

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

TESIS

ACUMULACIÓN Y FLUJOS HISTÓRICOS DE Cu, Hg Y V EN LAGUNA DE TÉRMINOS, CAMPECHE.

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICA

PRESENTA

DEA ARGELIA VELÁZQUEZ REYES

CDMX

2023



Universidad Nacional Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE:	Profesor: Díaz David
VOCAL:	Profesor: Gómez Tagle Chávez Claudia Paola
SECRETARIO:	Profesor: Ontiveros Cuadras Jorge Feliciano
1er. SUPLENTE:	Profesor: Barrera Guzmán Víctor
2° SUPLENTE:	Profesor: Galván Hidalgo José Miguel

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO. INSTITUTO DE CIENCIAS DEL MAR Y LIMNOLOGÍA. LABORATORIO DE QUÍMICA ACUÁTICA (CIUDAD UNIVERSITARIA) Y LABORATORIO DE GEOQUÍMICA ISOTÓPICA Y GEOCRONOLOGÍA (UNIDAD ACADÉMICA MAZATLÁN).

ASESOR DEL TEMA: DR. JORGE FELICIANO ONTIVEROS CUADRAS

(nombre y firma)

SUPERVISOR TÉCNICO: DRA. ANA CAROLINA RUIZ FERNÁNDEZ

(nombre y firma)

SUSTENTANTE: DEA ARGELIA VELÁZQUEZ REYES

(nombre (s) y firma (s))

AGRADECIMIENTOS

Quiero dar gracias a la UNAM y a la FQ por darme la oportunidad de tener una formación tan completa como científica, aunque sé que aún tengo muchísimo que aprender, me quedo con bases y enseñanzas que estoy segura que me servirán el resto de mi vida.

Agradezco de manera muy especial a mi asesor de tesis, el Dr. Jorge Ontiveros, por su infinita paciencia y sus incontables enseñanzas, valoro mucho todo el tiempo y esfuerzo que dedicamos a este trabajo. A mi co-asesora, la Dra. Carolina Ruiz, por su guía y sus valiosos aportes a este escrito.

A la Dra. Paola Gómez Tagle por su gran apoyo durante este precipitado proceso y por ser parte de mi formación durante la carrera, espero algún día llegar a ser tan buena científica como lo es usted.

Al Dr. David Díaz por demostrarme que el conocimiento y la tecnología son uno mismo y hay que estar siempre en tendencia, gracias por ser parte de este trabajo.

Gracias a todas las personas que ayudaron a procesar y trabajar con las muestras de los núcleos de sedimento utilizados en este trabajo, tanto en el laboratorio de Geoquímica Isotópica y Geocronología como en el laboratorio de Química Acuática. En especial la M. en C. Libia Hascibe Pérez Bernal y la Q.F.B. Susana Santiago, quienes han sido parte fundamental de todo este proceso. Gracias Susi por ser tan amable y por enseñarme tantas cosas en el laboratorio.

DEDICATORIAS

Este trabajo de investigación está dedicado muy especial y amorosamente a mi mamá Carmen Reyes, quien ha sido mi más grande apoyo desde que tengo memoria. Gracias por darme siempre la libertad de tomar mis decisiones y aconsejarme cuando me equivoco, la mujer que soy hoy te admira y te ama muchísimo. Puedo decir con gran entusiasmo y orgullo que este logro es de las dos, porque si no hubieras estado conmigo en los momentos más oscuros de mi vida, esto no hubiera sido posible.

A mi abuela Luchita, por siempre creer en mi y levantarme los ánimos en incontables ocasiones, por todo el amor y las risas que compartimos. Me quedo con tantísimas enseñanzas que siempre voy a llevar en mi corazón, estoy segura de que en donde quiera que estés, también estarás festejando conmigo.

A mi hermano, por ser parte de mi vida y por compartir tantas alegrías juntos, te admiro mucho y te dedico este logro, para que lo guardemos y festejemos el doble cuando también te gradúes.

A mi familia y a mis nenas Mimí y Tina, por demostrarme que el amor y la comprensión van más allá de las palabras, por alegrarme la vida siempre.

A Karla Frida, por ser parte de toda la travesía estudiantil en la FQ y por ser una gran amiga, gracias por tantas risas y tanta complicidad.

A Erick Villanueva y Héctor García, por ser los mejores amigos que pude encontrar y estar conmigo en momentos súper felices y súper tristes, los admiro y les agradezco sus aportaciones que me impulsan a crecer como persona y como profesionista. A Sofi, Itzuri, Roxana y Citlalli, por su hermosa amistad.

A todas las personas que fueron parte de esta etapa y que me han ayudado a ser lo que ahora soy. Esta investigación se realizó en los laboratorios de Química Acuática y de Geoquímica Isotópica y Geocrnología, del Instituto de Ciencias del Mar y Limnología de la UNAM, y formó parte de los proyectos "Evaluación de la contaminación por metales y metaloides en laguna de Términos, Campeche durante los últimos 150 años" y "Dinámica de la acumulación y preservación de carbono azul en sedimentos recientes en dos humedales costeros de importancia internacional" financiado por el Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica, PAPIIT (clave IA202420 y IN102821).

Índice general

1	1 Introducción			
2	2 Objetivo general14			
	2.1	Objetivos particulares	14	
3	Mar	rco teórico	15	
	3.1	Lagunas costeras	15	
	3.2	Sedimentos	16	
	3.3	Radiocronología con ²¹⁰ Pb	17	
	3.4	Metales	19	
4	Ante	ecedentes	21	
	4.1	Cu, Hg y V en laguna de Términos	21	
	4.2	Cu, Hg y V en lagunas costeras en México	22	
	4.3	Cu, Hg y V en lagunas costeras en el mundo	23	
5	Áre	a de estudio	25	
6	Mét	odos	28	
	6.1	Muestreo	28	
	6.2	Distribución del tamaño de grano	28	
	6.3	Pérdidas por ignición	29	
	6.4	Fechado con ²¹⁰ Pb	29	
	6.5	Contenido de metales y metaloides	30	
	6.5.	1 Fluorescencia de rayos X	30	
	6.5.	2 Absorción atómica	30	
7	Vali	idación analítica de la EAA	31	
	7.1	Factor de enriquecimiento	34	
8	Res	sultados	36	
	8.1	Distribución de tamaño de grano	36	
	8.2	Materia orgánica	37	
	8.3	Carbonatos	38	
	8.4	Elementos mayores	39	
	8.5	Elementos traza	40	
	8.5.	1 Vanadio	40	
	8.5.	2 Cobre	41	

8.5.	3 Mercurio
8.6	Actividad de ²¹⁰ Pb43
8.7	Concentración natural 44
8.8	Tasas de acumulación másica y sedimentaria 44
Discusió	on
8.9	Tamaño de grano 47
8.10	Materia orgánica y carbonatos 47
8.11	Concentraciones de metales y evaluación de riesgo 48
8.12	Factores de enriquecimiento 52
8.13	Flujos históricos de metales54
9 Cor	nclusiones
10 A	nexos
10.1	Anexo 1. Tamaño de grano en el núcleo de sedimento LT01 de LT 60
10.2	Anexo 2. Tamaño de grano en el núcleo de sedimento LT02 de LT 60
10.3	Anexo 3. Tamaño de grano en el núcleo de sedimento LT03 de LT 61
10.4 de LT	Anexo 4. Porcentajes de Materia Orgánica (MO) en núcleos de sedimento . LT01, LT02 y LT03
10.5 LT02	Anexo 5. Porcentajes de carbonatos en núcleos de sedimento de LT. LT01, y LT03
10.6 LT01.	Anexo 6. Porcentaje de elementos mayores en el núcleo de sedimento 63
10.7 LT02.	Anexo 7. Porcentaje de elementos mayores en el núcleo de sedimento 63
10.8 LT03.	Anexo 8. Porcentaje de elementos mayores en el núcleo de sedimento 64
10.9	Anexo 9. Contenido de metales traza en el núcleo sedimento LT01 de LT. 65
10.10	Anexo 10. Contenido de metales traza en el núcleo sedimento LT02 de LT. 65
10.11	Anexo 11. Contenido de metales traza en el núcleo sedimento LT03 de LT. 66
10.12	Anexo 12. Prueba ANOVA y Tukey-Kramer para Limos en LT01, LT02 y LT03 66
10.13 LT03	Anexo 13. Prueba ANOVA y Tukey-Kramer para Arcillas en LT01, LT02 y 67
10.14 LT03	Anexo 14. Prueba ANOVA y Tukey-Kramer para Arenas en LT01, LT02 y 67
10.15	Anexo 15. Prueba ANOVA y Tukey-Kramer para MO en LT01, LT02 y LT03 68

10.16 Anexo 16. Prueba ANOVA y Tukey-Kramer para Carbonatos en LT01, LT02 y LT03 68
10.17 Anexo 17. Prueba ANOVA y Tukey-Kramer para concentraciones de V en LT01, LT02 y LT03
10.18 Anexo 18. Prueba ANOVA y Tukey-Kramer para concentraciones de Cu en LT01, LT02 y LT03
10.19 Anexo 19. Prueba ANOVA y Tukey-Kramer para concentraciones de Hg en LT01, LT02 y LT03
10.20 Anexo 20. Prueba ANOVA y Tukey-Kramer para las concentraciones de SiO₂ en LT01, LT02 y LT0370
10.21 Anexo 21. Prueba ANOVA y Tukey-Kramer para las concentraciones de Al $_2O_3$ en LT01, LT02 y LT0371
10.22 Anexo 22. Prueba ANOVA y Tukey-Kramer para las concentraciones de TiO $_2$ en LT01, LT02 y LT03
10.23 Anexo 23. Prueba ANOVA y Tukey-Kramer para las concentraciones de Fe ₂ O ₃ en LT01, LT02 y LT0372
10.24 Anexo 24. Prueba ANOVA y Tukey-Kramer para las concentraciones de MnO en LT01, LT02 y LT0372
11 Referencias

Índice de tablas

Tabla 1. Información general de los núcleos de sedimento recolectados en laguna	а
de Términos, Campeche	28
Tabla 2. Análisis de materiales de referencia certificados para la validación de la	
técnica EAA	32
Tabla 3. Clasificación de los FE para los núcleos sedimentarios de laguna de	
Términos, Campeche	34
Tabla 4. Valores de concentración natural obtenidos con el núcleo LT03	44
Tabla 5. Intervalos de TAM y TAS en los núcleos de sedimento LT01, LT02 y	
LT03	45
Tabla 6. Concentraciones de V, Hg y Cu en laguna de Términos, así como en	
lagunas costeras de México y otras partes del mundo	51
Tabla 7. Factores de enriquecimiento (FE) para Cu, Hg y V	53

Índice de figuras

Figura 1. Cadena de desintegración radiactiva de U-238. (Ayotte et al., 2007)	18
Figura 2. Ubicación de los núcleos de sedimento (LT01, LT02 y LT03)	
recolectados en laguna de Términos, Campeche	25
Figura 3. Tipos de suelos en el Área de Protección de Flora y Fauna de Laguna	de
Términos, Campeche. SC= Solonchak, AR =Arenosol, GL= Gleysol, VR= Vertiso	эl,
RG= Regosol, PH= Phaeozem, LP= Leptosol (Mendoza-Vega et al., 2015)	26
Figura 4. Cartas de control de calidad para las determinaciones de V, Cu y Hg el	n
los materiales de referencia certificados PACS-2, HISS-1 y MESS-3	33
Figura 5. Distribución de tamaño de grano en los núcleos de sedimento	
recolectados en laguna de Términos, Campeche	37
Figura 6 Perfiles del contenido de materia orgánica (MO) en los núcleos de	
sedimento recolectados en laguna de Términos, Campeche	38
Figura 7. Perfiles de contenido de carbonatos en los núcleos de sedimento	
recolectados en laguna de Términos, Campeche	39

Figura 8. Perfiles de contenido de elementos mayores en los núcleos de
sedimento recolectados en laguna de Términos, Campeche
Figura 9. Perfiles de concentración de V en los núcleos de sedimento recolectados
en laguna de Términos, Campeche 41
Figura 10. Perfiles de concentración de Cu en los núcleos de sedimento
recolectados en laguna de Términos, Campeche
Figura 11. Perfiles de concentración de Hg en los núcleos de sedimento
recolectados en laguna de Términos, Campeche
Figura 12. Perfiles de la actividad del ²¹⁰ Pb total en los núcleos de sedimento
recolectados en laguna de Términos, Campeche 44
Figura 13. Tasas de acumulación másica (TAM) y sedimentaria (TAS) en los
núcleos LT01, LT02 y LT03, recolectados en laguna de Términos, Campeche 46
Figura 14. Flujos de Cu, Hg y V en los núcleos LT01, LT02 y LT03, recolectados
en laguna de Términos, Campeche55

Lista de abreviaturas

- ANP: Área Natural Protegida
- APFFLT: Área de Protección de Flora y Fauna "Laguna de Términos"
- CF: Modelo de flujo constante
- FE: Factor de Enriquecimiento
- LT: Laguna de Términos
- LIC: Límite inferior de control
- LIP: Límite inferior de precaución
- LSC: Límite superior de control
- LSP: Límite superior de precaución

PEL: Probable effects level (límite inferior de las concentraciones de contaminantes que son asociadas a efectos adversos en la biota, >75% de datos)

RAMSAR: Nombramiento que se otorga a los humedales de importancia internacional

TAM: Tasa de acumulación másica

TAS: Tasa de acumulación sedimentaria

TEL: Threshold effects level (límite superior de las concentraciones de contaminantes que indica que >75% de datos no tienen efecto en la biota)

T-K: Prueba Post Hoc Tukey-Kramer

1 Introducción

Dentro de los diversos ecosistemas que confluyen en el territorio mexicano, las zonas costeras representan un área muy importante de cerca de 11,592 km, que están delimitadas por el Océano Pacífico, el Golfo de California, el Golfo de México y el Mar Caribe. La descarga y depósito de sedimentos en estas zonas está determinada principalmente por la escorrentía, el transporte fluvial y la susceptibilidad a la erosión de los terrenos por donde pasan las corrientes, (Álvarez-Arellano y Gaitán-Morán, 2011). Como las zonas costeras son ecotonos entre el mar y el continente, se desarrollan diversas formas de vida que están sujetas a cambios (e.g., dinámicos, hidrológicos, antropogénicos) que pueden favorecer, limitar o alterar la proliferación de muchas especies (Crossland et al., 2006). Para evitar la pérdida de especies de flora y fauna se estableció el término de Área Natural Protegida (ANP) en 1917, con el objetivo de limitar la explotación y alteración de los recursos naturales y proteger la diversidad (CONANP, 2019). Actualmente existen 182 ANP en México, una de ellas es Laguna de Términos, que es una laguna costera ubicada al sur del Golfo de México (Campeche), que obtuvo la categoría de sitio RAMSAR (humedal de importancia internacional) en 2003 (CONANP, 2013). Históricamente este ecosistema ha sufrido alteraciones por diversas actividades humanas como la pesca de camarón *Penaeus* sp., el cultivo de Cocos nucifera y la explotación de palo de tinte (Haematoxylum campechianum) que en la actualidad es casi inexistente en la región. En la década de 1970s se descubrió el pozo Chac al sur del Golfo de México, que resultó en un impacto económico positivo en la historia petrolera del país, ya que fomentó la creación de nuevos empleos y por consecuencia el crecimiento poblacional en Ciudad del Carmen, que es el centro urbano más grande en el área de Laguna de Términos (García-Cuellar et al., 2004). Lo anterior ha generado cambios en Laguna de Términos en la composición de los sedimentos y variación en las tasas de acumulación másica y sedimentaria, asociados con la creciente actividad industrial y urbana, que libera contaminantes metálicos (elementos traza) a este ecosistema, los cuales son susceptibles a acumularse en sus sedimentos (Rosales-Hoz et al., 1994). El objetivo de este trabajo fue determinar las concentraciones y los flujos de Cu, V y Hg de los últimos 100 años en Laguna de Términos, mediante núcleos

sedimentarios fechados con ²¹⁰Pb para poder entender y relacionar la acumulación de dichos metales con el impacto de las actividades antropogénicas en la zona.

2 Objetivo general

Evaluar la acumulación y enriquecimiento en las concentraciones de Cu, Hg y V y analizar sus flujos históricos mediante registros sedimentarios fechados con ²¹⁰Pb, procedentes de laguna de Términos, Campeche.

2.1 Objetivos particulares

- Determinar las concentraciones de Cu, V y Hg en las muestras de sedimento.

- Establecer las concentraciones naturales de los elementos analizados y calcular sus factores de enriquecimiento.

- Reconstruir los cambios históricos de los flujos de Cu, Hg y V en los registros sedimentarios de laguna de Términos, Campeche.

3 Marco teórico

3.1 Lagunas costeras

Las lagunas costeras son cuerpos de agua poco profundos, situados al interior de una zona costera y están conectadas al mar a través de uno o varios canales, los cuales suelen ser estrechos. En consecuencia, allí coexisten dos tipos de aqua: salina y dulce, donde la salinidad aumenta en las zonas más próximas a los canales conectivos con el mar y disminuye en las zonas cerca de las descargas de los ríos (éstos enriquecen la laguna con sedimentos). La interacción de agua salada y dulce confiere mayor biodiversidad en el medio, que favorece la reproducción, desarrollo y crecimiento de muchas especies de plantas y animales. Este tipo de ecosistema representa el 13% de las áreas costeras del mundo. Por tanto, los seres vivos que los habitan se ven afectados por cambios de distinta índole, como son los atmosféricos, la actividad mareal, la variabilidad en las descargas de los ríos, así como la contaminación, y eutroficación, entre otros (Simantiris y Avlonitis, 2023). A causa de sus abundantes recursos (e.g., pesquerías, pastos marinos, macroalgas) y materias primas las zonas aledañas a las lagunas costeras han sido pobladas por asentamientos humanos, provocando el desarrollo de actividades socioeconómicas como son la pesca, el turismo, la acuacultura y agricultura (SEMAR, 2013), que afectan de manera directa al ecosistema por el mal maneio de residuos, que se convierten en contaminantes. De igual manera, estas actividades antrópicas pueden degradar las líneas naturales de defensa de los ecosistemas costeros para prevenir inundaciones. En la primera línea se encuentran las dunas, que son porciones de arena que forman una barrera entre el mar y la laguna, las cuales ayudan a mitigar los efectos de las tormentas y a disipar la energía de las olas del mar. La segunda línea está constituida por hábitats bentónicos, tales como pastos marinos, macrófitos y arrecifes que de igual forma disipan la energía de las olas y estabilizan los sedimentos. Finalmente, la tercera línea de defensa, son los humedales que abarcan marismas, manglares y pantanos, los cuales atenúan las consecuencias de fuertes tormentas e incluso pueden reponerse después de las inundaciones (Inácio et al., 2023).

Las lagunas costeras al ser sistemas semicerrados (ya que el intercambio de agua con el mar es limitado por el estrecho grosor de los canales y la hidrodinámica),

suelen retener y almacenar distintos contaminantes como a los metales traza provenientes del mar, de las descargas de ríos y los efluentes urbanos e industriales (Carol et al., 2023; Menció et al., 2023). Los metales traza son susceptibles a la biomagnificación y a recorrer múltiples escalas de la cadena alimentaria, pudiendo causar problemas toxicológicos en seres humanos (Pérez-Ruzafa et al., 2023). La manera en la que los metales traza se acumulan en los sedimentos es mediante la adsorción en superficies con un tamaño de grano pequeño (< 2 µm) y área superficial grande (Horowitz, 1985); además, pueden sufrir reacciones químicas de complejación o formación de compuestos organometálicos, por lo que los sedimentos actúan como fuentes de contención y transporte de metales traza (Shetaia et al., 2022).

3.2 Sedimentos

Los sedimentos son materiales sólidos, constituidos principalmente de minerales, materia orgánica y compuestos inorgánicos (e.g., óxidos, hidróxidos), que precipitan luego de interactuar con los componentes disueltos en la columna de agua (Li y Shoonmaker, 2003). El sedimento puede clasificarse de acuerdo con su tamaño de partícula (e.g. arenas > 63 μ m; limos: 2-63 μ m; arcillas < 2 μ m), ya que dentro ciertos intervalos de tamaño, los granos comparten propiedades físicas, mecánicas e hidráulicas, por ejemplo, los limos y arcillas tienden a retener mucha agua, tienen mayor capacidad de compactación que las arenas y tienen mayores áreas superficiales, lo que permite que se lleven a cabo reacciones de adsorción-desorción de distintos compuestos y componentes orgánicos en la superficie (Valentine, 2019).

En las lagunas costeras, los sedimentos llevan a cabo procesos de disipación de la energía proveniente del viento, las mareas, el oleaje y las descargas de ríos. Esto incluye a los procesos de erosión, transporte y depósito de partículas, que produce su consecuente acumulación, diagénesis y consolidación del sedimento. Lo anterior pueden ocurrir de manera simultánea y por lo general, son procesos transitorios, intermitentes y varían de acuerdo a la época del año (Nichols y Boon, 1994). En cuanto al transporte de sedimentos, este ocurre cuando las partículas viajan de un lugar a otro por medio del viento y procesos hidrodinámicos, dependiendo de las propiedades intrínsecas del sedimento, como el tamaño de grano, su forma y

composición. Luego se depositan en forma de estratos que pueden permanecer inalterados por mucho tiempo o mezclarse por factores externos como la actividad de organismos bentónicos (bioperturbación) o actividades antropogénicas (e.g., dragado; Sawczyński y Kaczmarek, 2014). Por lo tanto, en áreas costeras los flujos de sedimentación dependen del clima y de la hidrología regional (Maanan y Robin, 2014). Un proceso sedimentario central es la diagénesis, que hace referencia a los cambios que sufre el sedimento una vez que ha sido depositado. Estos cambios pueden ser físicos, químicos o biológicos, los cuales litifican las partículas favoreciendo su consolidación (Marfil, 2010). En el estudio de la contaminación por metales traza en sedimentos, la degradación de la materia orgánica por metabolismo microbiano es el proceso diagenético más importante, ya que puede modificar la distribución de los elementos traza dentro de los perfiles sedimentarios (Curtis, 1987).

Como se ha mencionado, los sedimentos se depositan y acumulan progresivamente, aunado a esto, si el contenido de materia orgánica es alto y predomina el tamaño de partícula arcilloso, serán más propenso a retener compuestos y elementos de origen antropogénico como los metales (Cu, V, Hg). Entonces, si los sedimentos no han sido perturbados por factores externos (bioperturbación) se formarán capas que contendrán información ambiental acerca de los cambios antrópicos o naturales acontecidos a lo largo del tiempo, siendo las capas profundas más antiguas en comparación con las capas superficiales (i.e., de formación reciente). Para poder estudiar los cambios ambientales (naturales y antrópicos) registrados en una columna sedimentaria es necesario desarrollar primero un modelo de edad confiable y con este objetivo se utiliza la actividad del radionúclido natural ²¹⁰Pb, que permite obtener edades de los estratos sedimentarios de hasta 100-150 años (OIEA, 2021).

3.3 Radiocronología con ²¹⁰Pb

El ²¹⁰Pb es un radionúclido que resulta del decaimiento radiactivo del ²³⁸U, con una vida media (t_{1/2}) de 22.23 \pm 0.12 años. La Figura 1 esquematiza los distintos decaimientos (α y β) de los isótopos que integran a la cadena de desintegración

17

radiactiva del ²³⁸U. El ²²⁶Ra que se desintegra a ²²²Rn en los suelos y rocas de la corteza terrestre es expulsado a la atmósfera debido a que este último es un gas, el cual también se desintegrará eventualmente hasta ²¹⁰Pb, y se depositará e integrará de nuevo al suelo por medio de depósito húmedo o seco (Cearreta et al., 2022). Una vez que el ²¹⁰Pb se ha incorporado a la columna de agua de una laguna costera, se asocia a las partículas en suspensión, las cuales son arrastradas hacia el sedimento del fondo. En los sedimentos hay dos fuentes de ²¹⁰Pb, una es intrínseca a la desintegración de ²²⁶Ra dentro del sedimento, llamada ²¹⁰Pb_{base} y otra que proviene de los depósitos atmosféricos y de la columna de agua, que es el ²¹⁰Pb_{exceso} (García-Orellana y Sanchez-Cabeza, 2012).



Figura 1. Cadena de desintegración radiactiva de U-238. (Ayotte et al., 2007).

La actividad del ²¹⁰Pb en los sedimentos, se determina de varias formas, una es asumir equilibrio secular entre el ²¹⁰Pb y su descendiente, el ²¹⁰Po, y medir la actividad de este último por espectrometría de partículas α . Otra manera es determinar la actividad directa de ²¹⁰Pb aprovechando que es doble emisor (β - γ), mediante espectrometría de rayos gamma con detectores de Ge (García-Orellana, 2012). Una vez que se ha determinado la actividad del radionúclido en la columna sedimentaria, se utilizan modelos de fechado como el CF (flujo constante) para obtener un registro histórico, además de que con este procedimiento es posible

obtener tasas de acumulación másica TAM (g cm⁻² año⁻¹) y sedimentaria TAS (cm año⁻¹) (Sanchez-Cabeza y Ruiz-Fernández, 2012).

El modelo de flujo constante supone que existe un flujo constante de ²¹⁰Pb atmosférico que se deposita continuamente en la columna sedimentaria y que una vez depositado, se acumula. La columna sedimentaria se considera un sistema cerrado en el que el ²¹⁰Pb depositado no se transporta a otros lados (Bernal et al., 2010)

3.4 Metales

Los metales son elementos que se encuentran de manera natural en la corteza terrestre, forman parte de algunas cadenas alimentarias en distintos seres vivos o cumplen funciones biológicas específicas, aunque en altas concentraciones pueden ser tóxicos. Entre estos elementos se encuentran el Cr, Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, V y Zn. Otros metales y metaloides, no tienen ninguna función biológica (e.g., Au, Ag, Hg, As, Pb) y pueden producir efectos tóxicos a determinadas concentraciones (Sánchez-Duarte y Jara-Marini, 2016). En este trabajo se analizaron los contenidos de Cu, V y Hg en núcleos de sedimento, por tanto, se describirán brevemente sus fuentes principales y sus posibles efectos toxicológicos para la biota.

El cobre (Cu) es un metal de transición que se encuentra de forma natural en el medio ambiente (concentración promedio en la corteza terrestre: 27 ppm; Liu y Xiong, 2018), incluyendo los sistemas marinos y costeros. Este metal actúa como micronutriente en plantas, además participa en diversos procesos fisiológicos de oxidación, en la fotosíntesis, en el metabolismo celular y en la fijación de nitrógeno. No obstante, la concentración necesaria para cumplir con estas funciones es baja (aprox. 10 µg g⁻¹), ya que a niveles más altos provoca alteraciones en el DNA, en las funciones de la membrana celular, incluso inhibe su crecimiento hasta provocar su muerte (Yruela, 2005; Rehman et al., 2019). En seres humanos, el Cu²⁺ participa en reacciones que producen especies reactivas de oxígeno (OH⁻, O2²⁻, H2O2) que pueden afectar diversas funciones celulares y propiciar desarrollo de cáncer, envejecimiento celular y enfermedades neurodegenerativas (Victorava y Feoktistova, 2018). Las principales fuentes de Cu a los sedimentos incluyen a los minerales (calcopirita y calcocita), partículas biológicas, actividad volcánica,

depósito atmosférico y aporte por actividades antropogénicas (e.g., fertilizantes, insecticidas, pesticidas, fungicidas; Blossom, 2012).

El vanadio (V) es un metal utilizado en aleaciones de aceros y el desarrollo de materiales (resortes y herramientas de acero resistentes a la corrosión). Se encuentra de forma natural en la corteza terrestre con una concentración promedio de 100 ppm, distribuida en distintos minerales (carnotita, roscoelita, vanadinita, patronita) y en el petróleo, en forma de compuestos orgánicos (ATSDR, 2012). Los estados de oxidación más comunes del V son 2+, 3+, 4+ y 5+, para formar los compuestos VO, V₂O₃, VO₂ y V₂O₅. Las fuentes antropogénicas de este elemento son principalmente la quema de combustibles fósiles que liberan al V en la atmósfera (equivale a 2/3 partes de su aporte total), mientras que las fuentes naturales incluyen a los vientos continentales, emisiones volcánicas y aerosoles marinos (Rojas-Lemus et al., 2021). Por tanto, una vía de exposición al V es por inhalación y otra por ingesta, ya sea de alimentos provenientes de la tierra o del mar (estos últimos contienen mayor cantidad de V). Al igual que el Cu, el V tiene importancia en procesos celulares como las reacciones de fosforilación (i.e., el VO43tiene una actividad similar al PO4³⁻ en reacciones de protonación), está presente en tejidos (páncreas, hígado, tejido adiposo) y en funciones antioxidantes del cuerpo (Chang-Ching et al., 2019).

El mercurio (Hg) se encuentra en el medio ambiente de diversas formas, de manera elemental, en minerales (cinabrio, tiemannita, moschelita), en compuestos inorgánicos como óxidos (HgO) y sales (HgS) y en compuestos orgánicos como metilmercurio (MeHg), donde cada forma interactúa diferente con los ecosistemas y los seres vivos. Su distribución se da de manera natural con un promedio de 0.08 ppm en la corteza terrestre (Fitzgerald y Lamborg, 2003). Se incorpora a la atmósfera por la desgasificación de suelos, cuerpos de agua y es transportado por el viento (transporte atmosférico de largo alcance) para volver a depositarse en la superficie de los cuerpos de agua y ser adsorbido por el material particulado. Entre sus principales fuentes antropogénicas se incluye a la minería y la quema de combustibles fósiles (ATSDR, 2022). Una de las formas más tóxica del metal es la orgánica (MeHg) que se encuentra biodisponible para las especies marinas y que es producto de la metilación anaerobia que realizan ciertas bacterias. En realidad,

20

al ser ingerido por los peces se inicia el proceso de biomagnificación, ya que los seres humanos consumimos diversas especies de peces, lo que puede traer consecuencias toxicológicas a la salud (Rice et al., 2014).

4 Antecedentes

4.1 Cu, Hg y V en laguna de Términos

Laguna de Términos (LT) es un ecosistema costero que ha sido foco del escrutinio científico durante los últimos cuarenta años. Por ejemplo, en LT se ha investigado la acumulación y los flujos de metales y metaloides (Hg, Pb, Cd, Zn, Cu, As, Ni, V) en núcleos de sedimento con ayuda del radionúclido ²¹⁰Pb como trazador cronológico. De igual manera, existen trabajos sobre las concentraciones de contaminantes metálicos (Hg, V, Cu, Cd, Pb) en los sedimentos del cuerpo lagunar, en sistemas y cuencas fluviales, así como de la presencia de contaminantes orgánicos persistentes y microplásticos en muestras de agua, sedimento y ostras, y de su interacción e impacto con algunas especies marinas (Páez-Osuna et al., 1987; Vazquez et al., 1995; Carvalho et al., 2008; Capparelli et al., 2022; Ontiveros-Cuadras et al., 2022).

Algunos de los trabajos realizados en LT, sobre el contenido de metales en sedimentos se describen a continuación. En 2006 se implementó un programa de monitoreo que consistía en evaluar la distribución de distintos contaminantes (Cd, Pb, Hg, Cu, Zn, As, V y Cr) en muestras de sedimentos. Se encontró que las zonas cercanas a Ciudad del Carmen, las concentraciones más altas fueron para Cd (0.28 µg g⁻¹), Pb (1.91 µg g⁻¹) y Cr (6.06 µg g⁻¹) (Benítez et al., 2012). En 2011 se recolectaron 17 muestras de sedimento superficial a lo largo de LT para determinar las concentraciones de distintos elementos (Al, As, Ca, Cu, Fe, Li, Mn, Mo, Ni, Pb, V, Zn), observando que Cu (2.2), Mo (1.6), Pb (1.5), y Zn (1.9) presentaron enriquecimientos menores (Magallanes-Ordóñez et al., 2015). En 2014 se recolectaron tres núcleos de sedimento en la zona urbanizada de LT y se analizaron los contenidos de Cr, V, Cu, Pb, Zn, Ni y Cd. Se encontró que el canal que cruza por en medio de Isla del Carmen, las concentraciones promedio de V (12.34 µg g⁻¹), Cr (292 µg g⁻¹), Zn (14.82 µg g⁻¹), Ni (16.93 µg g⁻¹) y Cd (0.14 µg g⁻¹) fueron altas, mientras que en una zona aledaña a la boca de Puerto Real se detectaron los

contenidos mayores de Cu (7.47 μ g g⁻¹) y en la zona de manglar cercana a Ciudad del Carmen los valores más altos de Pb (3.14 μ g g⁻¹) (Cuevas-Madrid et al., 2018). De igual forma en 2019 se recolectaron 36 muestras de sedimento superficial en manglares de Isla del Carmen, donde se encontró que el Zn, Cu y Pb fueron los elementos con mayores enriquecimientos (3-12) (Celis-Hernández et al., 2020).

4.2 Cu, Hg y V en lagunas costeras en México

En la Península de Baja California se encuentra la laguna costera La Paz, cuerpo de agua poco profundo y semicerrado. En 1996 se recolectaron 80 muestras de sedimento superficial para cuantificar por primera vez el contenido de Hg en la laguna. En general, se encontraron niveles bajos de Hg (0.015-0.050 µg g⁻¹), aunque su distribución geoespacial indicó que las zonas donde hay descargas de aguas negras provenientes de la ciudad de La Paz, las concentraciones del metal fueron más grandes (Kot et al., 1999). En la laguna costera Estero de Urías (sudeste del Golfo de California) en mayo de 2012 se realizó un estudio con tres núcleos de sedimento fechados con ²¹⁰Pb. En este sitio urbanizado se encontró que en el periodo de 1973-1986, los flujos de metales y metaloides aumentaron (V, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Mo, Hg, Pb, U), coincidiendo con el desarrollo industrial y el incremento poblacional de la zona (Ontiveros-Cuadras et al., 2019). En Jalisco, en la laguna costera Xola-Paramán se recolectaron tres núcleos de sedimento que fueron fechados con ²¹⁰Pb. Los resultados señalaron que no existe enriquecimiento significativo de los metales analizados (Ni, Cu, Zn, As y Pb), aunque sus flujos aumentan conforme el cambio de uso de suelo en la región relacionado con el crecimiento en la agricultura a partir de los 1970s (Ontiveros-Cuadras et al., 2021). En la laguna costera Barra de Navidad, también ubicada en el estado de Jalisco, se determinaron las concentraciones de Hg, Cd, Pb y As, que fueron comparadas con valores de referencia internacionales para estimar el posible riesgo a la biota. Se encontró que el contenido de Hg no rebasó la concentración del límite seguro que es 0.130 μ/g , As y Pb sobrepasaron las concentraciones de posibles efectos para la biota, mientras que el Cd se mantuvo por debajo de estos límites (Ramírez-Ayala et al., 2021). En el complejo lagunar Ojo de Liebre, clasificado como sitio Ramsar en 2003 en Baja California, se utilizaron sedimentos superficiales para evaluar el contenido de Ag, As, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Sb, U, V, Hg y dilucidar si existía peligro

para la biota bentónica. De los elementos estudiados, únicamente Cd y Hg presentaron niveles grandes (2.36 µg g⁻¹ y 0.17 µg g⁻¹) y posiblemente tóxicos basados en las tablas de la NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration) (Valdivieso-Ojeda et al., 2021). Finalmente, en la laguna El Llano en Veracruz, se recolectaron dos núcleos sedimentarios con para analizar los contenidos de varios elementos (Al, Ca, Co, Fe, Li, Mn, Ni, Sr, V, Zn), observando enriquecimientos de V asociados a derrames naturales de crudo, así como enriquecimientos moderados de Ni relacionados con aportes terrígenos (Bojórquez-Sánchez et al., 2018).

4.3 Cu, Hg y V en lagunas costeras en el mundo

En Italia, al sur de Sardinia se encuentra la laguna costera Santa Gilla que pertenece a la categoría de sitio Ramsar desde 1976, denominada Área de Protección Especial. En 2013 se recolectaron 32 muestras de sedimento superficial en distintos sitios de la laguna para estudiar la distribución espacial y la concentración de algunos metales (Ni, Zn, Pb, Hg y Cr). Se encontró que, en el caso del Zn, Cr y Ni, sus concentraciones no sobrepasaron el límite seguro según la legislación italiana, mientras que el Pb y el Hg lo sobrepasaron (Atzori et al., 2018). Por otro lado, al norte de Túnez se encuentra la laguna Bizerte que conecta con el Mediterráneo. En esta laguna se tomaron 17 muestras de sedimento superficial y se analizaron los contenidos de As, Cr, Cd, Cu, Hg, Pb y Zn. Se encontró que la zona más contaminada por dichos metales fue la zona sur ya que es una región que sufre de desechos por actividades antropogénicas y se encuentra lejos del canal que conecta con el mar, debido a esto su hidrodinámica es limitada y tiende a retener muchos contaminantes (El Zrelli et al., 2021). Por último, la laguna Sidi Moussa en Marruecos (sitio Ramsar desde 2003) que conecta con el Océano Atlántico se ha visto intervenida por diversas actividades humanas, teniendo muy cerca las plantas de fosfato más importantes de África que funcionan desde 1986. En la laguna se recolectaron tres núcleos de sedimento que fueron fechados con ²¹⁰Pb y ¹³⁷Cs para evaluar los contenidos de Cr, Co, Cu, As y Ni. Se encontró que los perfiles de los metales estudiados muestran un máximo en los 1980s, cuando la planta de fosfato comenzó a funcionar y que sus concentraciones han disminuido en las última

décadas debido a un programa de gestión ambiental elaborado por la misma empresa que comenzó en los 2000s (Benmhammed et al., 2021).

5 Área de estudio

Al sureste del Golfo de México en el estado de Campeche, se encuentra la laguna de Términos (LT; Figura 2), en las coordenadas 18°01´54" y 19°13'30" latitud Norte y 92°32'33" y 90°59'15" longitud Oeste. Considerada la laguna costera más extensa del país, LT abarca aproximadamente 700,000 hectáreas, atravesando los municipios Carmen, Palizada y Champotón (INE, 1996). LT es receptora de la descarga de agua dulce de varios ríos (Candelaria, Chumpán, Mamantel, Escárcega, El Este, Las Piñas y Chivojá), los principales son Chumpán, Palizada (al oeste de la laguna) y el complejo Candelaria-Mamantel (al este de la laguna), el flujo varía en función de la época del año, que puede dividirse en tres principales: secas de marzo a mayo, lluvias de junio a septiembre y nortes de octubre a febrero (Botello et al., 2015).



Figura 2. (LT01, LT02 y LT03) recolectados en laguna de Términos, Campeche.

La corriente litoral fluye principalmente hacia el occidente con una velocidad promedio de 24.1 m s⁻¹ (Amezcua-Linares y Yáñez-Arancibia, 1978). Este comportamiento depende de tres factores principales: la circulación de los vientos, la descarga de los ríos y el sentido de la corriente marina, ya que LT conecta con el

mar mediante dos bocas: Puerto Real (3.3 km de largo al este de la laguna) y Carmen (4 km de largo al oeste de la laguna) (Kuc-Castilla et al., 2015). La salinidad y la concentración de carbonato de calcio en los sedimentos van en gradiente, siendo más altas en las conexiones con el mar y más baja cerca de las desembocaduras de los ríos. La transparencia varía de acuerdo con la zona dentro de la laguna; por ejemplo, para la boca del Puerto Real se tienen niveles altos, mientras que, para las zonas cerca de la desembocadura de los ríos decrece por el aporte sedimentario (Amezcua-Linares y Yáñez-Arancibia, 1978). La distribución de los sedimentos en LT se rige por el sentido de la corriente litoral que deja un porcentaje predominante de arenas en las inmediaciones litorales de Isla del Carmen, a diferencia del centro de la laguna que presenta sedimentos limoarcillosos y arcillas, que se atribuyen a la descarga de los ríos en la parte occidental (Kuc-Castilla et al., 2015). En el área de LT hay distintos tipos de suelo (Figura 3), clasificados como Solonchak, Arenosol, Gleysol, Vertisol, Regosol, Phaeozem, Leptosol (Mendoza-Vega et al., 2015), estos influyen en la composición de los sedimentos que llegan a la laguna por medio de las descargas de los ríos.



Figura 3. Tipos de suelos en el Área de Protección de Flora y Fauna de Laguna de Términos, Campeche. SC= Solonchak, AR =Arenosol, GL= Gleysol, VR= Vertisol, RG= Regosol, PH= Phaeozem, LP= Leptosol (Mendoza-Vega et al., 2015).

La región de LT, junto con los pantanos de Centla, conforman un ecosistema de gran importancia para México, ya que concentran diversos humedales costeros, además de la presencia de tular, popal, matorral rosetófilo costero, manglar rojo, negro, blanco y botoncillo. Estas características, junto al hecho de ser una laguna que tiene contacto directo con el mar (i.e., ocurre la mezcla de agua dulce y salada). resulta favorecedor para la reproducción y crianza de diversas especies animales. Por tanto, la zona es una fuente muy valiosa de recursos, que fue de vital importancia proteger y resguardar ante el incremento de la pesca desmedida, la erosión costera, deforestación y el aumento de contaminantes que afectan directamente los hábitats y áreas de crianza. Dentro del Área de Protección de Flora y Fauna "Laguna de Términos" (APFFLT) se han registrado al menos 1468 especies que habitan en sistemas terrestres y acuáticos, 30 de estas especies (anfibios, reptiles, aves y mamíferos) se consideran endémicas para México. Otras como la cigüeña, jaribú, mapache, jaguar, manatí y tortugas marinas están en riesgo de extinción, mientras que 132 especies son de importancia comercial (e.g., huachinango, róbalo, ostión, camarón, jaiba, almeja) (Carabias-Lillo et al., 1997). Por otro lado, Isla del Carmen es una barra de arena calcárea que forma parte de LT y que cuenta con una ciudad y un puerto que llevan el mismo nombre. Al extremo poniente de la isla se ubica Ciudad del Carmen, que tiene un área de ~2737 hectáreas. Con el descubrimiento del pozo Chac en 1974 y de algunos otros campos petroleros de tamaño importante fue que la industria mexicana del petróleo comenzó su auge, que resultó en aumentos de población en Ciudad del Carmen, ya que las principales actividades de perforación y producción se concentran en la zona marina adyacente a LT, en la llamada Sonda de Campeche (García-Cuellar et al., 2004). Para 2020, Ciudad del Carmen registró una población de 248,845 habitantes (INEGI, 2020), las principales actividades que se realizan en la región son industriales y de servicio para la industria petrolera, mientras que en la zona marina se registran actividades de pesca y extracción de petróleo y gas (Guadarrama et al., 2014).

6 Métodos

El fechado con ²¹⁰Pb de los núcleos descritos en este trabajo de investigación, así como los análisis de tamaño de grano, se realizaron en el laboratorio de Geoquímica Isotópica y Geocronología de la Unidad Académica Mazatlán del ICML. Por otro lado, la determinación del contenido de materia orgánica (MO), carbonatos, elementos mayores (Al₂O₃, Fe₂O₃, MnO, SiO₂ y TiO₂) y traza (Cu, Hg, V) se realizó en el laboratorio de Química Acuática del ICML en Ciudad Universitaria.

6.1 Muestreo

Se recolectaron tres núcleos de sedimento en LT, Campeche, el 11 de febrero de 2021 en las coordenadas que se especifican en la Tabla 1. Las coordenadas fueron seleccionadas por la cantidad de arcillas que hay en esos puntos, ya que un sedimento fino es necesario para fechar una columna sedimentaria.

Tabla 1. Información general c	e los núcleos de	e sedimento i	recolectados en	laguna
de Términos, Campeche.				-

Núcleo	Coordenadas	Longitud (cm)	Columna de agua (m)
LT01	18° 31.56 N; 91° 44.54 O	28	3.0
LT02	18º 34.31 N; 91º 43.94 O	23	3.2
LT03	18º 37.08 N; 91º 20.30 O	29	3.0

La recolección de los núcleos se realizó con un nucleador de gravedad tipo UWITEC[™] que utiliza tubos de plexiglás de 8.6 cm de diámetro interno y 1.2 m de longitud. Las columnas de sedimento se cortaron en secciones de 1 cm de espesor desde la superficie hasta la base de los núcleos. Las muestras se trasladaron al laboratorio en bolsas de plástico para registrar su peso húmedo, congelarse y posteriormente se liofilizaron para obtener la masa seca de cada sección.

6.2 Distribución del tamaño de grano

En la caracterización de tamaño de grano se consideran las siguientes fracciones: arenas (> 63 μ m), limos (2-63 μ m) y arcillas (< 2 μ m). Se hizo una digestión del

sedimento sin moler (para conservar los tamaños de grano intactos) con H₂O₂ al 30% y se calentó a 60°C aproximadamente. Antes de que la muestra se secara por completo, se le añadieron 20 mL de agua MilliQ y se mantuvo a la misma temperatura hasta su completa evaporación. El proceso se repitió dos veces para asegurar que el sedimento quedara libre de H₂O₂. Posteriormente, la muestra se resuspendió con agua destilada y por medio de difracción de rayos láser en un equipo Malvern-Mastersizer 2000, se determinó la distribución de tamaño de grano (Ontiveros-Cuadras, 2015). Se utilizó el análisis replicado de una muestra (n = 6) para estimar el coeficiente de variación (CV; relación de la desviación estándar a la media en porcentaje), que fue de 15% para el contenido de arenas, 4% en limos y 6% en arcillas.

6.3 Pérdidas por ignición

Para determinar el contenido (%) de materia orgánica (MO) y carbonatos en los sedimentos, se calcinaron ~1,5 g de muestra homogeneizada a 550 y 950°C respectivamente. En seguida, la cuantificación del contenido de MO y carbonatos se realizó por diferencias de peso entre cada combustión (Heiri et al., 2001). Los coeficientes de variación fueron < 8% para MO y \leq 5% para carbonatos.

6.4 Fechado con ²¹⁰Pb

Las actividades de ²¹⁰Pb total (²¹⁰Pb_{tot}), ²²⁶Ra y ¹³⁷Cs fueron determinadas por espectrometría de rayos gamma, en detectores de pozo marca ORTEC GWL-120-15-S. Para obtener la fracción de ²¹⁰Pb en exceso (²¹⁰Pb_{ex}), a la actividad de ²¹⁰Pb_{tot} medida en cada sección de sedimento se restó la actividad de ²¹⁰Pb base (²¹⁰Pb_{base}). Este ²¹⁰Pb_{base} proviene de la desintegración del ²²²Rn dentro del sedimento y está en equilibrio con el ²²⁶Ra, por lo que al medir la actividad de este último podemos asumir que será proporcional a la actividad de ²¹⁰Pb_{base} (Sanchez-Cabeza et al. 2000; Sanchez-Cabeza y Ruiz-Fernández, 2012). Para la medición se prepararon alícuotas de 4 mL de sedimento seco y molido en viales de polietileno (5.6 cm de largo y 1.1 cm de diámetro interno), que fueron sellados herméticamente con tapón de goma y cinta teflón. Estas muestras se almacenaron por 21 días antes de su análisis para asegurar el equilibrio entre el ²²⁶Ra y los descendientes del ²²²Rn, que es un gas. Los tubos se colocaron en los detectores de 2 a 3 días, hasta obtener una incertidumbre de conteo < 10% para el ²¹⁰Pb (Díaz-Asencio et al., 2020). Para el fechado de los núcleos de sedimento y la estimación de las tasas de acumulación sedimentaria (TAS, cm año⁻¹) y másica (TAM, g cm⁻² año⁻¹) se utilizó el modelo de flujo constante (CF, por sus siglas en inglés; Robbins, 1978), que asume un flujo constante de ²¹⁰Pb_{ex} a la superficie del sedimento, independiente de las variaciones en el flujo de partículas en hundimiento. En consecuencia, la concentración inicial de ²¹⁰Pb_{ex} y la TAM pueden variar, pero serán inversamente proporcionales (Sanchez-Cabeza y Ruiz-Fernández, 2012). La actividad de ¹³⁷Cs en los tres núcleos estuvo por debajo del límite de detección del método utilizado (< 2 Bq kg⁻¹), por tanto, se considera una aproximación ya que los modelos de edad no están validados.

6.5 Contenido de metales y metaloides

6.5.1 Fluorescencia de rayos X

El análisis de Al₂O₃, Fe₂O₃, MnO, SiO₂ y TiO₂ se realizó por el método de espectrometría de fluorescencia de rayos X (XRF), en un equipo S2 Ranger de Bruker. En el análisis se calcinaron 1.5 g de sedimento molido a 950 °C. Se tomaron \sim 0.4 g de la muestra calcinada y se mezclaron con 5 g de tetraborato de sodio que actúa como fundente. La mezcla fue colocada en un crisol de oro-platino y éste se llevó a una perladora modelo Fluxana, que fundió y agitó la mezcla para obtener pequeñas perlas traslúcidas que se analizaron por XRF. Durante las determinaciones se utilizaron los materiales de referencia PACS-2, HISS-1 y MESS-3. Se estimó un coeficiente de variación (CV) < 5%.

6.5.2 Absorción atómica

Antes de iniciar los análisis de metales traza se lavó el material (matraces aforados, bombas de teflón y pipetas volumétricas) en una solución de Extran® al 2%. Después se colocó en una solución de HCl al 30%, se enjuagó con agua destilada y se colocó en otra solución de HNO₃ al 30%, para volverse a enjuagar y luego sumergirse en agua destilada tipo I. El material se dejó secar y se almacenó para su uso durante la experimentación analítica. La digestión del sedimento se realizó con 0.5 g de muestra seca y molida en una mezcla de HNO₃, HCl y HF (5:4:1), en

bombas de teflón selladas al vacío, calentadas a 130ºC en microondas (marca CEM, modelo Mars 5) durante 40 minutos. En seguida, se vertió el contenido de las bombas en tubos de centrífuga, los cuales contenían 0.15 g de ácido bórico. Las muestras se centrifugaron y se vertió la solución a frascos de plástico de 30 mL para colocarse en el automuestreador. Las concentraciones de V y Cu se cuantificaron por el método de espectroscopia de absorción atómica (EAA), mediante horno de grafito (automuestreador Thermo Electron Corporation modelo GF597). Para V se utilizó una longitud de onda de 318.5 nm y la curva de calibración se realizó con estándares certificados a 100, 200, 300, 400 y 500 ppm. En los análisis de Cu, la longitud de onda fue de 324.8 nm y la curva de calibración se realizó con estándares a 15, 30 y 45 ppm. En el análisis del contenido de Hg se utilizó el método de generación de hidruros (módulo VP100 Vapour System). La digestión ácida para los análisis de Hg se realizó de la misma manera que en los análisis de V y Cu, solo que para Hg se pesó el tubo de centrífuga con tapa antes de verter la digestión y después de haberla vertido, con la finalidad de calcular la densidad. Se utilizaron viales de vidrio de 15 mL de peso conocido. En seguida, se colocó 1 mL de la digestión y se registró el peso, se añadieron 12.3 mL de muestra y se registró el peso. Al mismo vial se le añadieron 1.5 mL de HNO₃ al 50% v/v y 0.15 mL de K₂Cr₂O₇ 1% m/v. La mezcla se agitó, se registró el peso y se dejó reposar por 4 horas, previo a su análisis. Se prepararon blancos y la curva de calibración con estándares de 1.0, 2.0, 3.0 y 4.0 ppm. Después de leer la curva de calibración, se analizaron las muestras utilizando el SnCl₂ como agente reductor.

7 Validación analítica de la EAA

Para validar los datos obtenidos por la técnica de EAA se utilizaron materiales de referencia certificados del NRC-CNRC (National Research Council of Canada). En las determinaciones de V y Cu se utilizó HISS-1 y MESS-3 para Hg. Los datos de las validaciones se muestran en la Tabla 2.

Parámetro	V	Cu	Hg
Valor toórico [nom]	HISS-1	HISS-1	MESS-3
	6.80 ± 0.78	2.29 ± 0.37	0.091 ± 0.009
Resultado promedio [ppm]	6.19	2.25	0.099
Desviación estándar			
[ppm]	0.25	0.14	0.006
Coeficiente de variación			
[ppm]	3.98	6.16	6.013
Recuperación [%]	102.82	98.32	109.32
LD [ppm]	0.0284	0.0048	0.0002
LC [ppm]	0.0739	0.0160	0.0005
Intervalo de confianza			
[ppm]	6.19 ± 0.23	2.25 ± 0.17	0.099 ± 0.009

Tabla 2. Análisis de materiales de referencia certificados para la validación de la técnica EAA.

El límite de detección (LD) es la cantidad mínima de analito que el equipo puede detectar de manera cualitativa. El límite de cuantificación (LC) es la cantidad mínima de analito detectable, que se ajusta a la regresión lineal y que puede ser cuantificable y preciso. Ambos parámetros fueron calculados por el método de Miller (Miller y Miller, 2010). El intervalo de confianza (I.C.), hace referencia a un intervalo dentro del cual, es aceptable que caiga el valor de las concentraciones medidas, en este caso con un 95% de probabilidad. Para calcularlo se utilizó la siguiente fórmula:

$$I.C. = \bar{x} \pm \tau(\frac{\sigma}{\sqrt{n}})$$

donde \bar{x} es el promedio de las concentraciones medidas, τ es el valor que corresponde a $\alpha/2$ con *n*-1 grados de libertad de la distribución t de Student, σ la desviación estándar y *n* el número de repeticiones. Asimismo, se construyeron las cartas de control de calidad (Figura 4) para los tres elementos estudiados con los siguientes parámetros:

- Promedio de las concentraciones medidas: \bar{x}
- Límite superior de precaución (LSP): $\bar{x} + 2\sigma$
- Límite inferior de precaución (LIP): $\bar{x} 2\sigma$
- Límite superior de control (LSC): $\bar{x} + 3\sigma$
- Límite inferior de control (LIC): $\bar{x} 3\sigma$

El LSC y LIC abarcan el 99.7% de probabilidad en el que los datos deben caer, si el procedimiento analítico está bajo control y es confiable, asumiendo que sigue una distribución normal. Al contrario, la probabilidad será del 95% para aquel intervalo de concentraciones abarcado por LSP y LIP (Wild y Seber, 2000).



Figura 4. Cartas de control de calidad para las determinaciones de V, Cu y Hg en los materiales de referencia certificados HISS-1 y MESS-3.

7.1 Factor de enriquecimiento

El factor de enriquecimiento (FE) permite elucidar la contribución de las actividades antropogénicas en la acumulación de metales traza en los estratos sedimentarios. Utiliza un elemento de referencia que sirve como elemento normalizador. En consecuencia, no debe tener una contribución antropogénica significativa, debe ser poco reactivo y poco susceptible a procesos de degradación (Barbieri et al, 2015). El aluminio es un elemento conservativo que cumple con las características mencionadas, además de que presentó una correlación significativa con un nivel de confianza del 95% con los limos y arcillas, que son las fracciones más finas del sedimento y las más abundantes en los tres núcleos (Loring y Rantala, 1992). Para calcular el FE se utilizó la siguiente ecuación:

$$FE = \frac{(X/ER)_{Muestra}}{(X/ER)_{CN}}$$

Donde X es la concentración del elemento de interés y ER la concentración del elemento normalizador. En el numerador aparecen las concentraciones correspondientes a las secciones de sedimento y en el denominador se colocan las concentraciones naturales (CN), las cuales equivalen al promedio de los últimos 3 cm del núcleo LT03, donde ya no hay indicios de ²¹⁰Pb_{ex} y se puede afirmar que dicha sección tiene una edad mayor a 100 años. Los enriquecimientos de los metales traza se clasificaron con los siguientes criterios (Essien et al., 2009):

Criterio	Valor de FE
No enriquecido	< 1.5
Menor	1.5–3.0
Moderado	3.0–5.0
Fuerte	>5

Tabla 3. Clasificación de los FE para los núcleos sedimentarios de laguna de Términos, Campeche.

7.2 Riesgo ecotoxicológico y flujos de elementos traza

La Administración Nacional Oceánica y Atmosférica (NOAA) ha publicado valores de referencia, que fueron utilizados para evaluar si las concentaciones de los elementos traza evaluados en este trabajo presentan un peligros para la biota bentónica de LT (Buchman, 2008). Se utilizó el umbral TEL (Threshold-Effect Level), debajo del cual se espera que los efectos adversos ocurran raramente y el umbral PEL (Probable-Effects Level), por arriba del cual se espera que los efectos adversos ocurran frecuentemente. Por último, los flujos de elementos traza (µg cm⁻² año⁻¹) se estimaron como el producto de la concentración del metal de interés y la TAM en cada sección de sedimento.
8 Resultados

8.1 Distribución de tamaño de grano

El tamaño de grano (Anexo 1, 2 y 3) más abundante en los tres núcleos fueron los limos, con valores de 54.2 a 72.1 % en LT01, 64.0 a 71.7 % en LT02 y 47.8 a 59.7 % en LT03. En el caso de limos los núcleos que mayor porcentaje presentaron fueron LT01 y LT02, en cambio, en LT03 se encontró un mayor porcentaje de arcillas.Los intervalos del contenido de arcillas fueron de 23.1 a 30.5 % en LT01, 26.0 a 28.8 % en LT02 y 26.9 a 43.7 % en LT03. Los contenidos más bajos fueron para las arenas con 1.7 a 21.7 % en LT01, 1.2 a 8.3 % en LT02 y 5.4 a 16.0 % en LT03. Se realizó un análisis de varianza de un factor (ANOVA, Anexo12) con un nivel de confianza del 95 % para determinar si había diferencia entre las medias del contenido de limos, arcillas y arenas entre los núcleos. Los resultados arrojaron que había diferencia entre las medias para los tres tamaños de grano (p < 0.05), por tanto, se realizó la prueba Tukey-Kramer (T-K) con el 95 % de confianza, la prueba Tukey-Kramer es una prueba Post Hoc, una vez que se han detectado diferencias entre las medias esta prueba permite determinar qué medias difieren entre sí. En el caso de limos, los núcleos que muestran diferencia entre sus medias son LT01 y LT02, lo mismo ocurre en el caso de las arcillas, finalmente para el caso de arenas, hay diferencias entre las medias de LT01 y LT02 así como entre las medias de LT01 y LT03.



Figura 5. Distribución de tamaño de grano en los núcleos de sedimento recolectados en laguna de Términos, Campeche.

8.2 Materia orgánica

En el núcleo LT01, los contenidos (%) de materia orgánica (MO) van de 11.2 a 17.3% (Anexo 4), para LT02 de 11.4 a 15.6 % y para LT03 de 13.1 a 17.5%. Los perfiles de MO de los núcleos de sedimento se muestran en la Figura 5. Los valores máximos de MO en los tres núcleos se presentan en los primeros 4 cm de profundidad, luego disminuyen, alcanzando los valores mínimos en los últimos 5 cm de los perfiles. Por otro lado, la prueba ANOVA (Anexo 15) indicó que existen

diferencias significativas (p < 0.05) entre LT02 y LT03. En general, los tres núcleos presentaron valores muy similares de contenido de MO.



Figura 6.. Perfiles del contenido de materia orgánica (MO) en los núcleos de sedimento recolectados en laguna de Términos, Campeche.

8.3 Carbonatos

Los contenidos de carbonatos (%) en los núcleos fueron: 9.1-14.2 % en LT01, 11.8-15.5 % en LT02 y 4.1-12.5 % en LT03 (Anexo 5). Los perfiles de profundidad de los núcleos de sedimento se muestran en la Figura 7. En LT01 y LT02, los porcentajes más altos se encuentran en las zonas más profundas de cada núcleo (i.e., 28 cm para LT01 y 22 cm para LT02). En cambio para LT03 el valor máximo se observa en la superficie del núcleo. La prueba ANOVA (Anexo 16) indicó que los contenidos de carbonatos es comparable entre los tres registros sedimentarios.



Figura 7. Perfiles de contenido de carbonatos en los núcleos de sedimento recolectados en laguna de Términos, Campeche.

8.4 Elementos mayores

Los contenidos (%) de elementos mayores (SiO₂, Al₂O₃, TiO₂, Fe₂O₃, MnO; Anexo 6, 7 y 8) en los tres núcleos fueron como sigue: i) SiO₂ de 30.82-37.98 % en LT01, 28.66-35.15 % en LT02 y 32.88-52.29 % en LT03; ii) Al₂O₃ de 8.39-10.29 % en LT01, 7.76-9.58 % en LT02 y 8.34-13.38 % en LT03; iii) TiO₂ de 0.38-0.48 % en LT01, 0.32-0.44 % en LT02 y 0.36-0.64 % en LT03; iv) Fe₂O₃ de 3.78-4.59 % en LT01, 3.51-4.14 % en LT02 y 3.38-5.25 % en LT03. Por otro lado, los perfiles de profundidad de los elementos mayores (Figura 8) presentan distribuciones bastante homogéneas, aunque en LT03 los valores de Al₂O₃ y MnO decrecen hacia la superficie del núcleo. La prueba ANOVA (Anexo 20-24) señaló que los contenidos de SiO₂, Al₂O₃, MnO son comparables entre los tres núcleos. Para TiO₂ las diferencias no son significativas entre las medias de LT02 y LT03 y en el caso de Fe₂O₃, no hay diferencias significativas entre LT01 y LT02 y entre LT02 y LT03.



Figura 8. Perfiles de contenido de elementos mayores en los núcleos de sedimento recolectados en laguna de Términos, Campeche.

8.5 Elementos traza

8.5.1 Vanadio

En el núcleo LT01 (Anexo 9, 10 y 11), las concentraciones de V fueron de 6.30 a 18.77 μ g g⁻¹, en LT02 de 5.58 a 12.21 μ g g⁻¹ y en LT03 de 10.22 a 25.74 μ g g⁻¹. Los perfiles de profundidad (Figura 9) de los núcleos LT no muestran una tendencia clara en la distribución de las concentraciones de V; sin embargo, en los tres núcleos los valores máximos se presentaron en los primeros 10 cm de los registros (i.e., secciones 0-1 cm en LT01, 7-8 cm en LT02 y 9-10 cm para LT03). Los resultados

de la prueba ANOVA (Anexo 17) indican que no existen diferencia significativas entre las medias de LT01 y LT03, así como entre LT02 y LT03.



Figura 9. Perfiles de concentración de V en los núcleos de sedimento recolectados en laguna de Términos, Campeche.

8.5.2 Cobre

Los intervalos de concentración de Cu en la laguna fueron: 6.51-22.49 µg g⁻¹ en LT01, 12.99-18.82 µg g⁻¹ en LT02 y 16.13-23.11 µg g⁻¹ en LT03. En la Figura 9 se presenta los perfiles de los contenidos de Cu en los tres núcleos, los cuales muestran poca variabilidad con respecto al aumento en la profundidad. Los núcleos LT01 y LT03 presentaron los valores mínimos a los 7.5 y 1.5 cm de profundidad, aunque, en general, las concentraciones en LT02 fueron menores. El ANOVA (Anexo 18) indicó que los contenidos de Cu entre los núcleos son comparables.



Figura 10. Perfiles de concentración de Cu en los núcleos de sedimento recolectados en laguna de Términos, Campeche.

8.5.3 Mercurio

Los contenidos determinados de Hg para LT01 fueron 0.77 a 4.24 μ g g⁻¹, en LT02 de 0.05 a 0.37 μ g g⁻¹ y en LT03 de 0.1 a 0.18 μ g g⁻¹. Para los perfiles de profundidad de Hg (Figura 11), en LT01 se muestra un comportamiento uniforme y constante a lo largo de todo el núcleo, excepto por dos puntos con valores máximos, el primero a los 3.5 cm de profundidad (4.24 μ g g⁻¹) y otro, a los 21.5 cm (3.22 μ g g⁻¹). En LT02, la concentración más alta (0.37 μ g g⁻¹) se presentó justo en la superficie, mientras que en el resto del núcleo las concentraciones fueron menores a 0.2 μ g g⁻¹. Finalmente, en LT03 todas las concentraciones fueron de ~0.1 μ g g⁻¹. El ANOVA (Anexo 19) mostró que no hay diferencia significativa entre las medias de LT01 y LT02, así como entre LT01 y LT03. Entre LT02 y LT03 sí hay una diferencia significativa entre las medias.



Figura 11. Perfiles de concentración de Hg en los núcleos de sedimento recolectados en laguna de Términos, Campeche.

8.6 Actividad de ²¹⁰Pb

La actividad de ²¹⁰Pb total (²¹⁰Pb_{tot}) en LT01 fue de 35.4 a 72.3 Bq kg⁻¹, para LT02 de 32.7 a 63.1 Bq kg⁻¹ y para LT03 de 12.3 a 81.3 Bq kg⁻¹. Los perfiles de profundidad de la actividad de ²¹⁰Pb_{tot} para los tres núcleos de sedimento se presentan en la Figura 11. Los tres perfiles muestran la actividad más alta de ²¹⁰Pb_{tot} en la superficie y ésta disminuye, de manera general, en función de la profundidad, mostrando la menor actividad del radionúclido en las últimas secciones de los núcleos. El fechado de los núcleos, realizado mediante en el modelo de CF, indicó que las edades más antiguas de cada núcleo (que corresponden a la parte más profunda) son: 1976 ± 9 años en LT01, 1983 ± 12.7 años en LT02 y 1875 ± 84 años en LT03.



Figura 12. Perfiles de la actividad del ²¹⁰Pb total en los núcleos de sedimento recolectados en laguna de Términos, Campeche.

8.7 Concentración natural

Elemento	CN µg g⁻¹
Cu	21.81
Hg	0.14
V	16.14

8.8 Tasas de acumulación másica y sedimentaria

El intervalo de la TAM (Tabla 5) para LT01 fue de 0.33 a 0.61 g cm⁻² año⁻¹, en LT02 de 0.4 a 0.69 g cm⁻² año⁻¹, en LT03 de 0.03 a 0.19 g cm⁻² año⁻¹. La TAS presentó un intervalo de 0.31 a 1.4 cm año⁻¹ para LT01, 0.3 a 1.93 cm año⁻¹ en LT02 y 0.03 a 0.68 cm año⁻¹ en LT03. En general, la TAS y TAM para LT01 y LT02 es muy similar en los intervalos, asimismo, dichos intervalos son más altos que los que presenta para ambas variables el núcleo LT03.

Núcleo	TAM	TAS		
	(g cm ⁻² año ⁻¹)	(cm año ⁻¹)		
LT01	0.33-0.61	0.31-1.40		
LT02	0.40-0.69	0.30-1.93		
LT03	0.03-0.19	0.03-0.68		

Tabla 5. Intervalos de TAM y TAS en los núcleos de sedimento LT01, LT02 y LT03.

Los perfiles de las TAM y TAS de los núcleos LT01, LT02 y LT03 se muestran en la Figura 13. Los perfiles de TAM en los núcleos LT01 y LT02 presentan máximos (0.61, 0.69 g cm⁻² yr⁻¹) y mínimos (0.33, 0.4 g cm⁻² año⁻¹) muy similares. Los valores máximos de ambos núcleos se encuentran en la superficie, en el periodo ~2020-2021. Los valores mínimos en ambos núcleos coinciden también, entre ~1990 y 1993. Un comportamiento similar se observa en los valores de las TAS para ambos núcleos. Por el contrario, LT03 presenta un valor máximo de la TAM (0.19 g cm⁻² año⁻¹), que corresponde a al periodo de 1964 hasta 1972; en cambio, el valor más alto de TAS se encuentra en la superficie, que corresponde al año 2021 (año de recolección de los núcleos). Los valores mínimos de TAM y TAS se encuentra ne las zonas más profundas del núcleo LT03.



Figura 13. Tasas de acumulación másica (TAM) y sedimentaria (TAS) en los núcleos LT01, LT02 y LT03, recolectados en laguna de Términos, Campeche.

Discusión

8.9 Tamaño de grano

El tamaño de grano predominante en los tres núcleos fueron los limos, seguido de las arcillas. Por lo tanto, se trata de sedimentos limo-arcilloso (23-72 %), donde la cohesión y adhesión entre partículas es de media a alta y que se caracterizan por una gran capacidad de retención de agua (Weil y Brady, 2017). En el núcleo LT01, se observó una correlación positiva y significativa (p < 0.05) entre V y Hg, con la fracción de limos, mientras que las arcillas se correlacionaron positivamente con los tres elementos (Cu, Hq, V). De igual forma, en LT02 la correlación positiva y significativa de limos ocurrió para los tres elementos y en el caso de las arcillas, solo se correlacionaron de forma positiva con el Cu. En LT03, la correlación de limos fue significativa y positiva para Cu y Hg, mientras que las arcillas correlacionaron positivamente con Cu. Lo anterior puede atribuirse a las propiedades intrínsecas de los sedimentos finos, su alta capacidad de retención de agua y de materia orgánica con poca capacidad de drenado, que favorecen la adhesión de partículas debido a su gran área superficial (entre más pequeño es el tamaño de grano, incrementa su área superficial); además existen procesos de intercambio iónico que a su vez propician que los metales se adsorban a estas partículas finas, proceso que también está influenciado por la presencia de materia orgánica (Jackson et al., 1978; Weil y Brady, 2017).

8.10 Materia orgánica y carbonatos

Los núcleos de sedimento LT01, LT02 y LT03 presentaron contenidos de MO en el intervalo de 11.2-17.5 %, valores que resultan mayores al compararlos con otras lagunas costeras de México como la de Alvarado en Veracruz con 2.5%, la Mancha, también en Veracruz con 3.9%, el sistema lagunar Chantuto-Panzacola en Chiapas con un promedio de 3.9 % y el sistema lagunar Carretas-Pereyra con un promedio de 7.0 % (de la Lanza Espino y Lozano Montes, 1999; Calva Benítez et al., 2017). Es posible que la presencia de vegetación sumergida (pastos marinos) y periférica (manglar) en LT, haya favorecido los altos valores de MO observados en este trabajo, debido a que estos ecosistemas tienden a almacenar carbono (Calva Benítez y Torres Alvarado, 2011; Núñez-Ravelo et al., 2021). Los menores valores de MO (11.2 % en LT01, 11.4 % en LT02, 13.1 % en LT03) se detectaron en las

secciones del fondo de los núcleos (27.5 cm de profundidad en LT01, 21.5 cm en LT02 y 23.5 cm en LT03), lo que indica que, la composición biogeoquímica de los sedimentos está directamente relacionada con los níveles de oxigenación (Renzi et al., 2019), ya que en el fondo de la columna sedimentaria se favorece la descomposición de la MO con reacciones de oxidación e hidrólisis que generan sustratos útiles para los procesos metabólicos de microorganismos, lo que a su vez provoca que las concentraciones de MO disminuyan con el aumento en la profundidad (Martin y Sayles, 2014). El análisis de correlación entre el contenido de la MO y de los metales traza indicó correlaciones positivas y significativas (p < 0.05) en los tres núcleos. Esto puede entenderse si se considera que los metales como el Cu, Hg y V, al ser adsorbidos en el sedimento, están expuestos a distintos procesos biogeoquímicos (oxidación, reducción, alquilación) que favorecen la formación de complejos de coordinación con ligantes orgánicos, presentes en la MO, así como la formación de compuestos organometálicos, los cuales coadyuvan a la retención de estos elementos en el sedimento (Haydee y Dalma, 2017).

En el caso de los carbonatos, no se identificaron correlaciones positivas con los metales traza, así que la acumulación de estos metales en los núcleos LT no está dada por su asociación con esta fracción, de hecho, se considera que los carbonatos pueden actuar como diluyentes del contenido de contaminantes metálicos debido a que al ser parte predominante en arenas y tamaños de grano grandes, diluyen las fracciones de sedimento más finas (Horowitz, 1985).

8.11 Concentraciones de metales y evaluación de riesgo

En todos los núcleos de sedimento los contenidos de Fe₂O₃ y MnO tuvieron una correlación positiva y significativa con la fracción de arcillas, el cual es el tamaño de grano más abundante en los núcleos. De igual forma, se identificó que hay una relación positiva y significativa entre los elementos mayores (SiO₂, Al₂O₃, TiO₂, Fe₂O₃ y MnO) y los metales traza (Cu, Hg y V). Esto sugiere que parte de los contenidos de Cu, Hg y V tienen un origen litógenico, es decir, se produce por la erosión o meteorización de rocas y minerales (e.g. calcopirita, calcocita, vanadinita, metacinabrio) que se incorporan a LT por medio de un agente dinámico como es la escorrentía (Rosas-Rodríguez, 2001; Valencia-Moreno et al., 2006; Castro-Díaz, 2013; Baran, 2017).

Al comparar los valores de los metales traza de los núcleos LT, con la información reportada por otros autores, se identificó que las concentraciones de Cu en este estudio (12.99-23.11 µg g⁻¹; Tabla 5) son similares a lo observado por Aguilar et al. (2012), que recolectaron muestras de sedimento superficial durante la época de Iluvias (enero-junio) y secas (febrero-mayo) en los ríos Palizada, Chumpán y Candelaria, observando concentraciones en ambas temporadas que van de 6.40 a 26.14 μ g g⁻¹ (6.4-9.7 μ g g⁻¹ en temporada de secas y 11.32-26.14 μ g g⁻¹ en temporada de lluvias). Otro estudio que también involucró el análisis de Cu en sedimentos superficiales fue realizado en 2006, como parte de un programa de monitoreo ambiental en LT, donde se registró un intervalo de concentración de $<0.01-3.57 \ \mu g \ g^{-1}$ (Benítez et al., 2012), que son valores mucho más bajos que los obtenidos en esta investigación. Por otro lado, al norte de la laguna, en una zona de marinos, se analizaron núcleos sedimentarios que presentaron pastos concentraciones de Cu de 13.1 a 19.9 µg g⁻¹ (Ontiveros-Cuadras et al., 2022), siendo valores similares a los de este estudio. En el caso de V, las concentraciones en los núcleos LT fueron de 5.58 a 25.74 µg g⁻¹, comparables a los resultados generados por Botello et al. (2022) para sedimentos superficiales recolectados en el extremo este, oeste y al centro de la laguna (3.4-27.73 µg g⁻¹), así como los valores reportados (9.3-33.1 µg g⁻¹) por Ontiveros-Cuadras et al. (2022) en núcleos sedimentarios de pastos marinos del norte de la laguna. En lo que respecta a los contenidos de Hg, las concentraciones obtenidas en este estudio $(0.05-4.24 \ \mu g \ g^{-1})$, son más altas los valores determinados en muestras de sedimento superficial de los ríos Palizada, Chumpán y Candelaria (0.10-0.80 µg g⁻¹; Aguilar et al., 2012) y que los reportados en núcleos de sedimento (0.012-0.073 µg g⁻¹) recolectados en áreas intermareales de LT (Ruiz-Fernández et al., 2019).

A nivel nacional se identificaron valores grandes Cu, en comparación a los determinados en los núcleos LT. Por ejemplo, al sudeste del Golfo de California se recolectaron núcleos de sedimento en áreas intermareales de tres lagunas costeras (Ohuira, Chiricahueto y Estero de Urías) que presentaron un intervalo de concentración de Cu de 6.0 a 76.0 µg g⁻¹ (Ruiz-Fernández et al., 2009). Un estudio posterior (Ontiveros-Cuadras et al., 2019) en el Estero de Urías que incluyó núcleos de sedimento de marismas, presentó valores de Cu entre 22.7 y 68.3 µg g⁻¹, que

son mayores a lo reportado en este estudio. Lo anterior, puede explicarse por el incremento en el desarrollo urbano e industrial que ha tenido la laguna Esteros de Urías en los últimos años. En la laguna costera Xola-Paramán en Jalisco, que está impactada por diversas actividades antrópicas como la agricultura, la pesca artesanal y la estracción de sal se reportan valores de Cu (6.1-28.1 μ g g⁻¹; Ontiveros-Cuadras et al., 2021) similares a los determinados en LT. Por otro lado, en la costa noroccidental de Baja California se determinaron en muestras de sedimento superficial los contenidos de Hg, reportando bajas concentraciones (0.032-0.096 μ g g⁻¹) del metal en comparación con lo observado en los núcleos LT (Gutiérrez-Galindo et al., 2007). En Veracruz, una zona cercana a la zona de extracción de crudo al sur del Golfo de México, se reportaron valores más altos de V que los identificados en LT para las lagunas El Llano (42-136 μ g g⁻¹) y Alvarado (47.9-76.8 μ g g⁻¹) (Bojórquez-Sánchez et al., 2018; Velandia-Aquino et al., 2023), que se atribuyeron a su cercanía a las zonas de extracción de crudo (Márquez et al., 1999).

En un contexto mundial, la acumulación de Cu en los sedimentos superficiales de la laguna Vistula en Polonia, presentan concentraciones de 0.61 a 42.27 µg g⁻¹ (Różyński y Bielecka, 2022), donde el valor máximo de Cu supera a la concentración máxima de LT (23.11 µg g⁻¹). De la misma manera, en Pearl Bay, en China, el intervalo de concentraciones de Cu fue de 0.32-67.86 µg g⁻¹ (Yang et al., 2022) que también supera al valor máximo obtenido en este estudio. Para Hg sus concentraciones son más altas (0.12-1.09 µg g⁻¹) en sedimentos superficiales del estuario La Puntilla, en Ecuador, ya que allí se han desarrollado actividades de minería, donde el Hg es usado para extraer Au, lo que provoca que el metal se acumule en el medio. De igual forma, en la zona costera de República Dominicana la acumulación de Hg (0.096-0.565 µg g⁻¹, valores en sedimentos superficiales) se da por actividades industriales y de agricultura (Sbriz et al., 1998; Velásquez-López et al., 2020), con valores comparables a los determinados en LT. En el caso de los valores de V en el Mar Rojo (2.91-166 µg g⁻¹) y en el Golfo Pérsico (67.5-160.33 µg g⁻¹), que pertenecen a regiones en las que se desarrollan actividades relacionadas con la industria del petróleo, son mucho más altas que las reportadas en LT. Al contrario, en el Estuario de Shuangtaizi en China, segunda zona pantanosa más

grande del mundo, donde no hay actividad petrolera pero sí actividades económicas e industriales (El-Moselhy, 2006; Zhang et al., 2018; Elsagh, 2019), presenta valores menores de V (0.091-0.119 μ g g⁻¹) que los obtenidos en los núcleos LT.

Lugar	V (µg g ⁻¹)	Hg (µg g⁻¹)	Cu (µg g⁻¹)	Referencia
Laguna de Términos, Campeche	5.58-25.74	0.05-4.24	12.99-23.11	Este estudio
Laguna de Términos, Campeche	9.3-33.1	n.d.	13.1-19.9	Ontiveros-Cuadras, et al., 2022
Laguna de Términos, Campeche	n.d.	0.2489	0.0028-3.5790	Benítez et al., 2012
Laguna de Términos, Campeche	0.70-5.30	0.10-0.80	6.4-26.14	Aguilar et al., 2012
Sur del Golfo de México (núcleos intermareales)	n.d.	0.012-0.073	n.d	Ruiz-Fernández et al., 2019
Laguna de Términos, Campeche	3.4-27.73	n.d.	n.d.	Botello et al., 2022
Golfo de California, México	n.d.	0.0001-0.592	6-76	Ruiz-Fernández et al., 2009
Laguna Xola-Paramán, Jalisco	n.d.	n.d.	6.1-28.1	Ontiveros-Cuadras et al., 2021
Estero de Urías, Golfo de California, México	39.6-329.9	0.025-0.197	22.7-68.3	Ontiveros-Cuadras et al., 2019
Costa noroccidental de Baja California	n.d.	0.0325-0.0964	n.d.	Gutiérrez-Galindo et al., 2007
Laguna Alvarado, Veracruz, México	47.9-76.8	n.d.	9.5-17.1	Velandia-Aquino et al., 2023
El Llano, Veracruz	42-136	n.d.	n.d.	Bojórquez-Sánchez et al., 2018
Estuario La Puntilla, Ecuador	n.d.	0.12-1.09	n.d.	Velásquez-López et al., 2020
Zona costera de República Dominicana	n.d.	0.096-0.565	1010-111000	Sbriz et al., 1998
Pearl Bay, China	n.d.	n.d.	0.32-67.86	Yang et al., 2022
Zona costera del Mar Rojo y Mediterráneo, Egipto	2.91-166	n.d.	n.d.	El-Moselhy., 2006
Estuario Shuangtaizi, China	0.091-0.119	n.d.	n.d.	Zhang et al., 2018

Tabla 6. Concentraciones de V, Hg y Cu en laguna de Términos, así como en lagunas costeras de México y otras partes del mundo.

Bandar Abbas, Golfo Pérsico, Irán	67.5-160.33	n.d.	n.d.	Elsagh, K., 2019
Laguna Vístula, Polonia	n.d.	0.01-0.12	0.61-42.27	Różyński y Bielecka, 2022

Las concentraciones de Cu, Hg y V en los núcleos LT se comprararon con valores de refencia establecidos en la NOAA (Buchman, 2008), donde la concentración de Cu superó el umbral TEL (18.7 µg g⁻¹) en LT01 en las profundidades de 26.5 cm (1980±7.7 A.D.), de los 20 a 22 cm (1989-1994), a los 6.5 cm (2016±0.6) y en la superficie del núcleo. En LT02, TEL fue superado únicamente a los 2.5 cm de profundidad (2020±0.2) y en LT03 en casi todas las secciones del núcleo. Lo anterior indicaría la posibilidad efectos toxicológicos para la biota marina (e.g. efectos mutagénicos y genotóxicos; Rodríguez-Mercado y Altamirano-Lozano, 2006). El valor de concentración correspondiente a PEL (108 μ g g⁻¹) para Cu, no fue superado en ninguna sección de los tres núcleos. En el caso del Hg, el valor de concentración PEL (0.7 μ g g⁻¹) fue superado en en toda la columna sedimentaria de LT01. Esto podría señalar que la concentración de Hg es lo suficientemente alta como para asegurar que al menos > 75% de los contaminantes con Hg, generen algún efecto adverso en la biota bentónica (e.g., bioacumulación, biomagnificación, daños al sistema nervioso) (Birch, 2011; Raimann et al., 2014). Del mismo modo, en LT02 se superó el valor de concentración TEL (0.13 μ g g⁻¹), en distintas secciones (20.5 cm, 1987±10.4; 16.5 cm, 1997±6.5; 12.5 cm, 2006±3.7; 8.5 cm, 2013+1.9; 1.5-2.5 cm, 2020-2021). Finalmente en LT03, no hubo un valor que rebasara el valor de concentración PEL de Hg pero sí el TEL en distintas secciones (excepto en la sección 10,14, 18, 20, 22 y 26). En el caso del V no existen valores disponibles por la NOAA para hacer las comparaciones.

8.12 Factores de enriquecimiento

El análisis de correlación muestra un resultado positivo y significativo (p < 0.05) entre limos y arcillas con Al₂O₃, por lo cual, se utilizó a este metal como elemento normalizador (Loring y Rantala, 1992) para el cálculo de los factores de enriquecimiento. El elemento V (Tabla 6) en LT01 presentó un enriquecimiento menor (FE = 1.5), LT02 no se encuentra enriquecido (FE < 1.5), mientras que, en LT03 su enriquecimiento es menor (FE = 2.2) en la profundidad de 4.5 cm (2011 ± 1.3)

A.D.), que coincide con el contenido más alto de MO registrado en ese núcleo (17.5%), lo que podría explicar que se retuviera el elemento en el sedimento, al formar compuestos organometálicos o de coordinación con ligantes orgánicos disponibles que a su vez, pueden adsorberse en las partículas arcillosas del sedimento (Van Zinderen y Jaworski, 1980). En el caso del Cu, no se identificaron enriquecimientos en los núcleos LT, lo que indicaría que la fuente dominante del metal es natural (Wadepohl, 1995); además, las concentraciones de Cu se correlacionaron positiva y significativamente con las de elementos mayores (Al₂O₃, TiO₂, Fe₂O₃, MnO y SiO₂), lo cual corrobora su fuente litogénica. Para el Hg, en LT03, el FE máximo fue de 1.5 en la sección 8, que se corresponde con uno de los valores más altos de MO en este núcleo (17.1 %) y que podría influenciar en su acumulación mediante la formación compuestos organo-mercúricos (e.g. metil mercurio) que son adsorbidos, degradados o volatilizados en el sedimento (Mason y Benoit, 2003). En LT02, el enriquecimiento de Hg fue moderado (FE = 3.7), ubicado en el primer centímetro de la columna sedimentaria, que, de igual forma, corresponde al valor más alto de contenido de MO en ese núcleo (15.6 %). En LT01 se identificaron enriquecimientos fuertes, con máximos en las profundidades de 22.5 cm (FE = 28.7) y 4.5 cm (FE = 38.6), los cuales, de acuerdo con el fechado con ²¹⁰Pb, corresponden a 1989 ± 5 y 2018 ± 0.4 , respectivamente. En este núcleo, a los 4.5 cm de profundidad se observó uno de los contenidos más altos de MO (15 %), y a los 22.5 cm el contenido de arcillas presenta un valor máximo (30.1 %). Las posibles fuentes de Hg en los sistemas costeros como LT, incluyen a las deposiciones atmosféricas secas y húmedas del metal, su transporte por escorrentías, erosión de suelos contaminados y emisiones o efluentes relacionado con las actividades petroleras (Trefry et al., 2003; Bettoso et al., 2023).

	FE			
Elemento	LT01	LT02	LT03	
Cu	0.95-1.35	0.83-1.24	0.91-1.36	
Hg	6.90-38.63	0.50-3.69	0.78-1.53	
V	0.51-1.53	0.53-1.16	0.71-2.21	

Tabla 7. Factores	de enriquecimiento	o (FE) para Cu, Hg y V.
-------------------	--------------------	-------------------------

8.13 Flujos históricos de metales

En la figura 14 se ilustra que los flujos de Cu, Hg y V en los núcleos LT muestran diversas variaciones a lo largo de las series de tiempo. En LT01 se presentó un incremento de los flujos (respecto al registro previo que se tiene en 1976 ± 9) de Cu (9.26 µg cm⁻² año ⁻¹) y Hg (0.55 µg cm⁻² año ⁻¹) en 1978 ± 8.4 , este aumento en los flujos de Cu y Hg también se nota en LT03 (1972 ± 8.1), junto con incrementos en el flujo de V (4.98 µg cm⁻² año ⁻¹), estos incrementos son con respecto a flujos anteriores. Estos aumentos drásticos en los flujos se pueden atribuir al comienzo de la actividad de la industria petrolera en el Golfo de México en los años 70 (Romo, 2015) que trajo como consecuencia un aumento poblacional considerable (e.g., Ciudad del Carmen pasó de 76,747 a 191,238 habitantes en los últimos 50 años; INEGI, 1991, 2020) y, por consiguiente, cambios en el uso de suelo en la región que pudo aumentar la entrada de metales traza a LT por transporte de terrígenos (Páez-Osuna et al., 1987).



Figura 14. Flujos de Cu, Hg y V en los núcleos LT01, LT02 y LT03, recolectados en laguna de Términos, Campeche.

Posteriormente, se identificaron incrementos para Cu (7.95 μ g cm⁻² año ⁻¹) en el año 2001 \pm 5.1 en LT02, al igual que en LT01 (9.97 μ g cm⁻² año ⁻¹) en 2002 \pm 2.4 y en LT03 (2.02 μ g cm⁻² año ⁻¹) en 2001 \pm 2.7. En el caso del Hg, hubo un incremento en el flujo en el núcleo LT01 en 1978 \pm 8.4 (0.55 μ g cm⁻² año ⁻¹), en 1989 \pm 5 (1.05 μ g cm⁻² año ⁻¹) y en 2018 \pm 0.4 (1.97 μ g cm⁻² año ⁻¹). En LT03 este aumento se identificó en 1965 \pm 9.7 (0.03 μ g cm⁻² año ⁻¹). Como se mencionó, las variaciones en los flujos históricos conjugan el aporte antropogénico de los metales traza, influenciados

principalmente por las actividades industriales y urbanas asociadas a la extracción y transporte de petróleo que ocurre en la zona costera adyacente a LT (i.e., ~275 plataformas petroleras en operación en la Sonda de Campeche; PEMEX, 2019), junto con el aporte de material terrígeno por las descargas de los ríos que desembocan en la laguna (Palizada, Chumpán, Candelaria-Mamantel) (Kuc Castilla et al., 2015). Por consiguiente, la razón por la que los flujos de LT01 y LT02 se asemejan más que los de LT03 está justificada por su ubicación. Mientras que LT01 y LT02 están situados cerca de la desembocadura del río Palizada, que representa la descarga mayor de agua continental, y que, por tanto, los valores de TAM son más altos (0.3-0.7 g cm⁻² año⁻¹), LT03 se encuentra cerca de la descarga del Candelaria-Mamantel (con valores de TAM más bajos (0.03-0.19 g cm⁻² año⁻¹).

9 Conclusiones

En los núcleos de sedimento recolectados al interior de Laguna de Términos (LT), identificados como LT01, LT02 y LT03, el tamaño de grano predominante fue de limos (47.8-72.1 %) y arcillas (23.1-43.7 %). El contenido de MO fue similar entre los núcleos (11.2-17.5 %), con perfiles que mostraron una tendencia a disminuir hacia las secciones más profundas, que se relacionó a la degradación microbiana de la MO. Por otro lado, los contenidos de CaCO₃ (4.1-15.2 %) en LT fueron equiparables, aunque el perfil de LT01 presentó concentraciones más grandes hacia el fondo del núcleo. En las secciones superficiales LT03 presentó las concentraciones más grandes y LT02 mostró una tendencia errática a lo largo del registro, lo cual se atribuye a los cambios en la composición del sedimento a lo largo del tiempo, ya sea por cambios en el uso de suelo o por los distintos componentes que llegan a través de las descargas de los ríos.

Se determinaron los contenidos de SiO₂ (28.56-52.29 %), Al₂O₃ (7.76-13.38 %), TiO₂ (0.32-0.64 %), Fe₂O₃ (3.51-5.25 %) y MnO (0.04-0.08 %). Estos valores fueron cercanos entre LT01 y LT02, mientras que en LT03 se encontraron contenidos en general, más grandes. Se determinaron las concentraciones de Cu (12.99-23.11 µg g⁻¹), de V (5.58-25.74 µg g⁻¹) y de Hg (0.05-4.24 µg g⁻¹). En LT01 y LT02 las concentraciones de V fueron equiparables, mientras que en LT03 las concentraciones de este elemento fueron más grandes. Para Cu las concentraciones fueron equiparables entre LT01 y LT03, mientras que en LT02 las concentraciones fueron menores. En el caso de Hg los tres núcleos presentaron tendencias diferentes en cuanto al intervalo de concentraciones en cada núcleo y que sean equiparables o no, se debe a que la localización de LT01 y LT02 está más próxima a las descargas del río Palizada y LT03 más próximo a las descargas del complejo lagunar Candelaria-Mamantel.

Las concentraciones de Cu, Hg y V en los núcleos LT fueron comparables con los valores reportados en estudios previos en la laguna. Al contrastarlos con otras lagunas costeras de México, LT tiene menores concentraciones de Cu y V y mayores para Hg. A nivel mundial, LT muestra menores concentraciones de Cu y Hg, mientras que, para V, comparado con otros estuarios con actividad petrolera,

57

las concentraciones en esta zona son menores, para lugares con ausencia de esta actividad (industria petrolera) las concentraciones son mayores.

Los resultados de los factores de enriquecimiento (FE) demostraron que Cu no está enriquecido (0.8-1.3) en los núcleos LT, por tanto, se concluye que sus concentraciones son naturales. Vanadio presentó un enriquecimiento menor en LT01 (superficie del núcleo) y LT03 (3.5 cm de profundidad; 2011 \pm 1.3 C.E.). Al contrario, se identificaron enriquecimientos fuertes (28.7-38.6) para Hg en LT01 entre 1989 \pm 5 y 2018 \pm 0.4 (22.5 a 4.5 cm de profundidad), moderados (FE = 3.7) en la superficie de LT02 y menor en LT03 (FE = 1.5 en 1984 \pm 5.5).

Los factores de enriquecimiento calculados en general no fueron grandes y las correlaciones de los elementos demuestran que la mayoría del contenido de Cu, V y Hg viene por transporte terrígeno debido a que los contenidos en su mayoría no superaron las concentraciones naturales y los elementos estudiados (Cu, Hg y V) tuvieron correlaciones positivas y significativas con los metales mayores.

Las tendencias en los flujos a lo largo del tiempo de los elementos estudiados han ido en aumento, lo cual sugiere que los desechos urbanos, así como las actividades de agricultura, de transporte y petroleras (exploración, perforación, producción, refinación, almacenamiento, transporte, distribución y comercialización) en la zona han provocado incrementos en los contenidos de estos elementos traza por arriba de sus niveles naturales. Además, considerando que la materia orgánica retiene elementos traza en forma de complejos o compuestos organometálicos, es posible entender por qué en la superficie donde hay mayor porcentaje de materia orgánica, también hay mayor concentración de dichos elementos.

Con base en el modelo de flujo constante (CF), el fechado con ²¹⁰Pb en el núcleo LT03, permitió establecer las edades de los núcleos, la edad máxima registrada del núcleo LT01 fue de 44±9 años, de LT02 de 37±13 años y de LT03 106±33 años. Por esto, el núcleo LT03 nos permitió analizar registros de concentraciones que abarcan un tiempo pre-industrial y estos datos se utilizaron para establecer las concentraciones naturales de los elementos estudiados, cuyos valores fueron: Cu, $21.81\pm0.17 \ \mu g \ g^{-1}$; V, $16.14\pm0.23 \ \mu g \ g^{-1}$; Hg, $0.14\pm0.009 \ \mu g \ g^{-1}$.

Los flujos de Cu que se calcularon están en un intervalo de 0.9-13.7 µg cm⁻² año⁻¹, los de V de 0.75-9.86 µg cm⁻² año⁻¹ y los de Hg de 0.003-2 µg cm⁻² año⁻¹. En general, la TAM y TAS de los tres núcleos no tuvieron diferencias significativas entre las medias, por lo tanto, son comparables. Sin embargo, los valores (para TAM y para TAS) son más grandes en los núcleos LT01 y LT02 comparados con los del núcleo LT03, lo cual puede explicarse por su ubicación geográfica. Mientras que LT01 y LT02 se encuentran más próximos a la desembocadura del río Palizada, LT03 está más próximo a la desembocadura del complejo lagunar Candelaria-Mamantel, de donde inferimos que los aportes terrígenos del río Palizada son mayores.

La concentración de Cu superó el valor de TEL en los tres núcleos (menos del 25 % de los compuestos que contienen Cu tienen un impacto tóxico en la biota marina), las concentraciones de Hg superaron valores de PEL en todo el núcleo LT01 (más del 75 % de los compuestos que contienen Hg tienen un impacto tóxico en la biota marina), mientras que en los núcleos LT02 y LT03 las concentraciones superaron el nivel TEL. En el caso de V no se pudieron hacer comparaciones ya que no se cuenta con información suficiente para realizarlas ya que los valores TEL y PEL para este elemento no se encuentran disponibles en las tablas de la NOAA.

Estos hallazgos pueden abrir un panorama de oportunidades para indagar y analizar con más atención las posibles fuentes de Cu, Hg y V en LT, aunque en general la laguna no está enriquecida con estos metales, los flujos indican una tendencia a aumentar, así que es importante que se sigan monitoreando las concentraciones y flujos de estos elementos en los próximos años.

10 Anexos

LT01			
(Profundidad)	arenas	limos	arcillas
1	1.74	68.38	29.88
2	2.06	67.48	30.46
4	2.1	72.07	25.84
6	8.82	68.11	23.07
8	5.28	68.27	26.45
10	5.9	68.13	25.97
12	6.85	66.8	26.35
14	8.94	65.81	25.24
16	11.28	63.38	25.34
18	4.19	68.27	27.54
20	11.28	62.07	26.55
22	4.49	65.42	30.09
24	4.64	67.83	27.53
26	21.7	54.15	24.15
28	10.98	61.24	27.78

10.1 Anexo 1. Tamaño de grano en el núcleo de sedimento LT01 de LT.

LT02			
(Profundidad)	arenas	limos	arcillas
1	1.19	71.39	27.42
2	1.59	71.68	26.73
4	3.56	69.09	27.35
6	7.54	66.43	26.03
8	2.49	69.71	27.81
10	2.91	68.89	28.21
12	4.79	67.94	27.26
14	4.05	68.75	27.2
16	4.42	67.56	28.02
18	5.4	68.56	26.04
20	8.32	64.01	27.68
22	4.26	66.94	28.8
23	5.5	68.09	26.41

LT03			
(Profundidad)	arenas	limos	arcillas
1	8.32	54.91	36.77
2	16.03	48.41	35.57
4	12.84	51.59	35.57
6	14.9	47.84	37.26
8	13.4	59.68	26.92
10	9.52	48.8	41.68
12	12.84	51.31	35.85
14	8.36	50.73	40.91
16	9.38	49.5	41.13
18	11.53	50.26	38.21
20	5.39	50.92	43.69
22	13.67	48.14	38.19
24	6.37	51.15	42.48
26	6.02	57.58	36.4
28	7.7	51.34	40.96
29	6.74	56.33	36.94

10.3 Anexo 3. Tamaño de grano en el núcleo de sedimento LT03 de LT.

10.4 Anexo 4. Porcentajes de Materia Orgánica (MO) en núcleos de sedimento de LT. LT01, LT02 y LT03.

LT01	MO (%)	LT02	MO (%)	LT03	MO (%)
1	16.14	1	15.65	1	16.68
2	17.3	2	13.69	2	16.49
4	14.99	4	15.58	4	17.54
6	14.94	6	14.31	6	16.74
8	14.93	8	14.87	8	17.13
10	14.73	10	14.5	10	15.58
12	14.56	12	12.12	12	15.2
14	14.47	14	13.58	14	15.32
16	13.99	16	14.89	16	15.42
18	14.73	18	12.89	18	15.17
20	13.95	20	12.77	20	13.34
22	13.76	22	11.4	22	14.17

24	13.86	23	13.15	24	13.08
26	12.83	-	-	26	15.2
27	12.1	-	-	28	14.45
28	11.23	-	-	29	14.01

10.5 Anexo 5. Porcentajes de carbonatos en núcleos de sedimento de LT. LT01, LT02 y LT03.

	Carbonatos		Carbonatos		Carbonatos
LT01	(%)	LT02	(%)	LT03	(%)
1	10.87	1	12.62	1	12.53
2	9.12	2	14.43	2	11.23
4	10.78	4	13.38	4	10.18
6	10.84	6	14.47	6	10.55
8	11.4	8	13.33	8	9.06
10	11.45	10	13.18	10	9.96
12	11.18	12	15.28	12	9.91
14	11.47	14	13.92	14	9.08
16	12.42	16	11.81	16	8.01
18	10.93	18	13.27	18	6.8
20	11.86	20	14.13	20	7.61
22	11.85	22	15.52	22	8.54
24	11.16	23	14.38	24	7.43
26	12.85	-	-	26	5.49
27	13.51	-	-	28	4.14
28	14.25	-	-	29	5.3

LT01	Si	AI	Ti	Fe	Mn
1	32.67	9.29	0.42	4.18	0.08
2	34.36	9.77	0.46	4.41	0.07
4	35.32	9.35	0.44	4.05	0.06
6	33.8	8.83	0.44	3.87	0.06
8	32.32	8.62	0.4	3.78	0.06
10	33.91	9.06	0.43	4.06	0.06
12	33.08	8.87	0.44	3.94	0.06
14	30.82	8.39	0.38	3.8	0.06
16	31.54	8.52	0.4	3.81	0.07
18	33.41	9.22	0.41	4.15	0.07
20	32.97	8.71	0.42	3.94	0.08

10.6 Anexo 6	. Porcentaje de	elementos mayores	en el núcleo de	e sedimento LT01.
--------------	-----------------	-------------------	-----------------	-------------------

10.7 Anexo 7. Porcentaje de elementos mayores en el núcleo de sedimento LT02.

9.56

10.12

9.37

8.93

10.29

0.45

0.47

0.48

0.41

0.47

4.26

4.53

4.08

3.86

4.59

0.07

0.07

0.07

0.06

0.07

22

24

26

27

28

33.7

35.34

35.41

34.04

37.98

LT02	Si	AI	Ti	Fe	Mn
1	31.8	8.53	0.4	3.77	0.07
2	32.1	8.47	0.41	3.65	0.07
4	30.41	8.14	0.38	3.57	0.06
6	30.13	7.98	0.37	3.52	0.06
8	29.91	7.95	0.32	3.52	0.06
10	28.56	7.76	0.37	3.51	0.07
12	29.9	8.02	0.4	3.7	0.06
14	29.3	7.96	0.37	3.51	0.06
16	31.52	8.56	0.4	3.79	0.06
18	31.22	8.48	0.42	3.73	0.06
20	30.87	8.22	0.39	3.62	0.05
22	35.15	9.58	0.44	4.14	0.06
23	30.33	8.19	0.37	3.63	0.05

LT03	Si	AI	Ti	Fe	Mn
1	35.06	8.7	0.4	3.49	0.05
2	34.56	8.62	0.4	3.47	0.05
4	33.36	8.73	0.36	3.52	0.05
6	32.88	8.34	0.38	3.38	0.05
8	33.58	8.92	0.4	3.6	0.05
10	35.41	9.41	0.41	3.8	0.05
12	35.18	9.37	0.42	3.81	0.05
14	34.73	9.22	0.41	3.68	0.05
16	37.24	9.85	0.45	3.95	0.04
18	41.11	10.98	0.49	4.35	0.05
20	40.2	10.88	0.49	4.23	0.06
22	39.23	10.56	0.49	4.2	0.05
24	41.67	11.32	0.5	4.55	0.06
26	41.51	11.3	0.52	4.57	0.06
28	46.25	11.95	0.58	4.65	0.05
29	52.29	13.38	0.64	5.25	0.07

10.8 Anexo 8. Porcentaje de elementos mayores en el núcleo de sedimento LT03.

10.9 Anexo 9. Contenido de metales traza en el núcleo sedimento LT01 de	LT.
---	-----

LT01	V ppm	Cu ppm	Hg ppm
1	18.77	22.49	1.88
2	11.87	17.94	1.98
4	12.38	18.14	4.24
6	7.9	19.17	1.68
8	8.31	16.51	1.17
10	13.63	17.35	0.86
12	7.7	17.75	1.15
14	6.95	18	0.79
16	12.16	17.85	0.77
18	6.52	17.97	0.89
20	6.45	18.76	0.82
22	13.87	19.81	3.22
24	7.21	17.21	0.82
26	6.3	18.75	1.27
27	6.3	17.93	1.07
28	12.04	17.9	0.93

10.10 Anexo 10. Contenido de metales traza en el núcleo sedimento LT02 de LT.

LT02	V ppm	Cu ppm	Hg ppm
1	12.17	18.45	0.37
2	6.06	18.82	0.16
4	11.93	14.77	0.13
6	5.58	14.25	0.13
8	12.21	16.42	0.15
10	6.1	15.96	0.09
12	11.74	13.01	0.14
14	6.73	17.22	0.12
16	7.26	16.6	0.14
18	10.99	12.99	0.05
20	6.87	15.13	0.16
22	8.19	14.19	0.12
23	11.27	13.6	0.13

LT03	V ppm	Cu ppm	Hg ppm
1	17.33	18.32	0.15
2	10.22	16.13	0.13
4	25.48	21.25	0.15
6	19.2	16.4	0.14
8	21.42	18.94	0.16
10	25.74	22.7	0.11
12	15.46	22.35	0.15
14	22.06	22.22	0.11
16	19.39	23.11	0.14
18	10.37	20.45	0.1
20	12.45	20.52	0.12
22	12.2	18.41	0.11
24	13.67	18.41	0.14
26	14.21	21.36	0.12
28	18.19	22.21	0.13
29	16.01	21.85	0.18

10.12 Anexo 12. Prueba ANOVA y Tukey-Kramer para Limos en LT01, LT02 y LT03

ANÁLISIS D	e varianza					
Origen de			Promedio			Valor
las	Suma de	Grados de	de los			crítico para
variaciones	cuadrados	libertad	cuadrados	F	Probabilidad	F
Entre						
grupos	2409.04565	2	1204.52282	101.276198	1.3706E-16	3.22568384
Dentro de						
los grupos	487.631218	41	11.8934443			
Total	2896.67686	43				
Т-К		Diferencia	n1	n2	SE	q
LT01	LT02	2.56035897	15	13	0.92406077	2.77076903
LT01	LT03	14.0467083	15	16	0.87642357	16.0273055
LT02	LT03	16.6070673	13	16	0.91055494	18.2384023

10.13 Anexo 13. Prueba ANOVA y Tukey-Kramer para Arcillas en LT01, LT02 y LT03

ANÁLISIS DE	VARIANZA					
Origen de			Promedio			Valor
las	Suma de	Grados de	de los			crítico para
variaciones	cuadrados	libertad	cuadrados	F	Probabilidad	F
Entre						
grupos	1231.48365	2	615.741826	81.539555	5.1428E-15	3.22568384
Dentro de						
los grupos	309.609427	41	7.55144943			
Total	1541.09308	43				
Т-К		Diferencia	n1	n2	SE	q
LT01	LT02	0.48861538	15	13	0.73631199	0.6635983
LT01	LT03	11.217125	15	16	0.69835362	16.0622423
LT02	LT03	10.7285096	13	16	0.72555024	14.7867218

10.14 Anexo 14. Prueba ANOVA y Tukey-Kramer para Arenas en LT01, LT02 y LT03

ANÁLISIS DE \	/ARIANZA					
Origen de						Valor
las	Suma de	Grados de	Promedio de			crítico para
variaciones	cuadrados	libertad	los cuadrados	F	Probabilidad	F
Entre grupos	248.295082	2	124.147541	8.45719046	0.00084129	3.22568384
Dentro de						
los grupos	601.860536	41	14.6795253			
Total	850.155618	43				
Т-К		Diferencia	n1	n2	SF	a
LT01	LT02	3.04076923	15	13	1.02660345	2.96197061
LT01	LT03	2.838125	15	16	0.97367996	2.91484379
LT02	LT03	5.87889423	13	16	1.01159888	5.81148749

10.15 Anexo 15. Prueba ANOVA y Tukey-Kramer para MO en LT01, LT02 y LT03

ANÁLISIS DE VARIANZA						
						Valor
Origen de las	Suma de	Grados de	Promedio de			crítico para
variaciones	cuadrados	libertad	los cuadrados	F	Probabilidad	F
Entre grupos	18.5364363	2	9.26821812	4.979149687	0.01146784	3.21994229
Dentro de						
los grupos	78.1790438	42	1.8614058			
Total	96.71548	44				
T-K		Diferencia	n1	n2	SE	q
LT01	LT02	0.481875	16	13	0.36022418	1.33770863
LT01	LT03	1.063125	16	16	0.34108337	3.11690661
LT02	LT03	1.545	13	16	0.36022418	4.28899577

10.16 Anexo 16. Prueba ANOVA y Tukey-Kramer para Carbonatos en LT01, LT02 y LT03

ANÁLISIS DE VARIANZA						
Origen de						Valor
las	Suma de	Grados de	Promedio de			crítico para
variaciones	cuadrados	libertad	los cuadrados	F	Probabilidad	F
Entre grupos	209.864007	2	104.932003	38.7999714	2.8568E-10	3.21994229
Dentro de						
los grupos	113.586273	42	2.70443507			
Total	323.45028	44				
T-K		Diferencia	n1	n2	SE	q
LT01	LT02	2.20336538	16	13	0.43420079	5.07453099
LT01	LT03	3.1325	16	16	0.41112917	7.61925996
LT02	LT03	5.33586538	13	16	0.43420079	12.2889351

10.17 Anexo 17. Prueba ANOVA y Tukey-Kramer para concentraciones de V en LT01, LT02 y LT03

ANÁLISIS DE VARIANZA						
						Valor
Origen de las	Suma de	Grados de	Promedio de			crítico para
variaciones	cuadrados	libertad	los cuadrados	F	Probabilidad	F
Entre grupos	599.506934	2	299.753467	19.262327	1.1581E-06	3.21994229
Dentro de los						
grupos	653.589031	42	15.5616436			
Total	1253.09596	44				
T-K		Diferencia	n1	n2	SE	q
LT01	LT02	0.88980769	16	13	1.04154986	0.85431118
LT01	LT03	7.19	16	16	0.98620623	7.29056438
LT02	LT03	8.07980769	13	16	1.04154986	7.75748525

10.18 Anexo 18. Prueba ANOVA y Tukey-Kramer para concentraciones de Cu en LT01, LT02 y LT03

ANÁLISIS DE VARIANZA						
						Valor
Origen de las	Suma de	Grados de	Promedio de		Probabilida	crítico para
variaciones	cuadrados	libertad	los cuadrados	F	d	F
	165.43651			23.531694		3.2199422
Entre grupos	6	2	82.7182578	9	1.3949E-07	9
Dentro de los	147.63776					
grupos	4	42	3.51518487			
Total	313.07428	44				
T-K		Diferencia	n1	n2	SE	q
		2.8525480				5.7624418
LT01	LT02	8	16	13	0.49502419	3
						4.1469262
LT01	LT03	1.94375	16	16	0.46872066	6
		4.7962980				9.6890176
LT02	LT03	8	13	16	0.49502419	5

10.19 Anexo 19. Prueba ANOVA y Tukey-Kramer para concentraciones de Hg en LT01, LT02 y LT03

ANÁLISIS DE V	VARIANZA					
Origen de			Promedio de			Valor
las	Suma de	Grados de	los			crítico para
variaciones	cuadrados	libertad	cuadrados	F	Probabilidad	F
Entre						
grupos	18.3030069	2	9.15150346	26.5633607	3.4985E-08	3.21994229
Dentro de						
los grupos	14.4696731	42	0.34451603			
Total	32.77268	44				
Т-К		Diferencia	n1	n2	SE	q
LT01	LT02	1.32586538	16	13	0.15497336	8.55544068
LT01	LT03	1.3375	16	16	0.14673872	9.11484038
LT02	LT03	0.01163462	13	16	0.15497336	0.07507494

10.20 Anexo 20. Prueba ANOVA y Tukey-Kramer para las concentraciones de SiO₂ en LT01, LT02 y LT03

ANÁLISIS DE VARIANZA						
Origen de						Valor
las	Suma de	Grados de	Promedio de			crítico para
variaciones	cuadrados	libertad	los cuadrados	F	Probabilidad	F
Entre grupos	422.098692	2	211.049346	17.6847118	2.6809E-06	3.21994229
Dentro de						
los grupos	501.227988	42	11.9339997			
Total	923.32668	44				
				_		
T-K		Diferencia	n1	n2	SE	q
LT01	LT02	2.93033654	16	13	0.91210607	3.21271466
LT01	LT03	4.599375	16	16	0.86364054	5.32556635
LT02	LT03	7.52971154	13	16	0.91210607	8.25530253

10.21 Anexo 21. Prueba ANOVA y Tukey-Kramer para las concentraciones de Al₂O₃ en LT01, LT02 y LT03

ANÁLISIS DE	VARIANZA					
Origen de			Promedio de			Valor
las	Suma de	Grados de	los			crítico para
variaciones	cuadrados	libertad	cuadrados	F	Probabilidad	F
Entre						
grupos	23.3636993	2	11.6818496	12.8379727	4.4577E-05	3.21994229
Dentro de						
los grupos	38.2176918	42	0.90994504			
Total	61,5813911	44				
10101	01.0010011					
Т-К		Diferencia	n1	n2	SE	q
LT01	LT02	0.88586538	16	13	0.25186042	3.51728708
LT01	LT03	0.914375	16	16	0.2384776	3.83421757
LT02	LT03	1.80024038	13	16	0.25186042	7.14777025

10.22 Anexo 22. Prueba ANOVA y Tukey-Kramer para las concentraciones de TiO₂ en LT01, LT02 y LT03

ANÁLISIS DE VARIANZA						
						Valor
Origen de las	Suma de	Grados de	Promedio de			crítico para
variaciones	cuadrados	libertad	los cuadrados	F	Probabilidad	F
Entre grupos	0.03653868	2	0.01826934	6.869047	0.00262446	3.21994229
Dentro de los						
grupos	0.11170577	42	0.00265966			
Total	0.14824444	44				
T-K		Diferencia	n1	n2	SE	q
LT01	LT02	0.04480769	16	13	0.0136165	3.29069088
LT01	LT03	0.02625	16	16	0.01289298	2.03599235
LT02	LT03	0.07105769	13	16	0.0136165	5.21849905
10.23 Anexo 23. Prueba ANOVA y Tukey-Kramer para las concentraciones de Fe $_2O_3$ en LT01, LT02 y LT03

ANÁLISIS DE VARIANZA						
Origen de						Valor
las	Suma de	Grados de	Promedio de			crítico para
variaciones	cuadrados	libertad	los cuadrados	F	Probabilidad	F
Entre grupos	1.42953134	2	0.71476567	5.30173566	0.00884978	3.21994229
Dentro de						
los grupos	5.66232644	42	0.1348173			
Total	7.09185778	44				
Т-К		Diferencia	n1	n2	SE	q
LT01	LT02	0.41572115	16	13	0.09694494	4.28821927
LT01	LT03	0.050625	16	16	0.09179369	0.55150851
LT02	LT03	0.36509615	13	16	0.09694494	3.76601563

10.24 Anexo 24. Prueba ANOVA y Tukey-Kramer para las concentraciones de MnO en LT01, LT02 y LT03

ANÁLISIS DE VARIANZA						
						Valor
Origen de las	Suma de	Grados de	Promedio de			crítico para
variaciones	cuadrados	libertad	los cuadrados	F	Probabilidad	F
Entre grupos	0.00166394	2	0.00083197	18.0484231	2.2026E-06	3.21994229
Dentro de los						
grupos	0.00193606	42	4.6097E-05			
Total	0.0036	44				
T-K		Diferencia	n1	n2	SE	q
LT01	LT02	0.28	16	13	0.00179261	156.196463
LT01	LT03	0.23	16	16	0.00169736	135.504377
LT02	LT03	0.05	13	16	0.00179261	27.8922256

11 Referencias

- Aguilar, C.A., Montalvo, C., Rodríguez, L., Cerón, J.G., Cerón, R.M. (2012).
 American oyster (*Crassostrea virginica*) and sediments as a coastal zone pollution monitor by heavy metals. *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, *9*. 579-586
- Álvarez Arellano, A.D., Gaitán Morán, J. (2011). Lagunas costeras y el litoral mexicano. Consultado el 13 de agosto de 2023 de <u>http://www.sisal.unam.mx/labeco/LAB_ECOLOGIA/Lagunas_Costeras_files/</u> <u>Cap1_Lagunas_Costeras_Litoral_Mexicano.pdf</u>
- Amezcua-Linares, F., Yáñez-Arancibia, A. (1978). Ecología de los sistemas fluvio-lagunares asociados a la laguna de Términos. El hábitat y estructura de las comunidades de peces. Consultado el 20 de agosto de 2022 de <u>http://biblioweb.tic.unam.mx/cienciasdelmar/centro/1980-1/articulo86.html</u>
- Atzori, G., Aru, V., Cesare Marincola, F., Chiarantini, L., Medas, D., Sarais, G., Cabiddu, S. (2018). Sediments distribution of trace metals in a coastal lagoon (Southern Sardinia, Mediterranean Sea): assessment of contamination and ecological risk. *Chemistry and Ecology*.Benmhammed, A., Laissaoui, A., Mejjad, N., Ziad, N., Chakir, E., Benkdad, A., Ait Bouh, H., El Yahyaoui, A. (2021). Recent pollution records in Sidi Moussa coastal lagoon (western Morocco) inferred from sediment radiometric dating. *Journal of Environmental Radioactivity, 227.*
- Ayotte, J.D., Flanagan, S.M., Morrow, W.S. (2007). Ocurrence of Uranium and 222 Radon in Glacial and Bedrock Aquifers in the Northern United States, 1993-2003. *Scientific Investigations Report 2007-5037.* U.S. Geological Survey.
- Baran, E.J. (2017). Vanadio: Un nuevo elemento estratégico. Anales Acad.
 Nac. De Cs. Ex., Fis. Y Nat., 69. 84-114.
- Benítez, J.A., Vidal, J., Brichieri-Colombi, T., Delgado-Estrella, A. (2012).
 Monitoring ecosystem health of the Términos lagoon region using heavy metals as environmental indicators. *Environmental impact, 162.*
- Benmhammed, A., Laissaoiu, A., Mejjad, N., Ziad, N., Chakir, E., Benkdad, A., Ait Bouh, H., El Yahyaoui, A. (2021). Recent pollution records in Sidi Moussa coastal lagoon (western Morocco) inferred from sediment data radiometric dating. *J. Environ. Radioact.*

- Bernal, J.P., Beramendi Orosco, L.E., Lugo-Ibarra, K.C., Daesslé, L.W. (2010). Revisión a algunos geocronómetros radiométricos aplicables al Cuaternario. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*, 62(3).
- Bettoso, N., Pittaluga, F., Predonzani, S., Zanello, A., Acquavita, A. (2023).
 Mercury levels in sediment, water and selected organisms collected in a coastal contaminated environment: The Marano and Grado lagoon (Northern Adriatic sea, Italy). *Applied Sciences, 13(5).*
- Birch, G.F. (2011). Indicator of Anthropogenic Change and Biological Risk in Coastal Aquatic Environments. *Treatise on Estuarine and Coastal Science*, 4. 235-270.
- Blossom, N. (2012). Copper in the ocean environment. Consultado el 13 de Agosto de 2023 de https://cdn.thomasnet.com/kc/1366/doc/0000100422 70 23311.pdf
- Bojórquez-Sánchez, S., Marmolejo-Rodríguez, A.J., Ruiz-Fernández, A.C., Sánchez González, A., Sanchez-Cabeza, J.A., Bojórquez-Leyva, H., Pérez-Bernal, L.H. (2018). Enriquecimiento natural de níquel y vanadio en núcleos de sedimento cercanos a sitios de extracción de crudo en el Golfo de México. *Rev. Int. Contam. Ambie, 34(4).* 713-723.
- Botello, A.V., Armstrong-Altrin, J.S., Villanueva, S.F., Velandia, L.A., Arellano, A.F. (2022). Evaluation of potentially toxic metal concentrations in the Términos lagoon, Campeche, Gulf of Mexico. *Carpathian Journal of Earth* and Environmental Sciences, 17(2). 245-258
- Botello, A. V., Villanueva, S., Martínez, E. (2015). Metales y metaloides en praderas de pastos marinos de la laguna de Términos, Campeche. Ramos Miranda, J., Villalobos Zapata, G. J. (editores). Aspectos socioambientales de la región de la laguna de Términos, Campeche.
- Calva Benítez, L.G., Torres Alvarado, M.R. (2011). Textura de sedimentos y carbono orgánico en el sistema costero lagunar Alvarado, Veracruz. *ContactoS, 81.* 11-16.
- Calva Benítez, L. G., Pérez Rojas, A., & Márquez García, A. Z. (2017).
 Contenido de carbono orgánico y características texturales de los sedimentos del sistema costero lagunar Chantuto-Panzacola, Chiapas. *HIDROBIOLÓGICA*, *16*(2), 127-136.

74

- Capparelli, M.V., Gómez-Ponce, M.A., Borges-Ramírez, M.M., Rendón-von Osten, J., Celis-Hernández, O., Briceño-Vera, A.E., Ávila, E., Moulatlet, G.M. (2022). Ecological traits influence the bioaccumulation of microplastics in commercially important estuarine crabs from the southeasthern Gulf of Mexico. *Marine Pollution Bulletin*, 183.
- Carabias-Lillo, J., Quadri de la Torre, G., de la Maza Elvira, J. (1997).
 Programa de Manejo del Área de Protección de Flora y Fauna "Laguna de Términos". INE, México.
- Carol, E., Galliari, M.J., Santucci, L., Nuñez, F., Faleschini, M. (2023).
 Assessment of groundwater-driven disolved nutrient inputs to coastal wetlands associated with marsh-coastal lagoons systems of the littoral of the outer Río de la Plata estuary. *Science of the Total Environment, 885.*
- Carvalho, F.P., Villeneuve, J.P., Cattini, C., Rendón, J., Mota de Oliveira, J. (2008). Pesticide and PCB residues in the aquatic ecosystems of Laguna de Terminos, a protected área of the coast of Campeche, Mexico. *Chemosphere, 74.* 988-995.
- Castro Díaz, J. (2013). Evaluación de los suministros de mercurio primario y secundario en México. *Comisión para la cooperación ambiental,* consultado el 10 de septiembre de 2023 de <u>http://www.cec.org/files/documents/publications/11208-assessment-primary-and-secondary-mercury-supplies-in-mexico-es.pdf</u>
- Cearreta, A., Gómez-Arozamena, J.E., Irabien, M.J., Ruiz-Fernández, A.C., Sanchez-Cabeza, J.A., Ortiz, J., Sáez-Muñoz, M. (2022). Datación de sedimentos recientes utilizando radionucleidos de vida corta. *Cuaternario y Geomorfología, 36(3-4).* 87-104.
- Celis-Hernández, O., Giron-Garcia, M.P., Ontiveros-Cuadras, J.F., Canales-Delgadillo, J.C., Pérez-Ceballos, R.Y., Ward, R.D., Acevedo-Gonzales, O., Armstrong-Altrin, J.S., Merino-Ibarra, M. (2020). Environmental risk of trace elements in mangrove ecosystems: An assessment of natural vs oil and urban inputs. *Science of the Total Environment, 730.*
- Chanh-Ching, Y., Jing-Yiing, W., Guan-Lin, L., Hsiu-Ting, W., Pinpin, L., Cheng-Ching, K. (2019). Vanadium derivative exposure promotes functional

alterations of VSMCs and consequent atherosclerosis via ROS/p38/NF-Kbmediated IL-6 production. *Int. J. Mol. Sci.,20(24).*

- CONANP. (2019). ANP Laguna de Términos. Consultado el 15 de septiembre de 2023 de <u>https://monitoreo.conabio.gob.mx/i-</u> efectividad/reportes html/pdfs/7401.pdf
- Crossland, C.J., Baird, D., Ducrotoy, J.P., Lideboom, H. (2006). The coastal zone a domain of global interactions. *Coastal Fluxes in the Anthropocene*. 1-37.
- Cuevas Madrid, H., Rosales Hoz, L., Márquez García, A.Z., Carranza Edwards, A. (2018). Environmental assessment of a mangrove protected área in the southeast Gulf of Mexico through sediment core analysis. *Environmental Earth Sciences.*
- Curtis, C. (1987). Mineralogical consequences of organic matter degradation in sediments: inorganic/organic diagenesis. In: Leggett, J.K., Zuffa, G.G. (eds). *Marine Clastic Sedimentology.* Springer, Dordrecht.
- Díaz-Asencio, M., Sanchez-Cabeza, J.A., Ruiz-Fernández, A.C., Corcho Alvarado, J.A., Pérez-Bernal, L.H. (2020). Calibration and use of well-type germanium detector for low-level gamma-ray spectrometry of sediments using a semi-empirical method. *Journal of Environmental Radioactivity*, 225.
- E.Güven, D., Akinci, G. (2011). Comparison of acid digestion techniques to determine heavy metals in sediment and soil samples. *Gazi University Journal of Science*, 24. 29-34.
- El-Moselhy, K.M. (2006). Distribution of vanadium in bottom sediments from the marine coastal area of the Egyptian seas. *Egyptian Journal of Aquaic Research, 32.* 12-21.
- Elsagh, K. (2019). Estimation of contamination with vanadium and arsenic in coastal sediments of Bandar Abbas (Persian Gulf, Iran) on the basis of geochemical-environmental factors. *Environmental Engineering and Management Journal, 18(11).* 2465-2473.
- El Zrelli, R., Yacoubi, L., Wakkaf, T., Castet, S., Grégoire, M., Mansour, L., Courjault-Radé, P., Rabaoui, L. (2021). Surface sediment enrichment with trace metals in a heavily human-impacted lagoon (Bizerte lagoon, Southern

Mediterranean Sea): Spatial distribution, ecological risk assessment and implications for environmental protection. *Marine Pollution Bulletin, 169.*

- Fitzgerald, W.F., Lamborg, C.H. (2003). Geochemistry of Mercury in the Environment. *Treatise On Geochemistry.* 1-47.
- Essien, J.P., Antai, S.P., Olajire, A.A. (2009). Distribution, seasonal variations and ecotoxicological significance of heavy metals in sediments of cross river estuary mangrove swamp. *Water Air Soil Pollut.* 197, 91–105.
- Fujita, M., Ide, Y., Sato, D., Kench, P.S., Kuwahara, Y., Yokoki, H., Kayanne,
 H. (2014). Heavy metal contamination of coastal lagoon sediments:
 Fongafale Islet, Funafuti Atoll, Tuvalu. *Chemosphere, 95.*
- García-Cuéllar, J.A., Arreguín-Sánchez, F., Hernández-Vázquez, S., Lluch-Cota, D.B. (2004). Impacto ecológico de la industria petrolera en la Sonda de Campeche, México, tras tres décadas de actividad: una revisión. *Interciencia,* 29. 311-319
- Guadarrama, P., Salinas-Peba, L., García-Bielma, M., Endañu-Huerta, E., Hernández-Cortés, J., Ramos-Zapata, J.A. (2014). Nota sobre la florística y estado de conservación de remanentes de vegetación pionera de duna costera de Isla del Carmen, Campeche, México. *Botanical Sciences, 92(3).* 453-456.
- Gutiérrez-Galindo, E.A., Casas-Beltrán, D.A., Muñoz-Barbosa, A., Macías-Zamora, J.V., Segovia-Zavala, J.A., Orozco-Borbón, M.V., Daessle, L.W. (2007). Spatial distribution and enrichment of mercury in surface sediments of the northwest coast of Baja California, Mexico. *Ciencias Marinas, 33(4).* 473-482.
- Haydee, K.M., Dalma, K.E. (2017). Concerning organometallic compounds in environment: occurrence, fate, and impact. *Recent progress in organometallic chemistry.*
- Heiri, O., Lotter, A. F., Lemcke, G. (2001). Loss on Ingnition as a method for estimating organic and carbonate content in sediments: reproducibility and comparability of results. *Journal of Paleolimnology* 25: 101-110.
- Horowitz, A.J. (1985). A primer on trace metal-sediment chemistry. U.S. Geological survey water-supply paper 2277. Consultado el 13 de junio de 2023 de <u>https://pubs.usgs.gov/wsp/2277/report.pdf</u>

- Inácio, M., Barboza, F.R., Villoslada, M. (2023). The protection of coastal lagoons as a nature-based solution to mitigate coastal floods. *Current Opinion in Environmental Science and Health.*
- INE (Instituto Nacional de Ecología). (1996). Programa de manejo del Área de Protección de Flora y Fauna Laguna de Términos, México. México D.F.:
 Instituto Nacional de Ecología.
 http://www2.inecc.gob.mx/publicaciones2/libros/2/terminos.html
- INEGI. (1991). Instituto Nacional de Estadística y Geografía. Campeche, perfil sociodemográfico. XI censo general de población y vivienda, 1990. Consultado el 18 de septiembre de 2023 de <u>http://internet.contenidos.inegi.org.mx/contenidos/productos//prod_serv/cont</u> <u>enidos/espanol/bvinegi/productos/historicos/1290/702825416560/70282541</u> <u>6560.pdf</u>
- INEGI (2020). Censo de población y vivienda 2020. Consultado el 9 de octubre de 2022 de https://www.inegi.org.mx/programas/ccpv/2020/#Microdatos
- INEGI. (2020a). Instituto Nacional de Estadística y Geografía. Censo de Población y Vivienda 2020. Consultado el 18 de septiembre de 2023 de https://www.inegi.org.mx/app/cpv/2020/resultadosrapidos/default.html?texto =ciudad%20del%20carmen%20campeche
- Jackson, K.S., Jonasson, I.R., Skippen, G.B., 1978. The nature of metalssediment-waterinteractions in freshwater bodies, with emphasis on the role of organic matter. *Earth Sci. Rev.* 14, 97–146.
- Kot, F.S., Green-Ruiz, C., Páez-Osuna, F., Shumilin, E.N., Rodríguez-Meza,
 D. (1999). Distribution of Mercury in Sediments from La Paz Lagoon,
 Peninsula of Baja California, Mexico. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 63. 45-51.
- Kuc-Castilla, A. G., Posada Vanegas, G., Vega Serratos, B. E. (2015).
 Evaluación hidrodinámica de la laguna de Términos. Ramos Miranda, J.,
 Villalobos Zapata, G. J. (editores). Aspectos socioambientales de la región de la laguna de Términos, Campeche.

- de la Lanza Espino, G., & Lozano Montes, H. (1999). Comparación fisicoquímica de las lagunas de Alvarado y Términos. *HIDROBIOLÓGICA*, 9(1), 15-30.
- Li, Y.H., Shoonmaker, J.E. (2003). Chemical composition and mineralogy of marine sediments. In Sediments, Diagenesis and Sedimentary Rocks (ed. F.T. Mackenzie), *7. Treatise on Geocemistry* (eds. H.D. Holland and K.K. Turekian), Elsevier-Pergamon, Oxford.
- Liu, X., Xiong, X. (2018). Copper. In: White, W.M. (eds) Encyclopedia of Geochemistry. Encyclopedia of Earth Sciences Series. Springer, Cham.
- Maanan, M., Robin, M. (2014). Sediment fluxes in coastal areas. *Coastal Research Library, 10.*
- Magallanes-Ordoñez, V.R., Marmolejo-Rodríguez, A.J., Rodríguez-Figueroa, G.M., Sánchez-González, A., Aguíñiga-García, S., Arreguín-Sánchez, F., Zetina-Rejón, M., Tripp-Valdez, A., Romo-Ríos, J.A. (2015). Characterization of lithogenic and biogenic zones and natural enrichment of nickel in sediments of the Terminos lagoon, Campeche, Mexico. *Estuarine, Coastal and Shelf Science, 156.* 116-123.
- Marfil Pérez, R., Caja Rodríguez, M.A. (2010). Diagénesis de rocas detríticas. Sedimentología. Del proceso físico a la cuenca sedimentaria. (ed. Arche, A.).
- Martin, W.R., Sayles, F.L. (2014). 9.2 The Recycling of Biogenic Material at the Sea Floor. *Treatise on Geochemistry*, *9*. 33-59.
- Mason, R.P., Benoit, J.M. (2003). Organomercury Compounds in the Environment. Organometallic Compounds in the Environment. Craig, P.J. (Editor). 57-99
- Márquez, N., Ysambertt, F., De la Cruz, C. (1999). Three analytical methods to isolate and characterize vanadium and nickel porphiryns from heavy crude oil. *Analytica Chimica Acta*, 395(3). 343-349.
- Menció, A., Madaula, E., Meredith, W., Casamitjana, X., Quintana, X.D. (2023). Nitrogen in Surface aquifer Coastal lagoon systems: Analyzing the origin of eutrophication processes. *Science of the Total Environment, 871.*
- Mendoza-Vega, J., Kú Quej, V., Pool Novelo, L., Aguirre Cortés, E. (2015).
 El impacto de prácticas agropecuarias en los recursos naturales del Área de Protección de Flora y Fauna Laguna de Términos, Campeche. Ramos

Miranda J., y G.J. Villalobos Zapata (editores). Aspectos socioambientales de la región de la laguna de Términos, Campeche.

- Nichols, M.M., Boon, J.D. (1994). Sediment transport processes in coastal lagoons. *Elsevier Oceanography Series, 60.*
- NOAA. (1999). Screening quick reference tables (SQuiRTs). Nacional Oceanic and Atmospheric Administration. <u>https://repository.library.noaa.gov/view/noaa/9327</u>
- Núñez-Ravelo, F., Ugas-Pérez, M., Calderón-Castellanos, R., & Rivas-Meriño, F. (2021). Cuantificación del carbono orgánico y materia orgánica en suelos no rizosféricos o cubiertos por Avicennia germinans (L.) y Conocarpus erectus (L.) emplazados en Boca de Uchire, laguna de Unare, Estado de Anzoátegui, Venezuela. *Revista Geográfica De América Central, 1*(66), 371 - 398.
- Ontiveros-Cuadras, J.F., Ruiz-Fernández, A.C., Pérez-Bernal, L.H., Serrato de la Peña, J.L., Sanchez-Cabeza, J.A. (2019). Recent trace metal enrichment and sediment quality assessment in an anthropized coastal lagoon (SE Gulf of California) from ²¹⁰Pb-dated sediment cores. *Marine Pollution Bulletin, 149.*
- Ontiveros-Cuadras, J.F., Ruiz-Fernández, A.C., Pérez-Bernal, L.H., Raygoza-Viera, J.R., Sanchez-Cabeza, J.A. (2021). Historical reconstruction of trace element concentrations and fluxes in a tropical coastal lagoon (Mexican Pacific) derived from ²¹⁰Pb radiochronology. *Continental Shelf Research, 213.*
- Ontiveros-Cuadras, J.F., Ruiz-Fernández, A.C., Pérez-Bernal, L.H., Santiago-Pérez, S., González y González, S., Ávila, E., Cardoso-Mohedano, J.G., Sanchez-Cabeza, J.A. (2022). Accumulation and fluxes of potentially toxic elements in a large coastal lagoon (southern Gulf of Mexico) from ²¹⁰Pb sediment chronologies. *Marine Polluion Bulletin, 181*.
- Organismo Internacional de Energía Atómica, (OIEA). (2021). Guía para el uso de sedimentos en la reconstrucción histórica de la contaminación en zonas costeras. Colección de documentos técnicos del OIEA.

- Páez-Osuna, F., Valdez-Lozano, D.S., Alexander, H.M., Fernández-Pérez, H. (1987). Trace metals in the fluvial system of Términos lagoon, México. *Marine Pollution Bulletin, 18.* 294-297.
- PEMEX, 2019. Petróleos Mexicanos. Anuario estadístico 2019. https://www.pemex.com/ri/Publicaciones/Anuario%20Estadistico%20Archivo s/anuarioestadistico_2019.pdf (Accessed 18 September 2022).
- Pérez-Ruzafa, A., Dezileau, L., Martínez-Sánchez, M.J., Pérez-Sirvent, C., Pérez-Marcos, M., von Grafenstein, U., Marcos, C. (2023). Long-term sediment records reveal over three thousand year of heavy metal inputs in the Mar Menor coastal lagoon (SE Spain). *Science of the total Environment,* 902.
- Raimann, X., Rodríguez O., L., Chávez, P., Torrejón, C. (2014). Mercurio en pescados y su importancia en la salud. *Rev. Med. Chile, 142.* 1174-1180.
- Ramírez-Ayala, E., Arguello-Pérez, M.A., Tintos-Gómez, A., Mendoza Pérez, J.A., Díaz-Gómez, J.A., Pérez-Rodríguez, R.Y., Núñez-Nogueira, G., Sepúlveda-Quiroz, C.A., Zepeda-González, F.A., Lezama-Cervantes, C. (2021). Heavy metals in sediment and fish from two coastal lagoons of the Mexican Central Pacific. *Latin American Journal of Aquatic Research, 49(5).* 818-827.
- Rehman, M., Liu, L., Wang, Q., Saleem, M.H., Bashir, S., Ullah, S., Peng, D. (2019). Copper environmental toxicology, recent advances and future Outlook: a review. *Environmental Science and Pollution Research*, 26.
- Renzi, M., Provenza, F., Pignattelli, S., Cilenti, L., Specchiulli, A., Pepi, M. (2019). Mediterranean Coastal Lagoons: The Importance of Monitoring in Sediments the Biochemical Composition of Organic Matter. *International Journal of Environmental Research and Public Health, 16.*
- Rice, K.M., Walker, E. M., Wu, M., Gillette, C., Blough, E.R. (2014).
 Environmental Mercury and its Toxic Effects. *Journal of Preventive Medicine* and Public Health, 47. 74-83.
- Rodríguez-Mercado, J.J., Altamirano-Lozano, M.A. (2006). Vanadio: contaminación, metabolismo y genotoxicidad. *Rev. Int. Contam. Ambient.* 22(4). 173-189.

- Rojas-Lemus, M., López-Valdez, N., Bizarro-Nevares, P., González-Villalva,
 A., Ustarroz-Cano, M., Zepeda-Rodríguez, A., Pasos-Nájera, F., García-Peláez, I., Rivera-Fernández, N., Fortoul, T.I. (2021). Toxic Effects of Inhaled
 Vanadium Attached to Particulate Matter: A Literatura Review. *Int. J. Environ. Res. Public Health, 18(16).*
- Romo, D. (2015). El campo petrolero Cantarell y la economía mexicana.
 Problemas del desarrollo. Revista Latinoamericana de Economía, 46(183).
 141-164.
- Rosales-Hoz, L., Carranza-Edwards, A., Santiago-Pérez, S., Méndez-Jaime, C., Doger-Badillo, R. (1994). Study of anthropogenically induced trace metals on the continental shelf in the southeastern part of the Gulf of Mexico. *Rev. Int. Contam. Ambient.*, *10(1).* 9-13.
- Rosas Rodríguez, H. Estudio de la contaminación por metales pesados en la cuenca de Llobregat. Tesis doctoral, Universitat Politècnica de Catalunya.
 Departament d'Enginyeria Minera i Recursos Naturals. Consultado el 13 de junio de 2023 de <u>https://upcommons.upc.edu/handle/2117/94296</u>
- Ruiz-Fernández, A.C., Frignani, M., Hillaire-Marcel, C., Ghaleb, B., Arvizu, M.D., Raygoza-Viera, J.R., Páez-Osuna, F. (2009). Trace metals (Cd, Cu, Hg and Pb) accumulation recorded in the Intertidial Mudflat sediments of the three coastal lagoons in the Gulf of California, Mexico. *Estuaries and Coasts,* 32. 551-564
- Ruiz-Fernández, A.C., Rangel-García, M., Pérez-Bernal, L.H., López-Mendoza, P.G., Gracia, A., Schwing, P., Hollander, D., Páez-Osuna, F., Cardoso-Mohedano, J.G., Cuellar-Martínez, T., Sanchez-Cabeza, J.A. (2019). Mercury in sediment cores from the southern Gulf of Mexico: Preindustrial levels and temporal enrichment trends. *Marine Pollution Bulletin, 149.*
- Różyński,G., Bielecka, M. (2022). Sediment quality in the Polish parto f the trans-boundary Vistula lagoon: implications for deposition management. *Marine Policy, 146.*
- Sanchez-Cabeza, J.A., Ani-Ragolta, I., Masquè, P. (2000). Some considerations of the ²¹⁰Pb constant rate of supply (CRS) dating model. *Limnology and Oceanography, 45.* 753.1012.

- Sanchez-Cabeza, J.A., Ruiz-Fernández, A.C. (2012). ²¹⁰Pb sediment radiochronology: An integrated formulation and classification of dating models. *Geochimica et* Cosmochimica *Acta*, *82*. 183-200.
- Sanchez-Cabeza, J. A., Díaz-Asencio, M., Ruíz-Fernández A. C. (2012).
 Radiocronología de sedimentos costeros utilizando 210Pb: Modelos, validación y aplicaciones. Organismo Internacional de Energía Atómica, Viena.
- Sánchez Duarte, N.E., Jara Marini, M.E. (2016). Evaluación de impacto ambiental por metales y metaloides. *Revista de ciencias biológicas y de la salud, 19.* 10-16
- Sawczyński, S., Kaczmarek, L.M. (2014). Sediment transport in the coastal zone. *Technical Sciences*, *17(2)*. 165-180.
- Sbriz, L., Aquino, M.R., Alberto de Rodríguez, N.M., Fowler, S.W., Sericano, J.L. (1998). Levels of chlorinated hydrocarbons and trace metals in bivalves and nearshore sediments from the Dominican Republic. *Marine Pollution Bulletin*, 36(12). 971-979
- SEMAR. (2013). Isla del Carmen, Campeche. Consultado el 15 de septiembre de 2023 de https://digaohm.semar.gob.mx/cuestionarios/cnarioCddelcarmen.pdf
- SEMARNAT. (2013). Biodiversidad. Consultado el 13 de agosto de 2023 de https://apps1.semarnat.gob.mx:8443/dgeia/informe_12/pdf/Cap4_biodiversi dad.pdf
- SEMARNAT (2022). Humedales mexicanos inscritos en la Convención de Ramsar.

http://dgeiawf.semarnat.gob.mx:8080/ibi_apps/WFServlet?IBIF_ex=D3_BIO DIV01_06%26IBIC_user=dgeia_mce%26IBIC_pass=dgeia_mce&NOMBRE ANIO=*&NOMBREENTIDAD=Chiapas

Shetaia, S.A., Abu Khatita, A.M., Abdelhafez, N.A., Shaker, I.M., El Kafrawy,
 S.B. (2022). Human-induced sediment degradation of Burullus lagoon, Nile
 Delta, Egypt: Heavy metals pollution status and potential ecological risk.
 Marine Pollution Bulletin, 178.

- Simantiris, N., Avlonitis, M. (2023). Effects of future climate conditions on the zooplankton of a Mediterranean coastal lagoon. *Estuarine, Coastal and Shelf Science, 282.*
- Trefry, J.H., Trocine, R.P., McElvaine, M.L., Rember, R.D., Hawkins, L. (2003). Concentrations of total mercury and methylmercury in sediment adjacent to offshore drilling sites. SPE/EPA/DOE Exploration and Production Environmental Conference.
- Valdivieso-Ojeda, J.A., Huerta-Díaz, M.A., Delgadillo-Hinojosa, F., Otero, X.L., Arenas-Islas, D., García-Orozco, J. (2021). Sediment trace metal levels in the Ojo de Liebre Lagoonal Complex (Baja California, México), a marine wildlife protected area. *Marine Pollution Bulletin, 165.*
- Valencia-Moreno, M., Ochoa-Landín, L., Noguez-Alcántara, B., Ruiz, J., Pérez-Segura, E. (2006). Características metalogenéticas de los depósitos de tipo pórfido cuprífero en México y su situación en el contexto mundial. Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana Volumen Conmemorativo del Centenario. Revisión de algunas tipologías de depósitos minerales en México, 58(1). 1-26.
- Valentine, P.C. (2019). Sediment classification and the characterization, identification, and mapping of geologic substrates for the glaciated Gulf of Maine seabed and othe terrains, providing a physical framework foe ecological research and seabed management. Consultado el 15 de septiembre de 2023 de https://pubs.usgs.gov/sir/2019/5073/sir20195073.pdf
- Vazquez, F.G., Sharma, V.K., Alexander, V.H., Frausto, C.A. (1995). Metals in some lagoons of México. Consultado el 24 de enero de 2023 de https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC1519343/pdf/envhper00361-0038.pdf
- Van Zinderen, B., Jaworski, J.F. (1980). Effects in vanadium in the Canadian environment. Ottawa, Canada: National Research Council Canada, Associate Commite Scientific Criteria for Environmental Quality. 1-94.
- Velandia-Aquino, L.B., Botello, A.V., Ponce-Vélez, G., Armstrong-Altrin, J.S., Ruiz-Fernández, A.C., Prado-Pano, B.L., Villanueva-Fragoso, S. (2023).
 ²¹⁰Pb geochronology and metal concentrations in sediment cores recovered in the Alvarado lagoon system, Veracruz, México. *Chemosphere.*

- Velásquez-López, P.C., López-Sánchez, I.Y., Rivera-Velásquez, M.F. (2020).
 Estimación del riesgo ecológico y a la salud humana del mercurio en una zona de manglar del estuario La Puntilla, provincia de El Oro, sur del Ecuador. *Bulletin of Marine and Coastal Research, 49(1).* 81-100
- Victorava, L.F., Feoktistova, Y.C. (2018). El metabolismo del cobre. Sus consecuencias para la salud humana. *Medisur, 16(4).* 579-587.
- Villalobos Zapata, G. J. (2015). Conservación y manejo del Área de Protección de Flora y Fauna "Laguna de Términos" (1994-2015). Ramos Miranda J., y G.J. Villalobos Zapata (editores). Aspectos socioambientales de la región de la laguna de Términos, Campeche.
- Wadepohl, K.H. (1995). The composition of the continental crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta, 59(7).* 1217-1232.
- Weil, R.R., Brady, N.C. (2017). The nature and properties of soils. *Pearson Education*, 15.
- Yang, C., Yu, G., Liu, Y., Shan, B., Wang, L., Sun, D., Huang, Y. (2022).
 Heavy metal distribution in surface sediments of the coastal Pearl Bay, south China Sea. *Processes, 10.*
- Yruela, I. (2005). Copper in plants. Braz. J. Plant Physiol., 17(1). 145-156.
- Zhang, J., Lin, S., Hu, Q., Tao, P., Shao, M., Lu, J. (2018). Content and spatial distribution of V and Ni in coastal sediments and waters of China's Shuangtaizi Estuary. *Pol. J. Environ. Stud., 27(3).* 1371-1378