

25
28



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

ESTUDIO QUIMICO DE SEDIMENTOS RECIENTES EN LA
PORCION SUR DEL GOLFO DE MEXICO

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE

Q U I M I C O

P R E S E N T A :

CLAUDIA GABRIELA MENDEZ JAIME



MEXICO, D. F.

1993

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



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 está 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.

<u>INDICE.</u>	I
Indice de Figuras.	II
Indice de Tablas y Planos.	III
Introducción.	1
Generalidades.	7
Plataforma Continental.	7
Talud Continental.	8
Cuencas Oceánicas.	8
Características de los Sedimentos.	8
Clasificación de los Sedimentos.	9
Composición de los Sedimentos.	10
Area de Estudio.	12
Materiales y Métodos.	16
Muestreo.	16
Determinaciones analítica.	17
Procesamiento de las Muestras.	18
Pérdida por Ignición.	18
Determinación de Carbono Orgánico.	18
Determinación de Carbonatos.	22
Determinación de Metales Pesados.	25
Parametros Estadísticos.	30
Resultados.	34
Discusión de Resultados y Conclusiones.	54
Agradecimientos	65
Referencias Bibliográficas.	66

INDICE de FIGURAS.

Figura 1	Desarrollo de la Contaminación Ambiental Durante las Ultimas Décadas.	4
Figura 2	Diagrama de la Draga Smith-MacIntyre.	17
Figura 3	Diagrama del Calcímetro de Bertrand.	22
Figura 4	Diagrama de Arbol, Analisis de Conglomerados Variables.	41
Figura 5	Factor I Modo Q.	51
Figura 6	Factor I Modo R.	51
Figura 7	Factor II Modo Q.	52
Figura 8	Factor II Modo R.	52
Figura 9	Factor III Modo Q.	53
Figura 10	Factor III Modo R.	53

INDICE de TABLAS y PLANOS.

Tabla 1	Comparación de Métodos de Extracción de Metales Usando Diferentes Sistemas de Extracción.	25
Tabla 2	Condiciones de Trabajo para E. A .A.	29
Tabla 3	Datos Campaña DINAMO I.	39
Tabla 4	Matriz de Correlación.	40
Plano 1	Area de Estudio.	12
Plano 2	Plano de estaciones.	16
Planos 3 y 4	Distribución de Al y Si.	44
Planos 5 y 6	Distribución de Na y Mg.	45
Planos 7 y 8	Distribución de K y Fe.	46
Planos 9 y 10	Distribución de Mn y Ti.	47
Planos 11 y 12	Distribución de Zn y Materia Organica.	48
Planos 13 y 14	Distribución de Sr y Carbonatos.	49
Planos 15 y 16	Distribución de Ba y Zonas definidas con Análisis de Conglomerados.	50

INTRODUCCION.

El estudio químico de los sedimentos marinos es de gran importancia dado que a través de ellos se pueden inferir los diversos procesos que los originan. Los múltiples constituyentes del Planeta Tierra (rocas, suelos, agua, atmósfera y todos los seres vivientes) interactúan y se influyen unos a otros de forma compleja.

En años recientes ha aumentado la evidencia de que los flujos entre la atmósfera-hidrosfera-corteza con el manto se había subestimado, la química de los océanos y de los sedimentos no está controlada únicamente por los procesos superficiales; procesos volcánicos e hidrotermales influyen en la composición química de los mismos. El gran interés que existe actualmente en la variación de la composición del agua de mar a lo largo del tiempo geológico ha mostrado por medio de las evaluaciones realizadas con métodos isotópicos, fluctuaciones en la relación de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ en el agua de mar¹ la cual ha variado en los últimos 600 millones de años (m.a.), lo que sugiere fluctuaciones en los aportes continentales, volcánicos e hidrotermales.

Los procesos hidrotermales introducen al medio marino altas concentraciones de elementos tales como Fe, Zn, Ni, Cu, etc. Los procesos volcánicos también influyen en la distribución de metales en los sedimentos, ya que aportan grandes cantidades de material magmático a las cuencas oceánicas.

Las consecuencias de los cambios de la química oceánica en un corto período de tiempo pueden ser de gran importancia en el

ambiente. Existen evidencias de que algunos metales traza tales como el Cu y el Zn pueden tener gran influencia en la fijación del carbono en el fitoplanton marino².

Los procesos biológicos también afectan la química de los sedimentos superficiales. Se ha demostrado que es inmenso el impacto de los procesos de biomineralización en sedimentos marinos³, de igual manera los procesos relacionados con la interfase agua-sedimento están controlados por factores biológicos. La sedimentación de organismos vivos o muertos es un mecanismo de transporte inorgánico muy eficiente y selectivo dentro de los medios acuáticos.

Adicionalmente las perturbaciones humanas están modificando los ciclos naturales alterando drásticamente los flujos en la mayor parte de la biósfera. El impacto humano en el transporte de sedimentos es quizá una de las más dramáticas perturbaciones; así la transformación de un bosque en terreno agrícola aumenta el transporte de sedimentos en un factor de 10³.

El estudio de núcleos de sedimentos para determinar las edades de los mismos ha sido particularmente útil para conocer el desarrollo histórico de varios de los factores que influyen en los sistemas acuáticos, así como las concentraciones de compuestos naturales y los inducidos por las actividades humanas, en largos períodos de tiempo. Los ambientes marinos y en particular los lacustres tienen las condiciones ideales para la incorporación y

fijación permanente de metales y contaminantes orgánicos en los sedimentos⁴. El estudio de los sedimentos superficiales permite conocer las concentraciones y patrones de distribución de los metales pesados y así poder definir sus fuentes de aporte.

En base a los datos obtenidos de núcleos de sedimentos (fig. 1) se muestra el desarrollo y la situación de la contaminación ambiental durante las últimas décadas de la reciente historia hasta 1980, observando que para los metales pesados los valores máximos se alcanzan entre 1960 y 1970⁴.

Los metales que son la parte fundamental de este estudio se encuentran como constituyentes naturales de rocas, suelos, sedimentos y agua. Sin embargo hace doscientos años a partir del inicio de la industrialización han ocurrido grandes cambios en el aporte global de compuestos químicos en la superficie de la Tierra, retando sus sistemas reguladores, a los cuales llevó millones de años desarrollarse⁵. Por lo cual el análisis de las concentraciones de metales pesados en sedimentos provee información necesaria sobre las variaciones que sufren los sistemas acuáticos marinos.

El Golfo de México es un área oceánica de profundo interés económico y científico, particularmente para México por las actividades que se desarrollan dentro de ella. La investigación científica en la región no ha tenido el énfasis dado a otras áreas comparables a esta. La mayor parte de los trabajos de investigación en esta área se han realizado en las tres últimas décadas⁶.

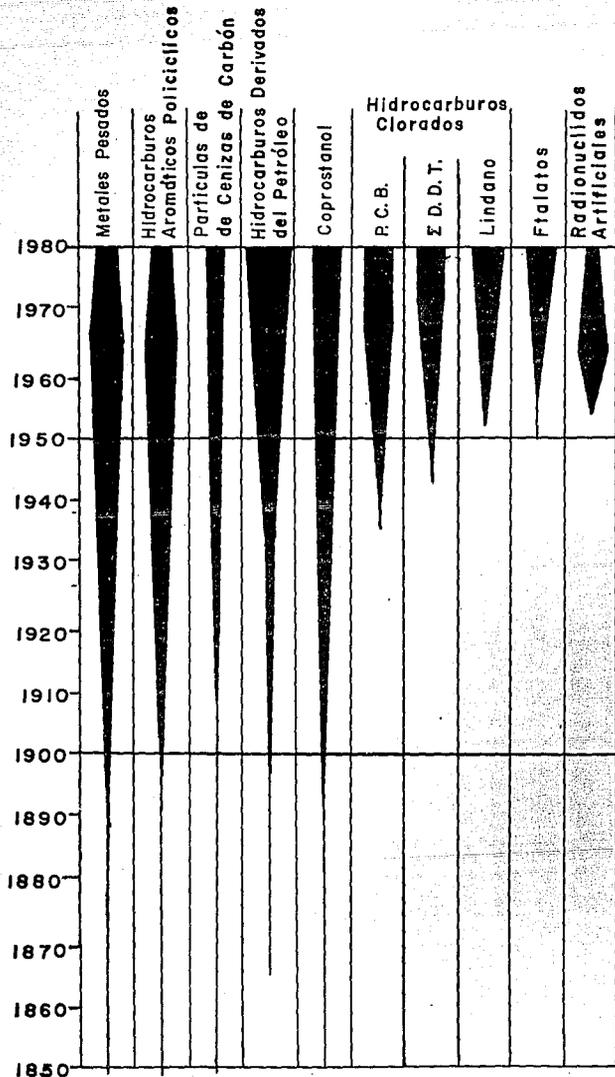


Fig.1 Desarrollo de la Contaminación Ambiental Durante las Últimas Décadas, (Después de Muller,⁴ 1981).

Davies y Facundus⁷ definen en el Golfo de México cinco provincias, en base a su composición mineralógica, las cuales caracterizan a los sedimentos y las condiciones de depósito en cada área, esta información permite inferir las fuentes de origen de los sedimentos.

El Golfo de México recibe el aporte de numerosos sistemas fluviales que llevan gran cantidad de desechos industriales y urbanos, también se encuentra en su plataforma continental una constante explotación petrolera, junto con un intenso tráfico marítimo, todo esto le hace ser un área expuesta al deterioro ambiental producto de las actividades humanas, por lo cual es necesario realizar un monitoreo constante de las sustancias contaminantes, entre las que se encuentran los metales pesados.

En 1988 se iniciaron los estudios de concentración y distribución de metales en la zona costera inmediata a la Laguna de Términos⁸, en los que se observaron concentraciones anormalmente altas de Ba (respecto a los valores normalmente reportados en sedimentos marinos) en el área adyacente a las plataformas de explotación petrolera, a partir de estos datos se generó el presente proyecto denominado Dinámica Océanica y su relación con el deterioro ambiental en la porción sur del Golfo de México (DINAMO), cuyo financiamiento fué aportado por DGAPA (proyecto No. IN209789), el cual cubrió un área más amplia.

En el presente estudio se plantearon los siguientes objetivos:

- Determinar a través de la caracterización química de los sedimentos, los patrones de distribución de los mismos.
- Determinar la posible influencia de las actividades de extracción petrolera en los sedimentos de la zona.
- Contribuir al conocimiento del origen de los sedimentos en esta Área.

Generalidades.

Para el estudio de los sedimentos marinos se requiere conocer las principales características del fondo oceánico, para lo cual se presenta a continuación una breve reseña de los aspectos más reelevantes del tema.

Se ha establecido que existen tres zonas submarinas de acuerdo con su relieve^o:

Plataforma Continental. La continuación del continente bajo el mar recibe el nombre de la plataforma continental, que se caracteriza por ser relativamente ancha con un promedio de 70-80 Km. hasta varios cientos de kilómetros y con una profundidad promedio de 200 m. Numerosos estudios muestran que se trata de la prolongación sumergida del continente y se distingue de él, por la capa de agua que la cubre y por los fenómenos sedimentarios, debido a la dinámica marina actual^{1o}.

Consiste en una especie de planicie inclinada, con una pendiente de 1° a 3°. La superficie total que cubre, a nivel mundial es de aproximadamente 20 millones de Km², lo que representa un 7.5 % del total del relieve submarino. Hacia el interior está delimitada por una ruptura de pendiente que se localiza a profundidades entre 200 a 500 m. En amplitud varía, de unos cuantos kilómetros (15-20) hasta 1200 Km., con un promedio de 78 Km¹⁴.

La plataforma continental es la estructura del fondo marino mejor conocida, en donde se desarrollan las actividades humanas de mayor importancia como son la pesca y la extracción de hidrocarburos.

Talud Continental. Esta porción se sitúa entre 200 a 4000 m. (márgenes estables), 200-500 y 10,000 m. (márgenes activos), su pendiente media es de 8° a 30°; Es de interés esta región ya que cuenta con importantes recursos minerales como son: las fosforitas y arenas glauconíticas.

Cuencas Oceánicas. Son depresiones marinas cuya extensión varía de cientos de miles de Km² (Mar Mediterraneo) hasta decenas de millones de Km² (Océano Atlántico). La morfología de las cuencas oceánicas, está determinada en gran medida por la naturaleza de los márgenes que la rodean; pueden ser llanuras abisales muy planas o fondos accidentados con montes submarinos. De las formaciones minerales correspondientes a estas áreas destacan actualmente las concreciones ferromanganosas (nódulos de manganeso).

Características de los Sedimentos y los principales aportes naturales de los sedimentos.

Sedimento es cualquier material sólido orgánico e inorgánico presente en una corriente o que ha sido depositado en alguna superficie, planicie de inundación, cauce de río o el fondo de un cuerpo de agua. El cual puede encontrarse como precipitado químico, ser producto de intemperismo, o ser depositado después de ser transportado por corrientes de aire, agua o hielo, originalmente forman masas o capas inconsolidadas¹².

Los principales agentes de transporte y aporte de sedimento son:

Fluviales. La materia disuelta y particulada de los ríos, constituye la principal fuente de sedimentos. Se ha hecho una estimación de la razón de sedimentación promedio y se encontró que es de 100 mm por cada 1000 años aproximadamente.

Glaciares. Es de gran importancia el aporte de sedimentos por glaciares de altas latitudes, donde una gran masa de material lavado desemboca en el mar para ser retrabajado; los glaciares pueden transportar material fino y muy grueso; alrededor del 20% del piso oceánico recibe por lo menos algo de sedimento transportado por hielo.

Eólico. Sólo se transporta el material fino, algunos estiman que la mayor parte de la arcilla es transportada por el viento; se acumula a razón de 1 mm por cada 1000 años en el Pacífico Norte y 2.5 mm por cada 1000 años en el Atlántico.

Volcánico. Este material se deriva de la actividad volcánica de la tierra y es transportado al mar, por agentes geológicos, además la actividad volcánica adiciona gases y soluciones hidrotermales al océano, las cuales tienen un importante papel en la evolución química del océano y la atmósfera.

Clasificación de los sedimentos:

La siguiente clasificación fué hecha según Krinine¹³, Goldberg¹⁴ y modificada finalmente por Arrhenius¹⁵ :

Compuestos Terrígenos. Los cuales consisten de fragmentos de roca y minerales, derivados del continente por producto de intemperismo y transportados por ríos, hielo o viento.

Compuestos Biogénicos. Son los derivados de organismos marinos o de la dispersión de material orgánico, producido por la degradación de tejidos orgánicos. En las márgenes continentales predominan los sedimentos terrígenos, aunque también existen depósitos evaporíticos y biogénicos.

Compuestos Diagenéticos. Estos productos se originan por los procesos que transforman los sedimentos en roca (diagénesis), como son consolidación, sustitución, disolución, etc.

Composición de los sedimentos:

Elementos Mayores. Son aquellos elementos cuya abundancia en la corteza terrestre es mayor al 0.1 %. La composición de los elementos mayores en los sedimentos marinos es principalmente controlada por la relativa proporción de los minerales que forman los sedimentos, los principales minerales son las arcillas y carbonatos biógenos y cuarzo. Los sedimentos pueden ser divididos ampliamente en tres tipos: minerales arcillosos, carbonatos limosos y limos silíceos; observándose en general que el aluminio se concentra en las arcillas, calcio en los carbonatos y silicio en los limos silíceos.

El manganeso y el fierro son considerados como elementos mayores y también pueden ser incluidos dentro de los elementos traza, ya que llegan a actuar como agentes acarreadores de metales¹⁶.

Elementos Traza. Se definen como aquellos elementos que generalmente se encuentran en solución en concentraciones menores a 1 mg/l¹⁷. En general los carbonatos del mar profundo son pobres en muchos elementos traza en comparación con las arcillas

del mar profundo, no obstante el estroncio es una excepción.

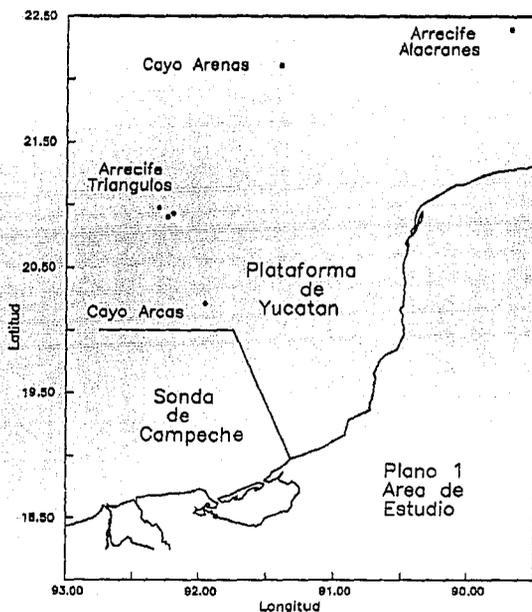
Ciertos elementos traza como vanadio y bario tienen concentraciones similares en lodos cercanos a la costa y arcillas de mar profundo. Otros elementos traza tales como manganeso, cobre, níquel, cobalto y plomo están presentes con mayor frecuencia en las arcillas de mar profundo que en los lodos cercanos a la costa y sirve para diferenciar unos de otros¹⁶.

Las arcillas de mar profundo del Pacífico tienen mayor contenido de elementos traza que las del Atlántico¹⁶. Esto debido a varios factores, de los cuales el mas importante es la existencia de zonas de subducción en la cuenca del Pacífico, que permite un aporte mayor de sedimentos provenientes de talúd continental, así mismo la existencia de estas zonas provoca que las plataformas continentales sean estrechas, lo cual facilita el acarreo de sedimentos que provienen del continente.

Los sedimentos metalíferos presentes en áreas hidrotermales están enriquecidos en elementos tales como Fe, Mn, Cu, Zn, Ni y Co en comparación con las arcillas de mar profundo.¹⁶. La distribución de elementos traza en sedimentos de mar profundo revelan que la cantidad de elementos traza alcanza sus valores mas altos en depósitos que se han acumulado a razones muy bajas de sedimentación.

AREA DE ESTUDIO.

El área de estudio se localiza entre los paralelos $18^{\circ}40'$ a $22^{\circ}40'$ de Latitud Norte y los meridianos $89^{\circ}30'$ a $92^{\circ}45'$ al Oeste de Greenwich (Plano 1).



Fisiográficamente el Golfo de México constituye un mar de forma cuasi-circular y semi-cerrado con dos aberturas que lo comunican, con el Mar Caribe a través del canal de Yucatán y con el Océano Atlántico mediante el estrecho de Florida. Este mar tiene una superficie aproximada de dos millones de kilómetros

cuadrados, con un volumen de veinte millones de kilómetros cúbicos. Tiene una amplia plataforma continental, la cual representa mas de un tercio de su área¹⁸. Muestra su máxima amplitud frente a las costas de Florida y Yucatán, y la mínima frente a las costas orientales de México (Tamaulipas y Veracruz).

Las márgenes continentales del Golfo de México están divididas en dos provincias fisiográficas y sedimentarias, separadas físicamente por dos cañones submarinos. El Cañón de De-Soto al Noreste y el Cañón de Campeche al Sureste, que delimitan la plataforma carbonatada al Este y la plataforma terrígena al Oeste del Golfo de México¹⁹.

A pesar de no tener las grandes dimensiones de los océanos el Golfo de México presenta muchos de los rasgos geomorfológicos de éstos, como son la plataforma continental ya mencionada, talúd, pie de continente, planicies abisales y contiene una variedad de provincias distinguibles por características topográficas e historia geomorfológica²⁰.

Vasilli·ev y Torin²¹, determinaron que en la mayor parte del Golfo de México el clima es tropical. En la parte Sur correspondiente al área del presente estudio, el clima predominante es cálido subhúmedo con lluvias en verano²².

La mayor parte del año los vientos tienen una dirección predominantemente Este-Sureste, con una intensidad máxima de 8 nudos, en tanto que en el período de nortes (de octubre a febrero)²³, la dirección es al Noroeste, con una velocidad que varía entre los 52 a 72 nudos²⁴.

Uno de los fenómenos costeros importantes de esta región es el de la formación de frentes, los cuales son originados principalmente por la descarga de los ríos que desembocan en ella. Los frentes son la frontera entre dos masas de agua de diferentes características. Durante muchos años se ha visto que una gran productividad primaria y concentraciones altas de organismos se lleva a cabo cerca de las zonas frontales. Además recientemente se ha observado que las manchas contaminantes en el mar se ven seriamente alteradas por este tipo de estructuras⁶.

La gran masa de agua que llena la cuenca del Golfo de México proviene del Mar Caribe y está constituida en su mayoría por restos de agua intermedia antártica, se encuentra también agua subtropical, la cual está definida por la capa de máxima salinidad de acuerdo con Capurro²⁴ de 36.8 o/oo y una temperatura próxima a los 22.5 C.º a profundidades de 100 a 200 m.²⁵.

Las principales fuentes de sedimentos en el área de estudio provienen del sistema fluvial Grijalva-Usumacinta y de la descarga de la Laguna de Términos²⁴. Cuya influencia varía de acuerdo a la época del año, alcanzando en verano una distancia de 15 millas náuticas (M.N.), mientras que en otoño su influencia penetra en la bahía hasta 20 M.N.⁶.

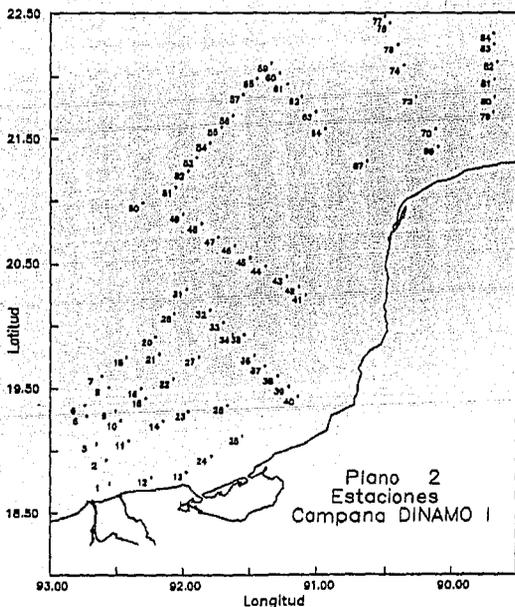
En el área de estudio existen dos provincias fisiográficas y sedimentarias, en la parte occidental la terrígena que corresponde a la Sonda de Campeche incluyendo el área de plataformas petroleras y al oriente de la misma la provincia carbonatada que

abarca la plataforma continental de Campeche y Yucatán, que incluye los cayos Arenas y Arcas, así como, los arrecifes de Triángulos y Alacranes.

Materiales y Métodos:

Muestreo.

El trabajo de campo se realizó a bordo del Buque Oceanográfico "Justo Sierra" de la UNAM., dentro del proyecto DINAMO durante la campaña Oceanográfica DINAMO I que se llevó a cabo del 7 al 22 de marzo de 1990 y cuyo derrotero constó de 84 estaciones que se muestran en el plano 2.



Unicamente se obtuvieron 73 muestras de sedimento que se colectaron con una Draga tipo Smith Mc. Intyre (fig. 2), la cual permite obtener la muestra sin que sufra alteraciones. El tipo de muestra obtenido, es sedimento superficial que se almacena en bolsas de polietileno cerradas y etiquetadas, manteniéndolas en refrigeración a 4°C, para su posterior análisis en el Laboratorio de Química Marina del I.C.M.y L.

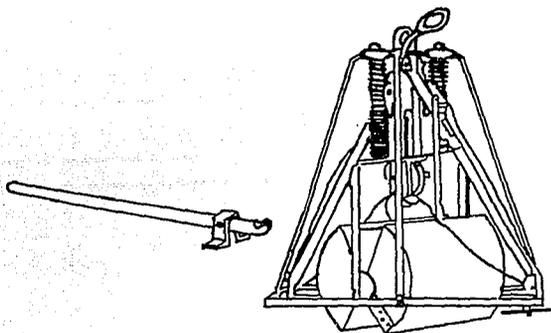


Fig. 2 Draga Smith Mc. Intyre.

Determinaciones Analíticas:

Los métodos analíticos utilizados en el presente estudio son técnicas ya establecidas y aceptadas, que se encuentran reportadas en la literatura²⁷. En cada caso los análisis se efectuaron por duplicado. A continuación se da una breve descripción de cada uno de los métodos.

Procesamiento de las muestras.

A las muestras se les seca en cápsulas de porcelana a una temperatura constante de 110°C por un intervalo de 8 hrs., se muelen en morteros de porcelana a fin de tener los sedimentos de forma homogénea, guardándolos en bolsas de polietileno para los análisis posteriores.

Determinación de Carbono Orgánico Particulado en Sedimento.

Existen diversos métodos para determinar materia orgánica; entre ellos los mas comunes son :

Pérdida por Ignición. Esta técnica comprende la determinación de la pérdida de peso de la muestra después de realizar una combustión seca del material orgánico; el procedimiento analítico varía ampliamente con respecto a la temperatura y tiempo de combustión. Dean²⁸ encontró que las pérdidas por ignición a 550°C producen valores comparables con métodos como el analizador de carbono semiautomático LECO (Laboratory Equipment Corporation).

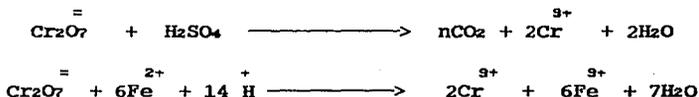
Determinación de Carbón Orgánico como CO_2 .(LECO). En este método la muestra se calienta en un horno de inducción en un equipo LECO bajo una corriente de oxígeno purificado, el cual transporta los gases producidos a varias trampas; una de ellas de polvos, otra de sulfuros y a un convertidor catalítico (para transformar el CO a CO_2), posteriormente los gases entran al analizador de CO_2 , donde desplazan un volumen de H_2SO_4 diluido, cuando la combustión termina los gases colectados pasan a un recipiente que contiene KOH en solución, la cual absorbe el CO_2 y entonces regresan a la bureta original, la diferencia de volumen

de H₂SO₄ obtenida es usada como medida del CO₂ producido desde la muestra^{2º}.

El método de titulación. La técnica consiste en oxidar una porción de la muestra con dicromato de potasio en H₂SO₄ conc. utilizando el calor exotérmico desprendido por el ácido; posteriormente el exceso de dicromato se titula con una solución de sulfato ferroso amoniacal 0.5 N o sulfato ferroso 0.5 N^{3º}.

El método fué propuesto por Walkley-Black⁹¹, que a su vez fué adoptado y modificado por Jackson⁹²; este método diferencia materia húmica de fuentes externas de carbón orgánico, tales como grafito y carbón. Cabe mencionar que aunque el método de titulación, fué desarrollado por Walkley y Black⁹¹ para determinar carbón orgánico en suelos, este ha sido aplicado para sedimentos marinos y lacustres⁹⁰.

La reacción que se lleva a cabo es la siguiente:



Interferencias: El método presenta algunos inconvenientes, por la presencia de compuestos inorgánicos que consumen dicromato como son : carbonato de calcio, iones cloruro solubles, ion fierro (III), carbón elemental y óxidos de manganeso.

Los efectos de estas interferencias fueron evaluados por Walkley⁹¹ y Okuda⁹³, quienes demostraron que el ión cloruro interfiere en la oxidación de la materia orgánica con el

dicromato, reduciendo el cromato y originando un error positivo, y propusieron el uso de ácido fosfórico, el cual volatiliza la mayoría de los iones cloruro como, ácido clorhídrico y reduce los halógenos restantes a un nivel aceptable (<0.1 mg de iones cloruro).

Las interferencias por ión férrico, se eliminan con la adición de fluoruro de sodio, también con sulfato de plata en la mezcla de digestión^{34,35}.

Los óxidos de manganeso se eliminan con ácido fosfórico .

La falta de calentamiento externo en el método por titulación, excluye el carbón elemental. Por otra parte Walkley³¹ concluye en base a sus trabajos que bajas concentraciones de CaCO₃ producen variabilidad significativa en la determinación de carbón orgánico.

La determinación de materia orgánica, según los fines del análisis y características de las muestras, se puede hacer seleccionando alguna de las tres técnicas mencionadas anteriormente. En sedimentos no arcillosos el carbón orgánico total se puede determinar por ignición; para sedimentos de condiciones redox similares y en una misma área, se recomienda usar la técnica de titulación; cuando se tienen muestras de sedimentos arcillosos con valores redox variables, el analizador de carbono LECO, resulta el método de referencia más confiable.

El método de análisis seleccionado para las muestras en el presente trabajo fué el de titulación.

Procedimiento:

- Pesar 0.3 g de sedimento seco y molido (dependiendo de la concentración de materia orgánica presente).
 - Colocarlo en un matraz Erlenmeyer de 500 ml.
 - Adicionar 10 ml de dicromato de potasio 1N y mezclar.
 - Agregar 20 ml de ácido sulfúrico concentrado y mezclar por 1 min. (a fin de que el sedimento entre en contacto con los reactivos).
 - Dejar reposar durante 30 min.
 - Diluir con agua destilada a un volumen de 200 ml.
 - Adicionar 10 ml de ácido fosfórico concentrado, 0.2g de fluoruro de sodio y 15 gotas de difenilamina como indicador.
 - Titular con sulfato ferroso (la variación de coloración parte de un café verdoso pasando por un azul oscuro y en el punto final es verde brillante).
- Para estandarizar el método se utilizó glucosa ($C_6H_{12}O_6$).

Cálculos para determinación de Materia Orgánica.

$$\% \text{ C orgánico} = 10 (1 - T/S) [0.1N (0.003) (100/w)]$$

Donde:

T = ml de sulfato ferroso usados en la titulación de la muestra

S = ml de sulfato ferroso usado en la titulación del blanco.

0.003 = 12/400 = peso meq del carbón.

1.0N = normalidad del dicromato de potasio.

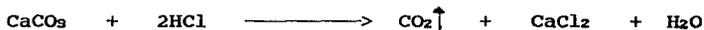
10 = volumen de dicromato de potasio en ml

w = peso de la muestra en gramos.

Determinación de Carbonatos.

Fundamento. Esta técnica se basa en la cuantificación de dióxido de carbono (CO₂) desprendido al hacer reaccionar los carbonatos presentes en la muestra por la adición de ácido clorhídrico (HCl) al 50 %.

La reacción que se lleva a cabo es la siguiente:



El análisis se lleva a cabo utilizando un calcímetro de Bernard (fig. 3), que está constituido por una columna de vidrio graduada, conectada por medio de una manguera de látex a una burbuja de vidrio que servirá para nivelar la columna, en uno de sus extremos se coloca el matraz con la muestra, el cual tiene un tapón bihoradado, una de sus salidas va hacia la columna de Bernard y la otra a una bureta con ácido clorhídrico al 50 %.

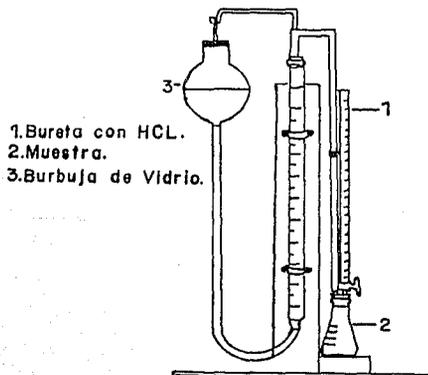


Fig. 3 Calcímetro de Bernard

En el calcímetro se mide el desprendimiento de CO₂, por desplazamiento en una columna graduada, después de la adición de HCl al sedimento; por ser un análisis de tipo manométrico, es necesario considerar la presión y la temperatura en el sistema al equilibrar la columna con la presión atmosférica, para lo cual en los cálculos se introduce un factor determinado por la Ecuación de Berthelot (gases reales).

Ecuación de Berthelot.

$$V^3 - (b + RT / P) V^2 + (a / PT) V - ab / PT = 0$$

El valor obtenido al resolver la ecuación, bajo las siguientes condiciones fue de 31.19 l.

a = 3.61 atm °K / l	V = 31.19490l ——— 1 mol
b = 0.429 atm l / mol	X ——— 9.99x10 ⁻⁴ mol
P = 0.769 atm	X = 31.1637 ml ——— 100 %
T = 292.15 °K	1 ml ——— X
R = 0.082 l atm / mol °K	F = X = 3.02088 % / ml

9.99x10⁻⁴ moles se obtuvieron al pesar 0.1 g. de carbonato de calcio puro y secado a una temperatura constante de 110°C. Con el objeto de simplificar los cálculos se puede utilizar la ecuación de Gases Ideales (PV = nRT), bajo las mismas condiciones encontrándose que la diferencia entre los resultados obtenidos no es significativa:

$$V = \frac{9.99 \times 10^{-4} \text{ moles} \cdot 0.082 \text{ l atm / mol } ^\circ\text{K} \cdot 292.15^\circ\text{K}}{0.769 \text{ atm}}$$

$$V = 3.1121 \times 10^{-2} \text{ l.}$$

$$31.121 \text{ ml} \frac{\text{-----}}{\text{-----}} 100 \%$$

$$1 \text{ ml} \frac{\text{-----}}{\text{-----}} x$$

$$F = x = 3.2132 \%$$

Una vez obtenido el factor (F), los cálculos para obtener el porcentaje de carbonatos son :

$$\% \text{ CO}_3 = (V_2 - V_1) - \text{ml HCl} \cdot F$$

Donde:

V_1 = volumen inicial al introducir el matraz en el sistema.

V_2 = volumen final, obtenido por el desplazamiento de CO_2 en la columna.

Procedimiento:

Al iniciar la determinación, se debe verificar que no hay fuga en el sistema, se llena la columna graduada con solución saturada de NaCl y se nivela a cero con la burbuja de vidrio.

-En un matraz Erlenmeyer, pesar por duplicado 0.1 g de sedimento seco y molido (la cantidad de muestra está en función del contenido de carbonatos).

-Se inserta el matraz en el sistema, lo cual origina un desplazamiento en la columna por vacío; se baja la burbuja de vidrio y se nivela con la columna (anotar el volumen V_1), se sube la burbuja a su posición original.

-Se adicionan al matraz 4 ml de HCl al 50 % , dando tiempo a que se lleve a cabo la reacción, se agita lentamente (teniendo cuidado de no tocar el matraz para evitar la generación de calor que afecta la reacción); se produce un desplazamiento en la columna por causa del CO₂ desprendido, se baja la burbuja y se nivela con la columna (anotar el volumen V₂), se coloca nuevamente la burbuja en su posición original y se retira el matraz de reacción.

-Se repite este procedimiento para cada muestra.

DETERMINACION DE METALES PESADOS.

Extracción de metales en la muestra.

Existen diversos métodos de extracción de metales en sedimentos, en 1976 Agemian y Chau^{ad}, realizaron un estudio comparativo de los métodos de extracción mas usuales. En la tabla 1 se muestran los resultados de este estudio, donde se aprecia que el método de extracción utilizando bombas de digestión Parr, mezcla de ácidos, temperatura y presión es el mas eficiente.

TABLA 1

Comparación de métodos de extracción de metales en sedimentos usando diferentes sistemas de extracción (tomada de Agemian y Chau, ref 36).

Metal	0.05 N EDTA	1N NH ₂ OH.HCL +25% CH ₂ COOH	0.05 N HCL	HNO ₃ Caliente	Agua Regia Caliente	HNO ₃ -HClO ₄ (1:1) Caliente	HF-HNO ₃ -HClO ₄ (6:4:1) Bombas PTFE
Al	400	970	4000	15500	25000	38500	43000
Fe	4800	6800	12500	32000	32000	34000	42000
Mg	3800	4800	6900	12000	13000	12000	16000
Mn	550	620	620	750	800	750	4500
Ba	20	80	100	1100	1600	2600	2700
Zn	97	122	149	218	206	229	290

En el presente estudio se utilizó el método de Loring y Rantala⁹⁵. En este método las muestras se digieren con agua regia-HF en bombas de teflón cerradas; esta técnica ofrece diversas ventajas sobre las digestiones ácidas abiertas o métodos de fusión. Ya que, en las digestiones cerradas se eliminan las pérdidas por volatilización, permitiendo así el análisis de Si, Al y Ti en la misma solución; así como otros elementos de metales alcalinos y alcalinotérreos.

Se encontró que el sistema ácido fluorobórico-bórico, provee un medio de descomposición favorable y una matriz libre de sales. Esta matriz disminuye o elimina significativamente interferencias químicas, de ionización, de matriz e instrumentales para su posterior determinación por E.A.A. y mantiene estable la solución; los fluoruros de metales insolubles, presentes en las bombas de digestión, después del tratamiento con HF son disueltos en este sistema.

Loring y Rantala⁹⁵ reportan que la precisión para elementos mayores es de < 5 % y para elementos traza es de < 10 %. Aunque la materia orgánica no sea completamente oxidada durante la descomposición el residuo es generalmente < 3 % y su contribución elemental es insignificante.

En el análisis de sedimentos procedentes de diversos ambientes se debe considerar la composición del sedimento para elegir el tratamiento de digestión; un alto contenido de materia orgánica, así como la presencia de material silíceo son factores

muy importantes para seleccionar el método de extracción. El contenido de materia orgánica en el sedimento es importante dada la afinidad que ciertos elementos particularmente V, Mo, Ni y otros metales traza, presentan con la misma.

Considerando lo anterior, el primer paso en la digestión de sedimentos es la destrucción de la materia orgánica, para lo cual se ha propuesto utilizar una mezcla de $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$ o bien $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$; las mezclas oxidantes propuestas requieren una predigestión con HNO_3 , para evitar el efecto explosivo del HClO_4 o peróxidos, cuando actúan directamente sobre la materia orgánica; también es necesaria la destrucción del material silíceo, utilizando HF .

La mezcla de ácidos elegida para la digestión debe satisfacer ciertas condiciones:

- Disolver la matriz silícea del sedimento.
- Destruir la materia orgánica.
- Se deben obtener los metales en solución.
- No debe introducir interferencias.

Procedimiento:

- Se pesan 0.3 g de sedimento seco y molido y se depositan en un vaso de teflón.
- Se agregan 2 ml de agua regia ($1\text{HNO}_3:3\text{HCl}$) y se adicionan lentamente 6 ml de HF .
- Se coloca el vaso de teflón previamente tapado en las bombas Parr

y se procede a cerrarlas.

-Se meten a la estufa por 4 hr., manteniéndolas a una temperatura constante de 110°C.

-Después de enfriar la bomba el contenido del vaso de teflón es traspasado cuantitativamente a un matraz volumétrico de 50 ml (Nalgene), que contenga 2 g de H_2BO_3 (con el fin de tener una solución saturada) en 20 ml. de agua bidestilada, agitar y llevar esta disolución a un volumen de 50 ml.

-La solución es guardada en frascos de polipropileno previamente lavados con HNO_3 3 N y agua bidestilada (esta solución es muy estable).

-En algunas muestras se forma un precipitado blanco gelatinoso de borosilicatos debido a la alta concentración de sílice, este complejo no afecta de ninguna manera la determinación de metales, sin embargo es necesario eliminarlo para evitar que se tape el aspensor del equipo de absorción atómica, por lo que éstas muestras se centrifugan.

Cálculos:

Las muestras digeridas son leídas en un Espectrofotómetro de Absorción Atómica VARIAN modelo AA/475, contra un blanco preparado bajo las mismas condiciones que las muestras, según las condiciones dadas en la tabla 2. Se prueban para saber en que dilución pueden leerse o bien si se pueden leer concentradas. La absorbancia obtenida es interpolada, en la curva patrón obtenida con los estándares.

TABLA 2

Condiciones de trabajo para Espectroscopía de Absorción Atómica

Metal	Longitud de onda (nm)	Apertura (slit) (nm)	Comente de lámpara (mA)	Flama
Fe	248.3	0.2	5.0	A-A
K	766.5	1.0	5.0	A-A
Mg	285.2	0.5	3.5	A-A
Mn	279.5	0.2	5.0	A-A
Na	589.6	1.0	5.0	A-A
Si	251.8	0.2	20.0	N-A
Sr	460.7	0.5	10.0	N-A
Ti	364.3	0.5	20.0	N-A
Zn	213.9	1.0	5.0	A-A

Para el cálculo de concentración en la muestra se aplica la siguiente fórmula:

$$\text{ppm} = \mu\text{g} / \text{g} = \frac{[*] \times \text{aforo} \times \text{dilución}}{\text{g muestra}}$$

Donde:

[*] es igual a $\mu\text{g} / \text{ml}$ obtenido al interpolar la absorbancia de la muestra dentro de la curva patrón.

Preparación de Estándares para E. A. A.

En la preparación de estándares para absorción atómica, se utilizaron reactivos "Merck" y "Sigma" de 1000 ppm para espectroscopía de absorción atómica. Las diluciones a partir de los estándares de 1000 ppm se hicieron utilizando micropipetas Eppendorf de 1000, 250, 150, 100 y 50 μl , según el rango de trabajo elegido. La preparación de estándares se efectuó de acuerdo a los métodos especificados en el manual de trabajo del equipo.

PARAMETROS ESTADISTICOS

A los datos obtenidos se les efectuó un análisis estadístico multivariado por conglomerados (Cluster) y por factores (Factor), que se describe a continuación:

El análisis de conglomerados es el nombre genérico de una serie de técnicas que desarrollan procesos de agrupamiento de objetos, sean estas variables o casos, bajo ciertos criterios que da a los grupos formados consistencia con los fenómenos estudiados.

El procedimiento elegido consistió en formar una matriz de datos con los valores obtenidos de la concentración de metales pesados, materia orgánica y carbonatos, en cada una de las estaciones analizadas.

En virtud de que algunas concentraciones se obtienen en ppm y otras en porcentajes se tipificaron los valores por medio de la siguiente ecuación⁹⁷:

$$Z_i = \frac{X_i - \bar{X}}{s}$$

Donde:

X_i es el valor de la concentración del metal "Z" para la estación "i".

\bar{X} es el valor de la media de la concentración del metal "Z".

s es la desviación típica del metal "Z".

Z_i es el valor estandarizado de el metal "Z" y para la estación "i".

Se calcula el valor de correlación entre cada una de las estaciones o variables, utilizando el coeficiente de correlación de Pearson que se presenta a continuación:

$$r = \frac{\Sigma xy}{\sqrt{(\Sigma x^2)(\Sigma y^2)}}$$

Donde:

Σxy es la suma de productos de la concentración para los metales "x" y "y" en cada estación, menos el producto de las medias de cada metal entre el número de estaciones.

Σx^2 , Σy^2 son la sumatoria del valor de la concentración de cada metal, menos la media de la concentración elevadas al cuadrado.

r es el valor de correlación entre los metales "x" y "y".

Se forma una matriz de similaridades de 13 X 13 para las variables y de 73 X 73 para las estaciones, en este trabajo con el coeficiente de correlación de Pearson.

Se forman grupos o conglomerados, de acuerdo a la distancia obtenida con la ecuación de Pearson y utilizando el método de ligadura completa, en el cual la asociación entre los grupos es determinada por la similaridad de los objetos mas disímiles⁹⁶, se reduce la matriz y se recalculan las distancias hasta obtener una matriz de 2 X 2.

-Los resultados obtenidos se representan en forma esquemática por medio de un diagrama de árbol o dendograma, para facilitar el análisis de los mismos.

Es importante hacer hincapie en que la ruta elegida para el presente estudio es una de las multiples opciones que se pueden utilizar con este método estadístico. Las ecuaciones elegidas son las utilizadas con mayor frecuencia en el área de ciencias de la Tierra y fueron elegidas en este caso al observar la coherencia de los resultados obtenidos.

Para facilitar los cálculos, llevar a cabo la representación esquemática de los resultados y reducir el tiempo de análisis, se utilizó el paquete estadístico denominado CSS, que además permitió comparar los métodos utilizados con otros, como son distancias Euclideanas para la similitud, o el de centroide para amalgamar los grupos, confirmando que la elección de la correlación de Pearson y la ligadura completa fué acertada.

El análisis de Factores (Factor) se lleva a cabo de manera similar al análisis de conglomerados, hasta la obtención de la matriz de datos tipificada, de la cual obtiene la matriz de varianza covarianza, de la cual calcula sus valores (raíces) y vectores característicos, los factores se obtienen al multiplicar cada vector con su valor característico correspondiente, en el presente estudio los factores se normalizaron al multiplicar el factor con el porcentaje de la varianza que representa cada uno de ellos. La suma de todos los factores explica la totalidad de la varianza; el porcentaje que explica cada factor depende directamente de la magnitud del valor característico. Existen dos modos para este análisis el primero denominado modo R utiliza la matriz de varianza de las variables a partir de la cual determina

los factores; el segundo denominado modo Q transpone la matriz y utiliza la varianza de los casos, a partir de la cual determina los factores.

El auge que ha cobrado este método estadístico se debe a que identifica las interrelaciones que existen entre la población y es superior a los análisis de tendencia central, particularmente cuando se trabajan poblaciones multimodales, como las que se encuentran en este trabajo.

PLANOS DE DISTRIBUCION.

Para elaborar los planos de distribución de este trabajo se utilizó el paquete gráfico denominado SURFER (versión 4.2), el método de interpolación utilizado fue el inverso de la distancia, se tomaron para ello los 7 puntos mas cercanos ubicados en cuadrantes, las líneas interpoladas se suavizaron y limitaron al área de estudio.

Es importante señalar que al trabajar con paquetes se deben tener presentes las características geoquímicas de los sedimentos, pues es muy fácil caer en errores de interpretación, cuando no se elige la ruta correcta. Todos los métodos se eligieron después de comprobar que tenían consistencia con los resultados obtenidos.

RESULTADOS.

Los resultados del estudio Geoquímico efectuado en los sedimentos marinos se presentan a continuación:

Determinación por análisis químico.

Aluminio. El porcentaje máximo es 8.11 % hasta valores menores a 0.04 % (tabla 3), las concentraciones máximas se ubican al Oeste de la Sonda de Campeche en su Plataforma externa, se observa influencia del sistema fluvial Grijalva-Usumacinta, la distribución de este metal forma una pluma que inicia a la altura de la desembocadura del río Grijalva terminando en las cercanías de Cayo Arcas, en el límite occidental de la Plataforma de Yucatán la isolínea de 1.0 % tiene forma interdigitada, donde todos los valores al Este de ella son menores al 0.6 % (plano 3).

Silicio. El rango obtenido para este metal fué de 21.53 % hasta valores menores a 0.07 % (tabla 3), en general sus mas altas concentraciones se encuentran frente al sistema fluvial Grijalva Usumacinta, con tendencia a disminuir en dirección Este formando una pluma de distribución que termina en las cercanías de Cayo Arcas. Frente a la Laguna de Términos se observa una distribución irregular con variaciones de mas del 14 %; dentro de la Plataforma de Yucatán sus valores son inferiores al 2 %, aquí también existe una disminución de las concentraciones hacia el Oriente alcanzando su mínimo en las cercanías del Arrecife Alacranes (plano 4).

Sodio. El rango determinado para este metal es de 3.59 a 0.30 % (tabla 3), los valores mas altos se encuentran en la parte Occidental de la Sonda de Campeche y asociados al sistema fluvial Grijalva-Usumacinta, forma una pluma que inicialmente se desplaza hacia el norte, cambiando de dirección a la altura del paralelo 19°25' hacia el Noreste terminando en Cayo Arcas. Dentro de la Plataforma Carbonatada los valores en general son inferiores al 1 % encontrándose los valores mas altos cerca de Arrecife Alacranes y Cayo Triángulos (plano 5).

Magnesio. Sus porcentajes varían de 3.61 al 0.11 (tabla 3), ubicándose sus valores mas altos frente a la desembocadura de los ríos Grijalva y Usumacinta, que disminuyen gradualmente hacia el Este formando una pluma en esta dirección, en la zona de transición entre los ambientes sedimentarios se forma una clara interdigitación con la isolinéa de 1.5 % que inicia en el límite oriental de la Laguna de Términos, en la Plataforma Carbonatada el promedio es cercano al 1.0 % donde en general las concentraciones no sobrepasan este promedio con excepción de las áreas cercanas a los Cayos Arenas, Triángulos y el Arrecife Alacranes donde los valores se incrementan por arriba del 1.5 % (plano 6).

Potasio. El valor mas alto determinado es 2.44 % y el menor se encuentra por debajo de 0.02 % (tabla 3), los porcentajes mas altos se encuentran frente a la desembocadura de los ríos Grijalva-Usumacinta, hacia el Este las concentraciones disminuyen, hasta llegar a la Plataforma de Yucatán en donde sus valores en

general son inferiores a 0.1 %, se observa una ligera anomalía cerca de Cayo Triángulos con valores 10 veces mas altos que el resto de la Plataforma Carbonatada (plano 7).

Hierro. Sus valores fluctúan entre 5.28 % y por debajo de 2.5 % (tabla 3), encontramos que los valores mas altos se asocian con la descarga de los ríos Grijalva-Usumacinta disminuyendo gradualmente hacia el Oriente del Área de estudio, el menor contenido dentro de la Sonda de Campeche se encuentra frente a la Laguna de Términos, después de esta área en la Plataforma de Yucatán los valores caen por debajo del 1.0 % (plano 8).

Manganeso. La concentración mas alta obtenida para este metal fué de 1400 ppm mientras que las menores se encontraron por debajo de 100 ppm (tabla 3), en general los valores mas altos se encuentran frente a la desembocadura de los ríos Grijalva y Usumacinta, disminuyendo hacia el Oriente. La distribución de este metal forma una pluma que inicialmente se dirige hacia el Norte hasta llegar a la latitud 19°30' donde cambia de dirección hacia el Este y termina en la Plataforma de Yucatán, en ella los valores son inferiores a 300 ppm (plano 9).

Titanio. El porcentaje máximo es de 1.35 y sus mínimos valores se encuentran por debajo de 0.06 % (tabla 3), los valores mas altos se encuentran en la Plataforma externa al Oeste de la zona de estudio, cerca a la costa se observa que disminuye la concentración de este metal, se forma una pluma en dirección Este

con decremento constante de sus valores hasta llegar a la longitud de 91° y latitud de $20^{\circ}15'$. En la Plataforma de Yucatán sus concentraciones son menores a 0.06 % (plano 10).

Zinc. Las concentraciones encontradas fluctúan de 116.67 a menos 0.4ppm (tabla 3), los mayores valores se encuentran en la parte occidental hacia la Plataforma externa, también existen altas concentraciones cercanas a la desembocadura del sistema fluvial Grijalva-Usumacinta, las cuales disminuyen hacia el Oriente formando una pluma, que termina en Cayo Arcas. Frente a la Laguna de Términos y en la Plataforma de Yucatán las concentraciones son inferiores a 0.4 ppm (plano 11).

Materia Orgánica. Los valores determinados varían de 1.66 a 0.13 % (tabla 3) correspondiendo en general los valores mas altos a los sedimentos ubicados sobre la Plataforma de Campeche, donde el promedio es superior al 1.0 %, en contraparte los valores mas bajos se localizan en la Plataforma de Yucatán donde el promedio es inferior al 0.5 %, es interesante destacar que frente a la Laguna de Términos estos valores son similares a los que se encuentran en la Plataforma de Yucatán, así mismo se debe mencionar que los valores mas altos forman una pluma que se desplaza de Este a Oeste partiendo del límite oriental de la Laguna de Términos y terminando a la altura del meridiano 91° de longitud Oeste (plano 12).

Estroncio. Las concentraciones detectadas varían de 7758.41 a 71.56 ppm (tabla 3), las mas pequeñas se localizan en el área de

descarga de los ríos Grijalva y Usumacinta cuyo promedio es inferior a 1000 ppm, en general en la Bahía de Campeche las concentraciones no sobrepasan las 2000 ppm, de Oeste a Este se observa un incremento constante de los valores determinados que alcanza un máximo entre los meridianos $90^{\circ}30'$ a 91° , a partir del cual disminuye hasta menos de 1000 ppm, las mayores concentraciones de este metal se encuentran en la Plataforma de Yucatán (plano 13).

Carbonatos. Los valores obtenidos fluctúan entre 94.47 y 12.05 % (tabla 3) encontrándose los porcentajes mas altos en la Plataforma de Yucatán, mientras que en la Sonda de Campeche se reportan los porcentajes menores, se observa un aumento constante en el contenido de carbonatos en dirección Este a Oeste, que inicia con porcentajes menores al 25 % frente a la desembocadura del sistema fluvial Grijalva-Usumacinta, con valores superiores al 50 % dentro de la Sonda de Campeche con promedio superior al 40 %, los valores continúan incrementándose en el límite de la Plataforma de Yucatán y dentro de ella, los valores más altos se encuentran entre los meridianos $90^{\circ}30'$ y $91^{\circ}30'$ de longitud Oeste y presenta una ligera disminución hacia al límite Oeste del área de estudio (plano 14).

Bario. El rango obtenido fue desde 2910 ppm hasta valores menores a 10 ppm (tabla 3), las mayores concentraciones se encuentran en cerca de las desembocaduras de los ríos Grijalva Usumacinta, en la Sonda de Campeche las concentraciones en general son superiores a 400 ppm, en tanto que en la Plataforma Carbonatada son inferiores a 10 ppm. La distribución de este metal presenta algunas irregularidades (plano 15).

TABLE 3

Est.	Prof.	LongW.	Lat N	%CO3	%M.O.	%Fe	%Mn	%Al	%Si	Zppm	%Ti	%Na	%K	Mg	Bppm	Sppm
1	160	9256	1874	1542	153	488	013	697	1025	84 00	048	259	243	361	459.5	950.85
2	315	9258	1872	1205	126	416	011	760	2153	81.46	133	248	237	286	1211.3	747.4
3	648	9256	1904	1350	139	521	011	777	1710	84.64	135	271	244	299	2009.9	791.83
5	1604	9250	1920	1317	153	528	012	797	1809	104.69	113	359	197	256	864.65	648.18
6	2024	9274	1937	1574	121	416	008	754	1643	116.67	127	185	202	229	446.76	560.32
7	2130	9251	1960	1398	104	454	008	779	1749	88.06	131	262	229	289	422.18	766.11
8	1601	9256	1951	1558	163	415	014	589	1705	75.03	105	327	231	272	662.54	556.31
9	1029	9251	1932	1832	138	414	012	679	1248	86.59	116	166	186	281	373.01	541.61
10	623	9256	1904	1350	139	521	011	777	1712	81.27	113	198	196	273	682.54	987.22
11	312	9241	1908	2281	156	353	010	623	1135	62.74	099	170	157	251	337.6	1158.97
12	160	9224	1879	4659	165	382	012	102	1636	63.35	085	197	133	266	175.10	466.78
13	160	9197	1883	4884	068	164	005	234	818	94.21	061	126	094	215	520.5	1607.62
14	330	9215	1924	4595	121	178	006	033	988	85.23	063	153	089	241	864.65	1173.21
15	660	9228	1942	3438	166	267	009	807	1041	76.43	099	174	152	255	756.32	710.19
16	1038	9231	1950	2024	132	349	013	811	1518	112.11	120	184	194	263	446.76	541.61
18	3340	9242	1975	1807	139	361	014	751	1478	110.38	20	175	196	273	662.54	823.52
20	1441	9221	1991	2153	118	320	010	727	1467	58.17	111	174	176	240	483.7	548.17
21	1027	9218	1978	2066	123	319	011	703	1279	60.17	107	173	146	232	509.25	957.86
22	631	9207	1958	2346	151	287	009	689	1336	49.47	096	134	181	242	585.9	900.6
23	318	9196	1932	4691	093	164	006	272	955	28.36	066	134	075	234	560.35	1610.51
24	160	9179	1896	4338	036	155	005	248	1910	100.00	053	127	091	194	585.9	2455.38
25	176	9156	1912	6529	059	094	002	024	535	0.00	039	131	045	156	560.35	2330.77
28	337	9167	1937	4659	159	175	004	207	1420	331	053	149	042	202	585.9	1250.38
27	611	9188	1975	3117	147	256	007	496	977	47.63	081	258	147	286	483.7	670.3
28	1081	9207	2010	3406	127	277	009	517	978	45.42	049	182	155	257	642	1168.33
31	466	9197	2030	8065	043	210	001	ND	266	35.33	033	061	015	001	342.5	3545.2
32	450	9180	2013	6459	109	117	002	108	689	86.36	040	189	084	170	483.7	3719.89
33	429	9170	2003	7422	084	084	002	069	418	0.00	038	037	027	095	279.31	2399.57
34	416	9183	1993	5944	126	145	003	150	595	0.00	045	179	064	169	483.7	3163.92
35	367	9154	1993	6394	116	127	002	130	403	0.00	059	101	060	152	560.35	2716.62
36	343	9148	1977	5784	148	142	003	162	871	0.00	048	115	069	103	337.98	3258.81
37	304	9139	1968	6041	138	091	002	000	520	0.00	044	117	033	173	337.98	71.56
38	256	9130	1960	6426	118	078	002	092	425	0.00	040	110	034	139	337.98	401.51
39	225	9121	1952	6973	071	067	002	075	488	0.00	038	100	032	144	106.79	2716.62
40	194	9114	1943	8226	052	026	001	026	355	0.00	034	076	021	098	453.58	2999.57
41	189	9109	2025	9142	025	007	001	000	039	0.00	032	064	0.00	1.24	482.48	3333.98
42	211	9114	2032	9447	036	000	000	000	031	0.00	000	054	0.00	0.95	395.78	4594.43
43	247	9124	2040	9158	015	013	000	000	030	0.00	000	081	0.00	1.04		3848.45
44	304	9139	2048	9125	026	013	000	000	048	0.00	000	057	0.01	1.22		4748.77
45	350	9150	2055	9051	045	012	000	000	098	0.00	000	052	002	137		8203.73
46	380	9162	2064	8354	072	030	000	023	129	0.00	000	079	011	140		4558.7
47	434	9174	2071	9158	044	000	000	000	043	0.00	000	103	003	088		1507.62
48	501	9186	2082	8290	060	016	001	000	187	0.00	000	057	014	015		1018.87
49	532	9200	2090	7904	079	053	001	034	224	0.00	000	095	020	159		2202.15
50	648	9231	2099	7776	078	058	002	056	293	0.00	000	120	025	164		3102.47
51	540	9206	2111	8547	059	054	002	021	139	0.00	000	087	013	145		4517.28
52	631	9196	2124	8708	029	000	001	000	054	0.00	000	060	005	104		1816.3
53	539	9190	2135	8836	062	000	000	001	080	0.00	000	068	007	065		6134.62
54	613	9180	2147	9254	042	000	001	000	030	0.00	000	053	003	085		2690.89
55	498	9172	2159	9190	018	000	000	000	078	0.00	000	056	001	110		3359.7
56	472	9163	2168	9061	023	000	000	000	020	0.00	000	065	001	145		2788.06
57	533	9156	2185	8647	034	000	000	000	030	0.00	000	051	001	138		1569.25
58	490	9145	2198	9350	019	000	000	000	014	0.00	000	051	001	083		6395.98
59	416	9135	2210	9061	014	000	000	000	005	0.00	000	052	000	171		5288.96
60	552	9129	2203	8933	035	007	000	000	040	0.00	000	078	001	158		6189.28
61	639	9124	2194	8836	039	000	000	000	028	0.00	000	058	002	086		1379
62	510	9111	2183	8676	038	005	000	000	042	0.00	000	064	001	130		3694.11
63	458	9101	2172	8933	032	000	000	000	020	0.00	000	051	001	055		4151.43
64	327	9094	2158	9254	021	000	000	000	050	0.00	000	050	000	110		6317.9
67	245	9065	2132	8222	035	000	000	000	000	0.00	000	051	000	044		4414.36
68	212	9011	2143	8804	057	000	000	000	053	0.00	000	103	002	070		3051.02
70	208	9013	2158	8933	038	000	000	000	005	0.00	000	097	001	085		2485.11
72	423	9027	2183	8858	013	000	000	000	003	0.00	000	038	001	030		1481.89
74	522	9036	2208	8933	037	000	000	000	010	0.00	000	070	001	151		3371.28
75	487	9040	2225	8965	028	000	000	000	009	0.00	000	049	001	103		7758.41
76	935	9046	2244	8483	059	000	001	000	067	0.00	000	047	003	011		1661.96
77	1122	9050	2250	8740	052	000	001	000	061	0.00	000	030	002	022		4002.79
78	304	8968	2171	8516	044	000	000	000	003	0.00	000	038	001	022		3205.36
80	378	8968	2183	8901	031	000	000	000	001	0.00	000	087	002	090		1944.91
81	453	8968	2198	8858	031	000	000	000	000	0.00	000	065	001	092		2316.62
82	500	8933	2203	8933	029	000	000	000	003	0.00	000	053	001	073		3051.02
83	517	8958	2225	8901	021	000	000	000	000	0.00	000	047	001	168		1842.02
84	482	8968	2234	9093	021	000	000	000	000	0.00	000	123	000	117		2613.72

Análisis Estadístico.

Cálculo de correlación. Se determinaron los índices de correlación entre carbonatos, materia orgánica y los metales determinados con los cuales se formó una matriz de correlación (tabla 4). En la cual se observan dos características principales, la primera muestra que los carbonatos tienen una correlación positiva únicamente con el estroncio, para el resto de los metales y la materia orgánica su correlación es inversamente proporcional, la segunda muestra que todos los metales a excepción de bario y estroncio tienen entre sí un alto índice de correlación, que incluye a la materia orgánica.

TABLA 4
Matriz de Correlación

Variables	% Al	% Si	% Na	% Mn	% K	% Fe	% Mn	% Ti	ppm Zn	% M. O	ppm Sr	% CO ₃	ppm Ba
% Al	1.00	0.90	0.84	0.82	0.96	0.94	0.92	0.94	0.91	0.76	-0.69	-0.94	0.65
% Si	0.90	1.00	0.85	0.83	0.93	0.92	0.90	0.94	0.92	0.80	-0.64	-0.66	0.71
% Na	0.84	0.85	1.00	0.83	0.88	0.89	0.85	0.82	0.68	0.81	-0.73	-0.87	0.67
% Mg	0.82	0.83	0.83	1.00	0.88	0.87	0.87	0.83	0.79	0.78	-0.57	-0.88	0.62
% K	0.96	0.93	0.88	0.88	1.00	0.97	0.96	0.94	0.91	0.84	-0.65	-0.98	0.70
% Fe	0.94	0.92	0.89	0.87	0.97	1.00	0.96	0.93	0.92	0.84	-0.62	-0.96	0.70
% Mn	0.92	0.90	0.85	0.87	0.96	0.96	1.00	0.92	0.91	0.86	-0.66	-0.96	0.65
% Ti	0.92	0.94	0.82	0.83	0.94	0.93	0.92	1.00	0.92	0.91	-0.65	-0.96	0.74
ppm Zn	0.91	0.82	0.68	0.79	0.91	0.92	0.91	0.81	1.00	0.70	-0.68	-0.88	0.61
% M. O	0.76	0.80	0.81	0.78	0.84	0.84	0.86	0.83	0.70	1.00	-0.67	-0.88	0.60
ppm Sr	-0.69	-0.64	-0.73	-0.67	-0.65	-0.62	-0.66	-0.65	-0.58	-0.67	1.00	0.69	-0.45
% CO ₃	-0.94	-0.66	-0.87	-0.88	-0.98	-0.96	-0.96	-0.96	-0.88	-0.88	0.69	1.00	-0.69
ppm Ba	0.65	0.71	0.67	0.62	0.70	0.70	0.65	0.74	0.61	0.60	-0.45	-0.69	1.00

Análisis de Conglomerados (Cluster) de variables. Se observan dos grupos muy lejanos (figura 4), el primero compuesto por carbonatos y estroncio, el otro formado por el resto de los metales analizados y la materia orgánica, dentro de este último existen dos subgrupos en el primero se asocian hierro, potasio, manganeso, aluminio y zinc, en el segundo se encuentran silicio, titanio, sodio y magnesio, a estos dos grupos se les agregan la materia orgánica y el bario.

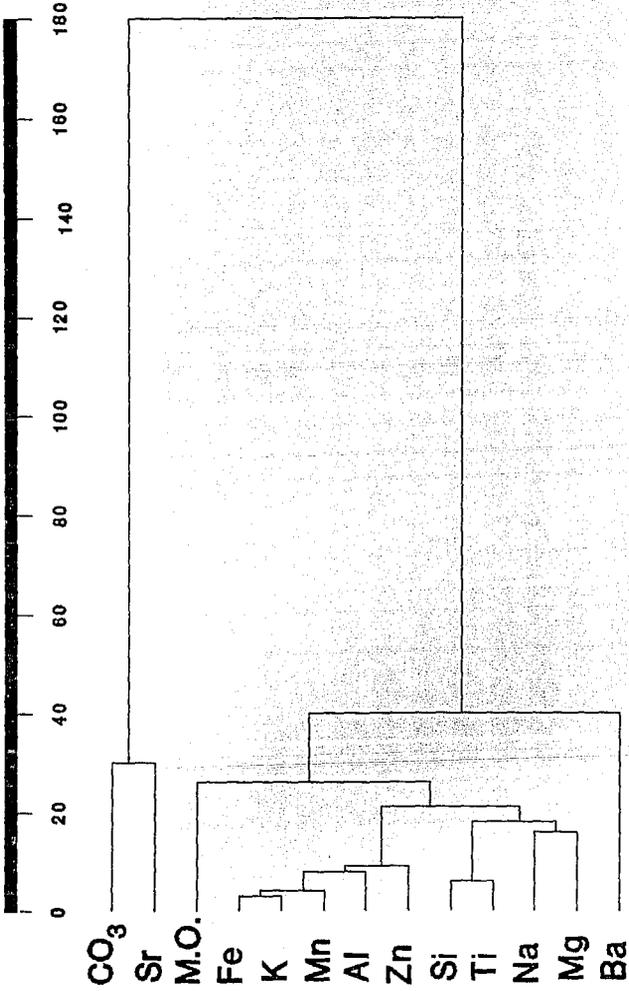


Fig. 4 Análisis de conglomerados por variables

Análisis de Conglomerados (Cluster) por estaciones. A partir de los resultados del análisis se definieron cuatro zonas independientes, la primera dentro del área de influencia del sistema fluvial Grijalva-Usumacinta y en el Noroeste de la Sonda de Campeche que tiene una distribución en forma de pluma cuya punta parte de la desembocadura de estos ríos y termina en las cercanías de Cayo Arcas, la segunda ubicada frente a la Laguna de Términos, la tercera en el límite entre la Plataforma Terrígena y la Plataforma Carbonatada, la cuarta abarca toda la Plataforma de Yucatán (plano 16).

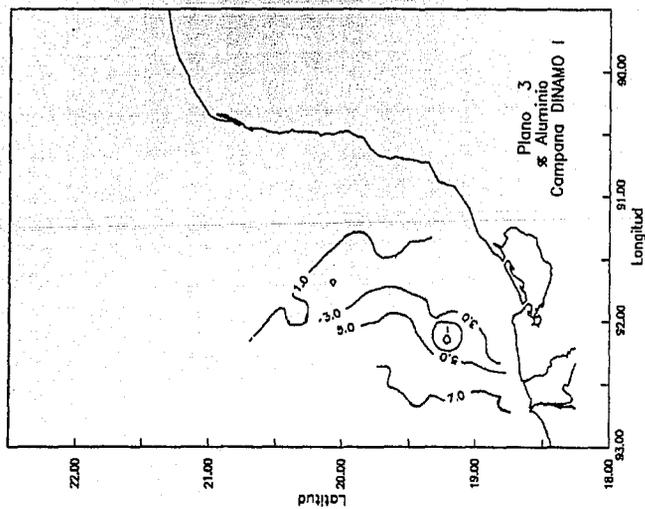
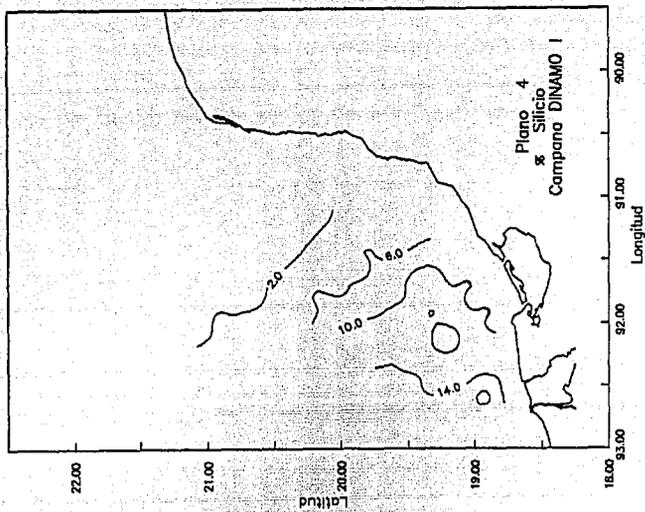
Análisis de Factores (Factor). Se analizaron únicamente los tres primeros factores que en conjunto explican el 91.63 % de la varianza de la población, el resto de los factores se refiere a porciones de la población muy pequeñas y dispersas. De los resultados obtenidos tenemos que el primer valor característico es 10.824, que explica el 83.26 % de la varianza, el segundo valor característico es 0.595, que explica el 4.58 % de la varianza, el tercer valor característico es 0.492 que explica el 3.79 % de la varianza.

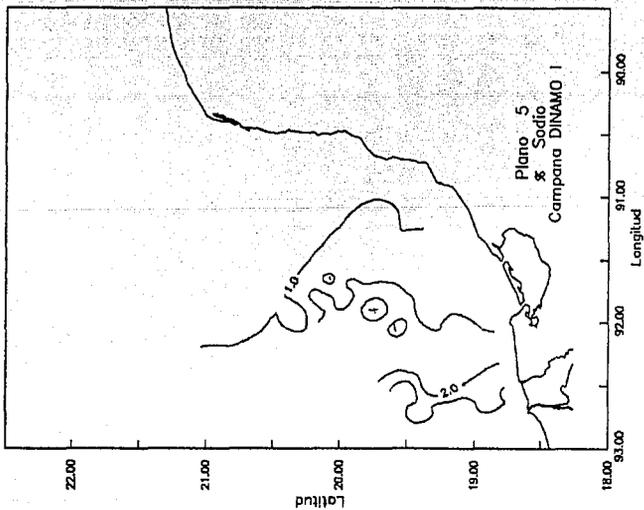
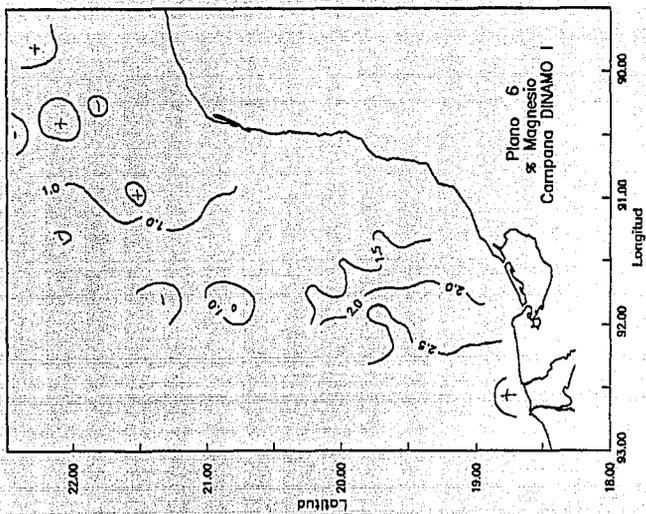
El factor asociado al primer valor característico (83.26 % de la varianza) presenta en su modo R (variables) cargas negativas únicamente para carbonatos y estroncio, el resto de los metales y la materia orgánica tienen cargas positivas, que en conjunto compensan las de carbonatos y estroncio (figura 5), en su modo Q (estaciones) define tres grupos, el primero asociado a aproximadamente 20 estaciones que tienen grandes cargas positivas (valores de -2 a -8), el segundo formado por 19 estaciones con

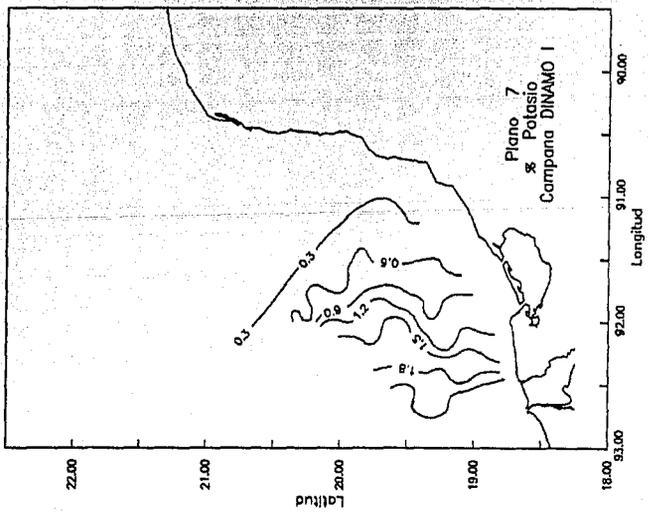
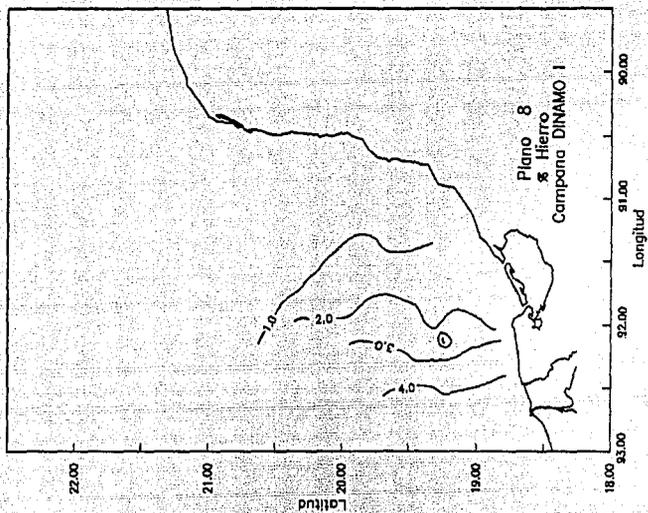
pequeñas cargas (valores de 2 a -2), el tercer grupo integrado por 36 estaciones con altas cargas negativas (valores de 2 a 4.5), (figura 6).

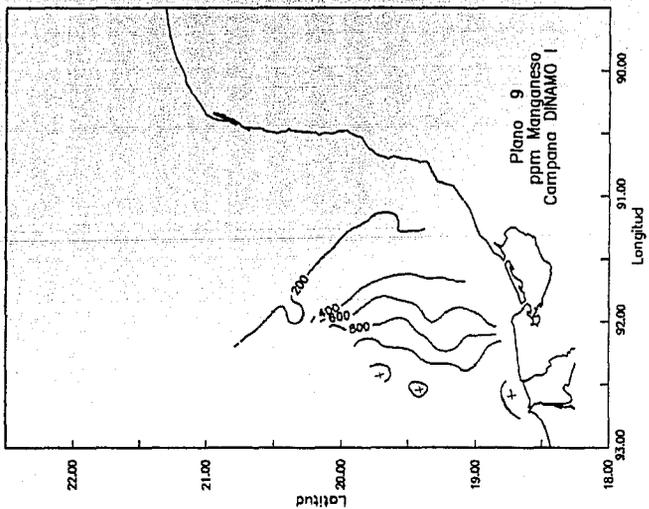
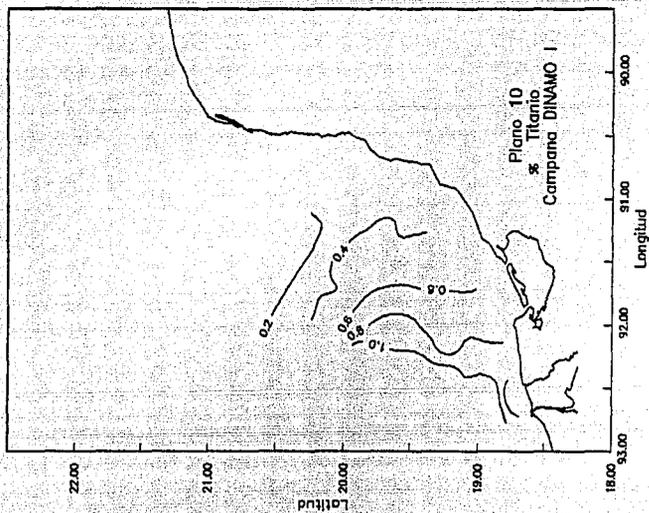
El factor asociado al segundo valor característico (4.58 % de la varianza) en su modo R (variables) tiene las mayores cargas para estroncio y bario, el resto de los metales junto con la materia orgánica y carbonatos tienen cargas muy pequeñas (figura 7), en su modo Q (estaciones) presenta una distribución irregular de las estaciones con cargas positivas y negativas (figura 8).

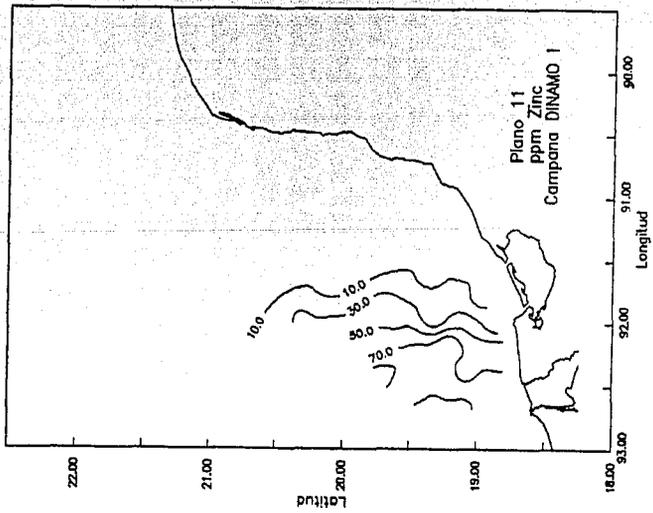
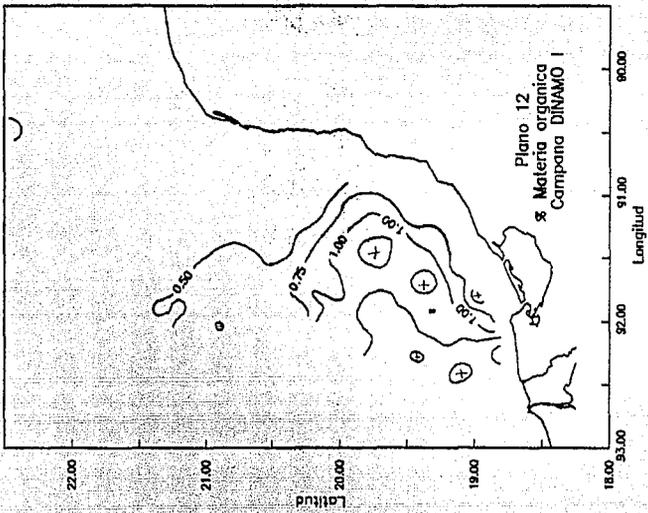
El factor asociado con el tercer valor característico (3.79 % de la varianza) en su modo R (variables) nos muestra una carga positiva muy grande (valor mayor 0.8) para bario (figura 9), para zinc una carga negativa importante (valor de -0.3), y para el resto de los metales, la materia orgánica y carbonatos muestran cargas menos significativas, en su modo Q (estaciones) presenta una distribución que define dos grupos el primero constituido por 42 estaciones con valores que varían de 3.8 a -1.3 y el segundo con valores entre 0.4 a -0.8 para las estaciones restantes (figura 10).

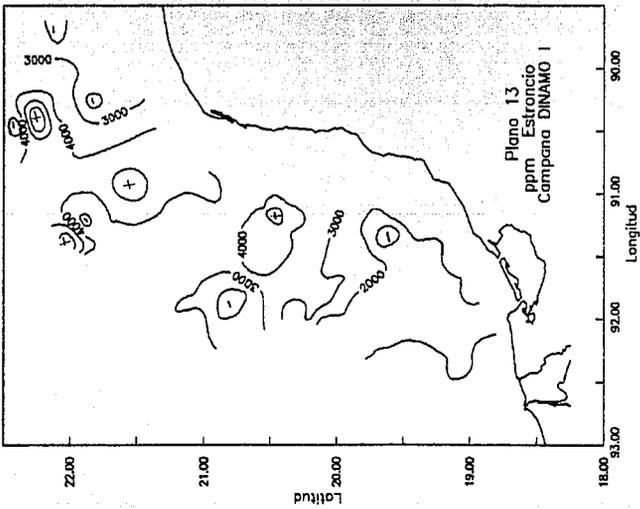




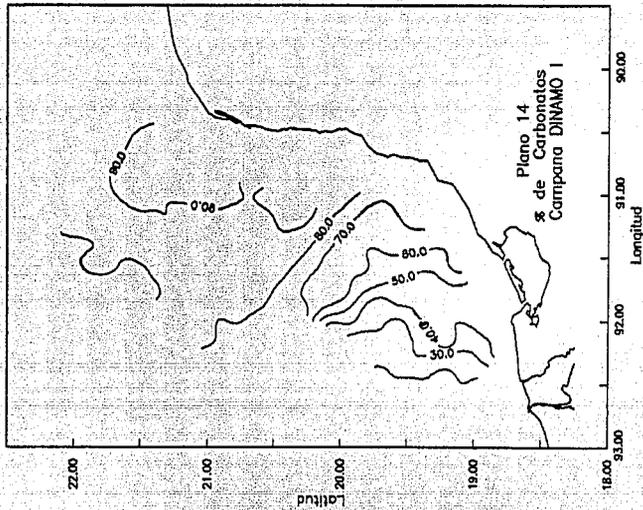




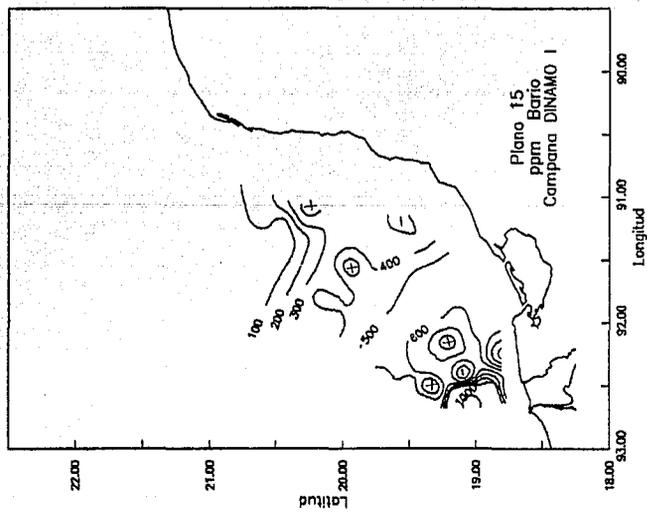
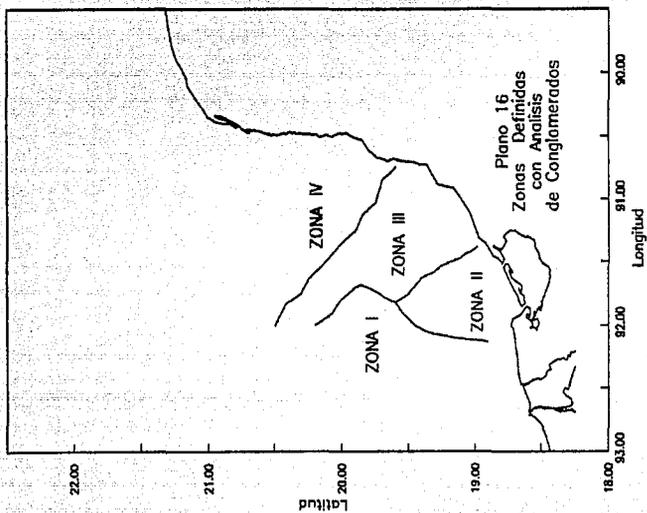




Plano 13
ppm Estroncio
Campaña DINAMO I



Plano 14
% de Carbonates
Campaña DINAMO I



Factor I Modo R

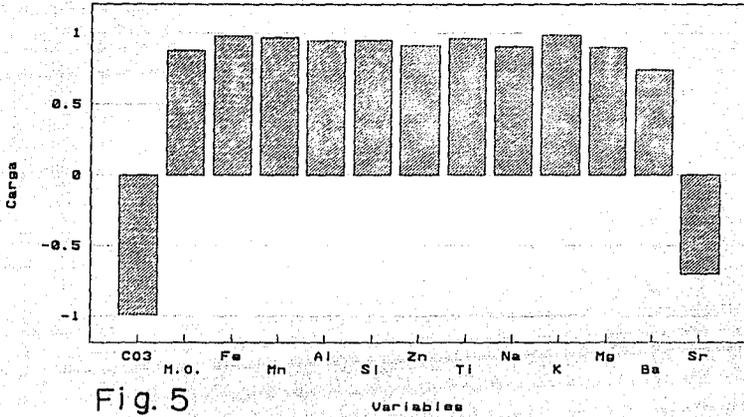


Fig. 5

Factor I Modo Q

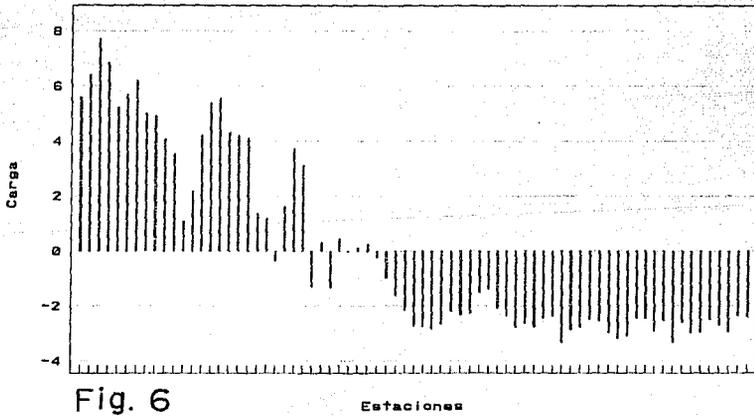


Fig. 6

Factor II Modo R

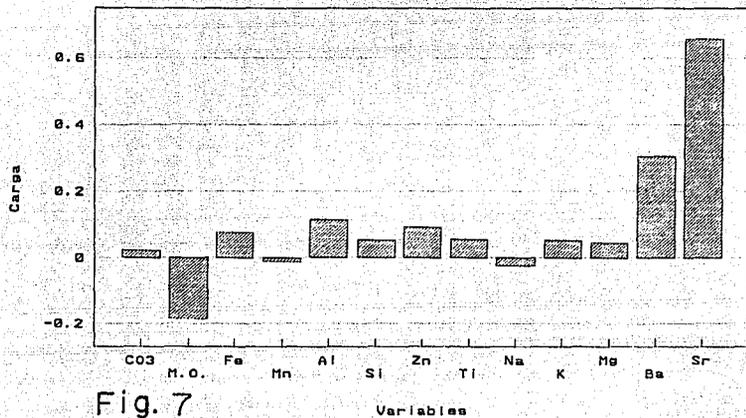


Fig. 7

Factor II Modo Q

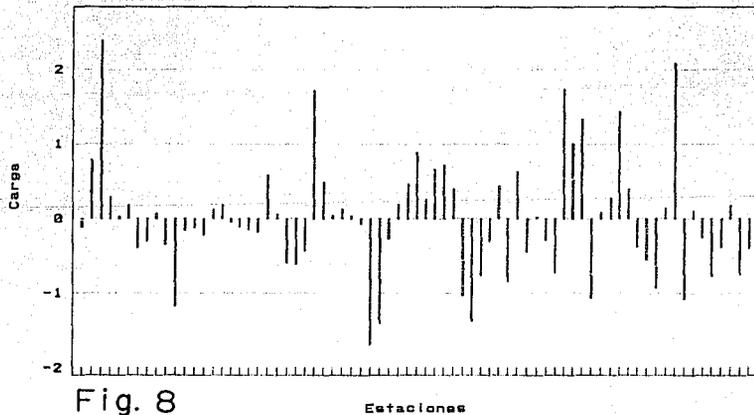


Fig. 8

Factor III Modo R

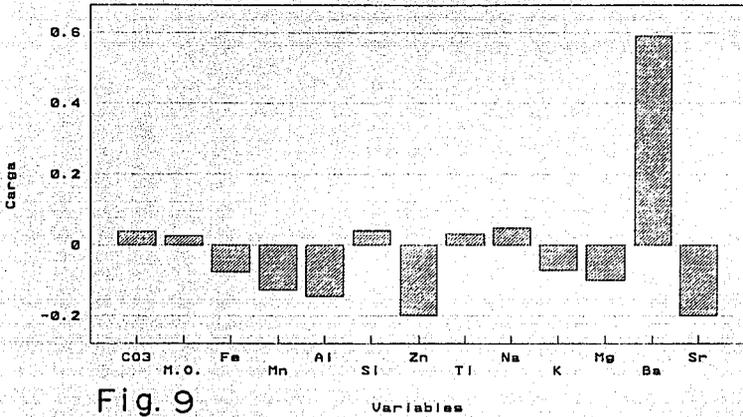


Fig. 9

Factor III Modo Q

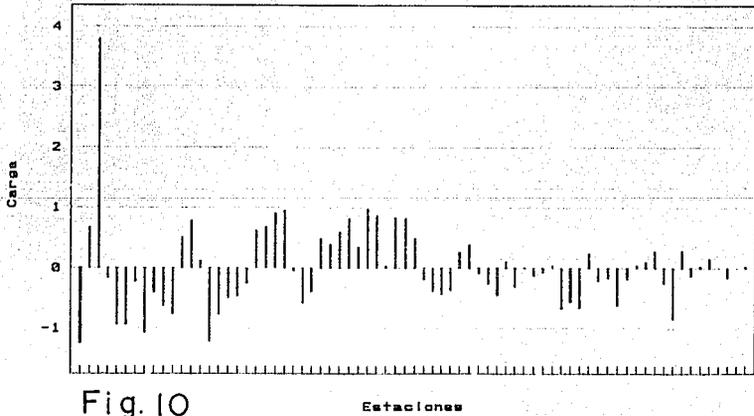


Fig. 10

DISCUSION DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES.

El estudio de la composición química de los sedimentos del área permitió corroborar la existencia de dos provincias geoquímicas: cuyo límite se ubica entre las coordenadas geográficas $91^{\circ}30'$ de longitud Oeste $18^{\circ}55'$ de latitud Norte y $92^{\circ}50'$ de longitud Oeste $20^{\circ}30'$ de latitud Norte, una provincia constituida por sedimentos terrígenos y la otra por sedimentos carbonatados.

La concentración de los elementos estudiados en los sedimentos muestran patrones de distribución diversos en donde los aportes de los ríos Grijalva y Usumacinta junto con la Laguna de Términos juegan un papel muy importante.

La distribución de los metales en el área de estudio presentó patrones de distribución similares para Al, Si, Na, Mg, K, Fe, Mn, Ti, Zn y la materia orgánica; estos elementos presentaron sus valores de concentración mas altos en las inmediaciones del área de descarga del sistema fluvial Grijalva-Usumacinta, así como la Laguna de Términos, las concentraciones van disminuyendo hacia el Este formando una pluma que termina en las cercanías de Cayo Arcas para hierro, manganeso, zinc, potasio y aluminio, en tanto que para titanio y silicio la pluma termina en la Latitud de $19^{\circ}45'$ (planos 3 al 12).

Estos metales se restringen prácticamente a la Plataforma Terrígena y a la zona de transición entre las provincias sedimentarias. Esto parece indicar que dichos metales provienen del continente y su distribución en los sedimentos marinos es

influenciada por las descargas fluviales, así como por la dinámica oceánica del área que está determinada por la corriente de Yucatán, la corriente del Golfo y las corrientes de Lazo^{41, 42}.

La asociación de la Materia Orgánica a los metales pesados ha sido ampliamente reportada⁴³. La materia orgánica interacciona con los iones metálicos, óxidos, hidróxidos y minerales para formar complejos que pueden ser solubles o insolubles en el agua las reacciones que se llevan a cabo son generalmente de intercambio iónico, adsorción en superficies, quelatación, peptización o coagulación y determinan el comportamiento de los metales en los sedimentos.

El Aluminio es de los principales constituyentes de la corteza terrestre, en las rocas el contenido de este metal varía de 0.45-10 %; forma minerales como plagioclasas ($\alpha\text{AlSi}_3\text{O}_8$), micas, anfíboles y piroxenos. Durante el intemperismo de las rocas se forman hidróxidos de aluminio de carga y composición variable de la forma $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ a $\text{Al}(\text{OH})_6^{3-}$ que se encuentran en la estructura de los minerales arcillosos. Debido a su baja solubilidad se aporta al medio marino en forma de arcillas (originadas de las rocas), en consecuencia el aluminio que se encuentra en el área de estudio se deriva de aportes continentales⁴⁴.

El Silicio es el metal más abundante en la corteza terrestre su contenido en las rocas varía de 2.4 a 36.8 %, se encuentra en todos los principales minerales formadores de rocas a excepción de los carbonatos. El Si puede ser acarreado a los sistemas marinos en forma de coloides o detritos, las principales fuentes de este

elemento son: el intemperismo de las rocas, la actividad volcánica y los desechos industriales⁴⁴. En los pisos oceánicos es común encontrar sedimentos compuestos por sílice biogénico, resultado de la acumulación de organismos cuyas conchas están formadas por este mineral (radiolarios, diatomeas)⁴⁵.

El sodio es uno de los componentes mas abundantes en el agua de mar, el origen del sodio puede provenir de las rocas sedimentarias compuestas por halita (NaCl) en un 42 %, de la contaminación asociada con la industria minera, papelera, la producción de detergentes, sopas y otros productos domésticos⁴⁴ en un 28 %, del intemperismo de las plagioclasas (NaAlSi₃O₈) en un 22 % y agua de mar en un 8 % ⁴⁵. La distribución de sodio en el área de estudio (plano 5) refleja las fuentes de aporte de este metal que son el agua de mar, desechos tanto urbanos como industriales, junto con aportes de minerales arcillosos, que son acarreados por aguas fluviales y subterráneas. Las mayores concentraciones se encuentran en la plataforma de Campeche asociados a la descarga del sistema fluvial Grijalva-Usumacinta mostrando un gradiente negativo hacia el Este hasta llegar a la plataforma de Yucatán donde tiene valores promedio inferiores al 1 %.

El magnesio es un componente común en el agua de mar, las principales fuentes de magnesio son: la alteración de minerales ferromagnesianos que son constituyentes comunes de rocas ígneas y metamórficas (en un 54 %), así mismo de la alteración de rocas carbonatadas (en un 36 %) formadas por dolomita (CaMg(CO₃)₂), la contaminación en un 8 % y agua de mar en un 2 % ⁴⁵. El magnesio al igual que el sodio se encuentra ampliamente distribuido en la

zona de estudio sin embargo dado que puede sustituir al calcio en los carbonatos, formando dolomita, se presenta en concentraciones significativas en la provincia carbonatada. En la provincia terrígena presenta mayores concentraciones debido a que es transportado en solución por los sistemas fluviales.

El Potasio cuyo aporte proviene principalmente de la alteración de minerales como las plagioclasas y ortoclasas ($KAlSi_3O_8$), de la reacción basalto-agua de mar a altas temperaturas y producto de la contaminación resultado de los desechos tanto urbanos como industriales⁴⁵. Que explican las concentraciones encontradas en el área de estudio.

El Hierro en sedimentos marinos puede ser producto de alteración de minerales ferromagnesianos así como actividades industriales; ser transportado por hielo, agua o aire y encontrarse en diferentes formas como: carbonatos, óxidos, sulfuros o bien en forma libre⁴⁶.

El Manganeso es uno de los elementos traza más abundantes en la litósfera, se presenta en diferentes tipos de minerales en los cuales se encuentra como iones Mn^{2+} , Mn^{3+} o Mn^{4+} , el más frecuente es el estado de oxidación +2 en minerales silicatados, este catión puede reemplazar al Fe^{2+} y al Mg^{2+} en silicatos y óxidos. Durante el intemperismo los compuestos de manganeso son oxidados rápidamente formando óxidos de manganeso⁴⁴. Su distribución junto con la del hierro se pueden considerar como típicas de los metales estudiados.

El Titanio es un elemento traza común constituyente de rocas que se encuentra en concentraciones de 0.03-1.4 %. Sus principales

minerales son la ilmenita (FeTiO_3) y el rutilo (TiO_2), que son muy resistentes al intemperismo, son minerales accesorios comunes de las rocas intrusivas, metamórficas y en las areniscas derivadas de estas rocas⁴⁴.

El Zinc se encuentra en la corteza distribuido uniformemente en las rocas magmáticas predominantemente como sulfuro (ZnS), en algunos silicatos puede sustituir al ión Mg^{2+} . Durante el intemperismo la solubilidad del zinc produce su movilidad como Zn^{2+} especialmente en ambientes ácidos u oxidantes. El zinc es absorbido fácilmente por compuestos minerales y orgánicos⁴⁴.

La distribución de este metal es un caso particular por las concentraciones bajas frente a la Laguna de Términos, lo que sugiere que su aporte proviene exclusivamente de la cuenca de los ríos Grijalva y Usumacinta (plano 11). La ausencia de este metal en la segunda zona definida en el análisis de conglomerados por estaciones (plano 16), junto con la distribución un poco más amplia hacia el oriente de metales como silicio y titanio indica que existe una cuenca fluvial que desemboca en la Laguna de Términos diferente a la del Grijalva-Usumacinta.

El Estroncio muestra patrones de distribución con un gradiente positivo hacia el Este en contraste con el resto de los metales estudiados y la materia orgánica que tienen en esta dirección un gradiente negativo (planos 13 y 14). En la región del área de estudio constituida por sedimentos terrígenos se encontró un máximo de 2460 ppm el cual está muy por arriba de los valores reportados por Chester⁴⁵ de 160 ppm en áreas similares. En la

región constituida por sedimentos carbonatados se observaron valores de hasta 7760 ppm que son 4 veces mayores a los considerados por el mismo autor para sedimentos carbonatados, si bien se ha reportado que los carbonatos tienen afinidad por el estroncio ya que este elemento dadas sus propiedades químicas puede sustituir al calcio en los sedimentos carbonatados, los valores encontrados en el presente estudio se encuentran por encima de los valores normalmente reportados y sugieren un aporte antropogénico. Este metal es móvil en ambientes oxidantes y ácidos, puede ser incorporado en minerales arcillosos así como fijado en materia orgánica, sin embargo es mas común en carbonatos biogénicos⁴⁴. Las altas concentraciones detectadas y su irregular distribución se pueden explicar de acuerdo a estas propiedades del estroncio y los tipos de sedimentos presentes (arcillas y carbonatos).

El Bario en la corteza terrestre se encuentra en rocas magmáticas en concentraciones que van de 400-1200 ppm, en procesos geoquímicos normalmente se encuentra asociado con el potasio debido a que tienen un radio iónico similar y su presencia está ligada con feldespatos alcalinos (KAlSi₃O₈) y biotita, en los medios acuáticos su movilidad es baja debido a que precipita en forma de sulfatos y carbonatos y es atrapado por las arcillas.

La distribución del bario en la plataforma Terrígena tiene grandes fluctuaciones en sus valores en muestras cercanas dentro del área de las plataformas petroleras, se considera que el aporte de este metal es resultado de las actividades petroleras que se realizan en el área, la barita (BaSO₄) se utiliza como lodo pesado

en la perforación de pozos petroleros, en concentraciones superiores a 200 ppm es considerado como buen indicador de la influencia antropogénica^{3p}, la barita en sedimentos marinos se presenta naturalmente como cristales octagonales con sus caras bien o parcialmente formadas^{4o}, en el reporte técnico del proyecto DINAMO no se reportó la presencia de este mineral, lo que indica un escaso aporte natural de este metal. Dentro de este proyecto se analizó el contenido de hidrocarburos en sedimentos en los cuales se encontraron hidrocarburos aromáticos policíclicos característicos de zonas de explotación petrolera⁴⁴ en muestras colectadas dentro de la zona de las plataformas petroleras, lo cual refuerza la idea de que las altas concentraciones de bario se encuentran asociadas a las actividades petroleras en el área (plano 15).

Del análisis de Conglomerados (Cluster) por variables se observan dos grupos muy distantes donde cada uno de ellos caracteriza las dos provincias sedimentarias presentes, el primero por los carbonatos y el estroncio, en el otro se ubican el resto de los metales y la materia orgánica, definiendo un aporte continental particularmente de los ríos Grijalva y Usumacinta, metales como el bario y aún el sodio tienen otro tipo de distribución independientes entre sí, el bario es el metal menos relacionado con el aporte fluvial (fig. 4). De las variables asociadas al aporte terrígeno forman dos subgrupos el primero que está constituido por Fe, K, Mn, Al y Zn caracteriza al aporte del sistema fluvial Grijalva-Usumacinta, el otro subgrupo formado por

Si, Ti, Na y Mg indica para los primeros dos metales otra cuenca de aporte fluvial principalmente la relacionada a la Laguna de Términos, en tanto que para los últimos dos señala otras fuentes de aporte.

El Análisis de Conglomerados (Cluster) por estaciones delimita cuatro áreas, donde la primera asociada a la influencia fluvial tiene una forma similar a la que presentan la distribución de hierro, aluminio, potasio, titanio y zinc, el silicio en algunas de sus concentraciones mas altas sigue esta misma forma, que indica que las concentraciones de estos metales son influenciadas directamente por la descarga fluvial, y su distribución debida a las corrientes del Golfo de México. La segunda zona se encuentra frente a la Laguna de Términos y las concentraciones observadas son afectadas directamente por ella, el silicio junto con la materia orgánica se relacionan con la Laguna de Términos, en tanto que el zinc no se detectó para esta zona, esto nos marca una diferencia entre estas zonas, a pesar de ser ambas producto de aportes continentales. La tercera que es la zona de transición entre las dos provincias sedimentarias se ve señalada por la distribución zigzagueante de la mayoría de los metales, los carbonatos y la materia orgánica, dentro del sexto transecto del derrotero que incluye a las estaciones de la 31 a la 40. La última zona que corresponde a la Plataforma de Yucatán caracterizada por el alto contenido de carbonatos, estroncio y las mínimas concentraciones del resto de los metales y la materia orgánica (plano 16).

En el Análisis de Factores (Factor) el primer factor que explica el 83.26 % de la varianza representa las condiciones naturales de distribución de los sedimentos, para las variables (modo R) describe una relación inversamente proporcional de los metales y la materia orgánica con los carbonatos y el estroncio, donde el primer grupo caracteriza a la provincia terrígena y el segundo a la carbonatada. Para las estaciones (modo Q) el primer factor define tres zonas con características diferentes la primera corresponde a la provincia Terrígena, la segunda corresponde a la zona de transición entre las provincias sedimentarias y la tercera corresponde a la provincia Carbonatada.

Es evidente que este factor describe el comportamiento de las variables bajo la influencia de la dinámica marina, en general describe mas del 75 % de la varianza de todas las variables a excepción de bario y estroncio que son los que presentan concentraciones muy variables y distribuciones irregulares.

El segundo factor explica el 4.58 % del total de la varianza, para las variables (modo R) tiene las mayores cargas asociadas a el estroncio, al bario y la materia orgánica, que señalan una subpoblación con características irregulares, si consideramos las condiciones de aporte de cada una de estas variables en los sedimentos. Para las estaciones (modo Q) tiene las cargas distribuidas de manera irregular, en la provincia Terrígena influenciadas principalmente por las altas concentraciones de bario, las de estroncio y en ocasiones la materia orgánica, dentro de la provincia Carbonatada las fluctuaciones se deben a la

variabilidad del contenido de estroncio. Se debe mencionar que este factor explica el 43.60 % de la varianza para el estroncio, el 9.1 % de la varianza para el bario y el 3.5 % para la materia orgánica y establece que el estroncio es el metal que caracteriza este factor.

El predominio de el estroncio, bario y materia orgánica en el segundo factor representa una subpoblación al parecer producto de la influencia antropogénica, cuyos aportes provienen de la actividad industrial, intenso tráfico marítimo y explotación petrolera.

El tercer factor corresponde al 3.79 % de la varianza total, para las variables (modo Q) muestra que el bario y zinc son los metales que lo caracterizan e indicado una subpoblación restringida a la Sonda de Campeche. En las estaciones (modo R) se observa que existen altos valores de las cargas en la provincia Terrígena y parte de la zona de transición, que tienen una relación directa con la variación de la concentración de bario, en el resto del área de estudio las cargas son pequeñas.

La subpoblación definida por este factor se origina directamente de la plataformas de explotación petrolera, donde se utiliza la barita (BaSO_4) como lodo de perforación, Las concentraciones determinadas son 10 veces superiores a las consideradas por Holmes^{8p} producto de la actividad petrolera.

Este factor explica el 34.9 % de la varianza del bario y el 3.9 % del zinc, lo cual reafirma que esta población se debe a la contaminación producto de la explotación petrolera.

-Existen cuatro zonas con diferentes tipos de sedimentos dentro del área de estudio que son:

Zona I asociada al sistema fluvial Grijalva-Usumacinta.

Zona II asociada a la Laguna de Términos.

Zona III área de transición entre las dos provincias sedimentarias.

Zona IV área carbonatada.

-Los valores anormalmente altos de Ba, baja correlación con el resto de los metales, así como su predominio en el tercer factor y su distribución irregular dentro de la Sonda de Campeche, sugieren que parte de la concentración de este metal tiene su origen en las actividades de explotación petrolera.

-A través del análisis de la distribución de elementos de origen terrígeno se delimitó el área de influencia fluvial en esta región del Golfo de México.

-Para explicar la distribución irregular del Sr y sus altos valores es necesario ampliar el estudio de este metal para definir sus fuentes de aporte y como es atrapado en los sedimentos marinos.

AGRADECIMIENTOS

Deseo expresar, de manera especial, mi más sincero agradecimiento a la Dra. Leticia Rosales Hoz por su dirección apoyo y confianza en la realización de este trabajo.

A la Dirección General de Asuntos del Personal Académico (DGAPA), por la Beca-Tesis otorgada para la realización de la misma.

Al Dr. Arturo Carranza Edwards por sus valiosos comentarios y observaciones en mejora de este trabajo.

A Ricardo Salas C. por su valiosa ayuda y apoyo constante en la elaboración de este trabajo.

A la Q. F. B. Susana Santiago P. y la M. en C. Ubaldina Alvarez R. por su valioso apoyo y amistad.

A cada uno de los integrantes de mi familia por el apoyo sin limites.

A todas las personas que de algún modo colaboraron en la realización de esta tesis, a todos ustedes mil gracias.

REFERENCIAS.

- 1) Burke, W. H., Denison, R. E., E. A. Koepnick, R. B. Nelson, H. F. and Otto, J. B. (1983). Variation of seawater $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ throughout Phanerozoic time. *Geology*. 10:516-519.
- 2) Fyfe, W. S., (1984). The Geochemical Cycle En: M. E. Fleet (Ed.), Short Course In Environmental Geochemistry. Mineralogical Association of Canada, (1984). 10: 1-10.
- 3) Lowenstam, H. A., (1981). Minerals formed by organisms. *Science*. 211: 1126-1131.
- 4) Förstner, U., (1989). Contaminated Sediments, Ed. Springer-Verlag, Germany, pp. 5-13.
- 5) Wood, J. M. y Wang, H. K. (1983) Microbial Resistance to Heavy Metals. *Environ. Sci. Technol.* 17: 582A-590A. En: Förstner, U. Contaminated Sediments, Ed. Springer-Verlag, Germany, (1989); pp. 11.
- 6) Shirasago, G. B., (1991). Hidrografía y Análisis Frontogenético en el Sur de la Bahía de Campeche. Tesis de Maestría, Inst. Cienc. del Mar y Limnol. Univ. Nal. Autón. México.
- 7) Davies, D. K. y M. R. Facundus, (1971). Mineralogy, petrography and derivation of sands and silts of the continental slope, rise and abyssal plain of de Gulf of Mexico. U. S. Geol. Survey, Prof. Paper, in press. En: Contributions of the Geological and Geophysical Oceanography of the Gulf of Mexico. Chapt. 2. En: volume

3 Texas A&M University Oceanographic Studies. R. Rezak and V. J. Henry Eds. Houston, Texas 61 p. Gulf Pub. Co. (1972).

- 8) Rosales-Hoz, L., A. Carranza-Edwards, S. Arias-Reynada y S. Santiago-Pérez, (1992). Distribución de Metales en Sedimentos Recientes del Sureste del Golfo de México, An. Inst. Cienc. del Mar y Limnol. Univ. Nal. Autón. México. 19, en prensa.
- 9) Lugo, H. J., (1985). Las Estructuras Mayores del Relieve Terrestre, U.N.A.M. (Ed.), México. pp. 45-61.
- 10) Boillot, S., (1984). Geología de las Margenes Continentales, Ed. Mason, S. A. pp. 220.
- 11) Kanaev, V. F., L. I. Krasny, V. I. Marchenko, V. F. Chemekov y V. D. Dibner, (1978). Plataforma Continental En: Diccionario Geológico, Ed. Niedra. Moscú (1978). T. II, pp. 416-417.
- 12) Russell, R. J., (Ed.) (1975). Glossary of Terms Used in Fluvial, Deltaic, and Coastal Morphology and Processes, Coastal Studies Institute Louisiana State University, Baton Rouge Louisiana; pp. 97.
- 13) Krynine, P. D., (1948). The Megascopic Study and Field Classification of Sedimentary Rocks, Jour. Geol. 56: 130-165.
- 14) Goldberg, E. D., (1954). *J. Geol.* 62:249.
- 15) Arrhenius, G. (1963). In *The Seas*. M. N. Hill (Ed.). Interscience, New York. p. 655.

- 16) Chester, R., (1990). Marine Geochemistry. Ed. Anwin Himan, London . pp. 461-464.
- 17) Drever I. J., (1988). The Geochemistry of Natural Waters, Ed. Prentice Hall, U. S. A. pp. 437.
- 18) Tchernia, P., (1980). Descriptive Regional Oceanography, Ed. Pergamon Press, 3, pp. 249.
- 19) Antoine, J. W., R. G. Martin, T. G. Pyle y R. W. Brayant, (1974). Continental Margins of the Gulf of Mexico. In: Burke C. A. y C. L. Drake (Eds.) Geology of the Continental Margins. Ed. Springer-Verlag. New York. pp.
- 20) Martin, R. G. y A. H. Bouma, (1976). Physiography of the Gulf of Mexico. En: Bouma, et. al. (eds.), 1976, Beyond the Shelfbreak, A.A.P.G., Marine Geology Comm. Short Course, cap. 2 pp. 3-19.
- 21) Vasili'ev, D. y A. Torin, (1969). Oceanography and Fishing Biological Characteristics of Gulf of Mexico and the Caribbean, Sea. En: Bodganov (Ed.), Soulet-Cuban Reserch pp. 225-250.
- 22) García, E., (1973). Modificaciones al Sistema de Clasificación Climática de Koppen. Inst. Geog. Univ. Nal. Autón. de México. pp. 264.
- 23) Bessonov, N., O. González y A. Elizarov, (1969). Resultados de las investigaciones Cubano-Soviéticas en el Banco de Campeche. UNESCO (Ed.). Coloquio Sobre Investigaciones y Recursos del Mar Caribe y Regiones Adyacentes. París. pp. 317-323.

- 24) Gutierrez-Estrada, M., A. Galaviz y Castro, (1978). Fisiografía y Sedimentos Recientes de las Lagunas El Carmen y Machona, Tabasco, México. Mem. VI Congreso Nacional de Oceanografía (Mex.).
- 25) Armstrong, R. S. y Grady, (1967). Geronimo Crusier Entire Gulf of Mexico in Late Winter. Com. Fish. Rev. 29(10):35-40.
- 26) Capurro, A. L., (1969). La Circulación Océánica en el Golfo de México. Mem. IV Congreso Nacional Océanográfico (Mex.) pp. 3-12.
- 27) Paez-Osuna, F., M. L. Fong-Lee y H. Fernández-Pérez, (1984). Comparación de Tres Técnicas para Analizar Materia Orgánica en Sedimentos, An. Inst. Cienc. del Mar y Limnol. Univ. Nal. Autón. México. 11(1): 257-263.
- 28) Dean, W. E. Jr., (1974). Determination of Carbonate and Organic Matter in Calcareous Sediments and Sedimentary Rocks by Loss on Ignition: Comparison with other methods. J. Sedim. Petrol., 44: 242-248.
- 29) Johnson, T. C. y J. A. Maxwell, (1981). Rock and Mineral Analysis. 27 Ed: Elving, P. J., J. D. Winefordner y I. M. Kolthoff (eds.), Chemical Analysis Interscience, New York, pp. 138.
- 30) Gaudette, H. E., W. R. Flight, L. Toner y D. M. Folger, (1974). A Inexpensive Titration Method for the Determination of Organic Carbon in Recent Sediments. J. Sedim. Petrol., 44: 249-253.

- 31) Walkley, A. y I. A. Black, (1934). An Examination of the DeGharenhoff Method for Determining Soil Organic Matter and a Proposed Modification of the Chromic Acid Titration Method. *Soil Science* 27: 29-38.
- 32) Jackson, M. L., (1970). *Análisis Químico de Suelos.* Ed. Omega, Barcelona. p. 283.
- 33) Okuda, T., (1964). Some Problems for the Determination of Organic Carbon in Marine Sediments. *Bol. Inst. Oceanog. Univ. Oriente* 3: 106-117.
- 34) Loring, D. H., (1976). The Distribution and Partition of Zinc Copper and Lead in Sediments of the Saguenary fiord. *Can J. Earth Sci.* 13: 960-971.
- 35) Loring, D. H. y R. T. T. Rantala, (1977). Geochemical Analyses of Marine Sediments and Suspended Particulate Matter. *Fisheries and Marine Service. Technical Report* 700. pp. 44.
- 36) Agemian, H. and A. S. Y. Chau, (1976). Evaluation of extraction techniques for the determination of metals in aquatic sediments. *The Analyst.* 101(207): 761-767.
- 37) Davies, J. C., (1986). *Statistics and Data Analysis in Geology.* Ed. John Wiley and Sons. Singapore. pp 646.
- 38) Roméburg, H. C., (1984). *Cluster Analysis for Reserchers.* Ed. Lifetime Learning Publications. U. S. A. pp. 334.
- 39) Holmes, W. C., (1981). Geochemical Indices of Fine Sediment Transport, Northwest Gulf of Mexico. *J. of Sed. Petrology* 52: 307-321.

- 40) Rothwell, R. G., (1989). Minerals and Mineraloids in Marine Sediments an optical identification guide. Ed. Elsevier Applied Science. U. S. A. pp. 279.
- 41) Salas-Colunga, R. y A. Z. Marquez-García, (1992). Presencia de Hidrocarburos en los Sedimentos de La Porción Sur del Golfo de México. IX Congreso Nacional de Oceanografía, Boca del Río Ver.
- 42) Emilson, I., (1976). La Oceanografía Regional con Respecto a los Problemas Actuales y Futuros de la Contaminación y de los Recursos Vivos del Golfo de México. Reunión Internacional de Trabajo COI/OAA/PNUMA, Sobre la Contaminación Marina en el Caribe y Regiones Adyacentes, Puerto España, Trinidad.
- 43) Schnitzer, M., (1984). Soil Organic Matter En: M. E. Fleet (Ed.), Short Course In Enviromental Geochemistry. Mineralogical Association of Canada, (1984). 10: 238.
- 44) Skinner, B. J. (1969). *Earth resources*. Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, N. J. p.p. 150.
- 45) Kabata-Pendias, a. y H. Pendias, (1984). *Trace Elements in Soils and Plants*. C.R.S. Press, Inc. Boca Raton, Florida. p.p. 315.
- 46) Berner, E. K. y R. A. Berner, (1987). *The Global Water Cycle*. Pretice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, N. J. p.p. 397.