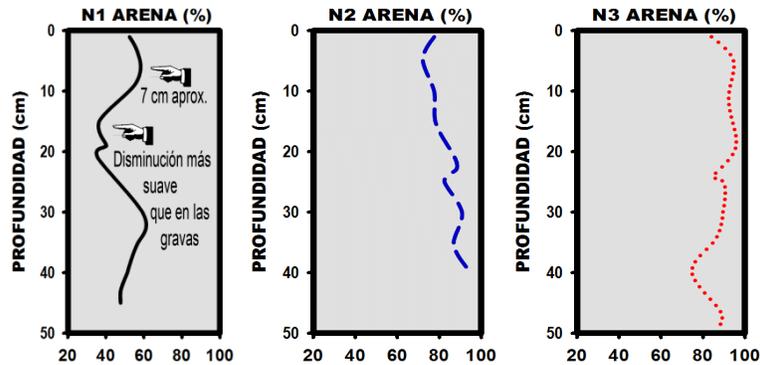
menos compacto lo que puede inducir a que la tasa de sedimentación sea similar al límite superior del rango mencionado, esto aunado a que en los 30 últimos años se tiene registro de que se han venido aumentando las tierras de cultivo (**Banco Mundial, 2015**) provocando la pérdida de suelo contribuyendo así a un posible aumento en las tasas de sedimentación en general, por otra parte podemos ver en los perfiles de gravas y arenas de N1 (Guarixe) que tienen un fuerte descenso empezando aproximadamente a los 7 cm de profundidad, (que para el año 2007 es posible que fueran los primeros centímetros del perfil y recordando que el núcleo fue colectado en 2014, la tasa de sedimentación estimada para Guarixe para los últimos 7 años es $7 \text{ cm}/7 \text{ años} = 1.0 \text{ cm/año}$) y volviéndose a incrementar el contenido de gravas a partir de los 20 cm como se muestra en el perfil de gravas de N1 de la **ilustración 21**.

Ilustración 21. Perfiles de Gravas



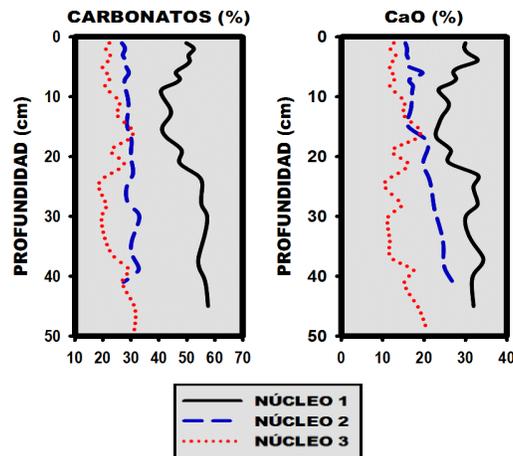
La disminución de las fracciones gruesas en N1 está probablemente asociado a la densidad propia de cada material y dado que las gravas pueden considerarse como un proxy del contenido de sedimentos de origen biógeno (bivalvos y gasterópodos) y éstos a su vez son de carbonato de calcio, cuya densidad está reportada en el **Manual de Formulas de Ingeniería de García (2002)** entre $2.10\text{-}2.86 \text{ g/cm}^3$ y la densidad de la arena la reporta el mismo autor entre $1.6\text{-}1.9 \text{ g/cm}^3$ por lo que el transporte de las arenas fue un tanto limitado por lo tanto en el perfil de arenas de N1 (**ilustración 22**) las disminución no es tan abrupta y no fue posible el transporte de la fracción gravosa por la energía del huracán.

Ilustración 22. Perfiles de Arenas



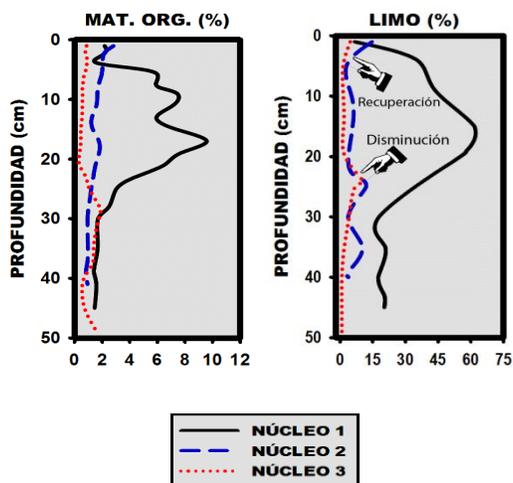
Por la correlación que tienen las gravas con los sedimentos biógenos de carbonato de calcio grava- CO_3^{2-} (0.721) y grava-CaO (0.728) (**correlaciones de N1 en el anexo 3**) también puede observarse la disminución de la concentración de carbonatos en el perfil de N1 (**ilustración 23**).

Ilustración 23. Perfiles de Carbonatos y Calcio



Con base en los perfiles de los parámetros texturales observados en el N1 se puede deducir que el huracán pudo haber transportado del resto de la laguna las fracciones finas (materia orgánica y limos principalmente) y haberlas depositado en un lapso de 2 o 3 días en Guarixe, como los muestran los perfiles de materia orgánica y limos (**ilustración 24**).

Ilustración 24. Perfiles de Materia Orgánica y Limos



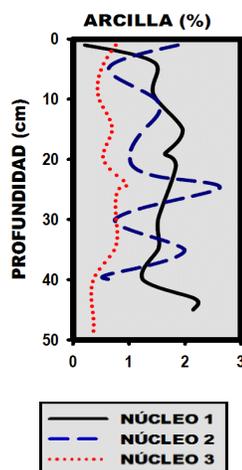
En la matriz de correlaciones de N3 (**anexo 3**) se observan correlaciones significativas entre 0.400 y 0.700 de la materia orgánica con los metales traza lo cual es probablemente causado por la homogeneidad en la textura arenosa del núcleo y a la ubicación del sitio de muestreo (una zona abierta que no facilita la acumulación) lo cual permite que haya una distribución más o menos uniforme de los metales traza en forma particulada o adsorbida dependiendo de la naturaleza del metal, por lo tanto la correlación significativa positiva es probable que se deba más al tamaño de partícula de la materia orgánica y de los metales (particulados y/o adsorbidos) y no porque que exista una interacción química entre ellos, debido al pH de la Laguna de Términos que reduce la movilidad de la mayoría de los metales estudiados, a la alcalinidad y a los niveles altos de Ca, Mg, Na y K que pueden disminuir de manera importante la sorción de metales pesados por parte de la materia orgánica (Mulligan et al., 2010), lo cual se corrobora en N2 y N3 donde se presentan correlaciones no significativas, en el caso de las correlaciones existentes en N1 es probable que se deban a la acumulación de los materiales finos por efecto del huracán Dean, todo lo anterior puede ser la causa de que las correlaciones sean inconsistentes entre la materia orgánica y los metales de los diferentes núcleos, por ejemplo algunos metales presentan correlaciones muy altas y ese mismo metal en los otros núcleos tienen valores muy bajos, tal como es el caso del Zn, presenta una correlación muy alta en N1(0.914) y correlaciones no significativas en N2 (0.190) y N3 (0.372) (**anexo 3**).

También se puede apreciar en los perfiles de limos de los otros 2 núcleos Bahamita (2) y La Cambrana (3) (**ilustración 24**), que existe una disminución en la cantidad de limos aproximadamente a un poco después los 20 cm en ambos perfiles y una recuperación a partir de los 5 cm aproximadamente, lo que sugiere es que el huracán pudo haber resuspendido los sedimentos finos de los primeros 10-12 centímetros del fondo de la laguna de aquel entonces (2007) y por la trayectoria del evento los sedimentos fueron transportados

hacia el sitio de N1 (Guarixe), puesto que si la bioturbación puede afectar hasta los primeros 10 cm, este valor puede ser mayor por el efecto del oleaje (Mulligan et al., 2010) sobretodo en un evento de muy alta energía como lo es un huracán y finalmente debe notarse que en los primeros centímetros hay una tendencia a la alza de la fracción de limo, lo cual puede ser indicativo de una recuperación en la sedimentación de las fracciones finas y posiblemente también asociado con la disminución de la energía en la laguna como consecuencia de la ralentización del flujo neto en especial en la boca del Carmen, posiblemente asociado a la construcción de las obras civiles (Márquez, 2011).

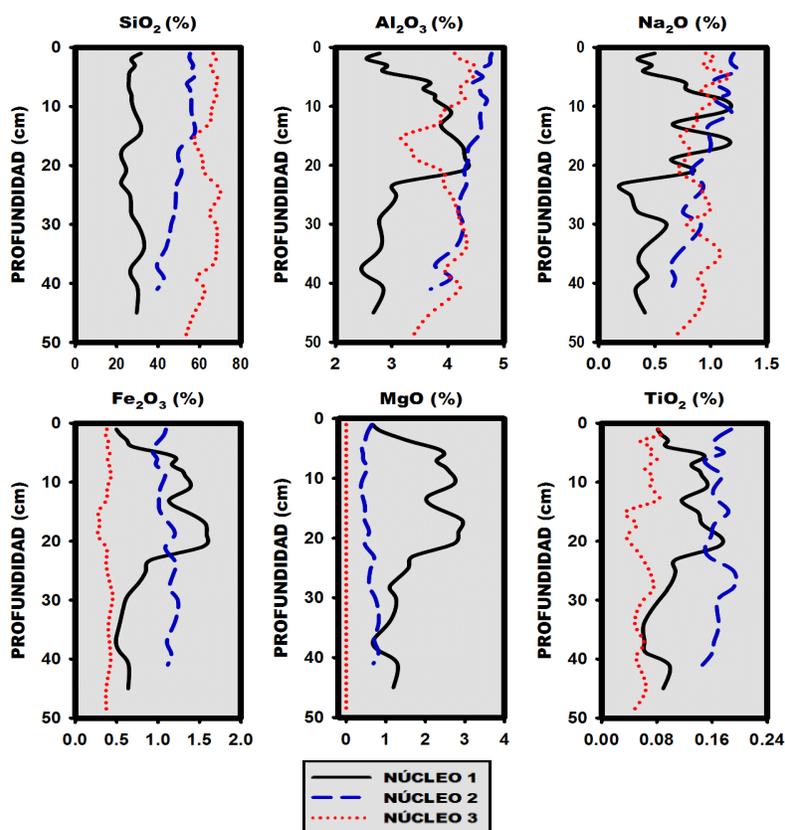
Por su parte las arcillas al presentar una concentración baja no reflejan cambios significativos ocasionados por Dean como se muestra en la **ilustración 25**.

Ilustración 25. Perfiles de Arcillas



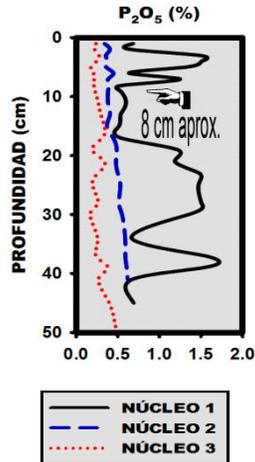
También puede observarse que los perfiles de N1 de los elementos asociados a las plagioclasas (SiO_2 , Al_2O_3 y Na_2O) y minerales ferromagnesianos (Fe_2O_3 , MgO y TiO_2) (**ilustración 26**), cuya posible ruta de ingreso es el río Palizada que también, a excepción del SiO_2 tienen un importante incremento, posiblemente asociado al transporte de sedimentos del resto de la laguna hacia N1 como consecuencia de los efectos del huracán Dean.

Ilustración 26. Perfiles de Elementos Asociados a Minerales Félsicos y Ferromagnesianos



Para fortalecer lo anterior se presentan los perfiles de fósforo (*ilustración 27*), debido a que el sitio donde se colectó el N1 como ya se mencionó es un lugar de reposo y anidación de aves por lo que la acumulación de guano rico en fósforo y azufre es una situación común. Se puede observar en el perfil de distribución del P₂O₅ de N1 la disminución en la concentración de P₂O₅ alrededor de los 8 cm de profundidad que sugiere la remoción de este material por efecto del huracán.

Ilustración 27. Perfiles de Fósforo



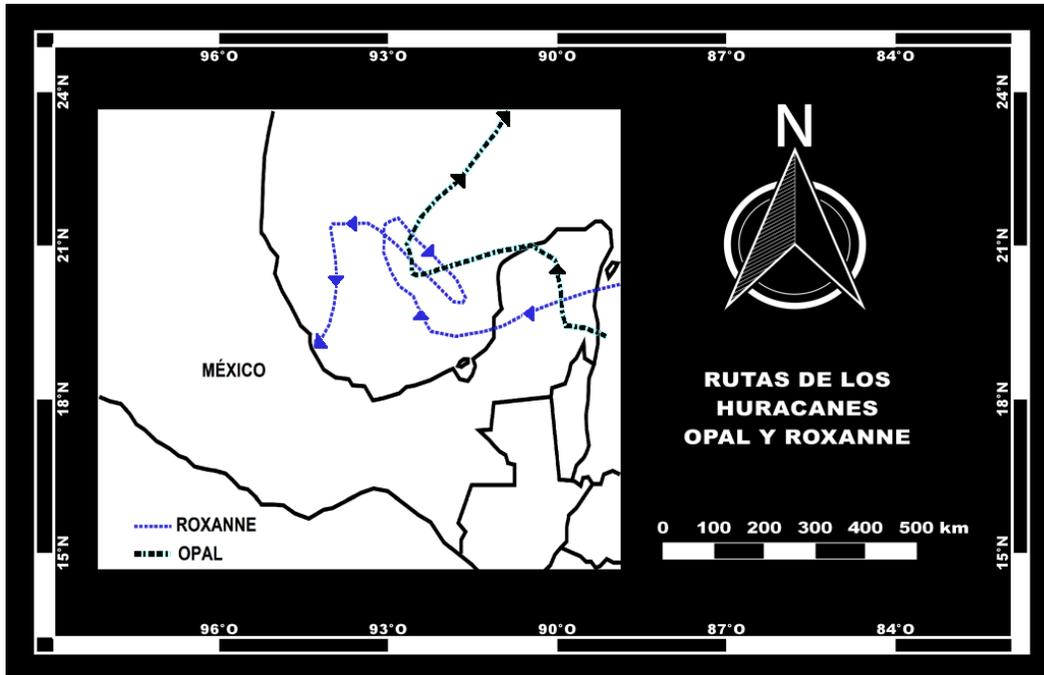
Entonces el huracán al resuspender y transportar los sedimentos (empobrecidos de fósforo) de otras partes de la laguna alteraron la distribución como se puede observar en los perfiles de N1 de la **ilustración 27**, la disminución de fosforo en la concentración se observa aproximadamente en la misma profundidad donde existe la disminución de gravas y arenas.

12.2.2 Los Huracanes Opal y Roxanne

En la zona de estudio hubieron 2 eventos meteorológicos importantes adicionales en un tiempo muy corto, durante la temporada de huracanes del año 1995 se provocaron muchos daños severos a lo largo de la costa del mar Caribe y del Golfo de México, especialmente con el paso de los huracanes Opal del 27 de septiembre al 5 de octubre de 1995 y Roxanne del 9 al 21 octubre de 1995, siendo afectados los estados de Quintana Roo, Yucatán, Campeche, Tabasco y Veracruz, principalmente (**Palacio et al., 1999; NOAA, 2012, 2014**), no obstante en la mayoría de los perfiles de los parámetros analizados no se observan cambios que se puedan asociar a tales eventos.

La reconstrucción de estos eventos es complicado básicamente por 2 razones: 1) los 2 huracanes ocurrieron en un lapso de tiempo muy corto y 2) los dos huracanes tuvieron comportamientos muy diferentes. Cabe mencionar que el huracán Roxanne tuvo una trayectoria atípica como se puede ver en la **ilustración 28**, lo que probablemente haya hecho que la resuspensión y transporte de los sedimentos durante los 2 eventos pudieron haber tenido un patrón muy heterogéneo.

Ilustración 28. Rutas de los Huracanes Opal y Roxanne



Modificado de NOAA-National Weather Service Weather Forecast Office (2015)

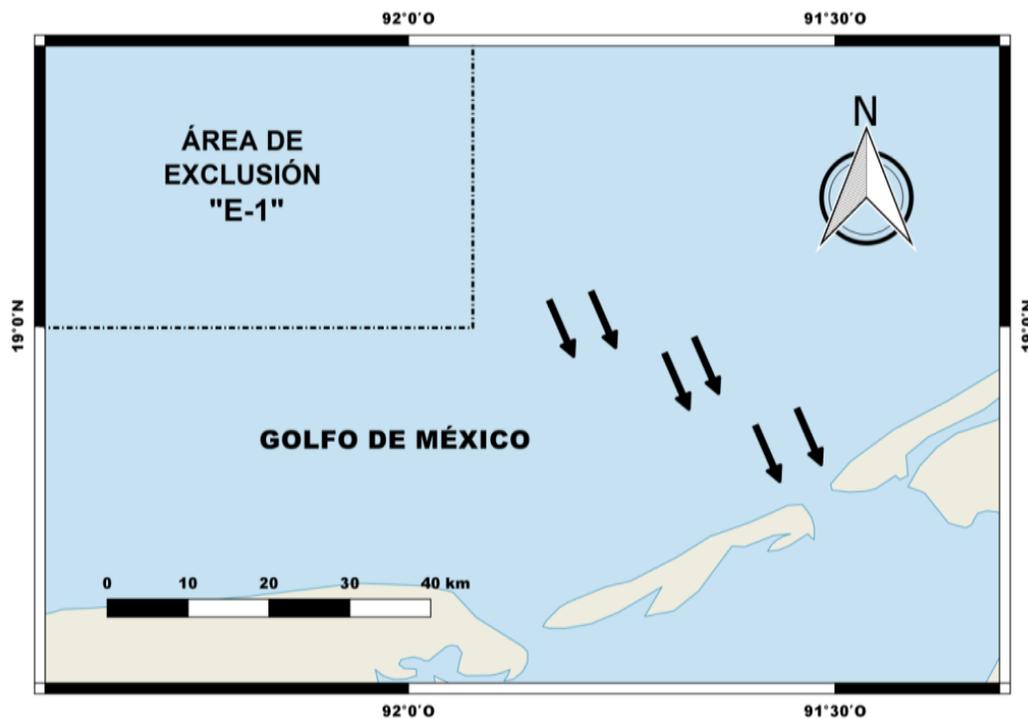
12.2.3 Los Derrames de Petróleo y sus Posibles Implicaciones

En los últimos 35 años han ocurrido derrames de petróleo importantes en la zona de estudio, los cuales podrían asociarse a los patrones de distribución de metales en los núcleos estudiados, estos patrones son más evidentes en el N3.

Con el objeto de entender el grado de impacto de un derrame petrolero ocurrido en la plataforma del Golfo de México en la Laguna de Términos es necesario analizar el comportamiento estacional de las corrientes en la Laguna de Términos así como en la zona del Golfo de México que se sitúa frente a la Isla del Carmen, también se analiza la influencia del río Palizada, el de mayor caudal en la zona y finalmente se hace un análisis de la relación de eventos con la distribución de los metales en el núcleo de sedimento.

12.2.3.1 Comportamiento Estacional de las Corrientes en la Laguna de Términos

Ilustración 29. Corrientes Predominantes en el Golfo de México en la Temporada de Nortes



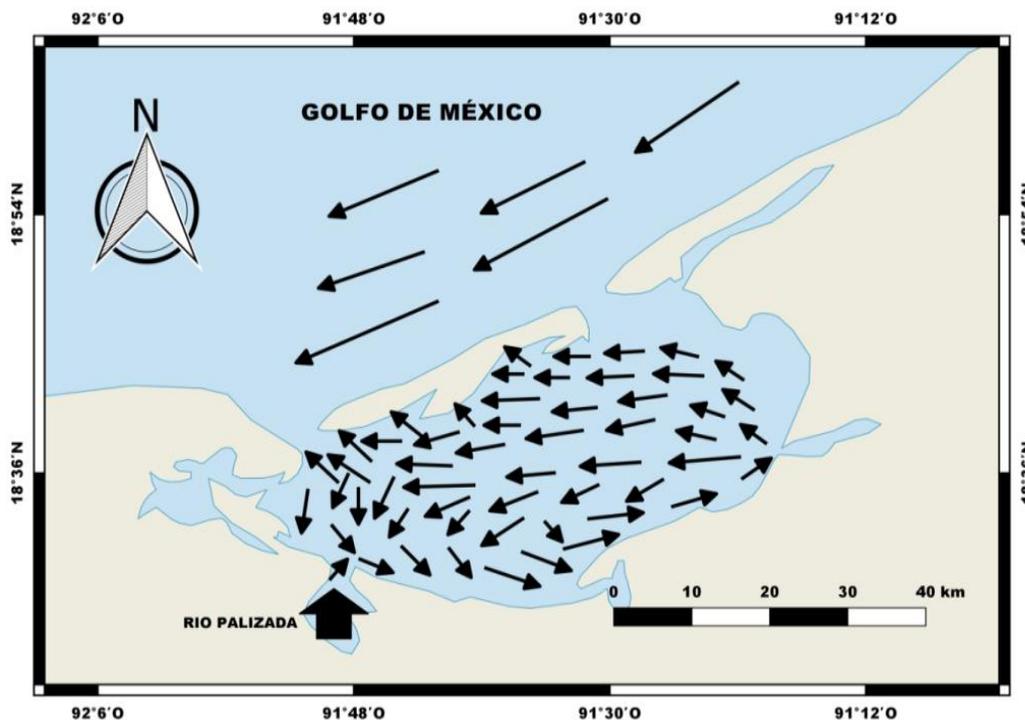
Modificado de SEMAR-DIGAOHM (2003) Y SEMAR S.M 800 (2006) con mapa base de Natural Earth Quick Start con QGIS (2016)

En la **ilustración 29** se aprecia el comportamiento de las corrientes frente a la Isla del Carmen durante la temporada de nortes (oct-ene), en la cual se pueden presentar vientos procedentes del NW con velocidades superiores a los 30 km/h (Magallanes-Ordóñez et al., 2014), por lo que las aguas y material suspendido presente en esta área de exclusión E-1, donde están las plataformas, puede ser transportado hacia la parte interior de la laguna (Amorim et al., 2007; Owamah, 2013) esta contribución de la zona de exclusión a la laguna se realiza de manera estacional y no se presenta en ninguna otra época. Otro aspecto que se debe considerar es que el 50% del volumen de agua de la laguna es renovado cada 9 días (Yañez-Arancibia et al., 1983; Canedo-López et al., 2014; Magallanes-Ordóñez et al., 2014), así que el agua oceánica que entra en la Laguna de Términos tienen un tiempo de residencia relativamente corto en la misma.

En la **ilustración 30** se muestra el patrón de corrientes dentro de la laguna durante

la temporada de nortes, puede apreciarse un amplio dominio de las aguas marinas (las flechas no están a escala de velocidad), también puede observarse la dirección del flujo del río Palizada que es transportado hacia el este de la laguna.

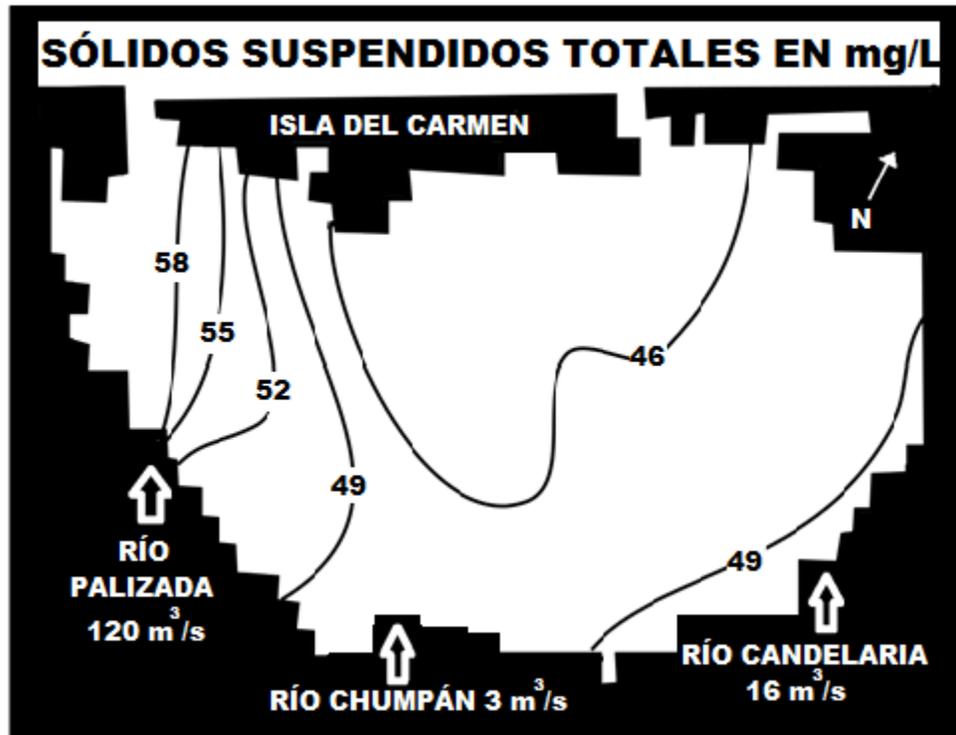
Ilustración 30. Corrientes Predominantes en la Zona de Estudio en la Temporada Lluvias



Modificado de DIGAOHM-SEMAR (2003) con mapa base de Natural Earth Quick Start con QGIS (2016)

Para corroborar lo anterior **Jensen et al. (1989)** realizaron un modelo de distribución de material suspendido durante la época de secas en la Laguna de Términos (**ilustración 31**), donde se observa que las descargas procedentes del río Palizada no llegan al litoral interno de la Isla del Carmen. Tomando en consideración que el patrón de corrientes dentro de la laguna se conserva para las diferentes épocas, las descargas del río Palizada no afectan el litoral interno de la isla a lo largo del año

Ilustración 31. Modelación de Sólidos Suspendedos Totales para la Laguna de Términos para el 24 de Abril de 1987 (Temporada de Secas)



Modificado de Jensen et al. (1989)

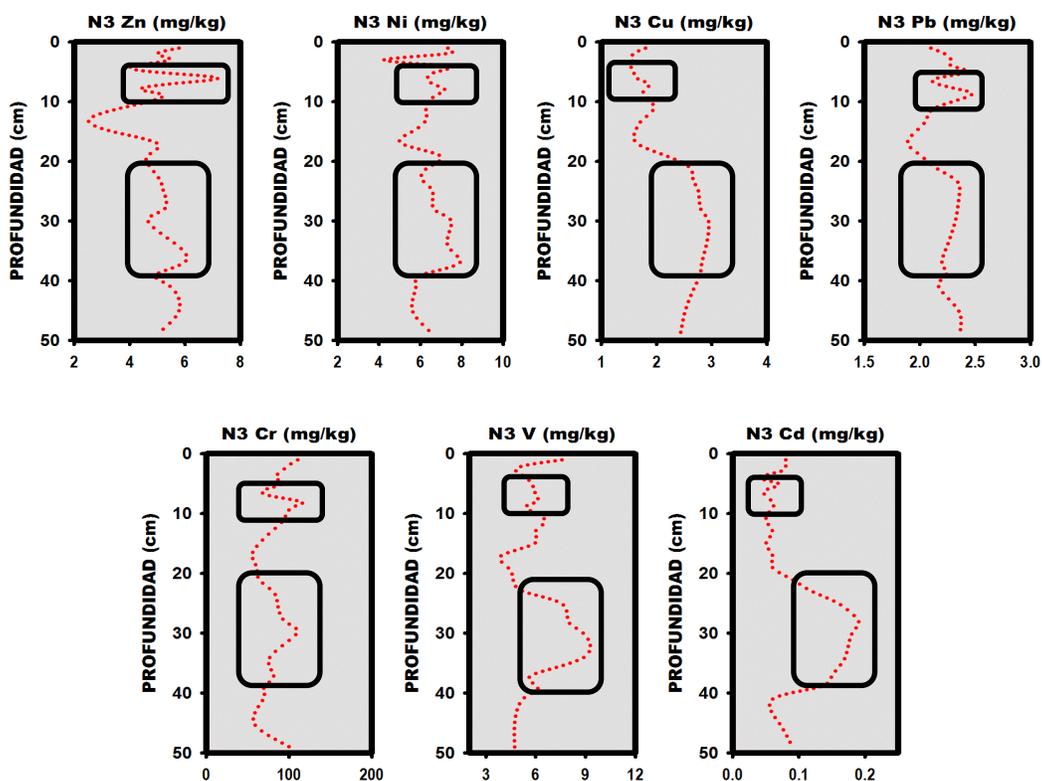
El análisis de los patrones de circulación dentro de Laguna de términos muestra la diferente dinámica que se presenta en el sistema. El N3 está expuesta a el efecto directo de las agua procedentes del Golfo de México especialmente durante la época de nortes, donde le llegan directamente las aguas del Golfo las cuales no interactúan con el resto de la laguna y tienen una permanencia corta debido a los cortos tiempos de renovación de las aguas de la laguna, este núcleo está sujeto a una energía más fuerte que los N1 y N2 lo que provoca que se depositen en menor grado metales traza de origen antrópico y es más fácil observar el efecto de los derrames, así como el efecto de “El Niño”. Los N1 y N2 reflejan el efecto de otros eventos que han alterado significativamente sus perfiles como lo han sido los huracanes y la construcción de la carretera No. 180.

12.2.3.2 Impacto de los Derrames Petroleros en los Sedimentos

Un análisis de los perfiles de concentración de los metales traza en los núcleos estudiados, muestra en el N3 un aumento de concentración en dos intervalos; el primero entre los 5 y 11 cm y el segundo entre 20 y los 37 cm aproximadamente como se muestra en la **ilustración 32**, cabe mencionar que el ensanchamiento de los rangos es posiblemente debido a 2 razones: 1) por la resuspensión de los sedimentos por la bioturbación, oleaje y actividades humanas y 2) por la posibilidad que en el golfo hayan quedado contaminantes

suspendidos algunos años después del término del derrame y estos hayan sido incorporados a la laguna intermitentemente.

Ilustración 32. Perfiles de los Metales Traza del N3 Asociados a los Derrames Petroleros



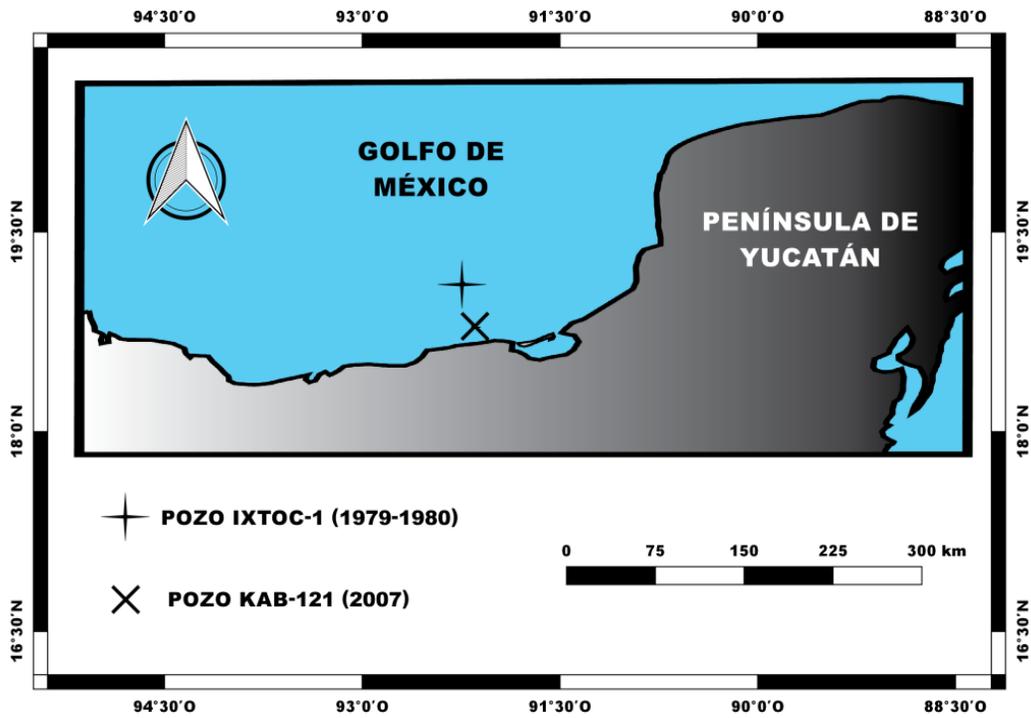
El recuadro superior hace referencia al derrame de 2007 y el inferior al de 1979-1980

Si se considera que la tasa de sedimentación en condiciones normales puede ir de los 0.3 a 1 cm/año aproximadamente en zonas costeras (**Sánchez-Cabeza et al., 2012**) y que para el N1 (Guarixe) para los últimos 7 años se estimó en 1.0 cm/año es probable que en N3 se tenga un valor similar de tasa de sedimentación, entonces es posible que el aumento de concentraciones entre los 20 y 37 cm de los perfiles de N3 esté asociado al derrame petrolero del pozo Ixtoc I que duró desde el 3 de junio de 1979 hasta el 20 de marzo de 1980 y en el cual se derramaron entre 10 000 y 30 000 barriles diarios dando un aproximado total de 530 000 toneladas de crudo siendo el segundo peor derrame de la historia (**NOAA, 2016**).

En octubre-diciembre de 2007 (temporada de nortes) hubo otro derrame de unos 16 500 barriles que tuvo una duración de 52 días, vertiéndose aproximadamente 2 650 toneladas de hidrocarburos en el pozo KAB-121 perteneciente a la plataforma KAB-101 ubicada a 17.3 millas náuticas (32 Km) de Ciudad del Carmen (**La Jornada, 2007; Wakida-Kusunoky y Caballero-Chávez, 2009**), que podría explicar la variación en la concentración

de metales observada en los primeros centímetros (5-11) del núcleo N3, donde se aprecia un ligero aumento en todos los metales (*ilustración 33*).

Ilustración 33. Localización Aproximada de los Pozos Ixtoc I y KAB-121



Modificado de: NOAA Incident News (2016)

Con el objeto de verificar el grado de significancia estadística de los cambios dentro del perfil completo (0-49cm) de cada metal en N1 se realizó la prueba Wald-Wolfowitz.

Tabla 16. Prueba Wald-Wolfowitz para los Perfiles Completos de los Metales Traza de N3

Prueba de Rachas Wald-Wolfowitz La prueba es significativa en $p < 0.05000$								
Variable	Valid B	Valid A	Mean	Mean	Z	p-value	Z adjstd	p-value
Zn (mg/kg)	11	14	5.430000	4.629286	-0.547584	0.583978	0.340166	0.733732
Ni (mg/kg)	16	9	6.710625	6.050000	0.658617	0.510142	0.436112	0.662756
Cu (mg/kg)	12	13	2.334167	2.010769	1.031402	0.302353	0.826759	0.408374
Pb (mg/kg)	14	11	2.191429	2.264545	1.111762	0.266241	0.904344	0.365814
Cr (mg/kg)	14	11	90.96714	73.25727	-0.547584	0.583978	0.340166	0.733732
V (mg/kg)	10	15	6.227000	5.753333	0.426401	0.669816	0.213201	0.831171
Cd (mg/kg)	14	11	0.071429	0.113636	-1.37726	0.168434	1.169839	0.242067

Los resultados nos indican que los cambios en el perfil no son significativos para $\alpha = 5\%$

(valores de p-value mayores a 0.05), no obstante la prueba muestra que el cadmio tiene el valor de p-value más bajo marcando así una tendencia, este valor de p-value incluye una corrección por continuidad, lo cual es adecuado para muestras pequeñas ($n < 30$), el valor de Z se utiliza para muestras grandes ($n > 30$) (Guisande et al., 2011).

En el intervalo de (5-11 cm) se realizó la prueba de rachas para observar si los cambios dentro del intervalo de trabajo eran significativos estadísticamente, o bien, para que al menos indique las tendencias de los metales en la sección del perfil, los resultados se muestran en la **tabla 17**.

Tabla 17. Prueba Wald-Wolfowitz para los Metales Traza presentes en los 5-11 cm de profundidad del N3

Prueba de Rachas Wald-Wolfowitz La prueba es significativa en $p < 0.05000$								
Variable	Valid B	Valid A	Mean	Mean	Z	p-value	Z adjstd	p-value
Zn (mg/kg)	5	1	4.812000	4.420000	0.707107	0.479501	-0.353553	0.723674
Ni (mg/kg)	2	4	6.475000	6.605000	-0.707107	0.479501	0.176777	0.859684
Cu (mg/kg)	3	3	1.736667	1.850000	0.00	1.000000	-0.456435	0.648077
Pb (mg/kg)	3	3	2.233333	2.216667	-0.912871	0.361311	0.456435	0.648077
Cr (mg/kg)	2	4	73.81500	97.52000	-1.76777	0.077101	1.237437	0.215926
V (mg/kg)	3	3	5.780000	6.196667	0.00	1.000000	-0.456435	0.648077
Cd (mg/kg)	4	2	0.052500	0.060000	-1.76777	0.077101	1.237437	0.215926

La prueba no refleja que la variación en esa sección del perfil sea estadísticamente significativa y tal como en el caso anterior, el cadmio y ahora también el cromo están marcando una ligera tendencia, pero como se puede ver es poco significativa, más no es de descartar porque el cromo es el elemento traza de mayor concentración, la baja significancia estadística está posiblemente relacionada con el bajo contenido de la fracción fina de la zona de colecta del núcleo, porque si suman los porcentajes de materia orgánica asumiendo que esté de manera coloidal, el de limos y el de arcillas el resultado es menor al 5% sólo entre el 5 y el 10% de los metales traza presentes serían retenidos aproximadamente (Mulligan et al., 2010), en otras palabras los sedimentos pudieron haber estado expuestos a concentraciones de 10 a 20 veces mayores de lo encontrado.

Para verificar la asociación entre los metales se realizaron matrices de correlaciones de las secciones donde se detectan las distribuciones atípicas (5-11 y 19-37 cm), en la **tabla 18** se observa que hay correlaciones significativas entre varios metales asociados a la extracción de petróleo tales como Pb-Cu, V-Cu, Cd-Cu, Pb-Cr, Pb-V, Pb-Cd, Cr-V, Cr-Cd y V-Cd.

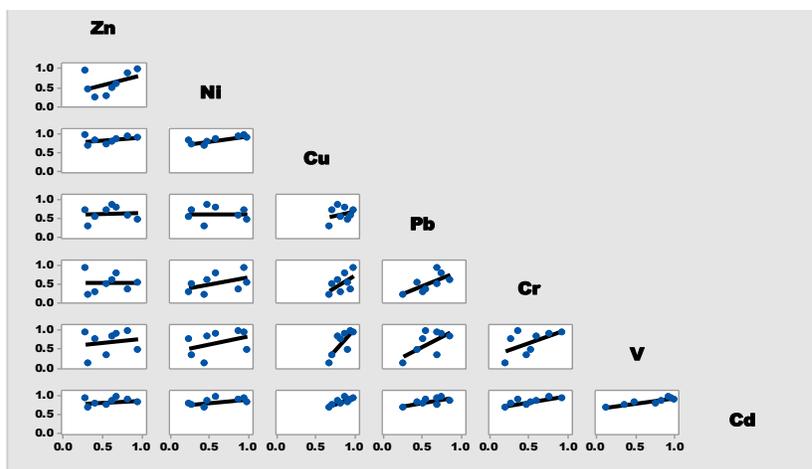
Tabla 18. Matriz de Correlaciones Pearson para los Metales Traza de N3 dentro del rango de 19 a 37 cm

	Zn	Ni	Cu	Pb	Cr	V	Cd
Zn	1	0.489	0.244	0.309	0.328	0.260	0.172
Ni	0.248	1	0.025	0.578	0.108	0.128	0.116
Cu	0.406	0.697	1	0.097	0.009	0.000	0.001
Pb	0.359	0.201	0.553	1	0.002	0.014	0.006
Cr	0.345	0.539	0.770	0.857	1	0.011	0.001
V	0.394	0.515	0.903	0.742	0.758	1	0.000
Cd	0.468	0.529	0.875	0.799	0.888	0.936	1

Correlación Significativa Mínima ± 0.770 ($p < 0.05$, t-Student con $\alpha = 0.05$ y $n = 8$)⁴

Para tener una visualización de las correlaciones numéricas de la tabla anterior se presenta a continuación la matriz de gráficos de correlaciones (**ilustración 34**).

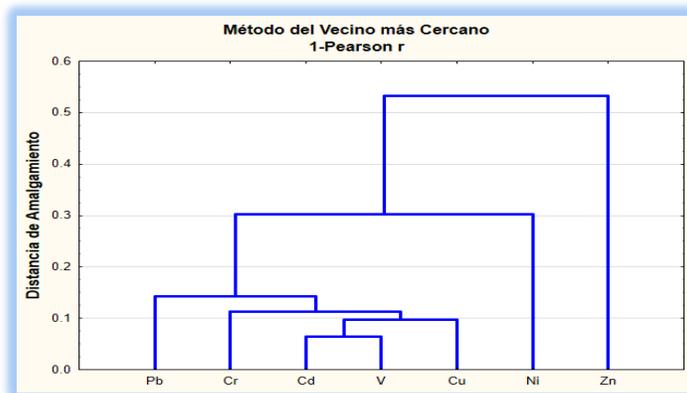
Ilustración 34. Matriz de Gráficos de Correlación Pearson de N3 para el Rango 19-37 cm



Como una alternativa de interpretación se realizó el análisis de conglomerados con el método aglomeración de “Vecino más Cercano” y con “1-Pearson” (**ilustración 35**) para medir las distancias entre los elementos, como se puede observar existe consistencia entre la matriz de correlaciones, la matriz de gráficos de correlación y el análisis de conglomerados, que muestra la asociación entre Pb, Cr, Cd, V, Cu y Ni

⁴ $t = \frac{r \sqrt{n-2}}{\sqrt{1-r^2}} = \frac{0.770 \sqrt{8-2}}{\sqrt{1-0.770^2}} = 2.956$; como $t_{cal} > t_{crit}$ (2.447, gl (n-2) = 6 y $\alpha = 0.05$); Se acepta H_0 : La correlación es significativa

Ilustración 35. Dendrograma para los Metales Traza del N3 de 19-37 cm



También para el rango de 5 a 11 cm, se realizó una correlación Pearson pero como se puede observar en la **tabla 19** no se tienen correlaciones estadísticamente significativas.

Tabla 19. Matriz de Correlaciones Pearson para los Metales Traza del N3 de 5 a 11 cm de Profundidad

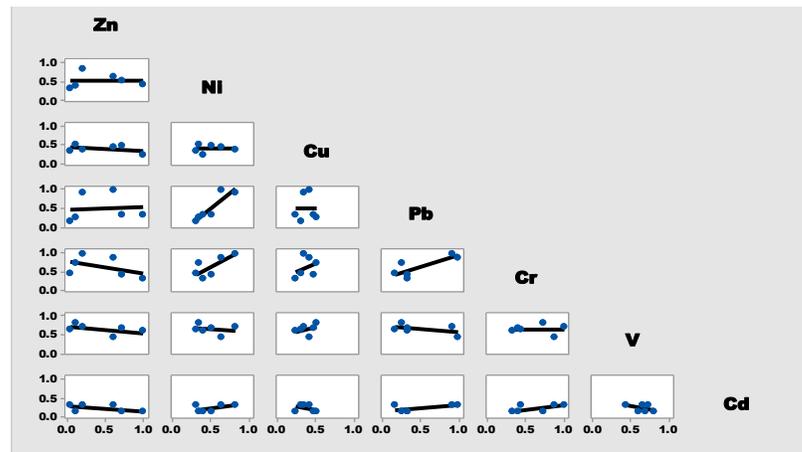
	Zn	Ni	Cu	Pb	Cr	V	Cd
Zn	1	0.535	0.760	0.310	0.294	0.337	0.445
Ni	0.286	1	0.645	0.016	0.215	0.645	0.252
Cu	-0.143	-0.214	1	0.641	0.535	0.180	0.174
Pb	0.450	0.847	-0.216	1	0.310	0.144	0.247
Cr	-0.464	0.536	0.286	0.450	1	0.760	0.296
V	-0.429	-0.214	0.571	-0.613	0.143	1	0.252
Cd	-0.347	0.501	-0.579	0.506	0.463	-0.501	1

Correlación Significativa Mínima ± 0.847 ($p < 0.05$, t-Student con $\alpha = 0.05$ y $n = 6$)⁵

Tal como se hizo en el rango de 19-37 cm, con el objeto de complementar la información numérica a continuación se presenta la matriz de gráficos de correlación para el rango de los 5-11 cm de profundidad (**ilustración 36**).

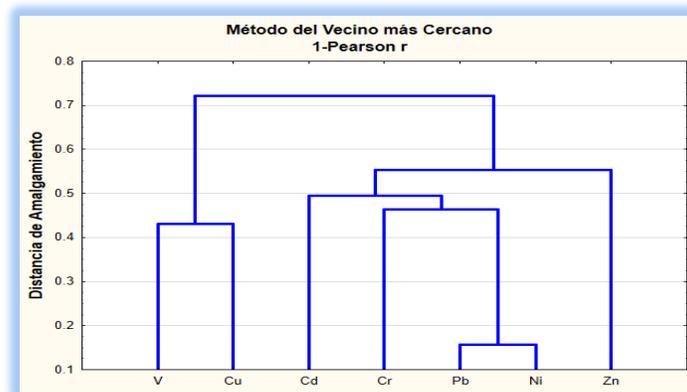
⁵ $t = \frac{r \sqrt{n-2}}{\sqrt{1-r^2}} = \frac{0.847 \sqrt{6-2}}{\sqrt{1-0.847^2}} = 3.186$; como $t_{cal} > t_{crit}$ (2.776, gl (n-2) = 4 y $\alpha = 0.05$); Se acepta H_0 : La correlación es significativa

Ilustración 36. Matriz de Gráficos de Correlación Pearson de N3 para el Rango 5-11 cm



No obstante como alternativa para la interpretación de los resultados también se realizó un análisis de conglomerados con las mismas condiciones de aglomeración y distancia que el anterior y en el dendrograma de la **ilustración 37** resulta más sencillo interpretar las bajas correlaciones entre los metales.

Ilustración 37. Dendrograma para los Metales Traza del N3 de 5-11 cm



La falta de correlaciones significativas en la matriz es posiblemente debido a la resuspensión de los sedimentos pues de 5 a 10 cm o más de los sedimentos pueden verse afectados por la bioturbación y/o oleaje (Mulligan et al., 2010) y se debe tener presente que en el año 2011 la tormenta tropical Nate tuvo su origen en la sonda de Campeche la cual pudo haber contribuido a la resuspensión de sedimentos y modificar la distribución de los elementos en esa sección del perfil y también puede deberse a la existencia de una amplia gama de fuentes como se discute a continuación.

Normalmente para definir la contaminación por hidrocarburos se utiliza el vanadio junto con el níquel en la relación V/Ni (**Magallanes-Ordóñez et al., 2015**), pero la relación V/Ni en el litoral interno de la isla en promedio es baja (0.65⁶) siendo consistente con lo que reportaron **Magallanes-Ordóñez et al., (2015)** de 0.51 ± 0.16 , quienes analizaron sedimento superficial en 17 estaciones en diferentes puntos de la Laguna de Términos sugiriendo la posibilidad de que el crudo esté empobrecido de vanadio posiblemente apoyado con que los petróleos del Jurásico y del Cretácico tienen más níquel que vanadio (**Fausnaugh, 2002**) y que relaciones alrededor de 0.5 se obtienen en petróleos derivados de materia orgánica marina con contenido moderado de azufre (**Villacreces, 2010**).

Pese a lo anterior, se ha publicado que las concentraciones de vanadio y níquel del combustóleo (último producto de la destilación del petróleo) producido en México son de 30-60 ppm para níquel y de 200-350 ppm para vanadio (**IIE, 1998**), lo destacable de esto son las relaciones V/Ni de 6.67 para los valores bajos y de 5.83 para los valores altos, los cuales son consistentes con los resultados encontrados de vanadio y níquel en núcleos de sedimentos recientes en 4 sitios de la porción norte Sistema Arrecifal Veracruzano (**Celis, 2014**) donde las relaciones calculadas con las concentraciones promedio para cada sitio son las siguientes: 5.67, 5.07, 5.70 y 6.30 lo cual sugiere que esos puntos también hayan sido impactados por los contaminantes de la extracción del petróleo provenientes de la zona de exclusión E-1 debido a que las corrientes predominantes en el Golfo de México van de este a oeste (**Carranza-Edwards et al., 1996**).

Con base en los resultados encontrados es aparente que el petróleo no es la única fuente de níquel para la laguna, lo cual explicaría los valores bajos de la relación (V/Ni) y que no se presenten correlaciones significativas entre el Ni y el V

Por lo anterior, no es posible utilizar las concentraciones de níquel y vanadio como indicadores de contaminación de hidrocarburos en esta zona, no obstante el cadmio está fuertemente correlacionado con el vanadio en el intervalo 19-37 cm (0.936) (**tabla 18**) y como se puede observar en el perfil de cadmio en la **ilustración 34** se muestra una tendencia de aumento muy evidente de la parte hacia el final del núcleo, que aunque estadísticamente es no significativa de acuerdo a los resultados de la prueba de Wald-Wolfowitz (**tabla 16**) sin embargo sí es considerable su factor de enriquecimiento (**FE**) (**tabla 24**), por lo que se puso especial atención en el cadmio como elemento trazador de hidrocarburos debido a que la concentración que se presenta en el intervalo de trabajo (19-

⁶ De la tabla 14 se tomaron los resultados promedio de los 3 núcleos: $V (5.71+12.34+6.01) / Ni (13.39+16.93+6.51) = 24.06 / 36.83 = 0.65$

37 cm) es evidentemente más elevada con respecto al resto del perfil y es de importancia mencionar que el petróleo presenta concentraciones de cadmio que van de 0.004 a 0.014 mg/kg (4 a 14 ppb) en crudos venezolanos (**Buenafama, 1982**), lo que hace probable que el aumento observado dentro de la parte baja del perfil de N3 esté relacionado con el derrame de 1979-1980.

12.2.4 “El Niño” de 1997-1998

El origen más probable de los elementos asociados a las fracciones terrígenas en Campeche y Tabasco es el Estado de Chiapas (**Carranza-Edwards, 2001**), los cuales a su vez han sido transportados por los ríos Grijalva y Usumacinta y sus ramales derivados entre ellos el río Palizada, así que una alteración en los caudales en los ríos del sistema es probable que se reflejen en los sedimentos de la Laguna de Términos

El análisis de los perfiles de distribución de algunos elementos (Silicio, Aluminio, Sodio, Potasio, Titanio y Manganeso) en el N3, permite reconstruir algunos eventos que han impactado el área.

El fenómeno de “El Niño” que se presentó en los años 1997-1998, causó en el Estado de Chiapas una serie de incendios provocados por una fuerte sequía y por lo tanto una disminución de los caudales de los ríos. El **Instituto de Comunicación Social del Estado de Chiapas** en el año 2015 en su portal web señaló:

“Cabe destacar que ha sido en 1997-1998 cuando se registró el mayor número de incendios en Chiapas, derivado de los efectos de “El Niño”, sin embargo reportes de la Conagua señalan que para este 2015 se prevé que en el estado este fenómeno se intensifique, e incluso, supere ese registro histórico”

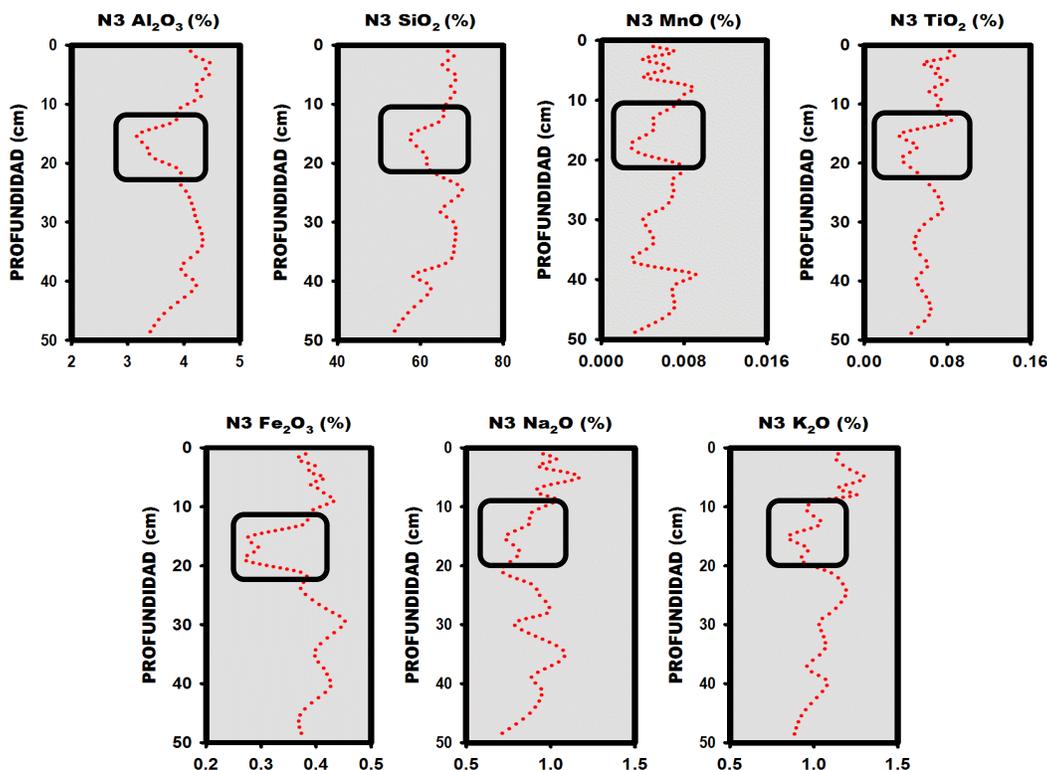
La nota publicada el 07 de septiembre de 2015 en un medio informativo local el **“Siete de Chiapas”** provee de una idea del impacto que tuvo el evento de “El Niño” de 1997-1998 en el estado y del que puede haber tenido el acontecimiento de “El Niño” de 2015-2016.

“Tras las lluvias insípidas que se han presentado a lo largo y ancho del estado, sumado a las altas temperaturas, Ricardo Hernández Sánchez subsecretario de desarrollo forestal de la Secretaría de Medio Ambiente e Historia Natural (SEMAHN) en Chiapas, reveló que por las condiciones del clima 2016 puede ser un año crítico por la sequía que puede favorecer la expansión de los incendios, como lo ocurrido en 1997-1998 donde se devastaron cerca de 197 mil hectáreas”.

Por lo anterior es factible asociar el comportamiento anómalo de los perfiles de distribución de elementos mayores en N3 con “El Niño” de 1997-1998.

Los recuadros en los perfiles de la **ilustración 38** señalan aproximadamente el periodo correspondiente a los años 1997-1998 cuando el área fue impactada por los efectos de “El Niño”, se observa una disminución drástica de concentración de los elementos mayores asociados a la fracción terrígena.

Ilustración 38. Perfiles de Elementos Mayores del N3 y el recuadro indicando la asociación con “El Niño” de 1997-1998



Los recuadros señalan aproximadamente el periodo correspondiente a los años 1997-1998

Con objeto de evaluar cuáles elementos mayores variaron significativamente de concentración a lo largo del perfil del núcleo, se realizó una prueba de rachas de Wald-Wolfowitz para los elementos mayores del N3, en la cual se muestra que el manganeso (celda de p-value en gris) y especialmente el potasio (celda de p-value en negro) tuvieron la variación dentro del perfil con mayor significancia estadística probablemente asociado a que esos perfiles tienen más crestas y valles relacionados a cambios estacionales y a esto se les pueden sumar el efecto del evento que se está discutiendo.

Tabla 20. Prueba de rachas de Wald-Wolfowitz para los Perfiles de los Elementos Mayores de N3 (0-49 cm)

Prueba de Rachas Wald-Wolfowitz La prueba es significativa en $p < 0.05000$								
Variable	Valid N	Valid N	Mean	Mean	Z	p-value	Z adjstd	p-value
SiO ₂ (%)	13	13	63.73092	65.22723	-0.400320	0.688921	0.200160	0.841355
Al ₂ O ₃ (%)	14	12	3.968571	4.035750	-0.774621	0.438564	0.573220	0.566496
MnO (%)	9	17	0.004333	0.006824	-2.11813	0.034165	1.896065	0.057952
Na ₂ O (%)	11	15	0.885909	0.930000	-0.284151	0.776295	0.078931	0.937088
K ₂ O (%)	13	13	1.090615	1.059154	2.401922	0.016310	2.201762	0.027683
TiO ₂ (%)	13	13	0.056769	0.067846	0.00	1.000000	-0.200160	0.841355
Fe ₂ O ₃ (%)	12	14	0.392500	0.376071	-0.774621	0.438564	0.573220	0.566496

12.2.5 Construcción de la Carretera Costera del Golfo No. 180

La construcción de la Carretera Costera del Golfo (también llamada carretera federal No. 180) en los años 40's, sus mantenimientos, adecuaciones, ampliaciones y subidas de nivel en los años siguientes, provocaron una barrera que impide el libre flujo original de agua proveniente de los humedales colindantes hacia el golfo, teniendo como efecto colateral que el sedimento retenido en los humedales esté provocando asolvamiento en la Laguna Términos (Guzmán et al., 2008), el sitio donde se colectó N2 fue uno de los canales a los cuales se le alteró su flujo como se muestra a continuación en la **ilustración 39**.

La carretera bloqueó el flujo del canal hacia el golfo provocando el aumento de concentraciones de algunos parámetros analizados y la disminución de otros debido a que en el canal se empezó a estancar el agua lo que disminuyó su energía, no obstante que N2 solo puede aportar información a lo más de 40 años atrás a partir de 2014 suponiendo que la tasa de sedimentación ha sido similar a la de N3 (alrededor de 1 cm/año) fue suficiente para hacer un análisis y marcar las tendencias del comportamiento de los elementos a lo largo de los perfiles (**Tabla 21**) e **ilustraciones 40 y 43**.

Ilustración 39. La Carrera Federal No. 180 Bloqueando y Desviando el Flujo del Canal

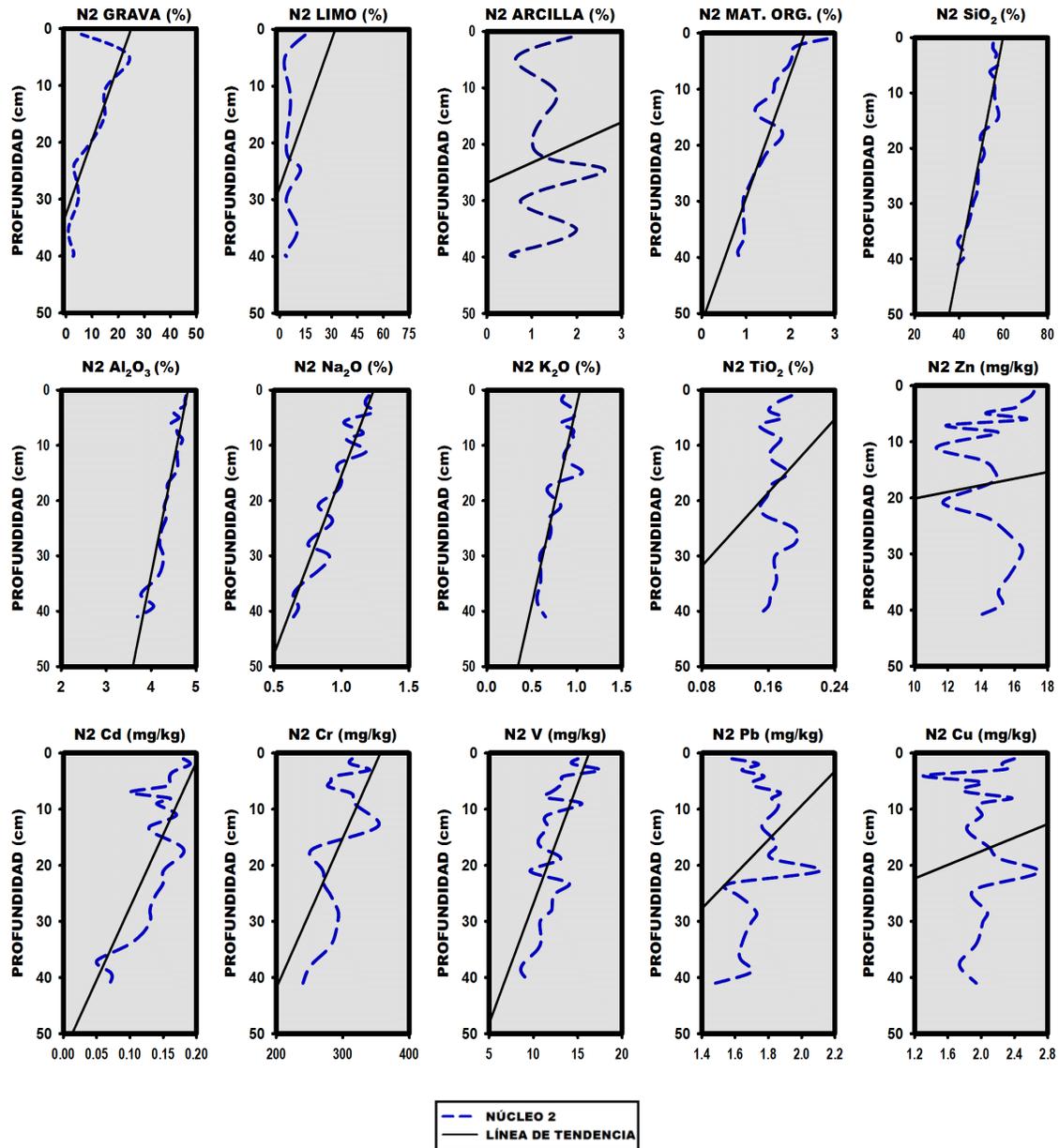


Modificado de Google Earth con QGIS (2016)

Tabla 21. Comportamiento de las Tendencias en los Perfiles de los Parámetros de N2 (Bahamita)

DISMINUCIÓN EN LA TENDENCIA DE LA CONCENTRACION	AUMENTO EN LA TENDENCIA DE LA CONCENTRACIÓN
Arenas	Gravas
Carbonatos	Limo
CaO	Arcilla
Fe ₂ O ₃	Materia Orgánica
P ₂ O ₅	SiO ₂
SO ₃	Al ₂ O ₃
Mg	Na ₂ O
Mn	K ₂ O
Ni	TiO ₂
	Zn
	Cd
	Cr
	V
	Pb
	Cu

Ilustración 40. Perfiles de los Parámetros que tienen Tendencia Positiva en las Concentraciones del N2 Bahamita

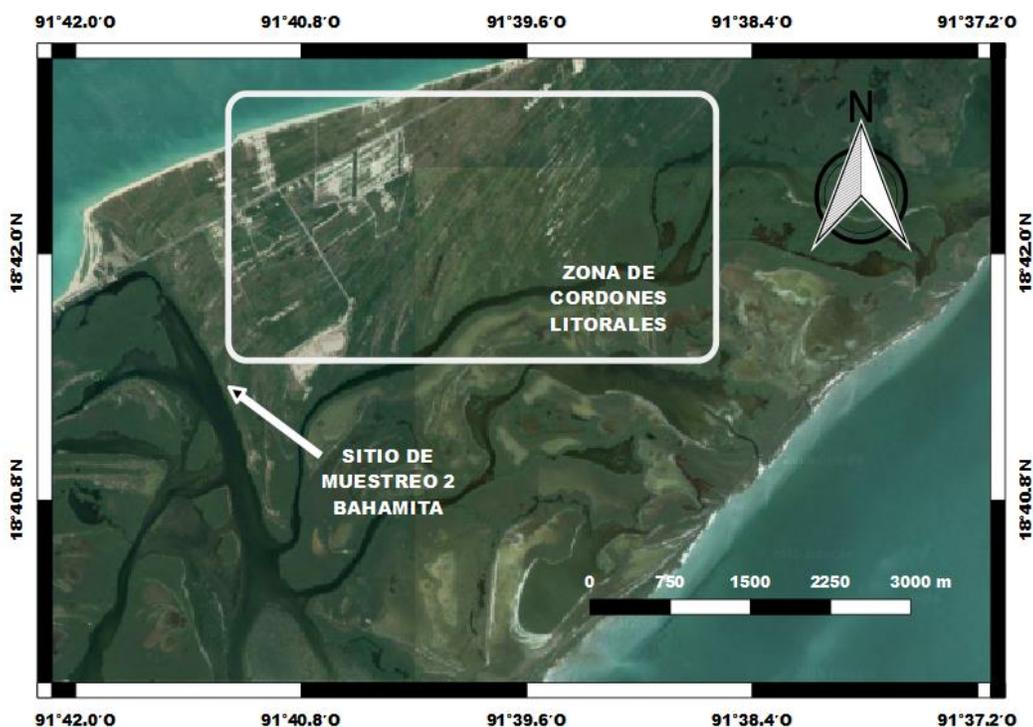


En general los aumentos en los perfiles se pueden asociar con el acumulamiento originado por la sedimentación que se produce al disminuirse la energía por el estancamiento del agua y esto puede verse claramente en las líneas de tendencia de los perfiles.

Con el objeto de explicar el aumento de gravas en la parte superior del perfil se presenta la **ilustración 41** donde puede notarse que en la zona noreste del punto de

muestreo del núcleo de Bahamita (N1) se encuentra una zona donde se presentan acumulaciones de cordones litorales (los cuales se ven como estrías en el mapa) que según el **Diccionario de Términos Geográficos Larousse (2011)** son bancos de arena o grava, paralelos a la línea de costa, los cuales deben su origen a la acción acumulativa del oleaje y el viento, que se presentan aproximadamente transversalmente a la dirección del mismo, se encuentran separados entre sí por depresiones alargadas de poca profundidad (surcos de playa) y que son susceptibles de modificarse por el efecto de las tormentas, además de lo anterior también sirven como indicadores de la acción marina en la antigüedad. El huracán Dean es probable que haya incorporado los sedimentos biógenos (proxy derivado del contenido de gravas) de las partes bajas de los cordones litorales a la parte superior del perfil de N2 como consecuencia de haber erosionado las orillas de canal por la alta energía del evento.

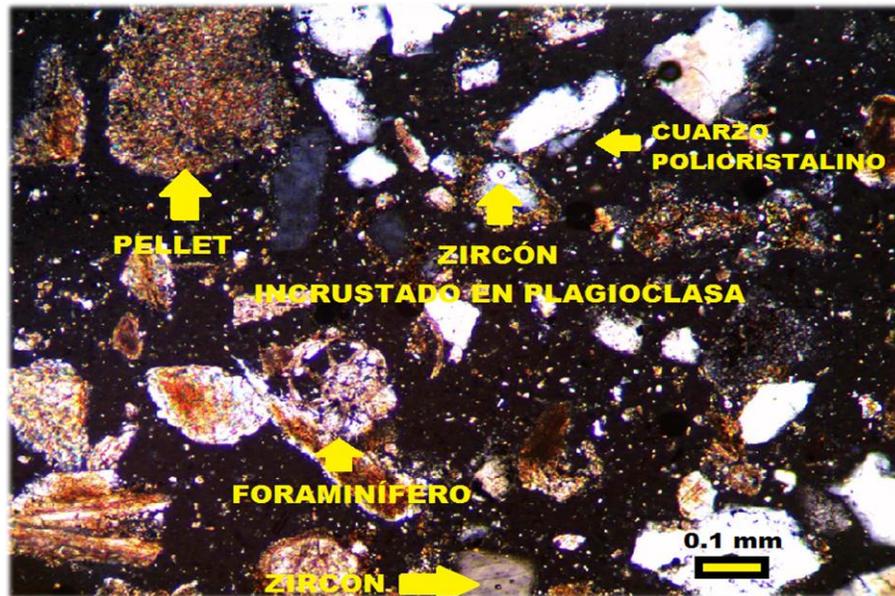
Ilustración 41. Posición del Sitio de Colecta de N2 (Bahamita) y la Zona de Cordones Litorales



Modificado de Google Earth con QGIS (2016)

También puede notarse el aumento de Al_2O_3 , SiO_2 , Na_2O y K_2O de los cuales los coeficientes de correlación Pearson contra el aluminio en el N2 son: 0.855, 0.889 y 0.805 respectivamente (**correlaciones de N2 en el anexo 3**). Lo que sugiere el aporte y acumulación de materiales terrígenos (plagioclasas), la petrografía del N2 confirma este hecho como se muestra a continuación en la **ilustración 42**.

Ilustración 42. Lámina Delgada Correspondiente a la Parte Media del N2



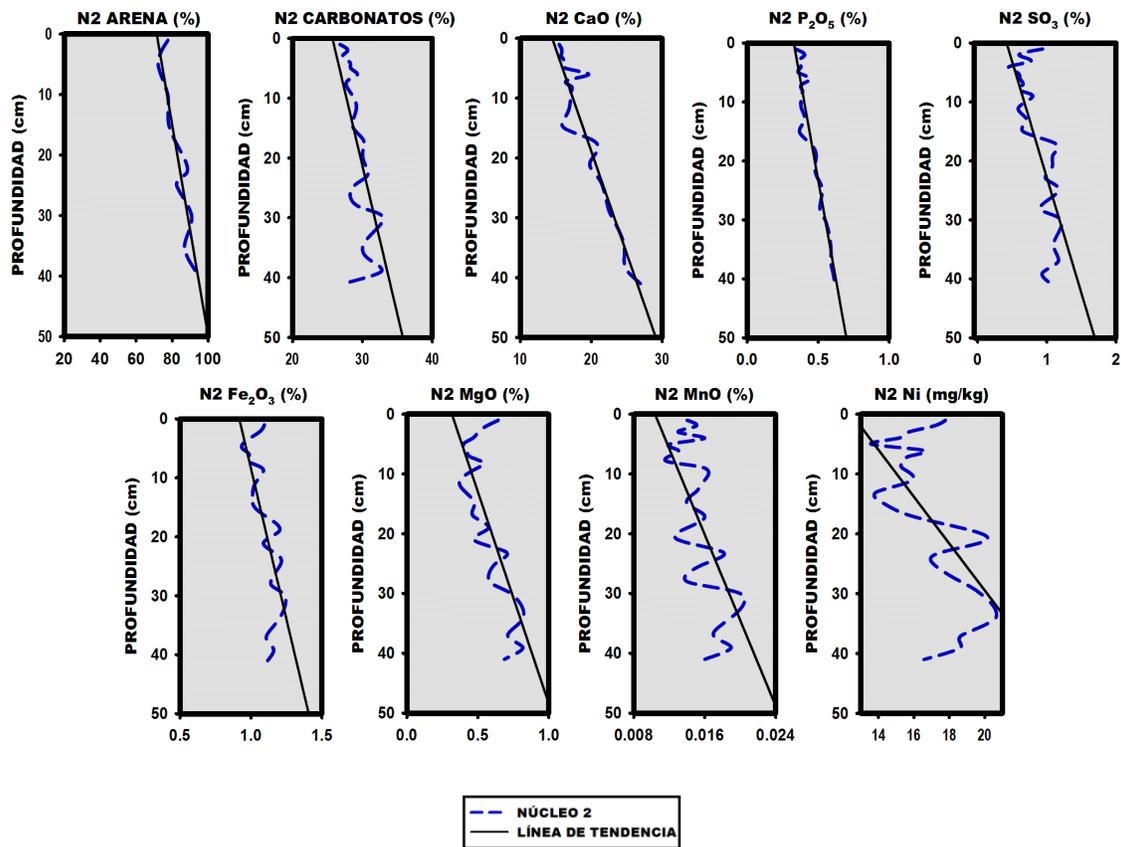
Cortesía de: A. Carranza Edwards (2016)

La lámina delgada correspondiente a la parte media del N2 (**ilustración 42**) muestra la presencia de cuarzo policristalino, foraminíferos, pellets, y zircón incrustado en plagioclasas.

El aumento gradual de silicio, aluminio, potasio y sodio como se observan en la **ilustración 40** puede estar relacionado al cambio de uso de suelo en las tierras aledañas a la zona de estudio y por las que pasan los ríos que tienen sus descargas en la Laguna de Términos, el **Banco Mundial (2012)** indicó que en el periodo de 1981-2012 en México ha aumentado en un 2.8% la superficie cultivable deforestando los bosques y selvas, además es importante mencionar que el abandono de tierras de uso agropecuario y los incendios dejan expuesto el suelo causando su erosión.

La disminución de arenas en el perfil (**ilustración 43**) se puede deber a la obstrucción del flujo del canal que al bloquear su cauce natural hacia el golfo también pudo haber perdido su competitividad, es decir, se disminuyó de tal manera la energía del canal que no puede transportar la totalidad de la fracción arenosa.

Ilustración 43. Perfiles de los Parámetros que tienen Tendencia Negativa en las Concentraciones del N2 Bahamita



La disminución de los carbonatos y el calcio (**ilustración 43**) puede estar asociada a la acumulación de terrígenos puesto que las correlaciones de calcio y carbonatos son negativas y con significancia estadística como se muestra en la **tabla 22** obtenida del **anexo 3**.

Tabla 22. Correlaciones Pearson de Elementos Comunes en Plagioclasas contra Carbonatos y Calcio en N2

	Al_2O_3	SiO_2	Na_2O	K_2O
Carbonatos	-0.650	-0.540	-0.653	-0.644
CaO	-0.922	-0.896	-0.875	-0.830

En el caso de la disminución de fósforo y azufre (**ilustración 43**) puede ser consecuencia de que las aves han perdido parte de su hábitat debido al importante desarrollo turístico que ha alterado el lugar por la acumulación, remoción de materiales y/o movimiento

de tierras para la construcción de infraestructuras (**Márquez, 2011**).

En el caso de la disminución de manganeso, magnesio y níquel (**ilustración 43**) tienen correlaciones significativas contra hierro (**anexo 3**); $Fe_2O_3-MgO = 0.816$, $Fe_2O_3-MnO = 0.645$ y $Fe_2O_3-Ni = 0.771$, lo que sugiere que los minerales ferromagnesianos se están empobreciendo por la disminución de la energía en el canal.

Para cerrar esta sección de reconstrucción cronológica de eventos, es importante destacar que las reconstrucciones de los 4 eventos más importantes e identificados con la menor ambigüedad (derrames de 1979-1980 y 2007, “El Niño” de 1997-1998 y el paso del huracán Dean), fueron realizadas en su mayoría con los elementos de N3 teniendo de ésta manera una validación, solo para presentar el caso del paso del huracán se utilizaron los parámetros granulométricos y algunos elementos mayores de los 3 núcleos, desde luego cabe la duda razonable de la aproximación y es importante mencionar las razones por las que no se realizó un fechado de los sedimentos, de acuerdo con **Sanchez-Cabeza et al. (2012)**, una muestra es susceptible para ser sometida a ensayos de fechado cuando cuenta con las siguientes características:

- A. Es conveniente buscar sedimentos que posean cierto grado de compactación, ya que un sedimento demasiado poroso es susceptible a la resuspensión por las olas y/o corrientes de fondo, inclusive en ciertos casos la baja compactación es indicador de un proceso de mezcla.
- B. El sitio de muestreo debe ser seleccionado donde exista la menor probabilidad de la mezcla física, como en zonas de dragado, donde se desarrolle pesca de arrastre, embarcaderos o aquellas donde las embarcaciones se impulsen con varas que toquen el fondo.
- C. Se deben evitar lugares con gran densidad de organismos bentónicos (macroinvertebrados, bivalvos, poliquetos, gasterópodos, etc.) que pueden provocar una mezcla biológica (bioturbación).

En el caso de las muestras para este estudio de manera categórica no se cumplen con los puntos A y C, de hecho ambos están relacionados porque es debido a la gran cantidad de valvas que el sedimento no se compacta y por supuesto también la fracción arenosa tiene un papel fundamental para evitar la compactación de los sedimentos, y en el caso del punto B es muy probable que se hayan presentado eventos de mezcla física, pues son sitios donde existe un intenso tránsito de lachas y antecedentes de pesquerías.

12.3 Evaluación Ambiental

12.3.1 Elementos Traza y Procesos Relacionados

Las características variables de los metales traza, donde algunos son nutrientes esenciales para los seres vivos dependiendo de su concentración, o elementos tóxicos resistentes a la degradación y con tendencia a bioacumularse, hace su estudio de suma importancia en los sistemas naturales. En los estudios de metales es fundamental poder diferenciar si la concentración de metales es de origen natural o de origen antrópico, por lo que se han venido desarrollando una serie de índices que permiten discriminar el origen de los metales. Entre los índices más usados para evaluar el origen antrópico de un metal se tiene el factor de enriquecimiento (**FE**).

12.3.1.1 Factor de Enriquecimiento de los Elementos Traza (FE)

Para evaluar si la concentración de metales traza en los sedimentos está influenciada por fuentes antrópicas, **Abrahim y Parker (2008)** desarrollaron el índice denominado Factor de Enriquecimiento (**FE**). Un proceso de normalización se lleva a cabo para compensar por las diferencias en tamaño de grano y contenido de carbonato en los sedimentos (**Loring y Rantala, 1992; Celis-Hernández et al., 2013**). Para realizar la normalización se han usado diferentes elementos tales como, Al, Fe, Li, Mn (**Celis-Hernández et al., 2013**). El Al es de los más usados debido a que se considera su concentración como una aproximación al contenido de arcillas en los sedimentos (**Chiu-Wen, 2007; Celis, 2014**), y comúnmente no es aportado significativamente por los procesos antrópicos (**Eby, 2004; Celis-Hernández et al., 2013**).

El **FE** se obtiene dividiendo la concentración del metal traza de interés entre la concentración de aluminio presente en la muestra $(\text{metal/Al})_{\text{Muestra}}$ y a su vez ésta última se divide entre la relación de un estándar de referencia $(\text{metal/Al})_{\text{Ref}}$ correspondiente a una zona libre de contaminación. Existen diversos criterios para seleccionar el estándar de referencia tales como: (1) el promedio de la corteza continental superior o de la corteza terrestre, (2) el contenido promedio de metal en el esquisto y (3) la muestra menos contaminada obtenida en el área de estudio o la concentración de fondo de la zona (**Celis-Hernández et al., 2013**).

Para el caso de este estudio se utilizaron como valores de referencia para el cálculo de los factores de enriquecimiento, los valores promedio de la corteza terrestre (**EC**) de Wedepohl obteniéndose así la relación $(\text{metal/Al})_{\text{EC Wedepohl}}$ y quedando la ecuación de **FE** como sigue:

$$FE = (\text{metal/Al})_{\text{Muestra}} / (\text{metal/Al})_{\text{EC Wedepohl}}$$

Este criterio se debe a que la zona de estudio es una zona predominantemente

carbonatada, así que los valores de los elementos son relativamente bajos a excepción del calcio, por lo tanto se estaría comparando una plataforma carbonatada con el resto de la corteza terrestre; y la razón por la que no se utiliza el valor más bajo de todo el perfil y ni tampoco el de la base del núcleo es porque se han presentado eventos que han modificado la distribución de los elementos como ya se ha discutido anteriormente.

La **tabla 23** presenta el criterio de clasificación para los valores resultantes del **FE** y contra ésta escala se comparan los valores obtenidos de cada núcleo.

Tabla 23. Valores y Clasificación del Factor de Enriquecimiento

Valor Calculado del Factor de Enriquecimiento	Clasificación
<1	No enriquecido
1-3	Enriquecimiento menor
3-5	Enriquecimiento moderado
5-10	Enriquecimiento moderadamente severo
10-25	Enriquecimiento severo
25-50	Enriquecimiento muy severo
>50	Enriquecimiento extremadamente severo

Birth, 2003; Celis, 2014

En el presente trabajo los metales que presentan **FE** más altos son Cr y Cd, (**Tabla 24**). El N2 es el que presenta los **FE** más altos, que van desde 7 a 9.2 para Cr con un promedio de 7.9, correspondientes a un enriquecimiento moderadamente severo. El N1 tiene **FE** para Cr que van de 3.76 (enriquecimiento moderado) a 7.5 (enriquecimiento moderadamente severo) con un promedio de 4.9. El N3 es el que presenta los factores de enriquecimiento más bajos, que varían en un rango entre 1.6 (enriquecimiento menor) a 3.2 (enriquecimiento moderado).

En lo que respecta al Cd, los valores de enriquecimiento más altos corresponden a N1 que varían en un rango de 5.89 (enriquecimiento moderadamente severo) a 16.72 (enriquecimiento severo). El N2 presenta enriquecimientos que varían en un intervalo de 2 (enriquecimiento menor) a 6.21 (enriquecimiento moderadamente severo). El N3 presenta los valores de enriquecimiento más bajos en un intervalo de 1.4 (enriquecimiento menor) a 7 (enriquecimiento moderadamente severo).

Tabla 24. Resumen del Cálculo del Factor de Enriquecimiento

Elemento	N1				N2				N3			
	Prom.	Máx.	Mín.	SD	Prom.	Máx.	Mín.	SD	Prom.	Máx.	Mín.	SD
Zn	0.85	1.18	0.37	0.24	0.78	0.92	0.57	0.19	0.28	0.39	0.15	0.05
Ni	1.09	1.40	0.75	0.19	1.04	1.34	0.79	0.27	0.43	0.56	0.25	0.06
Cu	0.81	1.05	0.58	0.15	0.28	0.38	0.17	0.07	0.33	0.45	0.21	0.09
Pb	0.67	1.14	0.38	0.21	0.40	0.50	0.34	0.09	0.56	0.63	0.51	0.03
Cr	4.91	7.51	3.35	1.14	7.93	9.18	7.00	1.71	2.43	3.25	1.62	0.43
V	0.27	0.45	0.13	0.08	0.43	0.57	0.33	0.10	0.22	0.33	0.17	0.05
Cd	10.84	16.72	5.89	2.67	4.72	6.21	2.00	1.46	3.39	7.04	1.37	1.72

El perfil de distribución de **FE** a lo largo de los núcleos se presenta en la **ilustración 46**. En el N1 se presenta el valor máximo de cromo a los 2 cm de profundidad y el de cadmio se presenta a una profundidad de 5 cm, lo que sugiere que el aporte de ambos metales fue reciente. Los valores más bajos de cromo y cadmio se presentan en los 19 y a los 30 cm de profundidad respectivamente.

En el caso de N2 el valor máximo de cromo se presenta a los 10 cm y el de cadmio a los 15 cm, puede observarse en la **ilustración 44** que en la parte alta del núcleo (0-6 cm) el perfil de cadmio tiene una tendencia de valores de **FE** que se mantiene alrededor de 5.

Los valores máximos de **FE** en el N3 se encuentran en la base del núcleo en el caso de cromo y a 25 cm de profundidad en el caso de níquel y este núcleo es el que presenta los valores más bajos de **FE** de los núcleos estudiados.

Ilustración 44. Perfiles de FE de los Metales Traza

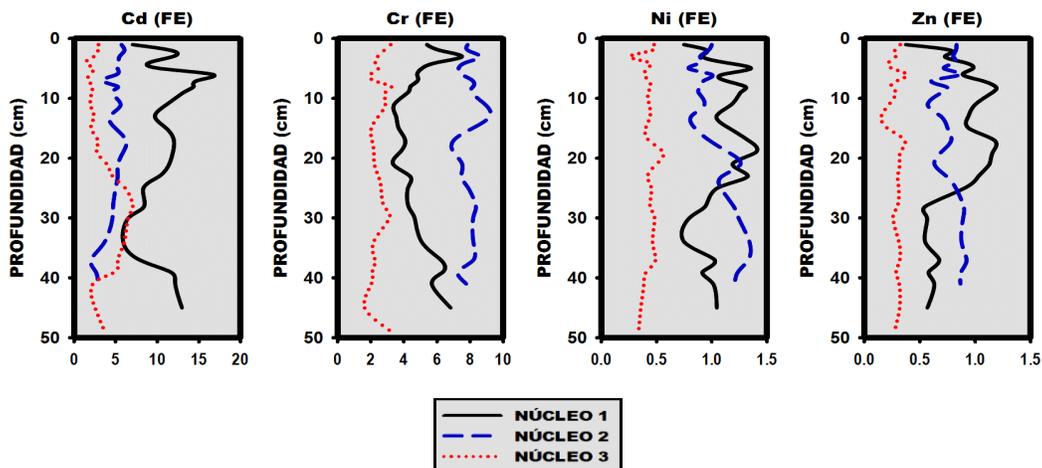
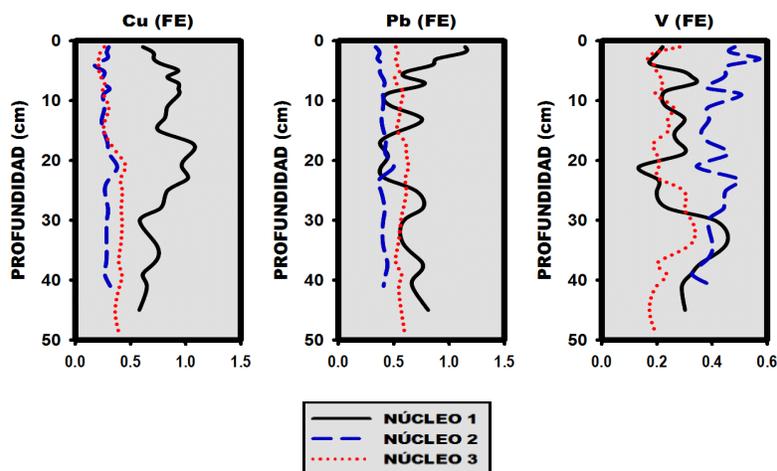


Ilustración 44. Perfiles de FE de los Metales Traza (Continuación)



Los valores en general más elevados de N1 y N2 pueden estar relacionados con la ubicación de cada uno, que al ser sitios con protecciones naturales y por consecuencia de baja energía, son lugares que pueden funcionar como sumideros de contaminantes, especialmente el sitio de N2 (Bahamita); y la razón de esto puede ser que el brazo donde fue colectado el núcleo fue bloqueado por una obra civil, la carretera federal transinsular no. 180 como ya se discutió provocando el estancamiento del agua con sus materiales suspendidos (Márquez, 2011).

El enriquecimiento de cadmio puede deberse a los derrames petroleros, sin embargo no se descarta que pueda deberse a un origen litogénico porque al menos en N1 y N2 la correlación Al_2O_3 -Cd es de 0.774 y 0.694 respectivamente (**anexo 3**) y el valor máximo de **FE** (16.72) de Cd en N1 pudiera estar asociado con el transporte de materiales como consecuencia del huracán Dean ya que ese valor se registra alrededor de los 7 cm de profundidad, de manera similar puede ser el caso del cromo, pues una parte pudo haber sido aportado por el petróleo pero la mayor parte tiene su origen en las rocas de las Tierras Altas de Guatemala como se discutirá en el siguiente apartado.

En el caso de la posible influencia antrópica por las actividades no petroleras, es importante mencionar que del número de empresas registradas en el **SIEM (Sistema de Información Empresarial Mexicano)** hasta abril de **2016** en los municipios adyacentes y/o en aquellos que son de paso para los afluentes que desembocan en la Laguna de Términos, como lo son Palizada, Carmen, Escárcega y Candelaria, la mayoría son empresas de actividades clasificadas como de bajo impacto ambiental como lo son el comercio de bienes y servicios (alimentos preparados, vestido, abarrotes, materiales de construcción, gasolineras, entretenimiento, etc.) con un número de empleados de 0 a 10, y que por lo tanto a excepción

de las gasolineras, los restaurantes y las constructoras, no requieren de un manifiesto de impacto ambiental y/o de riesgos, así que se asume que las descargas generadas (las cuales son consideradas como domésticas) cumplen con las normas NOM-001-SEMARNAT-1996 y NOM-002-SEMARNAT-1996, siendo el municipio de Carmen el que concentra el mayor número de empresas registradas con 1982, Escárcega con 474, Candelaria 174 y finalmente para el municipio de Palizada no contaba con un catálogo de empresas a la fecha de consulta, por otra parte el intenso tránsito de pequeñas embarcaciones motorizadas pudiera ser otra fuente no puntual pero constante de contaminantes debido a los posibles derrames y fugas de combustibles y lubricantes así como por las emisiones de los motores de combustión interna, por todo lo anterior se puede decir que el aporte de metales contaminantes del sector de los pequeños empresarios es relativamente bajo y difícil de cuantificar, puesto que no se identifican como fuentes puntuales.

12.3.1.2 “La Costa de Cromo en los Estados de Tabasco y Campeche, México”

Castellanos (1984) reportó que en las arenas de las costas de los estados de Campeche y Tabasco se presentaban concentraciones de cromo, titanio y zirconio transportados por el Usumacinta y su ramal el río San Pedro-San Pablo, el estudio llegó hasta Punta Zapata, a unos 20 km de al oeste de la Laguna de Términos.

El río Palizada (**ilustración 45**), que es otro de los brazos del río Usumacinta y el cual desemboca en la Laguna de Términos, puede ser la principal fuente del aporte del cromo y ya que, como lo menciona **Castellanos (1984)**, el río Usumacinta desde que entra a México ya presenta la anomalía de cromo, como lo demostraron estudios de sedimentos colectados en Frontera Echeverría. Por otra parte, **Ortíz-Hernández et al. (2006)** identificaron que Motozintla de Mendoza, un municipio de Chiapas ubicado en la Sierra Madre y fronterizo con Guatemala, forma parte de un complejo Ultramáfico-Máfico (UM-M).

Motozintla de Mendoza se encuentra a unos 50 km del nacimiento del sitio de donde nace el río Grijalva y a 100 km aproximadamente del lugar de nacimiento del Usumacinta. Este último en Guatemala es llamado con varios nombres en su avance hacia México: Pacaranat, Chioj, Negro, Chixoy, Xayab, Xalala y Salinas Caribe; el lugar donde nace el río Usumacinta se localiza en la parte alta de la Sierra de los Cuchumatanes, en el Departamento de Totonicapán, Guatemala (**INSIVUMEH, 2015**) lo que hace muy factible que la anomalía de cromo esté presente a lo largo de la Sierra Madre desde Motozintla hasta Totonicapán y posiblemente más allá, pues esa parte de la sierra es una zona de rocas ígneas y metamórficas del terciario y del cuaternario (**ArcGis, 2016**).

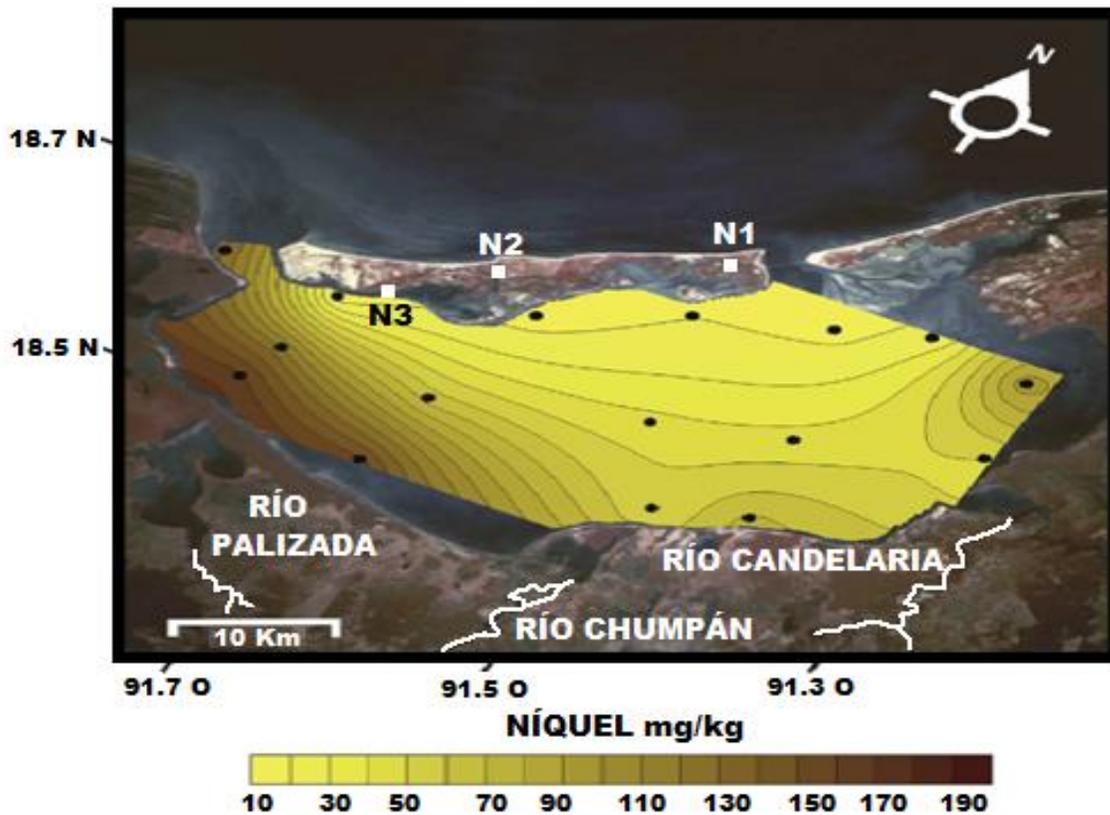
Ilustración 45. Cauces de los Ríos Usumacinta y Palizada



Modificado de Castellanos (1984) y CONAGUA (2014)

“El complejo UM-M de Motozintla forma parte de un complejo volcano-plutónico alóctono formado por escamas de 3 m de espesor de peridotitas, piroxenitas y gabros incluidos tectónicamente en meta-andesitas, meta-tobas y meta-riolitas, afectadas por metamorfismo de facies esquistos verdes, y asociadas a granitoides y diques anortosíticos” (Ortíz-Hernández et al., 2006). Las reducidas dimensiones del complejo, no presenta potencial económico para la extracción de cromo ni de níquel (Ortíz-Hernández et al., 2006), no obstante es una posible fuente de níquel para la Laguna de Términos, tomando en consideración que la mayor concentración de níquel se localiza cerca de la desembocadura del río Palizada (ilustración 46), (Magallanes-Ordóñez et al., 2014).

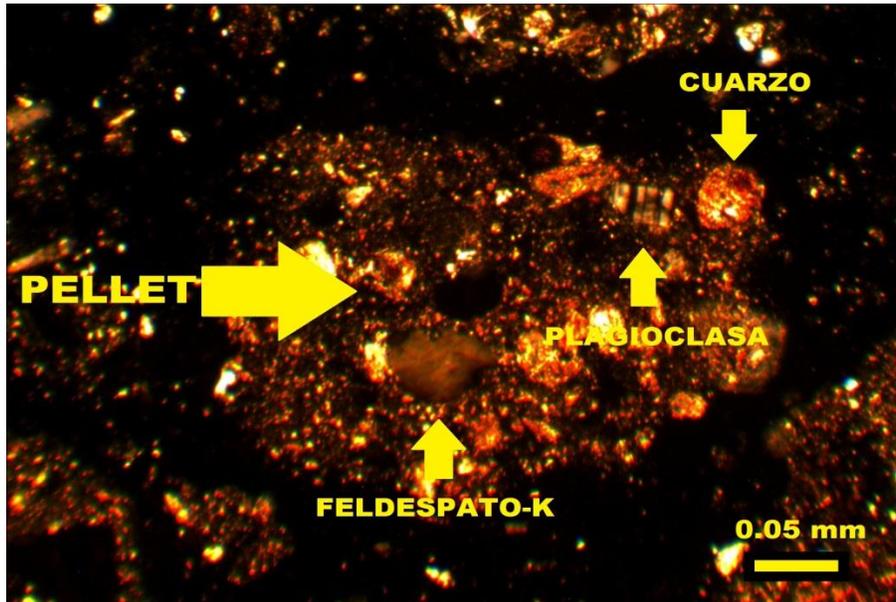
Ilustración 46. Distribución las Concentraciones de Níquel en la Laguna de Términos



Modificado de Magallanes-Ordóñez et al. (2014)

Por lo anterior al presentarse materiales básicos asociados al cromo y al níquel incluido en rocas ácidas en la litología de los ríos que drenan hacia la Laguna de Términos, es de esperarse la presencia de minerales de rocas ácidas como lo son el cuarzo y los feldespatos potásicos en sedimentos de la laguna. Esto se pudo corroborar al examinar láminas delgadas correspondientes a los núcleos estudiados (**ilustraciones 47- 49**).

Ilustración 47. Lámina Delgada para Muestra de N1 en la Zona Limosa del Perfil

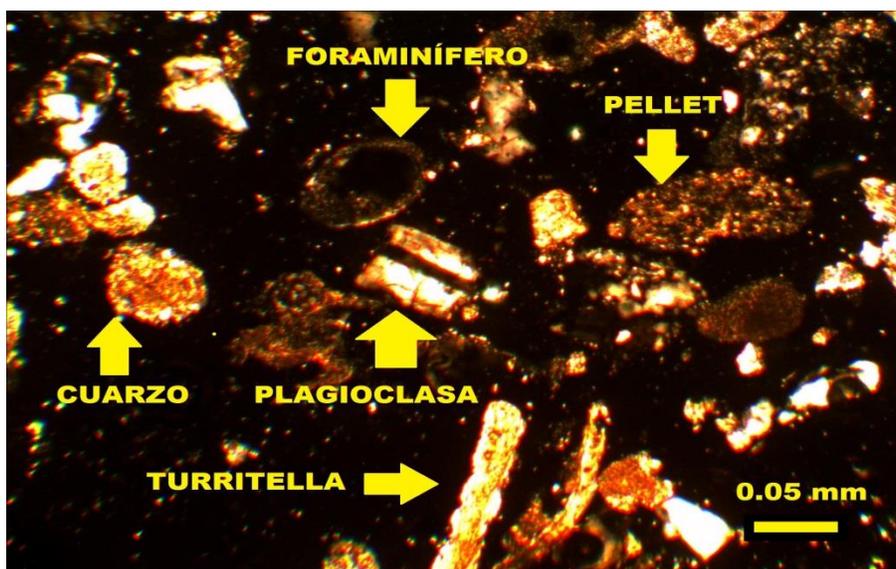


Cortesía de: J.R. Cruz C. y A. Carranza Edwards (2016)

La lámina delgada correspondiente a la zona limosa del N1 muestra minerales de cuarzo, plagioclasas, feldespatos potásicos y pellets (**ilustración 47**).

Como se puede notar en el sitio donde se colectó N1, el más alejado del río Palizada se pueden encontrar los diferentes minerales que son normalmente los componentes de rocas ácidas, los cuales en parte fueron transportados hacia la zona de Guarixe por el huracán Dean.

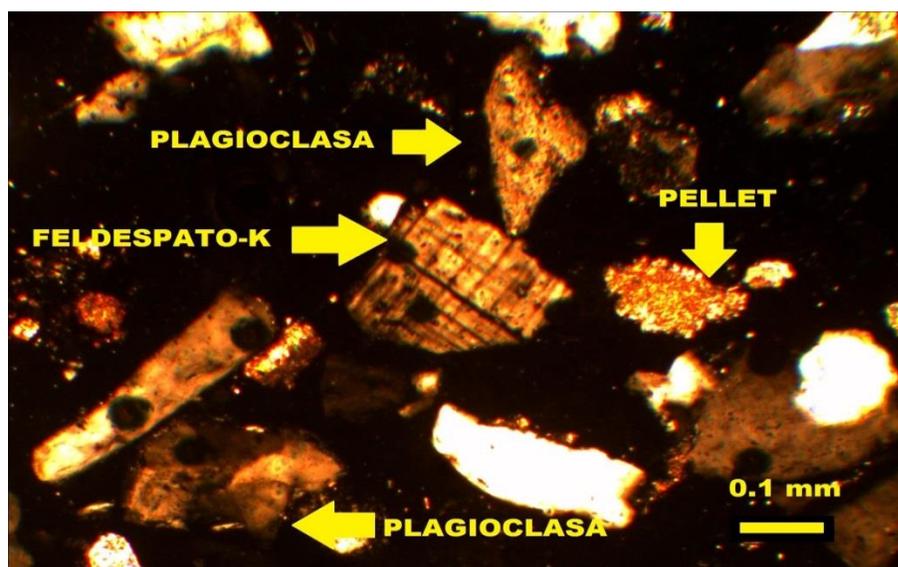
Ilustración 48. Lámina Delgada para una Muestra de N1 en la Base del Perfil



Cortesía de: J.R. Cruz C. y A. Carranza Edwards (2016)

La lámina delgada correspondiente a la parte baja de N1 cuya textura es principalmente arenosa muestra contenido de pellets, foraminíferos, turritela y minerales de cuarzo y plagioclasas (**ilustración 48**), lo que es indicativo que las rocas precursoras probablemente tienen composiciones diferentes respecto a la zona limosa de este núcleo.

Ilustración 49. Lámina Delgada para una Muestra la parte Media de N3



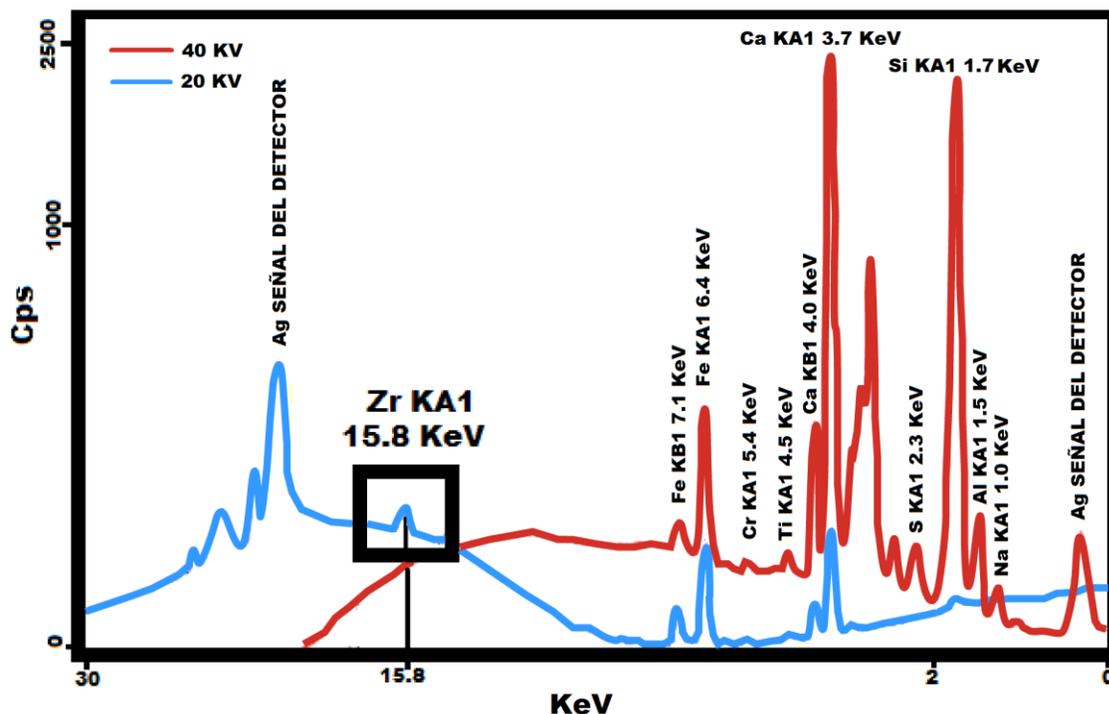
Cortesía de: J.R. Cruz C. y A. Carranza Edwards (2016)

La **ilustración 49** corresponde a una muestra de la parte media de NE3 en esta se

puede observar que los minerales predominantes son las plagioclasas y los feldespatos potásicos

En cuanto al zirconio [otro de los elementos estudiados por **Castellanos (1984)**] aunque en el presente estudio no se cuantificó, en los espectros de FRX obtenidos en varias de las muestras estudiadas si se puede identificar la banda del zirconio, la **ilustración 50** muestra el espectro de una muestra de N2 (Bahamita), debido a que en ese núcleo es donde se encontraron las mayores concentraciones de cromo.

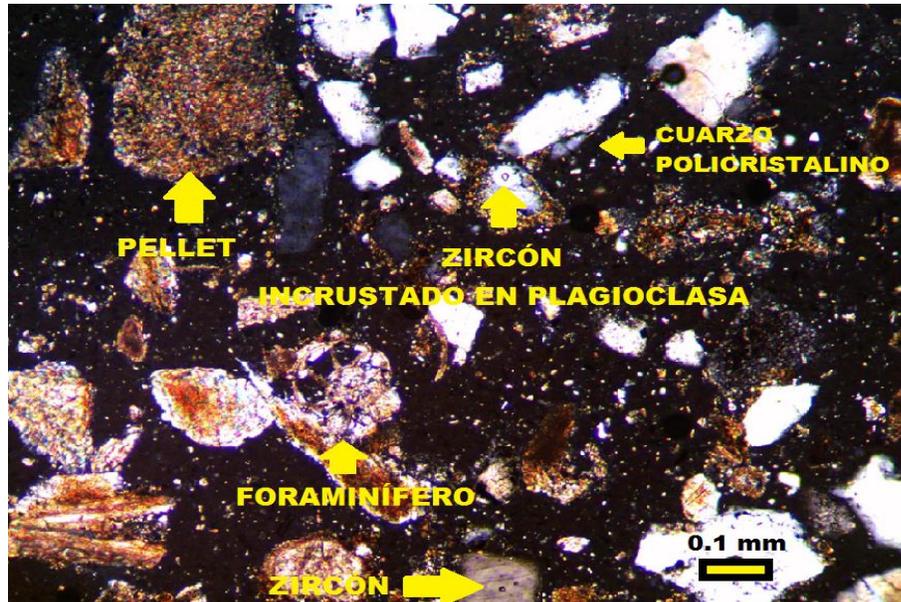
Ilustración 50. Espectro de FRX de una Muestra de N2 Mostrando la Banda de Energía de Onda Dispersiva del Zirconio



Datos de Energía de Onda Dispersiva Tomados de The Periodic Table of Elements WDXRF de Bruker AXS GmbH (2010)

Para corroborar lo anterior se presenta la petrografía de una muestra de N2 (**ilustración 51**) donde se puede observar las inclusiones de zircón en plagioclasas y otros minerales como el cuarzo, con lo cual se valida en parte el origen de las plagioclasas puesto que el zircón es un mineral asociado al cromo.

Ilustración 51. Lámina Delgada para una Muestra de la Parte Media de N2



Cortesía de: Arturo Carranza Edwards (2016)

12.3.1.3 Modelos de Especiación de los Metales Traza para la Laguna de Términos

La modelación es esencial para definir los procesos que determinan los ambientes geoquímicos acuosos, el transporte y el destino de las especies químicas (Villalobos, 2014), y también ayudan a complementar el inventario ambiental porque se puede definir el estado químico probable en que encuentran los analitos de interés. En este estudio se utiliza la modelación para determinar los posibles procesos que definieron la presencia de los metales traza en los sedimentos carbonatados de la Laguna de Términos.

Las formas químicas de los metales más comunes en los humedales y sedimentos son las siguientes (Reddy y DeLaune, 2008):

- A. Solubles (iones libres, complejos inorgánicos e inorgánicos).
- B. Intercambiables y adsorbidos.
- C. Precipitados inorgánicos (sulfuros, hidróxidos y comúnmente carbonatos)
- D. Complejados con materiales húmicos de alto peso molecular.

Es importante mencionar que cerca del 90% de los metales presentes en los sistemas acuáticos se encuentran asociados con la materia particulada y sedimentos, dentro de la materia particulada se pueden mencionar (Förstner, 1989):

- A. Arcillas.
- B. Oxihidróxidos de hierro y manganeso.
- C. Carbonatos.
- D. Sustancias orgánicas.
- E. Material biológico como algas, bacterias y plancton.

Las asociaciones entre los metales disueltos, la materia particulada y los sedimentos pueden darse a través de la precipitación química, la adsorción o las reacciones de complejación (Yong y Mulligan, 2004; Bahena-Manjarrez et al., 2002).

La modelación química de los elementos traza para la Laguna de Términos, se realizó con el programa de modelación hidrogeoquímica MINEQL+ 4.5, cuyo fundamento para la modelación es el método del Cálculo del Equilibrio Termodinámico, los modelos se realizaron al igual que en el caso del magnesio con los siguientes supuestos y limitaciones:

- A. La alcalinidad total considerada como el contenido de carbono inorgánico disuelto que puede reaccionar con los cationes en un medio acuático, se tomó como CaCO_3 al 100% tal como fue reportada por Vázquez-Botello (1977) para la Laguna de Términos (150 mg/L de alcalinidad como $\text{CaCO}_3 = 0.0015$ moles/L = 0.0015 moles/L de Ca^{2+} y 0.0015 moles/L de CO_3^{2-})⁷.
- B. La salinidad la otra fuente importante que aporta iones al sistema y como consecuencia fuerza iónica, la cual tiene influencia sobre las actividades químicas de los iones (Libes, 2009), se consideró como 100% de NaCl por lo que 34.14 g/kg (Vázquez-Botello, 1977) aproximadamente es igual a 0.56 moles/L de NaCl⁸ y lo tanto equivalente a 0.56 moles/L de Na^+ y 0.56 moles/L de Cl^- , siendo éstos los valores que se usaron para hacer las modelaciones.
- C. Los metales determinados en los sedimentos se transformaron de mg/kg a moles/kg y éste último resultado se aproximó a moles/L⁹ debido a que se está asume que los metales venían transportados en agua dulce con densidad cercana a 1kg/L y se consideró que la concentración encontrada en los sedimentos fue el total de la concentración que entró al sistema en estado libre (considerado en general como la situación más desfavorable para un sistema acuático), a excepción del cromo (III) que el programa lo tiene programado como ion $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$.

⁷ 150 mg/L=0.15 g/L; [0.15 g/L]/[Peso Molecular de CaCO_3 (100g/mol)]=0.0015 moles/L de CaCO_3 .

⁸ [34.14 g/kg] / [Peso Molecular de NaCl (58.5g/mol)]=0.58 moles/kg; al no conocerse la densidad del agua del estuario se toma la densidad media del mar de 1.027 kg/L (Pinet, 2000) y se obtiene [0.58 moles/kg]/[1.027 kg/L]=0.56 moles/L de NaCl.

⁹ (mg/kg metal)/1000=(g/kg metal); [g/kg metal]/[(Peso Molecular metal (g/mol)]= moles/kg, se aproximó a moles/L, por lo mencionado en el supuesto C.

- D. $pH=8.27$, valor teórico para agua natural en presencia de calcita en equilibrio con el CO_2 atmosférico (Domènech y Peral, 2006).
- E. Debido al alcance de los objetivos de este estudio, no se validaron los modelos analizando en el laboratorio alguna de las especies, lo cual se hace para determinar la incertidumbre de los modelos.
- F. De las especies acuosas en general solo se graficaron las más próximas a la concentración total del analito de interés en los valores cercanos al pH de la laguna.

El programa MINEQL+ 4.5 tiene la siguiente nomenclatura en los gráficos, las especies que están marcadas con el número **1** se refiere a las especies como iones libres, con el número **2** se refiere a las especies acuosas que corresponden a los componentes del sistema (en general solo se graficaron las especies con mayores concentraciones alrededor del valor de pH de interés), las especies marcadas con el número **5** son compuestos sólidos y con el número **7** se indica la concentración total del elemento modelado, la cual ayuda a explicar las concentraciones de las especies acuosas predominantes de cada elemento y finalmente la línea en $pH=8$ representa aproximadamente el valor medido en este estudio en las aguas de la Laguna de Términos (8.02-8.34 y al valor teórico de 8.27).

Las condiciones para que se forme un sólido se indican a través del Índice de Saturación de Sólidos que según la ayuda para el usuario del programa MINEQL+ 4.5 está dado por la siguiente expresión:

$$SI = \log (Q/Kps)$$

Donde:

SI=Índice de Saturación.

Q=El producto de actividad iónica para el sólido.

Kps=La constante del producto de solubilidad para el sólido.

Y el valor de **SI** se interpreta como sigue:

Tabla 25. Interpretación del Índice de Saturación (SI)

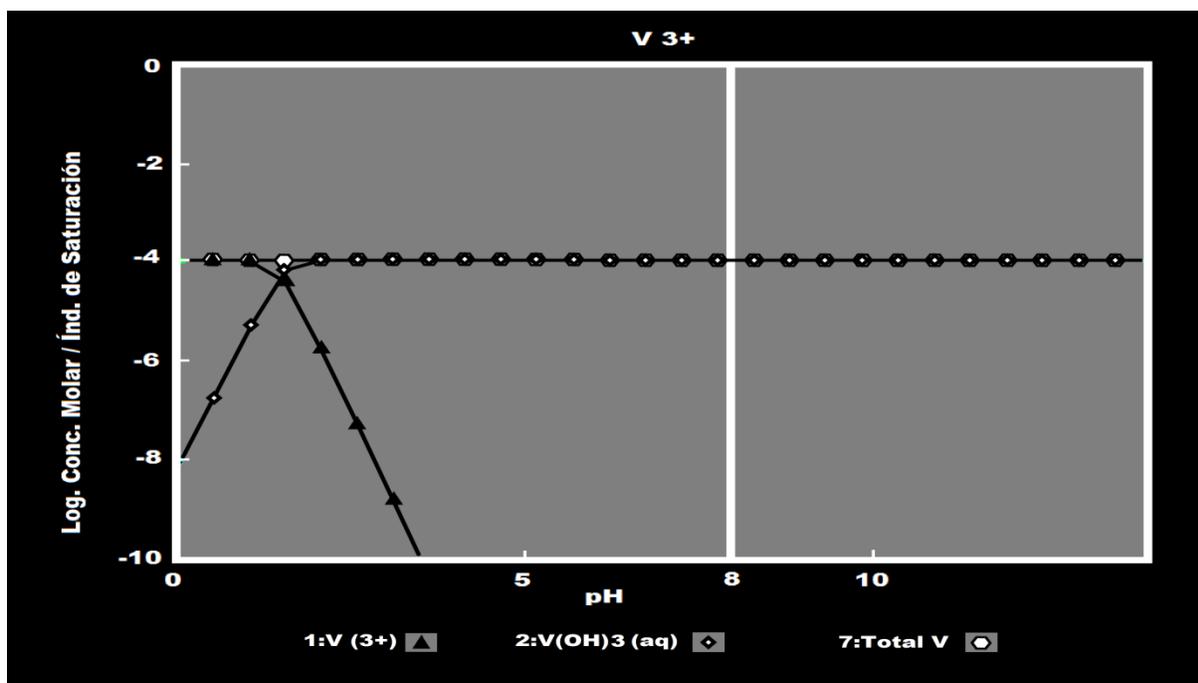
VALOR DE SI	INTERPRETACIÓN
NEGATIVO	El sistema está subsaturado respecto al sólido (el mineral puede disolverse)
CERO	El sistema está en equilibrio (el mineral puede precipitar)
POSITIVO	El sistema esta sobresaturado respecto al sólido (el mineral puede precipitar)

Es decir si el valor de $SI < 0$ el mineral se encuentra en forma disuelta, con el valor de $SI = 0$ se encuentra en equilibrio y puede formarse el sólidos aunque no se incluyen efectos los cinéticos (tiempo transcurrido en el que se pueda llevar a cabo la reacción). y en caso de valor positivo de SI es probable que se forme el sólido debido a que tampoco se incluyen los efectos cinéticos.

12.3.1.3.1 Vanadio

La química del vanadio es compleja debido a que se pueden presentar varios número de oxidación, pero el estado de oxidación más común en la naturaleza es 3+ (Kabata-Pendias, 2011), puede observarse en la **ilustración 52** que no se presentan sólidos de vanadio.

Ilustración 52. Diagrama de Especiación Química del Vanadio (III) para la Laguna de Términos



Concentraciones para la modelación: $[Ca^{2+}] = 0.0015$; $[CO_3^{2-}] = 0.0015$; $[Na^+] = 0.56$; $[Cl^-] = 0.56$; $[V^{3+}] = 0.000113$; $pH = 8.27$

Los SI de los sólidos de V(III) que no se graficaron se muestran en la **tabla 26**, en los dos casos que se presentan los SI son menores a 0 en varios órdenes de magnitud, también en la **ilustración 52** se puede notar que la especie acuosa que se presenta como dominante en el sistema es $V(OH)_3$, acuoso por lo que la posible explicación de que se haya encontrado vanadio en los sedimentos es que posiblemente ocurrió el fenómeno de adsorción de alguna forma ionizada de vanadio a los carbonatos, ya que los carbonatos de

calcio tienden a asociarse con algunos metales traza incluido el vanadio (Yong y Mulligan, 2004; Sposito 2008) y en caso de que el vanadio estuviese contenido en los hidrocarburos como ya se discutió, éstos pueden adsorberse a las diversas fracciones minerales que componen los sedimentos o absorberse en la materia orgánica y que al degradarse la fase orgánica del petróleo se queda el metal en los sedimentos (Domènech y Peral, 2006).

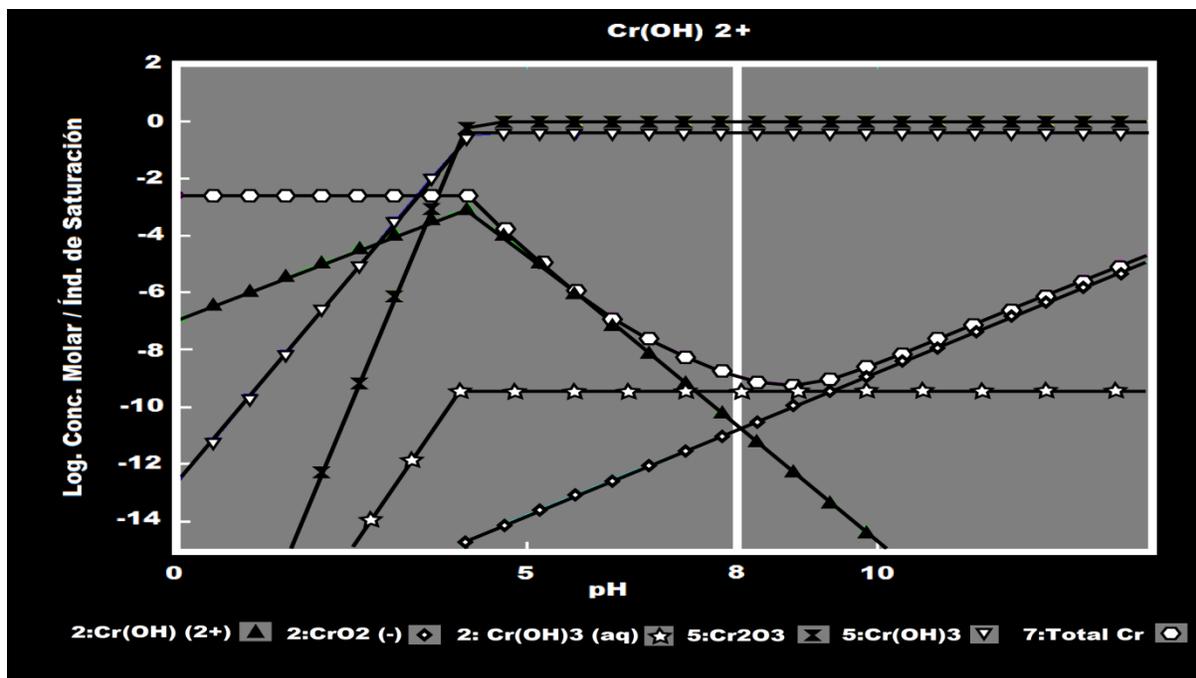
Tabla 26. Índices de Saturación de los Sólidos de Vanadio (III) al pH Aproximado de la Laguna de Términos

pH	V ₂ O ₃	V(OH) ₃
7.778	-5.763	-8.454
8.296	-5.763	-8.454

12.3.1.3.2 Cromo

Como ya se presentó anteriormente la zona de estudio está teniendo una aportación importante de cromo y fue el metal traza con mayor concentración, para la modelación se consideró como Cr (III) que es él se podría liberar de su posible mineral parental, la cromita (FeCr₂O₄) que ya se discutió en la sección de la costa de cromo (ilustración 53).

Ilustración 53. Diagrama de Especiación Química del Cromo (III) para la Laguna de Términos



Concentraciones para la modelación: [Ca²⁺]=0.0015; [CO₃²⁻]=0.0015; [Na⁺]=0.56; [Cl⁻]=0.56; [Cr³⁺]=0.002528;

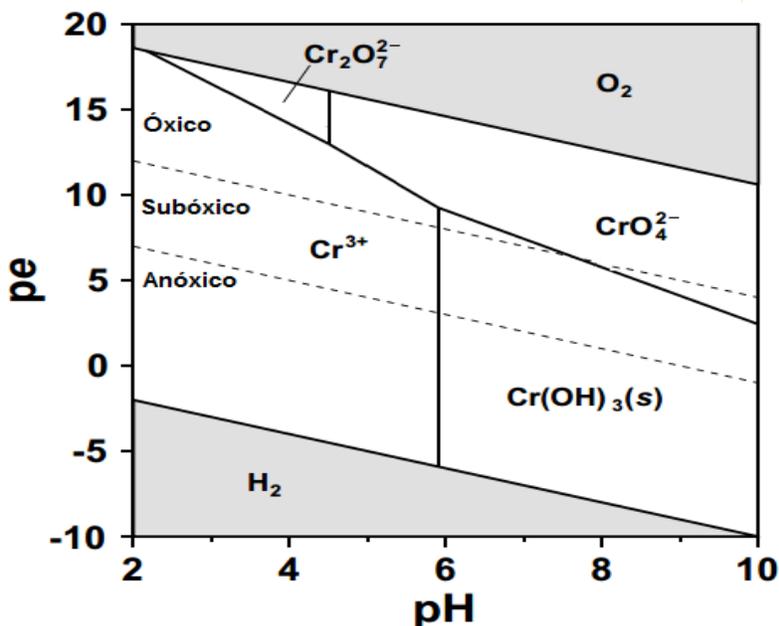
pH=8.27

Se puede notar que las 2 especies sólidas que predominan en el sistema al pH de la laguna, son en primer lugar el Cr_2O_3 con un **SI** de 0 seguido del $\text{Cr}(\text{OH})_3$ con **SI** de -0.429, (**Tabla 27**) no obstante en el diagrama equilibrio termodinámico de Pourbaix de la **ilustración 54** se presenta al $\text{Cr}(\text{OH})_3$ dominado las zonas subóxica y anóxica, siendo las situaciones más comunes en la mayoría de los sistemas acuáticos, de cualquiera de las 2 formas en que se pueda presentar el cromo, éste puede ser removido de la columna de agua reduciendo así su biodisponibilidad como lo reportaron **Vázquez et al. (2008)** quienes estudiaron la acumulación de metales pesados en el tejido muscular de bagre de diversos puntos del sur del golfo de México encontrando valores entre 0.154 y 3.994 $\mu\text{g/g}$ de cromo siendo menores a los valores permisibles (5 $\mu\text{g/g}$) para las partes comestibles de la normatividad internacional.

Tabla 27. Índices de Saturación de los Sólidos de Cromo (III) al pH Aproximado de la Laguna de Términos

pH	Cr_2O_3	$\text{Cr}(\text{OH})_3$
7.778	0.000	-0.429
8.296	0.000	-0.429

Ilustración 54. Diagrama de Equilibrio Termodinámico de Pourbaix para Cromo

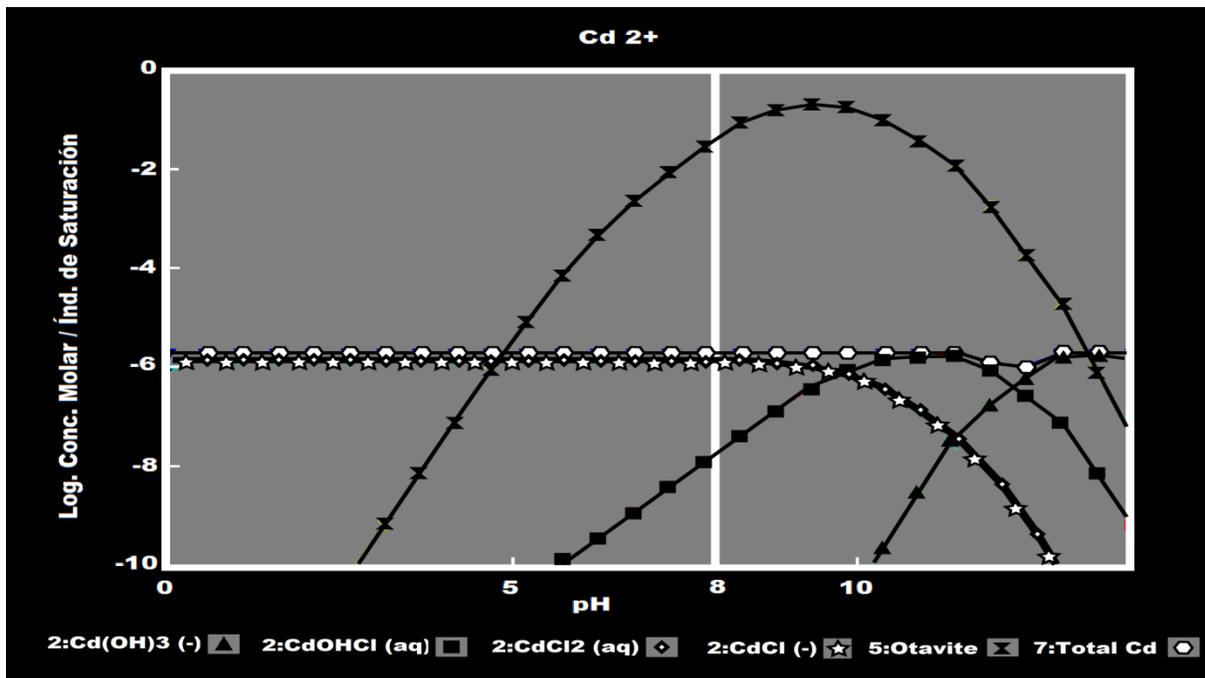


Modificado de Essington (2004)

12.3.1.3.3 Cadmio

Para el caso del cadmio se puede ver en la **ilustración 55** que ninguna especie sólida es favorecida termodinámicamente en el rango de pH de la Laguna de Términos, pues la otavita (CdCO_3) que es el sólido más próximo a formarse tiene un **SI** de menor a 0 (**Tabla 28**). En la misma **ilustración 55** puede notarse que predominan el CdOHCl acuoso junto con CdCl , por lo que las posibles razones de que se encontró cadmio en los sedimentos pueden ser similares a las del vanadio, porque el cadmio también se asoció a los derrames petroleros.

Ilustración 55. Diagrama de Especiación Química del Cadmio para la Laguna de Términos



Concentraciones para la modelación: $[\text{Ca}^{2+}] = 0.0015$; $[\text{CO}_3^{2-}] = 0.0015$; $[\text{Na}^+] = 0.56$; $[\text{Cl}^-] = 0.56$; $[\text{Cd}^{2+}] = 0.000002$;
 pH=8.27

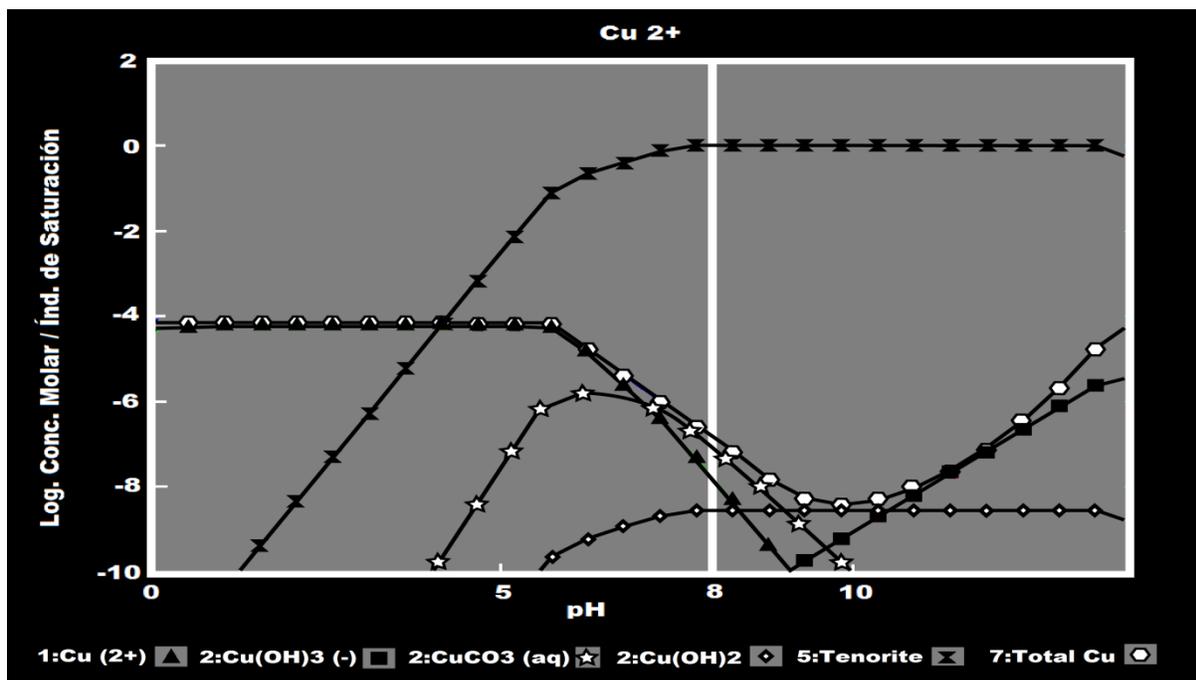
Tabla 28. Índices de Saturación de los Sólidos de Cadmio al pH Aproximado de la Laguna de Términos

pH	Otavita (CdCO_3)
7.778	-1.533
8.296	-1.041

12.3.1.3.4 Cobre

La forma de cobre más importante que se puede encontrar en los suelos y en los sedimentos es Cu^{2+} , el cobre normalmente se encuentra asociado a coloides orgánicos pero al llegar al estuario la salinidad facilita la floculación pasando a una forma relativamente inmóvil, además una las asociaciones con inorgánicos más comunes se realiza con los bicarbonatos a un pH de alrededor de 6 (Reddy y DeLaune, 2008), al pH de la Laguna de Términos se puede observar que se puede formar tenorita (CuO) (ilustración 56), puede verse el SI de la tenorita =0 (tabla 29).

Ilustración 56. Diagrama de Especiación Química del de Cobre para la Laguna de Términos



Concentraciones para la modelación: $[\text{Ca}^{2+}] = 0.0015$; $[\text{CO}_3^{2-}] = 0.0015$; $[\text{Na}^+] = 0.56$; $[\text{Cl}^-] = 0.56$; $[\text{Cu}^{2+}] = 0.000071$;
 pH=8.27

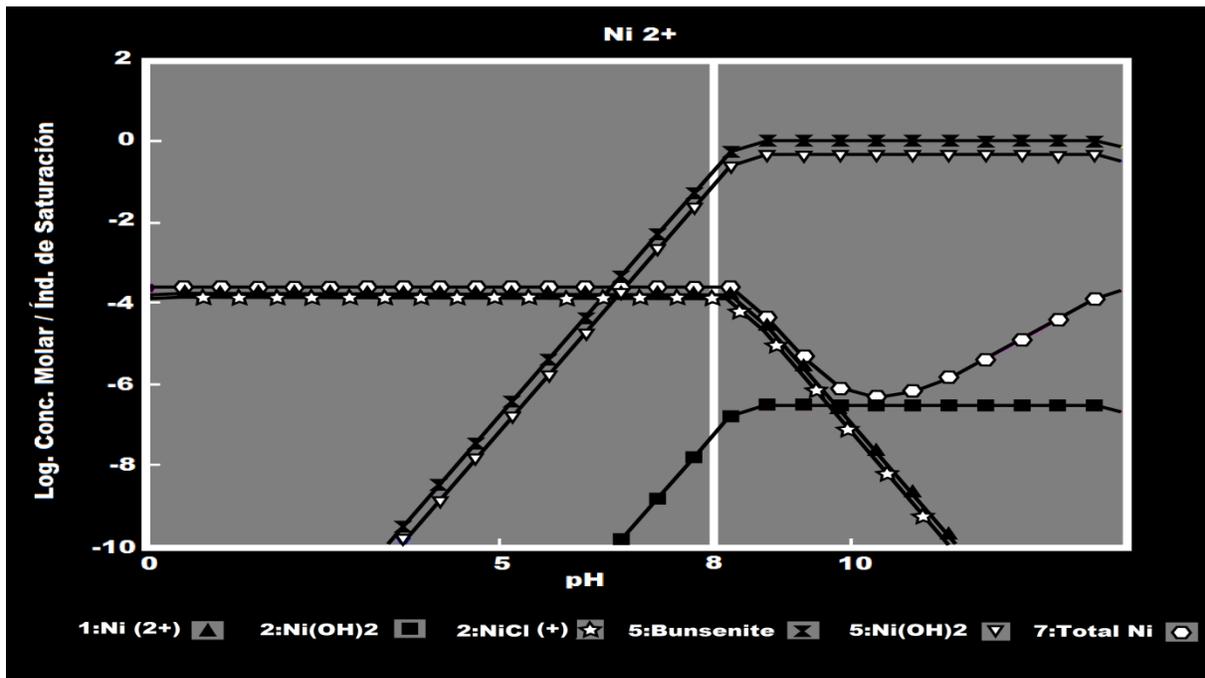
Tabla 29. Índices de Saturación de los Sólidos de Cobre al pH Aproximado de la Laguna de Términos

pH	Tenorita CuO
7.778	0.000
8.296	0.000

12.3.1.3.5 Níquel

Para las condiciones de la zona de estudio se puede observar próxima la formación de 2 especies sólidas, la bunsenita (NiO) y el $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (*ilustración 57*), los valores de *SI* bastante cercanos a 0 se muestran en la *tabla 30*. Por la incertidumbre de las mediciones y lo cercano de los valores de *SI* a 0, el níquel es un elemento que posiblemente tuvo su destino en los sedimentos por dos maneras, una como precipitados o la otra por las razones que se mencionaron en vanadio y cadmio debido a el níquel es otro metal asociado a la extracción de petróleo. En la zona de manglar de la Isla del Carmen en términos de concentración el níquel no representa un riesgo importante, no obstante en la desembocadura del río Palizada se encuentran concentraciones elevadas como se pudo observar en la *ilustración 46*.

Ilustración 57. Diagrama de Especiación Química del Níquel para la Laguna de Términos



Concentraciones para la modelación: $[\text{Ca}^{2+}] = 0.0015$; $[\text{CO}_3^{2-}] = 0.0015$; $[\text{Na}^+] = 0.56$; $[\text{Cl}^-] = 0.56$; $[\text{Ni}^{2+}] = 0.000232$;
 $\text{pH} = 8.27$

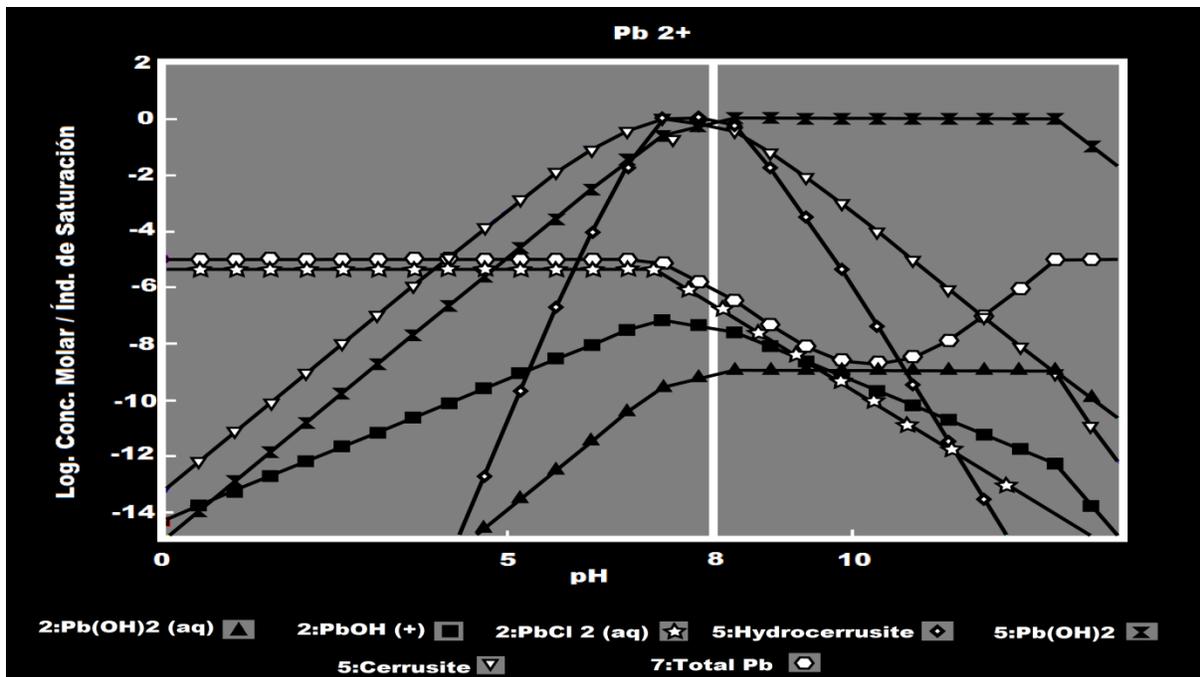
Tabla 30. Índices de Saturación de los Sólidos de Níquel al pH Aproximado de la Laguna de Términos

pH	Bunsenita NiO	Ni(OH) ₂
7.778	-1.284	-1.632
8.296	-0.264	-0.612

12.3.1.3.6 Plomo

En general la química de los compuestos de plomo en los sistemas acuáticos es muy compleja además de formar compuestos muy insolubles, la *K_{ps}* para el carbonato, hidróxido, fosfato, sulfuro y sulfato van en el orden de 10^{-14} , 10^{-15} , 10^{-42} , 10^{-28} y 10^{-8} respectivamente, así que en la presencia de esos ligantes el plomo es prácticamente insoluble (Reddy y DeLaune, 2008). Lo anterior es consistente con los que se muestra en la **ilustración 58**, donde se puede observar que para las condiciones de la laguna se favorece la posible formación de cerusita, hidrocerusita y Pb(OH)₂ con valores de *SI* cercanos a 0 en los valores de pH de la laguna (**tabla 31**).

Ilustración 58. Diagrama de Especiación Química del Plomo para la Laguna de Términos



Concentraciones para la modelación: $[Ca^{2+}] = 0.0015$; $[CO_3^{2-}] = 0.0015$; $[Na^+] = 0.56$; $[Cl^-] = 0.56$; $[Pb^{2+}] = 0.000010$;
 pH=8.27

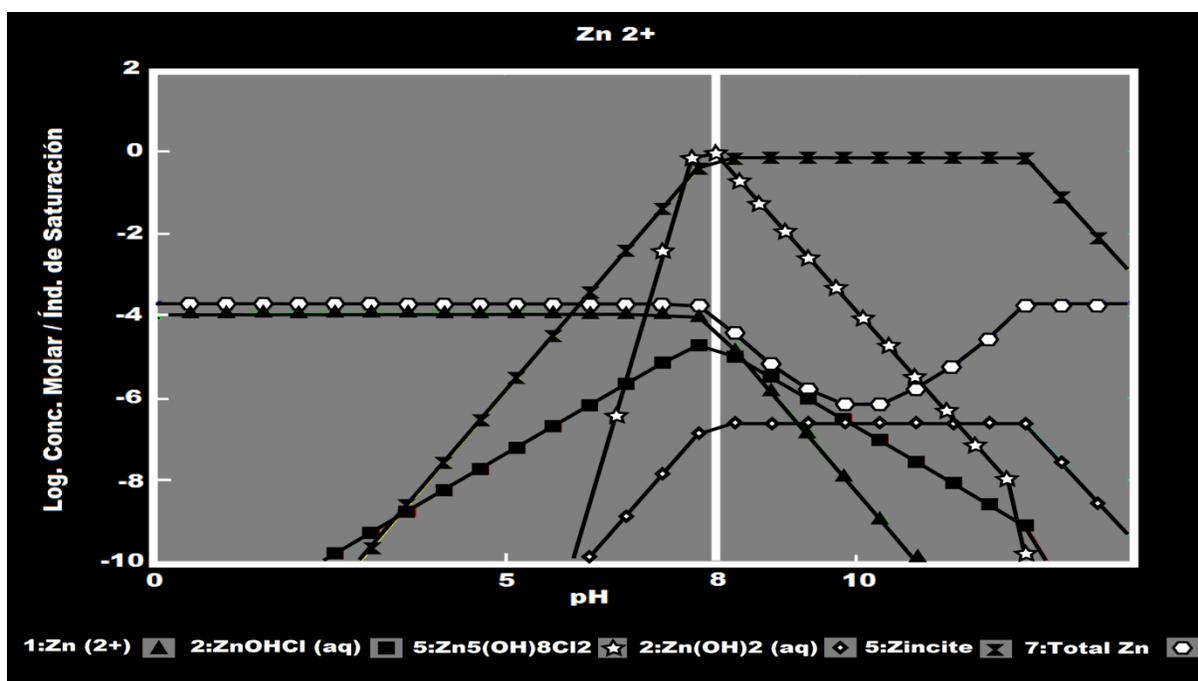
Tabla 31. Índices de Saturación de los Sólidos de Plomo al pH Aproximado de la Laguna de Términos

pH	Hidrocerusita $Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$	$Pb(OH)_2$	Cerusita ($PbCO_3$)
7.778	0.000	-0.285	0.000
8.296	-0.218	0.000	-0.218

12.3.1.3.7 Zinc

El zinc dentro de los metales pesados es uno de los más móviles (Reddy y DeLaune, 2008), pero el diagrama indica que al pH de la Laguna de Términos se encuentra la posibilidad de que se forme el sólido zincita (ZnO) (ilustración 59) con valores de SI cercanos a 0 en los valores de pH de la laguna (tabla 32).

Ilustración 59. Diagrama de Especiación Química del Zinc para la Laguna de Términos



Concentraciones para la modelación: $[Ca^{2+}] = 0.0015$; $[CO_3^{2-}] = 0.0015$; $[Na^+] = 0.56$; $[Cl^-] = 0.56$; $[Zn^{2+}] = 0.000194$;
pH=8.27

Tabla 32. Índices de Saturación de los Sólidos de Zinc al pH Aproximado de la Laguna de Términos

pH	Zincita (ZnO)	Zn ₅ (OH) ₈ Cl ₂
7.778	-0.218	-0.167
8.296	0.000	0.000

Para cerrar ésta sección, se puede observar la mayoría de los metales estudiados (Cr, Cu, Ni Pb y Zn) al entrar en contacto con las aguas de la Laguna de Términos es posible que se formen compuestos insolubles provocando que sean removidos del agua por la precipitación al formarse los sólidos (**Weiner, 2013**) o bien, en otro caso los metales también pueden ser removidos de la columna de agua en el caso de que sean adsorbidos (como pueden ser el V y Cd) dentro de las fracciones que pueden adsorber metales en los sedimentos como lo son: los minerales de arcilla, las óxidos e hidróxidos, la materia orgánica y los carbonatos (**Mulligan et al., 2010**), pero al presentarse éstos últimos en mayor concentración son los que podrían dominar el sistema, lográndose así que los metales no estén biodisponibles para los organismos que habitan en la laguna y haciéndose complicada una posterior disponibilidad debido a que la fuerza de los mecanismos de retención de los metales pesados por las fases sólidas es como sigue (**Mulligan et al., 2010**):

carbonatos > arcillas, óxidos e hidróxidos > orgánicos

En las matrices de correlaciones de los 3 núcleos (**anexo 3**) los carbonatos en general no presentan correlaciones significativas con los metales traza, pero en los diagramas de especiación se presentó evidencia que sí pueden existir interacciones, el hecho de que hayan correlaciones no significativas es posiblemente debido a que los se están correlacionando variables que no son interdependientes, es decir que la concentración de carbonatos no tiene relación con la entrada de metales y viceversa, además de ser cantidades en la que una está en exceso en varios órdenes de magnitud, no obstante el reactivo en exceso es lo que puede favorecer la interacción entre los carbonatos y los metales.

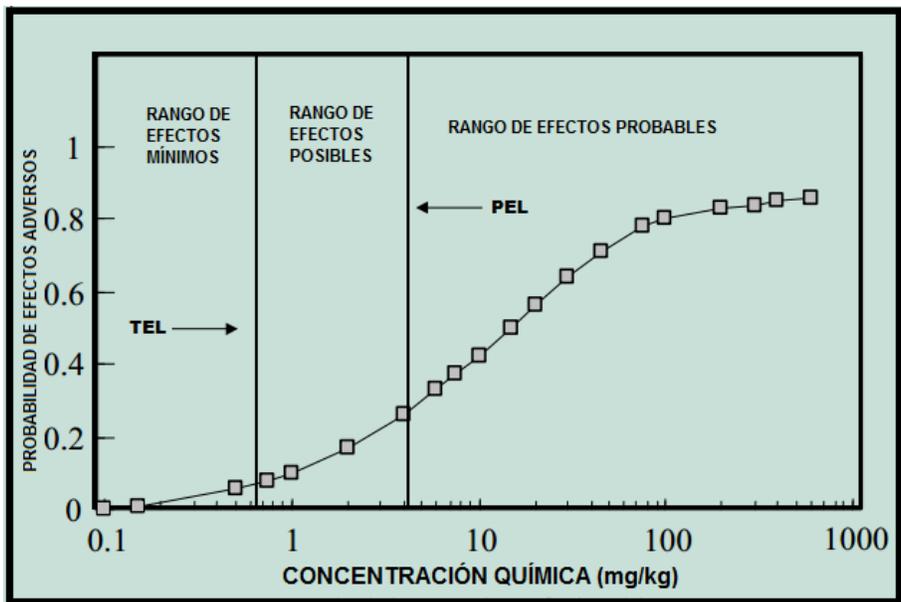
12.3.2 Calidad del Sedimento

Con el fin de evaluar la calidad de los sedimentos, debido a que ésta es considerada como un indicador para medir las condiciones globales del ecosistema (**MacDonald, 1994**) y para medir el grado de efecto adverso a los organismos se aplicaron los criterios de las Directrices de Evaluación de Calidad de Sedimentos de Florida 1994, (SQAGs-1994 Florida Sediment Quality Assessment Guidelines) considerando que es una norma aplicable vigente a un sitio con características similares a la zona de estudio.

La SQAGs está fundamentada en el Enfoque del Peso de la Evidencia (WEA- Weight of Evidence Approach) de **Long y Morgan (1990) (MacDonald, 1994)**. Este enfoque se basa en la adquisición y análisis de datos de una gran variedad de fuentes en Norteamérica para establecer las relaciones entre los contaminantes asociados a los sedimentos y su potencial para producir efectos biológicos adversos, no obstante a WEA se le hicieron modificaciones para adecuarlo lo más posible a las condiciones de las costas de Florida, porque es incierto saber si los datos de la gran variedad de localizaciones costeras norteamericanas son representativos de la amplia gama de tipos de sedimentos que están presentes en Florida, por ésta razón, se debe tener precaución en la utilización de estas directrices, particularmente en los sedimentos dominados por carbonatos (**MacDonald, 1994**).

Para evaluar numéricamente los efectos biológicos adversos de los contaminantes asociados a los sedimentos (las directrices no incluyen vanadio), para cada contaminante considerado en las directrices de calidad se construyeron 3 rangos: 1) el de efectos mínimos, 2) el de efectos posibles y 3) el rango de efectos probables (**MacDonald, 1994**), en la **ilustración 60** se presenta un ejemplo de los rangos y sus límites.

Ilustración 60. Ejemplificación de los Rangos y Límites Usados en SQAGs



Modificado de MacDonald (1994)

El rango de efectos mínimos es aquel donde las concentraciones de contaminantes en los sedimentos que no suelen estar asociados con efectos biológicos adversos en los organismos acuáticos, para delimitar el rango se calculó el Nivel de Umbral de Efectos (TEL- Threshold Effects Level). TEL representa el límite superior del rango de las concentraciones de contaminantes de sedimento donde la gama de efectos son mínimos. Dentro de este rango, las concentraciones de contaminantes asociados a sedimentos no se consideran que

causen riesgos importantes para los organismos acuáticos (MacDonald, 1994).

El rango de efectos probables es aquel donde las concentraciones de los contaminantes se asocian a frecuentemente a efectos adversos a los organismos acuáticos, para delimitar este rango se calculó el Nivel de Probables Efectos (PEL- Probable Effects Level) el cual indica el límite inferior del rango de las concentraciones de contaminantes que asocian generalmente o siempre efectos biológicos adversos (MacDonald, 1994).

El rango de efectos posibles es aquel que se encuentra entre los rangos de efectos mínimos y el de efectos probables.

En la **tabla 33** puede observarse que el cromo es el elemento que podría tener un efecto adverso a los organismos acuáticos, pues la concentración encontrada en los sedimentos de N2 es casi el doble del nivel de PEL, valor al cual se le asocia que el 52.9% de los organismos podría estar teniendo algún efecto adverso, no obstante que aunque la mayor parte del cromo es probable que se presente en forma de compuestos insolubles como se describió en la sección de modelación, no se descarta que pueda tener un porcentaje de efectos indeseables en los animales por la probable ingesta de cromo de forma particulada y desde luego en condiciones en que los sedimentos hayan sido resuspendidos, por otra parte suponiendo que el cromo no encuentra soluble en el caso de las algas y de plantas no lo podrían absorber lográndose así una posible disminución en el porcentaje de incidencias en los animales al no lograrse la biomagnificación. Este tipo de situaciones puede ser una de las razones probables por las que MacDonald (1994) hizo la advertencia de usar con precaución esta guía de calidad en aquellos sedimentos que son dominados por los carbonatos

Tabla 33. Comparación de los Resultados con las Directrices de Evaluación de Calidad de Sedimento para los Metales Aplicables a las Aguas Costeras de Florida 1994

Parámetro Químico	TEL (mg/kg)	PEL (mg/kg)	Valor Promedio (mg/kg) N1	Valor Promedio (mg/kg) N2	Valor Promedio (mg/kg) N3	% Incidencias de Efectos Biológicos Adversos (≤TEL)	% Incidencias de Efectos Biológicos Adversos (>TEL a <PEL)	% Incidencias de Efectos Biológicos Adversos (≥PEL)
Arsénico	7.24	41.6	-	-	-	2.7	12.9	46.8
Cadmio	0.68	4.21	0.24	0.14	0.09	5.6	20.1	70.8
Cromo	52.3	160	131.22	292.71	84.23	3.5	15.4	52.9
Cobre	18.7	108	4.46	2.04	2.15	9.0	21.9	55.9
Plomo	30.2	112	2.14	1.73	2.22	5.8	25.8	58.4
Mercurio	0.13	0.7	-	-	-	7.8	23.6	36.7
Níquel	15.9	42.8	13.39	16.93	6.51	3.3	8.4	9.4
Plata	0.73	1.77	-	-	-	6.6	9.8	60.5
Zinc	124	271	12.18	14.82	5.00	3.8	27.2	64.8

En el caso de níquel, la concentración más alta es en N2 (16.93 mg/kg) que encuentra en el rango intermedio (rango de efectos posibles) a lo cual se le puede asociar un 8.4 % de incidencias. En este caso es probable que sí presenten efectos adversos debido a que la

modelación muestra que el níquel se encuentra como especies solubles lo cual lo hace disponible para los organismos, sobre todo en la partes de la laguna donde las concentraciones son altas como lo muestra la **ilustración 47** que ya se discutió anteriormente.

Las concentraciones del resto de los metales evaluados se encuentran en el rango de efectos mínimos por lo que la probabilidad de presentar efectos adversos sobre los organismos acuáticos es baja.

13. CONCLUSIONES

- 1. Los sedimentos del litoral interno de la Isla del Carmen reflejan cambios a través de la longitud de los núcleos, en el caso de N1 (Guarixe) se registraron cambios en los parámetros granulométricos y en los perfiles de los elementos mayores que se pueden asociar a los efectos del huracán Dean, los cambios de concentraciones en los sedimentos de N2 (Bahamita) es probable que sean consecuencia de la construcción de la carretera costera del golfo No.180 construida en los años 40's y en el caso de N3 (La Cambrana) los cambios en los perfiles de los metales traza se asociaron a los efectos de los derrames petroleros de 1979-80 y el de 2007 y con los cambios registrados en los perfiles de los elementos mayores fue viable evaluar los efectos de "El Niño" de 1997-98.*
- 2. La textura predominantemente arenosa y el bajo contenido de arcillas que en general se presenta dan como resultado una baja retención de los metales contaminantes, los limos en N1 sirvieron como indicador del transporte de sedimentos dentro de la laguna por efectos de eventos meteorológicos y las gravas pueden considerarse como una aproximación de la cantidad de biógenos presentes en los sedimentos.*
- 3. La materia orgánica presente en la Laguna de Términos en general muestra evidencia de tener poca asociación con los metales traza que puede deberse a: 1) a excepción de la acumulación en N1 asociado al huracán Dean las concentraciones de materia orgánica a través de los 3 núcleos son bajas y 2) al ser un sistema dominado por carbonatos y metales alcalinotérreos que reducen la capacidad de sorción de metales de la materia orgánica.*
- 4. Los carbonatos en la zona de estudio se encuentran asociados a la litología del lugar y a los bivalvos y gasterópodos que en su mayoría habitan el ecosistema, la cantidad de carbonatos presentes en el área de estudio tienen la posibilidad de propiciar un ambiente sedimentario en que los metales considerados como contaminantes se encuentren en un estado poco disponible para los organismos de la laguna por los fenómenos precipitación y/o adsorción, lo cual hace factible la posibilidad de clasificar a la Laguna de Términos como una laguna con cualidades de atenuación natural.*
- 5. Los principales elementos mayores asociados a los sedimentos terrígenos (Al_2O_3 y SiO_2) en el litoral interno de la Isla de Carmen en general tuvieron una disminución hacia el este y el CaO y los carbonatos tuvieron una disminución hacia el oeste. Las asociaciones encontradas de elementos mayores reflejan la presencia de minerales de dos tipos de rocas; félsicas en el caso de silicio, aluminio, sodio y potasio; por otra parte de rocas máficas como lo demuestran las asociaciones de hierro, magnesio y titanio principalmente.*

6. *Los resultados de los metales traza reflejan el dominio de dos posibles fuentes: 1) los sedimentos originados de rocas félsicas y máficas transportados primeramente por el río Usumacinta y después por el río Palizada desde las tierras altas de Chiapas y Guatemala, y 2) los hidrocarburos procedentes de la zona de exclusión que son introducidos a laguna de manera estacional.*

7. *La petrografía confirma el tipo de roca origen de una parte de los sedimentos terrígenos al poderse observar minerales de rocas félsicas con incrustaciones de minerales accesorios como el zircón. No obstante no se observaron minerales asociados a rocas máficas.*

14. BIBLIOGRAFÍA

Abel D.C., McConnell R.L. 2010. *Environmental Oceanography: Topics and Analysis*. Jones and Bartlett Publishers. U.S.A. 312 p.

Abraham G.M. and Parker R.J. 2008. *Assessment of Heavy Metal Enrichment Factors and the Degree of Contamination in Marine Sediments from Tamaki Estuary, Auckland, New Zealand*. *Environ. Monit. Assess*, volume 136 (issues 1-3), 2008: 227-38

Aguirre Gómez A. 2001. *Química de los Suelos Ácidos, Templados y Tropicales*. UNAM. México. 289 p.

AE Agricultura-Ecológica. 2016. *Guano como fertilizante ecológico*. Obtenido el 16 de mayo de 2016 de:
<http://agricultura-ecologica.com/index.php/Fertilizantes-autorizados/guano.html>

AMNH. American Museum of Natural History. 2006. *Océano*. Althea. México. 512 p.

Amorim F.A.C., Welz B., Costa A.C.S., Lepri F. G., Goreti. R. Vale M., Ferreira S. L.C. 2007. *Determination of vanadium in petroleum and petroleum products using atomic spectrometric techniques*. *Talanta* 72 (2007) 349–359.

Apitz S., Degetto S., Cantaluppi C. 2009. *The use of statistical methods to separate natural background and antropogenic concentrations of trace elements in radio-chronologically selected surface sediments of the Venice Lagoon*. *Marine Pollution Bulletin*: (58) 402-414.

ArcGis. 2016. *Mapa de geología superficial de Guatemala*. Obtenido el 29 de abril de 2016 de:
<http://www.arcgis.com/home/webmap/viewer.html?webmap=4bbc160bbc794ef482846f9f34e73d99>

Armstrong-Altrin J.S., Lee Y.I., Kasper-Zubillaga J.J., Carranza-Edwards A., Daniel Garcia D., G. Eby N., Balaram V., Cruz-Ortiz N.L. 2012. *Geochemistry of beach sands along the western Gulf of Mexico, Mexico: Implication for provenance*. *Chem. Erde Geochem.* 72, 345-362

Armstrong-Aldrin J.S., Machain-Castillo M.A., Rosales-Hoz L., Carranza-Edwards A., Sanchez-Cabeza J.A., Ruíz-Fernández A.C. 2015. *Provenance and depositional history of continental slope sediments in the Southwestern Gulf of Mexico unraveled by geochemical analysis*. *Continental Shelf Research*. 95 (2015) 15-26

Bahena-Manjarrez J.L., Rosales-Hoz L., Carranza-Edwards A. 2002. *Spatial and temporal variation of heavy metals in a tropical estuary*. *Environmental Geology* (2002) 42:575-582. DOI 10.1007s00254-002-0568-1

Baker D.E, Senft J.P. 1995. *Cooper in: B.J. Alloway. 1995. Heavy Metals in Soils*. Blackie Academic & Professional, an Imprint of Chapman & Hall. 2nd edition. Great Britain. p. 179-205.

Balzarini M.G., Gonzalez L., Tablada M., Casanoves F., Di Rienzo J.A., Robledo C.W. 2008. *Infostat. Manual del Usuario*. Editorial Brujas. Córdoba, Argentina

Banco Mundial. 2015. Tierras cultivables (% del área de tierra). Obtenido el 15 de mayo de 2016 de:

<http://datos.bancomundial.org/indicador/AG.LND.ARBL.ZS>

Birth G. 2003. A scheme for assessing human impacts on coastal environments using sediments. In: Woodcoffe C.D. Furness. R.A. Ed. *Coastal GIS*. 2003. Wollongong University Papers in Maritime Police. 14. Australia.

Blyth F.G. y Freitas M.H. 2005. *Geología para Ingenieros*. Compañía Editorial Continental. México. 440 p.

Bruker AXS GmbH. 2010. *The Periodic Table of the Elements-WDXRF*. Order number: DOC-P84-E00010 V4

Buenafama H.D. 1982. Determination of cadmium in petroleum. *Journal of Radioanalytical Chemistry*, Vol 71, No. 1-2 (1982) 243-252.

Boggs S. 2012. *Principes of Sedimentology and Stratigraphy*. 5th edition. Pearson Prentice Hall. U.S.A. 585 p.

Boström K. 1973. The origin and fate of ferromanganoan cative ridge sediments. *Stockholm Contrib. Geol.* 27: 149-243.

Canedo-López Y., Ruiz-Marín A., Chi-Ayji J.C. 2014. Diagnóstico de la Contaminación por Metales Pesados en Sedimento Superficial de la Laguna de Términos, Campeche: Una Aproximación Estadística. *Revista AIDIS de Ingeniería y Ciencias Ambientales: Investigación, desarrollo y práctica*. Vol. 7 No. 2, 95-104.

Carranza E. A. 2001. Grain Size and Sorting in Modern Beach Sands. *Journal of Coastal Research*. 17 (1), 38-52.

Carranza-Edwards A., Rosales-Hoz L., Santiago-Pérez S. 1996. A reconnaissance study of carbonates in Mexican beach sands. *Sedimentary Geology* 101(1996) 261-268.

Castellanos T. Lisandro. 1984. *La Costa de Cromo en los Estados de Tabasco y Campeche, México*. Anales de Instituto de Ciencias del Mar y Limnología. Contribución 432.

Obtenido el 29 de Abril de 2016 de:

<http://biblioweb.tic.unam.mx/cienciasdelmar/instituto/1986-1/articulo199.html>

Celis-Hernández O., Rosales-Hoz L., Carranza-Edwards A. 2013. Heavy metal enrichment in Surface sediments from the SW Gulf of Mexico. *Springer. Environmental Monitoring and Assessment*. 185, 8891.8907.

Celis Hernández O. 2014. *Evaluación Ambiental de la Porción Norte del SAV y Zona Marítima Adyacente de la Plataforma Continental Somera del Estado de Veracruz, México*. Tesis Doctoral. Posgrado en Ciencias del Mar y Limnología UNAM. 167 p.

Centro EPOMEX, UAC, IG-UNAM, 2001. *Geología de la Laguna de Términos, Campeche*.
Obtenida el 27 de abril de 2015 de:
<http://www.conabio.gob.mx/informacion/gis/layouts/geologiagw.png>

Chiu-Wen C. 2007. *Distribution and acumulation of heavy metals in the sediments of Kaohsiung Harbor, Taiwan*. *Chemosphere* 66, 1431-1440.

CONAGUA. *Comisión Nacional del Agua*. 2014. *Estadísticas del Agua en México*.
CONAGUA. México. 239 p.

CONANP. *Comisión Nacional de Áreas Naturales Protegidas*. 2012. *Laguna de Términos Área de Protección de Flora y Fauna, Campeche, México*. Obtenida el 2 de enero de 2015, de:
<http://lagunadeterminos.conanp.gob.mx/cuerpo%20ubicacion.htm>

CONANP. *Comisión Nacional de Áreas Naturales Protegidas*. 2012. *Laguna de Términos Área de Protección de Flora y Fauna, Campeche, México*.
Obtenida el 6 de mayo de 2015 de:
<http://lagunadeterminos.conanp.gob.mx/proyectos.htm>

Cox P.A. 1995. *The Elements on Earth*. Oxford University Press. U.S.A. 287 p.

Davies B.E. 1995. *Lead in: B.J. Alloway. 1995. Heavy Metals in Soils*. Blackie Academic & Professional, an Imprint of Chapman & Hall. 2nd edition. Great Britain. p. 206-223.

Davis M., Masten S. 2005. *Ingeniería y Ciencias Ambientales*. McGraw-Hill. México. 762 p.

De La Cruz N., Aldrete A., Laffón S. 2013. *Acumulación de Metales Pesados en Sedimentos del Ecosistema manglar en Laguna de Términos, Campeche, México*. *Foresta Veracruzana*. 15 (1): 25-30. 2013 Obtenida el 28 de abril de 2015 de:
www.redalyc.org/pdf/497/49728291003.pdf. Archivo PDF.

Del Aguila Juárez P., Lugo de la Fuente J., Vaca Paulín R. 2005. "Determinación de factores de enriquecimiento y geoacumulación de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, y Zn en suelos de la cuenca alta del río Lerma". *Ciencia Ergo Sum*, num. julio-octubre, pp. 155-161

Di Rienzo J.A., Casanoves F., Balzarini M.G., Gonzalez L., Tablada M., Robledo C.W. *InfoStat versión 2016*. Grupo InfoStat, FCA, Universidad Nacional de Córdoba. Argentina. URL <http://www.infostat.com.ar>

Domènech X, Peral J. 2006. *Química Ambiental de Sistemas Terrestres*. Reverté. Barcelona. 239 p.

Duinker J.C. 1980. *Suspended Matter in Stuaries: Adsorption and Desorption Process in: Olausson E. Cato I. 1980. Chemistry and Biochemistry of Estuaries*. John Wiley & Sons. North

Ireland. p. 121-151.

Eby N. 2004. *Principles of Environmental Geochemistry*. Brooks/Cole. U.S.A. 514 p.

Edwards R., Lepp N.W., Jones K.C. 1995. *Other Less Abundant Elements of Potencial Environmental Significance in: B.J. Alloway. 1995. Heavy Metals in Soils. Blackie Academic & Professional, an Imprint of Chapman & Hall. 2nd edition. Great Britain. p. 306-352.*

El Sie7e de Chiapas. *El medio de todas las voces*. 2015. *Alarmas encendidas para el 2016, incendios pueden incrementarse*. Obtenido el 16 de mayo de 2016 de: <http://www.sie7edechiapas.com/#!/Alarmas-encendidas-para-el-2016-incendios-pueden-incrementarse/cjds/55ed13d30cf23d0feffd28bd>

El Universal. 2002. *Graves perjuicios por la lluvia ácida*. Obtenida el 10 de agosto de 2016 de: <http://archivo.eluniversal.com.mx/estados/21143.html>

Escudero Castillo. M.C. 2016. *Determinación y Mitigación del Riesgo Hidro-Meteorológico en Zonas Costeras: Aplicación en el Estado de Campeche*. Tesis Doctoral. Programa de Maestría y Doctorado en Ingeniería. UNAM. 200 p.

Essington M.E. 2004. *Soil and Water Chemistry an Integrative Approach*. CRC Press. U.S.A. 553 p.

Fausnaugh J. M. 2002. *Nickel and Vanadium. Using trace metals for anomaly identification and characterization*. Obtenido el 7 de mayo de 2016 de: <http://www.geotech.org/files/69677365.pdf>

Folk R.L. 1980. *Petrology of Sedimentary Rocks*. Hemphill Publishing Company. Austin TX. 184 p.

Förstner U. 1980. *Inorganic Pollutants, Particularly Heavy Metals In Estuaries in: Olausson E., Cato I. 1980. Chemistry and Biochemistry of Estuaries*. John Wiley & Sons. North Ireland. p. 307-348.

Förstner U. 1989. *Contaminated Sediments. Lectures on Environmental Aspects of Particle-Associated Chemicals in Aquatic Systems*. Springer. Berlin Heidelberg New York 157 p.

García D. R. 2002. *Manual de Fórmulas de Ingeniería*. 2/a ed. Limusa. México. 20 secciones.

Garduño Ruiz, E.P. 2015. *Implementación del método de preconcentración de metales disuelto: Cu, Ni y Pb y su aplicación en la laguna de Tampamachoco y una porción estuarina del río Tuxpan, Ver., México*. Tesis de Maestría. Posgrado en Ciencias del Mar y Limnología UNAM. 81 p.

Gestión de Recursos Naturales. 2010. *GNR-Evaluación Ambiental*. Obtenido el 5 de septiembre de 2016 de: <http://www.grn.cl/evaluacion-ambiental.html>

Guisande C., Vaamonde A., Barreiro A. 2011. *Tratamiento de datos con R, STATISTICA y SPSS*. Ed. Díaz de Santos. España. 978 p.

Guzmán, V., Cuevas, F. E., F. A. Abreu-G., González-G. B., García, A. P., Huerta, R. P. (Compiladores). 2008. *Resultados de la reunión del grupo de trabajo de la tortuga de carey en el Atlántico mexicano. Memorias*. CONANP/EPC/ APFFLT /PNCTM/. ix+244p.

Hair J., Anderson R., Tatham R. y Black W. 1999. *Análisis Multivariante*. 5ª ed. Pearson Prentice Hall. Madrid. p 799.

Hammer, Ø., Harper, D.A.T., Ryan, P.D. 2001. *PAST: Paleontological statistics software package for education and data analysis*. *Palaeontologia Electronica* 4(1): 9pp.

Hernández A. 2007. *Reseña del Huaracán "Dean" del Océano Atlántico*. CONAGUA-SMN. Obtenido el 26 de marzo de 2016 de: smn.cna.gob.mx/ciclones/tempo2007/atlantico/dean.pdf

Hesse P.R. 1971. *A Textbook of Soil Chemical Analysis*. Chemical Pub. New York. 520 p.

Honda M., Shimizu H., 1998. *Geochemical, mineralogical and sedimentological studies on the Taklimakan Desert sands*. *Sedimentology* (1998) 45, 1125-1143.

Infocáncer Mexico. 2015. *Cáncer en Cifras*. Obtenido el 10 de agosto de 2016 de:
<http://www.infocancer.org.mx/estadisticas-de-cancer-de-mama-con892i0.html>
<http://www.infocancer.org.mx/morbilidad-con893i0.html>
<http://www.infocancer.org.mx/mortalidad-con894i0.html>

Instituto de Comunicación Social del Estado de Chiapas. 2015. *Monitoreo y medidas preventivas ante efectos del fenómeno "El Niño" en Chiapas*. Obtenido el 15 de mayo de 2016 de:
<http://www.icosochiapas.gob.mx/2015/09/03/monitoreo-y-medidas-preventivas-ante-efectos-del-fenomeno-el-nino-en-chiapas/>

IIE. Instituto de Investigaciones Eléctricas. 1998. *Boletín IIE mayo-junio/1998*. Obtenido el 11 de mayo de 2016 de:
<http://iie.org.mx/publica/bolmj98/secmj98.htm>

INE. Instituto Nacional de Ecología. 1997. *Programa de Manejo del Área de Protección de Flora y Fauna "Laguna de Términos"*. INE. México. 166 p.

INEGI. Instituto Nacional de Estadística y Geografía. 2013. *Anuario Estadístico de Campeche 2012*. INEGI. México. 400 p.

INSIVUMEH. Instituto Nacional de Sismología, Vulcanología, Meteorología e Hidrología. 2015. *Ministerio de comunicaciones Infraestructura y Vivienda de Guatemala*. Obtenido el 29 de Abril de 2016 de:
<http://www.insivumeh.gob.gt/hidrologia/rios%20de%20guate.htm>

Jensen J., Björn K., Ramsey III E.W., Magill K. E., Madeiros C., Sneed J.E. 1989. *Remote Sensing and Numerical Modeling of Suspended Sediment in Laguna de Terminos, Campeche, Mexico*. *Remote Sens. Environ.* 28:33-44 (1989)

Kabata-Pendias A. 2011. *Trace Elements in Soils and Plants*. CRC Press. 4th edition. U.S.A. 520 p.

Kasper-Zubillaga J. J., Arellano-Torres E., Armstrong-Altrin J. S., Sial A. N. 2016. *A study of carbonate beach sands from the Yucatan Peninsula, Mexico: a case study*. *Carbonates Evaporites*. DOI 10.1007/s13146-015-0283-0

La Jornada. 2002. *Acusan a Pemex de ocasionar lluvia ácida en Campeche*. Obtenido el 10 de agosto de 2016 de: <http://www.jornada.unam.mx/2002/07/08/030n4est.php?printver=1>
La Jornada. 2007. *Otro incendio en un pozo de la plataforma petrolera Kab 101*. Obtenido el 20 de Mayo de 2016 de: <http://www.jornada.unam.mx/2007/11/21/index.php?section=estados&article=046n1est>

Larousse. 2011. *Diccionario Esencial de Geografía*. Ediciones Larousse. México. 352 p.

Libes S. 2009. *Introduction to Marine Biogeochemistry*. Academic Press. 2nd edition. U.S.A. 909 p.

Leeder M. 1982. *Sedimentology Process and Product*. Chapman & Hall. 6th imp Great Britain. 344 p.

Long, E.R. and L.G. Morgan. 1990. *The potential for biological effects of sediment-sorbed contaminants tested in the National Status and Trends Program*. NOAA Technical Memorandum NOS OMA 52. National Oceanic and Atmospheric Administration. Seattle, Washington. 175 pp. + appendices.

Loring D.H., Rantala R.R.T. 1992. *Manual for the Geochemical analyses of Marine Sediments and Suspended Particulate Matter*. *Earth Science Reviews*. Vol. 32:235-283.

MacDonald D.D. 1994. *Approach to the Assessment of Sediment Quality in Florida Coastal Waters. Volume 1 Development and Evaluation of Sediment Quality Assessment Guidelines*. Florida Department of Environmental Protection Office of Water Policy. Tallahassee, Florida. 126 p.

Magallanes-Ordóñez V.R., Marmolejo-Rodríguez A.J., Rodríguez-Figueroa G.M., Sánchez-González A., Aguiñiga-García S., Arreguín-Sánchez F., Zetina-Rejón M., Tripp-Valdez A., Romo-Ríos J.A., 2014. *Characterization of lithogenic and biogenic zones and natural enrichment of nickel in sediments of the Terminos Lagoon, Campeche, Mexico*. *Estuarine and Shelf Science* 156 (2015) 116-123

Mancilla M., Vargas M. 1980. *Los Primeros Estudios sobre la Circulación y el Flujo Neto de*

Agua a Través de la Laguna de Términos, Campeche. Anales del Centro de Ciencias del Mar y Limnología. Obtenido el 31 de Agosto de 2016 de:

<http://biblioweb.tic.unam.mx/cienciasdelmar/centro/1980-2/articulo92.html>

Márquez G.A.Z. 2011. Procesos de Erosión y Depositación en el Litoral Sur del Golfo de México. México. Tesis Doctoral. Posgrado en Ciencias del Mar y Limnología UNAM. 185 p.

Mason R.D., Lind D., Marchal W.G. 2000. Estadística para Administración y Economía. 10ª Ed. Alfaomega. Santafé de Bogotá. 794 p.

Masters G.M, Ela W.P. 2008. Introducción a la Ingeniería Medioambiental. 3ª ed. Pearson Prentice Hall. Madrid. 737 p.

MINAG. Ministerio de Agricultura de Perú. 2015. Guano de las Islas. Obtenido el 16 de mayo de 2016 de:

<http://siea.minag.gob.pe/siea/sites/default/files/SEPARATA-G12.pdf>

Mulligan C., Masaharu F., Sato Y. 2010. Sediments Contamination and Sustainable Remediation. IWA Publishing-CRC Press. U.S.A. 305 p.

NOAA-National Hurricane Center. 2012. 1995 Atlantic Hurricane Season. Obtenido el 3 de agosto de 2016 de:

http://www.nhc.noaa.gov/data/tcr/AL191995_Roxanne.pdf

NOAA- National Hurricane Center. 2014. 1995 Atlantic Hurricane Season. Obtenido el 3 de agosto de 2016 de:

http://www.nhc.noaa.gov/data/tcr/AL171995_Opal.pdf

NOAA-National Weather Service Weather Forecast Office. 2015. Obtenido el 3 de Agosto de 2016 de

<http://www.wpc.ncep.noaa.gov/tropical/rain/roxanne1995.html>

<http://www.srh.noaa.gov/mob/?n=opal>

NOAA. 2016. NOAA Incident News. Obtenida el 20 de abril de 2016 de:

<http://incidentnews.noaa.gov/incident/6250>

Norma Oficial Mexicana: NOM-008-SCFI-2002. Sistema General de Unidades de Medida. Publicación de vigencia en el Diario Oficial de la Federación el 27 de noviembre de 2002 y nota de actualización. Obtenida el 20 de mayo de 2015 de:

http://dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=5111108&fecha=24/09/2009

Norma Oficial Mexicana: NOM-021-RECNAT-2000, Que establece las especificaciones de fertilidad, salinidad y clasificación de suelos. Estudios, muestreo y análisis. Publicación de vigencia en el Diario Oficial de la Federación el 31 de diciembre de 2002. Obtenida el 17 de Octubre de 2016 de: http://dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=717582&fecha=31/12/2002

Odum E.P. 1972. Ecología. 3ª ed. Interamericana. México. 639 p.

Olausson E. 1980. *The Carbon Dioxide-Calcium Carbonate System in Estuaries* in: Olausson E. Cato I. 1980. *Chemistry and Biochemistry of Estuaries*. John Wiley & Sons. North Ireland. p 297-305.

O'Neill P. 1993. *Environmental Chemistry*. Chapman & Hall. 2nd edition. U.S.A. 268 p.

Ortíz-Hernández L.E., Escamilla-Casas J.S., Flores-Castro K., Ramírez-Cardona M., Acevedo-Sandoval O. 2006. *Características geológicas y potencial metalogenético de los principales complejos ultramáficos-máficos de México*. Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana. Tomo LVII, Núm. 4, 2006, p. 161-181

Owamah, H.I. 2013. *Heavy Metals Determination and Assessment in a Petroleum Impacted River in the Niger Delta Region of Nigeria*. J Pet Environ Biotechnol 4: 135. doi:10.4172/2157-7463.1000135.

Páez-Osuna F., Valdéz-Lozano D.S., Alexander H.M., Fernández-Pérez H. 1987. *Trace Metals in the Fluvial System of Términos Lagoon, México*. Marine Pollution Bulletin. Volume 18 No. 6 pp 294-297.

Palacio Prieto J.L., Ortíz Pérez M.A., Garrido Pérez A. 1999. *Cambios morfológicos costeros en Isla del Carmen, Campeche, por el paso del huracán "Roxanne"*. Investigaciones geográficas, (40), 48-57. Obtenido el 02 de agosto de 2016 de: http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S018846111999000300004&lng=es&tlng=es

Pinet P.R. 2000. *Invitation to Oceanography*. Jones and Bartlett Publishers. 2nd edition. U.S.A. 555 p.

Porta J., López M., Roquero C. 2003. *Edafología para la Agricultura y el Medio Ambiente*. Mundi-Prensa. 3a. ed. Madrid. 929 p.

Proceso Revista. 1996. *Campeche: 300 pozos, 127 plataformas marinas y una gran reserva de crudo, en medio de la miseria campesina y la ruina de los pescadores*. Obtenido el 10 de agosto de 2016 de: <http://www.proceso.com.mx/171441/campeche-300-pozos-127-plataformas-marinas-y-una-gran-reserva-de-crudo-en-medio-de-la-miseria-campesina-y-la-ruina-de-los-pescadores>

Quantum GIS Development Team. 2016. *Quantum GIS Geographic Information System*. Open Source Geospatial Foundation Project. <http://qgis.osgeo.org>

Ramos Vázquez, M.A. 2016. *Geoquímica de dos núcleos de mar profundo en el suroeste del Golfo de México*. Tesis de Maestría. Posgrado en Ciencias del Mar y Limnología UNAM. 85 p.

Real Academia Española (RAE). 2016. *Evaluar*. Obtenido el 5 de septiembre de 2016 de: <http://dle.rae.es/?id=H8KIdC6>

Reddy K.R., DeLaune R.D. 2008. *Biogeochemistry of Wetlands, Science and Applications*. CRC Press. U.S.A. 774 p.

Rosales-Hoz L., Carranza-Edwards A., Mendez-Jaime C., Monreal-Gómez M.A. 1999. *Metals in shelf sediments and their association with continental discharges in a tropical zone*. *Mar. Freshwater Res.*, 1999, 50, 189-196.

Rosales-Hoz L., Carranza-Edwards A., Martínez-Serrano R., Alatorre M.A. 2015. *Textural and geochemical characteristics of marine sediments in the SW Gulf of Mexico: implications for source and seasonal change*. *Environmental Monitoring and Assessment Journal*, 187:205, DOI 10.1007/s 10661-015-4423-8

Ruiz-Fernández A.C., Maanan M., Sanchez-Cabeza J.A., Pérez Bernal L.H., López Mendoza P., Limoges A. 2014. *Cronología de la sedimentación reciente y caracterización geoquímica de los sedimentos de la laguna de Alvarado, Veracruz (suroeste del golfo de México)*. *Ciencias Marinas*: 40 (2014), (4) 291-303

Ryan P. 2014. *Environmental and Low Temperature Geochemistry*. Wiley Blackwell. U.S.A. 402 p.

Sánchez-Cabeza Joan-Albert, Díaz-Asencio Misael, Ruiz-Fernández Ana Carolina. 2012. *Radiocronología de Sedimentos Costeros Utilizando ²¹⁰Pb: Modelos, Validación y Aplicaciones*. OIEA. Viena. 109 p.

Smith K.A., Paterson J.E. 1995. *Manganese and Cobalt in: B.J. Alloway. 1995. Heavy Metals in Soils*. Blackie Academic & Professional, an Imprint of Chapman & Hall. 2nd edition. Great Britain. p 224-244.

Secretaría de la Convención de Ramsar. 2010. *Manuales Ramsar para el uso racional de los humedales Vol 1. 4^a Edición*. Secretaría de la Convención de Ramsar, Gland (Suiza). 64 p. Obtenido el 20 de mayo de 2016 de:
<http://www.ramsar.org/sites/default/files/documents/pdf/lib/hbk4-01sp.pdf>

Secretaría de Marina. 1990. *Manual Operativo de Geología Marina*. Dirección General de Oceanografía Naval. México. 198 p.

Secretaría de Marina. Dirección General de Investigación y Desarrollo. 2006. *Carta S.M. 800 Tampico a Progreso*. 5/a ed.

Secretaría de Marina. 2003 *Dirección General Adjunta de Oceanografía, Hidrografía y Meteorología*. Isla de Carmen, Campeche. Obtenido el 20 de marzo de 2016 de
<http://digaohm.semar.gob.mx/cuestionarios/cnarioCddelcarmen.pdf>

Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. 2008. *MIA-Regional*. Obtenido el 5 de septiembre de 2016 de:

<http://tramites.semarnat.gob.mx/Doctos/DGIRA/Guia/MIARegional/MIARegional.pdf>

Seiler H.G., Sigel H., Sigel A. 1988. *Handbook on Toxicity of Inorganic Compounds*. Marcel Dekker. New York. 1069 p.

Seoáñez C. Mariano. 1999. *Aguas Residuales: Tratamiento por Humedales Artificiales. Fundamentos Científicos. Tecnologías. Diseño*. Mundi-Prensa. Madrid. 326 p.

Servicio de Información Empresarial Mexicano (SIEM). 2016. *Catálogo de Empresas. Municipios de Carmen, Palizada, Escárcega y Candelaria, Estado de Campeche*. Obtenidos el 12 de Abril de 2016 de:

<http://www.siem.gob.mx/siem/portal/consultas/consulta.asp?q=2>

Sparks D.L. 2003. *Environmental Soil Chemistry*. 2nd ed. Academic Press. USA. 352 p.

Sposito G. 2008. *The Environmental Chemistry of Soils*. Oxford University Press. 2nd edition. U.S.A. 329 p.

Strahler A.N. 1992. *Geología Física*. Ediciones Omega. Barcelona. 629 p.

Thermo Fisher Scientific. 2010. *Atomic Absorption Spectrometry Methods Manual*. 9499 400 30011 Issue 5 010508.

Universidad Autónoma Metropolitana. 2014. *Reporte de investigaciones en la Laguna de Términos*. Obtenido el 22 de mayo de 2015 de:

investigacion.izt.uam.mx/ocl/CAMPECHE/Terminos1.doc

investigacion.izt.uam.mx/ocl/CAMPECHE/Terminos5.doc

Valdés J., Guiñez M., Castillo A., Vega S.E. 2014. *Cu, Pb and Zn content in sediments and benthic organisms from San Jorge Bay (northern Chile): Accumulation and Biotransference in subtidal coastal systems*. *Ciencias Marinas*, 40(1): 45-58

Vázquez-Botello A. 1977. *Variación de los parámetros hidrológicos en las épocas de sequía y lluvias (mayo y noviembre de 1974) en la Laguna de Términos, Campeche, México*. Contribución 74 del Centro de Ciencias del Mar y Limnología, UNAM. Obtenido el 25 de Mayo de 2016 de: <http://biblioweb.tic.unam.mx/cienciasdelmar/centro/1978-1/articulo40.html>

Vázquez F., Florville-Alejandre, T. R., Herrera M., Díaz de León L. M. 2008. *Metales pesados en tejido muscular del bagre *Ariopsis felis* en el sur del golfo de México (2001-2004)* *Latin American Journal of Aquatic Research*, vol. 36, núm. 2, 2008, pp. 223-233

Vázquez G.F., Alexander H., Frausto A. 2006. *Metales Pesados (Cadmio, Cromo, Níquel y Vanadio) Adsorbidos en Sedimentos de la Sonda de Campeche*. Campaña Oceanográfica SGM-9. XVI Congreso Nacional de Geoquímica Mérida, Yucatán 4 al 8 de Septiembre de 2006. Obtenida el 28 de abril de 2015 de:

www.inageq.org.mx/Actas-Inageq-2006/Ponencias/Vazquez-Alexander... Archivo PDF

Villacreces L. 2016. *Evaluación de Vanadio como Indicador de Contaminación de Origen Petrolero*. Obtenido el 7 de mayo de 2016 de:
http://www.academia.edu/3355918/Assessment_of_vanadium_concentration_in_environment._An_oil_pollution_indicator

Villalobos M., Escobar-Quiroz I., Salazar-Camacho C. 2014. *The influence of particle size and structure on the sorption and oxidation behavior of birnessite: I. Adsorption of As(V) and oxidation of As(III)*. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 125 (2014) 564–581

Villee C.A. 2003. *Biología*. 8^a ed. McGraw Hill. México. 944 p.

Walther J.V. 2009. *Essentials of Geochemistry*. Jones and Bartlett Publishers. 2nd ed. U.S.A. 797 p.

Wakida-Kusunoki A., Caballero-Chávez V. 2009. *Efectos del derrame de hidrocarburos del Pozo Kab sobre la pesca ribereña en el litoral de Campeche y Tabasco, México*. *Ciencia Pesquera*. Vol. 17 no.1 65-73.

Weiner E.R. 2013. *Applications of Environmental Aquatic Chemistry, A practical Guide*. CRC Press. 3rd ed. U.S.A. 588 p.

Wedepohl, K. H. 1995. *The composition of the continental crust*. *Geochim. Cosmochim. Acta* 59:1217.

Werne J.P., Sageman B.B., Lyons T.W., Hollander D.J. 2002. *An integrated assessment of a "Type euxinic" deposit: Evidence for multiple controls on black shale deposition in the Middle Devonian Oatka Creek Formation*. *Am. J. Sci.* 302:110-143

Yang Y., Liu Z., Chen F., Wu S., Zhang L., Kang M., Li J. 2014. *Assessment of trace element contamination in sediment cores from the Pearl River and estuary, South China: geochemical and multivariate analysis approaches*. *Springer Environmental Monitoring and Assessment*. 186:8089-8107

Yañez-Arancibia A., Díaz Ruiz S., Amezcua Linares F. 1981. *Taxonomía, Diversidad, Distribución y Abundancia de los Pomadasidos de la Laguna de Términos, Campeche (Pisces: Pomadasyidae)*. *Anales de Instituto de Ciencias del Mar y Limnología*. Obtenida el 26 de Abril de 2015 de:
<http://biblioweb.tic.unam.mx/cienciasdelmar/instituto/1982-1/articulo138.html>.

Yañez-Arancibia, A., Lara-Domínguez A.L., Chavance P., Flores Hernández D. 1983. *Environmental behavior of Terminos Lagoon ecological system Campeche*, *Anales del Centro de Ciencias del Mar y Limnología*, UNAM 1983 137-176 10 (1)

Yong R.N., Mulligan C. 2004. *Natural Attenuation of Contaminants in Soils*. Lewis Publishers. Boca Raton. 319 p.

ANEXO 1: PRUEBAS DE NORMALIDAD

Shapiro-Wilks (modificado) Infostat N1 RP=RANGOS PORCENTILES

Variable	n	Media	D.E.	W*	p(Unilateral D)
RP_GRAVAS (%)	24	0.556	0.301	0.781	<0.0001
RP_ARENAS (%)	24	0.521	0.291	0.878	0.0162
RP_LIMOS (%)	24	0.532	0.298	0.906	0.0808
RP_ARCILLAS (%)	24	0.521	0.291	0.888	0.0285
RP_M.O (%)	24	0.521	0.295	0.922	0.1868
RP_CARBONATOS (%)	24	0.521	0.295	0.922	0.1900
RP_SiO2 (%)	24	0.521	0.295	0.922	0.1889
RP_Al2O3 (%)	24	0.521	0.295	0.922	0.1900
RP_MnO (%)	24	0.532	0.299	0.903	0.0680
RP_CaO (%)	24	0.521	0.295	0.922	0.1900
RP_Na2O (%)	24	0.521	0.295	0.922	0.1900
RP_K2O (%)	24	0.521	0.295	0.922	0.1900
RP_TiO2 (%)	24	0.521	0.294	0.922	0.1831
RP_Fe2O3 (%)	24	0.521	0.295	0.922	0.1849
RP_MgO (%)	24	0.521	0.295	0.922	0.1884
RP_P2O5 (%)	24	0.521	0.294	0.920	0.1650
RP_SO3 (%)	24	0.521	0.295	0.922	0.1883
RP_Zn (mg/kg)	24	0.521	0.295	0.922	0.1900
RP_Ni (mg/kg)	24	0.521	0.295	0.922	0.1900
RP_Cu (mg/kg)	24	0.521	0.295	0.922	0.1889
RP_Pb (mg/kg)	24	0.521	0.295	0.921	0.1810
RP_Cr (mg/kg)	24	0.521	0.295	0.922	0.1900
RP_V (mg/kg)	24	0.521	0.295	0.922	0.1874
RP_Cd (mg/kg)	24	0.521	0.294	0.919	0.1621

Shapiro-Wilks (modificado) Infostat N2 RP=RANGOS PORCENTILES

Variable	n	Media	D.E.	W*	p(Unilateral D)
RP_GRAVAS (%)	23	0.57	0.32	0.88	0.0203
RP_ARENAS (%)	23	0.52	0.29	0.88	0.0199
RP_LIMOS (%)	23	0.57	0.32	0.85	0.0031
RP_ARCILLAS (%)	23	0.53	0.30	0.87	0.0140
RP_M.O (%)	23	0.52	0.29	0.92	0.1695
RP_CARBONATOS (%)	23	0.52	0.29	0.92	0.2180
RP_SiO2 (%)	23	0.52	0.29	0.92	0.2180
RP_Al2O3 (%)	23	0.52	0.29	0.92	0.2053
RP_MnO (%)	23	0.52	0.29	0.89	0.0517
RP_CaO (%)	23	0.52	0.29	0.92	0.2180
RP_Na2O (%)	23	0.52	0.29	0.92	0.2180
RP_K2O (%)	23	0.52	0.29	0.92	0.1974
RP_TiO2 (%)	23	0.52	0.29	0.92	0.1841
RP_Fe2O3 (%)	23	0.52	0.29	0.92	0.1680
RP_MgO (%)	23	0.53	0.30	0.92	0.1564
RP_P2O5 (%)	23	0.52	0.29	0.92	0.1630
RP_SO3 (%)	23	0.52	0.29	0.92	0.1926
RP_Zn (mg/kg)	23	0.52	0.29	0.92	0.2180
RP_Ni (mg/kg)	23	0.52	0.29	0.92	0.2051
RP_Cu (mg/kg)	23	0.52	0.29	0.92	0.2066
RP_Pb (mg/kg)	23	0.52	0.29	0.92	0.1762
RP_Cr (mg/kg)	23	0.52	0.29	0.92	0.2180
RP_V (mg/kg)	23	0.52	0.29	0.92	0.2180
RP_Cd (mg/kg)	23	0.52	0.29	0.91	0.1396

Shapiro-Wilks (modificado) Infostat N3 RP=RANGOS PORCENTILES

Variable	n	Media	D.E.	W*	p(Unilateral D)
RP_GRAVAS (%)	25	0.5200	0.2845	0.8831	0.0200
RP_ARENAS (%)	25	0.5306	0.2978	0.8998	0.0523
RP_LIMOS (%)	25	0.5200	0.2917	0.9033	0.0642
RP_ARCILLAS (%)	25	0.5306	0.2977	0.9020	0.0574
RP_M.O (%)	25	0.5200	0.2939	0.9152	0.1187
RP_CARBONATOS (%)	25	0.5200	0.2944	0.9221	0.1661
RP_SiO2 (%)	25	0.5200	0.2944	0.9221	0.1661
RP_Al2O3 (%)	25	0.5200	0.2943	0.9217	0.1637
RP_MnO (%)	25	0.5417	0.3015	0.8867	0.0260
RP_CaO (%)	25	0.5200	0.2944	0.9221	0.1661
RP_Na2O (%)	25	0.5200	0.2943	0.9216	0.1628
RP_K2O (%)	25	0.5200	0.2944	0.9221	0.1661
RP_TiO2 (%)	25	0.5200	0.2943	0.9209	0.1561
RP_Fe2O3 (%)	25	0.5200	0.2925	0.9126	0.1035
RP_MgO (%)	25	1.0000	0.0000	-----	-----
RP_P2O5 (%)	25	0.5200	0.2918	0.9133	0.1080
RP_SO3 (%)	25	0.5200	0.2907	0.9093	0.0871
RP_Zn (mg/kg)	25	0.5200	0.2942	0.9212	0.1615
RP_Ni (mg/kg)	25	0.5200	0.2944	0.9221	0.1661
RP_Cu (mg/kg)	25	0.5200	0.2943	0.9209	0.1592
RP_Pb (mg/kg)	25	0.5200	0.2942	0.9210	0.1601
RP_Cr (mg/kg)	25	0.5200	0.2944	0.9221	0.1661
RP_V (mg/kg)	25	0.5200	0.2943	0.9215	0.1646
RP_Cd (mg/kg)	25	0.5200	0.2915	0.9070	0.0771

ANEXO 2: RESUMEN DEL ANÁLISIS DISCRIMINANTE

Tabla de Valores Presentada por STATISTICA

Discriminant Function Analysis Summary (discriminante2.sta)						
No. of vars in model: 24; Grouping: ESTACIÓN (3 grps)						
Wilks' Lambda: .14707 approx. F (48,92)=3.0812 p< .0000						
n=72	Wilks' Lamda	Partial Lamda	F-remove	p-value	Toler.	1-Toler.
GRAVAS	0.155980	0.942891	1.3931	0.258593	0.133837	0.866163
ARENAS	0.148152	0.992709	0.1689	0.845091	0.329317	0.670683
LIMOS	0.150846	0.974981	0.5902	0.558354	0.176798	0.823202
ARCILLAS	0.150473	0.977397	0.5319	0.591068	0.277060	0.722940
M.O	0.148409	0.990992	0.2091	0.812106	0.110392	0.889608
CARBONATOS	0.147208	0.999074	0.0213	0.978920	0.249152	0.750849
SiO ₂	0.158008	0.930786	1.7103	0.192108	0.159776	0.840224
Al ₂ O ₃	0.147228	0.998942	0.0244	0.975938	0.139788	0.860212
MnO	0.150259	0.978792	0.4983	0.610778	0.486094	0.513906
CaO	0.149616	0.982999	0.3978	0.674100	0.091864	0.908136
Na ₂ O	0.148339	0.991457	0.1982	0.820920	0.211317	0.788684
K ₂ O	0.148168	0.992601	0.1714	0.842989	0.205267	0.794733
TiO ₂	0.147360	0.998046	0.0450	0.956015	0.384855	0.615145
Fe ₂ O ₃	0.159245	0.923560	1.9036	0.160582	0.143286	0.856714
MgO	0.921641	0.159576	121.1318	0.000000	0.156963	0.843037
P ₂ O ₅	0.147270	0.998656	0.0310	0.969542	0.150650	0.849350
SO ₃	0.150392	0.977923	0.5192	0.598422	0.193611	0.806389
Zn	0.157100	0.936166	1.5683	0.219337	0.447482	0.552518
Ni	0.152131	0.966747	0.7911	0.459406	0.327673	0.672327
Cu	0.147579	0.996563	0.0793	0.923857	0.271798	0.728203
Pb	0.154383	0.952641	1.1434	0.327625	0.402072	0.597928
Cr	0.147300	0.998453	0.0356	0.965016	0.323634	0.676366
V	0.147183	0.999248	0.0173	0.982846	0.392352	0.607648
Cd	0.150227	0.978996	0.4935	0.613710	0.209716	0.790284

**Coefficientes de la Función Discriminante para cada Sitio de Muestreo
presentadas por STATISTICA**

El siguiente cuadro muestra los coeficientes de las funciones usadas para discriminar entre los distintos niveles de cada sitio de muestreo.

Parámetro	Función	
	1	2
GRAVAS	0.582896	2.19594
ARENAS	-0.0121747	0.875863
LIMOS	-0.158616	2.04629
ARCILLAS	0.30905	-0.135957
M.O	0.224361	-1.16406
CARBONATOS	-0.0333879	-0.31069
SiO ₂	0.713805	-0.169792
Al ₂ O ₃	0.0934877	0.0734857
MnO	-0.226025	-0.0982073
CaO	0.450412	0.670728
Na ₂ O	-0.199432	0.482322
K ₂ O	-0.197037	-0.328613
TiO ₂	-0.0427839	-0.350402
Fe ₂ O ₃	-0.789574	-0.393719
MgO	2.5115	0.244524
P ₂ O ₅	-0.0129487	-0.553081
SO ₃	-0.334278	0.818079
Zn	-0.409573	0.102673
Ni	-0.345596	0.0672252
Cu	-0.107702	-0.312583
Pb	0.37219	0.0907081
Cr	-0.0747047	0.039417
V	0.0163885	0.242576
Cd	0.333672	0.444688

Por ejemplo la primera función discriminante estandarizada sería:

$$0.582896*GRAVAS - 0.0121747*ARENAS - 0.158616*LIMOS + 0.30905*ARCILLAS + 0.224361*M.O - 0.0333879*CARBONATOS + 0.713805*SiO_2 + 0.0934877*Al_2O_3 - 0.226025*MnO + 0.450412*CaO - 0.199432*Na_2O - 0.197037*K_2O - 0.0427839*TiO - 0.789574*Fe_2O_3 + 2.5115*MgO - 0.0129487*P_2O_5 - 0.334278*SO_3 - 0.409573*Zn - 0.345596*Ni - 0.107702*C_u + 0.37219*Pb - 0.0747047*Cr + 0.0163885*V + 0.333672*Cd$$

ANEXO 3: MATRIZ DE CORRELACIONES

NÚCLEO 1

Correlaciones Pearson/Probabilidades

Correlación Significativa Mínima ± 0.463 ($p < 0.05$ y t -Student con $\alpha = 0.05$ y $n = 24$)

	GRAVAS	ARENAS	LIMOS	ARCILLAS	M.O	CO ₃ ²⁻	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MnO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O
GRAVAS	1	0.333	0.001	0.102	2.10E-07	7.00E-05	0.083	1.90E-07	0.001	5.50E-05	2.40E-05	0.023
ARENAS	-0.206	1	0.015	0.071	0.718	0.045	0.202	0.838	0.099	0.139	0.039	0.133
LIMOS	-0.655	-0.490	1	0.018	4.80E-05	0.057	0.005	1.30E-04	0.183	0.038	0.084	3.60E-04
ARCILLAS	-0.342	-0.374	0.477	1	0.353	0.310	0.079	0.334	0.953	0.816	0.979	0.193
M.O	-0.844	0.078	0.732	0.198	1	2.50E-07	0.023	3.50E-10	0.001	1.20E-06	7.10E-05	0.002
CO ₃ ²⁻	0.721	-0.414	-0.394	0.217	-0.842	1	0.345	5.70E-06	4.10E-04	2.40E-07	6.30E-07	0.143
SiO ₂	0.362	0.270	-0.552	-0.366	-0.461	0.201	1	0.054	0.015	0.870	0.920	3.10E-06
Al ₂ O ₃	-0.846	0.044	0.704	0.206	0.916	-0.784	-0.398	1	1.30E-04	7.80E-06	1.40E-04	0.004
MnO	-0.615	0.345	0.282	-0.013	0.647	-0.663	-0.489	0.703	1	0.011	0.004	0.047
CaO	0.728	-0.311	-0.426	0.05	-0.815	0.843	0.035	-0.777	-0.509	1	2.60E-08	0.475
Na ₂ O	-0.751	0.424	0.360	0.006	0.721	-0.827	-0.022	0.699	0.565	-0.873	1	0.945
K ₂ O	0.463	0.315	-0.668	-0.275	-0.592	0.308	0.798	-0.563	-0.409	0.153	-0.015	1
TiO ₂	-0.822	0.067	0.640	0.179	0.887	-0.741	-0.545	0.922	0.766	-0.710	0.657	-0.676
Fe ₂ O ₃	-0.864	0.005	0.713	-0.271	0.916	-0.741	-0.519	0.956	0.726	-0.731	0.688	-0.629
MgO	-0.835	0.095	0.637	0.242	0.878	-0.731	-0.499	0.925	0.760	-0.741	0.725	-0.534
P ₂ O ₅	0.507	-0.353	-0.135	0.061	-0.594	0.631	-0.256	-0.546	-0.256	0.842	-0.642	-0.019
SO ₃	-0.873	0.029	0.685	0.307	0.910	-0.719	-0.493	0.942	0.738	-0.743	0.694	-0.586
Zn	-0.823	0.102	0.635	0.171	0.914	-0.802	-0.538	0.916	0.746	-0.759	0.671	-0.588
Ni	-0.804	0.024	0.630	0.277	0.865	-0.714	-0.579	0.905	0.726	-0.657	0.603	-0.649
Cu	-0.803	0.090	0.669	0.236	0.910	-0.761	-0.585	0.919	0.691	-0.674	0.604	-0.667
Pb	0.225	0.197	-0.248	-0.570	-0.097	-0.122	0.280	-0.129	-0.077	-0.062	-0.039	0.204
Cr	0.094	0.342	-0.381	-0.176	-0.038	-0.158	-0.201	0.017	0.392	-0.133	0.212	0.172
V	-0.603	0.400	0.169	0.382	0.352	-0.267	0.059	0.383	0.247	-0.447	0.492	0.124
Cd	-0.748	0.271	0.344	0.053	0.731	-0.732	-0.437	0.774	0.748	-0.725	0.696	-0.404

	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	MgO	P ₂ O ₅	SO ₃	Zn	Ni	Cu	Pb	Cr	V	Cd
GRAVAS	8.50E-07	5.50E-08	3.80E-07	0.011	2.60E-08	7.90E-07	2.30E-06	2.30E-06	0.292	0.663	0.002	2.70E-05
ARENAS	0.757	0.982	0.66	0.09	0.894	0.636	0.911	0.676	0.355	0.102	0.053	0.201
LIMOS	0.001	9.30E-05	0.001	0.53	2.20E-04	0.001	0.001	3.50E-04	0.242	0.066	0.431	0.1
ARCILLAS	0.404	0.2	0.254	0.778	0.144	0.425	0.19	0.266	0.004	0.409	0.065	0.807
M.O	7.50E-09	3.20E-10	1.70E-08	0.002	7.50E-10	4.30E-10	5.00E-08	6.80E-10	0.651	0.859	0.091	5.00E-05
CO ₃ ²⁻	3.40E-05	3.50E-05	4.90E-05	0.001	7.50E-05	2.50E-06	8.90E-05	1.60E-05	0.569	0.46	0.207	4.90E-05
SiO ₂	0.006	0.009	0.013	0.226	0.014	0.007	0.003	0.003	0.185	0.345	0.784	0.033
Al ₂ O ₃	1.60E-10	0	1.00E-10	0.006	7.20E-12	3.60E-10	1.20E-09	2.40E-10	0.548	0.939	0.065	9.20E-06
MnO	1.30E-05	5.90E-05	1.60E-05	0.228	3.90E-05	2.90E-05	5.90E-05	1.90E-04	0.72	0.058	0.244	2.60E-05
CaO	1.00E-04	5.00E-05	3.50E-05	2.40E-07	3.20E-05	1.70E-05	4.90E-04	3.00E-04	0.774	0.535	0.029	6.20E-05
Na ₂ O	4.80E-04	2.00E-04	6.10E-05	0.001	1.70E-04	3.30E-04	0.002	0.002	0.856	0.32	0.015	1.60E-04
K ₂ O	2.90E-04	0.001	0.007	0.929	0.003	0.003	0.001	3.70E-04	0.338	0.421	0.563	0.05
TiO ₂	1	0	7.20E-12	0.019	1.20E-11	4.00E-10	6.90E-12	5.90E-09	0.501	0.576	0.228	9.90E-08
Fe ₂ O ₃	0.960	1	0	0.012	0	2.80E-11	0	9.20E-10	0.394	0.725	0.111	5.30E-07
MgO	0.941	0.967	1	0.013	0	1.60E-11	3.40E-12	1.60E-09	0.247	0.45	0.065	9.10E-07
P ₂ O ₅	-0.477	-0.503	-0.501	1	0.009	0.014	0.032	0.041	0.652	0.818	0.059	0.006
SO ₃	0.939	0.979	0.976	-0.524	1	3.10E-12	4.40E-12	2.20E-10	0.222	0.776	0.059	1.80E-06
Zn	0.915	0.934	0.937	-0.495	0.946	1	3.00E-12	0	0.483	0.568	0.155	9.60E-07
Ni	0.942	0.959	0.945	-0.438	0.944	0.946	1	4.10E-10	0.251	0.535	0.237	1.30E-06
Cu	0.890	0.908	0.903	-0.421	0.92	0.954	0.915	1	0.317	0.88	0.161	3.60E-05
Pb	-0.144	-0.182	-0.246	-0.097	-0.259	-0.150	-0.244	-0.213	1	0.307	0.525	0.847
Cr	0.120	0.076	0.162	-0.05	0.061	0.123	0.133	0.033	0.217	1	0.667	0.02
V	0.255	0.334	0.382	-0.391	0.39	0.300	0.251	0.296	-0.137	0.093	1	0.085
Cd	0.856	0.830	0.820	-0.545	0.808	0.820	0.814	0.740	0.042	0.472	0.359	1

$$t = \frac{r\sqrt{n-2}}{\sqrt{1-r^2}} = \frac{0.463\sqrt{24-2}}{\sqrt{1-0.463^2}} = 2.450; \text{ como } t_{cal} > t_{crit} (2.074, \text{ gl } (n-2) = 22 \text{ y } \alpha = 0.05); \text{ Se acepta } H_0: \text{ La correlación es significativa}$$

NÚCLEO 2

Correlaciones Pearson Probabilidades

Correlación Significativa Mínima ± 0.426 ($p < 0.05$ y t -Student con $\alpha = 0.05$ y $n = 23$)

	GRAVAS	ARENAS	LIMOS	ARCILLAS	M.O	CO ₃ ²⁻	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MnO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O
GRAVAS	1	2.00E-07	0.004	0.001	0.022	0.313	0.002	0.004	0.014	0.011	0.008	4.30E-04
ARENAS	▼ -0.855	1	0.194	0.114	0.002	0.03	4.20E-06	7.00E-06	0.002	5.90E-05	2.40E-05	1.50E-06
LIMOS	▼ -0.581	▲ 0.281	1	6.80E-10	0.200	0.500	0.592	0.457	0.920	0.201	0.434	0.915
ARCILLAS	▼ -0.657	▲ 0.338	▲ 0.918	1	0.957	0.666	0.989	0.974	0.544	0.643	0.869	0.444
M.O	▲ 0.476	▼ -0.614	▼ 0.277	▼ -0.012	1	0.002	0.001	2.40E-06	0.002	1.70E-06	3.60E-08	0.001
CO ₃ ²⁻	▼ -0.220	▲ 0.453	▼ -0.148	▼ 0.095	▼ -0.619	1	0.008	0.001	0.007	0.001	0.001	0.001
SiO ₂	▲ 0.621	▼ -0.802	▼ 0.118	▼ -0.003	▲ 0.650	▼ -0.540	1	2.00E-07	0.005	7.30E-09	8.20E-06	3.80E-10
Al ₂ O ₃	▲ 0.578	▼ -0.791	▼ 0.163	▼ -0.007	▲ 0.813	▼ -0.650	▲ 0.855	1	0.007	3.90E-10	1.40E-08	3.50E-06
MnO	▼ -0.505	▲ 0.603	▼ -0.022	▼ 0.133	▼ -0.611	▲ 0.550	▼ -0.561	▼ -0.545	1	0.004	0.029	0.001
CaO	▼ -0.520	▲ 0.738	▼ -0.277	▼ -0.102	▼ -0.819	▲ 0.647	▼ -0.896	▼ -0.922	▲ 0.571	1	4.50E-08	9.80E-07
Na ₂ O	▲ 0.539	▼ -0.762	▼ 0.171	▼ -0.036	▲ 0.878	▼ -0.653	▲ 0.788	▲ 0.889	▼ -0.455	▼ -0.875	1	3.40E-05
K ₂ O	▲ 0.673	▼ -0.822	▼ -0.024	▼ -0.168	▲ 0.643	▼ -0.644	▲ 0.923	▲ 0.805	▼ -0.638	▼ -0.830	▲ 0.753	1
TiO ₂	▼ -0.172	▼ -0.040	▼ 0.355	▲ 0.437	▼ 0.046	▼ -0.180	▼ 0.244	▼ 0.295	▼ 0.039	▼ -0.265	▼ 0.141	▼ 0.231
Fe ₂ O ₃	▼ -0.535	▲ 0.733	▼ 0.037	▼ 0.180	▼ -0.592	▲ 0.542	▼ -0.778	▼ -0.618	▲ 0.645	▲ 0.714	▼ -0.648	▼ -0.771
MgO	▼ -0.707	▲ 0.765	▼ 0.125	▼ 0.254	▼ -0.551	▼ 0.330	▼ -0.781	▼ -0.562	▲ 0.614	▲ 0.625	▼ -0.592	▼ -0.739
P ₂ O ₅	▼ -0.588	▲ 0.789	▼ -0.161	▼ 0.009	▼ -0.796	▲ 0.629	▼ -0.903	▼ -0.905	▲ 0.620	▲ 0.936	▼ -0.875	▼ -0.895
SO ₃	▼ -0.497	▲ 0.754	▼ 0.017	▼ 0.112	▼ -0.580	▲ 0.528	▼ -0.747	▼ -0.646	▲ 0.531	▲ 0.675	▼ -0.704	▼ -0.737
Zn	▼ -0.449	▼ 0.152	▲ 0.522	▲ 0.547	▼ 0.190	▼ -0.105	▼ -0.131	▼ 0.083	▼ 0.141	▼ -0.118	▼ 0.141	▼ -0.201
Ni	▼ -0.496	▲ 0.658	▼ 0.056	▼ 0.149	▼ -0.426	▲ 0.570	▼ -0.805	▼ -0.608	▼ 0.412	▲ 0.623	▼ -0.589	▼ -0.826
Cu	▼ 0.147	▼ -0.072	▼ 0.187	▼ 0.056	▼ 0.345	▼ -0.149	▼ 0.070	▼ 0.334	▼ -0.299	▼ -0.200	▼ 0.219	▼ 0.081
Pb	▲ 0.711	▼ -0.620	▼ -0.304	▼ -0.320	▼ 0.276	▼ 0.044	▼ 0.407	▼ 0.298	▼ -0.395	▼ -0.294	▼ 0.283	▲ 0.499
Cr	▲ 0.451	▼ -0.691	▼ -0.042	▼ -0.023	▼ 0.369	▼ -0.497	▲ 0.702	▲ 0.748	▼ -0.295	▼ -0.699	▲ 0.655	▲ 0.630
V	▲ 0.245	▼ -0.399	▼ 0.287	▼ 0.097	▼ 0.757	▼ -0.561	▲ 0.492	▲ 0.701	▼ -0.325	▼ -0.614	▲ 0.687	▲ 0.470
Cd	▲ 0.375	▼ -0.437	▼ 0.360	▼ 0.117	▲ 0.808	▼ -0.386	▲ 0.555	▲ 0.694	▼ -0.378	▼ -0.675	▲ 0.744	▲ 0.473

	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	MgO	P ₂ O ₅	SO ₃	Zn	Ni	Cu	Pb	Cr	V	Cd
GRAVAS	0.433	0.009	1.60E-04	0.003	0.016	0.031	0.016	0.503	1.40E-04	0.031	0.259	0.078
ARENAS	0.855	6.90E-05	2.10E-05	7.60E-06	3.30E-05	0.487	0.001	0.745	0.002	2.60E-04	0.059	0.037
LIMOS	0.097	0.868	0.570	0.462	0.940	0.011	0.801	0.394	0.159	0.847	0.184	0.092
ARCILLAS	0.037	0.411	0.242	0.968	0.611	0.007	0.499	0.801	0.137	0.915	0.658	0.594
M.O	0.834	0.003	0.006	5.50E-06	0.004	0.385	0.043	0.106	0.202	0.083	2.90E-05	3.20E-06
CO ₃ ²⁻	0.411	0.008	0.124	0.001	0.010	0.634	0.004	0.498	0.843	0.016	0.005	0.069
SiO ₂	0.262	1.20E-05	1.10E-05	3.80E-09	4.20E-05	0.550	3.60E-06	0.750	0.054	1.90E-04	0.017	0.006
Al ₂ O ₃	0.172	0.002	0.005	3.10E-09	0.001	0.708	0.002	0.119	0.167	4.10E-05	1.90E-04	2.40E-04
MnO	0.858	0.001	0.002	0.002	0.009	0.520	0.051	0.166	0.062	0.172	0.131	0.076
CaO	0.221	1.30E-04	0.001	5.90E-11	4.10E-04	0.593	0.001	0.360	0.174	2.10E-04	0.002	4.10E-04
Na ₂ O	0.522	0.001	0.003	4.90E-08	1.80E-04	0.520	0.003	0.316	0.190	0.001	3.00E-04	4.70E-05
K ₂ O	0.288	1.60E-05	5.70E-05	8.20E-09	6.00E-05	0.357	1.20E-06	0.713	0.015	0.001	0.024	0.023
TiO ₂	1	0.621	0.699	0.213	0.982	0.043	0.486	0.733	0.402	0.034	0.191	0.436
Fe ₂ O ₃	▲ 0.109	1	2.10E-06	7.10E-05	1.90E-07	0.608	1.70E-05	0.263	0.102	0.025	0.186	0.239
MgO	▲ 0.085	▲ 0.816	1	4.30E-04	2.50E-04	0.087	2.10E-04	0.717	0.002	0.052	0.279	0.052
P ₂ O ₅	▼ -0.270	▲ 0.732	▲ 0.673	1	3.50E-04	1	3.40E-04	0.341	0.108	4.50E-04	0.003	0.001
SO ₃	▼ -0.005	▲ 0.856	▲ 0.692	▲ 0.681	1	0.805	2.20E-04	0.636	0.116	0.009	0.068	0.077
Zn	▲ 0.426	▼ 0.113	▼ 0.365	▼ 0.000	▼ 0.054	1	0.413	0.904	0.021	0.744	0.195	0.491
Ni	▼ -0.153	▲ 0.771	▲ 0.699	▲ 0.682	▲ 0.697	▼ 0.179	1	0.198	0.209	0.024	0.122	0.238
Cu	▼ 0.075	▼ 0.244	▼ 0.080	▼ -0.208	▼ 0.104	▼ -0.027	▼ 0.279	1	0.569	0.553	0.152	0.002
Pb	▼ -0.183	▼ -0.349	▼ -0.610	▼ -0.344	▼ -0.337	▼ -0.480	▼ -0.272	▼ 0.125	1	0.360	0.829	0.26
Cr	▲ 0.445	▼ -0.467	▼ -0.410	▼ -0.672	▼ -0.532	▼ 0.072	▼ -0.469	▼ 0.130	▼ 0.200	1	0.034	0.18
V	▲ 0.283	▼ -0.286	▼ -0.236	▼ -0.596	▼ -0.387	▼ 0.281	▼ -0.332	▼ 0.309	▼ -0.048	▲ 0.444	1	0.003
Cd	▼ 0.171	▼ -0.256	▼ -0.410	▼ -0.641	▼ -0.376	▼ 0.151	▼ -0.256	▲ 0.606	▼ 0.245	▼ 0.290	▲ 0.586	1

$$t = \frac{r \sqrt{n-2}}{\sqrt{1-r^2}} = \frac{0.426 \sqrt{23-2}}{\sqrt{1-0.426^2}} = 2.157; \text{ como } t_{cal} > t_{crit} (2.080, \text{ gl } (n-2) = 21 \text{ y } \alpha = 0.05); \text{ Se acepta } H_0: \text{ La correlación es significativa}$$

NÚCLEO 3

Correlaciones Pearson Probabilidades

Correlación Significativa Mínima ± 0.400 ($p < 0.05$ y t -Student con $\alpha = 0.05$ y $n = 25$)

	GRAVAS	ARENAS	LIMOS	ARCILLAS	M.O	CO ₃ ²⁻	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MnO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O
GRAVAS	1	0.007	0.003	0.312	0.705	0.223	0.734	0.058	0.493	0.962	0.014	0.627
ARENAS	▼ -0.526	1	0.353	0.075	0.032	0.994	0.886	0.118	0.851	0.760	0.062	0.214
LIMOS	▼ -0.576	▼ -0.194	1	1.80E-04	0.036	3.70E-04	0.077	0.271	0.339	0.058	0.551	0.023
ARCILLAS	▼ -0.211	▼ -0.363	▲ 0.681	1	0.002	0.016	0.063	0.173	0.067	0.013	0.148	0.255
M.O	▼ 0.080	▼ -0.431	▲ 0.421	▲ 0.592	1	0.047	0.068	0.043	0.692	0.083	0.077	0.096
CO ₃ ²⁻	▼ 0.253	▼ -0.002	▼ -0.656	▼ -0.478	▼ -0.400	1	1.80E-04	0.007	0.799	0.005	0.058	1.40E-04
SiO ₂	▼ 0.072	▼ -0.030	▼ 0.360	▼ 0.377	▼ 0.371	▼ -0.682	1	1.30E-04	0.950	2.80E-08	0.001	1.50E-04
Al ₂ O ₃	▼ 0.384	▼ -0.321	▼ 0.229	▼ 0.282	▲ 0.407	▼ -0.524	▲ 0.690	1	0.964	0.001	6.10E-06	5.40E-05
MnO	▼ 0.144	▼ 0.040	▼ -0.199	▼ -0.372	▼ -0.083	▼ -0.054	▼ 0.013	▼ -0.010	1	0.428	0.974	0.320
CaO	▼ 0.010	▼ 0.064	▼ -0.384	▼ -0.492	▼ -0.354	▲ 0.540	▼ -0.863	▼ -0.603	▼ 0.166	1	0.005	0.017
Na ₂ O	▲ 0.486	▼ -0.378	▼ 0.125	▼ 0.298	▼ 0.360	▼ -0.384	▲ 0.626	▲ 0.772	▼ -0.007	▼ -0.539	1	0.002
K ₂ O	▼ 0.102	▼ -0.258	▲ 0.453	▼ 0.236	▼ 0.341	▼ -0.689	▲ 0.688	▲ 0.718	▼ 0.207	▼ -0.475	▲ 0.583	1
TiO ₂	▼ 0.230	▼ -0.092	▼ 0.134	▼ -0.088	▼ 0.171	▼ -0.384	▲ 0.430	▼ 0.309	▼ 0.108	▼ -0.245	▲ 0.517	▼ 0.373
Fe ₂ O ₃	▲ 0.467	▼ -0.266	▼ -0.133	▼ 0.166	▼ 0.358	▼ -0.342	▲ 0.402	▲ 0.696	▼ 0.102	▼ -0.355	▲ 0.527	▼ 0.329
MgO	▼ 0.000	▼ 0.000	▼ 0.000	▼ 0.000	▼ 0.000	▼ 0.000	▼ 0.000	▼ 0.000	▼ 0.000	▼ 0.000	▼ 0.000	▼ 0.000
P ₂ O ₅	▼ 0.005	▼ -0.114	▼ -0.254	▼ -0.226	▼ -0.142	▲ 0.518	▼ -0.782	▼ -0.486	▼ 0.131	▲ 0.878	▼ -0.414	▼ -0.406
SO ₃	▼ 0.005	▼ -0.009	▼ -0.256	▼ 0.046	▼ 0.306	▼ -0.304	▼ -0.372	▼ -0.413	▼ 0.045	▼ 0.322	▼ -0.424	▼ -0.323
Zn	▼ 0.247	▼ -0.270	▼ -0.001	▼ 0.231	▼ 0.372	▼ -0.058	▼ 0.263	▼ 0.397	▼ -0.120	▼ -0.189	▼ 0.170	▼ 0.188
Ni	▼ -0.124	▼ -0.034	▲ 0.421	▼ 0.393	▲ 0.400	▼ -0.605	▲ 0.486	▼ 0.366	▼ -0.089	▼ -0.498	▲ 0.435	▼ 0.297
Cu	▼ -0.244	▼ 0.072	▼ 0.009	▼ 0.383	▲ 0.423	▼ -0.017	▼ -0.073	▼ -0.244	▼ -0.050	▼ -0.042	▼ -0.237	▼ -0.304
Pb	▼ 0.244	▼ -0.224	▼ 0.099	▼ 0.134	▲ 0.559	▼ -0.471	▼ 0.345	▲ 0.495	▼ 0.370	▼ -0.304	▲ 0.418	▲ 0.421
Cr	▼ 0.097	▼ -0.063	▼ 0.338	▼ 0.171	▲ 0.475	▼ -0.568	▲ 0.423	▼ 0.390	▼ 0.298	▼ -0.289	▲ 0.452	▲ 0.440
V	▼ -0.082	▼ 0.029	▼ 0.310	▼ 0.375	▲ 0.474	▼ -0.549	▲ 0.606	▼ 0.229	▼ 0.040	▼ -0.473	▼ 0.227	▼ 0.362
Cd	▼ -0.319	▼ -0.197	▲ 0.446	▲ 0.611	▲ 0.682	▼ -0.264	▼ 0.113	▼ -0.043	▼ -0.183	▼ -0.302	▼ -0.075	▼ -0.059

	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	MgO	P ₂ O ₅	SO ₃	Zn	Ni	Cu	Pb	Cr	V	Cd
GRAVAS	0.268	0.019	1.000	0.982	0.982	0.235	0.556	0.239	0.240	0.646	0.697	0.120
ARENAS	0.663	0.199	1.000	0.586	0.964	0.192	0.873	0.733	0.282	0.765	0.892	0.345
LIMOS	0.523	0.527	1.000	0.220	0.217	0.996	0.036	0.966	0.639	0.099	0.131	0.026
ARCILLAS	0.675	0.428	1.000	0.278	0.828	0.266	0.052	0.059	0.524	0.413	0.065	0.001
M.O	0.415	0.079	1.000	0.499	0.137	0.067	0.047	0.035	0.004	0.017	0.017	1.70E-04
CO ₃ ²⁻	0.058	0.094	1.000	0.008	0.140	0.784	0.001	0.936	0.018	0.003	0.005	0.203
SiO ₂	0.032	0.046	1.000	3.90E-06	0.067	0.204	0.014	0.730	0.091	0.035	0.001	0.592
Al ₂ O ₃	0.133	1.10E-04	1.000	0.014	0.040	0.049	0.072	0.240	0.012	0.054	0.271	0.839
MnO	0.609	0.626	1.000	0.531	0.83	0.569	0.673	0.811	0.069	0.147	0.848	0.381
CaO	0.238	0.082	1.000	8.40E-09	0.116	0.366	0.011	0.841	0.14	0.161	0.017	0.142
Na ₂ O	0.008	0.007	1.000	0.04	0.035	0.416	0.030	0.254	0.038	0.023	0.276	0.723
K ₂ O	0.066	0.108	1.000	0.044	0.115	0.369	0.149	0.140	0.036	0.028	0.075	0.781
TiO ₂	1	0.289	1.000	0.102	0.306	0.435	0.088	0.083	0.766	0.003	0.01	0.304
Fe ₂ O ₃	▼ 0.221	1	1.000	0.102	0.654	0.139	0.17	0.305	0.008	0.182	0.042	0.709
MgO	▼ 0.000	▼ 0.000	1	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
P ₂ O ₅	▼ -0.335	▼ -0.335	▼ 0.000	1	0.101	0.583	0.031	0.844	0.262	0.304	0.02	0.633
SO ₃	▼ -0.213	▼ 0.094	▼ 0.000	▼ 0.335	1	0.505	0.352	4.50E-04	0.866	0.715	0.244	0.034
Zn	▼ -0.163	▼ 0.304	▼ 0.000	▼ -0.115	▼ 0.140	1	0.875	0.181	0.513	0.742	0.918	0.160
Ni	▼ 0.348	▼ 0.283	▼ 0.000	▼ -0.431	▼ -0.194	▼ 0.033	1	0.318	0.205	0.003	0.046	0.145
Cu	▼ -0.354	▼ 0.214	▼ 0.000	▼ 0.042	▼ 0.649	▼ 0.276	▼ 0.208	1	0.439	0.801	0.09	6.40E-05
Pb	▼ 0.063	▲ 0.520	▼ 0.000	▼ -0.233	▼ -0.036	▼ 0.137	▼ 0.263	▼ 0.162	1	0.005	0.463	0.069
Cr	▲ 0.572	▼ 0.276	▼ 0.000	▼ -0.214	▼ -0.077	▼ -0.069	▲ 0.577	▼ -0.053	▲ 0.542	1	0.024	0.256
V	▲ 0.507	▲ 0.410	▼ 0.000	▼ -0.463	▼ 0.242	▼ 0.022	▲ 0.403	▼ 0.346	▼ 0.154	▲ 0.449	1	0.160
Cd	▼ -0.214	▼ 0.079	▼ 0.000	▼ -0.100	▲ 0.424	▼ 0.290	▼ 0.300	▲ 0.712	▼ 0.370	▼ 0.236	▼ 0.290	1

$$t = \frac{r \sqrt{n-2}}{\sqrt{1-r^2}} = \frac{0.400 \sqrt{25-2}}{\sqrt{1-0.400^2}} = 2.093; \text{ como } t_{cal} > t_{crit} (2.069, \text{ gl } (n-2) = 23 \text{ y } \alpha = 0.05); \text{ Se acepta } H_0: \text{ La correlación}$$

es significativa