



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO**

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES IZTACALA

**LAS ESCORRENTÍAS NATURALES Y
ANTROPOGÉNICAS COMO FUENTES DE METALES
PESADOS EN LA ZONA COSTERA DE LA CIUDAD DE
VERACRUZ**

**TESIS
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
BIÓLOGA**

**P R E S E N T A
María Guadalupe Rivera Ramos**



Director de Tesis: Dr. Guillermo J. Horta Puga

Los Reyes Iztacala, Estado de México, 2021



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

AGRADECIMIENTOS

Esta tesis representa un logro más en mi vida académica, fruto de todos los conocimientos adquiridos, el esfuerzo y el apoyo durante estos años de formación, sin esto no hubiera sido posible.

Agradezco principalmente a mis padres Silvia y Marcos, por su amor y apoyo incondicional, por estar ahí en cada momento de mi vida, por proveerme de todo lo necesario para ser una buena estudiante, buena hija y buena persona. Gracias por brindarme siempre su confianza, ser guías a lo largo de mi vida y enseñarme a no rendirme jamás.

A mis hermanas, Ale y Susi, por su apoyo y cariño, siempre han sido la fuerza y motivación para seguir adelante.

A mi director de tesis, el Dr. Guillermo Javier Horta Puga, por su apoyo, interés y entrega, para que fuera posible esta tesis. En especial por su paciencia, sus invaluable consejos y conocimientos compartidos.

A todas las personas que conocí a lo largo de la carrera, en especial a Fer y Eric, quienes estuvieron en todo momento y que con su apoyo y compañía hicieron más ameno este camino, gracias por todo.

A los miembros de la bodeguita arrecifal, Laura, Brenda, Fer, Kath, Aura y Jhoan, por todas las enseñanzas, las retroalimentaciones y por hacer más ameno el trabajo en el laboratorio y la oficina.

A mi hermanita ecuatoriana Kathy por su amistad y gran apoyo incondicional en todo momento durante este proceso de tesis.

A Ruth Rivera por siempre ser un claro ejemplo de determinación e independencia y sembrar en sus sobrinas las palabras “si se lucha por algo, se consigue” y “tu vida no depende de nadie”.

A Ale, Adrián y Aldair por estar siempre cerca y mostrar su apoyo, en las buenas y las malas, gracias por la motivación, de manera presencial y en la distancia.

Finalmente, esta tesis se la dedico a la vida, que tanto nos da y que vale la pena en todo sentido; a la razón, una característica que como humanos nos hace conscientes del mundo en el que habitamos y nos permite conocer y admirar cada obra hecha por nuestra madre naturaleza. También se la dedico a todas esas personas y lugares conocidos en diferentes circunstancias que de cierta forma que nos ayudan a forjar el carácter y dirigen nuestro camino, dejando huella con un sinnúmero de enseñanzas y experiencias guardadas en la memoria y el corazón.

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN	5
Metales pesados	5
El cobre (Cu)	6
Sedimentos	7
Fuentes de Cu en la zona costera de la Ciudad de Veracruz	8
Zona portuaria	8
Corrientes oceánicas.....	8
Aguas residuales y de escorrentía pluvial	9
Escorrentías pluviales costeras.....	9
Escorrentías fluviales	9
OBJETIVOS	11
Objetivo general:	11
Objetivos particulares:	11
MATERIALES Y MÉTODOS	12
Área de estudio	12
Área urbana de la ciudad de Veracruz.....	12
Estrategia de muestreo	13
Recolección de muestras de sedimento	14
Procesamiento de muestras de sedimento	14
Parámetros sedimentológicos	15
Textura	15
Carbono orgánico	16
Carbonatos.....	16
Extracción secuencial de Cu	17
Fracción intercambiable (F1).....	17
Fracción asociada a carbonatos (F2	17
Fracción asociada a oxi-hidróxidos de Fe y Mn (F3).....	18

Fracción asociada a materia orgánica (F4).....	18
Fracción mineral o residual (F5).....	18
Análisis instrumental.....	18
RESULTADOS.....	20
Granulometría	20
Fraccionamiento geoquímico de Cu.....	21
Fracción intercambiable (FI).....	21
Fracción asociada carbonatos (FC)	21
Fracción asociada a oxihidróxidos de Fe y Mn (FOH)	22
Fracción asociada a materia orgánica (FMO).....	22
Fracción residual (FR).....	22
Cobre total y biodisponible.....	24
Cobre por tipo de efluente	26
DISCUSIÓN.....	30
Granulometría	30
Concentración de Cu y fraccionamiento geoquímico.....	31
Comparación con otros estudios	32
CONCLUSIONES	34
LITERATURA CITADA.....	35

INTRODUCCIÓN

Las escorrentías superficiales son un fenómeno hidrológico que resulta del agua de precipitación que no se infiltra al interior del suelo y fluye sobre la superficie terrestre hasta superficies acuáticas como corrientes, ríos o lagos (Sitterson *et al.*, 2018). Son reconocidas como una fuente muy importante de contaminación en cuerpos de agua al ser una de las principales vías de transporte de contaminantes (Khatri y Tyagi, 2015). En este transporte, el suelo juega un papel muy importante ya que mediante procesos erosivos y de meteorización gran cantidad de partículas son liberadas al ambiente y dispersadas por el viento, o por vía fluvial a través de escorrentías generadas por precipitación, que los acarrean disueltos en columna de agua o atrapados en las partículas del suelo que son transportadas (He *et al.*, 2014; Smijanic *et al.*, 2019). Estas escorrentías de manera general pueden originarse i) de *descargas fluviales o naturales* de ríos y arroyos cuyos elementos son el resultado de procesos naturales geofísicos ocurridos en el ambiente (precipitación de lluvias, erosión natural, lavado de suelos, entre otros) (Ortíz-Romero *et al.*, 2015). O de ii) *descargas pluviales o antropogénicas* cuyos elementos son el resultado de la influencia de actividades humanas que pueden ser urbanas, industriales y agrícolas. En el caso de las escorrentías urbanas e industriales, provienen de áreas que se encuentran fuertemente pobladas e industrializadas en donde muchas de las aguas residuales municipales e industriales generadas son vertidas directamente en los cauces de ríos, contribuyendo así al aumento de contaminantes en los ecosistemas acuáticos, esto mismo pasa con el lavado de suelos desde tierras agrícolas (escorrentías agrícolas) con alto uso de pesticidas y desde áreas urbanas (escorrentías urbanas) cuyos suelos acumulan sobre el pavimento estas partículas contaminantes (Harms *et al.*, 2000; Smijanic *et al.*, 2019). Dentro de los contaminantes que son acarreados por estas escorrentías se encuentran los metales pesados (MP) (Pereira *et al.*, 2007).

Metales pesados

Los MP, son elementos químicos naturales que se encuentran formando parte de la corteza terrestre en forma de minerales, sales u otros compuestos, a muy bajas concentraciones (<0.1%), son sólidos a temperatura ambiente, altamente conductores de calor y electricidad, tienen densidades iguales o superiores a los 5 g cm⁻³, su número atómico (Z) es mayor a 20 e ionizan muy fácilmente, esta característica 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; Tchounwou *et al.*, 2012; Ali y Khan, 2018). Algunos metales están presentes en distintas moléculas biológicas y son esenciales estructural y fisiológicamente para los organismos (p. ej. Cu, Co, Fe, Mg, Mn, Mo, Ni y Zn). Sin embargo, si las concentraciones ambientales incrementan sobre el límite de tolerancia de los organismos, los efectos serían perjudiciales. En elementos como el Cd, Hg y Pb, que no cumplen ninguna función dentro de los organismos (no esenciales), podrían llegar a ser tóxicos aún en concentraciones bajas (Cabral-Tena *et al.*, 2019). La contaminación por metales pesados (MP) es uno de los

problemas más preocupantes a nivel mundial, por su toxicidad, persistencia y bioacumulación en los ecosistemas terrestres y acuáticos, tal es el caso del Cu (Ranjbar *et al.*, 2018; Wang *et al.*, 2020).

El cobre (Cu)

El Cu es uno de los elementos más abundantes en la corteza terrestre, su concentración ambiental promedio está entre 25-75 $\mu\text{g g}^{-1}$ 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 minerales que lo contienen tal es el caso de la calcopirita (CuFeS_2), calcocita (Cu_2S), covelita (CuS) y bornita (Cu_5FeS_4) (Kabata-Pendias, 2010; Donoso-Muñoz, 2013). El Cu puede estar asociado a diferentes especies químicas (iónico o formando complejos), dependiendo de factores ambientales como el pH, el potencial redox, el tipo de suelo o sedimento, etc. (Flemming y Trevors, 1989; Ochoa-Herrera *et al.*, 2011). Fisiológicamente, el Cu es considerado un elemento esencial para la mayoría de los organismos, de manera que desempeña un papel muy importante como cofactor en varias enzimas, que funcionan como catalizadores redox (p.e. catalasas, peroxidasas, citocromo-c oxidasas, y ferroxidasas), o portadores de oxígeno (p.e. hemoglobina y hemocianina) además participan en el metabolismo de carbohidratos (Stern, 2010; ATSDR, 2002; Tchounwou *et al.*, 2012; Jakimska *et al.*, 2011). En organismos marinos como moluscos, y crustáceos su presencia determina el curso de procesos biológicos como la puesta de huevos y el crecimiento (Jakimska *et al.*, 2010). Un exceso de este elemento en los organismos es capaz de afectar los estadios embrionarios, larvales y juveniles en distintas especies de crustáceos y peces, provocar daños en branquias (Solomon 2009) y neuronas receptoras olfativas (Sandahl *et al.*, 2006), disminuir el número de huevos y de esperma en pectínidos (Taub, 2004). En el caso de humanos, tiende a acumularse en el hígado causando fallas en la capacidad de detoxificación por altos niveles de Cu en el cuerpo, provocando daños en el sistema nervioso, sistema reproductivo, función adrenal y en el sistema conectivo como piel, uñas y pelo (Ashish *et al.*, 2013).

El Cu en los sedimentos fluviales y marinos es principalmente litogénico, es decir, deriva del proceso de meteorización (intemperismo), donde las rocas que forman la superficie terrestre son desgastadas por la exposición a la atmósfera, hidrósfera, criósfera, biósfera y radiación nuclear, estas causan desintegración, cambios en la mineralogía y disolución de la roca, liberando así al suelo fragmentos de minerales y transportados por procesos erosivos como el viento, ríos y glaciares, para ser depositado finalmente en lagos y zonas marinas (Bradl, 2005; Horta-Puga *et al.*, 2016; Hack, 2020).

Sedimentos

Los *sedimentos* están constituidos por una mezcla de partículas minerales (arenas, limos y arcillas) no consolidadas, derivadas del intemperismo y la erosión de las rocas que conforman la corteza terrestre (Libes, 2009). Las partículas terrígenas son transportadas vía eólica o fluvial hasta las zonas costeras (Carriquiry y Horta-Puga, 2010; Tunell *et al.*, 2010). Actúan como vehículos integradores y concentradores de metales y son una fuente en la columna de agua (Salomon y Föstner, 1984; Villaescusa-Celaya *et al.*, 1997). Los metales presentan distintas formas de asociación con la matriz del sedimento y pueden estar adsorbidos o retenidos en la superficie del sedimento por interacciones electrostáticas relativamente débiles (Villaescusa-Celaya *et al.*, 1997; García-Rico *et al.*, 2004).

Los metales como el Cu pueden ser fijados al sedimento en las distintas fracciones que lo componen, dependiendo de sus características fisicoquímicas (pH, contenido de materia orgánica, textura, etc.) mediante mecanismos naturales como adsorción en arcillas minerales (fracción intercambiable), por precipitación y co-precipitación en carbonatos (fase asociada a carbonatos) y oxi-hidróxidos de Fe y Mn (reducible), por acomplejación, adsorción y precipitación en la materia orgánica, o formando parte de los minerales primarios y secundarios que se encuentran en la estructura cristalina del sedimento en la fracción residual (López-Julián, 2002; Tessier *et al.*, 1979; Kennou *et al.*, 2015)

Se sabe que el Cu se encuentra de manera natural en el ambiente, sin embargo las actividades antropogénicas son fuentes potenciales que incrementan aún más los niveles ambientales de Cu, tal es el caso de la minería que durante el proceso de extracción de minerales genera grandes cantidades de material particulado, sustancias ácidas y aguas de desecho que son vertidas directamente en cuerpos de agua afectando su calidad, aunado a esto, durante el proceso de fundición, se generan gases contaminantes que son emitidos a la atmósfera (Luo, 2019; Doria y Facundo, 2017). Otra fuente es sin duda, la agricultura, cuyo uso de plaguicidas y fertilizantes que contienen Cu como constituyente activo (oxiuro de cobre y sulfato de cobre); representan un riesgo para el ambiente y la salud humana, debido a su capacidad de movilización por transporte atmosférico, escurrimiento durante lluvias o riego agrícola y transportados a los cuerpos de agua por escurrimiento, infiltración y erosión de los suelos (Hernández y Hansen, 2011). También, se consideran como otra fuente de Cu las descargas de aguas residuales industriales que son vertidas directo en los cuerpos de agua, al ser un metal con una amplia variedad de aplicaciones en la industria de la fundición, galvanoplastia, plásticos, grabado, pinturas y tintes (Al-Saydeh *et al.*, 2017). El desarrollo urbano, también es una fuente importante ya que con este se ha ido incrementado la emisión de metales pesados (Pb, Cd, Cu, Zn, Sb y Ba) a la atmósfera producto de la combustión de combustibles fósiles y la resuspensión de partículas por acción de los neumáticos de los vehículos que transitan, las cuales son movilizadas y dispersadas por el viento (Doria y Facundo, 2017).

Fuentes de Cu en la zona costera de la Ciudad de Veracruz

Zona portuaria

Particularmente en la zona metropolitana de la Ciudad de Veracruz (ZMCV) el puerto de Veracruz, uno de los más importantes de México, por la influencia de buques mercantes (desde pequeños hasta de gran calado) que llegan al puerto, en el Sur del Golfo de México. Anualmente se estima que más de 1,500 barcos utilizan muelles fiscales para transportar diversas mercancías, como autos, gráneles agrícolas (maíz, trigo, soya y sorgo) contenedores y fluidos de hidrocarburos (APIVER, 2019). Representa una fuente de cobre para la zona costera, debido al uso de biocidas durante las maniobras de carga y descarga de buques, lavado de sentinas y limpieza de cascos; estas pinturas antivegetativas utilizadas contienen como componente activo compuestos de Cu, aumentando los niveles ambientales de este elemento (Horta-Puga *et al.*, 2013; Ahmadov *et al.*, 2020). Aunado a esto, durante las actividades de extensión del puerto realizadas (desde inicios del siglo XX) hasta alcanzar la configuración actual para la construcción de muelles más resistentes y seguros para afianzar los barcos de carga y la ampliación del puerto que incluye actividades de dragado para permitir el paso a grandes navíos de carga, representan una fuente de sedimentos debido a que durante estas maniobras se liberan a la columna de agua grandes cantidades de sedimento llevaban mucho tiempo depositados, junto con ellos la remobilización de contaminantes adsorbidos al sedimento (como Cu, otros metales) que posteriormente son dispersados a través de las corrientes locales (Horta-Puga, 2007).

Corrientes oceánicas

Las corrientes oceánicas y los nortes (frentes fríos invernales) representan otro medio de transporte de contaminantes (Cu) a la zona costera. Se encuentran influenciadas por acción de los vientos y dependiendo de la dirección los contaminantes pueden ser acarreados grandes distancias hasta llegar a la zona costera, ya sea libremente disueltos o ligados a la materia particulada suspendida. Por una parte las corrientes oceánicas son importantes ya que la turbulencia que se genera por la velocidad de las corrientes y perturbaciones superficiales y profundas provoca una resuspensión del sedimento que permanecía en el área (Ilyina *et al.*, 2006). Además, la parte Sur del Golfo de México es una de las áreas de extracción de petróleo crudo más productivas en el mundo. (Botello *et al.*, 1992). Durante las operaciones de perforación y extracción, se presentan rupturas y estallidos en las tuberías de transporte mismas que ocasionan derrames importantes de petróleo al mar, el cual se encuentra flotando a la deriva y transportado por las corrientes marinas y el viento hacia las zonas costeras de otros estados, del Golfo de México. Cabe destacar que los derrames de petróleo derivados de las descargas operacionales de los barcos navegantes tienen a acumularse en la costa del estado de Veracruz (Horta-Puga, 2007).

Aguas residuales y de escorrentía pluvial

Con el crecimiento urbano acelerado, también aumentó la cantidad de residuos generados en toda la ZMCV (Zona Metropolitana de la Ciudad de Veracruz) (SECTUR, 2014). De tal manera que las aguas de desecho generadas por los distintos asentamientos urbanos e industriales, y residuos químicos de suelos erosionados, llegan por descarga directa o por escorrentía pluvial a la zona costera (Brodie *et al.*, 2012) Desafortunadamente gran parte de estas aguas son vertidas directamente al mar, con o sin previo tratamiento, debido a que el número de plantas de tratamiento de aguas residuales resultan insuficientes y no se dan abasto para tratar toda el agua generada por las actividades humanas, por ello gran parte de estas se descargan sin tratamiento alguno lo cual genera condiciones eutróficas en los ambientes que las reciben. Tal es el caso de los hoteles y la planta de tratamiento de aguas residuales (cerca del Arrecife La Gallega) cuyos efluentes descargan sus aguas directamente al mar sin previo tratamiento, aumentando así los niveles de contaminantes incluido el Cu en playas y mares que se encuentran influenciados por estas aguas (Horta-Puga, 2007).

Escorrentías pluviales costeras. A lo largo de la zona costera de la Ciudad de Veracruz, también se encuentran varios escurrimientos terrestres que transportan materia particulada y algunas sustancias disueltas. Las precipitaciones arrastran importantes cantidades de sedimentos y agroquímicos provenientes de las calles de la ciudad, terrenos baldíos y campos de cultivo de las zonas aledañas. Estos escurrimientos representan una fuente de contaminantes tóxicos y no tóxicos (Horta-Puga, 2007).

Escorrentías fluviales

La principal fuente de sedimentos terrígenos en zonas costeras se deriva de materiales erosionados transportados por las corrientes fluviales provenientes del continente. El sistema fluvial de Jamapa-Atoyac es uno de los sistemas fluviales más importantes, el río Jamapa descarga grandes volúmenes de agua en Veracruz, con un promedio anual de $2055 \times 10^6 \text{ m}^3$ (CONAGUA, 2016; Cabral-Tena *et al.*, 2019). Es un integrador de todas las actividades humanas que se llevan a cabo en los alrededores de la cuenca, recibe aguas residuales urbanas, industriales y pluviales provenientes de las ciudades de Veracruz y Córdoba, y de zonas destinadas para la agricultura (caña de azúcar, maíz, café y árboles frutales) y la ganadería, estas actividades aportan al cauce del río detritos vegetales, detergentes, sales, arcillas, residuos de pesticidas, y fertilizantes enriquecidos con fósforo y nitrógeno en los escurrimientos de las zonas agrícolas, de zonas no cultivadas y forestales (Botello *et al.*, 1992; Horta-Puga, 2007). Estas actividades incrementan la erosión del suelo, y a su vez la carga de sedimentos en ríos a causa de la presencia de altas concentraciones de sedimentos suspendidos, materia orgánica, nutrientes y contaminantes, cambiando la condición ambiental, de un ambiente oligotrófico y limpio a uno eutrófico y de alta turbiedad, con altas tasas de sedimentación (Horta-Puga *et al.*, 2019).

En la zona costera que comprende la Ciudad de Veracruz frente al Puerto de Veracruz, se han registrado altos niveles de Cu en diferentes compartimentos geoambientales: sedimentos carbonatados biogénicos (Cu) (Horta-Puga 2016), sedimentos inter-arrecifales siliciclásticos (Rosales-Hoz *et al.*, 2007; Celis-Hernández *et al.*, 2013; Navarro, 2008), sedimentos fluviales (Celis-Hernández *et al.*, 2013; Horta-Puga *et al.*, 2013; Navarro, 2018; Cabral-Tena *et al.*, 2019; Horta-Puga *et al.*, 2021) y agua superficial marina (Rosales-Hoz *et al.*, 2009), en donde evaluaron la concentración ambiental de Cu en cada compartimento, con lo que pudieron determinar que los materiales particulados transportados por el río Jamapa contribuyeron a aumentar estos niveles en la zona costera de la Ciudad de Veracruz (ZCV). Además, se presentaron evidencias que sugieren que la actividad portuaria, en especial el uso de pinturas antivegetativas en los cascos de los buques de carga y embarcaciones que arriban al Puerto de Veracruz, son fuente principal de Cu (Horta-Puga *et al.* 2013).

También, se han registrado altos niveles de Cu en el Sistema Arrecifal Veracruzano (SAV), en macroalgas y microalgas bentónicas arrecifales (Horta-Puga *et al.* 2013; Horta-Puga 2016) y corales escleractinios (Carriquiry y Horta-Puga 2010; Horta-Puga 2014). En sedimentos de otras regiones de México consideradas como no contaminadas, así como zonas altamente influenciadas por actividades antrópicas (Soto-Jiménez y Páez-Osuna, 2001; García-Rico *et al.*, 2004, Zamudio-Alemán, 2014; Castañeda-Chávez *et al.*, 2017) y otras partes del mundo, por ejemplo en China (Zhao, *et al.*, 2018; Qiu *et al.*, 2018) Mar Caspio (Ahmadov *et al.*, 2020) y Golfo Pérsico, Irán (Ranjbar *et al.*, 2018). Sin embargo, actualmente, no se sabe a ciencia cierta en qué medida las distintas escorrentías (naturales o antropogénicas) que desembocan en la zona costera aumentan los niveles ambientales de Cu.

Considerando que las aguas de escorrentía son integradores de los fenómenos y actividades que suceden en la parte *continental* y en la zona urbana de la *Ciudad de Veracruz*, y arrastran consigo materiales en suspensión y en solución, cuya concentración varía drásticamente en lapsos cortos de tiempo, se escogió utilizar como indicador del grado de contribución, a los *sedimentos* obtenidos en la zona de desembocadura de cada escorrentía, ya que estos como compartimento ambiental son integradores de Cu y pueden acumularlo. Debido a lo anterior se pretende contestar las siguientes interrogantes:

- *¿Cuál es el grado de contribución de los diferentes tipos de escorrentías naturales (escorrentía fluvial) y antropogénicas (escorrentías pluviales, drenajes, y agrícolas), a los niveles ambientales de Cu en la zona costera de la ciudad de Veracruz?*
- *¿El grado de contribución de Cu de cada fuente varía, considerando las épocas de lluvias y secas en la región?*

De manera general, se espera que los efluentes que reciben Cu de fuentes antropogénicas (aguas de desecho municipales y/o industriales), presenten concentraciones mayores de Cu,

tanto en el contenido total, como en la fracción biodisponible de los sedimentos. Asimismo, se espera que durante la temporada de lluvias (junio-octubre), el contenido total y biodisponible de Cu, sea mayor que en la época de secas (marzo-mayo).

OBJETIVOS

Objetivo general:

- Determinar el grado de contribución de los diferentes tipos de escorrentía naturales (río Jamapa) y antropogénicos (drenajes pluviales, canales de irrigación, y actividades portuarias), a los niveles ambientales Cu en la zona costera de la ciudad de Veracruz

Objetivos particulares:

1. Determinar la concentración de total y biodisponible de Cu en las fracciones geoquímicas (fracción intercambiable, asociada a carbonatos, a oxi-hidróxidos de Fe y Mn, a materia orgánica y residual) de los sedimentos superficiales de los canales de escorrentía naturales y antropogénicos de la zona costera de la ciudad de Veracruz

2. Determinar el contenido total y biodisponible de MP en los sedimentos de los efluentes que drenan aguas de escorrentía en la ciudad de Veracruz, en temporadas de secas y de lluvias.

3. Determinar si los efluentes que drenan aguas de escorrentía en la ciudad de Veracruz, son una fuente importante de Cu para la zona costera, y si esto representa un riesgo para la salud ambiental y humana.

MATERIALES Y MÉTODOS

Área de estudio

Área urbana de la ciudad de Veracruz

La Ciudad de Veracruz está ubicada entre los paralelos 19°02'-19°15' N y los meridianos 95°47'-96°12' W. Es considerada como uno de los asentamientos humanos más importantes al ser la ciudad más grande del Sur del Golfo de México, abarca las poblaciones de Boca del Río, Alvarado y Medellín (Figura 1) y alberga una población mayor a los 8.5×10^5 habitantes (INEGI, 2015). Dentro de las actividades económicas que se realizan en la zona, se encuentra el turismo recibiendo una fuerte cantidad de turistas al año, al ser considerada históricamente como uno de los centros portuario-marítimos más importante de México (SECTUR, 2014).



Figura 1. Área urbana de la Zona Metropolitana de la Ciudad de Veracruz

En la Ciudad y Puerto de Veracruz el impacto ambiental por las actividades antropogénicas ha sido de tal magnitud que el grado de perturbación se considera alto (Botello, 1992; Horta-Puga, 2007). Muchos de estos contaminantes son derivados de las aguas residuales municipales e industriales (tratadas y no tratadas) y aguas de escorrentía pluvial, las actividades del Puerto de Veracruz, donde se generan aguas de desecho por el lavado de sentinas y la limpieza de cascos, además de diferentes tipos de residuos (sólidos, vapores, líquidos y aerosoles) durante las maniobras de carga y descarga de los buques (Horta-Puga 2007, Horta-Puga 2013, Ortiz-Lozano 2012). El río Jamapa desemboca a la altura del poblado de Boca del Río, transportando materiales particulados o en solución, producto de procesos de erosión e intemperismo de los suelos y materiales litológicos de la cuenca

hidrológica, y a lo largo de su cauce, recoge aguas residuales y/o la escorrentía pluvial desde áreas agropecuarias e industriales, por lo cual acarrea todo tipo de contaminantes químicos hacia la zona costera, incluidos el Cu y otros MP (Horta-Puga et al. 2013 Horta-Puga y Carriquiry 2014, Cabral-Tena 2019). También se considera que la cantidad de materiales particulados que son acarreados a la zona costera están en función de la temporada lluvias (junio-octubre) o secas (noviembre-mayo), pues, la concentración de estos también depende del volumen de descarga de agua, que llega a través de las desembocaduras de las distintas escorrentías de la ZCV (CDO, 2017).

En el área de estudio el clima presenta una estacionalidad bien delimitada: lluvias (junio-octubre), nortes (octubre-marzo) y secas (marzo-mayo), las cuales pueden traslaparse o modificar su duración en cada ciclo anual (Carrillo *et al.*, 2007). 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., 2016).

Estrategia de muestreo

Cabe destacar que el presente estudio forma parte del proyecto “**Fuentes Puntuales de metales pesados en la zona costera y en el Sistema Arrecifal frente al puerto de Veracruz, Sur del Golfo de México**” (PAPIIT IN1146616)

Como el objetivo principal de este estudio es: “*Determinar el grado de contribución de los diferentes tipos de escorrentía naturales (río Jamapa) y antropogénicos (drenajes pluviales, canales de irrigación, y actividades portuarias), a los niveles ambientales Cu en la zona costera de la Ciudad de Veracruz*”.

Es por eso que se establecieron **20 estaciones de muestreo** seleccionadas estratégicamente a lo largo de la zona costera de la zona metropolitana de la ciudad de Veracruz (Figura 2). Las estaciones de muestreo son los sitios en la costa dónde se vierten aguas residuales, pluviales, fluviales y canales que llevan agua de zonas agrícolas, o zonas que representan una fuente potencial de Cu, por ser receptoras de aguas derivadas de diversas actividades antropogénicas (Tabla 1). Y para determinar la variabilidad espacial y temporal de Cu en cada fracción geoquímica (intercambiable, asociada a carbonatos, asociada a oxi-hidróxidos de Fe y Mn, asociada a materia orgánica y residual) de los sedimentos superficiales, se realizaron dos muestreos, el primero durante la temporada de secas (abril/2017) y el segundo durante la época de lluvias (octubre/2017) ya que ambas representan tasas erosivas y volúmenes de descarga contrastantes, bajas (secas) y altas (lluvias).

EM	Latitud (N)	Longitud (W)	Nombre de la EM	TE
P01	19°03'47.2"	95°59'17.6"	Playa Antón Lizardo	Pluvial
P02	19°03'19.0"	96°00'26.0"	Canal Antón Lizardo	Agrícola
P03	19°03'35.0"	96°02'48.2"	Playa Hotel Villas Palmira	DU
P04	19°05'38.9"	96°05'52.6"	Desembocadura Jamapa Lado Sur	Fluvial
P05	19°06'18.2"	96°05'55.6"	Desembocadura Jamapa Lado Norte	Fluvial
P06	19°06'33.2"	96°06'04.8"	Playa Boca del Río	Pluvial
P07	19°05'59.9"	96°06'41.0"	Arroyo Moreno	DU
P08	19°07'13.6"	96°06'16.6"	Mocambo I	P + D
P09	19°07'28.6"	96°06'20.0"	Mocambo II	Pluvial
P10	19°08'27.5"	96°06'04.7"	Colector urbano	P + D
P11	19°08'49.6"	96°05'43.1"	Penacho del Indio	P + D
P12	19°09'41.7"	96°06'08.4"	Punta Mocambo	P + D
P13	19°10'19.7"	96°07'06.8"	Ingeniero	Pluvial
P14	19°10'58.5"	96°07'28.0"	Villa del Mar	Pluvial
P15	19°11'09.7"	96°07'23.0"	Acuario	Pluvial
P16	19°11'39.1"	96°07'28.5"	Hornos	Pluvial
P17	19°11'43.0"	96°07'39.8"	Royalty	P + D
P18	19°11'52.2"	96°07'47.7"	Malecón	Pluvial
P19	19°12'53.6"	96°07'29.5"	Gallega	Pluvial
P20	19°12'58.9"	96°08'30.6"	Canal Norte del Puerto	DU

EM= Estación de muestreo; TE = Tipo de escorrentía; DU = Drenaje urbano; P + D = Pluvial + Drenaje

Recolección de muestras de sedimento

El procedimiento fue el siguiente: en cada uno de los sitios de muestreo se obtuvieron muestras de ~500 g de sedimento superficial (≤ 5 cm). La recolección se hizo manualmente utilizando una pala de plástico. Cada muestra se colocó en una bolsa polietileno (previamente lavada con HNO₃ al 10%), y almacenó en un contenedor frío (nevera con hielo) para su traslado al laboratorio. Una vez en el laboratorio, las muestras fueron congeladas (-10°C) para conservarlas hasta el momento de su procesamiento.

Procesamiento de muestras de sedimento

Con el propósito de evitar la contaminación de los sedimentos, todo el material utilizado durante el proceso fue previamente lavado con jabón y agua corriente, posteriormente se enjuagó con agua deionizada, para después colocarlos en HNO₃ al 10% durante 48 h. Una

vez transcurrido el tiempo, el material fue colocado en contenedores plásticos para realizar un segundo enjuague con agua deionizada, y puesto a escurrir para su secado y posterior uso. Las muestras se descongelaron a temperatura ambiente, se secaron en un horno de laboratorio (60 ± 1 °C, 48 h), y se homogeneizaron en un mortero de ágata. Una vez homogeneizados y secos los sedimentos, se pasaron por un tamiz plástico con luz de malla de 2 mm, para separar gravillas y gravas, y dejar solo la fracción sedimentaria. Las muestras se almacenaron en en varios tubos de polietileno de 50 mL previamente etiquetados.

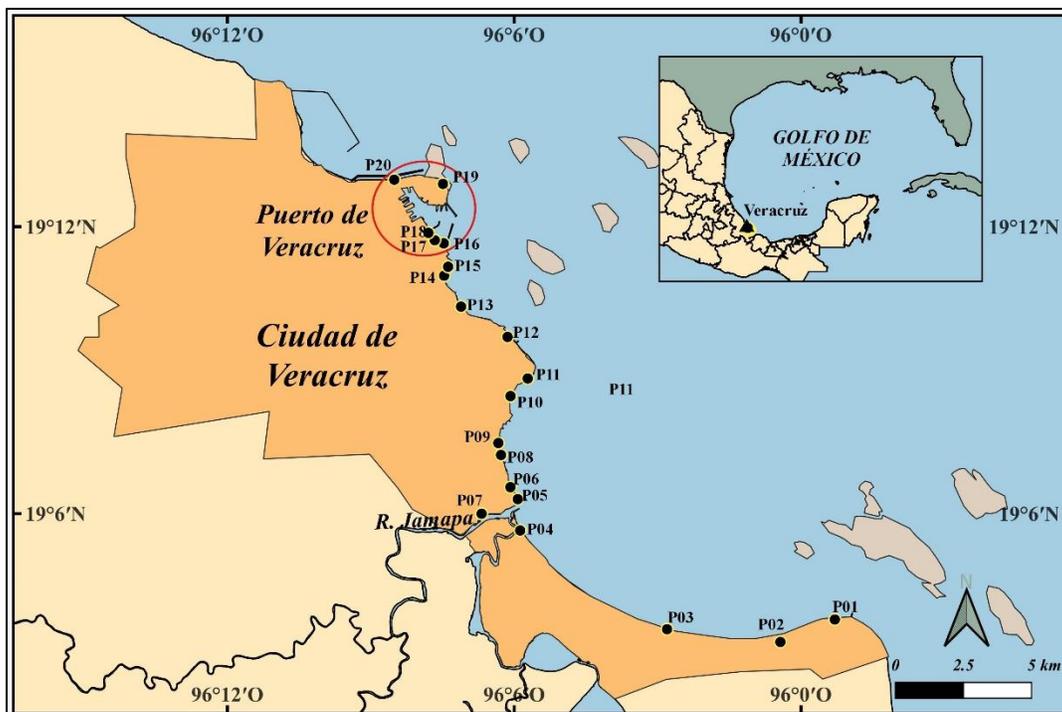


Figura 2. Sitios de muestreo de sedimentos superficiales en los distintos efluentes pluviales, fluviales y de aguas residuales en la zona costera de Veracruz.

Parámetros sedimentológicos

Textura

Se usó una modificación del método de tamices desarrollado por Wentworth (1922), para la separación y determinación de la proporción de arenas, limos y arcillas (%). Se trata de un proceso mecánico donde se utiliza un tamiz ($\phi = 0.063$ mm), para separar las arenas ($2 \text{ mm} < \phi < 0.063$ mm), de la fracción de limos y arcillas. 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).

Carbono orgánico

Para la cuantificación del contenido de materia orgánica, se utilizó el método desarrollado por Walkley y Black (1947). El cual consiste en la oxidación del carbono orgánico a CO₂. Se pesaron 0.5 g de cada muestra de sedimento, el cual fue colocado en un matraz Erlenmeyer en donde se adicionaron 5 mL de la solución dicromato de potasio (K₂Cr₂O₇) y 10 mL de ácido sulfúrico (H₂SO₄) (fue agregado lentamente debido a la reacción exotérmica resultante). Posteriormente, el matraz se agitó por 1 min y se dejó 30 min en reposo. Después con una probeta se agregaron 100 mL de agua destilada, 5 mL de ácido forfórico (H₃PO₄) y tres gotas del indicador difenilamina. Finalmente la solución se tituló con sulfato ferroso (FeSO₄) (durante la titulación se procuró que los cambios de color hasta el vire final fue en el orden de: negro-verde mus oscuro-azul-verde esmeralda). En conjunto con lo anterior, siempre se realizó una solución blanco para verificar la normalidad del FeSO₄ y de esta manera con los datos obtenidos, se utilizó la siguiente fórmula para cuantificar la materia orgánica (MO):

$$\% \text{Materia Orgánica} = \frac{5(\text{mL de FeSO}_4 * N * FC)}{g \text{ de la muestra}} (0.69)$$

Donde:

5= mL K₂Cr₂O₇

N=normalidad del sulfato ferroso (0.5)

FC= factor de corrección*

0.69=constante

*El FC se obtuvo de la siguiente expresión:

$$FC = \frac{10}{\text{mL de FeSO}_4 \text{ utilizados en la solución blanco}}$$

Carbonatos

Para el contenido de carbonatos, se utilizó el método gasométrico (Horton y Newson 1953). Lo que sucede es que los carbonatos, al ser tratados con un ácido fuerte en un sistema cerrado bajo las condiciones contrastantes de volumen y temperatura producen un aumento de presión en el sistema, lo cual está relacionado linealmente al contenido de CO₂, producto de la reacción entre los carbonatos y el ácido. Se mide el volumen de H₂O en una columna de agua desplazada por el aumento de presión; dicho volumen se compara con una cantidad conocida de carbonato de calcio para obtener el valor de CO₃ componente del sedimento. Se pesaron 0.1 g de carbonato de calcio anhidro que sirvió como blanco, se colocó el matraz de Kitasato, luego se llenó el matraz Erlenmeyer con agua destilada hasta completar el volumen de 500 ml, se selló perfectamente el sistema para evitar fugas de gas y obtener resultados más confiables. Se midieron 5 mL de solución de HCl (6 N) y se colocó en el frasco vial, el vial se puso dentro del matraz Kitasato, y se agregó el HCl dentro del matraz, observando el

desplazamiento del agua. Una vez que todo el CaCO_3 reaccionó, se midió el volumen de H_2O desplazado. Se pesaron 5 g de la muestra de sedimento.

Finalmente se sustituyeron los datos en la siguiente fórmula, para obtener el porcentaje de carbonatos en cada muestra:

$$\% \text{ Carbonatos} = \frac{0.1 * 100}{A * 3} * B$$

Dónde:

A = mL de agua desplazados por el blanco

B = mL de agua desplazados por la muestra

0.1 = cantidad de CaCO_3 utilizados por el blanco

3 = peso de la muestra del sedimento.

Extracción secuencial de Cu

Para eliminar las sales depositadas, de cada muestra se separó una alícuota (~5 g), la que se colocó en un tubo de centrifuga de polietileno (HDPE), y se agregaron 40 ml de agua desionizada. La muestra se agitó usando un agitador orbital (15 min, 120 rpm), y después se centrifugó (45 min, 10,000 rpm). El sobrenadante se descartó, repitiendo el proceso dos veces. Finalmente, la muestra lavada se secó al horno ($60 \pm 1^\circ\text{C}$, 48 h), y se almacenó, para posteriormente realizar el procesamiento para determinar los elementos traza asociados a las diferentes fracciones geoquímicas sedimentarias, usando el protocolo de extracción secuencial de Tessier et al. (1979), el cual se describe a continuación:

Fracción intercambiable (F1)

Se colocaron 1 g de cada muestra de sedimento en tubos de polietileno de 50 ml, y se les adicionó 8 mL de cloruro de magnesio (MgCl_2 , pH 7.0), cada tubo se agitó a 120 rpm durante una hora en un agitador orbital, una vez terminada la hora, las muestras se centrifugaron a 10,000 rpm durante 30 min. Posteriormente, el sobrenadante fue decantado en envases de polietileno (previamente pesados y etiquetados) y se pesó usando una balanza analítica. Por último, todas las muestras se aforaron con HNO_3 al 2% hasta un peso final de 20 g. Al término del procedimiento para cada fracción las muestras fueron lavadas con 15 mL de agua deionizada, agitadas y centrifugadas.

Fracción asociada a carbonatos (F2)

Se utilizaron los tubos de polietileno con los residuos de las muestras de la fracción anterior previamente lavadas. Se adicionaron 8 mL de solución de acetato de sodio (NaOAc , pH 5.0), cada tubo se agitó durante 5 h a 120 rpm, al término de las 5 h, las muestras fueron centrifugadas a 10,000 rpm durante 30 min. El sobrenadante fue decantado en frascos de polietileno (previamente etiquetados y pesados) para ser pesado. Finalmente todas las muestras fueron aforadas con HNO_3 al 2% hasta llegar a los 20 g de peso final.

Fracción asociada a oxi-hidróxidos de Fe y Mn (F3)

Con el residuo de las muestras de la fracción anterior previamente lavadas, se agregaron 20 mL de solución de hidroxilamina ($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$, 0.04M), los tubos se pusieron a baño María durante 6 h a una temperatura de 85°C , al término de las seis horas, los tubos fueron puestos a enfriar, posteriormente se centrifugaron a 10,000 rpm durante 30 min. Los sobrenadantes resultantes de cada muestra fueron decantados en frascos de polietileno (previamente pesados y etiquetados), se pesaron y aforaron con HNO_3 hasta llegar a los 20 g de peso final.

Fracción asociada a materia orgánica (F4)

Para la obtención de esta fracción, al igual que en las anteriores se utilizó el residuo de las muestras previamente lavadas de la fracción anterior, para ello, las muestras fueron tratadas con diferentes soluciones, primero se añadieron 3 mL de HNO_3 (0.02 M) y 5 mL de H_2O_2 (30 % , pH 2.0), se colocaron a baño María durante 2 h a una temperatura de 85°C , al término de las 2 horas se adicionarán 3 mL de H_2O_2 (30 % , pH 2.0) y se colocaron a baño María esta vez durante 3 h a 85°C . Finalmente, después de las 3 horas, se añadieron 5 mL de acetato de amonio (NH_4OAc , 3.2M, diluida con HNO_3 20%), y los tubos se pusieron a agitar durante 30 min (120 rpm). Las muestras se centrifugaron (10,000 rpm, 30 min) y al finalizar, el sobrenadante se colocó en frascos de polietileno, se pesó y se aforó con HNO_3 (2%) hasta llegar a los 20 g de peso final.

Fracción mineral o residual (F5)

El residuo de la fracción previa fue resuspendido con 5 mL de agua deionizada, y transferido a un vaso de digestión de teflón con 10 mL de una mezcla de ácidos concentrados $\text{HNO}_3/\text{HF}/\text{HCl}$ (5:4:1, V/V/V), debido a que los metales se encuentran incluidos en las estructuras cristalinas de los minerales primarios y secundarios, que son muy estables. Posteriormente los vasos se cerraron herméticamente colocándoles membranas de seguridad y se situaron en el carrusel de teflón. El carrusel completo se ubicó en un horno de microondas (CEM MDS 2100) el cual se calibró bajo las condiciones 150 psi, 200°C , 45 min. Una vez digeridas las muestras por completo, cada una se colocó en frascos de polietileno previamente pesados y etiquetados, los cuales contenían 1 g de H_3BO_3 , estos se agitaron durante 30-40 min a 200 rpm hasta disolver por completo el ácido bórico. Por último, se registró el peso de cada frasco con muestra y ácido bórico y se aforó con HNO_3 al 2% hasta obtener un peso de 20g.

Análisis instrumental

Contenido de Cu en fracciones geoquímicas

La cuantificación de Cu asociado a cada fracción se realizó mediante espectrofotometría de absorción atómica (Varian EspectrAA-800) por atomización electrotérmica (Varian GTA 100). 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). El

procedimiento al que se somete la muestra hasta la atomización, involucra tres etapas: (1) Secado, donde una vez inyectada la muestra, se eliminan por completo los solventes en los que está solubilizado el analito, en este caso H₂O y HNO₃; (2) Calcinado, en la cual se elimina 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 y se cuantifica la concentración del metal a partir de la creación de átomos libres en el camino óptico, se mide la absorbancia durante este paso. La temperatura de atomizado depende de la volatilidad del elemento. Las condiciones operativas del horno de grafito del EAA en cada etapa de resumen en la Tabla 2.

Tabla 2
Condiciones operativas del horno de grafito

ETAPA	T (°C)	Ti (s)	F (L/min)
Secado	85	2	1.0
	85	20	1.0
	110	10	1.0
Calcinado	550	4	1.0
	550	20	1.0
	550	2	0
Atomizado	2300	1.8	0
	2300	2	0

Las soluciones de calibración instrumental se prepararon a partir de soluciones patrón de alta pureza certificada (Sigma-Aldrich, TraceCERT) de Cu (1000 mg L⁻¹), diluidas con una solución de HNO₃ 2%. Al analizarlas se aseguró que la curva de calibración siempre fuera lineal y con un coeficiente de correlación < 0.98. El límite de cuantificación (la concentración mínima de la muestra que puede ser cuantificada con un nivel aceptable de exactitud y precisión) fue de Cu = 199 ng g⁻¹ (para las fracciones: intercambiable, asociada a carbonatos, asociada a oxi-hidróxidos de Fe y Mn y asociada a materia orgánica) y Cu = 249 ng g⁻¹ (para la fracción residual). 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 instrumental (n=10) fue de Cu= 14.6% y se determinó realizando lecturas de una misma solución patrón (20 µg L⁻¹), para ello, se intercaló, colocando una cada cinco muestras.

RESULTADOS

Granulometría

Tabla 3
Parámetros texturales y químicos en los sedimentos de la zona costera de la Ciudad de Veracruz por temporada de muestreo (secas y lluvias)

EM	Secas (abril/2017)					Lluvias (octubre/2017)				
	Arena %	Limo %	Arc %	C _{Org} %	CO ₃ %	Arena %	Limo %	Arc %	C _{Org} %	CO ₃ %
P01	96	2	2	0.3	10.5	96	2	2	0	15.4
P02	98	2	0	0	9.5	96	2	2	0	14.4
P03	98	2	0	0.5	6.8	96	2	2	0	2.6
P04	100	0	0	0	0.0	96	2	2	0	0.0
P05	96	2	2	0.2	18.4	95	3	2	0.2	19.5
P06	100	0	0	0.2	23.1	96	3	1	0.2	18.5
P07	100	0	0	0.5	8.0	94	4	2	0.3	8.2
P08	100	0	0	0.5	24.7	98	0	2	0	17.4
P09	100	0	0	0.3	16.3	96	3	1	0	16.9
P10	100	0	0	0	18.9	97	2	1	0	25.6
P11	96	2	2	0	25.8	98	1	1	0	24.6
P12	100	0	0	0.2	25.8	97	1	2	0	21.0
P13	94	3	3	0.6	22.1	98	1	1	0.6	31.3
P14	95	3	2	1.3	16.3	98	2	0	0.1	10.3
P15	98	1	1	0.5	21.6	99	1	0	0.1	20.0
P16	100	0	0	0.7	18.4	98	1	1	0.3	19.0
P17	97	1	2	0.7	18.9	98	1	1	0.6	17.9
P18	98	1	1	0.3	16.3	100	0	0	0.5	17.9
P19	97	1	2	0	87.8	94	3	3	1.2	54.9
P20	88	6	6	1.9	8.9	98	1	1	0.2	91.3
ZCV ^A	97.6±3	1.3±2	1.2±2	0.4±0.5	20±18	97±2	1.8±1	1.4±1	0.2±0.3	22.3±1

EM= Estación de muestreo. Arc= Arcilla. C_{Org}= Carbono orgánico. CO₃= Carbonatos. ZCV: Zona costera de la ciudad de Veracruz.

^A= promedio±σ

En la Tabla 3, se muestran los resultados de los parámetros fisicoquímicos evaluados en este estudio. En términos generales los sedimentos de la ZCV que se encuentran influenciados por algún efluente urbano presentan una proporción de arenas alta, con un promedio general de 97±2% y contenido de arcillas y limos (lodos) bajos, con promedios generales de 1.5±1 y 1.3±1 respectivamente. Durante la temporada de secas en las estaciones P20 (88%) y P13 (94%) se registraron los valores más bajos de arenas (12%) y los más altos en el contenido de lodos (6%) y para el 40% de las estaciones de muestreo se registró un contenido de arenas del 100%. Respecto a la temporada de lluvias se muestra un ligero aumento de lodos en las estaciones y una disminución en el contenido de arenas, sin embargo, este sigue siendo alto

(>94%). En las estaciones P19 (94%), P07 (94%) y P05 (95%) se muestran los valores más bajos de arenas y los más altos de lodos (6%, 6% y 5%), para los valores más altos de arenas se encuentran en los puntos P18 y P15 con casi el 100%. En el caso de los carbonatos, se observan valores bajos con un promedio general de $22\pm 10\%$, y promedios interanuales de $20\pm 18\%$ y $22.3\pm 1\%$ (en temporada de secas y lluvias respectivamente), en la estación P04 no se registró contenido de carbonatos, sin embargo, en las estaciones P19 (88%) y P20 (91%) se registraron los valores más altos. En lo que respecta al carbono orgánico los valores registrados fueron muy bajos, con un promedio general de $0.3\pm 0.4\%$ e interanuales de $0.4\pm 0.5\%$ y $0.2\pm 0.3\%$ (TS y TLL respectivamente), durante la temporada de secas se observan contenidos muy bajos (<1%) en las estaciones de muestreo y aunque aumentan ligeramente en la temporada de lluvias, sigue siendo bajo el contenido de carbono orgánico, cabe destacar que P19 (2%) y P20 (1.2%) (TS y TLL respectivamente) son las estaciones con los niveles más altos.

Fraccionamiento geoquímico de Cu

En la tabla 4 se muestra la concentración de Cu para cada fracción geoquímica y los promedios generales para cada época climática. Como se puede apreciar, en general los valores en las concentraciones de Cu fueron muy bajos y muchos de ellos son no detectables, esto quiere decir que se encontraron por debajo del límite de cuantificación y tienden a aumentar ligeramente en la temporada de lluvias, siendo mayores en la fracción residual, con lo que podría decirse que el origen del Cu en mayor medida es terrígeno. Cabe aclarar que las concentraciones promedio que se presentan, no son representativas de la variabilidad en la zona costera de la Ciudad de Veracruz, sólo se tomaron en cuenta los datos mayores al límite de cuantificación, por lo que deben tomarse con las reservas del caso. A continuación el análisis por fracción:

Fracción intercambiable (FI)

En cuanto a la temporada de secas la concentración total promedio de Cu en FI fue de $0.38 \mu\text{g g}^{-1}$, el valor más alto se presentó en P14 ($0.38 \mu\text{g g}^{-1}$) y en el 95% de las estaciones los valores fueron no detectables. En el caso de la temporada de lluvias se presenta un promedio de $1.7\pm 2.2 \mu\text{g g}^{-1}$, siendo P12 ($4.30 \mu\text{g g}^{-1}$) la estación que presenta el valor más alto.

Fracción asociada carbonatos (FC)

La concentración total promedio de Cu en FC durante la temporada de secas fue $0.22 \mu\text{g g}^{-1}$, el valor más alto se presenta en P20 ($0.22 \mu\text{g g}^{-1}$) y en el 95% de las estaciones la concentración de Cu fue no detectable. Para la temporada de lluvias se presenta un promedio de $0.8\pm 0.9 \mu\text{g g}^{-1}$, siendo P19 ($3.23 \mu\text{g g}^{-1}$) y P07 ($1.97 \mu\text{g g}^{-1}$) las estaciones que presentan los valores más altos y P17 ($0.20 \mu\text{g g}^{-1}$).

Fracción asociada a oxihidróxidos de Fe y Mn (FOH)

La concentración total promedio de Cu en FOH durante la temporada de secas fue de $0.6 \pm 0.5 \mu\text{g g}^{-1}$, el valor más alto se presenta en P20 ($0.99 \mu\text{g g}^{-1}$) y en el 95% de las estaciones la concentración de Cu fue no detectable. En el caso de la temporada de lluvias el promedio fue de $2.0 \pm 3.4 \mu\text{g g}^{-1}$, siendo P19 ($14.45 \mu\text{g g}^{-1}$) y P07 ($7.50 \mu\text{g g}^{-1}$) las estaciones que más Cu presentaron.

Fracción asociada a materia orgánica (FMO)

La concentración total promedio de Cu en FMO durante la temporada de secas fue de $0.25 \mu\text{g g}^{-1}$, el valor más alto se presenta en P20 ($0.25 \mu\text{g g}^{-1}$) y en el 95% de las estaciones de muestreo los valores en las concentraciones de Cu fueron no detectables. En cuanto a la temporada de lluvias el promedio fue $2.9 \pm 5.1 \mu\text{g g}^{-1}$, siendo P20 ($16.12 \mu\text{g g}^{-1}$) y P19 ($7.49 \mu\text{g g}^{-1}$) las estaciones que presentan el valor más alto de cobre.

Fracción residual (FR)

La concentración total promedio de Cu en FR durante la temporada de secas fue $7.7 \pm 7.9 \mu\text{g g}^{-1}$, el nivel más alto se presenta en P19 ($16.70 \mu\text{g g}^{-1}$), P04 ($17.57 \mu\text{g g}^{-1}$) y P20 ($16.70 \mu\text{g g}^{-1}$). En cuanto a la temporada de lluvias el promedio fue $17.9 \pm 48.5 \mu\text{g g}^{-1}$ siendo P20 ($216.91 \mu\text{g g}^{-1}$) y P07 ($20.27 \mu\text{g g}^{-1}$) las estaciones que presentaron los niveles más altos de Cu.

En términos generales las concentraciones más altas de Cu se presentaron en la FR y las más bajas en la FC. Sin embargo, hay que considerar que muchas muestras presentaron concentraciones no detectables. El orden de concentración por fracciones geoquímicas sedimentarias (considerando sólo los valores mayores al límite de cuantificación), con respecto a cada temporada se presenta a continuación:

Secas: FR (88.3%) > FOH (4.4%) > FI (2.6%) > FMO (2.5%) > FC (2.2%)

Lluvias: FR (76.5%) > FMO (8.5%) > FOH (7.2%) > FI (4.8%) > FC (3%)

En la figura 3 se muestran las concentraciones/proporciones de Cu por fracción geoquímica en cada una de las estaciones de muestreo, contrastando la temporada de lluvias con la de secas. Cabe mencionar, que en ambas temporadas en la fracción residual se encuentra la mayor proporción de Cu. De esta manera, la diferencia entre ambas épocas es muy evidente, dado que en temporada de lluvias, la segunda fracción con alto contenido en Cu es la FMO, y en la de secas la FOH, siendo mayor el contenido en la FR.

Tabla 4
Concentración de Cu ($\mu\text{g g}^{-1}$) en las fracciones que componen el sedimento de la zona costera de la Ciudad de Veracruz.

EM	Secas abril/2017					Lluvias octubre/2017				
	FI ^A	FC ^A	FOH ^A	FMO ^A	FR ^C	FI ^A	FC ^A	FOH ^A	FMO ^A	FR ^C
P01	ND	ND	0.22	ND	3.10	ND	ND	0.24	ND	4.21
P02	ND	ND	ND	ND	2.24	0.41	0.34	0.78	ND	5.57
P03	ND	ND	ND	ND	13.71	ND	ND	0.22	ND	8.09
P04	ND	ND	ND	ND	17.57	ND	ND	0.29	ND	18.31
P05	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.22	ND	4.54
P06	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	1.70
P07	ND	ND	ND	ND	0.65	ND	1.97	7.50	1.35	20.27
P08	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	1.56
P09	ND	ND	ND	ND	2.64	ND	0.23	0.96	0.54	5.00
P10	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.36	ND	2.34
P11	ND	ND	ND	ND	0.28	ND	ND	ND	ND	2.27
P12	ND	ND	ND	ND	ND	4.30	0.22	0.21	ND	2.23
P13	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.95	0.88	8.03
P14	0.38	ND	ND	ND	9.79	ND	0.74	1.56	0.36	19.00
P15	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.85	0.26	4.24
P16	ND	ND	ND	ND	0.45	ND	0.25	1.67	0.66	6.22
P17	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.20	1.02	0.64	3.88
P18	ND	ND	ND	ND	3.03	ND	0.44	1.59	0.86	5.12
P19	ND	ND	ND	ND	22.79	0.51	3.23	14.45	7.49	NE
P20	ND	0.23	0.99	0.25	16.70	ND	1.15	0.37	16.12	216.91
ZCV ^G	0.38 ^E	0.23 ^E	0.6±0.5	0.25 ^E	7.7±7.9	1.7±2.2	0.8±0.9	2.0±3.4	2.9±5.1	17.9±48.5

EM= Estación de muestreo. FI= Fracción intercambiable. FC= Fracción asociada a carbonatos. FOH= Fracción asociada a oxihidróxidos de Fe y Mn. FMO= Fracción asociada a materia orgánica. FR= Fracción residual. ND= no detectable. NE= no se pudo evaluar con precisión. ZCV= Zona costera de la ciudad de Veracruz.

^A= Sólo se presentan los valores de las muestras con una concentración igual o mayor al límite de cuantificación ($\geq 0.19 \mu\text{g g}^{-1}$).

^C= Sólo se presentan los valores de las muestras con una concentración igual o mayor al límite de cuantificación ($\geq 0.24 \mu\text{g g}^{-1}$).

^D= Para calcular los promedios no se usaron las concentraciones determinadas como “no detectables”.

^G= promedio $\pm\sigma$

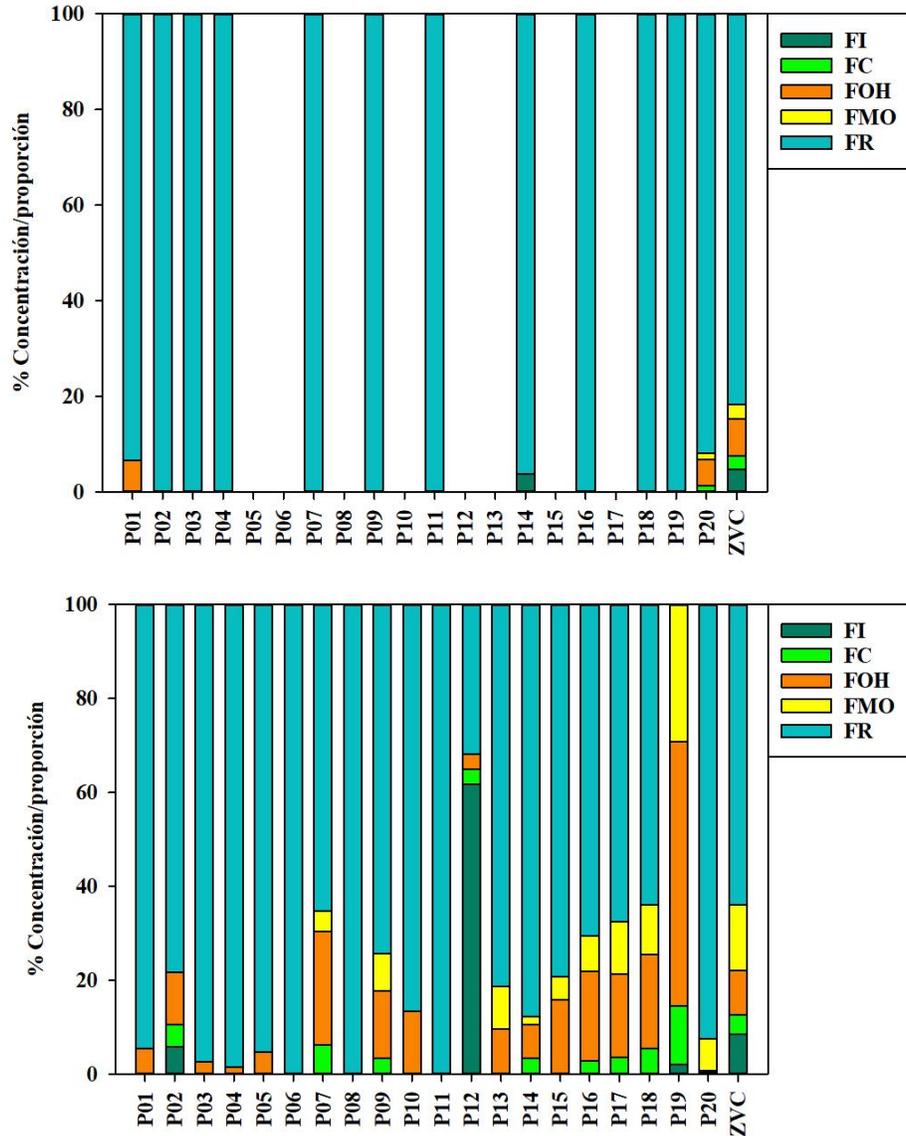


Figura 3. Concentración/proporción de Cu en las fracciones sedimentarias de la ZCV. Temporada de secas, abril/2017(arriba). Temporada de lluvias, octubre/2017 (abajo).

Cobre total y biodisponible

Las concentraciones de cobre total (Cu_T) (suma de todas las fracciones) y de la fracción biodisponible (Cu_B) (suma de las fracciones: intercambiable, asociada a carbonatos y asociada a materia orgánica), para cada estación de muestreo se muestran en la Tabla 5. En términos generales el promedio total en la concentración Cu_T obtenida para el área de muestreo durante un ciclo anual fue de $14.35 \pm 9.1 \mu\text{g g}^{-1}$. Las concentraciones promedio fueron mayores en la temporada de lluvias ($20.8 \pm 0.5 \mu\text{g g}^{-1}$) con respecto a la de secas ($7.9 \pm 0.8 \mu\text{g g}^{-1}$).

Tabla 5
Concentración total y biodisponible de Cu en los sedimentos superficiales de la zona costera de la Ciudad de Veracruz

EM	Temporada de secas			Temporada de lluvias		
	Cu _B ^A µg g ⁻¹	Cu _T ^C µg g ⁻¹	Cu _{B/T} %	Cu _B ^A µg g ⁻¹	Cu _T ^C µg g ⁻¹	Cu _{B/T} %
P01	<0.1	3.32	0.0	<0.1	4.45	0.0
P02	<0.1	2.24	0.0	0.7	7.10	10.6
P03	<0.1	13.71	0.0	<0.1	8.31	0.0
P04	<0.1	17.57	0.0	<0.1	18.60	0.0
P05	<0.1	<0.2	0.0	<0.1	4.76	0.0
P06	<0.1	<0.2	0.0	<0.1	1.70	0.0
P07	<0.1	0.65	0.0	3.3	31.08	10.7
P08	<0.1	<0.2	0.0	<0.1	1.56	0.0
P09	<0.1	2.64	0.0	0.8	6.73	11.4
P10	<0.1	<0.2	0.0	<0.1	2.70	0.0
P11	<0.1	0.28	0.0	<0.1	2.27	0.0
P12	<0.1	<0.2	0.0	4.5	6.96	65.0
P13	<0.1	<0.2	0.0	0.9	9.86	8.9
P14	0.4	10.16	3.7	1.1	21.65	5.1
P15	<0.1	<0.2	0.0	0.3	5.35	4.9
P16	<0.1	0.45	0.0	0.9	8.80	10.4
P17	<0.1	<0.2	0.0	0.8	5.75	14.7
P18	<0.1	3.03	0.0	1.3	8.01	16.2
P19	<0.1	22.79	0.0	11.2	25.68	43.7
P20	0.5	18.16	2.6	17.3	234.54	7.4
ZCV ^G	0.4±0.07	7.9±0.8	5.4±1	3.6±5.2	20.8±0.5	17.3±16.4

EM= Estación de muestreo. ZCV= Zona costera de la ciudad de Veracruz.

B= biodisponible. T= total. B/T= Proporción del contenido biodisponible/total.

^A y ^B= Concentración por debajo del límite de cuantificación.

^G= promedio±σ

Con el fin de determinar la cantidad de Cu en los sedimentos superficiales que podrían estar biológicamente disponible para los organismos en el área de estudio, se obtuvieron las concentraciones de Cu biodisponible con respecto a la cantidad de Cu total. De manera general se observa que las concentraciones de Cu en la fracción biodisponible son muy bajas al encontrarse por debajo del límite de cuantificación. La concentración total promedio de Cu biodisponible en la zona costera de la Ciudad de Veracruz es de $2.00 \pm \mu\text{g g}^{-1}$, este resultado es de un orden de magnitud más abajo si se compara con la concentración total promedio. La proporción del contenido biodisponible (B) con respecto al contenido total (T) fue calculado ($B/T = ([\text{Cu}_B]/\text{Cu}_T) * 100$) para todas las muestras: teniendo una proporción promedio total de $\text{Cu}_{B/T} = 11.35 \pm 8.7\%$. Durante la temporada de secas los valores más altos de Cu se presentan en las estaciones P20 (18.1%) y P14 (10.1%) y durante la temporada de

secas en P12 (65%) y P19 (43.7), cabe destacar que las proporciones de Cu_{BT} en los puntos cercanos a la desembocadura del río Jamapa fueron muy bajas, considerando que representa una fuente de metales pesados muy importante, en la siguiente sección se hablará más a detalle de la influencia de distintos tipos de efluentes en los niveles ambientales de Cu.

Cobre por tipo de efluente

En la tabla 6 (Figura 4) se muestra de manera clasificada las estaciones de muestreo según el tipo de efluente, así como los niveles promedio de Cu (sedimentos superficiales) a lo largo de la zona costera de la Ciudad de Veracruz. De manera general, se tienen cinco tipos de efluentes: los fluviales, agrícolas, pluviales, drenajes urbanos, y drenaje urbano + efluente pluvial. Las estaciones que se encuentran influenciadas por drenajes urbanos presentan una concentración total promedio de Cu de $51.1 \pm 65.2 \mu\text{g g}^{-1}$ esto quiere decir que son los que contribuyen en mayor medida a los niveles ambientales de Cu, seguido de los fluviales (Río Jamapa) con un promedio total de $11.4 \pm 9.4 \mu\text{g g}^{-1}$. En lo que respecta al tipo de efluente que probablemente aporta en menor medida cobre a la ZCV son los efluentes pluvial + drenaje con un promedio total de $3.7 \pm 2.6 \mu\text{g g}^{-1}$ y los agrícolas con $4.67 \mu\text{g g}^{-1}$; es interesante observar que en los sitios en los que confluyen ambos efluentes presenten niveles inferiores a los sitios en los que estos efluentes se encuentran por separado. Durante la temporada de secas y lluvias de manera similar los niveles de Cu mayores estuvieron asociados a los drenajes urbanos y efluentes fluviales, los primeros con una concentración total promedio en secas de $10.9 \pm 9.1 \mu\text{g g}^{-1}$ siendo mucho mayor en la de lluvias con $91.3 \pm 124.5 \mu\text{g g}^{-1}$, en lo que respecta al Río Jamapa (efluentes fluviales) la concentración total promedio en lluvias fue de $11.7 \pm 9.8 \mu\text{g g}^{-1}$ en secas este promedio fue mayor ($17.57 \mu\text{g g}^{-1}$) En los sitios influenciados por efluentes pluvial + drenaje presentan los niveles más bajos con concentraciones totales promedio de $0.28 \mu\text{g g}^{-1}$ y $3.9 \pm 2.4 \mu\text{g g}^{-1}$ en secas y lluvias respectivamente, seguido de los agrícolas con valores totales promedio interanuales de $2.24 \mu\text{g g}^{-1}$ (secas) y $7.10 \mu\text{g g}^{-1}$ (lluvias).

Tabla 6
Contenido total promedio de Cu en los sedimentos superficiales de la zona costera de la Ciudad de Veracruz influenciada por los distintos efluentes urbanos.

TE	EM	Cu _{TS} μg g ⁻¹	Cu _{TLI} μg g ⁻¹	Cu _{TP} μg g ⁻¹
Fluvial	P04	17.57	18.60	18.09
	P05	AC	4.76	4.76
	M±σ	17.57 ^D	11.7±9.8	11.4±9.4
Agrícola	P02	2.24	7.10	4.67
Pluvial	P01	3.32	4.45	3.88
	P06	AC	1.70	1.60
	P09	2.64	6.73	4.69
	P13	AC	9.86	9.86
	P14	10.16	21.65	15.91
	P15	AC	5.35	5.35
	P16	0.45	8.80	4.62
	P18	3.03	8.01	5.52
	P19	22.79	25.68	24.24
	M±σ	7.1±8.3	10.2±8.1	8.4±7.3
Drenaje Urbano	P03	13.71	8.31	11.01
	P07	0.65	31.08	15.87
	P20	18.16	234.54	126.35
	M±σ	10.9±9.1	91.3±124.5	51.1±65.2
Pluvial + Drenaje	P08	AC	1.56	1.56
	P10	AC	2.70	2.70
	P11	0.28	2.27	1.28
	P12	AC	6.96	6.96
	P17	AC	5.75	5.75
	M±σ	0.28 ^D	3.9±2.4	3.7±2.6

EM= estación de muestreo. TE= tipo de efluente. TS= total temporada de secas. TLI= total temporada de lluvias. B= biodisponible. TP= total promedio. AC= concentraciones por debajo del límite de cuantificación.

^D= Para calcular los promedios no se usaron las concentraciones determinadas como "AC".

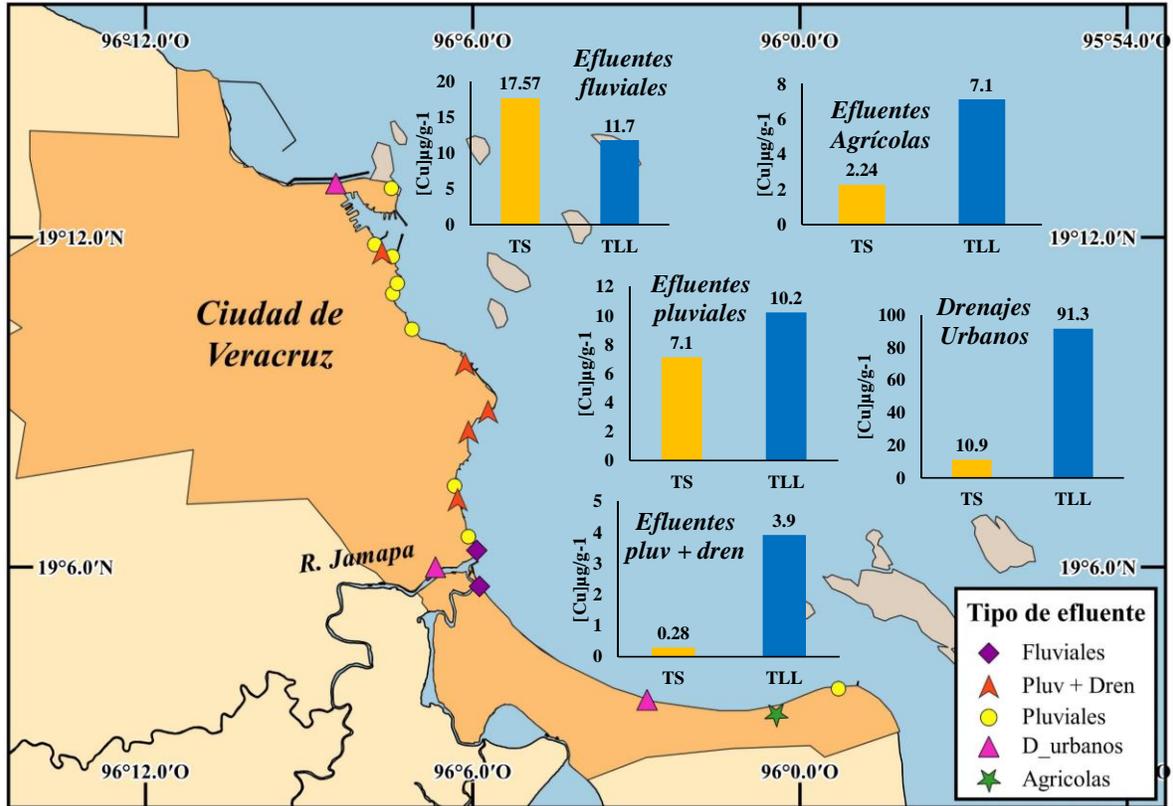


Figura 4. Concentración total promedio de Cu ($\mu\text{g g}^{-1}$) asociada a diferentes tipos de efluentes en la zona costera de la Ciudad de Veracruz. Efluentes fluviales, agrícolas, pluviales, pluvial + drenaje y drenajes urbanos. ZCV= zona costera de la Ciudad de Veracruz. TS= temporada de secas. TLL= temporada de lluvias.

En la Tabla 7 se muestran las estaciones de muestreo clasificadas por tipo de efluente así como las concentraciones totales promedio de Cu por fracción geoquímica, para hacer este cálculo, se promediaron las concentraciones de Cu en ambas temporadas para cada una de las cinco fracciones. En el caso de la *fracción intercambiable*, la concentración total promedio de Cu para la ZCV es de $1.37 \pm 2 \mu\text{g g}^{-1}$, los sedimentos de sitios influenciados por efluentes pluviales ($4.30 \mu\text{g g}^{-1}$) y pluviales + drenaje urbano ($0.51 \mu\text{g g}^{-1}$) presentaron los valores más altos. En la *fracción asociada a carbonatos* el contenido total promedio es de $0.83 \pm 1 \mu\text{g g}^{-1}$, en sitios asociados a drenajes urbanos ($1.3 \pm 1 \mu\text{g g}^{-1}$) y efluentes pluviales ($1 \pm 1.3 \mu\text{g g}^{-1}$), se presentaron los valores más altos. En lo que respecta a *la fracción asociada a oxihidróxidos de Fe y Mn* la concentración total promedio fue de $1.97 \pm 3.6 \mu\text{g g}^{-1}$, los valores más altos corresponden a drenajes urbanos ($2.8 \pm 4.1 \mu\text{g g}^{-1}$) y efluentes pluviales ($2.7 \pm 4.7 \mu\text{g g}^{-1}$), y los más bajos a efluentes fluviales ($0.2 \pm 0.05 \mu\text{g g}^{-1}$) y pluviales + drenajes urbanos ($0.5 \pm 0.4 \mu\text{g g}^{-1}$). En la *fracción asociada a materia orgánica*, el contenido total promedio de Cu fue de $2.12 \pm 3 \mu\text{g g}^{-1}$, en los sedimentos asociados drenajes urbanos ($4.8 \pm 4.8 \mu\text{g g}^{-1}$) presentan los valores más altos, seguido de los efluentes pluviales ($1.6 \pm 2.6 \mu\text{g g}^{-1}$) y en el caso de los efluentes fluviales y agrícolas los valores presentados fueron no detectables (se encuentran por debajo del límite de cuantificación). Por último, en *la fracción residual*

se encuentra la mayor parte del cobre contenido en el sedimento, presenta un contenido total promedio de $12.1 \pm 25.3 \mu\text{g g}^{-1}$. La mayor contribución de Cu litogénico es proveniente de drenajes urbanos ($46 \pm 61.3 \mu\text{g g}^{-1}$) y efluentes fluviales ($11.2 \pm 9.5 \mu\text{g g}^{-1}$), siendo menor en los efluentes pluviales + drenajes urbanos ($2.3 \pm 1 \mu\text{g g}^{-1}$) y agrícolas ($3.90 \mu\text{g g}^{-1}$).

Tabla 7.
Concentraciones promedio de Cu en las fracciones geoquímicas que componen los sedimentos de la zona costera de la Ciudad de Veracruz influenciados por diferentes efluentes urbanos.

TE	EM	FI $\mu\text{g g}^{-1}$	FC $\mu\text{g g}^{-1}$	FOH $\mu\text{g g}^{-1}$	FMO $\mu\text{g g}^{-1}$	FR $\mu\text{g g}^{-1}$	CT $\mu\text{g g}^{-1}$
Fluvial	P04	ND	ND	0.29	ND	17.94	18.09
	P05	ND	ND	0.22	ND	4.54	4.76
	M$\pm\sigma$	ND	ND	0.2 \pm 0.05	ND	11.2 \pm 9.5	11.4 \pm 9.4
Agrícola	P02	0.41	0.34	0.78	ND	3.90	4.67
Pluvial	P01	ND	ND	0.23	ND	3.66	3.88
	P06	ND	ND	ND	ND	1.70	1.60
	P09	ND	0.22	0.96	0.54	3.82	4.69
	P13	ND	ND	0.95	0.88	8.03	9.86
	P14	ND	0.74	1.56	0.36	14.39	15.91
	P15	ND	ND	0.85	0.26	4.24	5.35
	P16	ND	0.25	1.67	0.66	3.33	4.62
	P18	ND	0.44	1.59	0.86	4.07	5.52
	P19	0.51	3.23	14.45	7.49	22.79	24.24
	M$\pm\sigma$	0.51	1 \pm 1.3	2.7 \pm 4.7	1.6 \pm 2.6	7.3 \pm 7	8.4 \pm 7.3
Drenaje Urbano	P03	ND	ND	0.22	ND	10.90	11.01
	P07	ND	1.97	7.50	1.35	10.46	15.87
	P20	0.25	0.69	0.68	8.18	116.80	126.35
	M$\pm\sigma$	0.25	1.3 \pm 1	2.8 \pm 4.1	4.8 \pm 4.8	46 \pm 61.3	51.1 \pm 65.2
Pluvial + Drenaje	P08	ND	ND	ND	ND	1.56	1.56
	P10	ND	ND	0.36	ND	2.34	2.70
	P11	ND	ND	ND	ND	1.28	1.28
	P12	4.30	0.22	0.21	ND	2.23	6.96
	P17	ND	0.20	1.02	0.64	3.88	5.75
	M$\pm\sigma$	4.30	0.2 \pm 0.01	0.5 \pm 0.4	0.64	2.3 \pm 1	3.7 \pm 2.6
ZCV	1.37 \pm 2	0.83 \pm 1	1.97 \pm 3.6	2.12 \pm 3	12.1 \pm 25.3	12.8 \pm 27.5	

TE= tipo de efluente. EM= estación de muestreo. FI= fracción intercambiable. FC= fracción asociada a carbonatos. FOH= fracción asociada a oxi-hidróxidos de Fe y Mn. FMO= fracción asociada a materia orgánica. FR= fracción residual. CT= contenido total. ND= no detectable. ZCV= zona costera de la Ciudad de Veracruz.

M $\pm\sigma$ = promedio y desviación estándar.

^E= Para calcular los promedios no se usaron las concentraciones determinadas como “no detectables”.

DISCUSIÓN

Las fuentes reconocidas más importantes de metales pesados en la ZCV son: (1) las descargas fluviales, de origen continental; (2) las descargas de aguas pluviales y residuales municipales e industriales; y (3) las actividades asociadas a la actividad portuaria (Horta-Puga, 2007; Horta-Puga *et al.*, 2013; Cabral-Tena *et al.*, 2019).

Entre los transportados por las descargas fluviales que afectan principalmente la ZCV, se encuentra el río Jamapa, cuyos niveles de Cu en los sedimentos de la desembocadura presentan una concentración total promedio de $11.2 \pm 9.4 \mu\text{g g}^{-1}$ este valor es mayor a lo reportado por Cabral-Tena *et al.* (2019) ($10.2 \mu\text{g g}^{-1}$) y menor al reportado por Rosales-Hoz *et al.* (2007) ($14.2 \mu\text{g g}^{-1}$) para la misma área. La actividad antrópica que se lleva a cabo en la cuenca del Sistema Fluvial Jamapa-Atoyac (SFJA) también contribuye a aumentar los niveles de Cu y durante la temporada de lluvias (junio-octubre) existe un mayor aporte de material particulado introducido a la corriente del río y transportado hasta la costa (Bourg, 1995; Carrillo *et al.*, 2007; Carriquiry y Horta-Puga, 2010). En el caso de las áreas influenciadas por drenajes urbanos y aguas de escorrentía pluvial provenientes de la ZMVCV, los sedimentos asociados a sitios de descarga de drenajes urbanos es mayor ($51.1 \pm 65.2 \mu\text{g g}^{-1}$) esto se debe a que los efluentes que se encuentran descargando directamente transportan aguas residuales provenientes de las ciudades y zonas industriales aledañas (tratadas y no tratadas), generando un mayor impacto en la zona costera (Horta-Puga *et al.*, 2013).

Por otro lado, en la zona cercana al puerto de la ciudad de Veracruz, se han registrado altos niveles de Cu en sedimentos (P19: $24.24 \mu\text{g g}^{-1}$ y P20: $126.35 \mu\text{g g}^{-1}$), en fase disuelta de la columna de agua (550 ng L^{-1}) y en macroalgas bentónicas (14.6 ng g^{-1}) (Rosales-Hoz *et al.*, 2009; Horta-Puga *et al.*, 2013, 2016) relacionados con la influencia urbana de aguas residuales y actividades de mantenimiento a buques y embarcaciones, como el lavado de cubierta y el pintado de los cascos con pinturas antivegetativas, cuyo componente activo es el Cu (Inoue, 2004; Rosales-Hoz *et al.*, 2009; Horta-Puga, 2007, 2016).

Granulometría

La composición textural de los sedimentos en las diferentes estaciones de muestreo se compuso principalmente de arenas cuyos porcentajes fueron mayores al 88% en comparación al contenido de lodos para ambas temporadas, esto probablemente se deba a que los sistemas costeros, son ambientes altamente dinámicos y al haber una circulación constante de agua proveniente de escorrentías fluviales y pluviales dificulta la sedimentación de partículas pequeñas (Calva-Benítez *et al.*, 2006). En cuanto a los valores observados de carbono orgánico, fueron bajos, esto puede deberse a que al tratarse de un área poco somera por el transporte de agua constante (escorrentías) y a la energía hidrodinámica por las mareas y corrientes influenciadas por viento y oleajes, este contenido tiende a decrecer en dirección al mar (Calva-Benítez y Torres Alvarado, 2011)

Concentración de Cu y fraccionamiento geoquímico

De manera general la distribución de Cu en los sedimentos de la ZCV está dada en el siguiente orden: FR>FMO>FOH>FI>FC, dicho orden concuerda con lo que se ha encontrado en diferentes estudios, que sugieren que existe una fuerte afinidad entre el Cu y la fracción residual, seguido por la materia orgánica (Soto-Jiménez y Páez-Osuna, 2001; Wojtkowska, 2013; Nasr *et al.*, 2015).

En la *Fracción intercambiable (FI)* las concentraciones de Cu en su mayoría fueron no detectables. Esta fracción representó el 6.1% ($1.37 \pm 2 \mu\text{g}^{-1}$) del contenido promedio total de Cu. Es posible que la baja proporción de lodos (<6%) expliquen las bajas concentraciones en la mayoría de la estaciones, al ser partículas de tamaño fino ($\phi = 4-63\mu\text{m}$) (Wentworth, 1922) con áreas de superficie específica mayor que las partículas más gruesas (arenas), esto les confiere mayor capacidad de adsorción de cationes como el Cu en su superficie (García-Rico *et al.*, 2004; Zhang *et al.*, 2014).

En la *Fracción asociada a carbonatos (FC)*, las concentraciones de Cu en esta fracción fueron muy bajas, la mayoría no detectables. La fracción asociada a carbonatos representó del 3.2% ($0.83 \pm 1 \mu\text{g}^{-1}$) del contenido promedio total de Cu, es posible que sean bajas en sedimentos costeros al estar compuestos principalmente por sedimentos siliciclásticos (Carranza-Edwards *et al.*, 2015). En sitios cercanos a los arrecifes La Gallega (P19 y P20), Hornos (P14, P16) y Punta Mocambo (P12), las concentraciones de Cu son ligeramente mayores, esto sugiere que además de sedimentos siliciclásticos, también está compuesto por bioclásticos calcáreos (corales, algas coralinas, moluscos, etc.) cuyas actividades humanas están potencialmente registradas en los esqueletos carbonatados (Hallock, 2001; Salazar *et al.*, 2004).

Las concentraciones de Cu correspondientes a la *fracción asociada a oxihidróxidos de Fe y Mn (FOH)* fueron altas en la desembocadura del río Jamapa (P07) ($7.5 \mu\text{g g}^{-1}$). Hacia la zona del puerto (P19) se registró la mayor concentración ($14.45 \mu\text{g g}^{-1}$). La distribución de Cu en esta fracción ocurre en vías de oxidación/reducción, donde los óxidos de Fe y Mn actúan como secuestrantes: siendo mayor en condiciones oxidantes (Tessier *et al.*, 1979; Soto-Jiménez *et al.*, 2001; García-Rico *et al.*, 2004). Esta fracción representó el 7.4% ($1.97 \pm 3.6 \mu\text{g}^{-1}$) del contenido promedio total de Cu. Los suelos de la ZCV son depósitos aluviales provenientes de las áreas aledañas; la zona de la desembocadura del río Jamapa está influenciada por el SFJA, cuya litología está formada por, calizas, sedimentos aluviales y rocas volcánicas (andesitas y dacitas) lo cual puede estar relacionado con formaciones de tipo ferromagnesiana, esto puede explicar la presencia de metales unidos a óxidos de Fe y Mn (García-Rico *et al.*, 2004; Cabral-Tena *et al.*, 2019).

En la *Fracción asociada materia orgánica (FMO)*, las concentraciones de Cu fueron bajas la mayoría no detectables. Esta fracción, representó el 9.2% ($2.12 \pm 3 \mu\text{g}^{-1}$) del contenido total

promedio de Cu. Chen et al. (2001) mencionan que al ser suelos arenoso con bajo contenido de lodos (<6%), la MO presente es baja y la poca que existe en estas es consumida por invertebrados y fácilmente se degrada (Rouse, 2002). En cuanto a los valores elevados de Cu en las zonas de la desembocadura del río Jamapa y la zona portuaria, están ligados principalmente a las actividades antrópicas (domésticas, industriales y agrícolas) que se realizan en la cuenca del río; además de la planta de tratamiento de aguas residuales ubicada en el puerto (Soto-Jiménez y Páez-Osuna, 2001; Celis-Hernández *et al.*, 2013; Horta-Puga *et al.*, 2013).

En la *Fracción Residual (FR)* se encontraron los niveles más altos de Cu. Esto implica que los minerales que forman las partículas sedimentarias contienen dentro de la red cristalina de silicatos el Cu. Estas partículas representan una fuente muy importante de Cu en la ZCV. Las concentraciones de Cu tienden a ser mayores en las estaciones que corresponden a la desembocadura del río Jamapa (P04 y P07) y en los efluentes de la zona portuaria (P19 y P20). Las descargas del río Jamapa, que transporta gran cantidad de materiales siliciclásticos transportados en suspensión a lo largo del río y los sedimentos depositados por el dragado de canales de navegación en la zona portuaria (Cabral-Tena *et al.*, 2019; Horta-Puga *et al.*, 2013) representan grandes fuente de sedimentos litogénicos. La fracción residual representó el 74.1% ($12.1 \pm 25.3 \mu\text{g}^{-1}$) del contenido total promedio de Cu.

En lo que respecta al *Contenido Total (CT)*, el contenido total promedio, de manera simple, está dada por la suma de la concentración de todas las fracciones (FI, FC, FOH, FMO y FR) (Tessier *et al.*, 1979), la cual es baja (Cu: $12.8 \pm 27.5 \mu\text{g g}^{-1}$), debido a esto no se puede considerar a la ZCV un ambiente contaminado. De manera general, las estaciones que están influenciadas por aguas de escorrentía pluvial (P19), el río Jamapa (P04) y drenajes urbanos (P07) son los sitios con las concentraciones total promedio de Cu más altas.

Para la *Fracción Biodisponible (FB)* con respecto al CT, comprende la suma de las fracciones FI, FC y FMO (García-Rico, 2004). En general, la proporción de Cu asociado a la FB es bajo, representó el 14% con respecto al contenido total, esto quiere decir que alrededor del 86% de Cu está incluido en las fracciones FR y FOH, como ha sido reportado para sedimentos fluviales y estuarinos (Chen *et al.*, 2001; Dai y Lu, 2014).

Comparación con otros estudios

Se compararon los datos obtenidos de zonas costeras en otras regiones del mundo (Tabla 6) que se encuentran altamente influenciadas por actividades antropogénicas. Cabe mencionar que los valores reportados en este trabajo fueron de hasta un orden de magnitud menor que los reportados en la Tabla 6. En la región de Jiangsu, China se han registrado valores de Cu total promedio de $19.1 \mu\text{g g}^{-1}$ para sedimentos superficiales (Qui *et al.*, 2018), mientras que para el Golfo Cariaco, Venezuela, fueron menores ($2.13 \mu\text{g g}^{-1}$) (Fuentes *et al.*, 2010). Ahmadov *et al.* (2020) registraron niveles de $19 \mu\text{g g}^{-1}$ en sedimentos costeros del Mar Caspio

y Ranjbar et al (2018), en sedimentos arrecifales del Golfo Pérsico $13.33 \mu\text{g g}^{-1}$. Sin embargo, ninguna región excedió los límites máximos permisibles por ninguna regulación. En México, al evaluar la calidad ambiental de la ZCV (Tabla 6), se contrastó los resultados con varias regulaciones ambientales, concentraciones naturales, valores reportados en otras zonas costeras y arrecifales y con las concentraciones de Cu registradas en rocas ígneas volcánicas del Pico de Orizaba, esto podría considerarse como el registro de fondo que más influye en la ZCV. En general, las concentraciones totales de Cu en los sedimentos de la mayoría de las estaciones de la ZCV, no excedieron ninguna regulación ambiental nacional. Sin embargo, existe cierta tendencia a que los niveles se incrementen en las estaciones de muestreo cercanas a fuentes potenciales de contaminación, tal es el caso del Río Jamapa (Cabral-Tena *et al.*, 2019) y la zona del Puerto de Veracruz (Rosales-Hoz *et al.*, 2009). Finalmente, es necesario destacar que la mayoría de estos resultados para la mayoría de las estaciones fueron *no detectables*, lo cual, por una parte no permite tener promedios confiables con los cuales poder comparar, y por la otra sí permite determinar que, al menos por lo que se refiere a los sedimentos, los niveles de Cu son tan bajos que no presentan un riesgo ambiental. Esto último también ha sido sugerido en otros estudios de sedimentos quienes afirman que la ZCV no está impactada de tal manera que pueda considerarse como contaminada (Rosales-Hoz *et al.*, 2009; Horta-Puga *et al.*, 2016; Horta-Puga, 2017).

Tabla 6
Concentración de referencia para materiales naturales, límites máximos permisibles en regulaciones ambientales y comparación de la concentración promedio de cada una de las fracciones y contenido total de Cu para diferentes sedimento

Autor	Compartimento/Localidad	Sedimento ($\mu\text{g g}^{-1}$)					
		FI	FC	FOH	FMO	FR	CT
<i>Otras regiones del mundo</i>							
Taylor y McLennan 1995	Corteza superior						25.00
Turekian y Wedepohl 1961	Rocas ígneas						10.00
Turekian y Wedepohl 1961	Rocas sedimentarias						30.00
CCME 1995	Canadá						35.70
US EPA 1997	USA						34.00
Fuentes et al 2010	Sedimentos superficiales, Ven.						2.13
Qiu et al 2018	Sedimentos superficiales, Jiangsu						19.10
Ahmadov et al 2020	Sedimentos costeros, Mar Caspio						18.98
Ranjbar et al. 2018	Sedimentos arrecifales, Golfo Pérsico	2.66	0.7		3.33	5.99	13.33
<i>México</i>							
NOM-021 2002	México						31.00
Schaaf y Carrasco-Núñez 2010	Roca madre del Pico de Orizaba						14.50
Celis-Hernández et al. 2013	Sedimentos, SAV						25.00
Horta-Puga et al. 2013	Microalgas, SAV						0.50-29.90
Horta-Puga et al. 2016	Macroalgas, SAV						2.93
Rosales-Hoz et al. 2007	Sedimentos arrecifales, I. Sacrificios						14.23
Rosales-Hoz et al. 2009	Aguas superficiales, I. Sacrificios						1.77
	Aguas superficiales, Puerto de Ver.						0.55
	Aguas superficiales, RJ, Ver.						3.45
Cabral-Tena et al. 2019	Sedimentos, SFJA	1.1				9	10.20
Castañeda-Chavez et al. 2017	Sedimentos, L. Alvarado, Ver.						5.18
García-Rico et al. 2004	Sedimentos costeros, Sonora.	0.08-0.17	0.08-0.12		0.20-0.60	5.02-11.97	14.85
Soto-Jimenez y Páez-Osuna 2001	Sedimentos laguneros, Golfo Cal.						24.10-90.60
Armijos-Alcocer, 2020	Sedimentos arrecifales, SAV	0	0.61±0.63		0.54±0.38	1.23±1.30	2.74
Este estudio	Sedimentos costeros, ZCV	1.06±0.97	0.55±0.46	1.28±0.95	1.58±1.89	12.80±7.15	14.35

CONCLUSIONES

- Los resultados del fraccionamiento geoquímico muestran que el Cu contenido en los sedimentos costeros de la ZCV están asociados principalmente a la fracción residual, esto quiere decir que el Cu es de origen litogénico.
- Las concentraciones de Cu_T son muy bajas y no exceden ninguna regulación nacional, por lo tanto la ZCV no puede considerarse un ambiente contaminado y no representan un riesgo ambiental. La concentración de Cu_B tampoco representa un riesgo.
- La principal fuente de Cu en la zona costera de la Ciudad de Veracruz está asociada a drenajes urbanos y al efluente del río Jamapa.

LITERATURA CITADA

- Ahmadov, M., Humbatov, F., Mammadzada, S., Balayev, V., Ibadov, N. e Ibrahimov, Q. 2020. Assesment of heavy metal pollution in coastal sediments of the western Caspian Sea. *Environ Monit Assess.* 192:500.
- Ali, H. y Khan, E. 2018. What are heavy metals? Long-standing controversy over the scientific use of the term 'Heavy Metals'- proposal of a comprehensive definition. *Toxicological & Environmental Chemistry.* 100(1):6-19.
- Al-Saydeh, S.A., El-Naas, M.H. y Zaidi, S.J. 2017. Cooper removal from industrial wastewater: A comprehensive review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry.*
- APIVER. Administración Portuaria Integral de Veracruz. 2019. En: <http://www.puertodeveracruz.com.mx/> última consulta: 19 de octubre del 2020.
- Armijos-Alcocer, K.G. 2020 *Fraccionamiento Geoquímico de Cd y Cu en sedimentos bioclásticos del Sistema Arrecifal Veracruzano, Sur del Golfo de México.* (Tesis de maestría). Universidad Nacional Autónoma de México.
- Ashish, B., Neeti, K. y Himanshu, K. 2013. Cooper Toxicity: A Comprehensive Study. *Res. J. Recent. Sci.* 2:58-67.
- ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry). 2002. Toxicological Profile for Copper. *Atlanta GA: Centers for Disease Control.*
- Bradl, H. 2005. Chapter 1 Sources and origins of heavy metals. En: Bradl HB, editor. *Heavy Metals in the Environment: Origin, Interaction and Remediation.* Interface Science and Technology. Vol.6. The Netherlands: Elsevier; 2005. pp 1-27.
- Bourg A.C.M. 1995. Speciation of heavy metals in soils and groundwater and implications for their natural and provoked mobility. En: Heavy Metals. Problems and Solutions. Springer. VerlagBerlin Heidelberg. p.414.
- Botello, A.V., Vélez, G.P., Toledo, A., González, G.D. y Villanueva, S. 1992. Ecología, recursos costeros y contaminación en el Golfo de México: Ciencia y Desarrollo. *CONACYT 17.* (102):28-48.
- Brodie, J., Wolanski, E., Lewis, S. y Bainbridge, Z. 2012. An assessment of residence times of land-sourced contaminants in the Great Barrier Reef lagoon and the implications for management and reef recovery. *Marine Pollution Bulletin.* 65:267-279.
- Calva Benítez, L. G., Pérez Rojas, A. y Márquez García, A. Z. 2006. Contenido de carbono orgánico y características texturales de los sedimentos del sistema costero lagunar Chantuto-Panzacola, Chiapas. *Hidrobiológica.* 16(2):127-135.

- Calva Benítez, L. G. y Torres Alvarado M. R. 2011. Textura de sedimentos y carbono orgánico en el sistema coterolagunar Alvarado, Veracruz. *Hidrobiología*. 81:11-16.
- Cabral-Tena, R.A., A. Córdoba, F. López-Galindo, A. Morales-Aranda, A. Reyes-Mata, A. Soler-Aburto y G. Horta-Puga. 2019. Distribution of the bioavailable and total content of copper and lead in the Jamapa-Atoyac Fluvial System, Mexico. *Environmental Monitoring and Assessment*. 2(3):147-163.
- Carranza-Edwards, A. Márquez-García, A.Z., Tapia-González, C.I., Rosales-Hoz, L. y Alatorre-Mendieta, M.A. 2015. Cambios morfológicos y sedimentológicos en playas del Sur del Golfo de México y del Caribe Noroeste. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*. 67(1):21-43.
- Carrillo, L., Horta-Puga, G., Carricart-Ganivet, J.P. 2007. Climate and Oceanography. En: Tunell, J.W., Chávez, E.A., Whithers, K. (Eds.), *Coral Reefs of Southern Gulf of Mexico*. Mexico. Texas A&M University Press, Corpus Christi, USA. pp. 34-40.
- Carriquiry, J.D. y G. Horta-Puga. 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*. 60:1625-1630.
- Castañeda-Chavez, M.R., Lango-Reynoso, F. y Navarrete-Rodríguez, G. 2017. Heavy metals in sediment from Alvarado Lagoon System in Veracruz, México. *International Journal of Environment, Agriculture and Biotechnology (IJEAB)*. 2(3):1209-1214.
- CCME (Canadian Council of Ministers of the Environment). 1995. *Protocol from the derivation of Canadian sediment quality guidelines for the protection of aquatic life*. Preparado por la Secretaría Técnica de la CCME.
- CDO. (2017). Climate-Data.Org (<https://es.climate-data.org/>). Última consulta el: 9 de septiembre del 2020.
- Celis-Hernández, O., L. Rosales-Hoz y A. Carranza-Edwards. 2013. Heavy metals enrichment in surface sediments from the SW Gulf of México. *Environ Monit Assess*. 185:8891-8907.
- Chen, Z., Li, J., Shen, H. y Zhang, W. 2001. Yangtze River of China: historical analysis of discharge variability and sediment flux. *Geomorphology*. 41:77-91.
- Chester, R. y Murphy, K.J.T. 1990. Metals in the marine atmosphere. En: Furness, R.W. y Rainbow, P.S. editores. *Heavy metals in the Marine Environment*. 1 ed. CRC Press.
- CONAGUA (Comisión Nacional del Agua). 2016. Atlas del agua en México. CONAGUA, CDMX, México, p. 137.
- Dai, S.B. y Lu, X.X. 2014. Sediment load change in the Yangtze River (Changjiang): a review. *Geomorphology*. 215:60-73.

- Donoso-Muñoz, M.J. 2013. El mercado de cobre a nivel mundial: evolución, riesgos, características y potencialidades futuras. *Ingeniare. Revista chilena de ingeniería*. 21(2):248-261.
- Doria-Argumedo, C. y Fagundo-Castillo, J. 2017. Niveles de metales en partículas atmosféricas en la zona minera de carbón, norte de Colombia. *ITECKNE*. 14(2):110-121.
- 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>
- Fuentes, H.M.V., Rojas de Astudillo, L., Díaz, A. y Martínez, G. 2010. Distribución de metales pesados en los sedimentos superficiales del Saco del Golfo de Cariaco, Sucre, Venezuela. *Rev. Biol. Trop. (int. J. Trop. Biol., ISSN-0034-7744)*.58(3):129-140.
- García-Rico, L. Soto-Cruz, M. S., Jara-Marini, M. E. y Gómez-Álvarez, A. 2004. Fracciones geoquímicas de Cd, Cu y Pb en sedimentos costeros superficiales de zonas ostrícolas de estado de Sonora, México. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*. 20 (4):159-167.
- Hack, H.R.G.K. 2020. Weathering, erosion and susceptibility to weathering. En: *Kanji, M., He, M., Ribeiro E Sousa, L. (Eds), Soft Rock Mechanics and Engineering, 1 ed.* Ch. 11. Springer Nature. Switzerland AG, Cham, Switzerland.
- Hallock, P. 2001. Coral reefs, carbonate, sediments, nutrients, and global change. En: *The history and sedimentology of ancient reef systems*. Springer. Pp. 387-427.
- Harms, I. H., Karcher, M. J. y Dethleff, D. 2000. Modelling Siberian river runoff – implications for contaminant transport in the Arctic Ocean. *Journal of Marine Systems*. 27:95-115
- He, Z., Weng, H., Ho, H., Ran, Q. y Mao, M. 2014. Soil and Erosion and Pollutant Transport during Rainfall-Runoff Processes. *Water resources*. 41(5): 604-611. DOI: 10.1134/S0097807814050170
- Hernández-Antonio, A. y Hansen, A.M. 2011. Uso de plaguicidas en dos zonas agrícolas de México y evaluación de la contaminación del agua y sedimentos. *REV. Int. Contam. Ambient*. 27(2):115-127.
- Horta-Puga, G. 2007. Environmental Impacts. pp. 126-141. En: Tunnell, J.W., Chávez, E.A., Whithers K. Eds. Coral reefs of southern Gulf of Mexico. Texas A&M University Press, College Station, Texas.
- Horta-Puga, G. Cházaro-Olvera, S., Winfeld, I., Ávila-Romero, M. y M. Moreno.Ramírez. 2013. Cadmium, copper and lead in macroalgae from the Veracruz Reef System, Gulf of Mexico: Spatial distribution and rainy season variability. *Marine Pollution Bulletin*. 68:127-133.

- Horta-Puga, G., J.D. Carriquiry. 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*. 92:567-73.
- Horta-Puga, G., Cházaro-Olvera, S., Lozano-Aburto, M. A. y V. Arenas-Fuentes. 2016. Heavy metals in macroalgas Márqueze from the Veracruz Reef System, Southern Gulf of Mexico. *Revista Bio Ciencias*. 3(4):326-329.
- Horta-Puga, G., Álvarez-Filip, L., Cabral-Tena, R.A., López-Pérez, A., Ortiz Lozano, L., Pérez-España, H. y Reyes-Bonilla, H. 2019. Coastal coral reefs in Mexico. pp. 329-366. En: Botello A.V., Villanueva, S. y Gutiérrez, J. (coord.). *Costas y Mares Mexicanos: Contaminación, Impactos, Vulnerabilidad y Cambio Climático*. UNAM, UAC.
- Horton, J.H. y Newson, D.W. 1953. A rapid gas evolution method for calcium carbonate equivalent in liming materials. *Soil Science Society of America Journal*. 17:414-415.
- Ilyina, T., Pohlmann, T., Lammel, G. y Sündermann, J. 2006. A fate and transport ocean model for persistent organic pollutants and its application to the North Sea. *Journal of Marine Systems*. 63:1.19.
- INEGI (Instituto Nacional de Estadística y Geografía). 2015. Panorama sociodemográfico de Veracruz Ignacio de la Llave. Tomo I y II.
- Inoue, M., Suzuki, A., Nohara, M., Kan, H., Edward, A. y H. Kawahata. 2004. Coral skeletal tin and copper concentrations at Pohnpei, Micronesia: possible index for marine pollution by toxic anti-biofouling paints. *Environmental pollution*. 129:399-407.
- Jakimska, A., Konieczka, P., Skóra, K. y Namiesnik, J. 2011. Bioaccumulation of Metals in Tissues of Marine Animals, Part I: the Role and Impact of Heavy Metals on Organisms. *Pol. J. Environ. Stud*. 20(5):1117-1125.
- Kabata-Pendias, A. 2010. *Trace elements in soils and plants*. CRC Press.
- Khatri, N. y Tyagi, S. 2015. Influences of natural and anthropogenic factors on Surface and groundwater quality in rural and urban areas. *Frontiers in Life Science*. 8(1):23-29. DOI: [10.1080/21553769.2014.933716](https://doi.org/10.1080/21553769.2014.933716)
- Kennou, B., El Meray, M., Romane, A. y Arjouni, Y. 2015. Assessment of heavy metal availability (Pb, Cu, Cr, Cd, Zn) and speciation in contaminated soils and sediment of discharge by sequential extraction. *Environ. Earth Sci*. 74:5849-5858.
- Libes, S.M. 2009. The Chemistry of Marine Sediments. p. 325-558. En *Introduction to Marine Biogeochemistry*. 2 ed. Academic Press, ELSEVIER.
- López-Julián, P.L. y Mandado-Collado, J.M. 2002. Extracciones Químicas Secuenciales de Metales Pesados, Aplicación en Ciencias Geológicas. *Estudios Geológicos*. 58:133-144.

- Luo, Y. 2019. Environmental problems in the mining of metal minerals. *IOP Conf. Series. Earth and Environmental Science*. 384.
- Navarro, E. 2018. *Niveles de Cu total y biodisponible en sedimentos inter-arrecifales en la plataforma continental frente al puerto de Veracruz*. (Tesis de Licenciatura). Universidad Nacional Autónoma de México.
- Nasr, S.M., Okbah, M.A., El Haddad, H.S. y Soliman, N.F. 2015. Fractionation profile and mobility pattern of metals in sediments from the Mediterranean Coast, Libya. *Environ Monit Assess*. 187:430.
- NOM (Norma Oficial Mexicana). 2002. NOM-021-SEMARNAT-2000. *Norma que establece las especificaciones de fertilidad salinidad y clasificación de suelos, estudio, muestreo y análisis*. Diario Oficial de la Federación, pp 1-85.
- 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>.
- 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.
- Ortíz-Romero, L. T., Delgado-Tascón, J. G., Pardo-Rodríguez, D. A., Murillo-Perea, E. y Guio-Duque, A. J. 2015. Determinación de metales pesados e índices de calidad en aguas y sedimentos del Río Magdalena – Tramo Tolima, Colombia. *Rev. Tumbaga*. 10(2): 43-60.
- Pereira, E., Baptista-Neto, J. A., Smith, B. J. y McAllister, J. J. 2007. The contribution of heavy metal pollution derived from highway runoff to Guanabara Bay sediments- Rio de Janeiro/Brazil. *Anais da Academia Brasileira de Ciencias*. 79(4): 739-750.
- Qiu, J., Liu, J., Li, M., Wang, S., Bai, W. y Zhang, D. 2018. Assessment of heavy metal contamination in surface sediments from the nearshore zone, southern Jiangsu Province, China. *Marine Pollution Bulletin*. 133:281-288.
- Ranjbar, J.A., Riyadi, B.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*. 137:185-197.
- Rosales-Hoz, L., Carranza-Edwards, A. y O. Celis-Hernández. 2007. Environmental applications of heavy metals in surface sediments near Isla de Sacrificios, México. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. 78:353-357.
- Rosales-Hoz, L., Carranza-Edwards, A., Sanvicente-Añorve, L., Alatorre-Mendieta, M.S. and Rivera-Ramírez, F. 2009. Distribution of dissolved trace metals around the Sacrificios coral reef island, in the Southwestern Gulf of Mexico. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 83: 713-719.

- Rouse, G.W. 2002. Annelida. Encyclopedia of Life Sciences. Jonh Wiley & Sons. Ltd. <http://dx.doi.org/10.1038/npg.els.0001599>
- Salazar, M.A., Lizano, O.G. y Alfaro, E.J. 2004. Composición de sedimentos en las zonas costeras de Costa Rica utilizando Fluorescencia de Rayos-X (FRX). *Rev. Biol. Trop.* 52:61-75.
- Sandahl, J.F., Miyasaka, G., Koide, N. y Ueda, H. 2006. Olfactory inhibition and recovery in chum salmon (*Oncorhynchus keta*) following copper exposure. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences.* 63(8):1840-1847.
- 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):108-122.
- SECTUR (Secretaria de Turismo y Cultura del Estado de Veracruz). 2014. Agenda de competitividad del destino turístico Veracruz-Boca del Río (2013-2018).
- Sitterson, J., Knightes, C., Palmar, R., Wolfe, K., Muche, M. y Avant, B. 2018. An Overview of Rainfall-Runoff Model Types. *U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC, EPA/600/R-17/482, 2017.*
- Smijanić, S., Tomić, N. T., Perušić, M., Vasiljević, L. y Pelemiš, S. 2019. The main sources of heavy metals in the soil and pathways intake. *VI international Congress "Engineerig, Environmet and Materials in Processing Industry"*. DOI: 10.7251/EEMEN1901453S.
- Solomon, W. y Föstner, U. 1984. Metals in the Hydrocycle. *Springer-Verlag.* Berlin. p. 349.
- Solomon, F. 2009. Impacts of copper on aquatic ecosystes and human health. *Environ. Commun.* 25:25-28.
- Soto-Jiménez, M. y Páez-Osuna, F. 2001. *Distribution and Normalization of Heavy Metal Concentrations in Mongrove and Lagoonal Sediments from Mazatlan Harbor (SE Gulf of California).* 259-274.
- Stern, B.R. 2010. Essentiality and toxicity in copper health risk assessment: overview, update and regulatory considerations. *Toxicol Environ Health A.* 73(2):114-127.
- Taub Frieda, B. 2004. Fish 430 lectures (Biological impacts of Pollutants on Aquatic Organisms). University of Washington College of Ocean and Fishery Sciences, Seattle.
- Taylor, S.R. y McLennan, S.M. 1995. The geochemical evolution of the continental crust. *Reviews of Geophysics.* 33(2):241-265.
- Tchounwou, P.B., Yedjou, C.G., Patiolla, A.K. y Sutton, D.J. 2012. Heavy metals toxicity and the environment. *National Institutes of Health.* 101:133-164.

- Tessier, A., P. Ampbell, M. Bisson. 1979. Secuential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analitical Chemistry*. 51:844-850.
- Tunell, Chavez y Witherws. 2010. *Arrecifes Coralinos del Sur del Golfo de México*.
- Turekian, K. K., & Wedepohl, K. H. 1961. Distribution of the elements in some major units of the earth's crust. *Geological Society of America Bulletin*, 72(2), 175–192.
- US EPA (United States Environmental Protection Agency). (1997). The incidence and severity of sediment contamination in surface waters of the United States. Volume 1: National sediment quality survey. EPA 823-R-97-006, Office of Science and Technology, Washington, DC.
- Villaescusa-Celaya, J.A., Gutiérrez-Galindo, E.A. y Flores-Muñoz, G. 1997. Metales pesados en fracciones geoquímicas de sedimentos de la región fronteriza de Baja California, México, y California, EUA. *Ciencias marinas*. 23(1):43-70.
- Walkley, A. y Black, I.A. 1947. Determination of organic matter in the soil by chromic acid digestión. *Soil Sci*. 63:251-264.
- Wang, R., Zhang, C., Huang, X., Zhao, L., Yang, S., Struck, U. y Yin, D. 2020. Distribution and source of heavy metals in the sediments of the coastal East China sea: Geochemical controls and typhoon impact. *Enviromental Pollution*. 260:113936.
- Wentworth, C. K. 1922. A scale of grade and class terms for clastic sediments. *The journal of Geology*.30:377-394.
- Wojtkowska, M. 2013. Migration and forms of metals in Bottom Sediments of Czerniakowskie Lake. *Bull Environ Contam Toxicol*. 90:165-169.
- Zamudio-Alemán, R.E., Castañeda, C.M.R., Reynoso, L.F. y Galaviz, V.I.I. 2014. Metales pesados en sedimento marino de Parque Nacional Sistema Arrecifal Veracruzano. Instituto Tecnológico de Boca del Río Veracruz, México. *Revista Iberoamericana de Ciencias*. ISSN 23342501.
- Zhang, X-f., Yan, H-c., Yue, Y. y Xu, Q-x. 2019. Quantifyingg natural and anthropogenic impacts on runoff and sediment load: An investigation on the middle and lower reaches of the Jinsha River Basin. *Journal of Hydrology: Regionl Studies*. 25. <https://doi.org/10-1016/j.ejrh.2019.100617>
- Zhao, B., Wang, X., Jin, H., Feng, H., Shen, G., Cao, Y, Yu, C., Lu, Z. y Zhang, Q. 2018. Spatiotemporal variation and potential risks of seven heavy metals in seawater, sediment, and seafood in Xiangshan Bay, China (2011-2016). *Chemosphere*.212:1163-1171.