



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

**FRACCIONAMIENTO GEOQUÍMICO DE Cd y Cu EN SEDIMENTOS
BIOCLÁSTICOS DEL SISTEMA ARRECIFAL VERACRUZANO, SUR
DEL GOLFO DE MÉXICO**

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRA EN CIENCIAS
(QUÍMICA ACUÁTICA, GEOQUÍMICA)

PRESENTA:
KATHERINE GABRIELA ARMIJOS ALCOCER

TUTOR PRINCIPAL:
DR. GUILLERMO JAVIER HORTA PUGA
FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES IZTACALA

COMITÉ TUTOR:
DRA. OFELIA MORTON BERMEA
INSTITUTO DE GEOFÍSICA, UNAM
DRA. MARÍA GUADALUPE PONCE VÉLEZ
INSTITUTO EN CIENCIAS DEL MAR Y LIMNOLOGÍA, UNAM
DR. MARTÍN FEDERICO SOTO JIMÉNEZ
INSTITUTO EN CIENCIAS DEL MAR Y LIMNOLOGÍA, UNIDAD ACADÉMICA MAZATLAN, UNAM
DR. ANTONIO ZOILO MÁRQUEZ GARCÍA
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA - IZTAPALAPA

Ciudad Universitaria, Cd. Mx., julio, 2020



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



**FRACCIONAMIENTO GEOQUÍMICO DE Cd y Cu EN SEDIMENTOS
BIOCLÁSTICOS DEL SISTEMA ARRECIFAL VERACRUZANO, SUR
DEL GOLFO DE MÉXICO**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO ACADÉMICO DE:
MAESTRA EN CIENCIAS
(QUÍMICA ACUÁTICA, GEOQUÍMICA)

PRESENTA:

KATHERINE GABRIELA ARMIJOS ALCOCER

TUTOR PRINCIPAL:

DR. GUILLERMO JAVIER HORTA PUGA
FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES IZTACALA

COMITÉ TUTOR:

DRA. OFELIA MORTON BERMEA
INSTITUTO DE GEOFÍSICA, UNAM

DR. MARTÍN FEDERICO SOTO JIMÉNEZ
INSTITUTO EN CIENCIAS DEL MAR Y LIMNOLOGÍA, UNIDAD ACADÉMICA MAZATLAN, UNAM

DRA. MARÍA GUADALUPE PONCE VÉLEZ
INSTITUTO EN CIENCIAS DEL MAR Y LIMNOLOGÍA, UNAM

DR. ANTONIO ZOILO MÁRQUEZ GARCÍA
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA - IZTAPALAPA

MÉXICO, CD. MX., junio, 2020

Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México y al Posgrado en Ciencias del Mar y Limnología por el apoyo recibido y por brindarme la oportunidad de una formación académica integral y multidisciplinaria.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) y al Gobierno Mexicano por el apoyo económico recibido para cursar este posgrado en el período 2018 – 2020.

A mi tutor de tesis, el Dr. Guillermo Javier Horta Puga, por brindarme la oportunidad de trabajar en esta tesis, por el apoyo, interés y entrega, sobrepasando toda expectativa que, como estudiante deposité en su persona.

A la Dra. María Guadalupe Ponce Vélez por su detallada revisión y sus aportaciones valiosas para este trabajo. Además, por brindarme el apoyo necesario para la realización de los análisis de carbonatos.

Al Dr. Martín Federico Soto Jiménez, por el apoyo y asesoramiento durante la realización de la estancia de investigación en el que pude analizar las muestras de agua marina. Además, de las sugerencias para este trabajo.

A la Dra. Ofelia Morton Bermea, por el apoyo, asesoramiento y conocimiento brindado durante la realización de este trabajo.

Al Dr. Antonio Zoilo Márquez García, por la orientación y recomendaciones recibidas, como parte de mi comité tutor.

A la Secretaría de Educación Superior, Ciencia y Tecnología e Innovación (SENESCYT) del Ecuador por el apoyo económico en esta investigación.

Al personal del Posgrado en Ciencias del Mar y Limnología, por todo el apoyo brindado en estos años y la buena disposición: Diana, Lupita, Gabriela y Jazmín.

Agradecimientos personales

A mi familia, por siempre haber estado junto a mí en cada momento de mi vida, por su preocupación, cariño infinito, por proveerme de todo lo necesario para ser no solo una buena estudiante, sino una buena hija y hermana.

A Mariel, Caroline e Isaac, mis hermanos, que siempre han sido la fuerza y motivación para seguir adelante.

A Ismael, por ser mi compañero y amigo, por apoyarme cuando más lo necesitaba y estar siempre conmigo.

A mis amigas en Ecuador: Micaela, Jessica y María José, quienes siempre estuvieron con palabras de apoyo; y, también a esa nueva familia de ecuatorianos acá en México: Nancy, Ricardo, Cristina e Ismael por compartir todos esos bellos momentos.

A las personas que trabajan en el laboratorio de biogeoquímica de la FES Iztacala: Joan y Aura.

A todas las personas que conocí en el desarrollo de mi maestría, especialmente a María Guadalupe, por el gran apoyo y amistad.

¡Gracias!

Dedicatoria

La concepción de este proyecto está dedicada a mis Padres, Regina, Franklin, Grace y Jaime, sin ellos, jamás hubiese conseguido lo que, hasta ahora, su tenacidad y lucha insaciable han hecho un gran ejemplo a seguir y destacar; a mis hermanos y mis tíos por ser el incentivo para seguir adelante con este objetivo.

A todos los que aportaron directa o indirectamente en la realización de mi tesis.

¡Muchas Gracias!

CONTENIDO

RESUMEN	VI
ABSTRACT.....	VII
INTRODUCCIÓN	1
MATERIALES Y MÉTODOS	9
Área de estudio	9
Estrategia de muestreo	10
Recolección de muestras.....	13
Procesamiento de muestras de sedimento.....	14
Cu y Cd en fracciones geoquímicas sedimentarias	16
Procesamiento de muestras de agua de mar.....	18
Análisis instrumental	19
Metales pesados en fracciones geoquímicas	19
Metales pesados en fase disuelta de agua marina	21
Análisis Estadístico.....	22
RESULTADOS.....	23
Granulometría	24
Carbono Orgánico.....	24
Carbonatos	25
Fraccionamiento Geoquímico.....	27
Cobre	27
Cadmio	31
Agua Marina	34
DISCUSIÓN	36

Fuentes de metales pesados en el SAV	36
Cu y Cd asociado a las fracciones geoquímicas sedimentarias	38
Fracción intercambiable (FI).....	38
Fracción asociada a carbono orgánico (FCOrg).....	38
Fracción asociada a carbonatos (FC)	39
Fracción Residual (FR)	40
Contenido total (CT)	40
Elementos traza en agua superficial marina.....	41
Comparación con otras regiones del mundo y México.....	41
CONCLUSIONES	43
LITERATURA CITADA	44

RESUMEN

Los metales pesados en los entornos de depósito arrecifal (sedimentos bioclásticos) no se han investigado a fondo. En este estudio, se determinaron las concentraciones de Cu y Cd asociados a las diferentes fracciones geoquímicas en los sedimentos superficiales bioclásticos, para conocer el patrón de distribución en el Sistema Arrecifal Veracruzano (SAV). Se realizaron dos muestreos (septiembre 2015, M1 y octubre 2018, M2), los cuales se recolectaron en 12 (M1) y 16 (M2) estaciones de manera homogénea en toda la zona, en puntos cercanos y lejanos a las fuentes potenciales de contaminación. Los sedimentos están conformados principalmente por arenas (>99%) y porcentajes muy bajos (< 2%) de carbono orgánico. El cobre y cadmio se determinaron en cuatro fracciones geoquímicas: intercambiable (FI), carbonatos (FC), carbono orgánico (FCOrg) y residual (FR), de acuerdo con el protocolo Horta-Puga (2017). El fraccionamiento geoquímico mostró que los niveles de Cu tienen mayor asociación en la FR con 45% (M1) y 39% (M2), lo que posiblemente indica un origen litológico. En cuanto al Cd, la FC tuvo las proporciones más altas con 52% (M1) y 46% (M2), porque este tipo de ambiente está compuesto en gran parte de sedimentos de carbonato biogénico (> 85%), es decir, los depósitos más importantes de Cd son los ambientes de arrecifes de coral. Los metales analizados presentaron cierta tendencia para la mayoría de las fracciones, ya que las concentraciones más altas se encontraron en las estaciones cercanas a la línea de costa y a la desembocadura del río Jamapa. Cabe mencionar que, los niveles de Cu y Cd son muy bajos y no representan un riesgo ambiental al ser comparados con límites máximos permisibles para sedimentos marinos.

ABSTRACT

Heavy metals in reef reservoir environments (bioclastic sediments) have not been thoroughly investigated. In this study, the Cu and Cd concentrations associated with the different geochemical fractions in bioclastic surface sediments were determined to understand the distribution pattern in the Veracruz Reef System (SAV). Two samplings were carried out (september 2015, M1 and october 2018, M2), which were collected at 12 (M1) and 16 (M2) stations, homogeneously throughout the area, near and far points from possible sources of contamination. Sediments are mainly formed by sand (> 99%), while percentages of organic carbon are very low (<2%). Copper and cadmium were determined in four geochemical fractions: interchangeable (FI), carbonates (FC), organic carbon (FCOrg) and residual (FR), according to the Horta-Puga protocol (2017). The geochemical fractions indicated that the Cu levels have greater association in the FR with 45% (M1) and 39% (M2), possibly indicating a lithogenic origin. As for Cd, FC had the highest proportions with 52% (M1) and 46% (M2), because this type of environments is composed largely of biogenic carbonate sediments (> 85%), that is, the most important Cd deposits are coral reef environments. The metals analysis showed some tendency for most fractions, as the highest concentrations were found at stations near the shoreline and the mouth of the Jamapa River. It should be emphasized that, Cu and Cd levels are very low and these don't pose an environmental risk when compared to maximum permissible limits for marine sediments.

INTRODUCCIÓN

La contaminación por metales pesados ha despertado una gran atención en todo el mundo debido a su toxicidad, persistencia y capacidad de bioacumulación en los ecosistemas marinos (Salomons y Förstner, 1984; Furness y Rainbow, 1990; Zhang *et al.*, 1992). Los metales pesados son elementos naturales que se encuentran en la corteza terrestre a muy bajas concentraciones ($< 0.1\%$), son sólidos a temperatura ambiente, son altamente conductores de calor y electricidad, tienen densidades iguales o superiores a 5 g cm^{-3} , e ionizan muy fácilmente, lo que les permite participar en múltiples reacciones químicas, cambiar su estado de oxidación y formar parte constitutiva de minerales y moléculas orgánicas, que participan especialmente en procesos enzimáticos (Chester y Murphy, 1990; Bautista *et al.*, 1999). Los metales pesados pueden estar combinados con diferentes moléculas, principalmente proteínas desempeñando funciones estructurales y fisiológicas (p. ej., Cu, Co, Cr, Fe, Mn, Mo, Se, Ni y Zn) y a concentraciones por encima del umbral, podrían causar efectos perjudiciales (Kabata-Pendias, 2010; Cabral-Tena *et al.*, 2019). Sin embargo, existen otros elementos que no presentan función biológica alguna y pueden ser tóxicos a bajas concentraciones (p. ej. Cd, Hg y Pb) (Bowen, 1982; Kabata-Pendias, 2010; USDHHS, 1999). Entre estos dos grupos se destacan el Cu y el Cd.

El Cu es un elemento esencial para la mayoría de las formas de vida, juega un papel importante en varias enzimas, las cuales funcionan como catalizadores redox (p. ej., citocromo oxidasa, nitrato reductasa) o portadores de oxígeno (p. ej., hemocianina). Sin embargo, a altas concentraciones este elemento es tóxico (Flemming y Trevors, 1989; Bulcke *et al.*, 2015; Bui *et al.*, 2016). El Cu puede estar asociado a diferentes especies químicas (iónico o formando complejos), dependiendo factores ambientales como el pH, el potencial redox, el tipo de suelo o sedimento, la dureza del agua, el contenido orgánico, etc. (Flemming y Trevors, 1989; Ochoa-Herrera *et al.*, 2011). El Cu es uno de los elementos más abundantes en la corteza terrestre, su concentración promedio está entre 25 y $75 \mu\text{g g}^{-1}$, y de manera natural se encuentra en rocas ígneas máficas y en sedimentos arcillosos (Kabata-Pendias, 2010). El Cu posee una fuerte afinidad por el S, por lo que se encuentra asociado a diferentes minerales que lo contienen, como son: calcopirita (CuFeS_2), calcocita (Cu_2S), covelita (CuS), bornita (Cu_5FeS_4), tetraedrita ($(\text{Cu,Fe})_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$) y enargita (Cu_3AsS_4) (Kabata-Pendias, 2010). Aunque de manera natural existen muchos compuestos formados con el Cu, sin embargo, este elemento al ser

ampliamente utilizado proviene principalmente de la actividad antropogénica. El Cu puede ingresar al ambiente por la minería de Cu y otros metales, además, en la producción de múltiples manufacturas se usa este metal (Nriagu y Pacyna, 1988; USDHHS, 2002). Otra fuente potencial son las aguas residuales domésticas, la combustión de combustibles de fósiles y desechos, la producción maderera, la producción de fertilizantes fosfatados, y como bactericidas y fungicidas (Ochoa, 2003; Inoue *et al.*, 2004; Likens, 2009; Ochoa-Herrera *et al.*, 2011).

Por otro lado, el Cd, elemento no esencial, es considerado un agente contaminante muy importante, pues reúne varias características, tales como: bioacumulación, persistencia en el medio ambiente y transporte a través de la atmósfera y en los cursos de agua (Ramírez, 2002; Kabata-Pendias, 2010; Cullen y Maldonado, 2013; Sigel *et al.*, 2013). En la corteza terrestre, el contenido de Cd es de 0.08-0.1 $\mu\text{g g}^{-1}$. Durante los procesos de intemperismo, el Cd forma compuestos simples como el CdO, Cd(OH)₂, CdCl₂, y CdF₂ que son fácilmente móviles. Asimismo, por presentar un radio iónico (0.97 Å) similar al Ca⁺² (0.99 Å), frecuentemente se le encuentra sustituyéndolo en diversos minerales (Thornton, 1986). En los últimos años, la producción minera a nivel mundial de Cd ha aumentado, seguido de la eliminación de residuos con Cd (Kabata-Pendias, 2010; Markert y Friese, 2000; Nriagu y Pacyna, 1988; Singh y McLaughlin, 1999; USGS, 2018). Así mismo, el uso que tiene este metal es principalmente para baterías de Ni-Cd, aditivos, estabilizadores, protector anticorrosivo de superficies metálicas, y semiconductor de celdas solares (Huang *et al.*, 2004; Cao *et al.*, 2006; Likens, 2009; Kabata-Pendias, 2010; Cullen y Maldonado, 2013; Sigel *et al.*, 2013). Cabe señalar, que el Cd está presente en fertilizantes de uso agrícola (Gardiner, 1974; Singh y McLaughlin, 1999; Cao *et al.*, 2006; Cullen y Maldonado, 2013).

Los sedimentos marinos son una mezcla compleja de partículas minerales (arenas, limos y arcillas) (Winterwerp y Van Kesteren, 2004), derivadas del intemperismo de las rocas en los continentes (Jones y Frostick, 2002; Robert, 2008), que son transportados vía eólica o fluvial hasta el océano (Perry, 2003; Carriquiry y Horta-Puga, 2010; Tunell *et al.*, 2010; Avendaño-Alvarez *et al.*, 2017). Además, en los sedimentos se encuentra materia orgánica y precipitados autigénicos (Jones y Frostick, 2002). Los sedimentos actúan como captadores potenciales y, en adelante, como causa secundaria de contaminación en áreas acuáticas debido a procesos fisicoquímicos que incluyen precipitación, adsorción y complejación de especies metálicas, que afectan el comportamiento y la biodisponibilidad (Islam *et al.*, 2015; Ma *et al.*, 2016; Lee

et al., 2017; Ranjbar *et al.*, 2018). Los metales pesados pueden estar débilmente adsorbidos o retenidos en la superficie del sedimento por interacciones electrostáticas relativamente débiles y la concentración podría variar con el tiempo, como una función compleja de varias condiciones fisicoquímicas, tales como: concentración en fase disuelta en columna de agua, concentración de partículas suspendidas, tipos y concentración de ligandos orgánicos e inorgánicos, fuerza iónica del mar intersticial, pH y potencial redox (Millward, 1995; Marin *et al.*, 1997; Usero *et al.*, 1998; Gleyzes *et al.*, 2002; Horta-Puga, 2017). También, los metales pueden incorporarse de muchas formas en la materia orgánica, al ser absorbido por los organismos vivos y detritos bióticos (Pickering, 1986). En el sedimento, el contenido orgánico comprende principalmente material complejo conocido como sustancias húmicas y, en menor grado, otros productos, como carbohidratos, proteínas, péptidos, aminoácidos, grasas, ceras y resinas (Pickering, 1986; Gleyzes *et al.*, 2002). Así también, los metales pueden incorporarse en los carbonatos biogénicos, al ocurrir una sustitución directa de Ca^{+2} , que depende de una variedad de factores que incluye compatibilidad de tamaño, número de coordinación, balance de carga y especiación química (Shannon, 1976; Shen y Boyle, 1988). Este fenómeno se desarrolla al momento de calcificación en algunos organismos vivos (corales, conchas de moluscos, foraminíferos, algas) (Shen y Boyle, 1988). Por último, muchos de los metales pesados presentes en los sedimentos están asociados con estructuras cristalinas que forman minerales primarios y secundarios, generados de manera natural en la corteza terrestre a altas presiones y temperaturas. Una vez que estos minerales emergen a la superficie se ven afectados por procesos erosivos, que facilitan el transporte por los sistemas fluviales (Kersten y Förstner, 1986; Usero *et al.*, 1998; Ma *et al.*, 2016). El comportamiento general de los metales pesados está influenciado por la asociación con varias fases geoquímicas en los sedimentos, que se han utilizado para predecir la posible contaminación, movilidad y disponibilidad. Así, basados en procedimientos de extracción secuencial por los cuales, varios reactivos se usan consecutivamente para extraer fases definidas del sedimento en una secuencia, se obtiene información sobre los procesos que han incorporado el metal en el material sólido (Thomas *et al.*, 1994; Morillo *et al.*, 2004; Caeiro *et al.*, 2005; Martínez y Rivero, 2005).

La extracción secuencial es una metodología que consiste en la exposición de la muestra sólida frente a una serie de soluciones reactivas de características fisicoquímicas distintas. La finalidad de este método es determinar, con mayor precisión, la distribución de los metales pesados existentes entre fracciones geoquímicas en los sedimentos, además, se ha demostrado

la relación directa con el comportamiento geoquímico y la biodisponibilidad en condiciones naturales (López y Mandado, 2002). En la actualidad, existe una amplia variedad de protocolos de extracción secuencial que difieren en el número de etapas de ataque, los reactivos empleados o las condiciones experimentales bajo las cuales se desarrolla (Morillo *et al.*, 2004; Islam *et al.*, 2015). Un trabajo de gran importancia en el campo de la extracción secuencial lo constituye el realizado por Tessier y colaboradores (1979), en el que presentan y describen de manera detallada un protocolo de aplicación secuencial de reactivos según cinco etapas: intercambiable, carbonatada, reducible (óxidos de Fe / Mn hidratados), oxidable (sulfuros y fases orgánicas) y residual; que permite obtener información del origen y el modo de presentarse los metales pesados en los sedimentos, así como la disponibilidad biológica y fisicoquímica, la movilización y transporte (Tessier *et al.*, 1979). Del mismo modo, se desarrollaron otros métodos de extracción secuencial, como el BCR de Thomas y colaboradores (1994), basado en el esquema de Salomons y Förstner (1980). Este protocolo intentó armonizar la metodología utilizada en los procedimientos de extracción secuencial según cuatro etapas: soluble en ácido, reducible, oxidable y residual (Thomas *et al.*, 1994). Estos procedimientos son los más utilizados, aunque existen múltiples esquemas metodológicos basados en el protocolo de Tessier o modificaciones de este.

Por lo que se refiere a los arrecifes de coral, son estructuras de origen biológico, formadas por el acúmulo de los esqueletos y conchas de CaCO_3 , de diferentes organismos, como son corales escleractinios, algas calcáreas, foraminíferos, moluscos, briozoos, etc. Los esqueletos son los “ladrillos” con los que se construye el arrecife, al paso del tiempo, formando una estructura cementada, que sobresale del fondo marino y que es resistente al oleaje (Kershaw, 1994; Stanley, 2001). Asimismo, el arrecife de coral es un ambiente sedimentario de depositación, cuyos sedimentos son básicamente bioclastos que derivan de la erosión mecánica causada por el oleaje, y de la bioerosión causada por microperforadores (algas, hongos, bacterias) y macroperforadores (esponjas, poliquetos, moluscos, crustáceos, equinodermos y peces), de los materiales (roca coralina) que componen el arrecife, y del material externo (Hernandez-Avila *et al.*, 1977; Tucker y Wright, 1990; Rezak y Lavoie, 1993; Scoffin, 1993; Hughes, 1999; Stanley, 2001; Morgan y Kench, 2014). Así, los sedimentos arrecifales están compuestos en una alta proporción (> 90% de peso seco), por bioclastos calcáreos y, en menor proporción de partículas siliciclásticas finas terrígenas (<63 μm) derivadas de la escorrentía continental

(Cortés y Risk, 1985; Acevedo *et al.*, 2007; Dubinsky y Stambler, 2011; Tribollet y Golubic, 2011; Páez *et al.*, 2016; Horta-Puga, 2017).

El Sistema Arrecifal Veracruzano (SAV) está ubicado frente a la ciudad de Veracruz, lugar donde se encuentra uno de los puertos más grande del país, además de estar influenciado por descarga fluvial del río Jamapa, pero también por el río Papaloapan (al sur) y La Antigua (al norte) (Krutak, 1997; Tunell *et al.*, 2010). Este sistema se encuentra afectado por fuentes de contaminación local y regional que causan fuertes presiones ambientales en los arrecifes, principalmente por la acumulación de metales (Carriquiry y Horta-Puga, 2010). Las fuentes de contaminación local incluyen: (1) descarga de aguas pluviales y residuales urbanas e industriales; (2) lavado de sentinas, derrame de hidrocarburos y liberación de metales de las pinturas antivegetativas de las embarcaciones y buques de carga; (3) depositación seca y húmeda de aerosoles atmosféricos producto de la combustión de combustibles fósiles en vehículos automotores y en la industria; (4) descarga de aguas subterráneas contaminadas con lixiviados de áreas de depósito y confinación de residuos sólidos (basura); y (5) dragado de dársenas y construcción de instalaciones portuarias (Inoue *et al.*, 2004; Celis-Hernández *et al.*, 2013; Horta-Puga *et al.*, 2013; Gold-bouchot *et al.*, 2017). Por otro lado, las fuentes de contaminación regional son aquellas que se ubican en áreas distantes del SAV, producto de la actividad antropogénica (agrícola e industrial) que se desarrolla en la cuenca de captación del río Jamapa, el río Papaloapan y el río La Antigua, y son transportados al sistema arrecifal, descargando sedimentos terrígenos y contaminantes (Krutak, 1997; Navarro, 2018; Cabral-Tena *et al.*, 2019). Asimismo, se han reportado niveles alto de Ba, producto de la actividad petrolera, en el norte del Golfo de México, que es transportado hacia el sur del Golfo por las corrientes marinas (Carriquiry y Horta-Puga, 2010). Así, el SAV se considera una área contaminada por metales pesados (Horta-Puga, 2007; Ortiz-Lozano, 2012; Horta-Puga *et al.*, 2013).

Diversos estudios han reportado los niveles ambientales de Cu y Cd en diferentes compartimientos, tanto en el SAV, como en la plataforma continental donde estos se desarrollan. Los compartimientos como los corales (Carriquiry y Horta-Puga, 2010; Horta-Puga y Carriquiry, 2014), macroalgas bentónicas (Horta-Puga *et al.*, 2013, 2016), agua superficial marina (Rosales-Hoz *et al.*, 2009), sedimentos interarrecifales (Rosales-Hoz *et al.*, 2007; Navarro, 2018) y sedimentos arrecifales bioclásticos (Horta-Puga, 2017); han informado altas concentraciones de Cu y Cd asociadas a la influencia fluvial (Celis-Hernández *et al.*, 2013,

2017; Horta-Puga *et al.*, 2013, 2016; Navarro, 2018; Cabral-Tena *et al.*, 2019), derivadas de las pinturas antivegetativas (Horta-Puga *et al.*, 2013) y relacionadas a la cercanía al puerto (Rosales-Hoz *et al.*, 2007; Horta-Puga *et al.*, 2013, 2016). Hay que mencionar, además que existen dos estudios que reportan la concentración de metales pesados en sedimentos arrecifales. Ranjbar y colaboradores (2018) en arrecifes del Golfo Pérsico, reportan una concentración total promedio de Cu de $13.33 \mu\text{g g}^{-1}$, con diferentes porcentajes en cada una de las fracciones geoquímicas (fracción intercambiable = 20%, fracción carbonatada = 5%, fracción materia orgánica = 25%, fracción de oxi-hidróxidos de Fe y Mn = 5%, y fracción residual = 45%), y Cd con un contenido total promedio de $1.15 \mu\text{g g}^{-1}$, con diferentes porcentajes en cada una de las fracciones (fracción intercambiable = 20%, fracción carbonatada = 25%, fracción materia orgánica = 10%, fracción de oxi-hidróxidos de Fe y Mn = 35%, y fracción residual = 10%), básicamente atribuyeron los niveles de estos metales a las diferentes actividades antrópicas desarrolladas en las zonas circundantes, principalmente la industria petrolera. Mientras tanto en el SAV, el trabajo de Horta-Puga (2017), a través del fraccionamiento geoquímico de Pb en sedimentos biogénicos, registró mayor contenido asociado a la fracción carbonatada, seguida de la fracción mineral. Además, cabe mencionar que esta investigación es la primera en el fraccionamiento geoquímico de metales pesados en sedimentos bioclásticos arrecifales, y proporciona información sobre la distribución de Pb en los arrecifes, pues asocia la presencia de este metal con fuentes regionales (descargas fluviales). Así también, este trabajo es el único protocolo que se desarrolla para los sedimentos biogénicos (arrecifes) con la influencia de sedimentos terrígenos. Por tal motivo, la presente investigación se basará en el protocolo mencionado para el análisis de muestras de sedimentos bioclásticos en el Sistema Arrecifal Veracruzano, aplicado para Cd y Cu.

Es importante mencionar que no existen estudios detallados de los niveles de Cd y Cu que permita estudiar la distribución espacial de estos elementos y la relación con fuentes de contaminación local y/o regional, por tal razón, se determinará la concentración de estos elementos mediante fraccionamiento geoquímico de sedimentos bioclásticos en el SAV, planteando lo siguiente:

¿Existen diferencias en las concentraciones de Cd y Cu asociadas a las diferentes fracciones geoquímicas en los sedimentos bioclásticos del SAV?

Se presume que el Cu está presente en la fracción intercambiable y la fracción ligada a la materia orgánica, debido a que el Cu se solubiliza hacia la columna de agua, producto de la degradación de la pintura antivegetativa utilizada en los cascos de los barcos. Por lo tanto, este metal se disuelve en fase iónica y está disponible para ser adsorbido a la superficie de los sedimentos por intercambio iónico, o ser incorporado por organismos vivos (cuando se alimentan o fotosintetizan), que al morir se convierten en materia orgánica, siendo posible que una cantidad de Cu sea asociada a la fracción vinculada a la materia orgánica. Al comparar las evidencias anteriores y considerar varios factores característicos del ecosistema arrecifal, se espera que el Cu presente mayores niveles de concentración en la fracción intercambiable.

Debido a que el Cd está presente en los fertilizantes, que se usan en áreas agrícolas, se ha demostrado que la descarga fluvial transporta este elemento. De esta forma, se espera que el Cd tenga niveles más altos de concentración en la fracción vinculada a la materia orgánica.

¿Existe un gradiente de distribución espacial en la concentración de Cu y Cd asociado a las distintas fracciones geoquímicas en los sedimentos bioclásticos del SAV?

Debido a la gran cantidad de embarcaciones en el puerto de Veracruz, se espera que los niveles de Cu sean más altos en el grupo norte que en el grupo sur del SAV.

Se presume que el grupo norte del SAV tendrá mayor influencia en las concentraciones de Cd, debido a las descargas fluviales del río Jamapa, que son mayores en verano (época lluvias) y son desviadas hacia al norte. Sin embargo, el río Papaloapan, ubicado al sur del SAV, es muy caudaloso, con una gran cuenca de captación y cuya pluma fluvial alcanza los arrecifes del grupo sur del SAV. Por lo tanto, también este grupo está influenciado por las concentraciones de Cd, producto de la actividad agrícola en la cuenca. De tal manera, no se esperan diferencias en las concentraciones de Cd en el grupo norte y grupo sur del SAV

Objetivo General:

Determinar la partición de Cd y Cu en las fracciones geoquímicas de los sedimentos bioclásticos del Sistema Arrecifal Veracruzano, y su posible relación con las fuentes locales y/o regionales de estos elementos.

Objetivos Específicos:

Determinar la concentración de Cd y Cu asociado a las diferentes fracciones geoquímicas (fase intercambiable, materia orgánica, carbonatos y mineral) de los sedimentos bioclásticos del SAV.

Determinar si existe un patrón de distribución espacial en la concentración de Cu y Cd asociado a las distintas fracciones geoquímicas en los sedimentos bioclásticos del SAV, y su posible asociación con fuentes naturales y/o antropogénicas de estos elementos en el área de estudio.

MATERIALES Y MÉTODOS

El presente estudio forma parte del proyecto “FUENTES PUNTUALES DE METALES PESADOS EN LA ZONA COSTERA Y EL SISTEMA ARRECIFAL VERACRUZANO, SUR DEL GOLFO DE MÉXICO” (PAPIIT IN114616, DGAPA, UNAM), en el cual el objetivo principal es determinar la influencia de las descargas de aguas residuales, pluviales y fluviales a lo largo del río Jamapa y de la ciudad de Veracruz, en el contenido de metales pesados en la zona costera de Veracruz.

Área de estudio

El Sistema Arrecifal Veracruzano (SAV) se encuentra al sur Golfo de México y pertenece al Parque Nacional del Sistema Arrecifal Veracruzano establecida por el Gobierno Federal de México desde 1992 (Salas-Pérez y Granados-Barba, 2008; Horta-Puga *et al.*, 2016; Ortiz-Lozano *et al.*, 2018). Actualmente el parque comprende un área de aproximadamente 65,000 Ha, que incluye cerca de 40 arrecifes coralinos emergentes y no emergentes, de tipo costero, plataforma y parche, que se han desarrollado sobre la plataforma continental desde la línea de costa, y hasta la isobata de 45 m, y que están divididos en grupo norte (GN) y grupo sur (GS), por la influencia del río Jamapa (Chávez *et al.*, 2007; Tunell *et al.*, 2010; CONANP, 2017). El GN se localiza frente a la ciudad y puerto de Veracruz, y está influenciado por las actividades urbanas y portuarias, que ahí se desarrollan. El GS se localiza frente a la punta Antón Lizardo, y está más alejado de la influencia de las actividades humanas (Horta-Puga *et al.*, 2016). En la zona costera de Veracruz, se presentan tres estaciones climáticas contrastantes: lluvias (junio-octubre), nortes (octubre-abril) y secas (marzo-mayo), con un traslape de hasta dos meses entre ellas. En la época de lluvias es muy importante la descarga de aguas continentales, que llevan consigo materiales en suspensión (sedimentos terrígenos y materia orgánica particulada), así como materiales disueltos (Rosales-Hoz *et al.*, 2007; Horta-Puga *et al.*, 2013, 2016). Hidrográficamente se encuentra influenciado por tres importantes sistemas fluviales con un importante volumen de descarga anual, al norte por el río La Antigua ($2.8 \text{ km}^3 \text{ año}^{-1}$), al sur por el río Papaloapan ($44 \text{ km}^3 \text{ año}^{-1}$), y en la parte central por el río Jamapa ($1.9 \text{ km}^3 \text{ año}^{-1}$) (Zavala-Hidalgo, 2003; Salas-Pérez y Granados-Barba, 2008). Las corrientes superficiales presentan una marcada estacionalidad, durante la época de nortes, se dirigen hacia el sur, y el resto del año fluye hacia el norte (Zavala-Hidalgo, 2003). El área costera del sur del Golfo de México, incluyendo el SAV, se considera un área de sedimentación terrígena, lo que determina

la presencia de diversos minerales de origen continental como son cuarzo, feldespatho, magnetita, ilmenita, anfíboles y micas (entre otros) (Krutak, 1997; Celis-Hernández *et al.*, 2013; Armstrong-Altrin *et al.*, 2015).

El SAV es un ambiente de depósito sedimentario, donde las arenas gruesas de carbonato biogénico, que son restos erosionados y fragmentados de diversos organismos que ahí desarrollan su ciclo de vida, principalmente de corales escleractinios, algas coralinas, moluscos, briozoos y foraminíferos (> 90% peso seco), junto con una menor proporción de partículas siliciclásticas finas terrígenas (< 63 μm) derivadas de la escorrentía continental, (Cortés y Risk, 1985; Tucker y Wright, 1990; Krutak, 1997; Stanley, 2001; Acevedo *et al.*, 2007; Dubinsky y Stambler, 2011; Tribollet y Golubic, 2011; Páez *et al.*, 2016; Horta-Puga, 2017). Por otro lado, es importante señalar, que los sedimentos arrecifales poseen bajas tasas de sedimentación y altas tasas de resuspensión. Por lo tanto, estos valores demuestran que los sedimentos arrecifales se mezclan continuamente y no se depositan de manera cronológica, debido a la hidrodinámica del ambiente (Ogston *et al.*, 2004; Perry y Hepburn, 2008; Perry *et al.*, 2017).

Estrategia de muestreo

Para determinar la variabilidad espacial y temporal de Cu y Cd en cada fracción geoquímica, de los sedimentos arrecifales biogénicos superficiales en los arrecifes del SAV, se hicieron dos muestreos de recolección de muestras, incluyendo en lo posible, la mayor cantidad de arrecifes. En septiembre del 2015, se recolectaron muestras en 12 arrecifes: Anegada de Adentro, Blanquilla, Gallega, Galleguilla, Hornos, Isla de Sacrificios, Isla Verde, Punta Gorda, Pájaros, Anegada de Afuera, Cabezo, Chopas, Isla de Enmedio, Blanca y Rizo (Figura 1a). En octubre del 2018, se realizó un segundo muestreo, en donde se recolectaron muestras de sedimentos en 16 arrecifes: Anegada de Adentro, Blanquilla, Gallega, Galleguilla, Hornos, Pájaros, Anegada de Afuera, Cabezo, Chopas, Isla de Enmedio, Blanca, Polo, Rizo y Topatillo (Figura 1b). Adicionalmente, se recolectaron muestras de agua de mar superficial, en siete estaciones de muestreo, seleccionadas considerando las fuentes potenciales más importantes de Cu y Cd en el área, como son el río Jamapa, las actividades portuarias y urbanas, y la distancia con respecto a la línea de costa (Figura 1b). Esto último con la finalidad de determinar la posible influencia de las actividades antropogénicas y/o las fuentes naturales en la concentración ambiental de Cu y Cd.

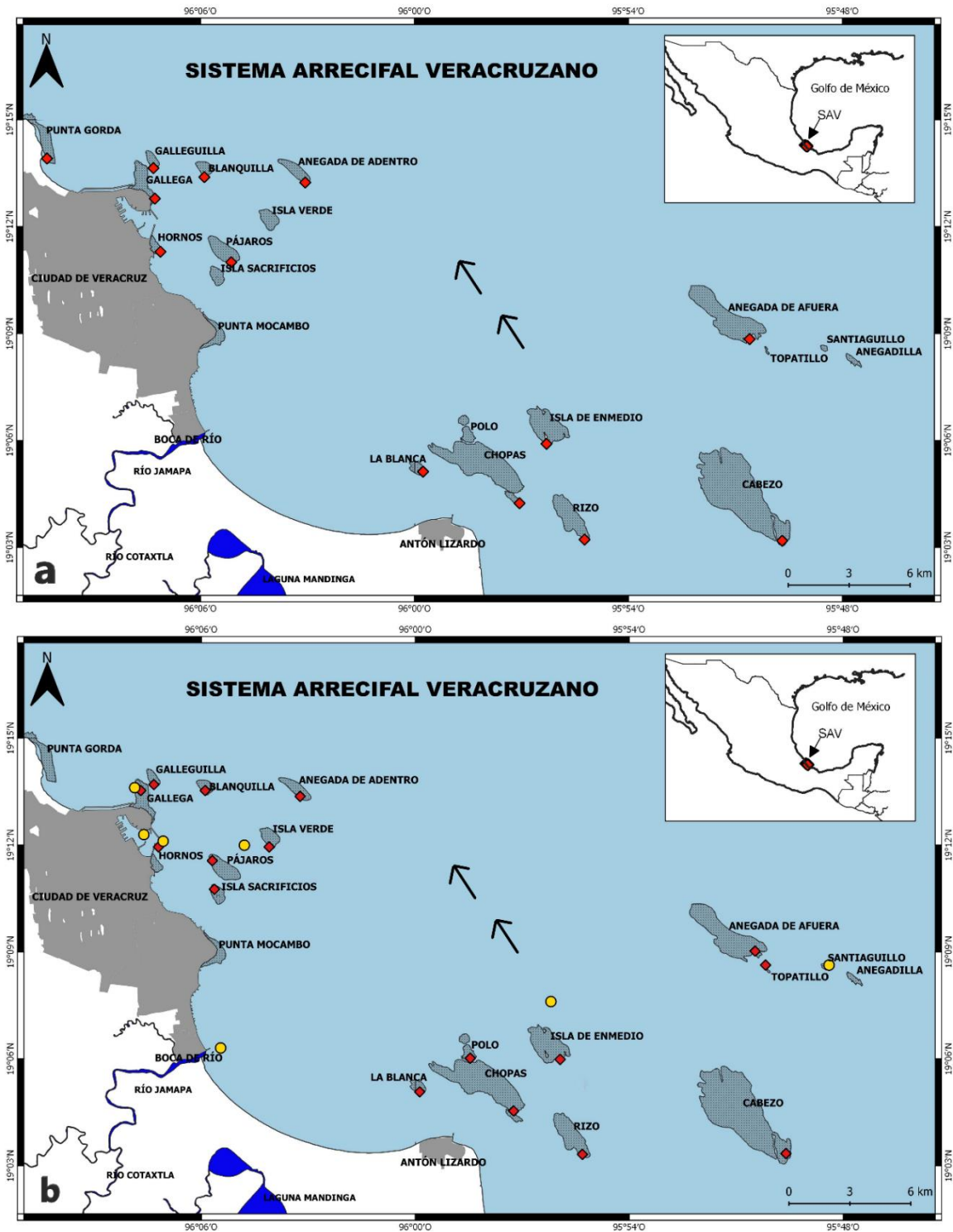


Figura 1 . Ubicación de las estaciones de muestreo de sedimentos arrecifales biogénicos superficiales en el SAV. a) Muestreo 1 (M1), septiembre 2015. b) Muestreo 2 (M2), octubre 2018. Las marcas: rombos rojos, indican los arrecifes de coral donde se recolectaron muestras de sedimentos; círculos amarillos, indican las estaciones de muestreo de agua superficial; y, las flechas, indican la dirección de las corrientes marinas (noroeste) en la temporada de muestreo de acuerdo con el estudio de (Zavala-Hidalgo *et al.* 2003).

Las muestras de sedimentos biogénicos se recolectaron en cada arrecife seleccionado, en la zona de planicie arrecifal, en el SW, para asegurar que cada muestra se recolectara en la zona de acumulación máxima de sedimentos, determinada por el patrón de circulación superficial y la posición de los cayos arrecifales (Horta-Puga, 2017). La posición de cada estación se registró utilizando un sistema de posicionamiento global. La Tabla 1, muestra la posición de cada estación de muestreo de sedimentos, en cada una de las campañas de muestreo; y la Tabla 2 muestra la posición de las estaciones de muestreo de agua superficial.

Tabla 1
Coordenadas de las estaciones de muestreo de sedimentos superficiales del Sistema Arrecifal Veracruzano

	EM	M1		M2	
		Latitud N	Longitud W	Latitud N	Longitud W
Grupo Norte	AD	19°13'14.3''	96°03'04.0''	19°13'22.0''	96°03'14.0''
	BQ	19°13'23.4''	96°05'53.7''	19°13'31.9''	96°05'53.7''
	GA	19°12'47.2''	96°07'17.0''	19°13'31.8''	96°07'42.1''
	GL	19°13'38.6''	96°07'19.4''	19°13'41.9''	96°07'20.0''
	HO	19°11'17.8''	96°07'07.6''	19°11'56.9''	96°07'12.2''
	IS	-	-	19°10'45.7''	96°05'38.2''
	IV	-	-	19°11'56.9''	96°04'6.0''
	PG	19°13'54.7''	96°10'18.4''	-	-
	PA	19°11'01.0''	96°05'08.5''	19°11'33.8''	96°05'41.7''
Grupo Sur	AF	19°08'50.7''	95°50'36.3''	19°09'01.5''	95°50'28.4''
	CA	19°03'11.3''	95°49'41.5''	19°03'20.8''	95°49'36.5''
	CH	19°04'14.4''	95°57'03.4''	19°04'32.4''	95°57'14.7''
	IE	19°05'54.4''	95°56'18.0''	19°05'19.4''	95°55'19.0''
	BL	19°05'07.6''	95°59'45.7''	19°05'04.6''	95°59'52.8''
	PO	-	-	19°06'01.2''	95°58'27.7''
	RZ	19°03'13.3''	95°55'14.0''	19°03'19.4''	95°55'19.0''
	TO	-	-	19°08'38.0''	95°50'10.8''

M1= muestreo septiembre/2015. M2= muestreo octubre/2018. EM= Estación de muestreo. Arrecifes (AD= Anegada de Adentro. BQ= Blanquilla. GA= Gallega. GL= Galleguilla. HO= Hornos. IS= Isla de Sacrificios. IV= Isla Verde. PG= Punta Gorda. PJ= Pájaros. AF= Anegada de Afuera. CA= Cabezo. CH= Chopas. IE= Isla de Enmedio. BL= Blanca. PO= Polo. RZ= Rizo. TO= Topatillo.)

Tabla 2.
Coordenadas de estaciones de muestreo de agua marina (octubre 2018)

Puntos de muestreos	Latitud N	Longitud W
Boca del Jamapa	19°06'18.5''	96°05'27.7"
Pluma Isla Enmedio	19°07'36.6''	95°56'12.0"
Santiaguillo	19°08'38.0''	95°48'24.0"
Dársena Puerto	19°12'17.7''	96°07'36.9"
Gallega	19°13'36.7''	96°07'52.3"
Canal Navegación I	19°12'06.6''	96°07'04.4"
Canal Navegación II	19°11'59.8''	96°04'47.8"

Recolección de muestras

En cada estación de muestreo se recolectó una muestra de ~500 g de sedimento superficial (≤ 5 cm). La recolección fue manual con una pala de plástico (Figura 2). Cada muestra se colocó en una bolsa de polietileno (previamente lavada con ácido) y se almacenó en un contenedor frío, para el traslado. Una vez en el laboratorio de biogeoquímica se conservaron en un congelador (-10°C), hasta su procesamiento. En cuanto al agua marina, se recolectó una muestra de agua superficial de 500 mL, en recipientes de polietileno (LDPE). Inmediatamente colectadas las muestras se acidificaron, por goteo, con una solución de HNO_3 (69%), a $\text{pH} < 2$, para su preservación, y se colocaron en un contenedor frío para el transporte. Una vez en el laboratorio de biogeoquímica se almacenaron en un refrigerador (4°C), hasta su procesamiento.



Figura 2. Recolección de muestras de sedimentos superficiales biogénicos en la zona de planicie arrecifal (SAV, octubre/2018)

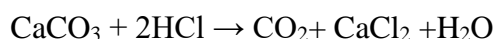
Procesamiento de muestras de sedimento

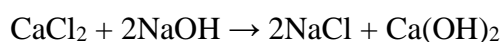
Para el procesamiento de las muestras se usó el protocolo desarrollado por Horta-Puga (2017), para sedimentos calcáreos biogénicos arrecifales. Las muestras se descongelaron a temperatura ambiente de 1 a 3 días (Figura 3a). Cada muestra de sedimento (~250 g), se colocó en un frasco de boca ancha de polietileno (LDPE), y fue secada en un horno convencional de laboratorio (60°C, 48 h). Posteriormente cada muestra se homogenizó, usando un mortero de ágata, y se tamizó ($\phi = 2$ mm), para retener solo los sedimentos finos (arenas, limos y arcillas), y se almacenó en el mismo frasco debidamente etiquetado. Para la eliminación de las sales de agua de mar precipitadas durante el proceso, de cada muestra se separó una alícuota (~2 g), que se colocó en un frasco de polietileno (HDPE), se agregó 40 ml de agua desionizada (H_2O_{DI}), y se agitó (15 min, 120 rpm), en un agitador orbital, para después centrifugar (45 min, 10,000 rpm), se descartó el sobrenadante, y el proceso se repitió dos veces más. Finalmente, la muestra lavada se secó al horno (60°C, 48 h), y se almacenó, para posteriormente realizar los análisis físicos y químicos (granulometría, carbonatos, materia orgánica, y elementos traza).

Granulometría: se usó una modificación del método de tamices desarrollado por Wentworth (1922), para la separación y determinación de la proporción de arenas y lodos (limos + arcillas) (%). Este es un proceso mecánico donde se utiliza un tamiz ($\phi = 0.063$ mm), para separar las arenas ($2 \text{ mm} < \phi > 0.063 \text{ mm}$), de la fracción de lodos. De cada muestra se utilizó una alícuota de 100 g, y las fracciones resultantes se pesaron en una balanza analítica (± 0.0005 g), para obtener su proporción (Wentworth, 1922; Muñoz *et al.*, 2001).

Carbonatos: las muestras se procesaron en el Laboratorio de Contaminación Marina, del Instituto de Ciencias del Mar y Limnología, UNAM, con la asesoría de la Dra. Guadalupe Ponce Vélez. Para determinar el contenido de carbonatos ($CaCO_3$) en una muestra de sedimento (0.35 g) se añadió una solución de HCl 1 N. Esta se colocó en ultrasonido (3 min) y posteriormente en la centrífuga (10 min). El sobrenadante se decantó en un matraz, mientras que a la muestra restante de sedimento se añadió 30 ml de H_2O , la misma que se centrifugó (10 min). La solución sobrenadante de esta última se colocó en el mismo matraz y se tituló con solución de NaOH 0.5 N empleando fenoftaleína como indicador (3 gotas) hasta viraje rosa.

Las reacciones implícitas son:





El porcentaje de CaCO_3 se determinó mediante el uso de la siguiente ecuación:

$$\text{Carbonatos (\%)} = \left[\frac{(V_B - V_{\text{NaOH}}) \times (N_{\text{NaOH}}) \times (\text{meq } \text{CO}_3^{-2}) \times 100}{PM} \right]$$

Donde:

V_B = volumen de NaOH gastados por el blanco (ml).

V_{NaOH} = volumen de NaOH gastados por la muestra (ml).

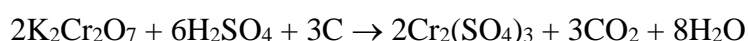
N_{NaOH} = normalidad del NaOH = 0.5N.

$\text{meq } \text{CO}_3^{-2}$ = miliequivalentes de carbonato = 0.05

PM = peso de la muestra de sedimentos superficiales arrecifales (g).

Se evaluó la exactitud y precisión del método pesando 10 veces 0.1 g de CaCO_3 puro previamente secado a 110° C durante 1 h, siguiendo la misma metodología de las muestras. Se obtuvo un valor promedio de 92.2±3.5 % (n=10). Así, la exactitud, porcentaje de recuperación es del 92%, con una precisión de ±3.8%.

Carbono Orgánico (CO): El contenido total de carbono orgánico (materia orgánica) de los sedimentos se evaluó por el método colorimétrico de Walkley y Black (1947). Este consiste en la oxidación del carbono orgánico a CO_2 , según la reacción:



La proporción de carbono orgánico (%) se determina usando 0.5 g de muestra, la que se somete a oxidación, agregando una solución de dicromato de potasio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 1N, 5 ml), en presencia de ácido sulfúrico (H_2SO_4 , conc., 10 ml). Después de 30 min, se agrega $\text{H}_2\text{O}_{\text{DI}}$ (100 ml), además, ácido fosfórico (H_3PO_4 , conc., 5 ml) para evitar interferencias por los compuestos de Fe que se forman durante la reacción. La mezcla se tituló con una solución de sulfato ferroso (FeSO_4 , 0.5N), utilizando como indicador la difenilamina ($(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$), hasta observar un viraje a color verde esmeralda. El contenido de carbono orgánico se calcula mediante la siguiente fórmula:

$$\text{CO (\%)} = \left[\frac{V_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} - (V_{\text{FeSO}_4} \times N \times FC)}{P} \right] \times K$$

Donde:

CO = carbono orgánico

$V_{K_2Cr_2O_7}$ = ml de $K_2Cr_2O_7$ agregado.

V_{FeSO_4} = ml de $FeSO_4$ agregados en el viraje.

N = normalidad de la solución de $FeSO_4 = 0.5$

FC = factor de corrección

K = 0.69

Cu y Cd en fracciones geoquímicas sedimentarias

Para la determinación del contenido de Cu y Cd, en las diferentes fracciones geoquímicas sedimentarias, se usó el protocolo desarrollado para sedimentos calcáreos biogénicos arrecifales (Horta-Puga, 2017). El protocolo contempla cuatro fracciones: intercambiable, materia orgánica, carbonatos y residual. El protocolo se aplicó a alícuotas de 1 g, a continuación, se describe el procedimiento.

Fracción intercambiable (FI): la extracción se llevó a cabo con 10 ml de solución de acetato de amonio (CH_3COONH_4 , 1M), debido al alto poder complejante que impide la reabsorción o precipitación de los metales y se ajustó a un pH neutro para evitar la disolución de carbonatos. La suspensión se agitó (120 rpm, 1 h) y se centrifugó (10,000 rpm, 45 min) y el sobrenadante se vertió cuidadosamente en un matraz volumétrico de 25 ml. Posteriormente se añadió 5 mL de H_2O_{DI} , para luego agitar (120 rpm, 5 min) y centrifugar (10,000 rpm, 45 min), y el sobrenadante se vertió al mismo matraz volumétrico, que, por último, se aforó con la solución extractante.

Fracción ligada a la Materia Orgánica (FMO): a la muestra sobrante de la fase anterior se añadió 5 ml de una mezcla de 50%-50% de H_2O_2 (30%) para hidrolizar y oxidar los elementos orgánicos y 0.2 M NaOH que evita la disolución del carbonato. Posteriormente, las muestras se sumergieron en baño de agua caliente (Figura 3b) hasta una temperatura de 85 °C durante 2 horas y se añadió una segunda alícuota de 5 ml de solución oxidante que se calentó nuevamente a 85 °C durante 2 horas. Una vez frías las muestras se centrifugaron (10000 rpm, 45 min) y el sobrenadante se añadió a un matraz volumétrico de 25 ml. Se añadió 5 ml de H_2O_{DI} , para luego agitar (120 rpm, 5 min) y centrifugar (10000 rpm, 45 min). El sobrenadante se añadió al mismo matraz volumétrico y se aforó con solución 2% HNO_3 .

Fracción asociada a carbonatos (FC): A la muestra sobrante de la anterior fase se añadió 10 ml de una solución de HCl al 50% que ayuda a liberar los metales que están débilmente unidos,

que son susceptibles a los cambios de pH. Posteriormente, se añadió 5 ml de H_2O_{DI} a las muestras, que después se agitan (120 rpm, 5 min) y se centrifugan (10,000 rpm, 45 min). El sobrenadante se vertió cuidadosamente en el mismo matraz volumétrico y se aforó con una solución al 2% HNO_3 .

Fracción Residual (FR): el residuo final de las extracciones previas, se resuspendió con 5 ml H_2O_{DI} , que se transfirió a un vaso de digestión de cerrado hermético de teflón. Al vaso de digestión se agregaron 10 ml, de una mezcla de ácidos concentrados (HNO_3 , HF, HCl: 5:4:1, V/V/V), debido a que los metales se encuentran incluidos en las estructuras cristalinas de los minerales primarios y secundarios muy estables. La digestión se llevó a cabo en un horno de microondas (CEM MDS 2100), a 120 PSI por 40 min. Al finalizar la digestión se agregó 1g de H_3BO_3 para neutraliza al HF (Loring y Rantala, 1992), posteriormente estos se agitaron (1 h, 120 rpm) para disolver por completo el ácido bórico. Por último, la muestra se transfirió a un frasco de polietileno (LDPE), llevando la muestra a un peso final de 25 g, con una solución al 2% de HNO_3 .



Figura 3. Muestras: Congeladas (a). Baño caliente (b). Agitador (120 rpm) (c). Centrifuga (10000 rpm) (d).

Procesamiento de muestras de agua de mar

Las muestras se procesaron en el Laboratorio de Isotopía Estable, de la Unidad Mazatlán, del Instituto de Ciencias del Mar y Limnología, UNAM, con la asesoría del Dr. Martín Soto Jiménez. La concentración de la matriz y la concentración previa del analito se llevaron a cabo en el sistema seaFAST, disponible comercialmente (SC-DX seaFast S3). Es un sistema de cromatografía iónica ultra limpia, automatizada y de baja presión, que se utiliza para el tratamiento previo de agua de mar sin diluir. El funcionamiento se controla mediante un software totalmente automatizado y consta de un muestreador automático, un bucle de muestra con volúmenes definidos, una columna de limpieza preenvasada y una columna de concentración llena de resina quelante, tres válvulas de 12 puertos y 4 jeringas para controlar los volúmenes y caudales de las soluciones utilizadas (Vassileva y Wysocka, 2016; Vassileva *et al.*, 2019). Las columnas contienen la resina quelante con dos grupos funcionales, ácido etilendiamino triacético (EDTA) y ácido iminodiacético (IDA), inmovilizado sobre una columna de resina de metacrilato hidrofílico. La resina absorbe los cationes metálicos (Cu^+ y Cd^+) en la superficie, mientras que los metales alcalinos y alcalinotérreos pasan la columna. El agua desionizada, el tampón acetato y el ácido de elución se transportan por una bomba peristáltica. El tampón acetato pasa por una columna de limpieza para eliminar las impurezas de los metales pesados y se transporta (Vassileva *et al.*, 2019; Wuttiga *et al.*, 2019). En resumen, la secuencia posee los siguientes pasos: 1) la muestra se cargó a través de una sonda automatizada en la bobina de muestras de 10 mL mediante una bomba de vacío; 2) la muestra se mezcló con el tampón acetato de amonio en una columna de limpieza y luego se cargó en la columna de preconcentración; 3) mientras que la matriz de agua de mar se enjuagó de la columna de preconcentración de la muestra de agua ultra pura, el seaFAST limpió el extremo, incluido la sonda y la bobina de muestreo con 2% de HNO_3 , repitiéndose los pasos anteriores hasta alcanzar el factor de preconcentración deseado a 10 veces; 4) por último los metales pesados preconcentrados se eluyeron con 2% de HNO_3 . Los parámetros de seaFAST-S3 aplicados en este estudio se muestran en la Tabla 3:

Tabla 3
Parámetros instrumentales para el tratamiento previo de muestras de agua de mar con el sistema seaFAST

Modo de análisis	desconectado
Resina de columna	Grupos funcionales IDA y EDTA
Buffer	tampón de acetato, pH 6
Eluyente	2% HNO ₃
pH de la muestra	< 3
Factor de pre-concentración	10
Volumen inicial de la muestra	10 mL
Volumen fracción final	1 mL
Rendimiento de la muestra	15 min / muestra

El tampón acetato de amonio se preparó con 280 mL de ácido acético glacial y 280 mL de hidróxido de amonio al 29%; aforado a 1 L con agua ultrapura. El pH se ajustó 6.20 ± 0.02 con AcOH o hidróxido de amonio. Tanto el ácido eluyente como el ácido de enjuague se prepararon con HNO₃ destilado y agua ultrapura. Todos los reactivos se almacenaron en recipientes de polietileno de baja densidad (PBD) enjuagados previamente con ácido.

Análisis instrumental

Metales pesados en fracciones geoquímicas

Los metales pesados (Cd y Cu) asociados a cada fracción se cuantificaron mediante espectroscopia de absorción atómica, por atomización electrotérmica en horno de grafito con corrección de fondo de deuterio (Varian SpectrAA 800). El método involucra fundamentalmente dos procesos: la atomización de la muestra y la absorción de la radiación proveniente de una fuente de átomos libres (Cu= 324.7 nm; Cd= 328.8 nm). El procedimiento al que se somete la muestra hasta la atomización involucra tres etapas: (1) Secado: una vez la muestra inyectada en el horno de grafito se eliminan por completo los solventes en los que está solubilizado el analito, en este caso H₂O y HNO₃; (2) Calcinado: se remueve la mayor cantidad de material (materia orgánica y otros compuestos volátiles), sin pérdida del analito; y (3) atomizado: se eleva la temperatura del horno rápidamente para vaporizar los residuos del calcinado. Se mide la absorbancia durante este paso. La temperatura de atomizado depende de la volatilidad del elemento. Las condiciones operativas del horno de grafito de EAA en cada etapa se resumen en la tabla 4.

Tabla 4
Condiciones operativas del horno de grafito

ETAPA	Cu			Cd		
	T (°C)	t (s)	F (L/min)	T (°C)	t (s)	F (L/min)
Secado	85	2	1.0	85	5	1.0
	85	20	1.0	95	40	1.0
	110	10	1.0	120	10	1.0
Calcinado	550	4	1.0	250	5	1.0
	550	20	1.0	250	1	1.0
	550	2	0	250	2	0
Atomizado	2300	1.8	0	1800	0.8	0
	2300	2	0	1800	2	0

Las soluciones de calibración instrumental se prepararon a partir de soluciones patrón de alta pureza certificadas (Sigma-Aldrich, TraceCERT) de Cu y Cd (1000 mg L⁻¹), diluidas con una solución de HNO₃ al 2%, a excepción de los análisis de la fracción intercambiable. En este caso, las soluciones de calibración se prepararon con una solución 1 M NH₄OAc para igualar matrices. Al analizar las soluciones se aseguró que la curva de calibración siempre fuese lineal y con un coeficiente de correlación <0.98. El límite de cuantificación (la concentración mínima de analito que se puede cuantificar con un nivel aceptable de exactitud y precisión en la muestra) fue de Cu= 249 ng g⁻¹ y Cd= 12 ng g⁻¹. Este límite se obtuvo a partir del valor mínimo detectado en la curva de calibración y la concentración de acuerdo con la cantidad y volumen de aforo introducido inicialmente. La precisión (n= 8) fue de Cu= 9.9% y Cd= 11.3%, las cuales se comprobaron utilizando soluciones patrón (sigma Aldrich). La exactitud se expresa como el porcentaje de recuperación, y se obtiene al medir la concentración de elemento de interés y su relación con el valor real certificado, en un material de referencia, en este caso sedimento marino (Tabla 5).

Tabla 5
Medición de Cu y Cd (n = 4) en el material de referencia certificado de sedimento marino (NCR MESS-2)

Muestra	Cu (ng g ⁻¹)	Cd (ng g ⁻¹)
1	4018	290
2	3963	330
3	3739	270
4	4126	290
Promedio	3962±163	295±25
Valor certificado	3930±200	240±1.0
Recuperación %	100.8	122.9

Los reactivos y el agua desionizada (AD) 18.2M ($M\Omega\text{cm}^{-2}$) que se utilizaron fueron de alta pureza para todos los análisis, y todos los recipientes de vidrio y plástico se lavaron previamente durante 48 h en HNO_3 o HCl al 10%, y se enjuagaron con AD para evitar la contaminación por Cu y Cd. La preparación de soluciones y el tratamiento químico de las muestras se realizaron en un laboratorio limpio de clase 100.

Metales pesados en fase disuelta de agua marina

Después de la preconcentración, tanto los blancos como las muestras de referencia se aforaron a 2 mL con una solución al 2% de HNO_3 y 1 ppb indio (In) para la corrección de la deriva durante el análisis ICP-MS (element XR HR-ICP-MS) (Rapp *et al.*, 2017). Se utilizaron patrones de elementos mixtos con una solución de Tuning estándar en HNO_3 2%. La precisión de los procesos analíticos para la determinación de metales pesados se verificó utilizando un material de referencia de SLEW-3 (National Research Council Canadá) (valor certificado: Cu = $1.55 \pm 0.12 \mu\text{g L}^{-1}$; Cd = $0.048 \pm 0.004 \mu\text{g L}^{-1}$; V = $2.57 \pm 0.31 \mu\text{g L}^{-1}$; Ni = $1.23 \pm 0.07 \mu\text{g L}^{-1}$). El análisis repetido de este SLEW-3 mostró una buena precisión, con tasas de recuperación totales de Cu y Cd de 86 %, V = 95 % y Ni = 82 % (n = 4). Los valores promedio de los coeficientes de variación obtenidos (en general, menos de 10%), pueden considerarse satisfactorios para el análisis ambiental (Morillo *et al.*, 2004). Los límites de detección usados para cada elemento fueron los siguientes: Cu = $0.07 \mu\text{g L}^{-1}$; Cd = $0.02 \mu\text{g L}^{-1}$; V = $0.01 \mu\text{g L}^{-1}$; y, Ni = $0.02 \mu\text{g L}^{-1}$.

Los reactivos y el agua desionizada (AD) 18.2M ($M\Omega\text{cm}^{-2}$) que se utilizaron fueron de alta pureza para todos los análisis, y todos los recipientes de vidrio y plástico se lavaron previamente durante 48 h en ácido nítrico al 10% y se enjuagaron con AD para evitar la contaminación por Cu y Cd. La preparación de soluciones y el tratamiento químico de las muestras se realizaron en un laboratorio limpio de clase 100.

Una vez analizadas las muestras se obtuvieron los datos que necesitan ser procesados para obtener la concentración final, de acuerdo con la ecuación 3.

$$C_f = \frac{C_{sp} \times V_f}{V_p}$$

Donde:

C_f = concentración final

C_{sp} = concentración de datos sin procesar

V_f = volumen final para administración al ICP-MS

V_p = volumen de muestra preconcentrada

ICPMS-XR

Alta resolución

Lavados HNO_3 2% +AUP

Análisis Estadístico

Se aplicarán las pruebas y notaciones estadísticas más comunes como son: cálculo de medias, varianzas, desviación estándar, coeficiente de variación de rangos; pruebas de significancia como comparación de la variabilidad entre grupos de datos.

Para determinar si hay diferencias significativas entre los arrecifes del grupo norte y los arrecifes del grupo sur en cada una de las fracciones geoquímicas y en el contenido total de Cu y Cd, se utilizó la prueba no paramétrica Mann-Whitney ($p < 0.05$). No se realizó un análisis estadístico más detallado, ya que en muchas muestras las concentraciones no pudieron ser determinadas.

RESULTADOS

Se llevaron a cabo dos muestreos M1 (septiembre/2015) y M2 (octubre/2018), en los que se recolectaron muestras de sedimentos superficiales calcáreos biogénicos, al SW de la zona planicie arrecifal, en 12 (M1) y 16 (M2) estaciones de muestreo. Adicionalmente se recolectaron 7 muestras de agua superficial en octubre del 2018. A continuación, se presentan los resultados de la caracterización de los sedimentos (granulometría, carbonatos, carbono orgánico), y el contenido de Cu y Cd, en las fracciones geoquímicas de los sedimentos arrecifales, y en fase disuelta en las muestras de agua. Es importante señalar que, en el primer muestreo, no se determinó la granulometría de esas muestras, por lo cual esos datos no se presentan.

Tabla 6
Valores de los parámetros sedimentarios (%) en los sedimentos de los arrecifes del SAV, y promedios ($\pm\sigma$) por grupos arrecifes y para todo el SAV

EM	M1		M2			
	CaCO ₃	COrg	CaCO ₃	COrg	Arenas	Lodos
AD	93	0.4	94	0.3	100.0	0.0
BA	85	0.5	95	0.4	100.0	0.0
GA	22	0.7	88	0.2	100.0	0.0
GL	86	0.6	88	0.8	100.0	0.0
HO	86	0.5	68	1.0	99.9	0.1
IS			89	1.1	99.7	0.3
IV		0.7	89	0.8	96.6	3.4
PG	8	0.1				
PJ		0.2	89	0.3	100.0	0.0
AF	92	0.7	90	0.4	100.0	0.0
CA	91	0.6	99	0.7	100.0	0.0
CH	90	0.7	91	0.4	100.0	0.0
IE	85	0.7	89	0.6	99.5	0.5
BL	88	0.7	89	0.9	100.0	0.0
PO			95	0.2	100.0	0.0
RZ	100	0.5	90	0.5	100.0	0.0
TO			90	0.3	100.0	0.0
GN	63.3±37.8	0.5±0.2	87.5±8.5	0.6±0.3	99.5±1.2	0.5±1.2
GS	91.1±5.4	0.6±0.1	91.7±3.6	0.5±0.2	99.9±0.2	0.1±0.2
SAV	76.0±30.6	0.5±0.2	89.6±6.7	0.6±0.3	99.7±0.8	0.3±0.8

M1= muestreo septiembre/2015. M2= muestreo octubre/2018. EM= estación de muestreo. CaCO₃= carbonatos. COrg= carbono orgánico. Arrecifes (AD= anegada de adentro. BQ= Blanquilla. GA= Gallega. GL= Galleguilla. HO= Hornos. IS= Isla de Sacrificios. IV= Isla Verde. PG= Punta Gorda. PJ= Pájaros. AF= Anegada de Afuera. CA= Cabezo. CH= Chopas. IE= Isla de Enmedio. BL= La Blanca. PO= Polo. RZ= Rizo. TO= Topatillo). GN= grupo norte. GS= grupo sur. SAV= Sistema Arrecifal Veracruzano.

Granulometría

En la Tabla 6, se muestran los resultados de los parámetros sedimentarios evaluados en este estudio. En términos generales el contenido promedio general de arenas es $99.7\pm 0.8\%$ y de lodos, la suma de limos y arcillas, de $0.3\pm 0.8\%$. Así, $<1\%$ corresponde a los lodos, los cuales básicamente son materiales siliciclásticos de origen continental, que son transportados desde las desembocaduras de los ríos, hasta los arrecifes (Horta-Puga 2017). Aunque también existen lodos calcáreos, pero por la técnica usada, no fue posible determinar la proporción de estos. La predominancia de arenas, se debe a la alta tasa de resuspensión y transporte, que no permite el depósito permanente (en la zona de planicie arrecifal, que es la más somera <1.5 m), a pesar de haber una fuerte influencia fluvial (Krutak, 1997; Rosales-Hoz *et al.*, 2007; Celis-Hernández *et al.*, 2013; Horta-Puga *et al.*, 2016).

Carbono Orgánico

El contenido promedio general de carbono orgánico es de $0.5\pm 0.2\%$, con promedios interanuales de $0.5\pm 0.2\%$ y $0.6\pm 0.3\%$ (M1 y M2, respectivamente), sin una diferencia estadísticamente significativa entre muestreos, según la prueba de Mann-Whitney ($U=109$, $p = 0.91$). En el M1 los valores más bajos se presentan en Pájaros (0.2%) y Punta Gorda (0.1%); mientras que en M2, los valores más bajos se encuentran en Gallega (0.2%) y Polo (0.2%) y los valores más altos en Isla de Sacrificios (1.1%) y Hornos (1%) (Figura 4). En general, los niveles de materia orgánica son muy bajos ($<1.1\%$). Este hecho quizá se podría explicar por: (1) los sedimentos arrecifales tienen altas tasas de resuspensión y transporte debido a la hidrodinámica del ambiente, que produce bajas tasas de depositación ($2 \text{ mg cm}^{-2} \text{ día}^{-1}$) (Tucker y Wright, 1990; Hallock, 2001; Ogston *et al.*, 2004; Perry *et al.*, 2017); (2) reciclaje intenso por la comunidad bentónica en los ecosistemas arrecifales. Esta producción está casi balanceada por la actividad de los organismos consumidores de la materia orgánica (viva o muerta) que retiran entre el 95-98% (Spalding *et al.*, 2002; Alcolado, 2004; Enochs y Glynn, 2017); hecho que soporta los resultados obtenidos en el presente trabajo.

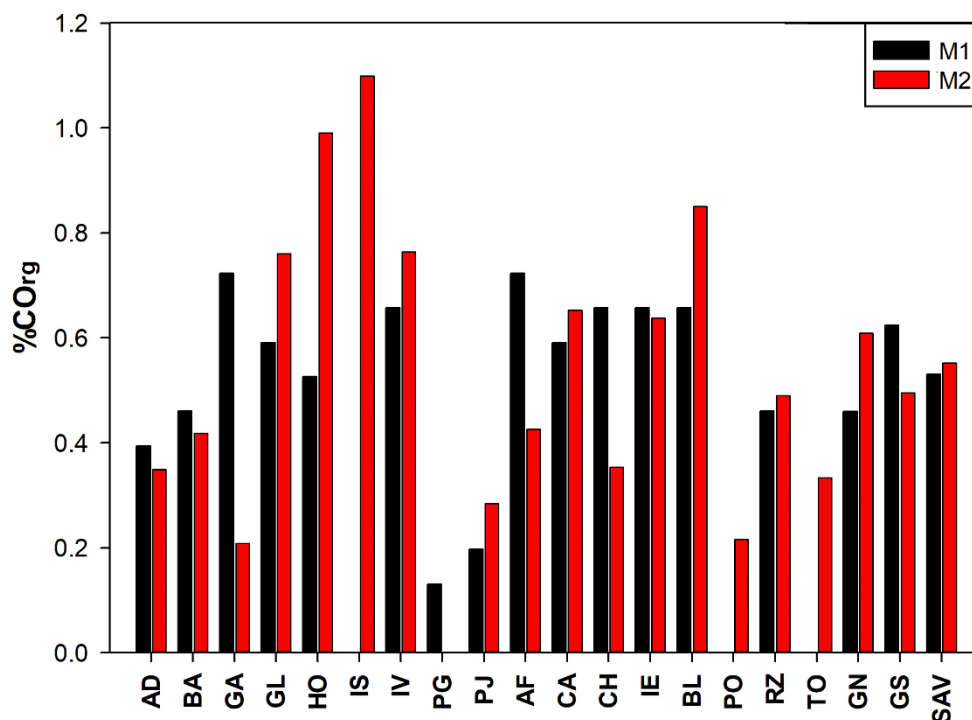


Figura 4. Cantidad de materia orgánica (%) presente en la muestra de sedimentos superficiales de los arrecifes del SAV. COrg= Carbono orgánico. M1 = muestreo septiembre/2015. M2 = muestro octubre/2018. GN= grupo norte. GS= grupo sur. SAV= Sistema arrecifal Veracruzano. Arrecifes (AD= anegada de adentro. BQ= Blanquilla. GA= Gallega. GL= Galleguilla. HO= Hornos. IS= Isla de Sacrificios. IV= Isla Verde. PG= Punta Gorda. PJ= Pájaros. AF= Anegada de Afuera. CA= Cabezo. CH= Chopas. IE= Isla de Enmedio. BL= La Blanca. PO= Polo. RZ= Rizo. TO= Topatillo).

Carbonatos

El contenido promedio general de carbonatos es de $84 \pm 20\%$, con promedios interanuales de $76 \pm 30\%$ y $90 \pm 6\%$ (M1 y M2, respectivamente), sin una diferencia estadísticamente significativa entre muestreos, según la prueba de Mann-Whitney ($U=56$, $p = 0.12$). En el M1 los valores más bajos se presentan en Punta Gorda (8%) y Gallega (22%); mientras que en M2, el valor más bajo se encuentra en Hornos (68%) y los valores más altos en Rizo (~100%) y Cabezo (99%) (M1 y M2, respectivamente) (Figura 5). En general, en el SAV la proporción de carbonatos constituye la mayor parte de los sedimentos arrecifales, alcanzando hasta el 99%. Este hecho se puede explicar debido a que en los ambientes arrecifales de depósito, los bioclastos calcáreos, son el tipo de sedimento dominante (Hallock, 2001; Perry y Hepburn, 2008; Horta-Puga, 2017). Sin embargo, los arrecifes situados al extremo norte, como son GA y PG, tienen las concentraciones más bajas durante el M1 (< 22%). Se ha demostrado que existe

transporte litoral de sedimentos finos siliciclásticos desde el norte del Golfo, provenientes de las descargas fluviales (Self, 1977; Carriquiry y Horta-Puga, 2010; Horta-Puga, 2017), lo que contribuiría a explicar las bajas concentraciones de carbonatos. Por otro lado, en el M2 se observa que el arrecife Gallega tiene proporciones más altas de carbonatos respecto al M1, debido probablemente a que la primera estación de muestreo se ubica al sur del arrecife cercano a las actividades del puerto de Veracruz y la segunda estación de muestreo se encuentra en el norte del arrecife Gallega.

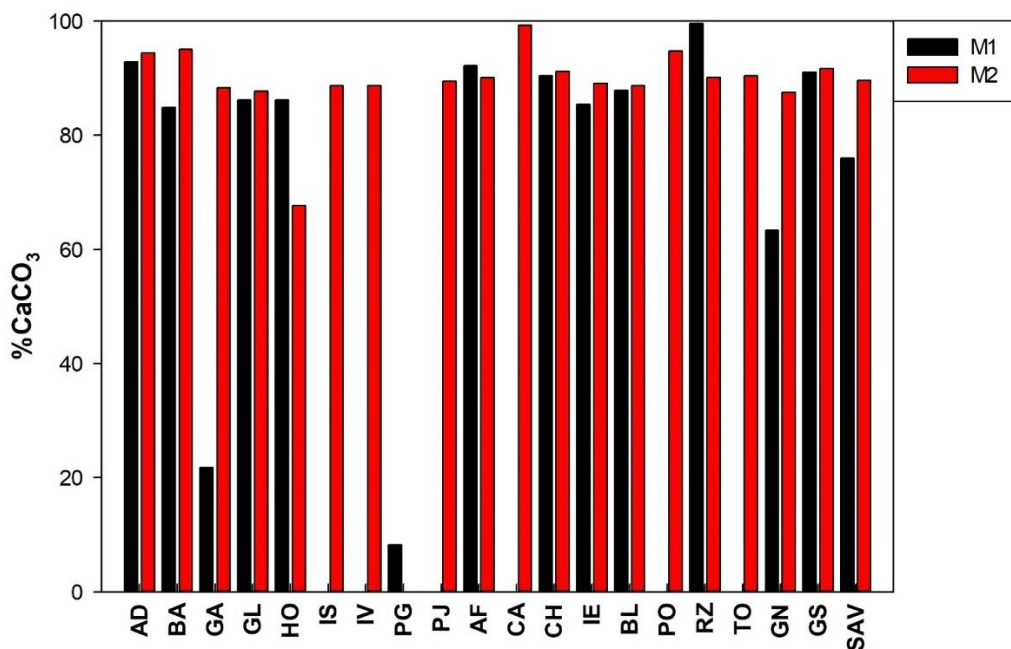


Figura 5. Cantidad de carbonatos (%) presente en la muestra de sedimentos superficiales de los arrecifes del SAV. CaCO₃= Carbonato de calcio. M1 = muestreo septiembre/2015. M2 = muestro octubre/2018. GN= grupo norte. GS= grupo sur. SAV= Sistema arrecifal Veracruzano. Arrecifes (AD= anegada de adentro. BQ= Blanquilla. GA= Gallega. GL= Galleguilla. HO= Hornos. IS= Isla de Sacrificios. IV= Isla Verde. PG= Punta Gorda. PJ= Pájaros. AF= Anegada de Afuera. CA= Cabezo. CH= Chopas. IE= Isla de Enmedio. BL= La Blanca. PO= Polo. RZ= Rizo. TO= Topatillo).

Fraccionamiento Geoquímico

Cobre

La Tabla 7 muestra la concentración de Cu para cada fracción geoquímica, así como el contenido total (suma de todas las fracciones), y los promedios para los grupos de arrecifes en sedimentos bioclásticos del SAV. Es importante señalar que, considerando los factores de dilución y las curvas de calibración, usadas durante el análisis instrumental (GFAAS), sólo se usaron los valores cuyas concentraciones se determinaron por arriba del límite de cuantificación (LC= 249 ng g⁻¹).

Contenido total (CT): La concentración total promedio de Cu fluctuó entre 3498 ng g⁻¹ en el M1 a 1995 ng g⁻¹ en el M2, sin diferencias estadísticamente significativas (Mann-Whitney, U= 85, p= 0.90). Para el M1, los valores más bajos se presentaron en los arrecifes PO, CA y BA, con concentraciones <300 ng g⁻¹, y las más alta en GA (7486 ng g⁻¹). El GN (3358±294 ng g⁻¹) presentó una concentración promedio mucho más alta que el GS (409±434 ng g⁻¹), sin embargo, no hubo diferencias significativas entre los grupos (Mann-Whitney, U= 4, p= 0.519). En la M2 las concentraciones más bajas se representaron en los arrecifes TO y IE (<300 ng g⁻¹), y la más alta en HO (4654 ng g⁻¹). Aunque el promedio general del GN (1394±134 ng g⁻¹) fue más del doble, que el del GS (681±415 ng g⁻¹), la diferencia no fue significativa (Mann-Whitney, U= 14, p= 0.0649).

Tabla 7
Concentración de Cu (ng g⁻¹) en las fracciones sedimentarias de los arrecifes del SAV, y promedios (±σ) por grupos arrecifes y para todo el SAV

EM	M1					M2				
	FI	FCOrg	FC	FR	CT ^{A,C}	FI	FCOrg	FC	FR	CT ^{A,C}
AD	ND	702	622	ND	1324	ND	314	482	ND	796
BA	ND	ND	278	ND	278	ND	ND	698	ND	698
GA	ND	1850	2983	2653	7486	ND	274	546	ND	820
GL	ND	442	301	298	1041	ND	ND	324	351	675
HO	ND	1023	926	2119	4068	ND	487	1425	2742	4654
IS						ND	538	ND	590	1128
IV						284	251	423	ND	959
PG	ND	530	878	4546	5954					
PJ						ND	332	373	718	1422
AF	ND	350	ND	ND	350	ND	300	ND	353	653
CA	ND	ND	268	ND	268	ND	ND	387	651	1038
CH	ND	ND	317	ND	317	ND	622	ND	ND	622
IE	ND	453	341	464	1258	ND	ND	ND	281	281
BL	ND	ND	263	ND	263	ND	498	ND	282	780
PO						ND	ND	279	1188	1467
RZ	ND	ND	ND	ND		ND	334	ND	ND	334
TO						ND	ND	275	ND	275
GN	-	910±571	998±1010	2404±1748	4311	284 ^B	366±118	610±380	1100±11	2316
GS	-	401±73	297±38	464 ^B	1163	-	439±150	314±64	551±387	1303
SAV	-	764±529	718±836	2016±1745	3498	284 ^B	395±129	521±343	795±785	1995

Sólo se presentan los valores de las muestras con una concentración igual o mayor al límite de cuantificación (≥249 ng g⁻¹). Para calcular los promedios no se usaron las concentraciones determinadas como “no detectables”. M1= muestreo septiembre/2015. M2= muestreo octubre/2018. EM= estación de muestreo. FI= fracción intercambiable. FCOrg= fracción carbono orgánico. FC= fracción carbonatos. FR= fracción residual. CT= concentración total. ND= no detectable.

^A= Para el cálculo del contenido total de Cu, no se sumaron las concentraciones determinadas como “no detectables”.

^B= El promedio representa un solo valor, por lo cual no se puede presentar la desviación estándar.

^C= El contenido total representa la suma de las fracciones geoquímicas, por lo cual no se puede presentar las desviaciones estándar.

Fracción intercambiable (FI): La concentración total promedio de Cu en FI fue no detectable en el M1, y la concentración de la única muestra con valores por arriba del límite de cuantificación (249 ng g⁻¹) es de 284 ng g⁻¹ en el M2. Así, no es posible determinar si existen diferencias significativas.

Fracción asociada a carbono orgánico (FCOrg): La concentración total promedio de Cu en FCOrg fluctuó entre 764±529 ng g⁻¹ en el M1 a 395±129 ng g⁻¹ en el M2, con diferencias estadísticamente significativas (Mann-Whitney, U= 14, p < 0.05). Para el M1, los valores más bajos se presentaron en los arrecifes GL, AF y IE, con concentraciones <460 ng g⁻¹, y las más alta en GA (1850 ng g⁻¹). El GN (910±571 ng g⁻¹) presentó una concentración promedio mucho más alta que el GS (409±434 ng g⁻¹), sin embargo, no hubo diferencias significativas entre los grupos (Mann-Whitney, U= 2, p= 0.228). En el M2 las concentraciones más bajas se presentaron en los arrecifes GA y IV (<300 ng g⁻¹), y la más alta en CH (622 ng g⁻¹). El promedio general del GS (439±150 ng g⁻¹) fue mayor que el del GN (366±118 ng g⁻¹), la diferencia no fue significativa (Mann-Whitney, U= 7, p= 0.352).

Fracción ligada a carbonatos (FC): La concentración total promedio de Cu en FC fluctuó entre $718 \pm 836 \text{ ng g}^{-1}$ en el M1 a $521 \pm 343 \text{ ng g}^{-1}$ en el M2, sin diferencias estadísticamente significativas (Mann-Whitney, $U = 44$, $p = 0.684$). Para el M1, los valores más bajos se presentaron en los arrecifes BA, GL y CA, con concentraciones $< 310 \text{ ng g}^{-1}$, y las más alta en GA (2983 ng g^{-1}). El GN ($998 \pm 1010 \text{ ng g}^{-1}$) presentó una concentración promedio mucho más alta que el GS ($297 \pm 38 \text{ ng g}^{-1}$), presentando diferencias estadísticamente significativas entre los grupos (Mann-Whitney, $U = 4$, $p = 0.114$). En el M2 las concentraciones más bajas se representaron en los arrecifes PO y TO ($< 300 \text{ ng g}^{-1}$), y la más alta en HO (1425 ng g^{-1}). El promedio general del GN ($610 \pm 380 \text{ ng g}^{-1}$) fue mayor que el del GS ($314 \pm 64 \text{ ng g}^{-1}$) y existió una diferencia significativa (Mann-Whitney, $U = 2$, $p < 0.05$).

Fracción residual (FR): La concentración total promedio de Cu en FR fluctuó entre $718 \pm 836 \text{ ng g}^{-1}$ en el M1 a $795 \pm 785 \text{ ng g}^{-1}$ en el M2, sin diferencias estadísticamente significativas (Mann-Whitney, $U = 14$, $p = 0.298$). Para el M1, el valor más bajo se presentó en el arrecife GL con concentraciones $< 300 \text{ ng g}^{-1}$, y las más alta en GA (2653 ng g^{-1}). El GN ($2404 \pm 174 \text{ ng g}^{-1}$) presentó una concentración promedio mucho más alta que el GS (464 ng g^{-1}). En el M2 las concentraciones más bajas se representaron en los arrecifes IE y BL ($< 300 \text{ ng g}^{-1}$), y la más alta en HO (2742 ng g^{-1}). El promedio general del GN ($1100 \pm 110 \text{ ng g}^{-1}$) fue mayor que el del GS ($551 \pm 387 \text{ ng g}^{-1}$), la diferencia no fue significativa (Mann-Whitney, $U = 6$, $p = 0.413$).

Proporción entre fracciones: En términos generales las concentraciones más altas de Cu se presentaron en la FR, aun a pesar de que el contenido de carbonatos ($> 99 \%$) es muy alto en las muestras, seguidas de la FC, la FCOrg, y por último la FI. El orden se presenta a continuación:

M1: FR (45%) > FC (30%) \approx FCOrg (25%) > FI (6%)

M2: FR (39%) > FC (29%) > FCOrg (23%) > FI (10%)

La diferencia entre temporadas de muestro, con referencia a la FI, no se considera confiable, dado que todas las muestras, excepto sólo una, presentaron concentraciones no detectables. Destaca el caso de la FC en el M1, que en la mayoría de los arrecifes presenta concentraciones/proporciones más altas que la FR, excepto en HO y PG, que son arrecifes costeros, situados a menos de 100 m de la línea de costa, en los cuales las concentraciones en la FR siguen siendo las más altas. En el M2, también se presenta este mismo patrón [Cu_{FC}] >

[Cu_{FR}], a excepción de HO. En el caso de la FC_{Org}, los arrecifes en dónde está fracción presentó las concentraciones/proporciones más altas fueron AD, GL, AF, en el M1; y CH, BL y RZ en la M2.

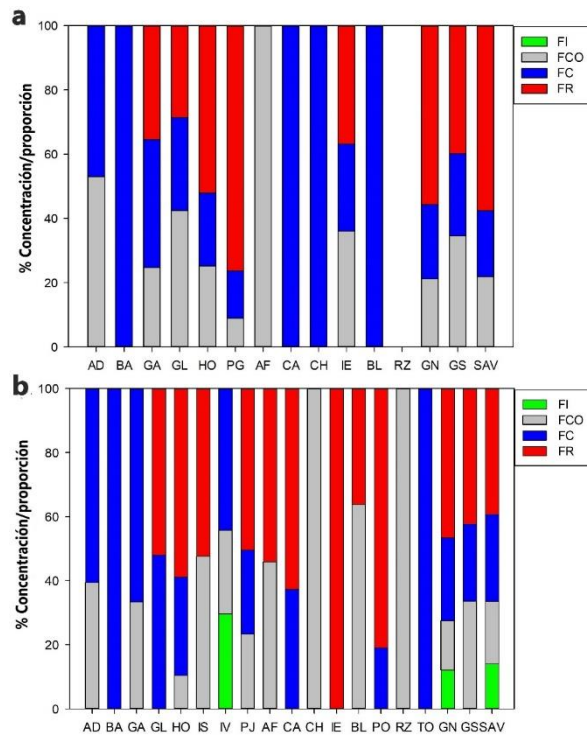


Figura 6. Concentración/proporción (%) de Cu en las fracciones sedimentarias de los arrecifes del SAV. a= M1, septiembre/2015. b= M2, octubre/2018.

Cadmio

La Tabla 8 muestra la concentración de Cd para cada fracción geoquímica, así como el contenido total (suma de todas las fracciones), y los promedios para los grupos de arrecifes en sedimentos bioclásticos del SAV. Es importante señalar que, considerando los factores de dilución y las curvas de calibración, usadas durante el análisis instrumental (GFAAS), sólo se usaron los valores cuyas concentraciones se determinaron por arriba del límite de cuantificación (LC= 12 ng g⁻¹).

Tabla 8
Concentración de Cd (ng g⁻¹) en las fracciones sedimentarias de los arrecifes del SAV, y promedios ($\pm\sigma$) por grupos arrecifes y para todo el SAV

EM	M1					M2				
	FI	FCO	FC	FR	CT ^{A,C}	FI	FCO	FC	FR	CT ^{A,C}
AD	ND	ND	37	ND	37	ND	ND	50	ND	50
BA	ND	ND	36	17	53	ND	ND	43	12	55
GA	16	ND	75	28	119	ND	ND	50	ND	50
GL	17	ND	53	ND	70	ND	ND	44	30	74
HO	19	ND	53	15	86	17	ND	52	22	91
IS						ND	ND	31	40	71
IV						ND	ND	37	ND	37
PG	ND	ND	105	27	131					
PJ						ND	ND	58	89	148
AF	ND	ND	ND	ND		12	ND	41	31	84
CA	ND	ND	28	24	52	ND	ND	61	46	107
CH	ND	ND	27	ND	27	ND	ND	37	28	65
IE	ND	ND	51	45	96	12	ND	34	51	97
BL	76	ND	26	18	120	53	ND	72	50	175
PO						ND	ND	ND	ND	
RZ	14	ND	31	ND	45	ND	ND	52	41	93
TO						ND	ND	76	51	127
GN	17 \pm 2	-	60 \pm 26	21 \pm 7	99	17 ^B	-	46 \pm 9	34 \pm 29	101
GS	45 \pm 44	-	33 \pm 10	29 \pm 14	107	26 \pm 23	-	48 \pm 22	43 \pm 10	122
SAV	28 \pm 27	-	48 \pm 24	25 \pm 10	101	24 \pm 20	-	47 \pm 16	39 \pm 21	114

Sólo se presentan los valores de las muestras con una concentración igual o mayor al límite de cuantificación (≥ 12 ng g⁻¹). Para calcular los promedios no se usaron las concentraciones determinadas como "no detectables". M1= muestreo septiembre/2015. M2= muestreo octubre/2018. EM= estación de muestreo. FI= fracción intercambiable. FCOrg= fracción carbono orgánico. FC= fracción carbonatos. FR= fracción residual. CT= concentración total. ND= no detectable.

^A= Para el cálculo del contenido total de Cd, no se sumaron las concentraciones determinadas como "no detectables".

^B= El promedio representa un solo valor, por lo cual no se puede presentar la desviación estándar.

^C= El contenido total representa la suma de las fracciones geoquímicas, por lo cual no se puede presentar las desviaciones estándar.

Contenido total (CT): La concentración total promedio de Cd fluctuó entre 101 ng g⁻¹ en el M1 a 114 ng g⁻¹ en el M2, sin diferencias estadísticamente significativas (Mann-Whitney, U= 67.5, p= 0.45). Para el M1, los valores más bajos se presentaron en los arrecifes AD, CH y RZ, con concentraciones <50 ng g⁻¹, y las más alta en PG (131 ng g⁻¹). El GN (99 \pm 37 ng g⁻¹) presentó una concentración promedio más baja que el GS (107 \pm 39 ng g⁻¹), sin embargo, no hubo diferencias significativas entre los grupos (Mann-Whitney, U= 11, p= 0.54). En el M2 la

concentración más baja se presentó en el arrecife IV (37 ng g⁻¹), y la más alta en PJ (148 ng g⁻¹). El promedio general del GS (122±35 ng g⁻¹) fue mayor que el del GN (101±35 ng g⁻¹) y existió la diferencia significativa entre grupos (Mann-Whitney, U= 10, p< 0.05).

Fracción intercambiable (FI): La concentración total promedio de Cd en FI fluctuó entre 28±27 ng g⁻¹ en el M1 a 24±20 ng g⁻¹ en el M2, sin diferencias estadísticamente significativas (Mann-Whitney, U= 6.5, p= 0.437). Para el M1, el valor más bajo se presentó en el arrecife RZ, con una concentración de 14 ng g⁻¹, y las más alta en BL (76 ng g⁻¹). El GS (45±44 ng g⁻¹) presentó una concentración promedio mucho más alta que el GN (17±2 ng g⁻¹), sin embargo, no existió un número de datos suficientes para determinar si hubo diferencias significativas entre los grupos. En la M2 las concentraciones más bajas se representaron en los arrecifes AF y IE (<15 ng g⁻¹), y la más alta en BL (53 ng g⁻¹). Aunque el promedio general del GS (26±23 ng g⁻¹) fue mayor, que el del GN (17 ng g⁻¹), no se pudo determinar si existe diferencias estadísticamente significativas por la falta de datos.

Fracción carbono orgánico (FCOrg): Las concentraciones de cadmio en esta fracción mostraron valores no detectables (< 12 ng g⁻¹) para todos los arrecifes del SAV.

Fracción carbonatos (FC): La concentración total promedio de Cd fluctuó en FC entre 48±24 ng g⁻¹ en el M1 a 47±16 ng g⁻¹ en el M2, sin diferencias estadísticamente significativas (Mann-Whitney, U= 65.5, p= 0.4). Para el M1, los valores más bajos se presentaron en los arrecifes CH, CA y BL, con concentraciones <30 ng g⁻¹, y las más alta en PG (105 ng g⁻¹). El GN (60±26 ng g⁻¹) presentó una concentración promedio mucho más alta que el GS (33±10 ng g⁻¹) con diferencias significativas entre los grupos (Mann-Whitney, U= 2, p< 0.05). En el M2 las concentraciones más bajas se presentaron en el arrecife IS e IE (<35 ng g⁻¹), y la más alta en TO (76 ng g⁻¹). El promedio general del GS (48±22 ng g⁻¹) fue mayor que el del GN (46±9 ng g⁻¹), sin embargo, no existió una diferencia significativa entre grupos (Mann-Whitney, U= 21, p= 0.4).

Fracción residual (FR): La concentración total promedio de Cd en FR fluctuó entre 25±10 ng g⁻¹ en el M1 a 39±21 ng g⁻¹ en el M2, con diferencias estadísticamente significativas (Mann-Whitney, U= 16.5, p< 0.05). Para el M1, los valores más bajos se presentaron en los arrecifes BA y BL, con concentraciones <20 ng g⁻¹, y las más alta en IE (45 ng g⁻¹). El GN (21±7 ng g⁻¹) presentó una concentración promedio más baja que el GS (29±14 ng g⁻¹), sin embargo, no

hubo diferencias significativas entre los grupos (Mann-Whitney, $U=4$, $p=0.63$). En el M2 la concentración más baja se presentó en el arrecife BA (12 ng g^{-1}), y la más alta en PJ (89 ng g^{-1}). El promedio general del GS ($43 \pm 10 \text{ ng g}^{-1}$) fue mayor que el del GN ($34 \pm 29 \text{ ng g}^{-1}$), sin embargo, no existió una diferencia significativa entre grupos (Mann-Whitney, $U=10$, $p=0.25$).

Proporción entre fracciones: En términos generales las concentraciones más altas de Cd se presentaron en la FC, aunque era de esperarse porque el carbonato biogénico es el componente principal de los sedimentos recientes de depósito de arrecife de coral (>99 %), seguidas de la FR, FI y por último la FCOrg. El orden se presenta a continuación:

M1: FC (48%) > FI (28%) > FR (25%) > FCOrg (<LC)

M2: FC (41%) > FR (34%) > FI (21%) > FCOrg (<LC)

En el M1, en la mayoría de los arrecifes se presentaron concentraciones/proporciones más altas en la FC. En el M2, se presenta el mismo patrón, a excepción de IS, AF y IE. En el caso de la FCOrg, en los dos muestreos las concentraciones/proporciones estuvieron por debajo del límite de cuantificación por lo que no eran detectables (< 12 ng g^{-1}).

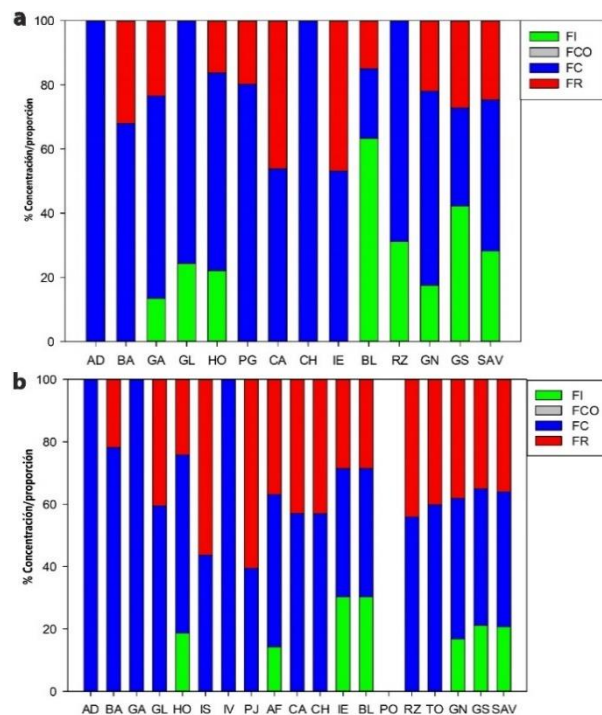


Figura 7. Concentración/proporción (%) de Cd en las fracciones sedimentarias de los arrecifes del SAV. a= M1, septiembre/2015. b= M2, octubre/2018.

Agua Marina

La tabla 9 muestra la concentración de Cu y Cd en las muestras de agua marina superficial, además en la figura 8 se representa en barras el contenido total de cada elemento en el SAV en el muestreo de octubre. La concentración del promedio en el SAV de cobre fue de $(609.3 \pm 25.7 \text{ ng L}^{-1})$ y la de cadmio $(51.1 \pm 20.9 \text{ ng L}^{-1})$. En el SAV la concentración más alta de Cu se encontró en la boca o desembocadura del río Jamapa $(657.5 \text{ ng L}^{-1})$, seguido dársena del puerto $(626.4 \text{ ng L}^{-1})$ y la menor concentración se encontró en la estación cerca de Santiaguillo $(584.4 \text{ ng L}^{-1})$. En el caso del Cadmio fue en el canal de navegación (2) (94 ng L^{-1}) al oeste del arrecife Isla Verde, seguido del punto en Gallega (49 ng L^{-1}) y la menor concentración al igual que el caso del cobre se encontró en el punto cercano al arrecife Santiaguillo (28 ng L^{-1}) .

Tabla 9
Concentración promedio (ng l^{-1}) de Cu y Cd en muestras de agua marina superficial del Sistema Arrecifal Veracruzano ($\text{media} \pm \sigma$)

Sitios de muestro	[Cu]	[Cd]
1-Boca Río Jamapa	657	49
2-Pluma Isla Enmedio	613	49
3- Santiaguillo	584	28
4- Dársena Puerto	626	38
5- Gallega	602	52
6- Canal Navegación (1)	591	44
7- Canal Navegación (2)	590	94
Promedio SAV	609 ± 25	51 ± 20

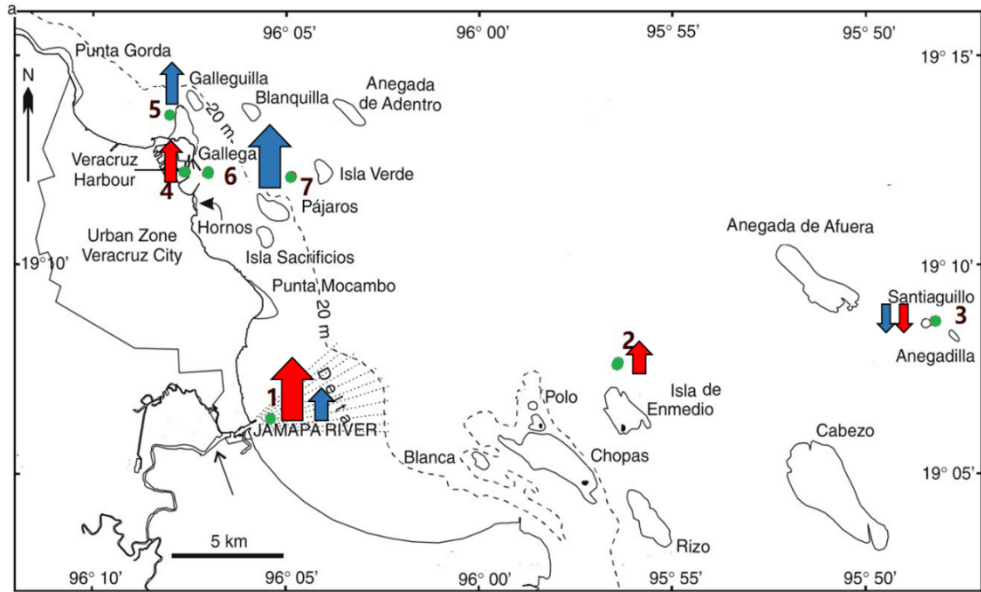


Figura 8. Distribución de las muestras recolectadas. Concentraciones de Cd (rojo) y Cu (azul) más altas (flecha hacia arriba) y más bajas (flecha hacia abajo) en muestras de aguas superficial del Sistema Arrecifal Veracruzano.

DISCUSIÓN

Fuentes de metales pesados en el SAV

Las fuentes reconocidas más importantes de metales pesados en el Sistema Arrecifal Veracruzano son: (1) los transportados por las descargas fluviales, de origen continental; (2) las descargas pluviales y de aguas residuales de la ciudad y puerto de Veracruz; (3) las actividades antropogénicas asociadas a la actividad portuaria; (4) los transportados por las corrientes oceánicas que se generan en zonas distantes; (5) la depositación seca y húmeda desde la atmósfera, que transporta metales desde áreas distantes; y (6) posiblemente los que son transportados por las aguas de surgencia desde zonas profundas (Horta-Puga, 2007; Rosales-Hoz *et al.*, 2007, 2009; Carriquiry y Horta-Puga, 2010; Celis-Hernández *et al.*, 2013; Horta-Puga *et al.*, 2013, 2016; Horta-Puga y Carriquiry, 2014; Cabral-Tena *et al.*, 2019).

Entre los transportados por las descargas fluviales, de origen continental, que afectan al SAV, existen evidencias principalmente de las descargas del río Jamapa, aunque también del río Papaloapan y del río La Antigua (Krutak, 1997). Los diferentes procesos de meteorización y erosión facilitan el transporte por los sistemas fluviales (Kersten y Förstner, 1986; Usero *et al.*, 1998; Ma *et al.*, 2016), este hecho que se ha evidenciado en el SAV debido a: (1) altos niveles de Cu en sedimentos cercanos a la desembocadura, de hasta $14.2 \mu\text{g g}^{-1}$ (Rosales-Hoz *et al.*, 2007; Navarro, 2018); (2) niveles de metales pesados en sedimentos del río Jamapa de hasta $10.2 \mu\text{g g}^{-1}$, con aproximadamente 10% de Cu biodisponible (Cabral-Tena *et al.*, 2019); y (3) reportes de enriquecimiento en la zona costera adyacente a los ríos Jamapa y La Antigua (Celis-Hernández *et al.*, 2013). Sin embargo, no solo los metales pesados de tipo litógeno influyen en el SAV, sino también toda la actividad antrópica que se desarrolla en la cuenca de captación, como son los altos niveles de Cd reportados en las macroalgas bentónicas de hasta 19.1 ng g^{-1} (Horta-Puga *et al.*, 2013, 2016).

El SAV se encuentra frente a la ciudad y puerto de Veracruz, en la cual se han conocido varios factores de estrés antropogénico, que potencialmente contribuyen a aumentar los niveles de metales pesados, a causa de diferentes actividades, tales como: lavado de sentinas, derrame de hidrocarburos, liberación de pinturas antivegetativas de las embarcaciones y buques, descarga de aguas residuales e industriales y escurrimientos costeros (Horta-Puga, 2007; Rosales-Hoz *et al.*, 2007, 2009; Horta-Puga *et al.*, 2013, 2016). Así, se han registrado altos niveles de Cu en

fase disuelta en columna de agua (550 ng L^{-1}), y en las macroalgas bentónicas (14.6 ng g^{-1}) (Rosales-Hoz *et al.*, 2009; Horta-Puga *et al.*, 2013).

La barita (BaSO_4), es un mineral ampliamente usado en la actividad petrolera en el norte del Golfo de México, principalmente durante la perforación de pozos. Se ha demostrado que este mineral es transportado en suspensión por las corrientes marinas hacia el sur del Golfo, contribuyendo a enriquecer el ambiente con Ba (Carriquiry y Horta-Puga, 2010). Considerando que el patrón de corrientes superficiales tiene una marcada estacionalidad, con dirección norte durante el verano, y sur durante el invierno (Carrillo *et al.*, 2007, Zavala-Hidalgo *et al.*, 2003), por lo tanto, se puede suponer que las actividades humanas que se desarrollan en zonas alejadas del Golfo de México podrían también ser una fuente de Cu y Cd para el SAV.

El Pb es el ejemplo principal de la depositación seca y húmeda desde la atmósfera hacia el medio marino (Nriagu, 1979; Horta-Puga, 2017). Este metal se derivó de la combustión de gasolinas con tetraetilo-Pb, contribuyendo a incrementar los niveles ambientales, tales como: columna de agua de $1.6 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$; en el esqueleto del corales de hasta $62.4 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$; en macroalgas bentónicas de hasta 22.8 ng g^{-1} ; y, en sedimentos arrecifales, a través de fraccionamiento geoquímico ($\text{FI}=3.8 \text{ ng g}^{-1}$; $\text{FCOrg}=2.0 \text{ ng g}^{-1}$; $\text{FC}=57 \text{ ng g}^{-1}$; $\text{FR}=17.5 \text{ ng g}^{-1}$; $\text{CT}=80.4 \text{ ng g}^{-1}$) (Rosales-Hoz *et al.*, 2009; Horta-Puga *et al.*, 2013, 2016; Horta-Puga y Carriquiry, 2014; Horta-Puga, 2017). Aunque no existen evidencias de otros metales en el SAV, es previsible que también exista el depósito atmosférico hacia el medio marino.

Por último, otra fuente potencial en el SAV, son los metales pesados transportados por aguas de surgencia desde zonas profundas, principalmente Cd, que tiene un comportamiento geoquímico de tipo nutriente en columna de agua, aunque esto debe demostrarse (Zavala-Hidalgo, 2003; Carrillo *et al.*, 2007; Horta-Puga, 2007; Carriquiry y Horta-Puga, 2010).

Cu y Cd asociado a las fracciones geoquímicas sedimentarias

Fracción intercambiable (FI)

Las concentraciones de Cu y Cd fueron muy bajas, ya que la mayoría estuvo por debajo del límite de cuantificación, el cual no permite hacer un análisis exhaustivo. Es posible que las proporciones muy bajas de lodos (<2%), las partículas que presentan la mayor cantidad de sitios de intercambio iónico, expliquen las bajas concentraciones en esta fracción (Soto-Jiménez y Páez-Ozuna, 2001; García-Rico *et al.*, 2004; Ranjbar *et al.*, 2018). Aunque la fracción intercambiable representó hasta el 18% del contenido promedio total de Cd y 10% de Cu (proporciones que se calcularon promediando la concentración de las muestras con concentración no detectable, usando como valor el 50% del límite de cuantificación). Aun así, los niveles de Cu y Cd en los sedimentos son tres órdenes de magnitud más altos que los registrados en columna de agua en fase disuelta (Tabla 9), lo que indica que estas fracciones no se encuentran en equilibrio, por lo cual es posible que diversos procesos químicos y biológicos en la matriz sedimentaria, influyan de manera importante en esta fracción (Tessier *et al.*, 1979; Millero, 2013). Por lo que se refiere al Cu, la única muestra con concentración detectable fue la del arrecife IV (284 ng g⁻¹), del M2. Ese valor podría ser explicado por el hecho de que en esta muestra tiene la proporción más alta de lodos. Sin embargo, es un orden de magnitud más bajo que el valor promedio registrado en macroalgas (3.4 µg g⁻¹) en el SAV (Horta-Puga *et al.*, 2017). En cuanto al Cd, posee los valores más altos (16-73 ng g⁻¹) en los arrecifes BL (el más cercano a la desembocadura del Jamapa), GA, GL y HO (arrecifes ubicados cerca de la zona urbana), en general para ambos muestreos, aunque la mayoría de los sitios por debajo el límite de detección. El contenido de Cd en macroalgas en el SAV tiene una amplia variación (ND-83 ng g⁻¹), con un promedio general de 17.9 ng g⁻¹ (Horta-Puga *et al.*, 2017), por lo que se asume que presentan concentraciones similares.

Fracción asociada a carbono orgánico (FCOrg)

Todas las muestras poseen concentraciones no detectables de Cd en esta fracción. Considerando que las muestras presentaron muy baja proporción de carbono orgánico, y que el Cd es un elemento no esencial y, generalmente muy tóxico, aun en bajas concentraciones, y que los seres vivos tienden a no incorporarlo, esto podría explicar las concentraciones tan bajas en esta fracción (Friberg *et al.*, 1971; Sigel *et al.*, 2013).

Cu presenta concentraciones similares o incluso más altas que las que se encontró en la fracción de carbonatos (Tabla 7). El tener concentraciones más altas en esta fracción se explica porque el Cu es un elemento esencial, que los seres vivos incorporan en diversas moléculas con diferentes funciones biológicas y al morir los cuerpos de los organismos se depositan en el fondo contribuyendo a aumentar la concentración de Cu en la materia orgánica sedimentaria (Flemming y Trevors, 1989; Horta-Puga *et al.*, 2013; Bainbridge *et al.*, 2019). Sin embargo, las concentraciones que fluctúan desde ND hasta 2983 ng g⁻¹, con promedio general de ~556 ng g⁻¹, son aproximadamente un orden de magnitud superiores a la concentración promedio en columna de agua (609 ng L⁻¹). Así, asumiendo que la materia orgánica depositada en los sedimentos bioclásticos del SAV puede ser de origen arrecifal y/o tener un origen continental (Horta-Puga *et al.*, 2013; Horta-Puga, 2017), no es posible asociarla directamente con lo registrado en las aguas circundantes.

En general, existe cierta tendencia a que se presenten valores más altos de Cu en arrecifes cercanos a la línea de costa (GA, HO, PG, BL y CH), lo cual puede estar ligado a la actividad humana en el puerto y ciudad de Veracruz, y a la influencia del Jamapa (Rosales-Hoz *et al.*, 2007; Horta-Puga *et al.*, 2013; Cabral-Tena *et al.*, 2019).

Fracción asociada a carbonatos (FC)

Los sedimentos en ambientes sedimentarios arrecifales están compuestos principalmente por bioclastos calcáreos, o restos de organismos calcificadores como son corales, algas coralinas, moluscos, equinodermos, etc. (Tucker y Wright, 1990; Hallock, 2001). Al formar sus esqueletos o conchas, generalmente incorporan diversos elementos (Cd, Cu, Pb, Ni, Ba, Sr, Mg, etc.), que obtienen directamente de la columna de agua, y que sustituyen al Ca en la molécula de carbonato, en proporciones que, frecuentemente están en equilibrio, con su concentración en columna de agua (Tessier *et al.*, 1979; Kersten y Förstner, 1986; Shen y Boyle, 1988; Filgueiras *et al.*, 2002; Gleyzes *et al.*, 2002). Dado que el contenido de carbonatos en las muestras es alto, la mayoría de ellos con una proporción >85% (Tabla 6), es previsible que esta fracción presente concentraciones altas de Cu y Cd, que sólo se ubican por debajo de la fracción residual.

Hay cierta tendencia a que se presenten valores más altos de Cu y Cd en arrecifes cercanos a la línea de costa (GA, HO, PG), lo que sugiere que las actividades humanas están potencialmente registradas en los esqueletos carbonatados. Asimismo, en el caso del Cd, los

arrecifes más alejados de la costa (AD, AF, CA y TO), también poseen concentraciones relativamente altas. Aunque muy especulativo, una posible fuente de Cd en estos arrecifes alejados de la costa, serían las aguas que afloran desde el fondo a la superficie (surgencia), de las cuales hay evidencia, ya que la temperatura de las aguas superficiales es 1-2 °C más baja, de lo esperado durante los meses de verano (Zavala-Hidalgo *et al.*, 2006; Mateos-Jasso *et al.*, 2012). En general las aguas de surgencia son potencialmente ricas en nutrientes y elementos como el Cd, que tiene un comportamiento geoquímico de tipo nutriente en columna de agua (Salomons y Förstner, 1984; Neff, 2007). Sin embargo, precisamente la muestra de agua tomada en el arrecife más alejado (Santiaguillo), contra lo esperado, es la que presenta la concentración más baja de Cd (28 ng L⁻¹). Por lo anterior, es necesario estudiar este aspecto en el futuro.

Fracción Residual (FR)

Los niveles promedio más altos de Cu se encontraron en esta fracción, mientras que, para el Cd, es la segunda más importante. Esto implica, que los minerales presentes en esta fracción, ortosilicatos complejos, que conforman las partículas finas sedimentarias terrígenas (lodos= limos + arcillas), representan una fuente muy importante de Cu y Cd en el ambiente arrecifal. De hecho, en el arrecife PG, que es el que presenta la menor proporción de carbonatos, y presumiblemente la proporción más alta de partículas siliciclásticas, es el sitio con la concentración más alta de Cu (4546 ng g⁻¹), al igual que lo reportado previamente para Pb (Horta-Puga, 2017). La variabilidad observada en esta fracción implica una dinámica compleja de la contribución de los materiales terrígenos al SAV, dónde no hay un patrón definido, ni espacial ni temporal, aunque se existe cierta tendencia a presentarse concentraciones más altas en los arrecifes cercanos a la costa (GA, HO y PG).

Contenido total (CT)

El contenido total promedio, de manera simple, la suma de la concentración de todas las fracciones (Tessier *et al.*, 1979), es en realidad muy baja (Cu: 1995 ng g⁻¹; Cd 114 ng g⁻¹), por lo cual no se puede considerar el SAV un ambiente contaminado (NOAA, 2008). En general se puede observar que el contenido total de Cu y Cd también refleja los valores más altos en las estaciones cercanas a la costa (GA, HO, PG), y en las influenciadas por el Jamapa (PO). La concentración más alta se presentó en GA (7486 ng g⁻¹, M1), sin embargo, en el M2 fue mucho más baja (820 ng g⁻¹).

Elementos traza en agua superficial marina

La concentración promedio de Cu ($609 \pm 25 \text{ ng L}^{-1}$) son en general bajas, y relativamente con poca variación. En el caso del Cd en fase disuelta a nivel global se encuentra en mar abierto a una concentración de $1\text{-}100 \text{ ng L}^{-1}$. Mientras en la zona costera al sur del río Mississippi está a 27 ng L^{-1} , el río más grande del Golfo de México. Estos valores muestran que los niveles de Cd en el SAV Cd ($51 \pm 20 \text{ ng L}^{-1}$) son muchos más altos que los reportados en otros lugares (Neff, 2007). Este hecho podría explicarse por las descargas fluviales (Krutak, 1997; Horta-Puga *et al.*, 2013, 2016) y la actividad antropogénica desarrollada en la ciudad y puerto de Veracruz (Horta-Puga, 2007).

Comparación con otras regiones del mundo y México

Al evaluar la calidad ambiental del SAV (Tabla 11), se contrastó los resultados con varias regulaciones ambientales, concentraciones naturales, valores reportados en otras zonas costeras y arrecifales y con las concentraciones de Cu y Cd registradas en las rocas ígneas del volcán Pico de Orizaba, que podría considerarse como un registro de fondo que más influye al SAV. Los valores de concentraciones totales de Cu y Cd de este trabajo fueron de hasta un orden de magnitud menor que los reportadas en la Tabla 11 (Rosales-Hoz *et al.*, 2007; Buchman, 2008; Schaaf y Carrasco-Núñez, 2010; Celis-Hernández *et al.*, 2013). En general, las concentraciones totales de Cu y Cd de sedimentos, de la mayoría de las estaciones de muestreo del SAV, no excedieron ninguna regulación ambiental nacional (SEMARNAT 1996), ni las directrices de calidad para ecosistemas marinos (NOAA): TEL (nivel de fondo umbral) y PEL (nivel de efecto más probable) (Buchman, 2008). Sin embargo, existe cierta tendencia que los niveles se incrementen en las estaciones de muestreo cercanas a las fuentes potenciales de contaminación, como ya se ha comentado anteriormente, aunque ningún de estos puntos superó los valores de referencia reportados en la Tabla 11, por lo tanto, estos sitios se consideran no afectados, como se ha sugerido en otros estudios de sedimentos (Rosales-Hoz *et al.*, 2009; Horta-Puga *et al.*, 2016; Horta-Puga, 2017).

Por otro lado, en fase disuelta en columna de agua, al comparar el nivel promedio de Cd (51 ng L^{-1}) para el SAV, está por encima de los valores reportados para la desembocadura del río Mississippi (13 ng L^{-1}) y norte del Golfo de México ($10\text{-}15 \text{ ng L}^{-1}$) (Neff, 2007). De modo que, el SAV no puede descartar posibles fuentes de contaminación ambiental futura.

Tabla 10
Concentración de referencia para materiales naturales, límites máximos permisibles establecidos en regulaciones ambientales y comparación de la concentración promedio de cada una de las fracciones y contenido total de Cu y Cd para diferentes sedimentos

Autor	Material/localidad	Sedimento (ng g ⁻¹)										
		Contenido Cu					Contenido Cd					
		Biodisponible	FI	FCOrg	FC	FR	CT	FI	FCOrg	FC	FR	CT
Taylor y McLennan (1995)	Valor fondo: corteza superior						25000					98
Turekian y Wedepohl (1961)	valor fondo: rocas ígneas						10000					130
Turekian y Wedepohl (1961)	Valor fondo: mar profundo						30000					420
Schaaf y Carrasco-Núñez (2010)	Valor fondo: pico Orizaba						14500					
Buchman, NOAA (2008)	TEL: niveles de efecto umbral						18700					680
Buchman, NOAA (2008)	PEL: niveles de efecto probable						108000					4210
Celis Hernandez et al., (2013)	Desembocadura ríos						25000					
Rosales-Hoz et al., (2007)	Sedimentos Isla Sacrificos-SAV						5900-2000					
Horta-Puga et al., (2016)	Macroalgas-SAV						2930±1870					13.7 ± 9.5
Navarro (2018)	Sedimentos desembocadura SAV	100				9000	9100±6700					
Navarro (2018)	Sedimentos GN	400				3700	4100±3500					
Navarro (2018)	Sedimentos GS	0				5000	5300±3200					
Cabral-Tena et al., (2019)	Sedimentos Río Jamapa	1000				9000	10200±5200					
Jerry Neff et al., (2002)	Sedimentos costeros mundial											540
Jerry Neff et al., (2002)	Sedimentos no contaminado											100-200
García-Rico et al., (2004)	Sedimentos costeros-Sonora		80-170	200-600	80-120	5020-11970	5930-14850	< 50	80-250	90-110	200-402	257-562
Ranjbar et al., (2018)	Sedimentos arrecifales Golfo Pérsico		2666	3333	667	5999	13330	230	115	288	115	1150
Este trabajo	SAV		284	547±386	619±630	1231±1298	2746	24±23	-	48±18	35±18	108
	GN		284	590±467	759±734	1637±1523	3313	17±1	-	52±19	31±23	100
	GS		ND	413±122	313±46	562±348	1233	33±30	-	46±18	43±12	115
Contenido en columna de agua (ng L⁻¹)												
Jerry Neff et al., (2002)	Río Missisipi (RM)											13
	Zona costera sur RM											27
	Norte Golfo México											10-15
Rosales-Hoz et al., (2009)	Isla Sacrificos-SAV						1860					
	Puerto						550					
	Descarga río Jamapa						3450					
CONAGUA (2019)	Río Jamapa											< 200
SEMARNAT, NOM101 (1996)	Explotación pesquera, navegación						4000000					200000
Buchman, NOAA (2008)	Valor agudo						4800					40000
Buchman, NOAA (2008)	Valor crónico						3100					8800
Este trabajo	SAV						609±26					51±21

CONCLUSIONES

Los niveles de Cu y Cd en la mayoría de las muestras presentaron concentraciones por debajo del límite de cuantificación, sobre todo en la FI y FCOrg.

La alta variabilidad en las concentraciones de los metales analizados no permitió determinar un patrón espacial y temporal de manera estadística en el SAV.

Existe cierta tendencia (sin significancia estadística) respecto a que se presentaron concentraciones más altas (prácticamente todas las fracciones) en las estaciones cercanas a la línea de costa y a la desembocadura del río Jamapa.

El fraccionamiento geoquímico mostró que los niveles de Cu presentaron mayor asociación en la FR, lo que indica quizá un origen litológico de este metal en la zona. En cuanto a los niveles de Cd, presentaron mayor asociación en la fracción ligada a carbonatos, pero es importante un estudio más detallado para ser más concluyente con las fuentes potenciales.

Entre los muestreos interanuales no se presentaron diferencias estadísticamente significativas, según la prueba Mann-Whitney ($p < 0.05$), tanto para las fracciones geoquímicas como para los análisis granulométricos, carbono orgánico y carbonatos.

Las concentraciones totales de Cu y Cd son muy bajas y no representan un riesgo ambiental al ser comparados con diferentes niveles de fondo, otros sistemas arrecifales o con criterios de calidad para sedimentos marinos (p. ej., NOAA), y que, por lo tanto, la suma de las fracciones intercambiable, carbono orgánico y carbonatos (biodisponible), tampoco representa un riesgo.

Los niveles especialmente de Cd en fase disuelta en columna de agua de acuerdo con la norma nacional se encontraron más bajos. Sin embargo, al comparar los niveles con otras zonas marinas de influencia fluvial, estuvieron por encima de estos. Lo que requiere una mayor investigación sobre los procesos geoquímicos que explican el patrón y comportamiento del Cd.

LITERATURA CITADA

- Acevedo, R., Morelock, J., y Olivieri, R. A. (2007). Modification of Coral Reef Zonation by Terrigenous Sediment Stress. *Palaios*, 4(1), 92. <https://doi.org/10.2307/3514736>
- Alcolado, P. M. (2004). Manual de capacitación para el monitoreo voluntario de alerta temprana en arrecifes coralinos. En *Ministerio de Ciencia, Tecnología y Medio Ambiente, Proyecto (Agencia de Medio Ambiente), PNUD/GEF Sabana-Camagüey, Instituto de Oceanología y MINTUR. La Habana, Cuba.*
- Armstrong-Altrin, J. S., Nagarajan, R., Balaram, V., y Natalhy-Pineda, O. (2015). Petrography and geochemistry of sands from the Chachalacas and Veracruz beach areas, western Gulf of Mexico, Mexico: Constraints on provenance and tectonic setting. *Journal of South American Earth Sciences*, 64, 199–216. <https://doi.org/10.1016/j.jsames.2015.10.012>
- Avendaño-Alvarez, O., Salas-Monreal, D., Marin-Hernandez, M., Salas-de-Leon, D. A., y Monreal-Gomez, M. A. (2017). Annual hydrological variation and hypoxic zone in a tropical coral reef system. *Regional Studies in Marine Science*, 9, 145–155. <https://doi.org/10.1016/j.rsma.2016.12.007>
- Bainbridge, Z., Lewis, S., Bartley, R., Fabricius, K., Collier, C., Waterhouse, J., ... Brodie, J. (2019). *Sedimentos finos y materia orgánica en partículas : una revisión y estudio de caso sobre el transporte de cresta a arrecife , transformaciones , destinos e impactos en los ecosistemas.* 1–36.
- Bautista, F., Tropicales, R. N., y Ediciones, U. (1999). *DEL SUELO POR METALES PESADOS.* 1–67.
- Bowen, H. J. M. (1982). *Environmental Chemistry.* 3, 302.
- Buchman, M. F. (2008). *Screening Quick Reference Tables (SQiRTs).*
- Bui, T. K. L., Do-Hong, L. C., Dao, T. S., y Hoang, T. C. (2016). Copper toxicity and the influence of water quality of Dongnai River and Mekong River waters on copper bioavailability and toxicity to three tropical species. *Chemosphere*, 144, 872–878. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.09.058>
- Bulcke, F., Santofimia-Castaño, P., Gonzalez-Mateos, A., y Dringen, R. (2015). Modulation

- of copper accumulation and copper-induced toxicity by antioxidants and copper chelators in cultured primary brain astrocytes. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 32, 168–176. <https://doi.org/10.1016/j.jtemb.2015.07.001>
- Cabral-Tena, R., Córdova, A., López-galindo, F., Morales-aranda, A., Reyes-mata, A., Soler-aburto, A., y Horta-Puga, G. (2019). *Distribution of the bioavailable and total content of copper and lead , in river sediments of the Jamapa-Atoyac fluvial system , Mexico.*
- Caeiro, S., Costa, M. H., Ramos, T. B., Fernandes, F., Silveira, N., Coimbra, A., ... Painho, M. (2005). Assessing heavy metal contamination in Sado Estuary sediment: An index analysis approach. *Ecological Indicators*, 5(2), 151–169. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2005.02.001>
- Cao, J., Xue, A. H., y Sigg, A. L. (2006). *Effects of pH and Ca competition on complexation of cadmium by fulvic acids and by natural organic ligands from a river and a lake.* 375–387. <https://doi.org/10.1007/s10498-006-9004-6>
- Carrillo, L., Horta-Puga, G., y Carricart-Ganivet, J. (2007). Climate and oceanography. *Coral reefs of the southern Gulf of Mexico. Texas A&M University Press. Corpus Christi, USA*, 34–40.
- Carriquiry, J., y Horta-Puga, G. (2010). The Ba/Ca record of corals from the Southern Gulf of Mexico: Contributions from land-use changes, fluvial discharge and oil-drilling muds. *Marine Pollution Bulletin*, 60(9), 1625–1630. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2010.06.007>
- Celis-Hernández, O., Rosales-Hoz, L., y Carranza-Edwards, A. (2013). Heavy metal enrichment in surface sediments from the SW Gulf of Mexico. *Environmental Monitoring and Assessment*, 185(11), 8891–8907. <https://doi.org/10.1007/s10661-013-3222-3>
- Celis-Hernández, O., Rosales-Hoz, L., Cundy, A. B., y Carranza-Edwards, A. (2017). Sedimentary heavy metal (loid) contamination in the Veracruz shelf, Gulf of Mexico: A baseline survey from a rapidly developing tropical coast. *Marine Pollution Bulletin*, 119(2), 204–213. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.03.039>
- Chávez, E., Tunnell, J., y Withers, K. (2007). Reef zonation and ecology: Veracruz shelf and Campeche Bank. *Coral Reefs of the Southern Gulf of Mexico, W. Tunnel, EA Chávez and*

K. Withers (eds.). *Texas University Press, Huston*, 41–67.

Chester, R., y Murphy, K. J. T. (1990). *Metals in the marine atmosphere*. CRC Press: Florida.

CONANP. (2017). Programa de Manejo del Parque Nacional Sistema Arrecifal Veracruzano. Recuperado de simec.conanp.gob.mx website: https://simec.conanp.gob.mx/pdf_pcym/135_DOE.pdf

Cortés, J., y Risk, M. J. (1985). Coral Reef Paper a Reef Under Siltation Stress : Cahuita , Costa Rica. *Bulletin of Marine Science*, 36(2), 339–356.

Cullen, J. T., y Maldonado, M. T. (2013). Biogeochemistry of Cadmium and the Release to the Environment. En A. Sigel, H. Sigel, & R. K. O. Sigel (Eds.), *Cadmium: From Toxicity to Essentiality* (pp. 31–62). https://doi.org/10.1007/978-94-007-5179-8_2

Dubinsky, Z., y Stambler, N. (2011). Coral reefs: An ecosystem in transition. En *Coral Reefs: An Ecosystem in Transition*. <https://doi.org/10.1007/978-94-007-0114-4>

Enochs, I. C., y Glynn, P. W. (2017). *Coral Reefs of the Eastern Tropical Pacific* (Vol. 8). <https://doi.org/10.1007/978-94-017-7499-4>

Filgueiras, A. V., Lavilla, I., y Bendicho, C. (2002). Chemical sequential extraction for metal partitioning in environmental solid samples. *Journal of Environmental Monitoring*, 4(6), 823–857. <https://doi.org/10.1039/b207574c>

Flemming, C. A., y Trevors, J. T. (1989). Copper toxicity and chemistry in the environment: a review. *Water, Air, and Soil Pollution*, 44(1–2), 143–158. <https://doi.org/10.1007/BF00228784>

Friberg, L., Piscator, M., y Nordberg, G. (1971). *Cadmium in the Environment*. CRC press.

Furness, R. W., y Rainbow, P. S. (1990). *Heavy Metals in the Marine Environment*.

García-Rico, L., Soto-Cruz, M., Jara-Marini, M., y Gómez-Álvarez, A. (2004). Fracciones geoquímicas de Cd, Cu y Pb en sedimentos costeros superficiales de zonas ostrícolas del Estado de Sonora, México. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 20(4), 159–167.

Gardiner, J. (1974). The chemistry of cadmium in natural water—II. The adsorption of cadmium on river muds and naturally occurring solids. *Water Research*, 8(3), 157–164.

- Gleyzes, C., Tellier, S., y Astruc, M. (2002). Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments: a review of sequential extraction procedures. *Trac-Trends in Analytical Chemistry*, 21(6–7), 451–467. [https://doi.org/10.1016/S0165-9936\(02\)00603-9](https://doi.org/10.1016/S0165-9936(02)00603-9)
- Gold-bouchot, G., Rubio-piña, J., Montero-muñoz, J., Ramirez-miss, N., y Echeverría-garcía, A. (2017). Pollutants and biomarker responses in two reef fish species (*Haemulon aurolineatum* and *Ocyurus chrysurus*) in the Southern Gulf of Mexico. *Marine Pollution Bulletin*, 116(1–2), 249–257. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.12.073>
- Hallock, P. (2001). Coral reefs, carbonate sediments, nutrients, and global change. En *The history and sedimentology of ancient reef systems* (pp. 387–427). Springer.
- Hernandez-Avila, M. L., Roberts, H. H., y Rouse, L. J. (1977). *Hurricane-Generated Waves and Coastal Boulder Rampart Formation*. LOUISIANA STATE UNIV BATON ROUGE COASTAL STUDIES INST.
- Horta-Puga, G. (2007). Environmental Impacts. *Coral reefs of the southern Gulf of México*, 126.
- Horta-Puga, G. (2017). Geochemical partitioning of lead in biogenic carbonate sediments in a coral reef depositional environment. *Marine Pollution Bulletin*, 116(1–2), 71–79. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.12.049>
- Horta-Puga, G., y Carriquiry, J. (2014). The last two centuries of lead pollution in the southern Gulf of Mexico recorded in the annual bands of the scleractinian coral *Orbicella faveolata*. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 92(5), 567–573. <https://doi.org/10.1007/s00128-014-1222-9>
- Horta-Puga, G., Cházaro-Olvera, S., Winfield, I., Avila-Romero, M., y Moreno-Ramírez, M. (2013). Cadmium, copper and lead in macroalgae from the Veracruz Reef System, Gulf of Mexico: Spatial distribution and rainy season variability. *Marine Pollution Bulletin*, 68(1–2), 127–133. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2012.12.008>
- Horta-Puga, G., Cházaro-Olvera, S., Winfield, I., Lozano-Abusto, M., y Arenas-Fuentes, V. (2016). Heavy metals in macroalgae from the Veracruz Reef System , Southern Gulf of Mexico Metales pesados en macroalgas del Sistema Arrecifal Veracruzano , sur del Golfo

- de México. *Bio-ciencias*, 52(55), 326–339.
- Huang, B., Kuo, S., y Bembenek, R. (2004). *AVAILABILITY OF CADMIUM IN SOME PHOSPHORUS FERTILIZERS*. 37–51.
- Hughes, T. P. (1999). Off-reef transport of coral fragments at Lizard Island, Australia. *Marine Geology*, 157(1–2), 1–6. [https://doi.org/10.1016/S0025-3227\(98\)00187-X](https://doi.org/10.1016/S0025-3227(98)00187-X)
- Inoue, M., Suzuki, A., Nohara, M., Kan, H., Edward, A., y Kawahata, H. (2004). Coral skeletal tin and copper concentrations at Pohnpei, Micronesia: Possible index for marine pollution by toxic anti-biofouling paints. *Environmental Pollution*, 129(3), 399–407. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2003.11.009>
- Islam, M. S., Ahmed, M. K., Raknuzzaman, M., Habibullah -Al- Mamun, M., y Islam, M. K. (2015). Heavy metal pollution in surface water and sediment: A preliminary assessment of an urban river in a developing country. *Ecological Indicators*. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2014.08.016>
- Jones, S., y Frostick, L. (2002). *Sediment flux to basins: causes, controls and consequences*. Geological Society of London.
- Kabata-Pendias, A. (2010). *Trace elements in soils and plants*. CRC press.
- Kershaw, S. (1994). Classification and geological significance of biostromes. *Facies*, 31(1), 81–91. <https://doi.org/10.1007/BF02536934>
- Kersten, M., y Förstner, U. (1986). Chemical fractionation of heavy metals in anoxic estuarine and coastal sediments. *Water Science and Technology*, 18(4–5), 121–130.
- Krutak, P. (1997). Petrography and provenance of siliciclastic sediments, Veracruz-Anton Lizardo reefs, Mexico. *Ocean and Polar Research*, 19(3), 231–243.
- Lee, P. K., Kang, M. J., Yu, S., Ko, K. S., Ha, K., Shin, S. C., y Park, J. H. (2017). Enrichment and geochemical mobility of heavy metals in bottom sediment of the Hoedong reservoir, Korea and their source apportionment. *Chemosphere*, 184, 74–85. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.05.124>
- Likens, G. E. (2009). *Biogeochemistry of Inland Waters : A Derivative of Encyclopedia of Inland Waters*. Recuperado de

<http://www.sciencedirect.com/science/referenceworks/9780123706263>

- López, J., y Mandado, C. (2002). Extracciones químicas secuenciales de metales pesados. Aplicación en ciencias geológicas. *Estudios Geológicos*, 58, 133–144. <https://doi.org/10.3989/egeol.02585-6118>
- Ma, X., Zuo, H., Tian, M., Zhang, L., Meng, J., Zhou, X., ... Liu, Y. (2016). Assessment of heavy metals contamination in sediments from three adjacent regions of the Yellow River using metal chemical fractions and multivariate analysis techniques. *Chemosphere*. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.08.026>
- Marin, B., Valladon, M., Polve, M., y Monaco, A. (1997). Reproducibility testing of a sequential extraction scheme for the determination of trace metal speciation in a marine reference sediment by inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 342(2–3), 91–112. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(96\)00580-6](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(96)00580-6)
- Markert, B., y Friese, K. (2000). *Trace elements: their distribution and effects in the environment* (Vol. 4). Elsevier.
- Martínez, Y., y Rivero, C. (2005). Evaluación de diferentes métodos para determinar las fracciones de metales pesados presentes en el suelo. *Revista Ingeniería UC.*, 12(3), 7.
- Millero. (2013). Chemical Oceanography. En *Pressure Vessel Design Manual* (4a ed.). <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-387000-1.01001-9>
- Millward, G. E. (1995). Processes affecting trace element speciation in estuaries. *Analyst*, 120(March).
- Morgan, K. M., y Kench, P. S. (2014). A detrital sediment budget of a Maldivian reef platform. *Geomorphology*, 222, 122–131. <https://doi.org/10.1016/j.geomorph.2014.02.013>
- Morillo, J., Usero, J., y Gracia, I. (2004). Heavy metal distribution in marine sediments from the southwest coast of Spain. *Chemosphere*, 55(3), 431–442. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2003.10.047>
- Navarro, E. (2018). *Niveles de Cu total y biodisponible en sedimentos inter-arrecifales en la plataforma continental frente al puerto de Veracruz*. Universidad Nacional Autónoma de México.

- Neff, J. M. (2007). Cadmium in the Ocean. *Bioaccumulation in Marine Organisms*, (December 2002), 89–102. <https://doi.org/10.1016/b978-008043716-3/50006-3>
- Nriagu, J. (1979). Global inventory of natural and anthropogenic emissions of trace metals to the atmosphere. *Nature*, 279(5712), 409–411.
- Nriagu, J., y Pacyna, J. (1988). Quantitative Assessment of Worldwide Contamination of Air, Water and Soil by Trace Metals. *Nature*, 5886(333), 134-139.
- Ochoa-Herrera, V., León, G., Sierra-Alvarez, R., Banihani, Q., y Field, J. A. (2011). Toxicity of copper(II) ions to microorganisms in biological wastewater treatment systems. *Science of The Total Environment*, 412–413, 380–385. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.09.072>
- Ochoa, J. L. (2003). ENSO phenomenon and toxic red tides in Mexico. *Geofisica Internacional*, 42(3), 505–515.
- Ogston, A. S., Storlazzi, A. D., Field, M. E., y Presto, M. K. (2004). *Sediment resuspension and transport patterns on a fringing reef flat , Molokai , Hawaii*. 559–569. <https://doi.org/10.1007/s00338-004-0415-9>
- Ortiz-Lozano, L. (2012). Identification of priority conservation actions in marine protected areas: Using a causal networks approach. *Ocean and Coastal Management*, 55, 74–83. <https://doi.org/10.1016/j.ocecoaman.2011.10.013>
- Páez, L. E. C., Del Socorro Bravo Realpe, I., Peinado, F. J. M., y Flores, J. C. M. (2016). Extracción secuencial de metales pesados en dos suelos conta-Minados (andisol y vertisol) enmendados con ácidos húmicos. *Acta Agronomica*. <https://doi.org/10.15446/acag.v65n3.44485>
- Perry, C. (2003). Coral reefs in a high-latitude, siliciclastic barrier island setting: Reef framework and sediment production at Inhaca Island, southern Mozambique. *Coral Reefs*, 22(4), 485–497. <https://doi.org/10.1007/s00338-003-0339-9>
- Perry, C., y Hepburn, L. (2008). Syn-depositional alteration of coral reef framework through bioerosion, encrustation and cementation: Taphonomic signatures of reef accretion and reef depositional events. *Earth-Science Reviews*, 86(1–4), 106–144. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2007.08.006>

- Perry, C., Morgan, K., y Yarlett, R. (2017). Reef Habitat Type and Spatial Extent as Interacting Controls on Platform-Scale Carbonate Budgets. *Frontiers in Marine Science*, 4(June), 1–13. <https://doi.org/10.3389/fmars.2017.00185>
- Pickering, W. F. (1986). Metal ion speciation - soils and sediments (a review). *Ore Geology Reviews*, 1(1), 83–146. [https://doi.org/10.1016/0169-1368\(86\)90006-5](https://doi.org/10.1016/0169-1368(86)90006-5)
- Ramírez, A. (2002). Toxicología del cadmio. Conceptos actuales para evaluar exposición ambiental u ocupacional con indicadores biológicos. *Anales de la Facultad de Medicina*, 63(1). Universidad Nacional Mayor de San Marcos.
- Ranjbar, A., Riyahi, A., Spanò, N., y Cappello, T. (2018). First report of geochemical fractionation distribution , bioavailability and risk assessment of potentially toxic inorganic elements in sediments of coral reef Islands of the Persian Gulf , Iran. *Marine Pollution Bulletin*, 137(October), 185–197. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.09.052>
- Rezak, R., y Lavoie, D. (1993). *Carbonate Microfabrics*. <https://doi.org/10.1007/978-1-4684-9421-1>
- Robert, C. M. (2008). *Global sedimentology of the ocean: an interplay between geodynamics and paleoenvironment* (Vol. 3). Elsevier.
- Rosales-Hoz, L., Carranza-Edwards, A., y Celis-Hernandez, O. (2007). Environmental implications of heavy metals in surface sediments near Isla de Sacrificios, Mexico. *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, 78(5), 353–357.
- Rosales-Hoz, L., Carranza-Edwards, A., Sanvicente-Añorve, L., Alatorre-Mendieta, M. A., Rivera-Ramirez, F., Alatorre-mendieta, Æ. M. A. Æ., y Fluvial, U. Á. (2009). Distribution of dissolved trace metals around the sacrificios coral reef island, in the southwestern Gulf of Mexico. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 713–719. <https://doi.org/10.1007/s00128-009-9813-6>
- Salomons, W., y Förstner, U. (1984). Metals in the Hydrocycle. *Springer Science and Business Media*. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-69325-0>
- Schaaf, P., y Carrasco-Núñez, G. (2010). Geochemical and isotopic profile of Pico de Orizaba (Citlaltépetl) volcano, Mexico: Insights for magma generation processes. *Journal of*

Volcanology and Geothermal Research, 197(1–4), 108–122.
<https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2010.02.016>

Scoffin, T. P. (1993). The geological effects of hurricanes on coral reefs and the interpretation of storm deposits. *Coral Reefs*, 12(3–4), 203–221. <https://doi.org/10.1007/BF00334480>

Shannon, R. D. (1976). Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta crystallographica section A: crystal physics, diffraction, theoretical and general crystallography*, 32(5), 751–767.

Shen, G. T., y Boyle, E. A. (1988). Determination of lead, cadmium and other trace metals in annually-banded corals. *Chemical Geology*, 67(1–2), 47–62.
[https://doi.org/10.1016/0009-2541\(88\)90005-8](https://doi.org/10.1016/0009-2541(88)90005-8)

Sigel, A., Sigel, H., y Sigel, R. K. O. (2013). Cadmium: From Toxicity to Essentiality. En *Cadmium: From Toxicity to Essentiality* (Vol. 11). <https://doi.org/10.1007/978-94-007-5179-8>

Singh, B. R., y McLaughlin, M. J. (1999). Cadmium in Soils and Plants. En *Cadmium in Soils and Plants* (pp. 257–267). https://doi.org/10.1007/978-94-011-4473-5_10

Soto-Jiménez, M., y Páez-Ozuna, F. (2001). *Distribution and Normalization of Heavy Metal Concentrations in Mangrove and Lagoonal Sediments from Mazatlan Harbor (SE Gulf of California)*. 259–274. <https://doi.org/10.1006/ecss.2000.0814>

Spalding, M. D., Ravilious, C., y Green, E. P. (2002). World Atlas of Coral Reefs. En *Marine Pollution Bulletin* (Vol. 44). [https://doi.org/10.1016/S0025-326X\(01\)00310-1](https://doi.org/10.1016/S0025-326X(01)00310-1)

Stanley, G. D. (2001). *The History and Sedimentology of Ancient Reef System*.

Tessier, A., Campbell, P. G. C., y Bisson, M. (1979). Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals. *Analytical Chemistry*, 51(7), 844–851.
<https://doi.org/10.1021/ac50043a017>

Thomas, R. P., Ure, A. M., Davidson, C. M., Littlejohn, D., Rauret, G., Rubio, R., y López-Sánchez, J. F. (1994). Three-stage sequential extraction procedure for the determination of metals in river sediments. *Analytica Chimica Acta*, 286(3), 423–429.
[https://doi.org/10.1016/0003-2670\(94\)85088-7](https://doi.org/10.1016/0003-2670(94)85088-7)

- Thornton, I. (1986). Geochemistry of cadmium. En *Cadmium in the Environment* (pp. 7–12). Springer.
- Tribollet, A., y Golubic, S. (2011). Reef bioerosion: agents and processes. En *Coral reefs: An ecosystem in transition* (pp. 435–449). Springer.
- Tucker, V. P., y Wright, M. E. (1990). *Carbonate Sedimentology* (1a ed.; J. W. & Sons., Ed.). Oxford.
- Tunell, Chavez, y Witherws. (2010). *Arrecifes Coralinos del Sur del Golfo de Mexico*.
- U.S. Department of Health and Human Services. (2002). Draft Toxicological Profile for Malathion. *Agency for Toxic Substances and Disease Registry*, (September).
- US Geological Survey. (2018). *Cadmium; World mine production, by country*. US Geological Survey.
- USDHS. (1999). TOXICOLOGICAL PROFILE FOR CADMIUM. *U.S. Department of Health and Human Services*, (205).
- Usero, J., Gamero, M., Morillo, J., y Gracia, I. (1998). Comparative study of three sequential extraction procedures for metals in marine sediments. *Environment International*, 24(4), 487–496. [https://doi.org/10.1016/S0160-4120\(98\)00028-2](https://doi.org/10.1016/S0160-4120(98)00028-2)
- Vassileva, E., Wysocka, I., Orani, A. M., y Quétel, C. (2019). Off-line preconcentration and inductively coupled plasma sector field mass spectrometry simultaneous determination of Cd, Co, Cu, Mn, Ni, Pb and Zn mass fractions in seawater: Procedure validation. *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy*, 153(December 2018), 19–27. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2019.01.001>
- Winterwerp, J. C., y Van Kesteren, W. G. M. (2004). *Introduction to the physics of cohesive sediment dynamics in the marine environment* (Vol. 56). Elsevier.
- Wuttiga, K., Townsendb, A., Merwea, P. van der, Gault-Ringolda, M., Holmesa, T., Schallenberga, C., ... Bowiea, A. (2019). Critical evaluation of a seaFAST system for the analysis of trace metals in marine samples. *Talanta*, 197(November 2018), 653–668. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.01.047>
- Zavala-Hidalgo, J. (2003). Seasonal circulation on the western shelf of the Gulf of Mexico

using a high-resolution numerical model. *Journal of Geophysical Research*, 108(C12), 3389. <https://doi.org/10.1029/2003JC001879>

Zhang, J., Huang, W. W., Liu, S. M., Liu, M. G., Yu, Q., y Wang, J. H. (1992). *Transport of particulate heavy metals towards the China Sea : a preliminary study and comparison*. 40, 161–178.