



Posgrado en Ciencias del Mar y Limnología  
Universidad Nacional Autónoma de México



U N A M

03065  
3

Evaluación de Metales Pesados en el área  
de las Plataformas Petroleras de la Bahía  
de Campeche

**T E S I S**

Que para obtener el grado académico de

**Maestra en Ciencias del Mar  
Oceanografía Química**

p r e s e n t a

***Q. Ruth Esther Villanueva Estrada***

Director de Tesis:

Dra. Ma. T. Leticia Rosales Hoz

Comité Tutorial:

Dra. Ma. Aurora Armienda Hernández

Dr. Arturo Carranza Edwards

Dr. Federico Paéz Osuna

Dr. Alejandro Ortega Osorio

México D.F.

2000

287013



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

## DEDICATORIAS

### A DIOS

*A mi esposo GABRIEL por el gran apoyo que cada día me brindas y por ese gran amor y paciencia que tienes para conmigo. Que este sea el primer triunfo juntos del resto de nuestras vidas.*  
TE ADORO

*A mi hijo FERNANDO ISRAEL, a quien dedico con todo cariño el esfuerzo puesto en este trabajo, y espero te sirva como ejemplo de superación y empeño*

*A mis papas, PEDRO y ENRIQUETA por el gran apoyo incondicional que siempre me han brindado y por la confianza que siempre han tenido en mí*

*A mis hermanas, MÓNICA Y EDITH  
A mis cuñados, MARIO Y CARLOS  
A mi sobrino, DAVID ANTONIO*

## AGRADECIMIENTOS

A la Dra. Leticia Rosales Hoz, por su apoyo en la elaboración de la tesis como tutora, pero también le agradezco su amistad y paciencia indispensables para la formación de un buen equipo.

A la Dra. Aurora Armienta, al Dr. Arturo Carranza, al Dr. Federico Páez y al Dr. Alejandro Ortega, por dedicar un poco de su valioso tiempo en la asesoría de la tesis, cuyas observaciones enriquecieron este trabajo.

A la QFB Susana Santiago por aguantarme en el laboratorio otros años más pero agradezco más su amistad y su confianza, gracias amiga.

A CONACYT por el apoyo económico que recibí durante la trayectoria de mis estudios de posgrado.

Al M. En C. Eduardo Morales, por la elaboración de los análisis granulométricos, pero también por cooperar con un poco de entusiasmo por ese gran carácter que tienes.

Al M. En C. José Luis Bahena, por ayudarme en la colecta de mis muestras.

Al Dr. Adolfo Gracia, responsable del proyecto IMPACTO I, por permitirme colaborar en el crucero.

Al Prof. Pedro Villanueva, por permitirme realizar los análisis volumétricos en el laboratorio de Química Analítica, así como por sus consejos, gracias colega.

A Alejandra, Estela, Maribel, Claudia, Anita por compartir un mismo espacio.

A las autoridades del Instituto de Ciencias del Mar y Limnología.

## RESUMEN

El objetivo del presente estudio es contribuir al conocimiento sobre el origen y distribución de los metales pesados en el área de las plataformas petroleras del sureste del Golfo de México. Para lo cual se seleccionaron cuatro zonas: zona A, se localiza cerca de la desembocadura de los ríos Usumacinta-Grijalva; zona B y C se encuentran dentro del área de las plataformas petroleras; zona D, se localiza cerca de la plataforma carbonatada de Yucatán.

Se colectaron muestras de sedimento superficial y agua de fondo y en el laboratorio se analizó la textura del sedimento, así como la concentración de carbonatos, materia orgánica, elementos mayores ( $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $K_2O$ ,  $Na_2O$ ,  $TiO_2$ ,  $MnO$ ,  $MgO$ ,  $CaO$  y  $P_2O_5$ , en %), elementos traza totales y biodisponibles (Ba, Cu, Cr, Co, Ni, Zn, V, Sr, Pb, en ppm) y por último la concentración de metales traza en las diferentes fases geoquímicas sedimentarias. En agua de fondo se analizó carbono orgánico disuelto y metales traza (V, Cr, Cu, Ni, Sr, Ti, en ppb).

Los resultados mostraron que las 4 zonas mostraron un sedimento lodoso (>95%), lo que indica que es un área de baja energía. En la zona D hay presencia de grava (1.17% en promedio). El contenido de c-orgánico es inverso al contenido de carbonato de calcio, siendo los valores muy homogéneos y bajos (0.65-1.34%) en las 4 zonas, mientras que el contenido de carbonato de calcio oscila entre 12.0-54.6% aumentando de la zona A hacia la zona D. Se observó una mayor concentración de los óxidos de Si, Al, Fe, Mn, K y Ti en la zona A, proveniente del sistema fluvial Usumacinta-Grijalva., mientras que los óxidos de Mg, Ca, P y Na presentaron concentraciones más altas en la zona D. La distribución de los metales pesados totales Cu, Zn, Ni, Cr, V y Ba a lo largo de las 4 zonas estudiadas fue  $A > B > C > D$ . El rango de concentraciones para Cu (7.7-16.6 ppm) y Zn (54.2-99.9 ppm) indican que el área posiblemente no se encuentra contaminada por estos elementos. Las concentraciones de Cr (74.3-131.1 ppm) y Pb (41.2-50.0 ppm) indican que el área estudiada probablemente se encuentra moderadamente contaminado por éstos elementos. El Ni y V presentaron concentraciones variando de 57.8 a 115.7 y de 162.7 a 328.6 ppm respectivamente. La concentración de Ba fue más alta en las zonas cerca de las plataformas petroleras (zona B y C), mientras que la zona A refleja la influencia del sistema fluvial Usumacinta-Grijalva con una concentración promedio de 184.6 ppm. Mientras que el Sr presentó una distribución contraria:  $D > C > B > A$ . Se realizó análisis de componentes principales, extrayendo 2 factores. El factor 1 explica el 62.6% de la varianza total y está compuesto por las variables:  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $MnO$ ,  $K_2O$ ,  $TiO_2$ , Cr, Cu, Ni, V y Zn presentando alta carga positiva, indicando sedimentos de origen terrígeno. Presentaron alta carga negativa las variables: Sr, CaO,  $P_2O_5$ ,  $CaCO_3$  y  $MgO$ , característico de un sedimento carbonatado.

Se realizó fraccionamiento geoquímico a una muestra representativa por zona, estación 41 (zona A), estación 64 (zona B), estación 85 (zona C) y estación 92 (zona D). Se observó que la fracción litogénica es la principal fracción a la que se asocian los metales pesados, siendo el Cr, Ni, V, Zn y Co los que presentan mayor proporción en esta fracción y el Sr, Ba y Pb los elementos más movilizados y con menor proporción asociada a la fracción residual. La fracción de óxidos de Fe y Mn juega un papel importante en la retención de metales pesados, ya que es la segunda fracción a la que se asocian los metales pesados. Los elementos que presentan una mayor proporción a esta fracción corresponden a la estación 41, la cual es la que se encuentra más cerca de los ríos Usumacinta-Grijalva. El Sr, Ba y Pb se asocian en mayor porcentaje a la fracción carbonatada. La fracción correspondiente a los carbonatos es la 4a fracción a la que se asocian los metales en la estación 41 (menor contenido de carbonatos), pero mientras aumenta la cantidad de carbonatos, dicha fracción ocupar el 3er lugar después de la fracción residual y los óxidos de manganeso y hierro con elementos asociados en mayor proporción. El número de metales pesados asociados a la materia orgánica disminuye conforme el contenido de c-orgánico disminuye, esto es de la estación 41 (7 metales pesados) a la estación 92 (4 metales pesados).

La mayor concentración de Cu disuelto en la zona D asociado con los mayores valores de COD sugieren que el cobre está complejado con el c-orgánico disuelto ( $r=0.802$ ). Los patrones de distribución de cromo, níquel y titanio, muestran una mayor concentración en la zona A, lo que sugiere que hay influencia de las descargas de los ríos Usumacinta-Grijalva y de las plataformas petroleras. El vanadio y el estroncio presentan concentraciones muy homogéneas a lo largo de las cuatro zonas estudiadas, con un intervalo de concentración de 12.6-44.0 y de 4.6-6.8  $\mu g/L$  respectivamente.

## ÍNDICE.

	Página
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 Importancia del estudio de los metales en ambientes marinos.	
1.2 Alcances de la evaluación de los metales pesados.	
1.3 Objetivos.	
2. ANTECEDENTES	11
2.1 Importancia del Golfo de México.	
2.2 Estudios realizados en el Golfo de México.	
2.3 Criterios de calidad para metales pesados en agua y sedimento.	
3. ÁREA DE ESTUDIO	20
3.1 Generalidades.	
3.2 Caracterización del sedimento.	
3.3 Caracterización de las masas de agua.	
3.4 Circulación en el Golfo de México.	
3.5 Actividades portuarias que se desarrollan en el Golfo de México.	
4. METODOLOGÍA	28
4.1 Trabajo de campo.	
4.2 Sedimento superficial.	
4.2.1 Análisis granulométrico de elementos mayores.	
4.2.2 Determinación de carbono orgánico.	
4.2.3 Determinación de la pérdida por calcinación.	
4.2.4 Determinación del contenido de carbonatos.	
4.2.5 Análisis químico de elementos mayores por fluorescencia de rayos X.	
4.2.6 Análisis químico de elementos traza y biodisponibles por absorción atómica de flama.	
4.2.7 Fraccionamiento geoquímico del sedimento.	
4.3 Agua de fondo	
4.3.1 Determinación de carbono orgánico disuelto.	
4.3.2 Análisis químico de metales traza disueltos en agua.	
5. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	59
5.1 Sedimento superficial	
5.1.1 Análisis granulométrico.	
5.1.2 Análisis del contenido de carbonatos y carbono orgánico.	
5.1.3 Análisis de elementos mayores.	
5.1.4 Análisis de elementos pesados total y biodisponible.	
5.1.5 Análisis estadístico.	
5.1.6 Análisis del fraccionamiento geoquímico.	
5.2 Agua de fondo.	
5.2.1 Parámetros fisicoquímicos de agua de fondo.	
5.2.2 Carbono orgánico disuelto.	
5.2.3 Metales traza disueltos en agua de fondo.	
6. CONCLUSIONES	123
7. BIBLIOGRAFÍA	127

## ÍNDICE DE FIGURAS.

	Página	
Figura 1	Curvas de dosis-respuesta de elementos esenciales y no esenciales	3
Figura 2	Mecanismos propuestos para la entrada de iones metálicos a la célula	5
Figura 3	Mapa del área de estudio en la Bahía de Campeche	21
Figura 4	Contenido de carbonatos en sedimentos de fondo	23
Figura 5a	Distribución granulométrica de sedimentos superficiales	24
Figura 5b	Color del sedimento seco del sureste del Golfo de México	24
Figura 6	Patrón de circulación general en el Golfo de México	26
Figura 7	Principales rutas marítimas en el Golfo de México empleadas para la exportación de petróleo crudo mexicano proveniente de la Sonda de Campeche	27
Figura 8	Extracción de metales traza totales en sedimento utilizando tres técnicas diferentes	43
Figura 9	Análisis textural promedio para cada zona de la Bahía de Campeche	61
Figura 10	Contenido de carbonatos y materia orgánica en sedimento superficial de la Bahía de Campeche	64
Figura 11a	Biodisponibilidad de Cu, Sr, Cr, Ba y V en la Bahía de Campeche	72
Figura 11b	Biodisponibilidad de Zn, Ni, Pb y Co en la Bahía de Campeche	73
Figura 12	Grupo de factores obtenidos para sedimento superficial de la Bahía de Campeche	88
Figura 13a	Especiación química en sedimento de la estación 41	91
Figura 13b	Especiación química en sedimento de la estación 64	98
Figura 13c	Especiación química en sedimento de la estación 85	102
Figura 13d	Especiación química en sedimento de la estación 92	107
Figura 18	Determinación de la masa de agua en el área de muestreo en la Bahía de Campeche utilizando un diagrama T-S	114
Figura 19	Concentración promedio COD y metales traza en agua de fondo para cada zona de la Bahía de Campeche	116

## ÍNDICE DE TABLAS.

	Página
Tabla 1	2
Tabla 2	4
Tabla 3	17
Tabla 4	18
Tabla 5	29
Tabla 6	38
Tabla 7	45
Tabla 8	46
Tabla 9	47
Tabla 10	48
Tabla 11	51
Tabla 12	54
Tabla 13	55
Tabla 14	56
Tabla 15	58
Tabla 16	60
Tabla 17	63
Tabla 18	66
Tabla 19	69
Tabla 20	70
Tabla 21	71
Tabla 22	85
Tabla 23	91
Tabla 24	98
Tabla 25	102
Tabla 26	107
Tabla 25	115



## 1. INTRODUCCIÓN.

Los océanos y mares, son fuente de alimento, pero también el último receptáculo de contaminantes. Cuando el organismo muere, pasa a formar parte del detrito y los metales que alguna vez asimilaron son gradualmente concentrados en estos cuerpos de agua. Muchos de los metales en altas concentraciones son tóxicos para la biota marina y humana. Por los eventos catastróficos que pueden causar los metales tóxicos y por sus efectos significantes a la salud humana, actualmente hay gran interés en el estudio químico de la toxicidad en el ambiente marino (Sadiq, 1992).

### 1.1 Importancia del estudio de metales en ambientes marinos

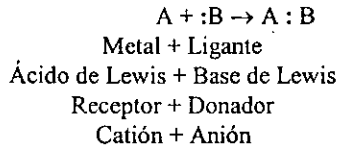
El término metal se usa para designar al elemento que es buen conductor de electricidad y cuya resistencia eléctrica es directamente proporcional a la temperatura absoluta, maleable y dúctil. Entre otras características particulares que definen las propiedades físicas y químicas de los metales en la tabla periódica se encuentran: conductividad (eléctrica y térmica), densidad, radio atómico y iónico, electronegatividad y números de oxidación.

Los metales pesados según Nieboer y Richardson (1980), son los que tienen densidad mayor a  $5 \text{ g/cm}^3$ , lo cual incluye a los elementos de los grupos II A, III B, IV B, V B y VI B de la tabla periódica y clasifican a los metales como:

Metales tipo A: configuración electrónica de gas inerte, se clasifican como cationes de "esfera dura"; estos iones pueden ser visualizados con simetría esférica, su forma no se deforma bajo la influencia de campos electrónicos, como aquellos que producen los iones cargados adyacentes, es decir son de baja polarizabilidad. Forman complejos preferencialmente con iones  $\text{F}^-$  y ligantes que tiene oxígeno como donador (Tabla 1).

Metales tipo B: de 10 a 12 electrones en su capa externa, baja electronegatividad, alta polarizabilidad, es decir son más fácilmente polarizables y son caracterizados como cationes de esfera dura. Se enlazan a bases como SH (compuestos con azufre) y NH (compuestos con nitrógeno) en enzimas y son potencialmente peligrosas a la salud humana (Tabla 1).

Por definición química, el metal reacciona como aceptor de pares de electrones (ácido de Lewis) con un donador de electrones (base de Lewis):



El metal forma complejos dependiendo de la fuerza de enlace y del valor de la constante de equilibrio para los complejos. Un aceptôr fuerte (ácido duro o metal de clase A) siempre va a donar su par de electrones a un donador fuerte (base dura o ligante de clase A); mientras que un aceptor débil (ácido blando o metal de clase B) va a coordinarse con un donador débil (base blanda o metal de clase B) (Tabla 1).

**TABLA 1.** Clasificación de metales pesados y ligantes asociados (tomada de Rudd, 1987).

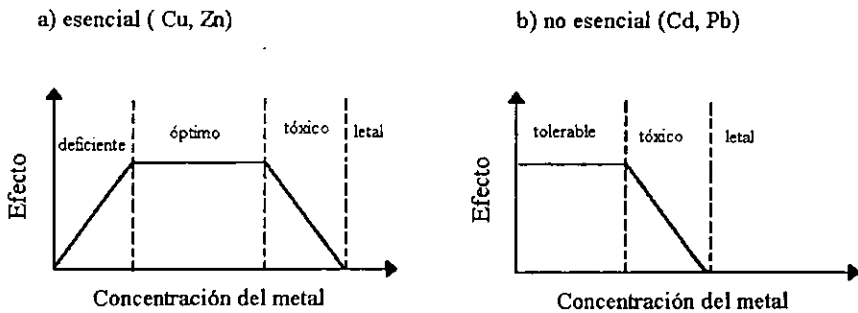
<b>Aceptores duros/ácidos/metales clase A</b> $K^+$ , $Na^+$ , $Be^{2+}$ , $Ca^{2+}$ , $Mg^{2+}$ , $Al^{3+}$ , $Co^{3+}$ , $Cr^{3+}$	<b>Intermedios</b> $Co^{2+}$ , $Cu^{2+}$ , $Fe^{2+}$ , $Ni^{2+}$ , $Pb^{2+}$ , $Zn^{2+}$ , $Sn^{2+}$ , $V^{2+}$ , $Sb^{3+}$ , $Sn^{4+}$	<b>Aceptores suaves/ácidos/metales clase B</b> $Ag^+$ , $Cu^+$ , $Tl^+$ , $Hg^+$ , $Bi^{3+}$ , $Tl^{3+}$ , $Pb^{4+}$ , $Au^+$
<b>Donadores duros/bases/ligantes clase A</b> $H_2O$ , $OH^-$ , $F^-$ , $SO_4^{2-}$ , $CO_3^{2-}$ , $O^{2-}$ , $PO_4^{3-}$ , $HPO_4^{2-}$ , $ROH$ , $RCOO^-$ , $ROR$	<b>Intermedios</b> $Br^-$ , $NO_2^-$ , $SO_3^{2-}$ , $NH_3$ , $RNH_2$ , $R_2NH$ , $R_3N$ , $CONR$	<b>Donadores suaves/bases/ligantes clase B</b> $H^-$ , $I^-$ , $R^-$ , $SH^-$ , $RS^-$ , $S^{2-}$ , $CO$ , $CN^-$ , $R_2S$

Las clasificaciones biológicas se basan en la concentración del metal para ser fisiológicamente requerido y así diferenciar un metal esencial o tóxico. Los metales pesados son constituyentes importantes de ecosistemas acuáticos. Por ejemplo los metales pesados "esenciales" son requeridos por la biota acuática en cantidades particulares (más pequeño que 0.01% de la masa del organismo) como cofactores o para otros propósitos bioquímicos. Esto se observa en la gráfica de la figura 1a, el cual ilustra una curva de dosis-respuesta en un rango de deficiencia a un exceso con respecto a la concentración del metal pesado. La meseta de la figura 1a refleja la concentración del metal (por ejemplo el Cu o Zn) óptimo para el crecimiento, estado de salud estable y reproducción e indica que la deficiencia y el exceso son dañinos al organismo.

Es importante hacer notar que todos los metales esenciales a la vida son tóxicos cuando se suministra en exceso (Simkiss y Taylor, 1989).

Así mismo, los metales pesados “no esenciales” pueden ser tóxicos a muy bajos niveles de concentración. La curva es un poco diferente para metales no esenciales y son aquellos que no tienen una función biológica benéfica. La gráfica de dosis-respuesta de un metal pesado no esencial (por ejemplo el Cd o Pb) se muestra en la figura 1, donde a bajas concentraciones el metal pesado es tolerable y comienza a ser tóxico al aumentar la concentración del metal, el cual puede llegar a ser letal (Simkiss y Taylor, 1989).

**FIGURA 1.** Curvas de dosis-respuesta de elementos esenciales y no esenciales (Simkiss y Taylor, 1989).



Förstner y Wittman (1979) unen las clasificaciones biológicas y químicas de los metales pesados señalando que los ácidos o aceptores débiles se enlazan a donadores débiles como los grupos sulfhidrilos que se encuentran con la proteína y son sitios activos químicamente. Esta unión de metal pesado-grupo sulfhidrido podría aumentar los efectos tóxicos del metal pesado.

La tendencia y la velocidad con la cual un metal participa en un proceso biológico o geoquímico dependen de su forma química (especiación). Por ello la especiación química es uno de los parámetros más importantes para entender el mecanismo en que actúan los metales en el ambiente marino.

Los procesos que pueden afectar la concentración de los metales en el ambiente marino son diversos. En la tabla 2 se resumen los principales procesos involucrados en el ciclo geoquímico y biológico.

**TABLA 2.** Principales procesos del ciclo geoquímico y biológico en ambientes marinos (La información para la elaboración de la tabla se obtuvo de Sadiq, 1992).

CICLO GEOQUÍMICO:	CICLO BIOLÓGICO:
Transporte	Bioacumulación
Adsorción	Eliminación
Desadsorción	Biodisponibilidad
Precipitación	Toxicidad
Disolución	Biotransformación
Acomplejación	

La bioacumulación de metales pesados tiene como resultado que los tejidos de un organismo presenten concentraciones superiores a las del ambiente en donde se desarrolla. Simkiss y Taylor (1989), proponen las vías de acumulación de metal por los organismos acuáticos, identificando seis posibles tipos de entrada (Fig. 2).

Algunos procesos biológicos en el medio ambiente acuático pueden servir como mecanismos para movilizar metales pesados. En este sentido la acción bacteriana tiene un importante papel en la movilización de metales tóxicos en el ambiente acuático; el mecanismo consiste en transformar estas sustancias tóxicas a compuestos no tóxicos (Mandelli, 1979).

El comportamiento químico de cualquier elemento en el ambiente depende de la naturaleza del compuesto y de la especie química. Los efectos fisiológicos, toxicológicos y ecológicos de un metal están fuertemente relacionados con su especiación. Así por ejemplo, el efecto del cobre en el crecimiento de las algas depende de si el cobre está como ion  $\text{Cu}^{2+}$  o formando complejos con el carbonato o ligantes orgánicos (Sadiq, 1992).

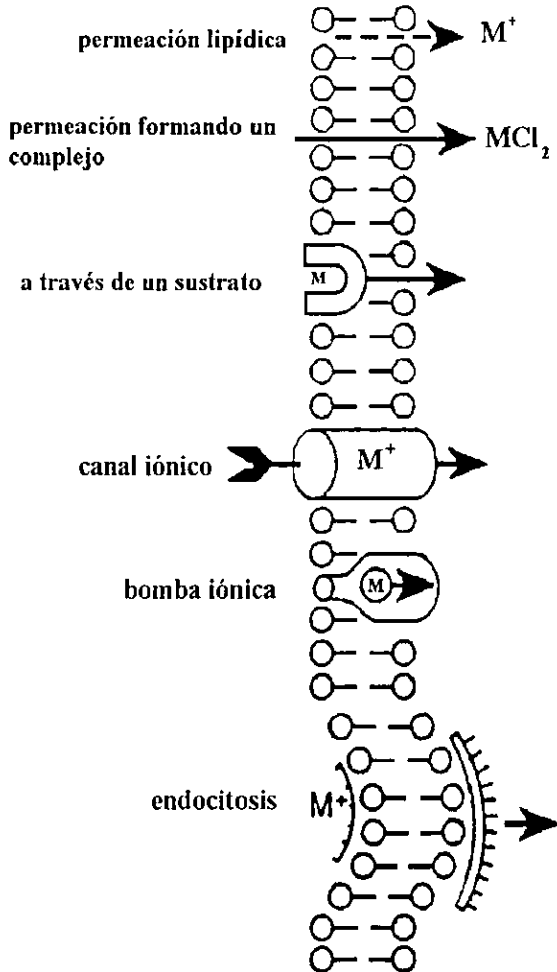


FIGURA 2. Mecanismos propuestos para la entrada de iones metálicos a la célula (Simkiss y Taylor, 1989).

La disponibilidad de los elementos pesados por los organismos puede ser influenciado por los siguientes factores (Salomons y Förstner, 1984):

1. Las características fisiológicas de los organismos (bioacumulación, biotransformación).
2. La especie química de los elementos pesados disueltos, la cual está en función de las características químicas y físicas del agua.
3. La forma química de los elementos pesados en los sólidos.

Con respecto al factor 3, la biodisponibilidad y la forma como se encuentra el metal pesado en el sedimento, experimentos realizados por Luoma y Jenne (1976) indicaron que los datos de especiación no se relacionan de una manera simple con la biodisponibilidad para el metal pesado respectivo. Esto se debe principalmente a que existen efectos de competencia entre sitios de adsorción entre el sustrato sólido y mecanismos selectivos de entrada del metal por los diferentes organismos.

Tessier *et al.*(1982), Luoma y Bryan (1978a; 1978b) llegan a las mismas conclusiones al realizar investigaciones sobre biodisponibilidad y fraccionación de metales pesados en los sedimentos:

1.- Sólo una parte de los metales en el sustrato sedimentario está disponible para los organismos.

2.- Los óxidos de hierro juegan un papel de “protección” para el consumo del metal por los organismos cuando compiten con los mecanismos biogénicos para la absorción del metal.

El uso de la concentración total del metal pesado como criterio para evaluar los efectos de la contaminación en sedimento implica que todas las formas de un metal dado tienen el mismo impacto en el ambiente, lo cual no es correcto (Tessier *et al.*, 1979). Conceptualmente, el material sólido puede ser dividido en 5 fracciones específicas a las cuales se les puede extraer el metal pesado usando reactivos específicos:

1) **Fracción Intercambiable.** La adsorción puede definirse como el enlace reversible de un soluto en gran parte por fuerzas eléctricas en una matriz sólida (superficies) en agua de mar (particulados) y sedimento.

Las reacciones de adsorción ocurren principalmente en arcillas, óxidos o hidróxidos de Fe y Mn, carbonatos de calcio y/o materia orgánica. La adsorción ofrece un importante mecanismo de “barrido o limpieza” ya que los metales pesados son adsorbidos por material particulado y llevados al sedimento.

Físicamente, las arcillas son minerales de silicatos cargados negativamente y por lo tanto tienen la capacidad de absorber iones cargados positivamente en el agua de mar, como metales pesados; el intercambio se lleva a cabo por reemplazamiento isomorfo (mismo tamaño) o porque la arcilla tiene sitios cargados negativamente vacíos. Dentro de los principales tipos de arcillas, los que tienen más capacidad de intercambio catiónico son (Hall, 1998): montmorillonita > illita > clorita > caolinita.

La adsorción de metales puede ser algo más que simplemente interacción electrostática, y la unión es más fuerte para formar un enlace parcialmente covalente, por ejemplo la formación de complejos hidróxido:



Y depende de la estabilidad de la formación del complejo.

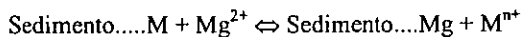
Los elementos que son afines a los óxidos e hidróxidos de Fe se debe a que este tipo de partículas tienen una carga neta positiva en sedimento y agua de mar; los elementos afines a los óxidos e hidróxidos de Mn son debido a la carga neta negativa en las superficies de estas partículas (Sadiq, 1992).

En la adsorción de metales por partículas biogénicas (carbonato de calcio o materia orgánica) ocurren dos reacciones (Stumm y Morgan, 1981)

1ª reacción (rápida): representa la adsorción física de los iones metálicos en la superficie de carbonato.

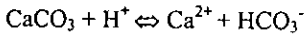
2ª. Reacción (lenta): resultado de la precipitación de complejos metálicos.

Para la extracción de metales intercambiables o de enlace débil, la adición de altas concentración de algún catión, como  $Mg^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $NH_4^+$  Y  $Li^+$ , tenderá a liberar cationes intercambiable del sedimento mediante la reacción (García, 1997):



**2) Fracción enlazada a carbonatos.** Dependiendo del clima y de las condiciones locales, los carbonatos pueden ser el receptor principal para los metales pesados. Esta fracción puede ser susceptible a cambios de pH. Los elementos pesados pueden coprecipitar con los carbonatos o reemplazar al calcio en el mineral. En los sedimentos, se ha observado gran afinidad por los carbonatos por parte de los siguientes elementos (Hall, 1998): Co, Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb y Sr.

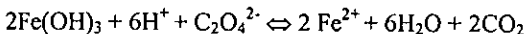
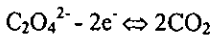
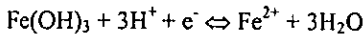
Con el fin de obtener los metales asociados con los carbonatos, se necesita una solución ligeramente ácida para disolver el carbonato de calcio y liberar los metales incorporados en las estructuras minerales:



El buffer de acetato de sodio/ácido acético a pH 5 es el método adecuado para la disolución selectiva de la fase carbonatada (Chao, 1984; Kersten y Förstner, 1989; Hall *et al.*, 1996; Robbins *et al.*, 1984).

**3) Fracción enlazada a los óxidos de Fe y Mn.** El sedimento contiene grandes cantidades de óxidos de Fe y Mn y la asociación de metales pesados en esta fracción depende de (Hall, 1998): a) las condiciones pH-Eh; b) el grado de cristalinidad de los óxidos y por tanto de su reactividad, el manganeso presenta varios estados de oxidación, existiendo en muchas formas cristalinas; c) abundancia relativa y d) la presencia de materia orgánica como competencia, el cual depende de las condiciones del medio.

Para liberar los metales pesados de los óxidos e hidróxidos de Fe y Mn se usan agentes reductores como la hidroxilamina ( $\text{NH}_2\text{OH}$ ), oxalato ( $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ) y ditionito ( $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ ), los cuales reducen el Mn (III) y Mn (IV) a Mn (II) y el Fe (III) a Fe (II). Las siguientes reacciones ejemplifican los procesos reductores (García, 1997):

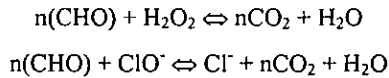


Si se considera que las especies reducidas de hierro y manganeso son solubles, los metales que estén asociados a los oxihidróxidos son liberados a la solución (Fergusson, 1990).

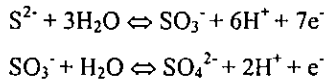
**4) Fracción enlazada a la materia orgánica y sulfuros.** Los metales pesados pueden enlazarse a varias formas de la materia orgánica: organismos vivos, detrito, adherirse a partículas minerales, etc. (Tessier *et al.*, 1979). La materia orgánica consiste de sustancias húmicas: amorfos, de color café o negro, hidrofílicas, sustancias de alto peso molecular. Características importantes de estos compuestos son la habilidad de formar sales solubles e insolubles en agua, forma complejos con los iones metálicos y óxidos acuosos e interactúan con arcillas minerales. Bajo condiciones oxidantes, la materia puede ser degradada, liberando metales solubles (Hall, 1998).



La materia orgánica se descompone mediante su oxidación con el uso de reactivos como el peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) o utilizando alguna sal de hipoclorito ( $\text{ClO}^-$ ) mediante las siguientes reacciones (García, 1997):



Después de la oxidación, los metales adsorbidos o asociados a diferentes materiales orgánicos son liberados, la formación de agua en el proceso anterior tiende a oxidar la fracción de metales adsorbidos a los sulfuros. Al oxidarse el azufre de sulfuros a sulfito y sulfato, la fracción de metales asociados se libera en el proceso:



5) **Fracción residual.** La parte final de la extracción consiste en la digestión de las estructuras resistentes como los silicatos detríticos y algunos minerales primarios, utilizando una mezcla de ácidos:  $\text{HCl-HNO}_3\text{-HF}$ , para poder liberar los metales que forman parte de la estructura cristalina del mineral. Estos metales se espera que no sean liberados al agua en los sistemas naturales por mucho tiempo.

## 1.2 Alcances de la evaluación de metales pesados en este trabajo

Se encuentran en la literatura diversos trabajos relacionados con la determinación de metales pesados totales en sedimento, lo cual constituye la base para el conocimiento de los procesos que se llevan a cabo en el área de estudio. Sin embargo, los estudios de concentración total no son tan precisos en la determinación del grado de toxicidad que presentan. El uso de extracción secuencial para determinar en qué fase geoquímica del sedimento se encuentra enlazado el metal es de importancia tal, que de acuerdo con la especie química en que se encuentra, participa en un proceso biológico o geoquímico.

Por otra parte, son pocos los trabajos realizados en agua de mar, a causa de la complejidad del método analítico para la determinación de metales pesados en una matriz salina y cada vez se afina más la técnica para detectar concentraciones del orden de  $\mu\text{g/L}$  de metales disueltos. Sin embargo, este tipo de trabajos da una idea general de la distribución de los metales en los océanos.

La meta de este tipo de estudios es generar información más detallada sobre los procesos químicos que llevan a cabo los metales en dos grandes compartimentos del océano: agua y sedimento y la influencia que tienen las diferentes actividades que se desarrollan en el Golfo de México a gran escala.

### **1.3 Objetivos**

El objetivo principal del presente trabajo es contribuir al conocimiento sobre el origen y distribución de los metales pesados en áreas adyacentes a las plataformas petroleras del sureste del Golfo de México.

Para ello, se persiguen los siguientes objetivos particulares:

- a) Evaluar la concentración de metales pesados en sedimento en áreas adyacentes a las plataformas petroleras dentro de un ambiente terrígeno y otro carbonatado.
- b) Evaluar la concentración biodisponible de metales en el área.
- c) Determinar la concentración de metales pesados en las diferentes fases geoquímicas sedimentarias para comprender los procesos químicos de los metales y de esta forma determinar la toxicidad por metales pesados en el área de estudio.
- d) Determinar la concentración de metales en agua de fondo.
- e) Estudiar la interacción entre los metales presentes en agua de fondo y sedimento superficial de tal modo que permita saber si los sedimentos actúan como receptáculo final de estos metales.

## 2. ANTECEDENTES.

### 2.1 Importancia del Golfo de México

El Golfo de México es un maravilloso ejemplo de las interacciones entre el agua, aire y tierra, que hacen posible la vida en este planeta, lo que da lugar a un importante laboratorio científico para diferentes líneas de investigación.

- Existe una zona de transición en el sureste del Golfo de México donde coexisten sedimentos terrígenos provenientes del sistema fluvial Usumacinta-Grijalva y de la Laguna de Términos y por otro lado, sedimentos carbonatados cuya procedencia es la Península de Yucatán (Carranza-Edwards *et al.*, 1993).
- El Golfo de México presenta características tales que hacen sus aguas muy productivas. La pesquería del camarón representa una importante fuente de empleo y entrada de divisas extranjeras. México exportó para 1997 (año en que se realizó el crucero) aproximadamente 88 498 t (peso vivo) de camarón, de los cuales 21 984 t provienen de la Bahía de Campeche, representando aproximadamente el 24.84% de la captura del Golfo de México (Anuario Estadístico de Pesca, 1999).
- El Golfo de México es una cuenca muy dinámica y compleja. El principal patrón de circulación es la Corriente de Lazo con movimiento anticiclónico y básicamente es generado por corrientes de fondo a través del Canal de Yucatán y por movimientos del viento (Monreal-Gómez y Salas de León, 1985).

Así mismo, el Golfo de México es importante para la economía del país porque se realizan las siguientes actividades tanto en su territorio marítimo como en sus costas:

1. Extracción y procesamiento de hidrocarburos. En la Bahía de Campeche se encuentran 72 plataformas de extracción petrolera y 86 pozos de gas y petróleo crudo pesado y ligero con una producción promedio de cerca de 1.9 millones de barriles de petróleo crudo y 700 millones de pies cúbicos de gas (González-Macías, 1997).
2. Actividad de los complejos portuarios industriales y comerciales.
3. Actividades agropecuarias.
4. Actividades turísticas.

Sin embargo, las actividades mencionadas son las que han llevado a una sobreexplotación de recursos bióticos, aumento en la concentración de metales pesados e hidrocarburos en aguas y sedimentos del Golfo de México. El dragado y los trabajos de perforación en el piso oceánico

incrementan la cantidad de sólidos suspendidos y la turbidez impide la penetración de la luz (Pérez-Hernández, 1989); así como la introducción de contaminantes, nutrientes (eutroficación), derrames intermitentes u ocasionales de las actividades petroleras, químicas y petroquímicas, son todo en su conjunto o individualmente muy nocivos para los ecosistemas del lugar (Botello *et al.*, 1996).

Desafortunadamente, debido a las plataformas petroleras en la Bahía de Campeche han dado lugar a derrames petroleros en las últimas dos décadas: Ixtoc 1 en 1979-1980, Abkatum 91 en 1986, Yum 2 en 1987, Och I en 1980 (Gerlach, 1981; Lizárraga-Partida *et al.*, 1991). El escape de petróleo del Ixtoc 1, ocasionó la entrada de 0.5 millones de toneladas de petróleo al mar entre en 3 de junio de 1979 al 24 de marzo de 1980 (Gerlach, 1981).

La contaminación marina por metales pesados es evidente en las zonas costeras como consecuencia de las actividades anteriormente mencionadas. El considerable interés sobre el comportamiento de los metales pesados en ambientes marinos es debido al resultado de muchos eventos catastróficos. Tal es el caso de Minamata, donde la muerte de varias personas (mortalidad del 38% en la población afectada, Rudd, 1987) fue a causa del metilmercurio que se encontraba en peces y mariscos (Tsubaki e Irukayama, 1977).

## 2.2 Estudios realizados en el Golfo de México

Debido a los diferentes procesos químicos, biológicos, físicos y geológicos que se llevan a cabo en el Golfo de México, cada vez es mayor el interés por investigar la geoquímica del área y se han realizado recientemente trabajos que tratan sobre la caracterización del tipo de sedimento y metales pesados en sedimento de las costas del Golfo de México (Holmes, 1982), y en la Bahía de Campeche (Ponce, 1988; Carranza-Edwards *et al.*, 1993; Rosales-Hoz *et al.*, 1994; Rosales-Hoz *et al.*, 1999; Macías-Zamora *et al.*, 1999). Sin embargo son pocas las publicaciones que se han hecho sobre la concentración de metales en agua en el área de la Bahía de Campeche (Slowey y Hood, 1971; Chester y Stoner, 1973; Páez-Osuna *et al.*, 1987a; Páez-Osuna *et al.*, 1987b) y de hecho no hay ninguna publicación realizada sobre la especiación química en sedimento en el área de estudio.

Slowey y Hood (1971), por medio del análisis por activación de neutrones determinaron la concentración total de cobre, manganeso y zinc en 28 estaciones del Golfo de México. Encontraron concentraciones de cobre y zinc ligeramente más altas para zonas costeras que para mar abierto:

		Cu ( $\mu\text{g/L}$ )	Zn ( $\mu\text{g/L}$ )
COSTERO	Promedio	1.6	4.2
	Rango	0.4-4.9	2.1-10
MAR ABIERTO	Promedio	1.3	3.5
	Rango	0.1-12.3	0.2-15

Encontraron valores más altos para profundidades superficiales y medias para cobre y para zinc que en agua de fondo para ambos elementos:

	Cu ( $\mu\text{g/L}$ )	Zn ( $\mu\text{g/L}$ )
Aguas superficiales (< 500 m)	0.12-4.0	0.8-10.5
Aguas intermedias (500-1000 m)	0.10-12.3	0.1-15.1
Aguas profundas (> 1500 m)	0.20-3.5	0.2-5.5

Las concentraciones altas en la zona intermedia pueden atribuirse a la descomposición de organismos, liberando así el metal, ocurriendo un enriquecimiento en dicha área.

Chester y Stoner (1974) estudiaron la distribución de cobre y níquel entre otros, en aguas superficiales del Atlántico Noroeste, costa Sudafricana, Mar de Japón, Costa sur Japonesa, Mar de Java, Estrecho de Malacca, estos autores consideraron a las muestras provenientes de estas áreas como aguas costeras. Y tomaron muestras de agua superficial del Océano Índico y del Atlántico Sur, como muestras de mar abierto. Clasifican a los elementos estudiados en dos tipos comparando la concentración en mar abierto y zona costera:

Tipo 1: las concentraciones de los elementos analizados en mar abierto son iguales a las encontradas para zonas costeras, tal es el caso para cobre.

Tipo 2: las concentraciones de los elementos analizados en aguas costeras son mayores que las concentraciones en mar abierto, como por ejemplo el níquel.

		Aguas costeras	Mar abierto
Ni ( $\mu\text{g/L}$ )	Promedio	1.8	1.2
	Rango	0.5-5.2	0.3-3.4
Cu ( $\mu\text{g/L}$ )	Promedio	0.9	0.8
	Rango	0.3-3.8	0.1-3.9

Estos autores proponen el uso de las concentraciones de los elementos analizados en mar abierto como blancos para inferir a partir de estas concentraciones, los metales originados por actividades antropogénicas.

Páez-Osuna *et al.* (1987a y 1987b) determinaron la concentración de Cu disuelto y particulado en el área de la Laguna de Términos. Encontraron concentraciones de cobre disuelto de un rango de 0.2 a 6.6 ppm en ríos que desembocan en dicha laguna. En relación con las concentraciones de metales en la caleta de la Isla del Carmen, se encuentra mayor concentración de metales hacia la laguna comparada con el agua de mar oceánica; estos autores proponen que se debe a la proximidad ( $\approx 50$  Km) de las aguas costeras influenciadas por las descargas de los ríos Usumacinta-Grijalva (el más grande en México y el segundo más grande en el Golfo de México en cuanto a caudal), o simplemente es agua de la misma laguna que se regresa ocasionalmente por procesos de circulación.

En 1981, Holmes determinó la concentración de 9 metales (Ba, Cr, Cu, Fe, Pb, Mn, Ni, V y Zn) en sedimento superficial, carbono orgánico y porcentaje de arcillas del Golfo de México. Menciona que el material inorgánico más activo químicamente en el noroeste del Golfo de México son las arcillas, en la cual la esmectita es el grupo mineral más activo, ya que posee una gran área superficial negativa. Estas arcillas actúan como substrato y acarreadores de metales pesados y por tanto pueden indicar la fuente de origen. Propone tres tipos de arcillas principales: esmectita (se encuentra en una proporción de 34 a 75% de la fracción arcilla), illita o algún tipo similar a la hidromica (30 al 60%), caolinita y/o clorita (5 al 10%). Este mismo autor, indica que la distribución de bario es un buen trazador antropogénico. La barita ( $\text{BaSO}_4$ ), es introducida al sedimento durante los procesos de exploración y explotación de hidrocarburos. Se encontró una asociación entre el manganeso, níquel, cobre y cromo, la cual se atribuye a la química del manganeso.

Carranza-Edwards *et al.* (1993) definieron tres tipo de zonas sedimentarias de acuerdo al contenido de carbonato: zona terrígena (TE) con un contenido de carbonatos  $< 25\%$ , la cual se encuentra enfrente de la boca de los ríos Usumacinta-Grijalva; zona transicional (TR), entre 25 y 75% de carbonatos, ubicada enfrente de la boca de la Laguna de Términos y zona carbonatada (CA), con  $> 75\%$  de carbonatos ubicada en la plataforma carbonatada de Yucatán. Concluyeron que en las proximidades del sistema Usumacinta-Grijalva, se encontraron valores altos (20 a 25

mg/L) de material suspendido total en aguas superficiales. Con base en fotomicrografías de material suspendido encontraron que las partículas de arcillas eran las más abundantes en la boca de los ríos Usumacinta-Grijalva, el cual lo relacionan con la presencia de montmorilonita (Scafe y Kunze, 1971), arcilla mineral más abundante en el Golfo de México. Encontraron una alta correlación entre el Si y Al ( $r^2= 0.76$ ) con un nivel de confianza del 99.99%, el cual es asociado con material detrítico aportado por los ríos. También encontraron una correlación ( $r^2= 0.42$ ) entre el Ca y Si lo cual lo atribuyen a material originado de la plataforma de Yucatán. Encontraron una importante contribución de organismos silíceos (diatomeas, esponjas silíceas) en sedimentos suspendidos, así como foraminíferos planctónicos, partículas silíceas autígenicas y bolas de alquitrán detectados en partículas de hidrocarburos frescos e intemperizados. El análisis de fluorescencia de rayos X (FRX) para material suspendido a través del sistema fluvio-lagunar mostró una composición similar para períodos de secas y de nortes.

Rosales-Hoz y colaboradores (1994) estudiaron sedimentos superficiales del sureste del Golfo de México, concluyeron que el contenido de lodo proviene de suministros fluviales y que la distribución del contenido de aluminio corresponde a la distribución de lodo. Detectaron valores de Cr con un promedio de 193 ppm y un rango de concentración de 83 a 316 ppm, con una distribución tal que la mayor concentración de cromo se debe a contribuciones de los ríos Usumacinta-Grijalva. Las concentraciones de Ba fueron evaluadas con un intervalo de 33 a 767 ppm con valores más altos localizados en el área de extracción de los hidrocarburos.

En el estudio de Rosales-Hoz *et al.* (1999) se reafirma que hay tres provincias sedimentarias en el sureste del Golfo de México: sedimentos de los ríos Usumacinta-Grijalva, de la Laguna de términos y sedimentos calcáreos. Las concentraciones de Fe, Mg, Mn y Ti en áreas costeras del sureste del Golfo de México resultaron más altas que los valores reportados para el norte del Golfo. Concentraciones de bario más altas se encuentran localizadas en el área de las plataformas de extracción de petróleo. Las concentraciones de metales se encuentran inversamente relacionadas al contenido de carbonato. El intemperismo químico de alteración (IQA) muestra un valor promedio de 0.71 para muestras fluviales contra 0.49 para muestras fluvio-lagunares. Estos autores encontraron una correlación entre el Fe con Mn, Ti, K, Mg, Na Zn y materia orgánica, que sugiere la presencia de sitios con minerales ferrosos en los sedimentos. Altas concentraciones de Fe, Mg, Mn y Ti se observaron en sedimentos del sureste del Golfo de México suministrado por descargas fluviales y debido a la cercanía del lugar de origen. También hallaron

concentraciones de materia orgánica bajas comparadas con las reportadas por Chester (1990), de 1 a 5%, y las altas concentraciones se encontraron asociados a sedimentos fluvio-lagunares.

Macías-Zamora *et al.* (1999), realizaron un estudio de núcleos de sedimentos en la parte de la Bahía de Campeche en cinco segmentos verticales y encontraron que hay un gradiente longitudinal para todos los metales, con bajos valores a través de la plataforma de Yucatán y altos valores en el área suroeste. Proponen que esta distribución está controlada por la cercanía de la fuente de material terrígeno y que la distribución es afectada por los patrones de circulación de tipo ciclónica. Realizaron una normalización de los elementos pesados vs.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  donde para Cr, Ni, y tal vez Zn, se observan tres grupos: aquel grupo con bajo contenido de metal, el grupo con un contenido de metal relativamente alto y un grupo transicional como el que sugieren Carranza-Edwards, *et al.* (1993). Proponen que el comportamiento de detrito inorgánico del metal se debe a los ríos más que a entradas antropogénicas relacionadas con petróleo. Estos autores, reafirman la zonación propuesta por Carranza-Edwards, *et al.* (1993): un área con alto contenido de carbonatos, localizada al sureste de la Bahía de Campeche; una con alto contenido de material terrígeno localizado al suroeste y cerca de los ríos y otra área localizada en la zona transicional, es decir en medio de las dos zonas anteriormente citadas. Así mismo, mencionan que hay poca evidencia de que en esta área exista una gran contribución antropogénica. Sólo hay una indicación que sugiere la influencia de las actividades petroleras. La distribución de la relación Ni/V muestra valores máximos en estaciones cerca de las áreas restringidas de la explotación petrolera.

### 2.3 Criterios de calidad de metales pesados en sedimento

Ya que el medio marino es muy dinámico, debido a los diferentes procesos naturales y antropogénicos que se llevan a cabo y que influyen en la concentración de metales pesados en agua de mar y sedimento, y estos a su vez influyen en la biota marina, es difícil proponer concentraciones de metales pesados que delimiten zonas contaminadas y no contaminadas.

En 1992, Cantillo y O'Connor, por medio de un programa de la NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration's) NS&T (National Status and Trends), analizan muestras de sedimento superficial en casi 300 zonas costeras y estuarinas de los Estados Unidos durante 1984. El método que utilizaron es la digestión total con ácido fluorhídrico y la lectura fue por absorción atómica. Proponen concentraciones medias consideradas como normales (Cu: 35 ppm; Zn: 140



ppm; Ni: 34 ppm; Cr: 110 ppm y Pb: 43 ppm) y altas (Cu: 84 ppm; Zn: 270 ppm; Ni: 69 ppm; Cr: 230 ppm y Pb: 89 ppm).

Por otro lado, diferentes agencias norteamericanas y cuerpos gubernamentales proponen concentraciones para evaluar el grado de contaminación de Pb, Cr, Zn y Cu en sedimento (Tabla 3).

Tabla 3. Criterios de calidad (mg/Kg) para evaluar el grado de contaminación para metales pesados en sedimento (modificada de DeValls *et al.*, 1998).

Elemento	Criterio de calidad del sedimento			Referencia
	"No contaminado"	"Moderadamente contaminado"	"Altamente contaminado"	
Pb	< 40	40-60	> 60	a
	< 23	31	> 250	b
	<35	35-110	> 110	c
	*	*	>450	d
Cr	< 25	25-75	> 75	a
	< 22	22-111	> 111	b
	< 80	80-145	>145	c
Zn	< 90	90-200	> 200	a
	< 65	65-800	> 800	b
	< 120	120-270	> 270	c
	*	*	> 410	d
Cu	< 25	25-50	> 50	a
	< 15	15-114	> 114	b
	< 70	70-390	> 390	c
	*	*	> 390	d

<sup>a</sup>USEPA, en sitios específicos realizaron experimentos de bioensayos en sedimento.

<sup>b</sup>Ontario Ministry of the Environment (Persaud *et al.*, 1989), utilizaron una estimación del nivel límite de concentración (SLC).

<sup>c</sup>US NOAA (Long y Morgan, 1991), determinaron las concentraciones de metales usando una combinación de las metodologías de umbral de efectos aparentes (AET) y partición del equilibrio.

<sup>d</sup>WADOE, (Washington State Department of Ecology, 1991), compilaron resultados de bioensayos agudos y crónicos en muchas especies acuáticas.

\* dato no disponible.

#### 2.4 Metales pesados en petróleo crudo

Wedepohl (1991), recopila datos de algunos elementos pesados agua de fondo y en petróleo crudo (tabla 4). La concentración promedio de los metales en petróleo crudo se obtuvieron a partir de los valores promedio reportados por los diferentes autores mencionados por Wedepohl (1991).

Tabla 4. Concentración promedio de algunos elementos en agua de mar de fondo y petróleo crudo (Wedepohl, 1991).

Elemento	Agua de mar ( $\mu\text{g/Kg}$ )	Petróleo crudo ( $\text{mg/Kg}$ )
Ti	1.0	0.1 <sup>a</sup>
V	1.9	39 <sup>a,b,c,d</sup>
Cr	0.2	0.12 <sup>a,b,c,d</sup>
Ni	0.6	11 <sup>a,b,d</sup>
Cu	0.25	0.7 <sup>a,c</sup>

<sup>a</sup> Bertine and Goldberg, 1971. Compila datos de petróleo crudo de muestras de todo el mundo.

<sup>b</sup> Hitchon, et al., 1975. Reporta datos de petróleo crudo de Alberta (Canadá).

<sup>c</sup> Shah, et al., 1970. Reporta datos de petróleo crudo de Libia, California, Louisiana y Wyoming.

<sup>d</sup> Ellrich, et al., 1985. Reporta datos de petróleo crudo del sur de Alemania.

El vanadio y níquel se encuentra en concentraciones altas en petróleo crudo y su composición varía de acuerdo a su origen. Por consiguiente es posible estimar el origen del petróleo crudo por el análisis de V/Ni. Por ejemplo, petróleo crudo proveniente de Venezuela (Simoza *et al.*, 1985), Angola, Columbia, Ecuador y California, son ricos en vanadio y níquel, mientras que el petróleo cuyo origen es de Indonesia, Libia y del oeste de África contienen muy poco vanadio y el petróleo procedente de Libia y Tunisia contienen poco níquel. El petróleo crudo proveniente de Canadá y Arabia contiene cantidades medias de Ni (3-20 ppm) y de vanadio

(10-50 ppm). Se ha reportado concentraciones de vanadio del orden de 2000 ppm (Tissot y Welte, 1984).

Al-Shahristani y Al-Alyia (1972), determinaron las concentraciones de vanadio y níquel en diferentes campos petroleros en Irak. Encontraron rangos de concentración de vanadio de 1.6 a 109 ppm y para níquel un rango de 0.7 a 26 ppm. Estos dos elementos son los que se asocian principalmente al petróleo.

De la extracción del petróleo crudo y la depositación accidental en el sedimento, se espera que ocurra una descomposición bacterial, disolución y oxidación de componentes orgánicos y remineralización de la matriz orgánica y de ahí que los metales pesados se incorporen al sedimento, aumentando los niveles de concentración del metal en el sedimento adyacente a las actividades petroleras (Macías-Zamora, *et al.*, 1999).

### 3. ÁREA DE ESTUDIO

#### 3.1 Generalidades

El área de estudio se localiza al sureste del Golfo de México, en una zona subtropical, entre los 91° y 93° longitud oeste y los 19° a 20° latitud norte (Fig. 3). El Golfo de México se caracteriza por ser una cuenca semicerrada que se comunica con el océano Atlántico y el Mar Caribe por el Estrecho de Florida y por el Canal de Yucatán, respectivamente (Monreal y Salas, 1997).

El clima en el área de estudio es tropical a húmedo con precipitaciones anuales arriba de 2000 mm/año (Tamayo, 1991), lo cual favorece el intemperismo de rocas graníticas, produciendo feldespatos y a su vez el intemperismo de feldespatos produce arcillas, causando pérdidas de cationes, principalmente  $\text{Na}^+$  y  $\text{K}^+$  y enriquecimiento de  $\text{Al}^{3+}$ .

La plataforma continental está bien desarrollada y presenta una pendiente suave, uniforme y amplia, variando desde los 60 Km al oeste hasta 140 Km al este. Esta área de estudio es tectónicamente inactiva (Carranza-Edwards *et al.*, 1975; Carranza-Edwards *et al.*, 1996). En el Golfo de México la batimetría varía considerablemente, y alcanza profundidades cercanas a los 4000 m en su región central (Monreal y Salas, 1997).

La descripción de los rasgos morfo-tectónicos continentales se explica a partir de las unidades propuestas por Carranza-Edwards *et al.* (1975). Para el área donde se localizan las muestras, se encuentra representada por la unidad III, comprendida entre Coatzacoalcos, Ver. y la porción oriental de la Laguna de Términos, Camp. y con unos 179 Km de extensión cae dentro de la Planicie Costera del Sureste (Tamayo, 1991). Esta unidad ha recibido gran parte de sedimentos clásticos de grano fino que se han acumulado desde el Terciario en los complejos deltaicos de los ríos Tonalá, Grijalva y San Pedro-San Pablo. La llanura costera es amplia y de pendiente moderada con lomeríos bajos de suave relieve formados en sedimentos del Mioceno (Perrilliat-Montoya, 1960). En la porción oriental de la Laguna de Términos se aprecia un aumento de la cantidad de aporte de carbonato de calcio (Ayala-Castañares, 1963) que permite limitar en esa zona a esta unidad.

Al oriente de la desembocadura de los ríos Usumacinta-Grijalva y San Pedro y San Pablo, se localiza la Laguna de Términos, la cual está rodeada en su porción meridional por lagos y lagunas, como por los ríos Palizada, Champan, Candelaria y Sabancuy.

Aproximadamente 30% de las descargas fluviales de México al área del Golfo son transportadas por los ríos Usumacinta-Grijalva (Tamayo, 1991). El contenido de carbonatos en sedimentos de fondo localizados en la boca de los ríos Usumacinta-Grijalva, es menor al 25%. Esto se debe principalmente a

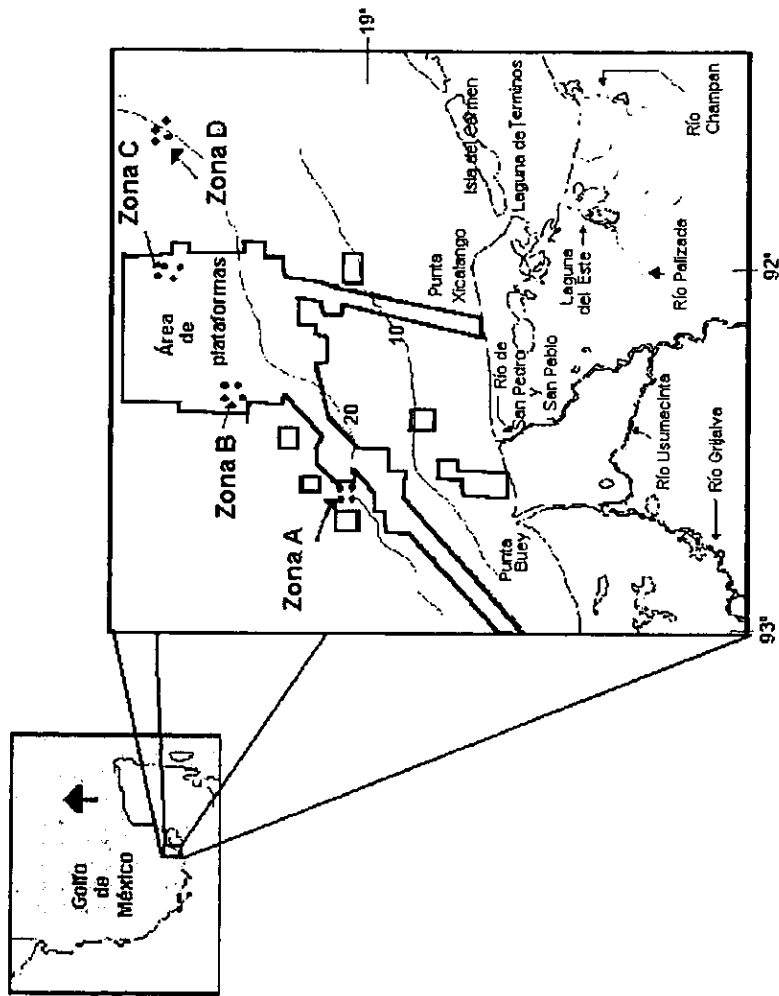


FIGURA 3. Mapa del área de estudio en la Bahía de Campeche.

que hay una alta contribución fluvial al ambiente marino por parte de estos ríos (Shirasago-German, 1991)

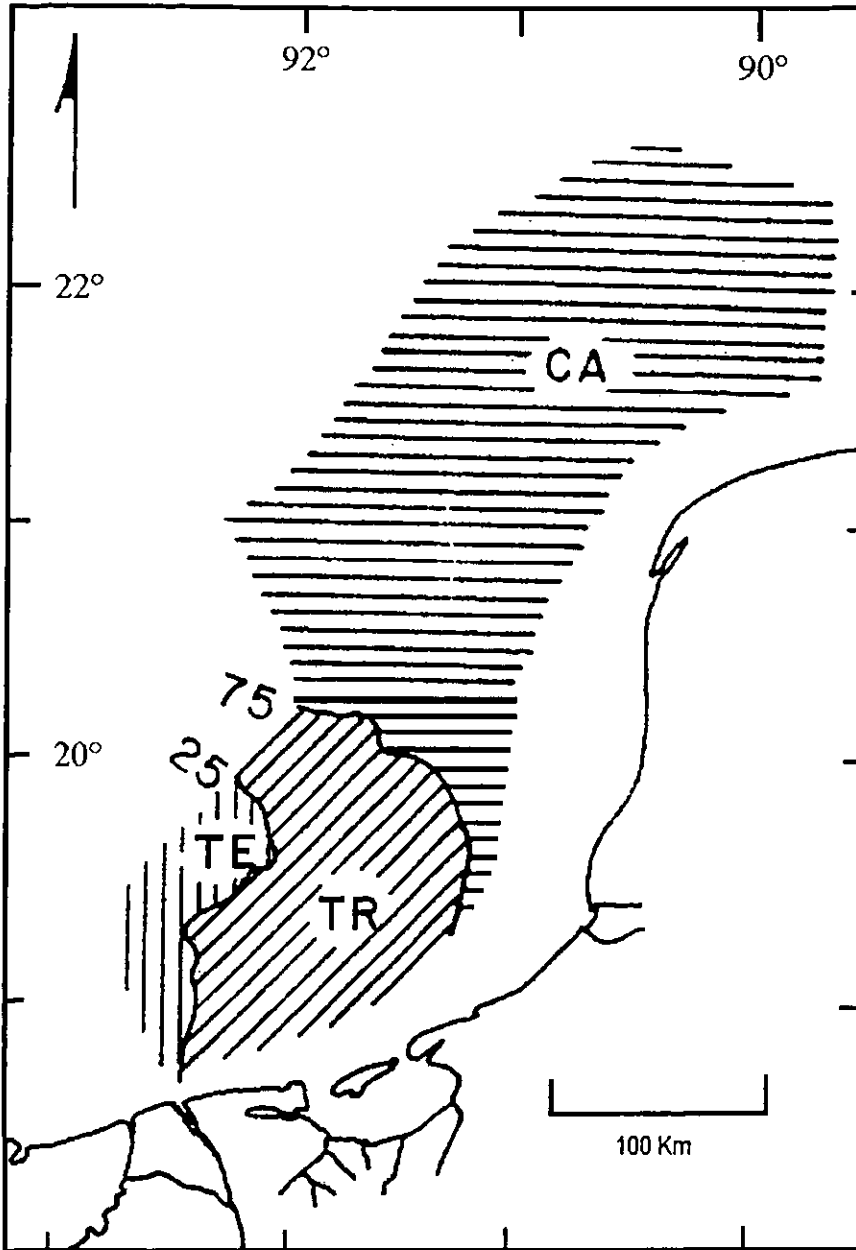
### 3.2 Caracterización del sedimento

La cantidad de sedimento suspendido en el mar es variable y depende del flujo de material que entra por aportes fluviales o cuando el material suspendido es biogénico, se relaciona con zonas de alta productividad del fitoplancton (Carranza-Edwards *et al.*, 1993). Un área importante de depósitos carbonatados biogénicos está ocupada por el Banco de Campeche y la Plataforma de Campeche. Esta es un área de producción extensiva de depósitos de carbonato biogénicos (Wylie, 1981). Carranza-Edwards *et al.* (1993) caracterizaron los sedimentos de fondo de acuerdo al contenido de carbonatos, encontrando 3 áreas importantes (Fig. 4): Zona terrígena (TE): se ubica enfrente de la boca de la Laguna de Términos donde el contenido de carbonatos en sedimentos de fondo contiene menos de 25% de carbonatos; Zona transicional (TR): su posición se encuentra enfrente de la Laguna de Términos y tiene un rango de carbonatos de 25% en la parte oeste y de 75% hacia la parte este. El perímetro de 75% de carbonatos puede ser considerado como un límite natural que representa la influencia de contribuciones fluvial y lagunar del sistema Grijalva-Usumacinta-Términos; Zona carbonatada (CA): pertenece al Banco de Campeche, la cual es una provincia carbonatada. La Plataforma de Yucatán tiene una concentración promedio de carbonatos de 86.9% con un intervalo de 73.3 a 97.7% (Carranza-Edwards *et al.*, 1996).

La distribución de sedimentos superficiales en el área de acuerdo a la textura (Rosales-Hoz *et al.*, 1999) (Fig. 5A) sugiere que los sedimentos lodosos aportados por el río Usumacinta-Grijalva, al sureste del Golfo de México, son distribuidos por el norte y se desvían en una dirección noreste. Los sedimentos de la porción noreste son caracterizados principalmente por lodos y lodos arenosos reflejando la dominancia de la Corriente de Yucatán.

De acuerdo con Rosales-Hoz y colaboradores (1999), el color de los sedimentos secos depende del origen de los sedimentos en el área. Se encuentra un color blanco y amarillo pálido en el área carbonatada, gris oscuro en la zona terrígena y gris claro en la zona transicional (Fig. 5B).

En la zona de transición existen condiciones físicas que permiten una productividad primaria alta ( $> 40.4 \text{ mgC/m}^2\text{día}$ ), ya que esta área presenta los valores máximos de biomasa y consumo de oxígeno (tasa metabólica). Por tanto, esta estructura sedimentaria es la que mejor permite el desarrollo de comunidades bentónicas (Falcón, 1998).



**FIGURA 4.** Contenido de carbonatos en sedimentos de fondo. Menos de 25%: zona terrigena (TE); entre 25 y 75%: zona transicional (TR); más de 75%: zona carbonatada (CA) (Carranza-Edwards *et al.* 1993).

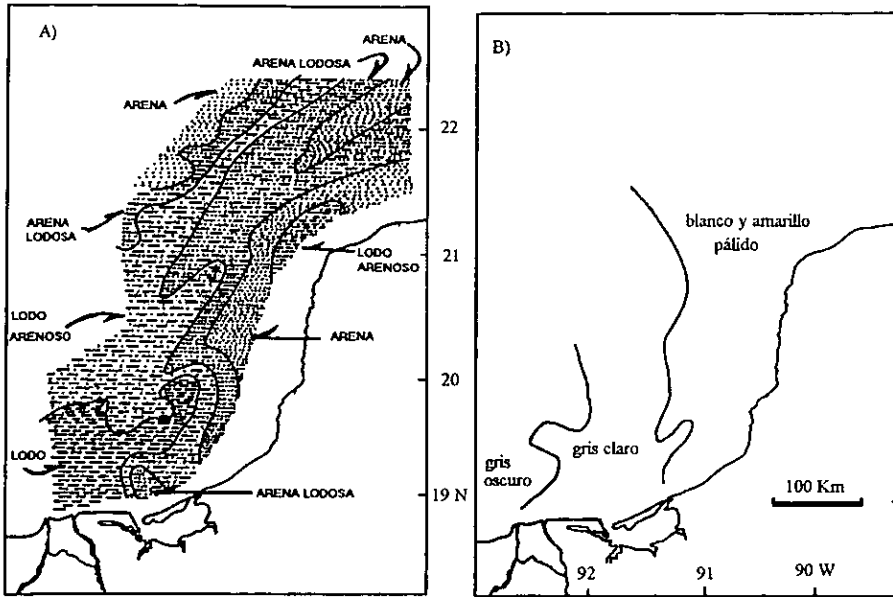


Figura No. 5 A) Distribución granulométrica de sedimentos superficiales. B) Color del sedimento seco del sureste del Golfo de México (Rosales-Hoz *et al.*, 1999).

### 3.3 Caracterización de las masas de agua en el Golfo de México

Las condiciones atmosféricas sobre el Golfo de México son tales que el intercambio entre las masas de aire frío y seco que provienen del continente y las masas de aire propias del golfo de origen marítimo y tropical provocan la presencia de Nortes. Durante el verano, esta región es afectada por tormentas tropicales, de las cuales 60% tiene intensidades de huracán (Monreal y Salas, 1997). El mecanismo principal de forzamiento de la circulación en el Golfo de México es el transporte asociado con el flujo que entra a través del Canal de Yucatán y que sale por el Estrecho de Florida; por lo tanto, la dinámica del Golfo de México está condicionada tanto por el viento, como por el transporte de masa que entra y sale del golfo por las fronteras abiertas.

Las principales masas de agua reportadas en el golfo son de acuerdo a Monreal y Salas (1997):

Agua Subtropical Subsuperficial del Caribe (ASSC): se caracteriza por tener temperatura y salinidades relativamente altas (alrededor de 22.5°C y de 36.60 ups). Esta masa de agua llega al Golfo



de México a través del Canal de Yucatán en las capas superiores desprendiéndose de la corriente de Lazo.

Agua Subtropical Subsuperficial del Golfo de México (ASSGM): presenta salinidades y temperatura con valores alrededor de 36.4 ups y de 22°C respectivamente. Esta masa de agua corresponde a la periferia de la masa de agua que se desprende del giro anticiclónico de la Corriente de Lazo, es decir del ASSC.

Agua Común del Golfo de México (ACGM): el mecanismo de formación de esta masa de agua es el proceso de mezcla, que sólo afecta a la capa superior. Se forma al colisionar el giro anticiclónico con el talud y la plataforma continental en el oeste del Golfo de México, formando el ACGM con temperaturas de 22.5°C y salinidades de 36.4 ups. El ACGM y ASSGM se encuentran generalmente en la capa superior de los 250 m.

Agua Intermedia Antártica (AIA): Presenta salinidades de alrededor de 34.88 a 35.2 ups y temperaturas de 4 a 8°C. Se localiza debajo de la masa de agua ASSC.

Agua Profunda Noratlántica (APNA): se encuentra a mayores profundidades del Golfo de México, por debajo del AIA, con salinidades de 35.0 a 35.5 ups y temperaturas en un rango de 1 a 12°C.

### 3.4 Tipos de circulación en el Golfo de México.

La circulación de gran escala del Golfo de México está dominada por dos grandes características semipermanentes (Behringer *et al.*, 1977): la Corriente de Lazo y un gran giro anticiclónico los cuales se sitúan en la parte oriental y occidental del golfo respectivamente (Fig. 6).

La corriente de Lazo se origina en el Mar Caribe. El agua con un alto contenido de sal y calor entra a través del canal de Yucatán y genera una corriente en forma de lazo con movimiento anticiclónico, y se extiende hasta el Estrecho de Florida. Leipper (1970), concluye que las modificaciones de la trayectoria de la corriente de Lazo están relacionadas con los cambios estacionales, con una penetración máxima de la corriente de Lazo en agosto. De la corriente de Lazo se desprenden giros ciclónicos y anticiclónicos, los cuales son menos energéticos y de menor duración que el gran giro anticiclónico y ocurren sobre la plataforma de Texas-Louisiana, en la plataforma oeste de Florida y en la Bahía de Campeche.

El gran giro anticiclónico que se desprende de la Corriente de Lazo se desplaza hacia el oeste hasta interactuar con las costas de México, llevándose a cabo una colisión con el talud continental. Dicha colisión ha dado origen a dipolos anticiclón-ciclón y a una triada de ciclón-anticiclón-ciclón.

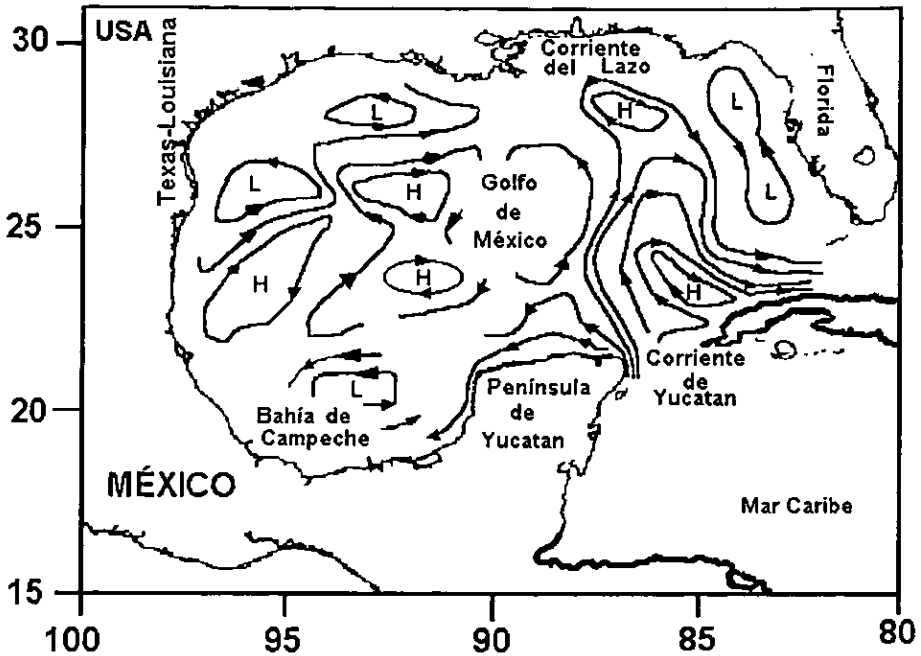


Figura 6. Patrón de circulación general en el Golfo de México. Modificado de Austin (1955) y Monreal-Gómez y Salas de León (1985).

### 3.5 Actividades portuarias que se desarrollan en el Golfo de México

Debido al transporte del petróleo que se realiza en el área de la Bahía de Campeche, se genera un intenso tráfico de buques-tanque, con lo cual crece la posibilidad de derrames accidentales. Las principales rutas de salida de los productos petroleros se extienden en las terminales marítimas del área de Campeche, Tabasco y Veracruz y se moviliza a través del Estrecho de Florida, hacia la costa este de los Estados Unidos, Canadá, el norte de Europa y algunos puertos del Mediterráneo. Así mismo, el petróleo mexicano es movilizado (Botello *et al.*, 1996) hacia el sur a través del Canal de Yucatán hasta los puertos de Centroamérica en Bélice, Guatemala, Honduras, Costa Rica, Panamá y a través del Canal de Panamá, hacia el Salvador y Nicaragua (Fig. 7).

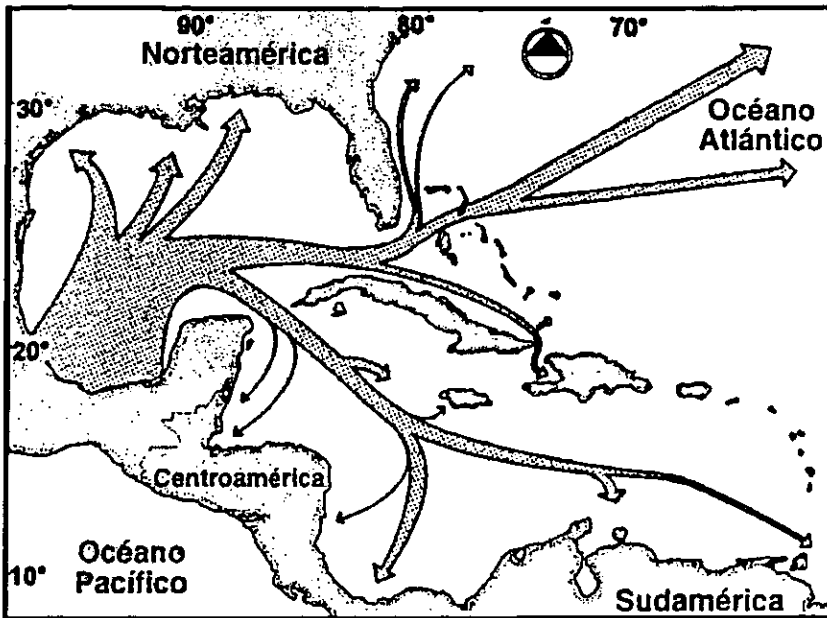


Figura 7. Principales rutas marítimas en el Golfo de México empleadas para la exportación de petróleo crudo mexicano proveniente de la Sonda de Campeche (Botello *et al.*1996).

## 4. METODOLOGÍA

### 4.1 Trabajo de campo.

Durante la campaña oceanográfica "IMPACTO I" realizada a bordo del B/O "Justo Sierra", realizada durante el mes de agosto de 1997, se recolectaron 34 de muestras de sedimento superficial y agua de fondo en la Sonda de Campeche. El criterio que se siguió para ubicar los sitios de muestreo se basó en las plataformas petroleras. Se ubicaron cuatro áreas de estudio: zona A, localizada más cerca de las descargas terrígenas del sistema Grijalva-Usumacinta y cerca de las plataformas petroleras; zona B y C, área localizada dentro de las plataformas petroleras, y la zona D se encuentra localizada en un área de transición de sedimentos terrígenos y carbonatados (Fig. 3).

Se colectaron muestras de sedimento superficial fuera del área de las plataformas, con la draga Smith-McIntyre, las cuales fueron obtenidas de la draga con una cuchara de plástico; evitando tomar muestra que estuviera en contacto con las partes metálicas de la draga, principalmente de la parte interna de la muestra de sedimento contenida en la draga, posteriormente se guardaron en bolsas de polietileno (previamente lavadas con HNO<sub>3</sub> al 30%) y se almacenaron en el refrigerador a 4°C para su posterior análisis en el laboratorio de Química Marina del Instituto de Ciencias del Mar y Limnología en la Cd. de México.

También se colectaron muestras de agua de fondo en botellas Niskin. Se tomaron dos muestras de agua de fondo por estación de la misma botella Niskin. Una muestra de agua se filtró a través de un filtro Millipore de 0.45µm (el análisis de material particulado no se realizó en este trabajo), previamente enjuagados con HCl 2N y posteriormente la muestra de agua se conservó a un pH=2 con ácido nítrico concentrado suprapuro para su posterior análisis de metales por Absorción Atómica de Horno de Grafito. La otra muestra de agua se filtró a través de un filtro de fibra de vidrio *Whatman* de 47 mm de diámetro y a continuación se conservó a pH≤2 con ácido fosfórico al 30%, para la determinación de carbono orgánico disuelto. Ambas muestras fueron depositadas en frascos de polietileno y almacenadas en el refrigerador a 4°C para su posterior análisis.

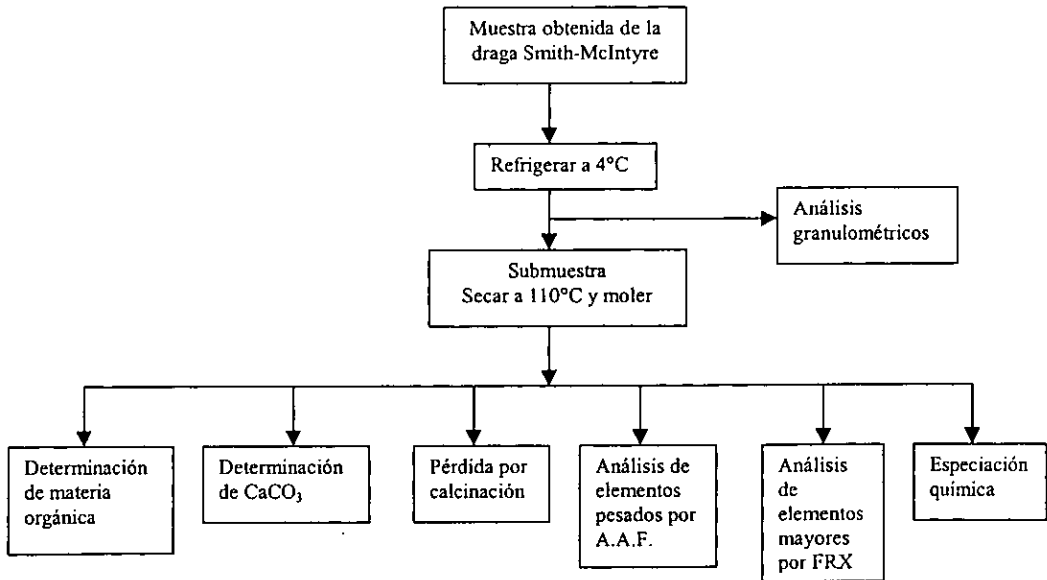
Adicionalmente se registró en cada estación la conductividad, temperatura y profundidad por medio del CTD (*conductivity, temperature and depth*). Las posiciones de las estaciones y los datos fisicoquímicos de la columna de agua se presentan en la tabla 5. En cada zona se recolectaron un total de 8 muestras (zonas A y B) y 9 muestras (zonas C y D).

TABLA 5. Datos fisicoquímicos y localización de estaciones estudiadas en la Sonda de Campeche.

Estación	Latitud	Longitud	Profundidad del CTD (m)	Profundidad de la ecosonda (m)	Temperatura °C	Salinidad (ups)	Conductividad
39	19°02.019'	92°36.072'	40.2	46.0	22.04	36.127	51.45
40	19°02.010'	92°37.266'	44.4	49.3	21.47	36.123	50.85
41	19°02.010'	92°38.281'	46.3	52.1	21.45	36.121	50.82
42	19°03.158'	92°36.035'	45.0	50.0	21.42	36.135	50.81
43	19°03.064'	92°37.191'	53.1	53.0	21.34	36.131	50.72
44	19°03.024'	92°38.131'	50.0	55.1	21.15	36.144	50.54
45	19°04.050'	92°36.035'	49.0	54.1	21.43	36.130	50.81
46	19°04.060'	92°37.089'	52.0	57.0	21.05	36.143	50.43
47	19°04.078'	92°38.144'	55.0	60.2	20.62	36.143	49.98
59	19°19.740'	92°22.218'	61.0	67.4	19.34	36.151	48.65
60	19°21.110'	92°22.352'	65.0	70.4	19.33	36.149	48.65
61	19°22.135'	92°22.318'	70.0	75.9	19.06	34.148	48.37
62	19°22.194'	92°21.427'	66.0	70.8	19.26	36.150	48.57
63	19°21.020'	92°21.580'	63.5	67.3	19.47	36.141	48.78
64	19°20.093'	92°21.713'	59.2	63.5	20.01	36.147	49.35
65	19°20.026'	92°20.388'	53.1	58.1	20.58	36.133	49.93
66	19°21.118'	92°20.317'	56.5	62.8	20.87	36.142	50.24
67	19°22.012'	92°20.304'	61.0	65.0	20.72	36.142	50.09
78	19°32.283'	91°59.980'	50.5	55.6	21.68	36.123	51.07
79	19°32.018'	92°00.016'	48.3	52.5	21.64	36.115	51.02
80	19°30.918'	92°00.123'	47.4	52.0	21.38	36.114	50.74
81	19°31.066'	92°01.062'	48.3	53.1	21.63	36.138	51.03
82	19°32.076'	92°01.019'	48.5	53.2	21.48	36.121	50.86
83	19°33.083'	92°01.025'	51.0	56.5	21.56	36.116	50.93
84	19°32.921'	92°02.053'	53.1	57.4	21.11	36.139	50.50
85	19°32.082'	92°02.076'	51.3	55.8	21.31	36.153	50.71
86	19°31.104'	92°02.059'	48.0	53.6	21.82	36.130	51.23
87	19°31.996'	91°39.020'	34.9	39.7	21.48	36.118	50.85
88	19°33.137'	91°39.037'	35.0	40.7	21.48	36.117	50.84
89	19°34.099'	91°38.999'	35.0	40.9	21.49	36.117	50.85
90	19°34.085'	91°38.114'	34.8	39.2	21.62	36.130	51.00
91	19°33.018'	91°38.057'	35.0	39.3	21.58	36.124	50.96
92	19°32.008'	91°37.995'	33.6	38.5	21.58	36.139	50.98
93	19°32.089'	91°37.093'	34.3	38.2	21.66	36.129	51.05
94	19°33.036'	91°37.022'	33.7	38.6	21.63	36.142	51.04
95	19°33.998'	91°37.198'	34.5	38.9	21.63	36.138	51.03

## 4.2 SEDIMENTO SUPERFICIAL

En el laboratorio, se procedió a secar las muestras de sedimento en la estufa a 110°C. Posteriormente se homogeneizó la muestra en un molino SPEX 8000 MIXER/MILL con un contenedor en forma cilíndrica de carburo de tungsteno. De éstas muestras se tomaron submuestras para los análisis químicos como se indica en el siguiente diagrama:

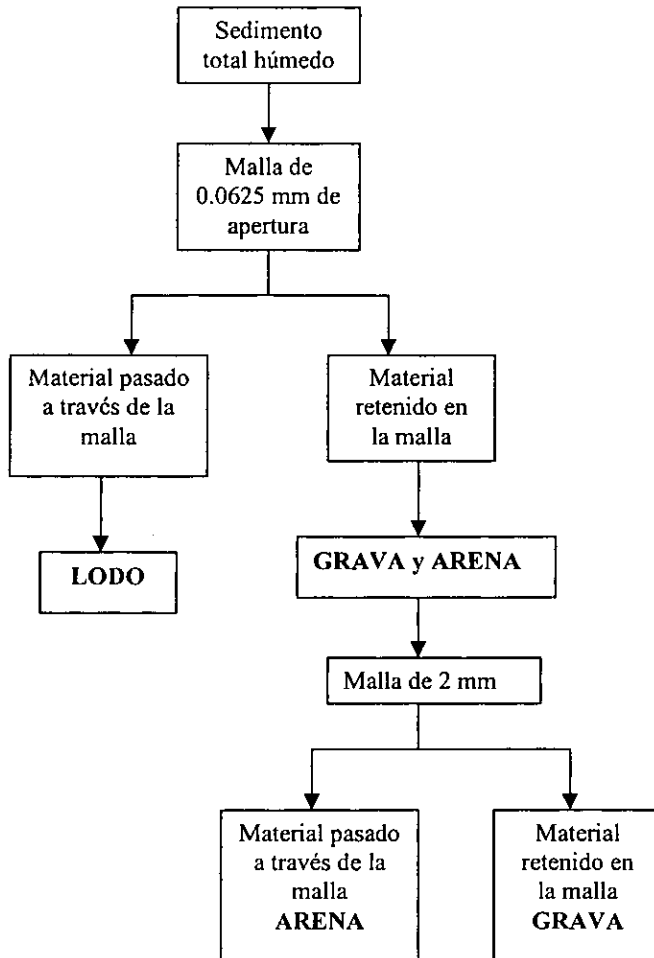


#### 4.2.1 Análisis granulométrico de sedimentos

En el análisis textural de los sedimentos se analizó el porcentaje en peso de lodo, arena y grava, análisis esencial para la clasificación e identificación de la textura del sedimento (Folk, 1974).

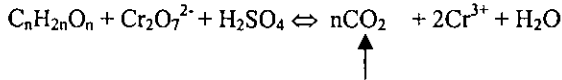
##### Procedimiento:

Se tamizó en húmedo el sedimento total separando primero la grava y arena del lodo. Posteriormente se separó la fracción arenosa de la fracción correspondiente a la grava, como se muestra en el siguiente diagrama:

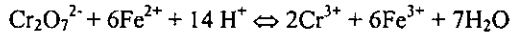


#### 4.2.2 Determinación de carbono orgánico en sedimento.

El contenido de carbono orgánico es determinado por el método de Walkey-Black (1947), adoptado y modificado por Jackson (1958). El método se basa en la oxidación del carbono en medio húmedo con un exceso de dicromato de potasio y ácido sulfúrico concentrado:



El exceso de dicromato de potasio usado en la oxidación de la materia orgánica es determinado por titulación con una solución de sulfato ferroso:



**Procedimiento** (Walkey, 1947; Gaudette y Flight, 1974):

- 1.- Pesar entre 0.2 y 0.5 g de sedimento seco y molido (la cantidad de muestra está en función del contenido de materia orgánica, se coloca 1.0 g de sedimento en muestras que tienen menos de 1.0 % de materia orgánica).
- 2.- Colocar la muestra de sedimento en un matraz Erlenmeyer de 500 mL y adicionar 10 mL de una solución de dicromato de potasio 1N (medidos con pipeta volumétrica) y mezclar.
- 3.- Agregar 20 mL de ácido sulfúrico concentrado y mezclar por 1 minuto (es importante mezclar los reactivos con el sedimento de tal forma que no quede sedimento pegado a las paredes del recipiente y que no reaccione con los reactivos).
- 4.- Dejar la muestra por 30 minutos y diluir a 200 mL con agua destilada.
- 5.- Agregar 10 mL de ácido fosfórico al 85%, 0.2 g de fluoruro de sodio y 15 gotas del indicador difenilamina.
- 6.- Titular con una disolución de sulfato ferroso 1.0 N. El color vira de café verdoso-verde-azul oscuro y en el punto de equivalencia pasa a un verde brillante.
- 7.- Correr un blanco de referencia exactamente igual, pero sin sedimento.

**Cálculos:**

$$\% \text{ carbono orgánico} = \left[ \frac{(10)(1.0N)(0.003)(100)}{W} \right] \left[ 1 - \frac{T}{S} \right]$$

T= mL de sulfato ferroso gastado en la titulación de la muestra.

S= mL de sulfato ferroso gastado en la titulación del blanco.

0.003= 12/4000 = peso meq del carbono.

1.0 N = concentración de la solución de dicromato de potasio.



10= alícuota de la solución de dicromato de potasio en mL

### Estandarización:

Para estandarizar del método, se evaluó la exactitud y la precisión del método.

Para la exactitud, se pesaron 10 mg de glucosa 10 veces y se siguió la misma metodología para las muestras. En el cálculo, considerar que el valor teórico reportado para 10 mg es de 40.0% de carbono orgánico. Para determinar la precisión se analizó la cantidad de carbono orgánico total en una misma muestra 10 veces.

Los resultados de la validación del método para la determinación de materia orgánica son:

#### PRECISIÓN

Valor promedio	1.4% de materia orgánica
Desviación estándar	0.1
Coefficiente de variación	7.7%

#### EXACTITUD

Error relativo	3.5%
Valor obtenido	41.4% de materia orgánica
Valor esperado	40.0 % de materia orgánica
Intervalo de confianza (99%)	±4.76

### Interferencias:

Este método presenta algunas interferencias debido a la presencia de compuestos inorgánicos:  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  y óxido de manganeso. El ion cloruro reduce al cromato interfiriendo en la oxidación de carbono orgánico, lo cual se elimina adicionando  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (Walkley, 1947) que volatiliza la mayoría de los iones cloruro y reduce los demás halógenos hasta un nivel aceptable (0.1 mg de  $\text{Cl}^-$ ). El  $\text{H}_3\text{PO}_4$  también elimina los óxidos de manganeso y a los carbonatos.

Los iones de hierro son eliminados con la adición de NaF o de  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  en la mezcla (Loring y Rantala, 1977). Debido a que este método no requiere calentamiento externo, no provoca mayor problema.

Para eliminar tales interferencias a las muestras se les adicionó  $\text{H}_3\text{PO}_4$  y NaF.

### 4.2.3 Determinación de la pérdida por calcinación

Para tener completo el análisis de sedimento y poder hacer el ajuste al presentar los resultados de los elementos mayores, se determinó la pérdida por calcinación que comprende: carbonatos, materia orgánica y agua de hidratación (Vogel, 1969).

#### Procedimiento:

- 1.- Pesar 2.0 g de muestra.
- 2.- Transferir la muestra a un crisol previamente tarado.
- 3.- Introducir el crisol a una mufla por 900°C durante 1 hora.
- 4.- Sacar el crisol y enfriarlo en el desecador.
- 5.- Pesar el crisol con residuo a temperatura ambiente.

#### Cálculos:

Para obtener el dato de pérdida por calcinación, el cálculo que se efectúa es por diferencia de peso. Tenemos los siguientes datos:

Cantidad de muestra inicial (g) = M

Peso de crisol con muestra antes de calcinar (g) = P<sub>1</sub>

Peso de crisol con residuo de la calcinación (g) = P<sub>2</sub>

$$\% \text{Pérdida por calcinación} = \frac{(P_2 - P_1)(100)}{M}$$

#### Estandarización:

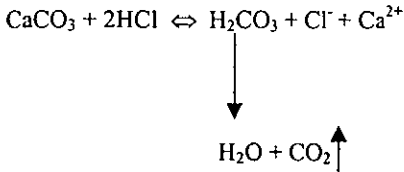
Para evaluar la precisión del método por calcinación, se hizo el mismo tratamiento a una muestra 10 veces. La exactitud no se determinó, ya que no hay una muestra certificada.

	<b>PRECISIÓN</b>
Valor promedio	23.3%
Desviación estándar	0.19
Coefficiente de variación	0.82%

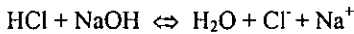
#### 4.2.4 Determinación del contenido de carbonato de calcio

El contenido de carbonatos es un componente importante en el sedimento marino.

La técnica para la determinación de carbonato de calcio en sedimento marino se basa en el principio de una titulación por retroceso, donde a la muestra de sedimento marino carbonatado se le agrega un cierto volumen en exceso de ácido clorhídrico.



y el ácido clorhídrico que no reaccionó con los carbonatos se titula con una solución de hidróxido de sodio (Flashka, 1975 y Schenk, 1984):



#### Procedimiento:

Se debe tener una idea de la presencia o ausencia de carbonatos en la muestra. Si es positiva la existencia de carbonatos, se puede planear el peso de la muestra que se debe tomar para su determinación de acuerdo con la siguiente tabla:

<i>Pérdida por calcinación</i>	<i>Peso de muestra</i>
< 10%	2.00 g
10% a 20%	1.00 g
20% a 40%	0.50 g
>40%	0.25 g

- 1.- Pesar por duplicado una misma muestra de sedimento según el resultado por pérdida por calcinación.
- 2.- Agregar 50 mL de ácido clorhídrico 0.1 N (previamente titulado contra biftalato de potasio como patrón primario) y calentar a ebullición. Dejar enfriar, de esta forma eliminamos el dióxido de carbono.
- 3.- Titular con solución de hidróxido de sodio 0.3N (previamente titulado contra carbonato de sodio como patrón primario) usando como indicador azul de bromotimol cuyo pH de vire es de 6.0 -7.6 y la solución cambia de amarillo a azul, lo cual indica que se ha llegado al punto final.

**Cálculos:**

Volumen de solución de NaOH gastado al punto de equivalencia (mL) =  $V_{NaOH}$

Concentración de la solución de hidróxido de sodio determinada (N) = [NaOH]

Masa de la muestra (g) =  $M_{muestra}$

Concentración de la solución de ácido clorhídrico determinada (N) = [HCl]

Volumen de HCl agregado a la muestra (mL) =  $V_{HCl}$

$$V_{NaOH} \times \frac{[NaOH]}{1000mL} \times \frac{1mol HCl}{1mol NaOH} \times \frac{1000mL}{[HCl]} = mL HCl_{exceso}$$

$V_{HCl} - mL HCl_{exceso} = mL HCl_{CO_3}$  utilizados para disolver el carbonato en la muestra

$$mL HCl_{CO_3} \times \frac{[HCl]}{1000mL} \times \frac{1mol CO_3}{2mol HCl} \times \frac{1mol CaCO_3}{1mol CO_3} \times \frac{100.09g CaCO_3}{1mol CaCO_3} = g CaCO_3$$

$$\% CaCO_3 = \frac{g CaCO_3 \times 100}{M_{muestra}}$$

**Estandarización:**

Para evaluar el método de determinación de carbonato de calcio en sedimento marino, se evaluó la precisión analizando la cantidad de carbonatos en una misma muestra. La exactitud, se determina pesando 0.25g de carbonato de calcio y haciendo el mismo procedimiento que para las demás muestras.

**PRECISIÓN**

Valor promedio	23.1%
Desviación estándar	0.43
Coficiente de variación	1.86%

**EXACTITUD**

Error relativo	-7.5%
Valor obtenido	92.5%
Valor reportado	100.1 %
Intervalo de confianza (99%)	±3.5

#### 4.2.5 Análisis de elementos mayores por fluorescencia de rayos x

La fluorescencia de rayos X (FRX), es uno de los métodos más ampliamente utilizados de entre todos los métodos analíticos para la identificación cualitativa y cuantitativa de los elementos que tienen números atómicos mayores que el oxígeno (>8). Los rayos X se definen como una radiación electromagnética de longitud de onda corta (0.1 a 25 Å para la espectroscopía de rayos X) producida por la desaceleración de electrones de elevada energía o por transiciones electrónicas que implican electrones de los orbitales internos de los átomos (Skoog, 1994).

El principio fundamental es: cuando se crea una vacante en una capa electrónica, será llenada por otro electrón y se emitirá un fotón. Si el electrón pertenece a las capas internas, uno de las capas externas pasará a ocupar la vacante y el fotón emitido será un rayo X (Skoog, 1994).

##### **Procedimiento:**

- 1.- Pesar lo más exacto posible 3.6 g de la muestra seca y molida y 0.4 g de cera (agente aglutinante).
- 2.- Vaciar la muestra y la cera en un contenedor de carburo-tungsteno para homogeneizar en un molino SPEX 8000 MIXER/MILL durante 5 min.
- 3.- Poner sobre una charola de aluminio una cama de 4 g de  $H_3BO_3$ .
- 4.- Adicionar sobre la cama de  $H_3BO_3$ , la mezcla de muestra y cera.
- 5.- Prensar las pastillas en una prensa Herzog por 20 seg a 30 ton/cm<sup>2</sup>.
- 6.- Leer en el equipo de FRX con un generador de rayos X de ánodo de rodio con detectores de flujo y centelleo donde se compararon contra una curva de calibración.

Las pastillas prensadas fueron leídas en la USAI (Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación) de la Facultad de Química en un equipo SIEMENS SRS3000. Los elementos leídos por FRX fueron los elementos mayores: Si, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K; Ti y P.

##### **Estandarización:**

Para estandarizar el método se utilizó el estándar MAG-1, el cual es un lodo marino (US Geological Survey) con un tratamiento preliminar igual que las muestras. Los resultados se muestran en la tabla 6.

**TABLA 6. Control de calidad analítica de las mediciones de los componentes mayoritarios mediante la técnica de fluorescencia de rayos X**

	SiO2	Al2O3	Fe2O3	MnO	MgO	CaO	Na2O	K2O	TiO2	P2O5
n	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7
Valor referido (%)	50.46	16.37	6.80	0.0098	3.00	1.37	3.83	3.50	0.751	0.160
Valor encontrado (%)	50.79	17.66	6.74	0.1000	3.16	1.47	4.08	3.46	0.710	0.165
Desviación estándar	0.16	0.13	0.02	0.001	0.05	0.01	0.05	0.02	0.02	0.004
Coefficiente variación	0.32	0.76	0.29	1.26	1.73	0.36	1.25	0.57	2.5	2.46
Error absoluto	0.33	1.29	-0.06	0.0902	0.16	0.10	0.25	-0.04	-0.041	0.005
Error relativo	0.65	7.88	-0.88	920.41	5.33	7.30	6.53	-1.14	-5.46	3.13
Intervalo confianza 95%	0.0038	0.0031	0.00047	2.37E-05	0.0012	0.00024	0.00119	0.00047	0.00047	9.48E-05
Límite detección (%)	7.1	2.1	1.6	0.03	0.4	0.44	1.2	0.5	0.4	0.08

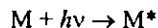
**Estándar utilizado MAG-1**

**Ventajas:**

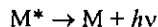
La técnica de fusión de la pastilla es la más adecuada para el análisis de elementos mayores, en particular para rocas y minerales, ya que minimiza el efecto de matriz y a pesar de la dilución a que se somete la muestra es posible utilizar tiempos de conteo bajos, lo que optimiza el uso del equipo. Sin embargo, con el software de PC para el cálculo de coeficientes de corrección disponible actualmente para evaluar el efecto de matriz, también es posible medir elementos mayores en muestra prensada. Las ventajas son varias, entre ellas podemos destacar el menor tiempo de preparación de muestra, tiempos de conteo hasta 50% menores que los usados para muestra fundida y además la posibilidad de usar la misma tableta para medir otros elementos pesados. Tal vez el motivo que genera la discusión entre usar una u otra técnica, es el precio de los reactivos o fundentes para la preparación de perlas, en muestra fundida, ya que éste puede alcanzar hasta un 40% del precio total del análisis (Lozano-Santa Cruz, 1996; Morales, 2000).

**4.2.6 Análisis de elementos pesados totales y biodisponibles por absorción atómica de flama**

En un análisis de absorción atómica, el elemento que se determina se debe vaporizar y reducir a su estado de oxidación o basal (estado de menor energía de una molécula), el cual absorberá parte de la luz emitida por un haz luminoso de una onda característica que se utiliza para su identificación y cuantificación. Dicho en otras palabras, si un rayo de frecuencia característica atraviesa el vapor que contiene los átomos, éstos absorben fotones pasando del estado basal al estado excitado:



Estos átomos al regresar a su estado basal emiten fotones de la misma frecuencia:

**Extracción para elementos pesados totales:**

Los elementos pesados analizados fueron: Ba, Zn, Co, Pb, Cu, Cr, Ni, V y Sr. Como los metales se encuentran dentro de una estructura rígida y en forma sólida, necesitamos extraer los metales de tal estructura en un medio líquido. Para extraer los metales traza totales del sedimento se realizaron tres diferentes extracciones con el objetivo de:

1.- Diferenciar el tipo de extracción utilizando  $\text{HNO}_3$  o una mezcla de  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$  y  $\text{HF}$  bajo las mismas condiciones de temperatura y presión en un horno de microondas y

2.- Determinar si varía la concentración del metal si se elimina el contenido de carbonatos.

En la Figura 8 se pueden observar unas gráficas donde muestra la concentración promedio de cada metal para cada zona estudiada utilizando tres extracciones diferentes:

Extracción 1: el sedimento seco y molido se lavó con 30 mL de  $\text{HCl}$  al 10%, se centrifugó, se decantó y el sólido resultante (libre de carbonatos) se secó a  $110^\circ\text{C}$  y se molió. Del sólido libre de carbonatos se pesó 0.5 g y se digirió con 10 mL de  $\text{HNO}_3$  concentrado en un horno de microondas CEM MDS 2000. Posteriormente se leyó la concentración de metales traza en un espectrofotómetro de absorción atómica de flama marca VARIAN modelo SPECTRA AA.

Extracción 2: el sedimento seco y molido se lavó con 30 mL de  $\text{HCl}$  al 10%, se centrifugó, se decantó y el sólido resultante (libre de carbonatos) se secó a  $110^\circ\text{C}$  y se molió. Del sólido libre de carbonatos se pesó 0.5 g y se digirió con 10 mL de  $\text{H}_2\text{O}$ , 5 mL de  $\text{HNO}_3$  concentrado, 2 mL de  $\text{HCl}$  concentrado, y 4 mL de  $\text{HF}$  concentrado en el horno de microondas. Posteriormente se leyó la concentración de metales traza en el espectrofotómetro de absorción atómica de flama.

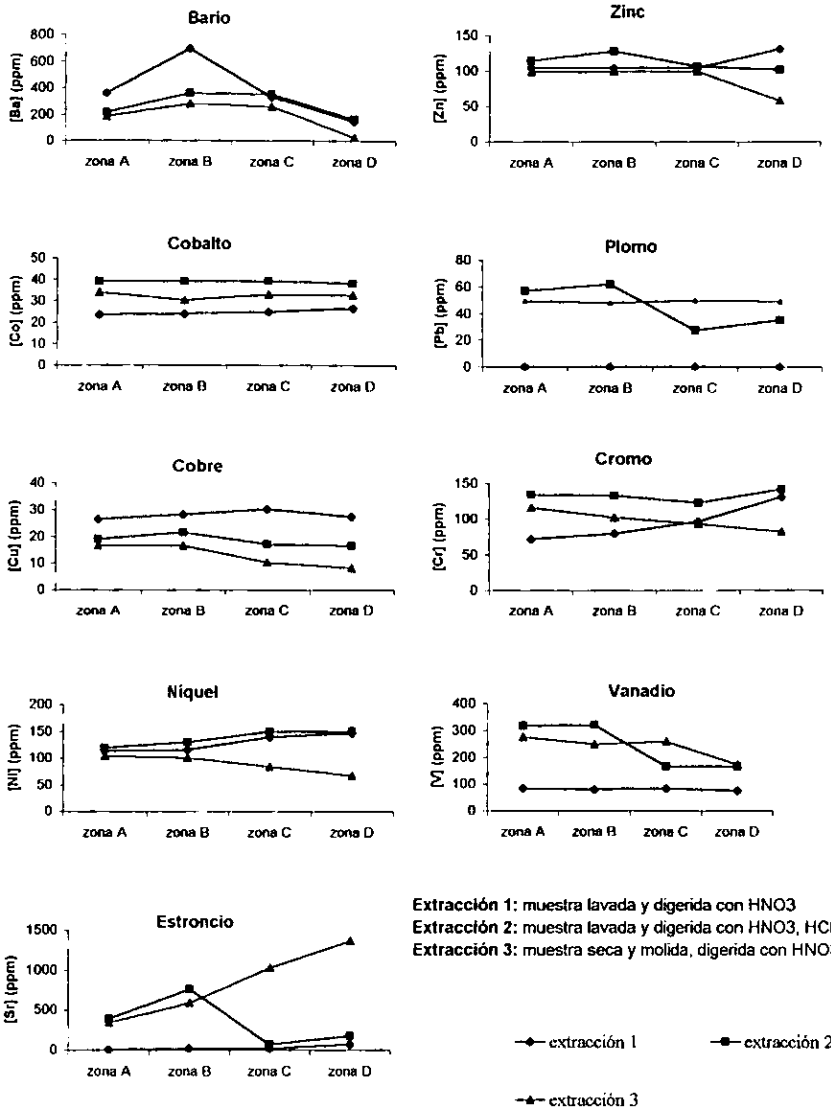
Extracción 3: se pesó 0.5 g de muestra seca y molida (muestra original) y se digirió con 10 mL de  $\text{H}_2\text{O}$ , 5 mL de  $\text{HNO}_3$ , 2 mL de  $\text{HCl}$  y 4 mL de  $\text{HF}$  en el horno de microondas. Posteriormente se leyó la concentración de metales pesados en el espectrofotómetro de absorción atómica de flama.

La digestión de los metales pesados en sedimento por medio del horno de microondas se realizó en tres pasos y las condiciones se presentan en la siguiente tabla:

	PASO A	PASO B
Potencia	100	100
Presión (psi)	80	120
Tiempo (min)	15	15
Tap (min)	10	10



FIGURA 8. Extracción de metales traza totales en sedimento utilizando tres técnicas diferentes.



La concentración del metal se obtuvo mediante la fórmula:

$$[M](ppm) = \frac{[M^*] (mg/L) \times aforo (mL) \times dilución}{peso de la muestra (g)}$$

donde [M\*] es la concentración del metal en ppm (mg/L) obtenida al interpolar la absorbancia de la muestra en la curva de calibración.

**Comparación de los ácidos usados:** En la extracción 1 se utiliza sólo HNO<sub>3</sub> y en la extracción 2 se utiliza una mezcla de ácidos: HNO<sub>3</sub>, HCl y HF. El tipo de digestión utilizado para el análisis de resultados fue la que utiliza la mezcla de ácidos, HNO<sub>3</sub>, HCl y HF, ya que:

- La digestión de ácidos fuertes que contienen HF, disuelve la red cristalina de los silicatos y otros óxidos refractarios liberando así todos los metales asociados. Tal es el caso de la extracción para los elementos Pb, Cr, V, Sr, Ni, Co y Zn, cuya concentración promedio es mayor utilizando la mezcla de HNO<sub>3</sub>, HF y HCl que extrayendo sólo con HNO<sub>3</sub>. De hecho, el Pb no se extrae con HNO<sub>3</sub> y el Sr se extrae muy poco (Loring y Rantala, 1992; Cook *et al.*, 1997).

- La digestión usando sólo HNO<sub>3</sub> no es recomendable porque la proporción de metales disueltos es variable y depende del tipo de muestra, matriz y elemento. Como por ejemplo, en el caso del cobre, donde las concentraciones más altas se encuentran en la zona donde la cantidad de carbonatos es mayor y se ha reportado que las concentraciones de metales traza son menores en un sedimento carbonatado (Rosales-Hoz *et al.*, 1999; Macías-Zamora *et al.*, 1999).

- Si se utilizara digestión con ácido nítrico solamente, la exactitud no podría ser evaluada porque a los materiales de referencia certificados se les realiza una digestión total (HF, HCl y HNO<sub>3</sub>) de acuerdo con Loring y Rantala (1992).

**Comparación del tratamiento preliminar de la muestra:** La extracción 2 se realizó a partir de la muestra lavada con HCl, donde se eliminan todos los carbonatos presentes en la muestra (las muestras analizadas tienen un contenido de CaCO<sub>3</sub> mayor de 12.0%) para la extracción de metales. La extracción 3 se digiere a partir de la muestra de sedimento seco y molido sin hacer ningún tratamiento preliminar químico.

Se puede observar que la concentración promedio de metales traza totales es en general más alta por medio de la extracción 2, es decir a partir de la muestra lavada. Para obtener la concentración del metal en la muestra a partir de la concentración del elemento obtenida al interpolar la absorbancia en la curva de calibración, se utiliza la cantidad de muestra que se va a ser digerida; en la extracción 3, en la fórmula se utiliza la cantidad de muestra inicial sin ningún tratamiento, en tanto en la extracción 2 disminuye esta cantidad inicial porque si gran parte de la muestra está formada por carbonatos, al lavar con un ácido fuerte los carbonatos presentes se

disuelven, disminuyendo así la cantidad de muestra a digerir. Tal es el caso del Ba, Co, Cu, Ni, Zn y Cr.

Sin embargo, en la extracción 2, eliminando los carbonatos, ya no se correlaciona el tipo de sedimento con la concentración del metal. En cambio en la extracción 3, se observa una relación entre la concentración del metal pesado y la distribución del metal en función de la fuente de origen y del tipo de sedimento. Es decir, en la extracción 3 se observa que la concentración del metal disminuye al ir aumentando la cantidad de carbonatos, así mismo al ir alejándose de la fuente de origen del material terrígeno. Y en la extracción 2 no se observa este efecto, tal es el caso para el Cr, Zn y Ni donde se observa mayor concentración en la zona C y D, las cuales son zonas con alto contenido de  $\text{CaCO}_3$ , mientras que el Sr presenta una menor concentración en éstas dos zonas, donde debería ser lo contrario, ya que el Ca puede ser fácilmente reemplazado por el Sr por tener propiedades químicas similares.

Por tanto, los datos que se utilizaron para el análisis de resultados fueron a partir de la muestra original de sedimento, es decir sin ningún tratamiento previo, y utilizando una mezcla de ácidos:  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$  y  $\text{HF}$ . La técnica de extracción se muestra a continuación así como las condiciones de trabajo del equipo de espectrofotómetro de absorción atómica de flama para la lectura de los elementos pesados.

#### **Procedimiento del análisis de metales pesados totales:**

El material utilizado, tanto de plástico como la cristalería, para las determinaciones de metales recibe un tratamiento especial de lavado con  $\text{HNO}_3$  6N y enjuagado con agua bidestilada. También cuando se requiera lavar material con jabón, utilizar DEXTRAN. Esto se realiza con el fin de evitar contaminación.

Otra precaución a seguir es que cuando se utiliza  $\text{HF}$  se debe utilizar material de plástico, ya que ataca fuertemente al vidrio.

#### **Procedimiento (Manual de CEM, 1994):**

- 1.- Pesar 0.5 g de muestra seca y molida y vaciarla en una bomba de teflón.
- 2.- Adicionar los siguientes reactivos: 4 mL de  $\text{HF}$  concentrado, 2 mL de  $\text{HCl}$  concentrado, 5 mL de  $\text{HNO}_3$  concentrado y 10 mL  $\text{H}_2\text{O}$ .
- 3.- Tapar herméticamente con su camisa de fibra de vidrio.
- 4.- Digerir las muestras en el horno de microondas en dos pasos bajo las siguientes condiciones.

	PASO A	PASO B
Potencia	100	100
Presión (psi)	80	120
Tiempo (min)	15	15
TAP (min)	10	10

El tiempo presentado en la tabla de las condiciones del horno de microondas, es el tiempo suficiente en llegar a la presión indicada, mientras que el TAP es el tiempo que permanece en la presión indicada.

5.- Después de pasar el tiempo de digestión y enfriar los vasos, vaciar el contenido de la bomba a matraces aforados de 25 mL NALGENE.

6.- Adicionar 2 g de ácido bórico,  $H_3BO_3$ , en cristales, aforar con agua bidestilada y agitar.

7.- Vaciar la muestra a un tubo para centrifugadora NALGENE y centrifugar a 60 rpm durante 5 min.

8.- Decantar la muestra y transferirla a un frasco de polietileno limpio, etiquetar y refrigerar hasta su análisis.

9.- Se digiere un blanco de reactivos, es decir se sigue el mismo procedimiento pero sin muestra. Esto es para eliminar la contaminación de metales pesados que hubiere en los reactivos, y se corrige restando la concentración del metal en el blanco de la concentración del metal en la muestra.

#### **Procedimiento de elementos biodisponibles (Luoma y Bryan, 1978b):**

1.- Pesar 0.3 g de sedimento por duplicado.

2.- Adicionar 30 mL de HCl al 10%

3.- Agitar por 3 hr.

4.- Centrifugar a 5 rpm por 5 min.

5.- Decantar el sólido.

6.- El líquido transferirlo a un frasco de polietileno limpio (previamente lavado con  $HNO_3$  3N) y refrigerar.

7.- Determinación en la fase líquida de los metales pesados biodisponibles por espectrofotometría de absorción atómica.

8.- Digerir blancos bajo las mismas condiciones.

**Lectura de metales pesados totales y biodisponibles:**

Ya que tenemos las muestra digeridas, lo que sigue a continuación es preparar las condiciones de trabajo para leer cada elemento en el espectrofotómetro de absorción atómica de flama, marca VARIAN modelo SPECTRA AA.

TABLA 7. Condiciones del espectrofotómetro de absorción atómica de flama.

Elemento	Corriente de lámpara (mA)	Gas	Longitud de onda (nm)	Abertura (nm)
Ba	20	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> -N <sub>2</sub> O	553.6	0.5
Cu	4	Aire-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	324.7	0.5
Co	7	Aire-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	240.7	0.2
Cr	7	Aire-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	357.9	0.2
Ni	4	Aire-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	232.0	0.2
Pb	5	Aire-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	217.0	1.0
Sr	10	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> -N <sub>2</sub> O	460.7	0.5
V	20	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> -N <sub>2</sub> O	318.5	0.2
Zn	5	Aire-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	213.9	1.0

Para elaborar la curva de calibración se prepararon 250 mL de un multiestándar con una concentración de 100 ppm de los siguientes elementos: Cu, Zn, Cd, Cr, Co, V y Ni, a partir de estándares de MERCK para absorción atómica de 1,000 y 10,000 ppm. Las diluciones a partir de los estándares se hicieron con agua bidestilada usando pipetas EPPENDORF.

Se prepararon curvas de calibración de forma individual para Ba, y Sr, ya que presentan interferencias químicas y necesitan ser preparados con supresor. Las condiciones para preparar la curva de calibración se presentan en la siguiente tabla.

TABLA 8. Condiciones para la curva de calibración de absorción atómica de flama.

Elemento	Concentración característica (ppm)	Rango de trabajo (ppm)	Sensibilidad para 0.2 Abs (ppm)	Límite de detección (ppm)	Supresor
Ba	0.22	4.4 – 44.0	10	0.0709	KCl 2000 ppm
Cu	0.033	0.66 – 6.6	1.5	0.0277	No
Co	0.055	1.1 – 11.0	2.5	0.0146	No
Cr	0.055	1.1 – 11.0	2.5	0.0115	No
Ni	0.088	1.76 – 17.6	4.0	0.0170	No
Pb	0.11	2.2 – 22.0	5.0	0.090	No
Sr	0.044	0.88 – 8.8	2.0	0.013	KCl 2000 ppm
V	0.88	17.6 – 176	40	0.1345	No
Zn	0.0088	0.176 – 1.76	0.4	0.004	No

**Cálculos:**

Para obtener la concentración del elemento a partir de la concentración del equipo, se aplica la siguiente fórmula a cada muestra:

$$[M](ppm) = \frac{[M^*](mg/L) \times aforo (mL) \times dilución}{peso de muestra (g)}$$

[M\*] = concentración del metal en ppm (mg/L) obtenida al interpolar la absorbancia de la muestra en la curva de calibración. A esta concentración se le resta la concentración del elemento pesado en el blanco.

**Estandarización:**

Para evaluar la exactitud del método para la determinación de metales pesados totales, se digirió un estándar certificado bajo las mismas condiciones anteriormente descritas, los resultados se aprecian en la tabla 8. La exactitud para elementos pesados biodisponibles no se realizó, ya que no se cuenta con un estándar certificado.

TABLA 9. Exactitud para elementos traza totales del método de absorción atómica de flama.

Elemento	Estándar certificado	Concentración reportada (ppm)	Concentración obtenida (ppm)	Intervalo de confianza 99% (n=4)	Error relativo
Ba <sup>1</sup>	ANG-1	—	—	—	—
Co	HISS-1	0.65	0.69	±0.04	6.15%
Cr	ANG-1	50.0	46.22	±0.23	-7.56%
Cu	ANG-1	19.0	17.87	±3.18	-5.94%
Ni	ANG-1	35.0	34.75	±0.91	-0.71%
Pb <sup>2</sup>	HISS-1	3.13±0.40	<0.09	—	—
Sr	ANG-1	76.0	69.58	±9.86	-8.44%
V <sup>1</sup>	ANG-1	—	—	—	—
Zn	ANG-1	20.0	19.7	±1.66	-1.5%

N.D.= no se detectó concentración de plomo. El límite de detección para plomo es de 0.09 ppm.

<sup>1</sup>El estándar ANG-1 no tenía concentración reportada para Ba y V.

<sup>2</sup>Se tuvo un problema al digerir éste estándar, ya que se observaba un sobrenadante en la muestra digerida. Por tanto se cree que la digestión no fue completa ya que no se detecta plomo en el estándar certificado.

Los resultados de la precisión instrumental se obtuvieron leyendo 10 veces una misma muestra y se aprecian en la tabla 10.

TABLA 10. Precisión para elementos pesados totales y biodisponibles

Elemento	Metales pesados totales			Metales biodisponibles		
	Promedio (ppm)	Desviación estándar	Coefficiente variación (%)	Promedio (ppm)	Desviación estándar	Coefficiente variación (%)
Ba	59.75	0.142	0.24	14.16	1.26	8.91
Co	27.38	0.079	0.29	8.96	0.03	0.29
Cr	155.91	7.82	5.02	0.99	$3.06 \times 10^{-3}$	0.31
Cu	24.91	0.062	0.25	1.99	$5.3 \times 10^{-3}$	0.27
Ni	144.31	2.31	1.59	9.05	0.72	7.91
Pb	33.23	0.065	0.25	5.91	2.64	44.74
Sr	105.37	5.24	4.97	1546.26	107.98	6.98
V	99.55	0.32	0.32	9.95	0.028	0.28
Zn	104.56	0.418	0.40	20.90	0.074	0.35

#### 4.2.7 Fraccionamiento geoquímico del sedimento

Los metales pueden asociarse a la matriz del sedimento de varias formas: pueden estar adsorbidos en la superficie, incorporados a fases minerales u ocluidos en materiales amorfos. Estas formas de asociación generalmente exhiben diferentes propiedades químicas y la medición de sus concentraciones individuales provee información para entender el comportamiento geoquímico (diagénesis, ciclos, transporte, etc.) (Villaescusa-Celaya, *et al.* 1997).

La fraccionación química del sedimento consiste en extraer metales de las diferentes fases geoquímicas en las que se puede encontrar asociado el metal mediante reactivos extractantes "selectivos" para cada fase y la extracción es consecutiva. Sin embargo, la distribución de metales en las diferentes fracciones no necesariamente refleja su asociación con una fase geoquímica discreta, sino más bien está definida operacionalmente por el método de extracción.

Un gran número de procedimientos de extracción secuencial se han desarrollado (Chester y Hughes, 1967; Agemian y Chau, 1977; Tessier *et al.*, 1979; Rantala y Loring, 1985; Kerstner y Förstner, 1986, 1989; Megucllati *et al.* 1983). Estos métodos han recibido críticas como la no especificidad de los reactivos y readsorción de analitos, así como las dificultades de



reproducibilidad (especialmente entre laboratorios) y la carencia de materiales de referencia certificados (Martin *et al.*, 1987; Kheboian y Bauer, 1987; Nirel y Morel, 1990). Sin embargo, estos métodos ofrecen una aproximación sobre el origen, formas de presencia, disponibilidad fisicoquímica y biológica, movilización y transporte (Luoma y Jenne, 1976, Horowitz y Elrick, 1987; Tessier y Campbell, 1987; Kerstner y Förstner, 1989; Horowitz, 1991).

#### **Procedimiento:**

El procedimiento que se siguió para extraer los metales de cada fase geoquímica fue el propuesto por Tessier (1979), donde propone la extracción del metal asociado a 5 fases geoquímicas presentes en el sedimento con diferentes extractantes específicos.

En cada fracción se centrifuga la muestra con los reactivos específicos para cada extracción a 3500 rpm durante 30 min. Posteriormente se extrae con pipeta el sobrenadante y se vacía a un matraz aforado de 25 mL, completar el aforo con agua bidestilada. Por último, se transfiere el contenido del matraz aforado a un frasco de polietileno previamente lavado con HNO<sub>3</sub> 30% y etiquetado. Guardar la muestra en el refrigerador hasta su análisis de metales por absorción atómica de flama.

#### **Fracción 1: Intercambiable.**

- 1.- Pesar 2.0 g de sedimento seco y molido.
- 2.- Adicionar 16 mL de MgCl<sub>2</sub> a pH igual a 7
- 3.- Agitar 1 hr a 25°C.

#### **Fracción 2: Carbonatos.**

- 1.- El sólido sobrante de la fracción 1 lavarlo con 16 mL de H<sub>2</sub>O destilada a pH neutro.
- 2.- Descchar al drenaje el sobrenadante y el sólido es el que se va a utilizar para extraer la fracción 2.
- 3.- Adicionar 16 mL de buffer acetato de sodio-ácido acético 1.0 M a pH=5.
- 4.- Agitar durante 5 hr a temperatura ambiente.

#### **Fracción 3: Óxidos de Fe y Mn.**

- 1.- Lavar el sólido sobrante de la fracción 2 con 16 mL de H<sub>2</sub>O bidestilada.
- 2.- Adicionar al sólido 40 mL de NH<sub>2</sub>OH.Cl/HOAc 25% (v/v) a pH=2
- 3.- Agitar 5 hr a 85°C.

**Fracción 4: Orgánica y sulfuros.**

- 1.- Lavar el sólido con 16.0 mL de agua desionizada .
- 2.- Adicionar 6 mL de HNO<sub>3</sub> 0.02 M
- 3.- Adicionar 16 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30% a pH=2 con HNO<sub>3</sub>.
- 4.- Adicionar 10 mL de NH<sub>4</sub>AcO 1 M en HNO<sub>3</sub> 6%
- 5.- Agitar 5 hr a 85°C

**Fracción 5: Residual.**

- 1.- Lavar el sólido con 16.0 mL de agua desionizada.
- 2.- Transferir el sólido a una bomba de teflón y agregar 10 mL de H<sub>2</sub>O, 5 mL de HNO<sub>3</sub>, 2 mL de HCl y 4 mL de HF.
- 3.- Cerrar herméticamente las bombas y digerir en un horno de microondas bajo las mismas condiciones que en la extracción de elementos pesados totales.
- 4.- Vaciar el contenido de la bomba a un matraz aforado de 25 mL y aforar con agua bidestilada.

**Lectura y cálculos:**

La concentración del elemento pesado en cada fracción se determinó por espectroscopía de absorción atómica, bajo las mismas condiciones del equipo que para la lectura de metales pesados totales.

Los cálculos se realizan igual que para la obtención de la concentración de metales pesados totales.

**Estandarización:**

Sólo se evaluó la precisión instrumental de la extracción secuencial, digiriendo 4 veces una misma muestra, bajo las mismas condiciones de las muestras analizadas. Los resultados de la precisión para cada fracción se observan en la tabla 11.

TABLA 11. Precisión del método de extracción secuencial.

	Fración 1 Intercambiable	Fración 2 Carbonatos	Fración 3 Óxidos de Fe y Mn	Fración 4 Materia orgánica y sulfuros	Fración 5 Residual	
Promedio	<0.071 ppm	24.9 ppm	24.9 ppm	<0.071 ppm	165.8 ppm	Ba
S	—	$5 \times 10^{-2}$	$5 \times 10^{-2}$	—	0.4	
C. V.	—	0.2%	0.2%	—	0.2%	
Promedio	1.2 ppm	2.5 ppm	5.6 ppm	1.9 ppm	33.2 ppm	Co
S	$3 \times 10^{-2}$	$5 \times 10^{-3}$	1.6	0.7	$7 \times 10^{-2}$	
C. V.	2.3%	0.2%	28.8%	38.7%	0.2%	
Promedio	<0.011 ppm	1.2 ppm	10.0 ppm	3.7 ppm	167.8 ppm	Cr
S	—	$3 \times 10^{-2}$	$2 \times 10^{-2}$	$1 \times 10^{-2}$	4.2	
C. V.	—	2.3%	0.2%	0.3%	2.5%	
Promedio	<0.027 ppm	1.247 ppm	1.25 ppm	<0.027 ppm	16.58 ppm	Cu
S	—	$2 \times 10^{-3}$	$2 \times 10^{-3}$	—	$3.4 \times 10^{-2}$	
C. V.	—	0.2%	0.2%	—	0.2%	
Promedio	<0.017 ppm	1.3 ppm	12.2 ppm	7.2 ppm	147.1 ppm	Ni
S	—	$5 \times 10^{-3}$	0.6	0.6	8.1	
C. V.	—	0.4%	5.1%	8.85%	5.5%	
Promedio	<0.09 ppm	2.5 ppm	9.7 ppm	<0.09 ppm	4.1 ppm	Pb
S	—	$6.2 \times 10^{-2}$	0.6	—	0.2	
C. V.	—	2.5%	6.4%	—	22.1%	
Promedio	63.2 ppm	331.1 ppm	543.6 ppm	9.0 ppm	45.6 ppm	Sr
S	1.7	3.1	7.5	0.6	8.3	
C. V.	2.6%	0.9%	1.4%	7.0%	18.3%	
Promedio	<0.135 ppm	<0.135 ppm	21.8 ppm	<0.135 ppm	165.8 ppm	V
S	—	—	6.2	—	0.3	
C. V.	—	—	28.5%	—	0.2%	
Promedio	<0.004 ppm	1.2 ppm	13.7 ppm	<0.004 ppm	103.6 ppm	Zn
S	—	$3 \times 10^{-2}$	1.4	—	41.5	
C. V.	—	2.4%	10.4%	—	40.0 %	

### 4.3 AGUA DE FONDO

#### 4.3.1 Determinación de carbono orgánico disuelto.

Se determinó el contenido de carbono orgánico disuelto en muestras de agua de fondo mediante el equipo Total Carbon Analyzer, modelo TOC-5050 marca SHIMADZU equipado con un autoanalizador.

En la determinación del carbono orgánico disuelto, se determina de forma indirecta:

$$\text{Carbono total (CT)} - \text{carbono inorgánico (CI)} = \text{carbono orgánico (CO)}$$

La medición del carbono orgánico e inorgánico consiste en una combustión a 680°C del contenido de carbono en la muestra, el cual da como producto CO<sub>2</sub>, el cual es cuantificado por un analizador de gas infrarrojo dispersivo (NDIR). La respuesta de dicho analizador genera un pico, cuya área es proporcional a la concentración de carbono orgánico total en la muestra.

#### Metodología:

Todo el material fue lavado con HNO<sub>3</sub> al 30% y enjuagado con agua grado 1. Los estándares para la curva de calibración se prepararon a partir de una solución stock de biftalato de potasio de 1000 ppm utilizando agua grado 1.

Para determinar la concentración de c-orgánico total se interpoló en una curva de calibración con concentraciones de biftalato de potasio vs. área y la determinación de carbono inorgánico se interpoló en una curva de calibración con concentraciones de carbonato y bicarbonato de sodio (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y NaHCO<sub>3</sub>). Se utilizó un catalizador de regular sensibilidad y una jeringa de 0.25 mL.

Para evaluar el método se determinó sólo la precisión, para lo cual se leyó cinco veces una misma muestra. Los resultados fueron:

3.34
3.34
3.66
3.36
3.32
Promedio: 3.41 ppm
Desviación estándar: 0.14
Coefficiente de variación: 4.1%

### 4.3.2 Análisis de metales pesados disueltos en agua de mar.

La absorción atómica en general, es una técnica analítica que implica la absorción de energía luminosa por átomos en estado basal, y la absorción atómica por horno de grafito genera átomos libres en estado basal por medio de un atomizador de grafito, lo que permite optimizar el proceso de atomización y de esta forma evaluar concentraciones del orden de  $\mu\text{g/L}$ . El proceso de atomización consta de tres etapas principales:

- 1.- Secado: remoción de solvente de la muestra.
- 2.- Calcinado o mineralizado: remoción de materia orgánica e inorgánica.
- 3.- Atomizado: liberación de átomos en estado basal.

El desarrollo de un programa de atomización consiste principalmente de la selección adecuada de la temperatura y el tiempo de calentamiento para llevar al analito a su estado basal, proporcionando una señal analítica adecuada (picos bien definidos). Otros parámetros tales como el tipo, tiempo y flujo de gas utilizado debe considerarse en el programa para evitar la pérdida del analito, mejorando la señal y en algunos casos eliminando interferencias. Otros parámetros importantes a tomar en cuenta en la elaboración del programa de atomización son (Varian, 1988):

- Analito
- Tipo de matriz
- Volumen de la muestra
- Intervalo de inyección
- Uso y concentración del modificador.
- Limpieza del tubo
- Tiempos de enfriamiento.

El sistema de atomización consta de un tubo de grafito colocado axialmente al camino óptico de la lámpara. La muestra es introducida a través de un pequeño orificio y depositada sobre la pared interna del tubo. El tubo de grafito es calentado por la resistencia al paso de una corriente alta (bajos voltajes) y protegido por la rápida oxidación por acción del oxígeno del aire con un flujo continuo de un gas inerte ( $\text{N}_2$  o Ar) durante el proceso de atomización. Una población de átomos libres en estado basal es producida en la sección central del tubo de grafito. El sistema es posteriormente enfriado utilizando una corriente de agua fría que pasa por sus paredes internas.

Algunas ventajas del horno de grafito son (Varian, 1988):

- Método muy sensible, ya que detecta niveles de ppb ( $\mu\text{g/L}$ ).

- Pueden analizarse muestras complejas. Sin embargo hay muestras tales que su matriz es difícil de trabajar y hay que concentrar o extraer la muestra.
- Permite un análisis rápido a través de una simple introducción de la muestra al equipo.
- En horno se requieren volúmenes discretos de la muestra (2-70  $\mu\text{L}$ ).

#### Procedimiento (Varian, 1988):

Se determinó la concentración de Cu, Cr, Ni y Ti disueltos en agua de mar por absorción atómica de horno de grafito utilizando un equipo marca VARIAN modelo SpectrAA-100. El estroncio se determinó por absorción atómica de flama.

En la siguiente tabla se muestra las condiciones del equipo para la determinación de la concentración de los metales.

TABLA 12. Condiciones de trabajo para absorción atómica de horno de grafito para Cu, Cr, Ni, Sr y Ti.

	<b>Cu</b>	<b>Cr</b>	<b>Ni</b>	<b>Sr*</b>	<b>Ti</b>
<b>Longitud de onda, <math>\lambda</math> (nm)</b>	324.8	357.9	232.0	460.7	364.3
<b>Ancho de abertura (nm)</b>	0.5	0.5 R	0.2	0.5	0.5 R
<b>Corriente de lámpara (mA)</b>	4.0	7.0	4.0	10.0	20.0
<b>Tipo de medición</b>	Altura de pico	Altura de pico	Altura de pico	Integración	Altura de pico
<b>Corrector de fondo</b>	encendido	Apagado	encendido	apagado	apagado

\*Por su alta concentración en agua de mar, del orden de ppm (mg/L), se determinó estroncio en agua de mar utilizando absorción atómica de flama.

Como se mencionó anteriormente, para realizar un programa es necesario tomar en cuenta los modificadores empleados, el volumen de los modificadores y de la muestra, la temperatura máxima de calcinado, la temperatura recomendada de atomizado y los gases empleados. En la tabla 13 se muestra éstos parámetros utilizados para cada elemento.

TABLA 13. Parámetros utilizados para realizar el programa de horno de grafito.

	<b>Cu</b>	<b>Cr</b>	<b>Ni</b>	<b>Sr</b>	<b>Ti</b>
<b>Modificadores empleados</b>	Pd 10% NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> 5%	Pd 10%	Pd 10% NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> 5%	—	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> 5%
<b>Volumen de los modificadores</b>	10 µL c/u	10 µL	5 µL c/u	—	5 µL
<b>Volumen de muestra (µL)</b>	10	10	5	—	5
<b>Temperatura máxima de Calcinado (°C)</b>	900	1100	900	—	1400
<b>Temperatura de atomizado (°C)</b>	2300	2600	2400	—	2700
<b>Gas</b>	Alternado	Alternado	Alternado	N <sub>2</sub> O-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	Normal

El paladio utilizado fue marca MERCK para uso exclusivo de modificador. El nitrato de amonio, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, utilizado fue el reactivo analítico, sólo que se lavó. Posteriormente se menciona el método para lavar dicho modificador.

El modo de inyección de los modificadores y muestra en todos los casos fue coinyección.

Alternado, se refiere al uso de una mezcla de gas Ar (bal.)-H<sub>2</sub> (4.94 ±0.014%) para la reducción del paladio.

Normal, se refiere al uso sólo del gas argón.

N<sub>2</sub>O-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>: gas empleado en absorción atómica de flama, el cual es una mezcla de óxido nitroso-acetileno.

Para realizar la curva de calibración, el modo en que el equipo tomó las muestras fue automix, es decir, que el equipo preparaba la curva de calibración a partir de un estándar stock. Los estándares utilizados fueron marca MERCK para absorción atómica. Los parámetros utilizados se muestran en la tabla 14.

TABLA 14. Parámetros utilizados para la curva de calibración de Horno de Grafito.

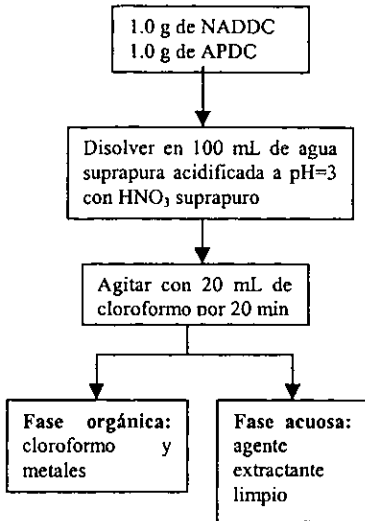
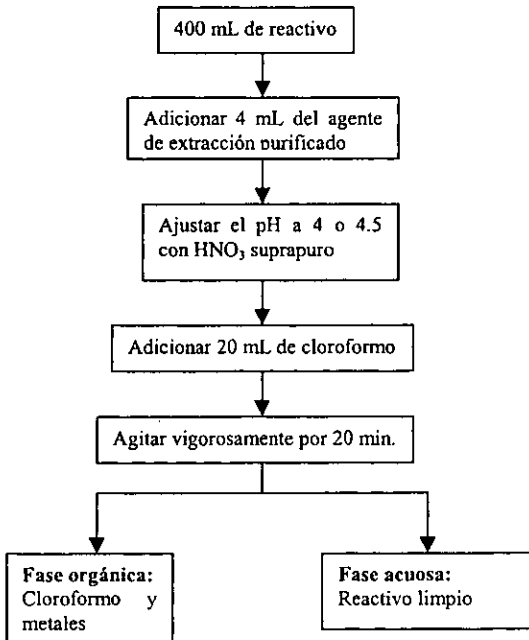
	<b>Cu</b>	<b>Cr</b>	<b>Ni</b>	<b>Sr</b>	<b>Ti</b>
<b>Concentración del estándar stock (ppb)</b>	25	20	20	1000 ppm	100
<b>Concentración característica (ppb)</b>	0.88	0.43	1.17	0.044 ppm	9.9
<b>Sensibilidad para 0.2 Abs</b>	30 µg/L	7.5 µg/L	24 µg/L	2 ppm	250 µg/L
<b>Calibración</b>	concentración	Concentración	adición estándar	adición estándar	Concentración

Todo el material de vidrio y de polietileno empleado para la determinación de metales pesados en agua de mar fueron lavados con: HCl al 30%, agua destilada, HNO<sub>3</sub> al 30% y por último con agua bidestilada. El material queda sumergido en la solución por un período de 24 hrs. Y por último se enjuaga el material con agua grado 1 antes de utilizarse. En la literatura hay varios tipos de lavado (Ramussen, 1981; Werefrius, 1988; Magnusson y Westerland, 1981; Boyle y Edmosnd, 1977; EPA, 1991; Bruland y Franks, 1979), pero el que se siguió en este trabajo es más accesible en cuanto al tiempo y se obtuvieron concentraciones de blanco bajos.

El agua utilizada como blanco y para preparar los estándares fue de grado suprapuro obtenida de NANOPURE, Barnstead. Esta agua es libre de sales con una resistencia de 18.2 µΩ.

Para lavar el modificador nitrato de amonio, se purificó por medio de extracciones utilizando APDC (pirrolidinditiocarbamato de amonio) y NADDC (dietil ditiocarbamato de sodio), como agentes extractantes. Para lo cual hay que purificar primero los agentes extractantes y posteriormente lavar el modificador, según el esquema presentado:



**Preparación y purificación del agente extractante (Lo, *et al.*, 1982)****Purificación del reactivo**

**Estandarización:**

Se determinó la precisión del método leyendo 10 veces una misma muestra.

El límite de detección y cuantificación se calculó leyendo 10 veces la absorbancia de los blancos, los cuales fueron preparados bajo las mismas condiciones a las que se tomaron las muestras, es decir frascos lavados. A dichos frascos, se les agregó agua suprapura y se aciduló con ácido nítrico suprapuro hasta llegar a un pH=2 (1 gota).

También se determinó el porcentaje de recuperación, el cual consistió en preparar un estándar de cierta concentración y se aforó con una muestra de concentración conocida. La suma de la concentración de la muestra más la concentración del estándar corresponde al 100%.

Para evaluar la exactitud se determinó 10 veces la concentración del estándar certificado CRM de agua de mar en una matriz de HNO<sub>3</sub> al 5%.

Los resultados de la estandarización del método se aprecian en la tabla 15.

TABLA 15. Estandarización del método de horno de grafito

	Cu	Cr	Ni	Sr*	V	Ti
Límite de Detección (µg/L)	2.38x10 <sup>-6</sup>	1.63x10 <sup>-6</sup>	1.42x10 <sup>-6</sup>	0.013	1.73x10 <sup>-6</sup>	9.56x10 <sup>-6</sup>
Precisión						
Media (µg/L)	17.67	9.91	5.38	2.7	23.05	13.18
Desviación estándar	2.64	1.37	1.21	0.70	1.30	3.75
Coefficiente de variación	14.91%	13.90%	22.42%	26.00%	5.66%	28.48%
Exactitud						No se encuentra reportado en el estándar
Valor esperado (µg/L)	10.0	2.00	1.0	10.76	0.3	
Valor obtenido (µg/L)	8.95	2.06	4.88	11.64	0.26	
Error relativo (%)	-10.5%	3.20%	3.88%	8.17%	-15.38%	
Porcentaje de recuperación	90.5%	98.28%	97.21%	108.20%	119.27%	82.14%

\*Estroncio se determinó por absorción atómica de flama, usando como supresor KCl 2000 ppm. La concentración de este elemento está expresada en ppm.

## 5. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

### 5.1 SEDIMENTO SUPERFICIAL

#### 5.1.1 Análisis granulométricos

De acuerdo con Folk (1974), el tamaño de grano de los sedimentos influye en la concentración de los metales pesados. Así mismo, se relacionan con el tipo litológico de las rocas del área fuente y con la distancia entre el área fuente y el área de depósito (Carranza-Edwards *et al.*, 1997). En el presente estudio se llevó a cabo la medición de las características granulométricas de las muestras estudiadas con el objeto de evaluar su efecto en la concentración de metales.

En la tabla 16 se presentan los resultados granulométricos de sedimento superficial para cada estación de las cuatro zonas estudiadas en la Bahía de Campeche. Se aprecia en la tabla que el contenido de grava, arena y lodo a lo largo de las cuatro zonas se distribuye de la siguiente forma:

<b>Grava y arena</b>	<b>Zona D</b>	<b>&gt;</b>	<b>Zona C</b>	<b>&gt;</b>	<b>Zona B</b>	<b>&gt;</b>	<b>Zona A</b>
<b>Lodo</b>	<b>Zona A</b>	<b>&gt;</b>	<b>Zona B</b>	<b>&gt;</b>	<b>Zona C</b>	<b>&gt;</b>	<b>Zona D</b>

De acuerdo a Carranza-Edwards (1997), cuando los sedimentos están constituidos por arenas y lodos se pueden formar cuatro grupos de acuerdo al contenido de arena:

Contenido de arena	<b>&lt; 10%</b>	<b>10-50%</b>	<b>50-90%</b>	<b>≥90%</b>
Grupo	Lodo	Lodo arenoso	Arena lodosa	Arena

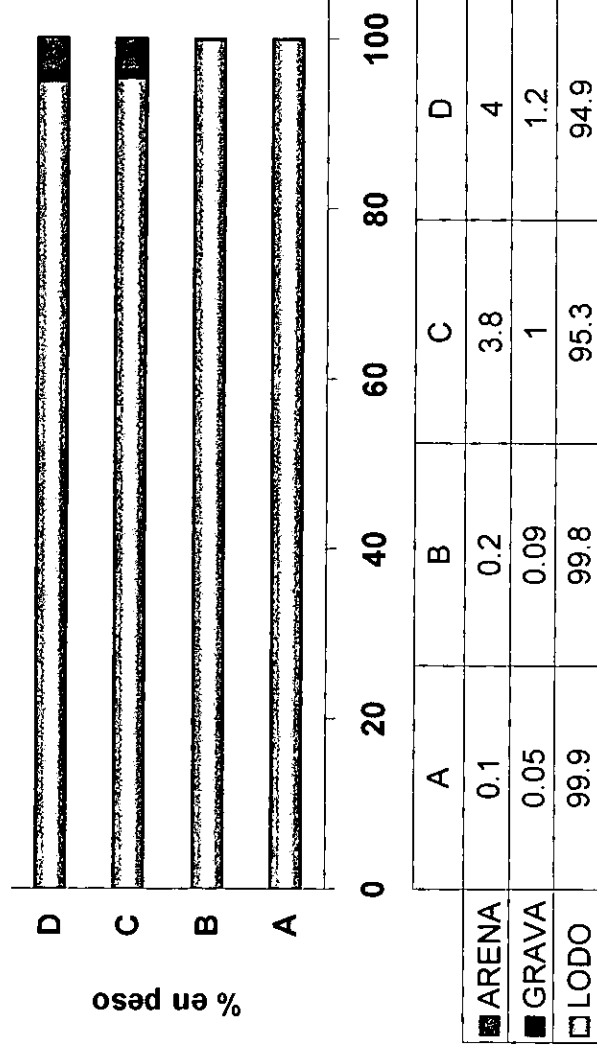
En la figura 9, se presenta la composición promedio del tamaño de grano para cada zona, en base a la clasificación de sedimento según el contenido de arena. En las cuatro zonas el tamaño de grano que predomina es de tipo lodoso, arriba del 94% en peso de su contenido. Principalmente en las zonas A y B el contenido de lodo es muy homogéneo y también es muy alto, comparando con el valor de las otras dos zonas, el intervalo es de 99.5-99.9% en peso de lodo. Mientras que para las zonas C y D el contenido de lodo disminuye y la cantidad de lodo varía de 82.7-99.7% presentando un intervalo más amplio.

Se puede apreciar que el sedimento de tamaño grueso, como el de la grava, se encuentra principalmente en las zonas C y D, siendo las estaciones 81 (5.7%), 87 (2.0%), 91 (1.0%) y 94 (3.5%) las que presentan el tamaño más grueso de sedimento.

Tabla 16. Análisis granulométrico en sedimento superficial de la Bahía de Campeche.

	Estación	Grava % peso	Arena % peso	Lodo % peso
Z O N A A	39	—	0.2	99.8
	40	—	0.1	99.9
	41	—	0.1	99.9
	42	—	0.1	99.9
	43	—	0.1	99.9
	44	—	0.2	99.8
	45	0.05	0.3	99.7
	46	—	0.2	99.8
	47	—	0.1	99.9
		<i>Promedio</i>	0.05	0.1
	<i>Desv. Estd.</i>		0.07	0.08
Z O N A B	59	—	0.3	99.7
	60	0.092	0.3	99.6
	61	—	0.1	99.9
	62	—	0.1	99.9
	63	—	0.3	99.7
	64	—	0.2	99.8
	65	—	0.5	99.5
	66	—	0.1	99.9
	67	—	0.2	99.8
		<i>Promedio</i>	0.09	0.2
	<i>Desv. Estd.</i>		0.14	0.15
Z O N A C	78	0.3	11.5	88.2
	80	0.1	0.2	99.7
	81	5.7	0.1	94.2
	82	—	0.7	99.3
	83	0.0	0.8	99.2
	84	0.2	0.6	99.2
	85	0.1	0.4	99.5
	86	0.9	16.3	82.7
	<i>Promedio</i>	1.0	3.8	95.3
	<i>Desv. Estd.</i>	2.09	6.35	6.47
Z O N A D	87	2.0	2.7	95.2
	88	0.6	6.1	93.3
	90	0.9	5.1	94.1
	91	1.0	5.3	93.7
	92	0.2	2.0	97.8
	93	0.8	5.1	94.1
	94	3.5	2.1	94.5
	95	0.4	3.4	96.2
	<i>Promedio</i>	1.2	4.0	94.9
	<i>Desv. Estd.</i>	1.08	1.59	1.50

**Figura 9. Análisis textural promedio para cada zona estudiada de la Bahía de Campeche.**



Son en estas mismas zonas (C y D), donde se presenta un sedimento con el contenido más alto de textura arenosa. Los valores más altos de contenido de arena se presentan en las estaciones 78 (11.5%) y 86 (16.3%), correspondientes a la zona C y coincide que éstas estaciones tienen el contenido más bajo de lodo del área estudiada (88.2% y 82.7% en peso de lodo respectivamente).

Geográficamente, las zonas A y B se encuentran más cerca de la desembocadura de los ríos Usumacinta-Grijalva, de ahí que el tipo de sedimento sea más fino, ya que es un área de menor energía donde se pueden sedimentar las partículas más finas, y por tanto se espera una velocidad de sedimentación mucho más rápida. La zona C se encuentra más alejada del sistema fluvial Usumacinta-Grijalva y la zona D se encuentra influenciada por la plataforma carbonatada de Yucatán y lejos de la fuente de material terrígeno, por tanto se espera una velocidad de sedimentación menor comparada con la velocidad de sedimentación en el área A. Wartel y Salinas (1996) realizaron estudio de fechamiento por medio de la técnica isotópica con  $^{210}\text{Pb}$ , encontrando una velocidad de sedimentación estimada para la Bahía de Campeche de 0.8 a 1.4 mm/año con un promedio para el área de 1.1 mm/año, es decir que 10 cm del núcleo corresponden aproximadamente 90 años.

La posición geográfica de las zonas responde al tamaño de grano que varía de tamaño fino en el suroeste de la zona de estudio y se hace presente sedimento de tamaño más grueso, como la grava, hacia la plataforma de Yucatán.

### 5.1.2 Análisis del contenido de carbonatos y de carbono orgánico.

La cantidad de materia orgánica en el sedimento se determina para evaluar el papel que juega en el transporte, depositación y retención de metales traza (Loring y Rantala, 1992). Así mismo, el contenido de carbonatos es un componente importante en el sedimento, que permite inferir el origen y tipo de sedimento.

En la tabla 17 se aprecia el contenido de carbonato de calcio y de carbono orgánico a lo largo de las cuatro áreas y en la figura 10 la variación del contenido promedio de éstas variables.

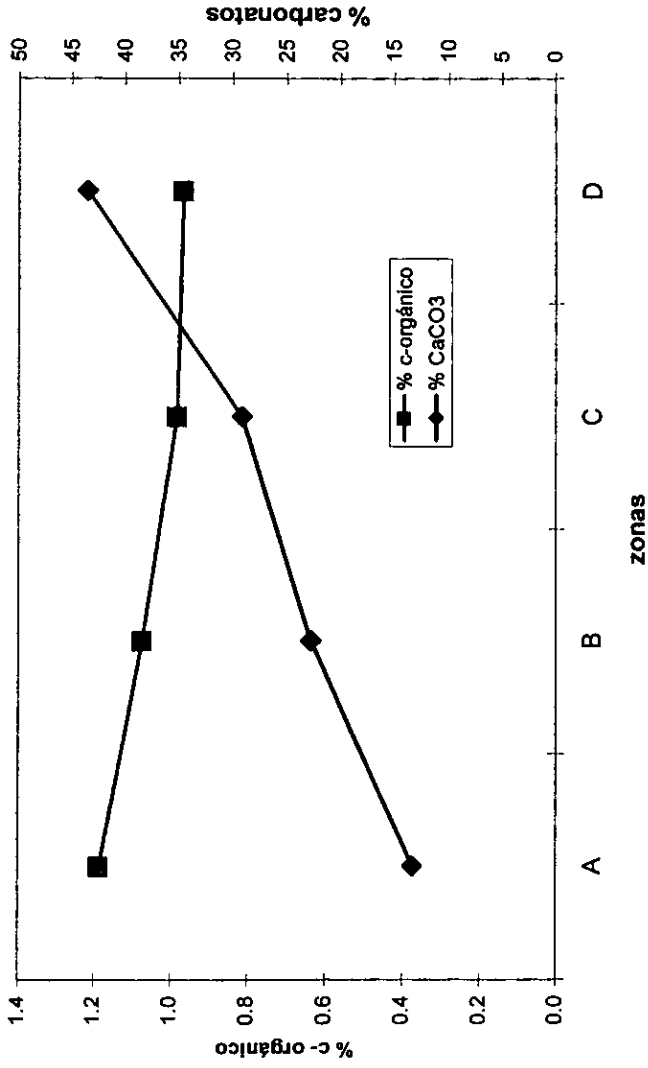
La cantidad de carbonato de calcio sufre un aumento gradual del 13.4% en la zona A, hasta un valor de 43.6% en la zona D. Se considera como sedimento carbonatado aquel que tiene arriba de 30% de  $\text{CaCO}_3$  (Chester y Riley, 1989). Por tanto la zona C y D se consideran zonas carbonatadas y tienen su origen en los sedimentos aportados de la plataforma carbonatada de Yucatán.

Tabla 17. Composición de elementos mayores, carbonatos, carbono orgánico en sedimento superficial de la Bahía de Campeche.  
 Nota: la concentración de los elementos mayores presentados en esta tabla, tienen corrección por carbonatos.

Estación	%SiO <sub>2</sub>	%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%MnO	%MgO	%CaO	%Na <sub>2</sub> O	%K <sub>2</sub> O	%TiO <sub>2</sub>	%P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	% c-orgánico	% CaCO <sub>3</sub>	% Pátida calcificación
39	52.4	18.2	6.3	0.08	4.4	12.2	3.2	2.2	0.8	0.2	1.3	12.0	18.3
40	52.6	16.0	6.4	0.09	4.5	11.7	3.4	2.3	0.8	0.2	1.2	14.4	18.6
41	52.3	18.5	6.6	0.09	4.5	11.2	3.5	2.3	0.6	0.2	1.2	12.0	20.1
42	53.7	16.2	6.2	0.08	4.3	10.8	3.4	2.3	0.8	0.2	1.3	12.4	17.9
43	53.6	16.2	6.5	0.08	4.3	10.7	3.3	2.3	0.8	0.2	1.2	12.4	18.0
44	53.2	18.5	6.2	0.08	4.3	11.1	3.3	2.3	0.8	0.2	1.3	13.4	16.6
45	51.4	16.5	6.5	0.08	4.5	12.4	3.3	2.3	0.8	0.2	1.0	14.9	18.6
46	51.0	16.3	6.6	0.09	4.6	12.6	3.3	2.4	0.8	0.2	1.1	13.0	20.2
47	52.9	18.5	6.3	0.09	4.3	11.2	3.5	2.3	0.8	0.2	1.2	13.9	16.4
Promedio	52.6	18.3	6.4	0.08	4.4	11.6	3.4	2.3	0.8	0.2	1.2	13.4	18.9
Desv. Estd.	0.9	0.2	0.1	0.003	0.1	0.7	0.1	0.03	0.02	0.01	0.1	1.2	0.8
59	47.5	16.9	5.7	0.06	4.7	18.5	3.5	2.1	0.7	0.2	1.1	23.1	23.5
60	47.2	16.9	6.0	0.09	4.9	18.4	3.4	2.2	0.7	0.2	1.1	21.8	23.5
61	48.1	17.2	5.8	0.08	4.7	17.5	3.6	2.2	0.7	0.2	1.0	22.8	22.8
62	47.7	17.3	5.6	0.08	4.7	17.7	3.6	2.2	0.7	0.2	1.0	22.5	23.2
63	47.3	17.0	5.8	0.09	4.8	18.4	3.5	2.2	0.7	0.2	1.1	21.6	23.3
64	48.3	16.8	5.9	0.09	4.6	18.0	3.2	2.2	0.7	0.2	1.1	21.4	23.1
65	48.8	18.5	5.7	0.08	4.9	19.9	3.2	2.1	0.7	0.2	0.8	24.4	23.1
66	47.4	16.8	5.6	0.08	4.7	18.8	3.7	2.1	0.7	0.2	1.2	23.5	23.9
67	47.6	16.9	5.6	0.08	4.8	18.8	3.2	2.1	0.6	0.2	1.3	23.7	23.0
Promedio	47.5	16.9	5.8	0.08	4.8	18.4	3.4	2.2	0.7	0.2	1.1	22.7	23.0
Desv. Estd.	0.5	0.3	0.1	0.003	0.1	0.7	0.2	0.03	0.03	0.01	0.1	1.0	0.8
76	41.4	14.5	4.9	0.06	5.0	27.8	3.5	1.9	0.6	0.3	0.7	24.3	22.9
80	43.3	14.7	5.1	0.06	5.0	25.5	3.4	2.0	0.6	0.3	0.9	28.7	25.3
81	43.4	14.8	5.1	0.07	4.9	25.7	3.3	1.9	0.6	0.3	1.3	31.7	25.8
82	44.1	15.1	5.3	0.07	5.0	24.1	3.3	2.0	0.7	0.3	1.3	29.6	25.0
83	44.6	15.5	5.4	0.07	4.9	23.1	3.4	2.1	0.7	0.3	1.1	28.4	24.8
84	45.1	15.5	5.5	0.08	4.9	22.4	3.6	2.0	0.7	0.3	1.0	27.7	24.8
85	44.5	15.5	5.4	0.07	4.8	23.3	3.4	2.1	0.7	0.3	1.0	28.2	24.8
86	41.4	14.2	5.0	0.07	4.9	28.7	2.8	1.8	0.6	0.3	0.7	33.2	28.8
Promedio	43.5	15.0	5.2	0.07	4.9	25.1	3.3	2.0	0.7	0.3	1.0	29.1	24.9
Desv. Estd.	1.4	0.5	0.2	0.01	0.1	2.3	0.2	0.1	0.02	0.01	0.2	2.7	1.1
87	34.9	11.3	4.3	0.05	5.1	37.6	4.1	1.8	0.5	0.4	0.7	38.0	30.7
88	35.2	11.5	4.3	0.05	5.1	37.7	3.7	1.6	0.5	0.4	1.3	34.8	30.4
80	34.4	11.3	4.3	0.05	5.2	38.6	3.7	1.6	0.5	0.4	1.1	40.6	31.3
91	35.0	11.6	4.2	0.05	5.1	37.5	3.9	1.6	0.5	0.4	0.8	54.6	30.7
92	34.9	11.3	4.3	0.04	5.3	37.7	3.9	1.6	0.6	0.4	1.0	45.5	31.3
93	33.9	10.9	4.1	0.04	5.3	38.6	3.8	1.5	0.5	0.4	1.2	47.1	31.9
84	34.3	11.1	4.3	0.04	5.0	39.5	3.2	1.6	0.5	0.4	0.7	50.0	30.3
85	34.3	11.5	4.2	0.04	5.2	38.2	4.0	1.6	0.5	0.4	1.0	38.3	31.2
Promedio	34.6	11.3	4.2	0.04	5.1	38.3	3.8	1.6	0.5	0.4	1.0	43.6	31.0
Desv. Estd.	0.5	0.2	0.1	0.001	0.1	0.8	0.3	0.03	0.02	0.01	0.2	6.8	0.6

Z O N A A A B C D

**FIGURA 10. Contenido de carbonatos y c-orgánico en sedimento superficial de la Bahía de Campeche.**





Por otro lado, la cantidad de carbono orgánico a lo largo de las cuatro zonas es muy homogénea, teniendo un rango de 1.0 a 1.2%. De la figura 10 se observa que la cantidad promedio de carbono orgánico tiene una distribución contraria al carbonato de calcio, pues disminuye de la zona A hacia la zona D; sin embargo, la concentración de carbono orgánico en las cuatro zonas es baja en comparación con los valores representativos en áreas cerca de la costa cuyo intervalo de concentración es de 1 a 5% (Chester, 1990).

### 5.1.3 Análisis de elementos mayores

La concentración de elementos mayores en sedimentos marinos costeros es determinada por el detrito inorgánico, el cual es resultado del intemperismo químico y físico de los continentes y está compuesto principalmente de minerales silíceos como el cuarzo, feldespatos, micas, piroxenos, anfíboles y arcillas y en cantidades pequeñas, óxidos de metales y sulfuros. En la tabla 17 se presentan los resultados obtenidos para elementos mayores

#### Óxidos de silicio, aluminio, hierro, manganeso, potasio y titanio

Estos elementos son constituyentes de minerales como aluminosilicatos, minerales ferromagnesianos, plagioclasas, piroxenos, etc. El aporte de estos elementos al medio marino es suministrado por medio de los ríos a través de procesos de intemperismo continental o por actividad volcánica. Para lo cual se compararon los resultados obtenidos en el presente trabajo contra concentraciones de elementos mayores en diferentes ríos del mundo (Amazonas, Ganges, Magdalena, Mekong, Orinoco, Paraná; Martín y Meybeck, 1979), los cuales se pueden observar en la tabla 18.

Se explican estas variables en conjunto, porque presentan el mismo comportamiento en cuanto a su distribución, donde el contenido de éstos seis elementos mayores muestra la siguiente variación a lo largo de las cuatro zonas: A>B>C>D.

La concentración promedio más cercana al rango de concentración en ríos para estos óxidos ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  y  $\text{TiO}_2$ ) la presenta la zona A, la cual se ubica más cerca de los ríos Usumacinta-Grijalva. Mientras que para la zona D, los óxidos de silicio, aluminio, hierro y titanio se encuentran por abajo del intervalo de concentración en ríos, cuya localización se encuentra en una zona donde no recibe mucha influencia del sistema fluvial.

Se puede apreciar que la concentración de  $\text{K}_2\text{O}$  en las cuatro zonas (A, B, C y D) se encuentra dentro del intervalo de concentración reportada para ríos, por tanto se puede inferir que proviene de material terrígeno de los ríos Usumacinta-Grijalva.

TABLA 18. Concentración promedio de elementos mayores en la Bahía de Campeche y en diferentes ríos del mundo

	%SiO <sub>2</sub>	%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%MnO	%MgO	%CaO	%Na <sub>2</sub> O	%K <sub>2</sub> O	%TiO <sub>2</sub>	%P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Concentración en diferentes ríos del mundo (Martin y Meybeck, 1979)	51.13 - 62.46	14.5 - 22.2	5.3 - 10.2	0.03 - 0.14	0.96 - 2.24	0.42 - 3.71	0.26 - 1.44	1.44 - 3.25	0.6 - 1.57	0.12 - 0.46
zona A	52.6 (±0.9)	16.3 (±0.02)	6.4 (±0.1)	0.09 (±0.003)	4.4 (±0.1)	11.6 (±0.7)	3.4 (±0.1)	2.3 (±0.03)	0.8 (±0.02)	0.2 (±0.01)
zona B	47.5 (±0.05)	16.9 (±0.3)	5.8 (±0.1)	0.08 (±0.003)	4.8 (±0.1)	18.4 (±0.7)	3.4 (±0.2)	2.2 (±0.03)	0.7 (±0.03)	0.2 (±0.01)
zona C	43.5 (±1.4)	15.0 (±0.5)	5.2 (±0.2)	0.07 (±0.01)	4.9 (±0.1)	25.1 (±2.3)	3.3 (±0.2)	2.0 (±0.1)	0.7 (±0.02)	0.3 (±0.01)
zona D	34.6 (±0.05)	11.3 (±0.2)	4.2 (±0.1)	0.04 (±0.001)	5.1 (±0.1)	36.3 (±0.8)	3.6 (±0.3)	1.6 (±0.03)	0.5 (±0.02)	0.4 (±0.01)

Para MnO, la concentración varía de 0.04% a 0.09% (de la zona D hacia la zona A), observando una dilución de este elemento mayor conforme se va alejando del aporte del material terrígeno proveniente de los ríos Usumacinta-Grijalva.

### **Óxidos de magnesio, calcio, sodio y fósforo**

Presentan valores más altos en la zona D, la cual se encuentra mucho más alejada del sistema fluvial Usumacinta-Grijalva con respecto de la zona A (Tabla 18). La distribución de estos elementos es en forma ascendente:  $D > C > B > A$ .

Se puede observar de la tabla 18, que la concentración promedio de los óxidos de magnesio, calcio y sodio en las cuatro zonas se encuentran por arriba del intervalo de concentración para ríos. Las altas concentraciones de calcio y magnesio puede atribuirse a la cantidad de carbonatos que se encuentran en las zonas estudiadas y cuya distribución coincide con los carbonatos en sedimento. El magnesio puede sustituir al calcio en la estructura cristalina por tener propiedades químicas similares, ya que ambos elementos se encuentran dentro de la misma familia de la tabla periódica. Mientras que la alta concentración de sodio podría deberse a la presencia de algún feldespato.

La concentración del óxido de fósforo es muy homogénea para las zonas A y B y aumenta hacia la zona D. El fósforo forma un mineral en presencia de carbonato de calcio, la apatita, razón por la cual se pudiera explicar la concentración mayor de óxido de fósforo en la zona donde predomina el carbonato.

#### 5.1.4 Análisis de elementos pesados total y biodisponible

El estudio de metales pesados en sedimentos es importante porque:

- 1) La concentración de metales disueltos es la que afecta más significativamente a los organismos, y está controlada por el equilibrio con los metales adsorbidos en los sedimentos.
- 2) La concentración de metales en los sedimentos es de varios órdenes de magnitud más altos que en el agua.

Se evaluó la concentración total de Ba, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Sr, V y Zn en sedimento superficial. En la tabla 19 se puede observar la concentración de los metales pesados totales obtenidos en este trabajo para las estaciones correspondientes a cada zona de estudio. Para el análisis de resultados se investigaron las concentraciones de metales pesados en otros trabajos realizados en la Bahía de Campeche (Macías-Zamora *et al.*, 1999; Rosales-Hoz *et al.*, 1999), en áreas adyacentes como la Laguna de Términos (Ponce, 1988). Con el objeto de poder inferir si los valores encontrados en el área de estudio tenían una fuente de origen natural, se compararon los datos obtenidos contra la concentración promedio en sedimentos provenientes de una roca sedimentaria (Bowen, 1979). Así como también se comparó contra datos recolectados (n=233) por Cantillo y O'Connor (1992), quienes tomaron muestras de sedimento costero y estuarino de diferentes partes de Estados Unidos desde 1984 y por medio de una distribución lognormal para las concentraciones de cada elemento definen la media geométrica y la concentración "alta" como aquella que excede de la media más una vez la desviación estándar. Los datos se presentan en la tabla 20, donde se muestran también los valores promedio para cada zona de metales traza total obtenidos en éste trabajo. Para el análisis de elementos biodisponibles, la concentración para las estaciones correspondientes a las cuatro zonas, se encuentran en la tabla 21, y se resumen en las figuras 11a y 11b.

Tabla 19. Composición de elementos traza en sedimento superficial de la Bahía de Campeche.

Estación	[Ba] (ppm)	[Co] (ppm)	[Cr] (ppm)	[Cu] (ppm)	[Ni] (ppm)	[Pb] (ppm)	[Sr] (ppm)	[V] (ppm)	[Zn] (ppm)
39	180.2	32.8	122.8	16.4	108.5	49.1	883.0	245.7	98.3
40	180.9	32.9	115.1	16.5	98.7	49.3	748.6	246.7	98.7
41	149.2	33.2	124.3	16.6	107.8	49.7	734.2	248.7	99.5
42	210.9	32.5	113.6	16.2	97.3	48.7	744.4	243.4	97.3
43	199.1	33.2	107.8	16.6	99.5	49.8	734.2	248.8	99.5
44	182.6	33.2	116.2	16.6	107.9	49.8	734.6	249.0	98.6
45	82.6	33.1	107.4	16.5	115.7	49.6	891.9	330.6	98.2
46	131.1	41.0	131.1	16.4	98.3	49.2	1085.2	327.8	98.2
47	345.1	32.9	108.8	16.4	88.6	49.3	732.2	328.6	98.6
Promedio	184.6	33.8	118.1	16.5	103.4	49.4	820.5	274.4	98.6
Desv. Estd.	71.8	2.7	8.5	0.1	8.4	0.4	134.3	41.0	0.7
<b>Z O N A A</b>									
59	247.4	16.5	99.0	16.5	99.0	49.5	1363.1	247.4	99.0
60	149.5	24.9	99.7	16.6	99.7	49.2	1320.1	249.2	99.7
61	194.6	32.4	105.4	16.2	97.3	48.7	1425.6	243.3	97.3
62	148.3	33.0	98.9	16.5	98.9	49.4	1390.8	247.2	98.9
63	332.2	33.2	108.0	16.6	98.7	49.8	1422.1	249.2	99.7
64	678.1	33.1	107.5	16.5	99.2	49.6	1484.8	248.1	99.2
65	149.7	33.3	99.6	16.6	106.1	41.6	1471.6	249.4	99.8
66	248.7	32.8	96.3	16.4	98.3	49.1	1581.1	245.7	98.3
67	346.3	33.0	107.2	16.5	99.9	41.2	1673.8	247.4	98.9
Promedio	276.9	30.2	102.6	16.5	99.9	47.6	1460.3	247.4	99.0
Desv. Estd.	168.2	5.8	4.2	0.1	3.2	3.6	109.3	27.0	0.8
<b>Z O N A B</b>									
78	131.2	32.8	82.0	8.2	82.0	49.2	3158.5	246.0	98.4
80	910.3	33.1	91.0	8.3	82.8	49.7	2200.9	248.3	98.3
81	363.4	24.8	74.3	8.3	87.8	49.6	2505.1	247.8	99.1
82	115.9	33.1	99.3	8.3	91.0	49.7	2096.0	248.3	99.3
83	16.6	33.2	91.2	8.3	83.0	49.6	1778.2	248.8	99.3
84	211.7	32.6	89.6	16.3	89.6	48.9	1789.8	244.3	97.7
85	215.9	41.5	124.5	16.6	99.6	49.8	2031.3	332.0	99.6
86	186.6	33.3	91.6	8.3	83.3	50.0	3188.8	249.8	99.9
Promedio	260.2	33.0	92.9	10.3	83.8	49.6	2346.1	258.1	99.1
Desv. Estd.	281.6	4.5	14.7	3.8	12.0	0.4	562.7	29.9	0.7
<b>Z O N A C</b>									
87	16.4	32.8	90.3	8.2	73.9	40.9	2782.4	164.2	57.5
88	16.3	32.5	81.4	8.1	65.1	48.8	2836.1	162.7	57.0
89	16.5	32.9	82.4	8.2	65.9	49.4	3095.3	164.7	57.6
90	30.7	32.7	81.9	8.2	65.5	49.1	2859.7	163.7	57.3
91	33.0	33.0	82.4	8.2	65.9	49.5	2820.4	164.9	65.9
92	33.2	33.2	74.7	8.3	58.1	49.8	2606.2	166.0	58.1
93	<0.071	31.0	85.1	7.7	69.6	46.4	2919.8	164.5	54.2
94	32.9	32.9	82.2	8.2	65.8	49.3	2817.7	164.5	57.6
Promedio	25.9	32.6	82.5	8.2	66.2	48.9	2842.2	172.8	58.1
Desv. Estd.	8.9	0.7	4.3	0.2	4.4	1.1	136.7	24.0	3.4
<b>Z O N A D</b>									

TABLA 20. Concentración promedio de metales pesados en la Bahía de Campeche y concentraciones en otros trabajos.

	Cu (µg/g)	Zn (µg/g)	Ni (µg/g)	Cr (µg/g)	V (µg/g)	Ba (µg/g)	Co (µg/g)	Pb (µg/g)	Sr (µg/g)
Zona A	16.5 (±0.1)	95.8 (±0.7)	103.4 (±6.4)	116.14 (±6.5)	274.4 (±41.0)	184.6 (±71.8)	33.84 (±2.7)	49.4 (±0.4)	820.9 (±134.3)
Zona B	16.5 (±0.1)	99.0 (±0.6)	99.9 (±3.2)	102.6 (±4.2)	247.4 (2.0)	278.9 (±180.2)	30.23 (±5.8)	47.6 (±3.6)	1480.3 (±109.3)
Zona C	10.3 (±3.8)	99.1 (±0.7)	83.6 (±12.0)	92.9 (±14.7)	258.1 (±29.8)	260.2 (±281.6)	33.04 (±4.5)	49.6 (±0.4)	2246.1 (±562.7)
Zona D	8.2 (±0.2)	58.1 (±3.4)	66.2 (±4.4)	62.5 (±4.3)	172.8 (24.0)	25.9 (±8.9)	32.8 (±0.7)	48.9 (±1.1)	2842.2 (±138.7)
Concentración promedio en sedimento según NOAA-NS&T (Carpillo y O'Connor, 1992)	35.0	140.0	34.0	110.0	--	--	--	43.0	--
Concentración promedio alta en sedimento según NOAA-NS&T (Carpillo y O'Connor, 1992)	84.0	270.0	69.0	230.0	--	--	--	89.0	--
Concentración media en sedimento (Bower, 1979)	33.0	95.0	52.0	72.0	105.0	460.0	14.0	19.0	320.0
Macías-Zamora et al. (1999) (Bahía de Campeche)	7.5	18.5	21.5	39.8	47.8	--	--	3.3	--
Intervalo de concentración	(3.6 - 18.7)	(0.04-79.6)	(0.6-78.9)	(3.0-100)	(15.6-117.5)	--	--	(0.22-20.2)	--
Rosales-Hoz et al. (1999) (Bahía de Campeche)	--	--	--	--	--	289.0*	--	--	--
Ponce, 1988 (Laguna de Términos)	7.4	16.0	50.9	47.2	--	--	12.3	34.0	--
									180.0**

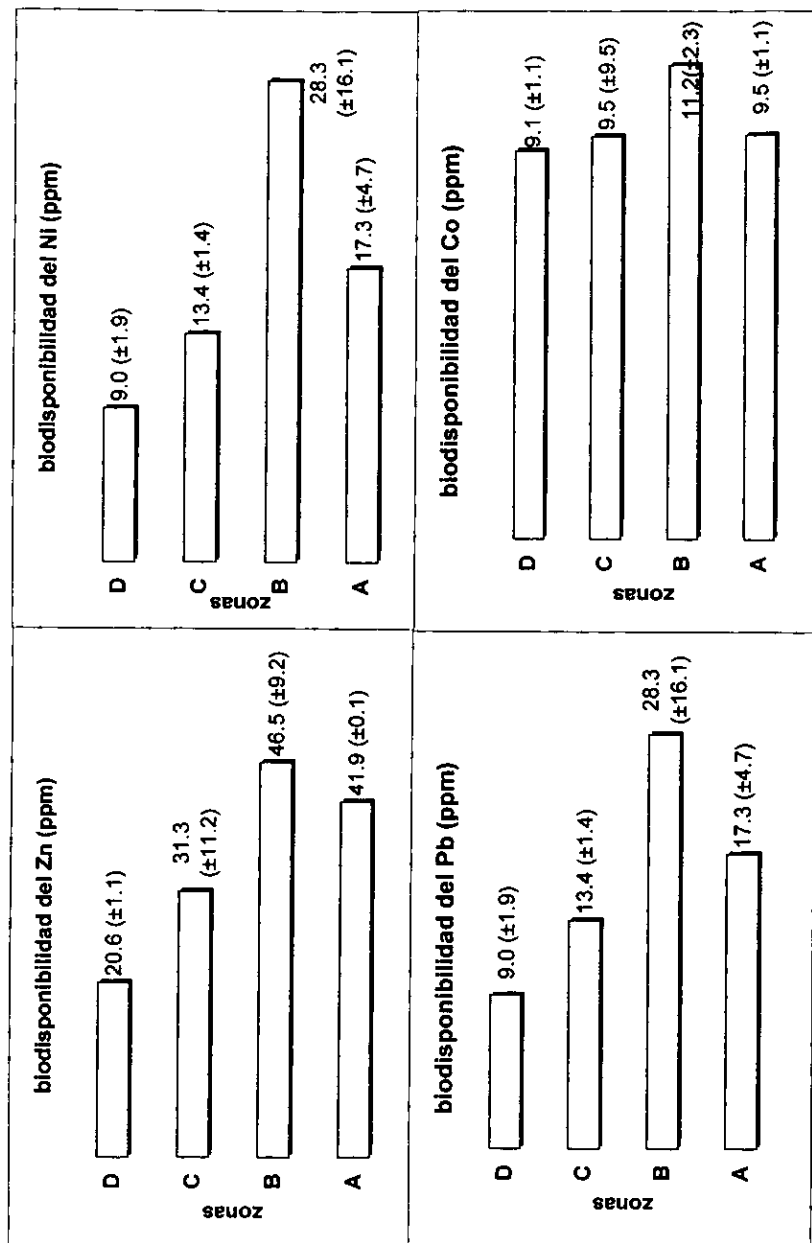
\* Concentración de baño de origen fluvial

\*\* Concentración de baño de origen fluvial-lagunar

Tabla 21. Composición de elementos biodisponibles en sedimento superficial en la Bahía de Campeche.

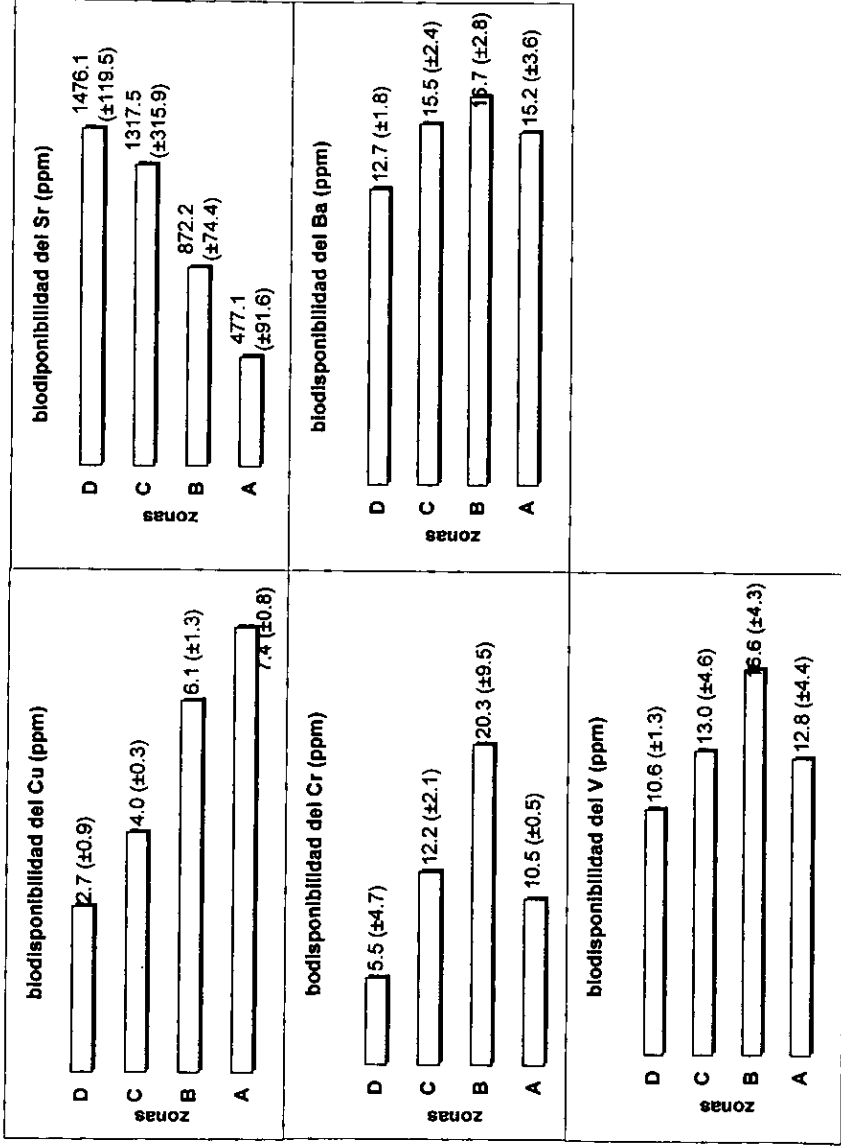
Estación	[Ba] (ppm)	[Co] (ppm)	[Cr] (ppm)	[Cu] (ppm)	[Ni] (ppm)	[Pb] (ppm)	[Sb] (ppm)	[V] (ppm)	[Zn] (ppm)
Z	15.9	9.0	10.5	7.0	15.4	15.4	522.7	10.0	41.8
O	13.0	9.0	10.5	7.0	16.0	16.0	419.6	10.0	42.0
N	11.0	9.0	10.0	7.0	13.0	13.0	418.2	13.0	41.9
A	15.0	9.0	11.0	8.0	16.0	16.0	419.9	10.0	42.0
A	17.0	9.0	11.0	8.0	13.5	13.5	419.0	10.0	41.9
A	17.0	12.0	11.0	7.5	18.0	18.0	418.2	10.0	41.9
A	13.0	9.0	11.0	6.5	15.0	15.0	628.2	19.9	41.8
A	11.9	8.9	10.4	6.5	15.4	15.4	826.3	9.9	41.8
A	23.0	11.0	9.5	9.0	29.5	29.5	420.0	20.0	42.0
Promedio	15.2	9.5	10.5	7.4	17.3	17.3	477.1	12.6	41.9
Desv. Estd.	3.6	1.1	0.5	0.6	4.7	4.7	91.6	4.4	0.1
Z	16.0	12.0	21.5	6.0	29.0	29.0	938.7	20.0	41.9
O	14.0	9.0	11.3	5.0	15.0	15.0	836.4	10.0	41.9
N	15.7	10.8	18.2	5.9	25.8	25.8	825.5	19.7	41.3
A	13.8	11.0	17.9	6.0	24.9	24.9	836.9	19.9	41.8
A	15.0	10.0	13.0	5.0	16.5	16.5	840.7	10.0	42.0
A	21.0	9.5	15.5	6.0	17.5	17.5	839.8	15.0	42.0
A	15.0	9.0	13.0	5.0	16.0	16.0	839.7	15.0	42.0
A	16.9	14.0	34.9	8.0	53.8	53.8	842.4	19.9	62.8
A	20.9	15.5	37.4	8.5	56.8	56.8	1047.2	19.9	82.8
Promedio	16.7	11.2	20.3	6.1	28.3	28.3	972.2	18.8	46.5
Desv. Estd.	2.8	2.3	8.5	1.3	16.1	16.1	74.4	4.3	9.2
Z	17.8	9.9	10.4	4.0	12.8	12.8	1764.6	9.9	20.8
O	19.0	10.0	15.0	4.0	18.0	18.0	1257.5	20.0	41.9
N	15.9	11.0	14.4	4.0	14.9	14.9	1484.4	19.9	41.8
A	12.8	9.9	12.3	3.9	12.3	12.3	1136.0	9.9	20.7
A	15.0	9.0	12.0	4.0	13.0	13.0	1048.2	10.0	21.0
A	16.0	9.0	12.0	4.0	13.0	13.0	1050.6	10.0	42.0
A	11.8	6.4	13.3	4.4	13.8	13.8	1033.2	14.8	41.4
A	10.0	9.0	8.5	3.5	11.3	11.3	1783.6	10.0	21.0
Promedio	15.5	9.5	12.2	4.0	13.4	13.4	1317.5	13.0	31.3
Desv. Estd.	2.4	0.7	2.1	0.3	1.4	1.4	315.9	4.6	11.2
Z	11.8	7.6	0.9	1.7	6.8	6.8	1420.0	6.5	17.7
O	14.0	8.0	10.0	4.0	10.0	10.0	1469.4	10.0	21.0
N	12.0	9.0	2.0	2.0	6.0	6.0	1679.0	10.0	21.0
A	12.0	8.0	1.5	2.0	6.5	6.5	1468.0	10.0	21.0
A	12.0	9.0	1.0	2.0	6.5	6.5	1468.8	10.0	21.0
A	10.0	10.2	11.4	3.6	10.8	10.8	1781.6	12.0	21.0
A	14.0	9.6	6.6	3.0	9.6	9.6	1573.5	12.0	21.0
A	16.0	10.8	10.8	3.8	12.0	12.0	1469.0	12.0	21.0
Promedio	12.7	9.1	5.5	2.7	9.0	9.0	1476.1	10.6	20.8
Desv. Estd.	1.8	1.1	4.7	0.9	1.8	1.8	119.5	1.3	1.1

**FIGURA 11a. Biodisponibilidad de elementos traza en la Bahía de Campeche**





**FIGURA 11b. Biodisponibilidad de elementos traza en la Bahía de Campeche**



**BARIO.** La concentración de bario total varía desde un mínimo de 16.3 ppm (estación 99) en la zona D a un máximo de 910.3 ppm (estación 80) en la zona C. La concentración promedio de este elemento es mayor para las zonas B (277 ppm) y C (260 ppm). La zona A tiene una concentración promedio de 185 ppm, mientras que la zona D representa la concentración promedio de 25.9 ppm, la cual es la más baja de todas las zonas. La distribución del bario está representada en el siguiente orden:  $B > C > A \gg D$ .

Las altas concentraciones de bario en la zona A se pueden deber a la influencia fluvial de los ríos Usumacinta-Grijalva, ya que la concentración encontrada en esta zona es comparable con la que reportan Rosales-Hoz *et al.* (1999) para un aporte de origen fluvial. Para las zonas B y C, se puede observar que aumenta la concentración promedio de Bario, estas zonas se encuentran situadas cerca de las plataformas petroleras, lo cual puede atribuirse a que el bario en su forma mineralógica como barita ( $BaSO_4$ ), es usado para las perforaciones de pozos petroleros (Holmes, 1982). Rosales-Hoz *et al.* (1999) también encontraron altas concentraciones de Ba en áreas adyacentes a las plataformas petroleras, donde se efectúa la explotación de hidrocarburos.

El patrón de distribución de Ba observado en el presente trabajo sugiere un aporte fluvial reflejado en las concentraciones observadas en la zona A y un aporte asociado a las actividades de perforación el cual se observa en los valores más altos en las zonas B y C localizadas en el área de las plataformas.

**Bario biodisponible:** Se observa que la concentración de Ba biodisponible es mayor para las zonas A, B y C, en comparación con la zona D que es menor (figura 11a), lo que indica que la cercanía a la fuente de origen contribuye un aporte de este metal pesado en forma biodisponible. La menor concentración de bario biodisponible en el área D sugiere que el bario se encuentra adsorbido a los sedimentos, posiblemente a la fracción carbonatada y fácilmente se puede reincorporar a la fase disuelta. En el área D es donde hay mayor cantidad de  $CaCO_3$  de tipo biogénico, es decir que se encuentra en el esqueleto de los organismos y, químicamente el calcio puede ser sustituido por el bario, ya que se encuentran en la misma familia de la tabla periódica (familia IIa).

**COBALTO.** El intervalo de concentración observado está en un rango que va de 16.50 ppm en la estación 59 localizada en la zona B a un máximo de 41.50 ppm en la estación 85 localizada en la zona C (tabla 19). La concentración promedio obtenida para cada zona no varía mucho, lo mismo que la desviación estándar, lo que indica que la concentración de cobalto es

muy homogénea en el área de estudio. El orden decreciente de concentración, considerando los valores promedio en cada zona fue: A (34 ppm) > C (33 ppm)  $\approx$  D (33 ppm) > B (30 ppm).

Las estaciones con los valores de concentración más altos se encuentran en la zona A (41 ppm) y en la zona C (42 ppm).

La concentración de cobalto encontrada en los sedimentos recolectados en éste trabajo es mayor que la concentración promedio en sedimentos (Bowen, 1979), la cual es 14 ppm; y también es mayor para la concentración encontrada de cobalto en la Laguna de Términos (Ponce, 1988), la cual es de 12.3 ppm (tabla 18).

**Cobalto biodisponible:** La concentración biodisponible de cobalto en sedimento es muy homogénea para las cuatro zonas estudiadas, siendo la zona B la que presenta la mayor concentración de Co biodisponible, las zonas A y C presentan la misma concentración de cobalto biodisponible, mientras que la zona D presenta una menor concentración. (figura 11b).

En la tabla 19 se puede observar esta homogeneidad de cobalto biodisponible a lo largo de las cuatro áreas estudiadas, ya que tienen valores de desviación estándar pequeños, con un rango de 7.6 ppm en la estación 87 (zona D) y de 15.5 ppm de la estación 67 (zona B).

Nolan *et al.* (1992) han propuesto que la vía de entrada a la biota acuática, es principalmente como parte integral de la vitamina cobalamina, la cual existe en concentraciones muy pequeñas pero medibles en aguas naturales.

**CROMO.** El cromo es un contaminante antropogénico, que resulta de actividades humanas tales como la manufactura de láminas de metal, acero inoxidable, aleaciones para herramienta que se utilice para cortar (Manahan, 1998). El ion cromato es usado como anticorrosivo y aditivo para enfriar agua. Se utiliza en la industria petroquímica, fertilizantes y refinerías de petróleo (Förstner y Wittmann, 1979). Por lo tanto, se esperan concentraciones más altas en zonas costeras. El cromo en su forma natural viene del mineral cromita, cuya fórmula general es  $[Mg(II), Fe(II)][Cr(III), Al(III), Fe(III)]_2O_4$  (Manahan, 1998).

El valor mínimo de cromo (Tabla 19) se presenta en la zona C con una concentración de 74.3 ppm (estación 81) y en la zona D con la estación 93 (74.7 ppm), mientras que el valor máximo se presenta en la zona A con una concentración de 131.1 ppm (estación 46).

La concentración de cromo para las cuatro zonas se presenta en el siguiente orden decreciente: A (116 ppm) > B (103 ppm) > C (93 ppm) > D (83 ppm).

Cantillo and O'Connor (1992) reportan como un valor normal de Cr en sedimentos no contaminados de 110 ppm y Bowen (1979) presenta una concentración de 72 ppm (tabla 20). Las

concentraciones promedio en las cuatro zonas estudiadas fluctúan dentro de las concentraciones promedio en sedimento.

Según una serie de asociaciones americanas que definen a un sedimento como contaminado o no contaminado en función de su concentración, las muestras pertenecientes a la zona D se encuentran en un estado no contaminado, y es esta zona la que más se acerca a la concentración promedio en sedimento proveniente de una roca sedimentaria (Bowen, 1979). Mientras que la zona A, presentan concentraciones de cromo que clasifican el área como moderadamente contaminado (tabla 3).

Con respecto a la influencia que pudiera tener la Laguna de Términos, las concentraciones promedio para las cuatro zonas (A, B, C y D) se encuentran por encima del promedio para dicha laguna, cuyo valor es 47.2 ppm (Ponce, 1988). Comparando los valores obtenidos en éste trabajo con otros trabajos en la misma área, los valores del presente estudio están por arriba de la concentración promedio (39.8 ppm) encontrada por Macías-Zamora, *et al.* (1999), pero las concentraciones promedio para las zonas B, C y D entran dentro del intervalo de concentración que presentan estos autores (tabla 20).

**Cromo biodisponible:** La biodisponibilidad se presenta en el siguiente orden (tabla 21): B>C>A>>D. La zona B presenta mayor concentración de cromo disponible a los organismos con un promedio de 20 ppm, con un rango de 11.5 a 37.4 ppm y es la zona con un valor de desviación estándar ( $s=9.51$ ) más alto en comparación con las otras zonas. La concentración promedio de cromo biodisponible es menor en el área D con un intervalo de 0.9 a 11.4 ppm y concentración promedio de 6 ppm. La alta disponibilidad de cromo en las áreas A, B y C puede deberse al aporte de las plataformas petroleras y al aporte terrígeno de los ríos Usumacinta y Grijalva.

La bioacumulación del cromo depende de su forma química. Los organismos marinos acumulan Cr (VI) más rápidamente que el Cr (III). La biota marina que utiliza las branquias para una adsorción activa es más afectada por concentraciones de cromo en el medio externo (Fromm y Stokes, 1962; Buhler, *et al.*, 1977).

Los organismos que viven en sistemas con concentraciones altas de óxido de Fe particulados y en ambientes subóxico y anóxico, probablemente acumularán menos cromo que aquellos que viven en el mar abierto (Amdurer *et al.*, 1983; Rosental *et al.*, 1986).

**COBRE.** El cobre de origen natural existe en forma de sulfuros, óxidos y carbonatos en los minerales (Manahan, 1998). El cobre es un elemento esencial para los organismos, juega un papel importante para muchos sistemas enzimáticos. Como ejemplo, el Cu(I) se encuentra en la

enzima capaz de llevar oxígeno como lo hace la hemoglobina (Förstner and Wittmann, 1979; Sadiq, 1992).

Las concentraciones de cobre total presentan un intervalo de concentración de 7.7 ppm (estación 94) de la zona D a 16.6 ppm (estación 65), correspondiente a la zona B (tabla No. 19)

El cobre en las zonas A y B presentan concentraciones promedio muy parecidas y valores muy homogéneos y son las zonas con una concentración de cobre mayor que las otras dos zonas (C y D). La zona C presenta una desviación estándar alta en comparación con las otras zonas, ya que la concentración varía de 8.20 a 16.60 ppm, siendo las estaciones 84 (16.29 ppm) y 85 (16.60 ppm) las de mayor concentración de cobre. La zona D es la que tiene el valor de concentración más bajo y representa la mitad de concentración de las zonas A y B. El orden decreciente de concentración para el caso del cobre es: A (16 ppm) = B (16 ppm) > C (10 ppm) > D (8 ppm).

Las concentraciones promedio para cada zona analizada, se encuentran por debajo de la concentración alta según Cantillo y O'Connor (1992), la cual es 84 ppm (tabla 20). Según los criterios de algunas organizaciones para determinar el nivel de contaminación de un sedimento (tabla 3), las cuatro zonas estudiadas no se encuentran contaminadas por cobre.

Las concentraciones correspondientes a las zonas C y D son muy parecidas a las reportadas por otros autores (Macías-Zamora, et al., 1999) en la misma zona. La Laguna de Términos podría influir en la concentración de cobre, ya que la concentración reportada para dicha laguna (7.43 ppm) es muy cercana a la concentración promedio obtenida para la zona C (10 ppm) y D (8 ppm).

Las altas concentraciones de cobre en las zonas A y B (a comparación de las concentraciones en las zonas C y D) son originadas por la cercanía a la fuente de origen, que son los aportes de los ríos Usumacinta-Grijalva y aparentemente no hay relación con la presencia de las plataformas petroleras.

**Cobre biodisponible:** Las concentraciones de cobre para cada zona son muy homogéneas, presentan valores de desviación estándar pequeños. La distribución de cobre disponible a los organismos es: A>B>C>D (fig. No. 11a). La zona A presenta los valores más altos, siendo la estación 47 (9.0 ppm) (tabla 21) la que tiene la concentración más alta de cobre biodisponible. La distribución de cobre biodisponible presentada anteriormente, aparentemente se debe a la cercanía de las descargas de los ríos Usumacinta-Grijalva.

Los organismos marinos utilizan las branquias como la ruta para la entrada de metales traza. Se reporta que hay una correlación entre la bioacumulación de cobre y concentraciones en agua de mar y sedimento (Sadiq, 1992).

**NÍQUEL.** El níquel proviene del Diesel, petróleo residual, humo del cigarro, acero, aleaciones no ferrosas, monedas (Manahan, 1998, Giddings, 1973). Se ha reportado que el níquel está relacionado con las actividades petroleras; se ha observado la presencia de níquel en el petróleo crudo en cantidades apreciables como complejos orgánicos solubles (Al-Shahristani, *et al.*, 1972) y en fertilizantes (Dean *et al.*, 1972). Es común encontrar al níquel asociado con hierro en los minerales (Manahan, 1998).

La concentración mínima de níquel total para las cuatro zonas es de 57.8 ppm (estación 81) correspondiente a la zona C y el valor máximo es de 115.7 ppm (estación 45) de la zona A (tabla 19). El níquel se comporta igual que el cobre y cromo, teniendo una concentración promedio en orden decreciente en las cuatro zonas: A (103 ppm) > B (100 ppm) > C (84 ppm) > D (66 ppm) (Tabla 20).

La concentración promedio de níquel para las zonas A, B y C es mayor que el valor reportado para concentraciones de níquel promedio (34 ppm) y altos (69 ppm) según Cantillo y O'Connor (1992) (Tabla 20). Los valores de concentración de níquel encontradas en las zonas A, B y C sugieren que estas se ven influenciadas por la presencia de las plataformas petroleras. Los valores más bajos encontrados en la zona D sugieren un efecto menor.

La concentración promedio de níquel (23 ppm) encontrada por Macías-Zamora *et al.* (1999) en la Bahía de Campeche, se encuentra por debajo de las concentraciones promedio obtenidas en éste trabajo para las cuatro zonas de estudio, sin embargo, la concentración promedio de la zona D entra dentro del rango de concentración encontrada por Macías-Zamora *et al.* (1999). Vázquez-Gutiérrez *et al.* (1991) reportan concentraciones de níquel en sedimento en un rango de 82 a 113 ppm en la costa de Veracruz.

**Níquel biodisponible:** La mayor concentración de níquel biodisponible se encuentra representada por las zonas A y B, siendo la estación 47 (29.5 ppm) la de mayor concentración de níquel biodisponible para el área A y las estaciones 66 (53.84 ppm) y 67 (56.85 ppm) las más altas para la zona B. Esto sugiere que el níquel fácilmente se puede incorporar a la fase disuelta en las zonas A y B y en las zonas C y D, el níquel es adsorbido en los sedimentos en su mayor parte, con una concentración promedio de 13 ppm y 9 ppm respectivamente.

**PLOMO.** El plomo es un elemento ampliamente usado y proviene de pinturas, aditivos para la gasolina (tetraetilplomo), industria petroquímica, fertilizantes, refinación del petróleo, municiones, fundición soldaduras, cristalería, contenedores (De Mayo *et al.*, 1984; Förstner and

Wittmann, 1979; Manahan, 1998). La principal fuente natural de plomo es el mineral galena, PbS (Manahan, 1998). Se sabe que el plomo es un elemento muy tóxico y por tanto, es un elemento no esencial. La gran afinidad del  $Pb^{2+}$  por los ligantes que contienen tioles y sulfatos inhiben la biosíntesis del desdoblamiento de las células, afectando la permeabilidad de las membranas del cerebro, riñón, hígado y causa convulsiones en el ser humano.

Las concentraciones de plomo total para las cuatro zonas se presenta en la tabla 19, donde se observa que la cantidad de plomo varía desde 41.23 ppm (estación 67, zona B) hasta 49.95 ppm (estación 86, zona C). Las concentraciones promedio de plomo son muy homogéneas para las cuatro zonas ya que presentan una desviación estándar con un valor pequeño. Los valores promedio de la concentración de plomo para las cuatro zonas son: C (50 ppm) = A (49 ppm) = D (49 ppm) = B (48 ppm).

La cantidad de plomo en las cuatro zonas analizadas, es muy cercana a la obtenida en la Laguna de Términos (Ponce, 1988). Sin embargo, las concentraciones en las estaciones de las cuatro áreas, se encuentran por debajo de la concentración promedio y del intervalo de concentración encontrada por Macías-Zamora *et al.* (1999) (Tabla 20).

La concentración promedio de plomo para las cuatro zonas se encuentra ligeramente arriba de la concentración normal en sedimento (43 ppm) establecida por la NOAA-NS&T (Cantillo y O'Connor, 1992) y por la concentración media en sedimento proveniente de una roca sedimentaria (19 ppm) según Bowen (1979) (Tabla 20).

Sin embargo no rebasa la concentración de plomo que se considera alta según la NOAA-NS&T, la cual es 89 ppm (Cantillo y O'Connor, 1992). Por tanto, el plomo en ésta área de estudio se considera como moderadamente contaminado, según los criterios para evaluar la contaminación por plomo en sedimento por diferentes agencia norteamericanas (Tabla 2), ya que la concentración en este estudio presenta un intervalo de 50 a 41.2 ppm.

Schaule y Patterson (1983) encontraron que la principal vía de entrada del plomo a los ambientes marinos es la atmosférica. Las formas químicas de plomo son insolubles, así que su dispersión en ambientes marinos está generalmente limitada cerca del punto de origen de contaminación (Scoullon, 1986).

**Plomo biodisponible:** Las concentraciones más altas de plomo biodisponible se encuentran en las estaciones de las zonas A, B y C con un rango de concentración de plomo de 11.49 ppm (estación 86, zona C) a 56.85 ppm (estación 67, zona B) (Tabla 21). Mientras que la

zona D es la que tiene menor concentración de plomo biodisponible, con un intervalo de 6.49 a 11.99 ppm de plomo (Tabla 21).

El plomo puede ser acumulado por los organismos marinos por medio de las branquias y depende de la forma química en que se encuentre este elemento. Un aumento en la salinidad, aumenta la bioacumulación por los complejos con cloro si el plomo no es un factor limitante (Sadiq, 1992.). Un aumento de fósforo y hierro, disminuye la acumulación de plomo porque forma sales insolubles (Luoma, 1986).

Los compuestos alquilplomo, cuya entrada al ambiente marino es vía atmosférica, parecen ser fácilmente adsorbidos por organismos marinos. Se sugiere que estos compuestos organometálicos son hidrofílicos y entran predominantemente en forma biodisponible. Head *et al.* (1980) observaron que de la concentración total de plomo, el 31-67% corresponde al trialquilplomo en *Neris diversicolor* y en *Macoma balthica* del estuario Mersy. El ion Pb(II) es considerado como el más tóxico para los organismos marinos (Sadiq, 1992).

**ESTRONCIO.** El intervalo de concentración para estroncio total en las cuatro zonas estudiadas es de 732.2 ppm en la zona A (estación 47) a 3198.8 ppm (estación 86) en la zona C, siendo las zonas C y D las de mayor concentración de estroncio (Tabla 19).

El estroncio varía, a diferencia de los otros elementos, en orden decreciente de concentración: D (2842 ppm) >C (2346 ppm) >B (1460 ppm) >A (821 ppm) (tabla 20). La desviación estándar es alta en las cuatro zonas, la zona que presenta valores de concentración más heterogéneos es la zona C con un intervalo de concentración de 1778.2 a 3198.8 ppm.

Comparando los valores del estroncio obtenidos en las cuatro zonas de estudio con el dato reportado como promedio (320 ppm) en sedimento según Bowen, (1979), se encuentran por arriba en todas las estaciones.

El estroncio es un elemento no tóxico y el contenido en la zona D se encuentra asociado con un contenido de carbonato de calcio alto. Los sedimentos con alto contenido de carbonato de calcio la mayor parte son biogénicos; los carbonatos inorgánicos pueden ser producidos en el medio marino siendo la calcita (CaCO<sub>3</sub>) la más común (Chester y Riley 1989), donde el calcio puede ser sustituido por el estroncio, ya que se encuentran en la misma familia de la tabla periódica y presentan propiedades químicas similares.

**Estroncio biodisponible:** El estroncio en la fracción biodisponible se encuentra en el siguiente orden de concentración creciente para las cuatro zonas estudiadas (Figura 11a): zona A (477 ppm) < zona B (872 ppm) < zona C (1318 ppm) < zona D (1476 ppm).



Se observa que de la concentración total del estroncio, aproximadamente el 50% o más es fácilmente disponible a los organismos marinos.

**VANADIO.** El vanadio se utiliza para producir aleaciones de acero. Existe en rocas ígneas como V (III) y se encuentra asociado al petróleo como metal pesado en cantidades apreciables como complejos orgánicos solubles (Al-Shahristani, *et al.*, 1972; Giddings, 1973). El vanadio es un elemento no esencial y probablemente no cause daños en niveles normales (Giddings, 1973).

Los valores de concentración para vanadio total en las cuatro zonas presentan un rango de concentración de 162.7 ppm (estación 88) de la zona D a 332.0 ppm (estación 85) de la zona C (tabla 19). El vanadio presenta el siguiente orden de concentraciones: A(274 ppm) > C(258 ppm) > B(247 ppm) > D(173 ppm). La concentración promedio de las zonas A, B y C son muy parecidas y su valor es mayor en comparación con la zona D.

Comparando las concentraciones obtenidas en éste trabajo con los valores reportados como concentración media en el sedimento (105 ppm) según Bowen (1979), los resultados en las cuatro zonas están muy por arriba de la concentración encontrada para sedimento proveniente de una roca sedimentaria.

Macías-Zamora *et al.* (1999) reporta concentraciones de 47.8 ppm para vanadio en la misma área estudiada en febrero de 1992 con un intervalo de concentración de 15.6 a 117.6 ppm. Por tanto se observa que las concentraciones en sedimento aumentaron para la fecha de muestreo (agosto de 1997), por lo que se infiere que de las reacciones de descomposición bacterial, disolución y oxidación de muchos compuestos orgánicos provenientes de actividades de extracción de petróleo en el área estudiada, la incorporación de vanadio en el sedimento ha aumentado, lo que se observa en las zonas A, B y C, las cuales se encuentran en un área cercana a las plataformas petroleras.

**Vanadio biodisponible:** En general, la concentración de vanadio disponible presenta un rango de concentración de 8.5 ppm (zona D) a 20 ppm (zona A), es decir hay poco vanadio que se encuentra disponible a los organismos (Tabla 21, Figura 11a). Por tanto, hay mayor biodisponibilidad en la zona B en comparación con las zonas A, C y D.

**ZINC.** El zinc es uno de los elementos inorgánicos presentes en el petróleo crudo (Macías-Zamora *et al.*, 1999; Dean *et al.*, 1972). Es ampliamente usado para la industria de la aleación, galvanizado y pigmentos químicos. Ocupa el 4º lugar mundial en la producción de

metales. En su forma natural se encuentra en muchos minerales, incluyendo a sulfuros, óxidos y silicatos (Manahan, 1998). El Zn es uno de los elementos más abundantes y esencial, su función es primordial como constituyente enzimático de las células de los organismos.

El orden en que se presenta la concentración promedio de Zn total en las cuatro zonas es: A(99 ppm) = B(99 ppm) = C(99 ppm) > D(58.1 ppm) (Tabla 20), donde el promedio de las concentraciones de zinc para las zonas A, B y C son muy parecidas y muy homogéneas (con un valor de desviación estándar pequeño para las zonas A, B y C), las cuales se encuentran en mayor concentración con respecto a la zona D. Lo cual aparentemente las concentraciones de zinc en éstas tres zonas se encuentran reflejadas por la presencia de las plataformas petroleras y por la cercanía de la fuente de material terrígeno.

La zona D presenta una concentración promedio de zinc más bajo con un rango de concentración de 54.2 a 65.9 ppm. Esta zona no se encuentra influenciada por la presencia de las plataformas petroleras, ya que se encuentra alejada de las actividades de explotación de petróleo.

Según las concentraciones promedio reportadas por la NOAA-NS&T (Cantillo y O'Connor, 1992) para sedimento (140 ppm) y concentraciones altas (270 ppm), el contenido de zinc en el área estudiada no rebasa éstos valores (Tabla 20).

Según los criterios de algunas organizaciones (Tabla 3) para determinar la contaminación de un sedimento en cuanto a las concentraciones de zinc, se puede decir que el área estudiada no se encuentra contaminada por zinc, cuyo intervalo de concentración es de 54.2 a 99.9 ppm.

La concentración de zinc reportada por Macías-Zamora *et al.* (1999) en la misma área de estudio es de 18.5 ppm (febrero de 1992) con un rango de concentración de 0.04 a 79.6 ppm, la cual se encuentra por debajo de los reportados en este trabajo para las zonas A, B y C, sin embargo la concentración promedio para la zona D (58.1 ppm) se encuentra dentro del intervalo de concentración reportada por Macías-Zamora *et al.* (1999). Ponce (1988) reportó una concentración promedio de zinc para la Laguna de Términos de 16 ppm, la cual se encuentra por debajo de la concentración encontrada en el presente estudio (Tabla 20).

**Zinc biodisponible:** En la tabla 21 se observa que hay más zinc biodisponible en las zonas A y B con un promedio de 42 y 47 ppm respectivamente, siendo las estaciones 66 (62.81 ppm) y 67 (62.83 ppm) las de mayor concentración de zinc biodisponible. Las zonas C y D tienen una concentración promedio de zinc biodisponible menor, de 31 ppm y 21 ppm respectivamente. Por lo que se infiere, que la biodisponibilidad de zinc está en función de la cercanía de los ríos Usumacinta-Grijalva y de la presencia de las plataformas petroleras.

En general, para Ba, Cr, Cu, Ni, V y Zn, las altas concentraciones se encuentran en las zonas A, B y C, las cuales se encuentran más cerca del aporte de material terrígeno ricos en metales traza aportado por los ríos Usumacinta-Grijalva, mientras que la zona D presenta los valores de concentración más bajos de estos metales pesados. Los elementos que se consideran relacionados con la presencia de las plataformas petroleras según las concentraciones descritas en éste trabajos son: Ni, V, Zn, Ba, Cr y Pb.

La Laguna de Términos influye posiblemente en la concentración de la zona D, ya que las concentraciones encontradas en este trabajo y las reportadas por Ponce (1988) para la Laguna de Términos son muy parecidas en lo que se refiere a Cu, Ni y Pb.

Los metales traza cuya concentración se considera alta con respecto a la concentración normal en sedimento son: Ni, Cr, V y Co. Sin embargo sólo en cromo se encuentra por las concentraciones obtenidas como moderadamente contaminado en el área de estudio según los criterios de algunas organizaciones internacionales para delimitar un sedimento contaminado o no contaminado.

Para los elementos traza Co y Pb, la concentración promedio es homogénea a lo largo de las cuatro zonas, presentando una distribución similar.

Para el Sr, la concentración promedio es mayor para la zona D disminuyendo los valores hacia la zona A. El estroncio se considera totalmente biogénico y es más alto en zonas con mayor contenido de carbonato de calcio, ya que puede el estroncio sustituir al calcio por ser químicamente similares. La concentración de éste elemento se ve influenciada por el alto contenido de  $\text{CaCO}_3$  que se encuentra en la plataforma de Yucatán, siendo la zona D la más cercana a la fuente de origen de los carbonatos.

En general, biodisponibilidad de los elementos pesados se encuentran en el siguiente orden decreciente:  $\text{Sr} >> \text{Cu} \cong \text{Zn} > \text{Pb} > \text{Co} > \text{Ni} > \text{Cr} > \text{Ba} > \text{V}$ .

Y se encuentra mayor biodisponibilidad para la zona  $\text{B} > \text{A} \cong \text{C} > \text{D}$  para los elementos Ba, Co, Cr, Ni, Pb y V; Para el zinc se presenta en el siguiente orden:  $\text{B} > \text{A} > \text{C} > \text{D}$  y para el cobre:  $\text{A} > \text{B} > \text{C} > \text{D}$ . El estroncio tiene un comportamiento diferente:  $\text{D} > \text{C} > \text{B} > \text{A}$ .

### 5.1.5 Análisis estadístico

**Análisis de correlación.** Con el objeto de procesar la información obtenida, determinando la asociación que hay entre las variables se realizó el análisis de estadísticos de correlación por medio del paquete STATISTICA, obteniendo una matriz de correlación (tabla 22).

Del análisis de correlación se obtuvieron dos grandes grupos, en base a la correlación negativa que hay entre éstos grupos. Se tomaron en cuenta valores significativamente estadísticos arriba de 0.35 para un 99.95% de confianza para  $n=34$ :

Grupo 1:	Grupo 2:
Cu	CaO
Cr	Sr
Ni	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
V	CaCO <sub>3</sub>
Zn	Grava
Ba	Arena
SiO <sub>2</sub>	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
MnO	
K <sub>2</sub> O	
TiO <sub>2</sub>	
Materia orgánica	
Lodo	

Se observa que hay una fuerte correlación entre el Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con SiO<sub>2</sub> (0.99), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0.98), MnO (0.98), K<sub>2</sub>O (0.99), TiO<sub>2</sub> (0.97) sugiere que es una componente terrígena probablemente formada por componentes litogénicos representados por el grupo de la ilita, K<sub>2</sub>Al<sub>4</sub>[Si<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>20</sub>](OH)<sub>4</sub>. La distribución de la ilita está controlada por la extensión del área terrestre adyacente, por la eficiencia de los mecanismos de transporte locales y por la dilución con otras arcillas como la caolinita (Riley. y Chester, 1989). Según Riley y Chester (1989), En el Golfo de México se encuentra aproximadamente el 40-50% de ilita y del 10 al 20% de clorita, Mg<sub>10</sub>Al<sub>2</sub>[Si<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>20</sub>](OH)<sub>16</sub>, la cual es rica en hierro.

Por la alta correlación de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con TiO<sub>2</sub> se sugiere la presencia de minerales del grupo de la hematita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), así como la ilmenita (FeTiO<sub>3</sub>), corindón (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), rutilo (TiO<sub>2</sub>), los cuales tienen metales traza como accesorios porque tienen un coeficiente de correlación alto: Cr (0.85), MnO (0.97) y V (0.76) (Riley y Chester, 1989).

El manganeso se encuentra como ion Mn<sup>2+</sup> en el magma y en esta forma es capturado por el Fe<sup>2+</sup> o por Ca<sup>2+</sup>. El vanadio en el magma se encuentra como V<sup>3+</sup> y se encuentra en magnetitas

TABLA 22. Análisis de correlación para sedimento superficial de la Bahía de Campeche

\*Datos significativamente estadísticos con un  $\alpha=0.05$  para  $n=34$

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mat. Org.	CaCO <sub>3</sub>	Grava	Arena	Lodo	Ba	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Sr	V	Zn	
SiO <sub>2</sub>	1.00	0.99*	0.94*	0.97*	-0.93	-1.00	-0.55	0.94*	0.98*	-0.97	0.47*	-0.95	-0.42	-0.52	0.60*	0.37*	0.02	0.82*	0.85*	0.88*	0.28	-0.94	0.74*	0.84*	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		1.00	0.98*	0.98*	-0.89	-1.00	-0.55	0.99*	0.97*	-0.98	0.43*	-0.95	-0.44	-0.51	0.60*	0.37*	0.01	0.81*	0.86*	0.91*	0.27	-0.92	0.77*	0.88*	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			1.00	0.97*	-0.90	-0.99	-0.55	0.98*	0.99*	-0.96	0.43*	-0.94	-0.44	-0.52	0.61*	0.31	0.06	0.85*	0.88*	0.90*	0.28	-0.94	0.76*	0.83*	
MnO				1.00	-0.86	-0.98	-0.54	0.99*	0.95*	-0.97	0.41*	-0.92	-0.45	-0.51	0.60*	0.38*	0.01	0.80*	0.90*	0.90*	0.25	-0.90	0.75*	0.89*	
MgO					1.00	0.91*	0.50*	-0.87	-0.91	0.86*	-0.42	0.89*	0.31	0.42*	-0.48	-0.26	-0.03	-0.77	-0.77	-0.77	-0.79	-0.18	0.88*	-0.63	-0.66
CaO						1.00	0.53*	-0.99	-0.98	0.88*	-0.46	0.95*	0.44*	0.53*	-0.81	-0.38	-0.02	-0.82	-0.86	-0.90	-0.26	0.94*	-0.75	-0.88	
Na <sub>2</sub> O							1.00	-0.56	-0.53	0.83*	-0.10	0.47*	0.00	0.02	-0.01	-0.34	-0.02	-0.43	0.33	-0.50	-0.38	0.35*	-0.65	-0.88	
K <sub>2</sub> O								1.00	0.96*	-0.99	0.42*	-0.94	-0.45	-0.52	0.61*	0.38*	0.04	0.82*	0.85*	0.90*	0.28	-0.91	0.80*	0.90*	
TiO <sub>2</sub>									1.00	-0.95	0.39*	-0.94	-0.45	-0.48	0.57*	0.29	0.08	0.83*	0.83*	0.89*	0.28	-0.92	0.75*	0.82*	
Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>										1.00	-0.35	0.93*	0.42*	0.43*	-0.52	-0.41	-0.31	-0.78	-0.82	-0.90	-0.26	0.86*	-0.80	-0.93	
Mat. Org.											1.00	-0.46	-0.20	-0.56	0.57*	0.14	-0.06	0.36*	0.38*	0.25	0.32	-0.56	0.11	0.27	
CaCO <sub>3</sub>												1.00	0.47*	0.43*	-0.53	-0.34	-0.04	-0.79	-0.79	-0.86	-0.18	0.88*	-0.68	-0.81	
Grava													1.00	0.14	-0.43	-0.09	-0.29	-0.51	-0.50	-0.80	-0.23	0.47*	-0.22	-0.35	
Arena														1.00	-0.96	-0.32	0.06	-0.48	-0.58	-0.46	-0.01	0.69*	-0.34	-0.32	
Lodo															1.00	0.32	0.03	0.59*	0.68*	0.60*	0.08	-0.78	0.38*	0.40*	
Ba																1.00	-0.07	0.20	0.27	0.27	0.18	-0.27	0.34*	0.50*	
Co																	1.00	0.35*	0.04	0.10	-0.03	-0.01	0.21	-0.03	
Cr																		1.00	0.60*	0.85*	0.10	-0.61	0.68*	0.61*	
Cu																			1.00	0.88*	0.17	-0.88	0.62*	0.66*	
Ni																				1.00	0.13	-0.85	-0.72*	0.78*	
Pb																					1.00	-0.19	0.27	0.31	
Sr																						1.00	-0.61	-0.68	
V																							1.00	0.78*	
Zn																								1.00	

donde hay  $\text{Fe}^{3+}$ , anfíboles, piroxenos y biotitas. El cromo está presente en el magma como  $\text{Cr}^{3+}$  y muestra preferencia por el ion férrico (Cornelius y Cornelius, 1986).

Así mismo, el óxido férrico,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , se correlaciona con el Zn (0.83) y Cr (0.85), se propone la existencia de minerales del grupo de la espinela a los que se encuentran asociados Fe, Zn y Mn.

Se observa una fuerte correlación entre el MnO con el Ni (0.90), Cr (0.80) y Cu (0.90). Holmes (1982) menciona que esta asociación se debe a la química del manganeso. El manganeso en su forma iónica o como una película de hidróxido se adhiere al material detrítico fino y entra al ambiente marino (alcalino) por descarga de ríos, donde se hidroliza el manganeso y precipita en el piso oceánico, asociándose consigo elementos como el cobre y el níquel. Dentro de la columna sedimentaria, el decaimiento del detritus orgánico produce un ambiente reductor donde el manganeso se reduce a su forma más soluble ( $\text{Mn}^{2+}$ ) y emigra por difusión iónica a través de un ambiente oxidado, donde se vuelve a precipitar, resultando así un enriquecimiento de manganeso.

Por tanto, la alta correlación de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , MnO,  $\text{K}_2\text{O}$  y  $\text{TiO}_2$  con algunos elementos traza tales como Cu, Cr, Ni, V y Zn, sugiere que éstos se encuentran asociados a través de la fracción terrígena. Estos elementos traza muestran una correlación con el tamaño fino del sedimento, ya que el lodo por su tamaño de grano y por tanto su superficie, tiene la capacidad de adsorber más fácilmente a los metales pesados.

En el grupo 1 también se observa una correlación con el Ba, y su presencia se explica por las plataformas petroleras que existen en el área de estudio, las cuales usan barita para perforar los pozos petroleros (Holmes, 1982).

En el grupo 2 se observa que el  $\text{CaCO}_3$  se asocia fuertemente al Sr (0.88) y al CaO (0.95), que son característicos en sedimentos carbonatados, los cuales pueden provenir de la plataforma carbonatada de Yucatán o bien tener un origen biogénico. Se observa también una correlación alta de CaO con el y  $\text{P}_2\text{O}_5$  (0.98) lo que indica la presencia de fosfatos, representado por el mineral apatita en cuya composición química hay  $\text{P}_2\text{O}_5$  y CaO. El estroncio puede sustituir al calcio, ya sea en el mineral apatita con el óxido de calcio o en el carbonato de calcio, porque ambos elementos son químicamente muy similares por encontrarse en una misma familia dentro de la tabla periódica.

En cuanto a la textura del sedimento se correlaciona con el  $\text{CaCO}_3$ , la grava (0.47) y la arena (0.43), las cuales son partículas de tamaño grueso y son característicos de la plataforma carbonatada, como la que se encuentra en Yucatán.

**Análisis de factores.** Con el objeto de resumir la información obtenida en la matriz de datos, se realizó el análisis de factores. Como se va a determinar las relaciones entre las variables, se realizó el análisis de factores tipo R, extrayendo los factores por medio del análisis de componentes principales, y para una mejor interpretación de las variables en los factores se rotó la matriz del factor de forma ortogonal de tipo varimax. El criterio que se siguió para seleccionar el número de factores a extraer se basó en el % de la varianza total. El tratamiento estadístico se realizó utilizando el programa computacional STATISTICA.

Se presenta los factores en la figura 12, donde se observan dos factores principales que explican el 71% de las características del área estudiada.

El **factor 1**, que explica el 62.6% de la varianza total, tiene una alta carga positiva ( $>0.70$ ) para las variables: Cr, Cu, Ni, V, Zn, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO, K<sub>2</sub>O y TiO<sub>2</sub>, que incluye a los elementos traza y mayores, asociados con un sedimento de tipo terrígeno.

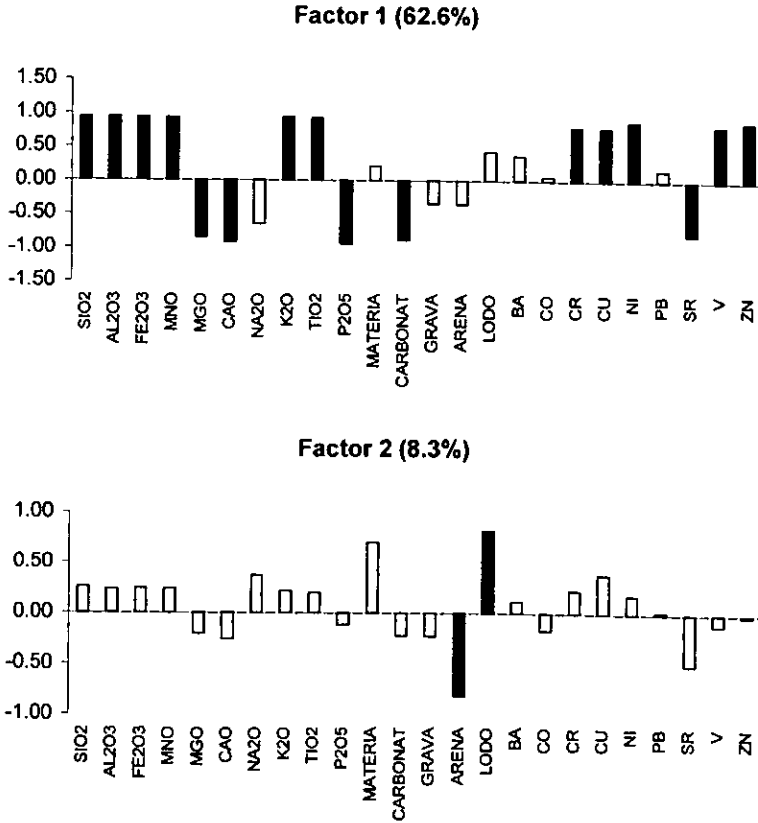
Por otro lado, el **factor 1** tiene una alta carga negativa ( $> -0.70$ ) para las variables: Sr, CaO, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, CaCO<sub>3</sub> y MgO, que en su conjunto indican las características cuya composición química conforman a un sedimento de tipo carbonatado.

Por tanto, las dos principales características que definen a éste factor explican el origen del sedimento de acuerdo con su composición química, es decir terrígena y biogénica, donde los dos tipos de matriz del sedimento se encuentran en forma inversa.

En el área de estudio se pueden distinguir dos áreas perfectamente definidas por la composición química del sedimento y esto a su vez se debe a las características de la zona de estudio.

El **factor 2** explica el 8.3% de la varianza total e indica una alta carga positiva para la textura de un sedimento fino como es el lodo y otra carga negativa para un tipo de sedimento de grano más grueso como es un sedimento de tipo arenoso. Este factor representa la textura del sedimento en dos zonas distintas, en donde en una zona se encuentra un sedimento fino como el lodo, y en la otra zona la textura es arenosa.

**FIGURA 12. Grupo de factores obtenidos para sedimento superficial de la Bahía de Campeche.**



Las barras marcadas en color más oscuro presentan una carga >0.7



### 5.1.6 Análisis del fraccionamiento geoquímico del sedimento

El destino final de los metales depende de una serie de factores tales como, movimiento de masa de agua, movimiento de sedimentos, cambios en las condiciones de pH y redox, procesos de adsorción-desadsorción, reacciones químicas tales como complejación, precipitación e hidrólisis, fijación y liberación por organismos e interacciones bioquímicas con las bacterias.

Por esta razón es interesante saber cómo se encuentran químicamente los metales cuando se encuentran adsorbidos en el sedimento. Para lo cual se hizo una extracción selectiva de los metales pesados en las cinco fases geoquímicas sedimentarias: intercambiable, carbonatos, óxidos de hierro y manganeso, materia orgánica y sulfuros y la fracción residual.

Se seleccionó una estación por cada zona que representara la concentración total más alta de los metales pesados analizados para realizar la extracción secuencial:

Estación 41 (zona A): concentración alta de Cr (124.3 ppm) y Ni (107.8 ppm)

Estación 64 (zona B): concentración alta de Ba (678.1 ppm), Cr (107.5 ppm) y Sr (1484.8 ppm).

Estación 85 (zona C): concentración alta de Co (41.5 ppm), Cr (124.5 ppm), Cu (16.6 ppm), Ni (99.6 ppm) y V (332.0 ppm).

Estación 92 (zona D): concentración alta de Ba (33 ppm) y Zn (66 ppm).

**ESTACIÓN 41:**

Las concentraciones obtenidas para los metales traza determinados en cada fase geoquímica del sedimento correspondiente a la estación 41, se presentan en la tabla 23. El aporte de cada elemento traza, con respecto a la concentración total, que le corresponde a cada fracción se presenta en la figura 17a.

TABLA 23. Fraccionamiento químico en sedimento de la estación 41.

	<i>Intercambiable (ppm)</i>	<i>Carbonatos (ppm)</i>	<i>Óxidos de Fe y Mn (ppm)</i>	<i>Materia orgánica y sulfuros (ppm)</i>	<i>Residual (ppm)</i>
Sr	57.5	258.5	67.4	2.5	41.6
Ba	< 0.071	25	99.9	25.0	249.8
Zn	< 0.004	< 0.004	27.5	1.9	91.6
Ni	< 0.017	1.3	22.5	6.3	108.2
V	< 0.014	< 0.014	25.0	< 0.014	166.5
Cr	< 0.012	1.3	15.6	3.8	133.2
Pb	< 0.090	3.8	8.7	< 0.090	25.0
Co	1.3	2.5	8.1	1.9	33.3
Cu	< 0.027	1.3	3.8	1.3	16.7

**Fracción intercambiable:** En ésta estación, sólo se encuentra asociado a la fracción intercambiable el estroncio con un aporte de 13.4% (57.5 ppm) de la concentración total de éste elemento; y en menor concentración se encuentra el cobalto (1.3 ppm) asociado a ésta fracción con un aporte de sólo el 2.7% de la concentración total de cobalto en ésta estación.

**Fracción de carbonatos:** el estroncio es el que se encuentra en mayor concentración asociado a los carbonatos 258.5 ppm, la cual representa el 60.5% de estroncio total en ésta fracción ya que por encontrarse dentro de la misma familia (IIA) tienen características químicas similares y puede sustituir el estroncio al calcio en los carbonatos.

El plomo tiene gran afinidad por los carbonatos, con un aporte de 10% (3.8 ppm) de la concentración total de cada elemento. Una de las condiciones para que precipite el carbonato de calcio es la mezcla de diferentes cuerpos de agua. Si un cuerpo de agua alcalino se pone en contacto con agua de río, el cual tiene niveles normales de  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{HCO}_3^-$  bajo condiciones de pH neutro, el pH aumentará. Por consiguiente, el producto de solubilidad del carbonato de calcio se

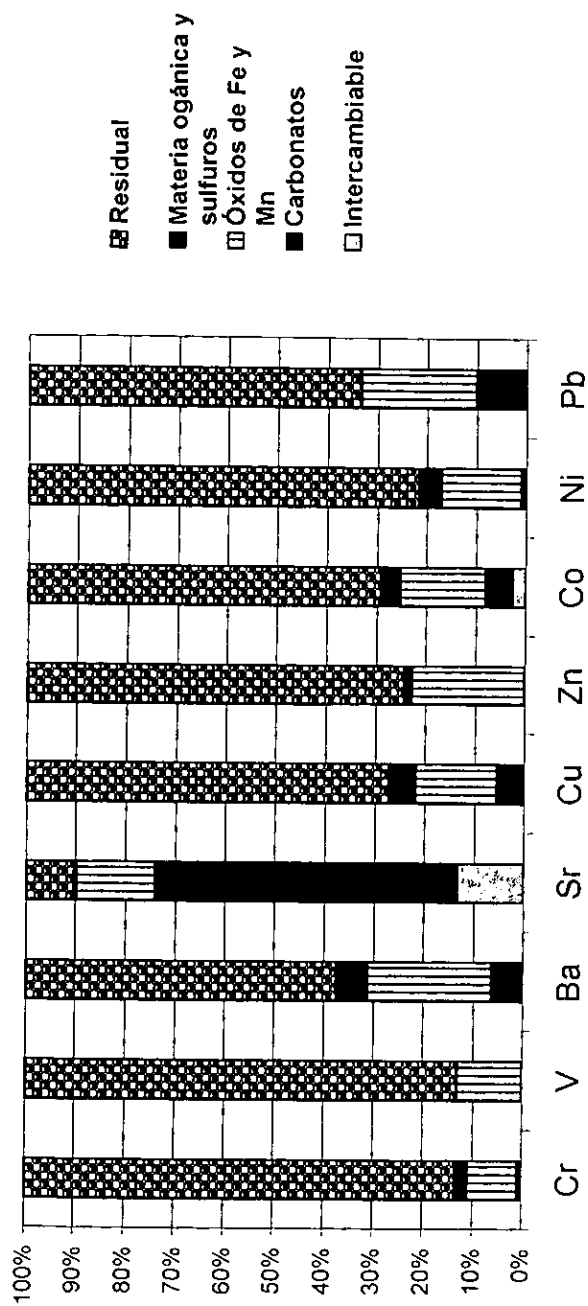
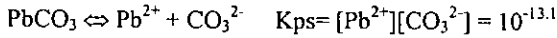


Fig. 13a. Fraccionamiento geoquímico en sedimento. Estación 41

reduce y precipita el  $\text{CaCO}_3$  en la zona de mezcla, acarreado metales traza de la solución. Experimentos de coprecipitación llevados a cabo por Popova (1961) muestran que los carbonatos de metales pesados como  $\text{PbCO}_3$ , son completamente removidos de la solución como resultado de la precipitación de  $\text{CaCO}_3$ . El producto de solubilidad del  $\text{PbCO}_3$  es 13.1, por tanto la fase sólida formada es estable:

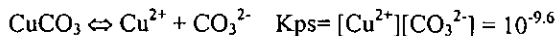


Dominik *et al.* (1983) proponen que mucho del plomo en ambientes marinos se encuentra en forma de carbonatos. Fulghum *et al.* (1988) mostraron que las concentraciones de plomo adsorbidas en la superficie de la calcita se debe a algo más que simple adsorción y proponen la formación de una fase sólida Ca-Pb. Sadiq (1992) sugiere que la fosgonita,  $\text{Pb}_2\text{CO}_3\text{Cl}_2$ , es la forma termodinámicamente más estable (menos soluble) en sedimentos marinos y en agua de mar.

Por lo tanto, el plomo asociado con los carbonatos no indican que sea de origen biogénico, sino autigénico, es decir porque se forma por la mezcla de agua de río y agua de mar. Hay que mencionar que la estación 41 se encuentra cerca de la desembocadura de los ríos Usumacinta-Grijalva.

El bario también se asocia con los carbonatos con un aporte no muy alto de la concentración total de 6.3% (25 ppm). El bario no es un elemento tóxico, pero esta relacionado por que se utiliza sulfato de bario ( $\text{BaSO}_4$ ) para la extracción de petróleo; la estación 41 (zona A) se encuentra en una zona donde se realizan actividades petroleras. Este elemento se encuentra dentro de la misma familia del calcio, familia IIA, por lo que podría esperarse fuera a sustituir al calcio en la fase de carbonatos por tener propiedades químicas similares.

El cobre y el cobalto se asocian con los carbonatos por aportes para el cobre de 5.5% (1.3 ppm) y para el cobalto de 5.3% (2.5 ppm). El cobalto se precipita con los carbonatos cuando hay formación de carbonato de calcio de la misma forma que para el plomo (Popova, 1961). El producto de solubilidad de  $\text{CoCO}_3$  y  $\text{CuCO}_3$  es:



Se ha reportado que la adsorción de cobre a la calcita es muy compleja, la cual consiste en una reacción química más que un fenómeno físico (Heydemann, 1959).

El níquel y el cromo se asocian con los carbonatos en ésta estación en una proporción muy pequeña, menor a 1%. De la concentración total de níquel, sólo el 0.9% (1.3 ppm)

corresponde a los carbonatos y para el cromo le corresponde 0.8% (1.3 ppm) a la fracción correspondiente a carbonatos. El producto de solubilidad para el  $\text{NiCO}_3$  es menor que los carbonatos de los metales traza anteriormente mencionados:



No se reporta cromo asociado a la fracción carbonatada en la literatura revisada.

En la fracción de carbonatos, se presenta el siguiente orden de afinidad con ésta fracción de los metales traza analizados en ésta estación:  $\text{Sr} > \text{Pb} > \text{Ba} > \text{Cu} > \text{Co} > \text{Ni} > \text{Cr}$  y no se encuentra detectado V y Zn asociados a la fracción correspondiente a los carbonatos. Páez-Osuna y Osuna-López (1990b) reportan concentraciones de zinc del nivel de 0.9  $\mu\text{g/g}$  en sedimentos del Golfo de California.

Por tanto el porcentaje de cada elemento asociado en ésta fracción está en función de la constante de producto de solubilidad ( $K_{ps}$ ) y de la ocurrencia del metal en el área de estudio, ya que ésta estación se encuentra cerca de una plataforma petrolera y tiene influencia de los ríos Usumacinta-Grijalva.

**Fracción de óxidos de Fe y Mn:** con esta fracción se asocian todos los elementos pesados analizados. Los elementos que presentan una proporción de aproximadamente 25% con respecto a la concentración total son: Ba con un aporte de 25% (25 ppm), Pb con 23.3% (8.7 ppm) y Zn aportando el 22.7% (27.5 ppm) de la concentración total.

En esta estación hay un aporte importante de bario para ésta fracción, ya que como se ha mencionado, el bario se utiliza durante la perforación de pozos petroleros y ésta estación es la que tiene mayor concentración de bario (tabla 19) en la zona A. Además ésta zona se encuentra cerca de los ríos Usumacinta-Grijalva y altas concentraciones de hierro y manganeso se encuentran en áreas donde se recibe cantidades significantes de material terrígeno (Slomp *et al.*, 1997).

Abaychi y Duabul (1986) encontraron que el Pb fraccionado en el sedimento en la parte noroeste del Golfo de Arabia se encontraba asociado principalmente con los óxidos e hidróxidos de hierro y manganeso más que a los carbonatos. Villaescusa-Celaya *et al.* (1997) encontraron en sedimentos de la región fronteriza de Baja California y California, que el plomo se asocia principalmente a la fracción de óxidos de Fe y Mn después de la fracción residual.

En un rango de pH de 8 a 12, hay poca solubilidad de zinc (Jenne, 1976) como lo muestra su valor de producto de solubilidad ya que para el hidróxido de zinc,  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ , es 15.5 y del óxido de zinc,  $\text{ZnO} + \text{H}_2\text{O}$ , es de 16.8. El zinc tiene su origen por la presencia de los ríos Usumacinta-Grijalva, así como también los óxidos de hierro y manganeso. Perhac (1974a, 1974b)

determinó que del 5 al 50% de la concentración total de zinc, cobalto y cobre correspondía a la fracción asociada a los óxidos de Fe y Mn en un sedimento fluvial conteniendo principalmente carbonatos y silicatos primarios. Páez-Osuna y Osuna-López (1990b) encontraron que el zinc se asocia principalmente después de la fracción residual, a la fracción reducible (óxidos de Fe y Mn) con una proporción de 20.4-25.1% en el Golfo de California. Páez-Osuna y Osuna-López (1990c) determinaron que hay una alta correlación de Cu, Ni, Zn y Cr con Fe, mientras que el cobalto y níquel muestran una buena correlación con el Mn. Estos elementos, y a veces el Cu tienden a seguir el perfil del Mn, lo que se sospecha que estos elementos se liberan durante la reducción de las fases de  $MnO_x$ .

Los siguientes elementos que se asocian a la fracción de óxidos de hierro y manganeso en ésta estación son: Co, con un aporte de 17.3% (8.1 ppm); Cu, con un aporte de 16.4% (3.8 ppm); Ni con un aporte de 16.3% (22.5 ppm); Sr con un aporte del 15.8% (67.4 ppm); V con un aporte de 13.1% (25 ppm), y el Cr con un aporte del 10.2% (15.6 ppm).

Abaychi y Duabul (1986) reportaron que el cobre se asocia principalmente con la fracción de óxido de hierro y manganeso con un aporte de 59% y con la fracción carbonatada con un aporte del 33% en el Golfo de Arabia. En una extracción selectiva de cobre en sedimento en un área donde hay descargas de refinerías petroleras (Armannsson *et al.*, 1985) se ha reportado que 27-38% está asociado a la fase precipitada, 15-28% en la orgánica, 44-47% en la cristalina y < 0.5% en la fase adsorbida.

El ion cromato ( $CrO_4^{2-}$ ) no se adsorbe en las superficies sólidas hasta que se convierte en ion cromita ( $Cr_2O_4^{2-}$ ) el cual coprecipita en presencia de Fe (Fukai y Huynj-Ngoc, 1968). El hidróxido de cromo presenta un producto de solubilidad grande:



Por lo tanto forma un sólido estable. Páez-Osuna y Osuna-López (1990<sup>a</sup>) encuentran que el cromo se asocia a la fracción reducible (óxidos de Fe y Mn) en el talud del Golfo de California.

Para el Co, V y Ni, tienen más afinidad por la fracción de óxidos de hierro y manganeso, aparte de la fracción residual. Estos elementos se relacionan a la presencia de las plataformas petroleras, las cuales existen en ésta estación.

**Fracción de materia orgánica y sulfuros:** el vanadio y el plomo no son removidos del agua de mar por la materia orgánica y sulfuros, ya que no se detecta concentración en esta fase. De hecho el estroncio presenta un aporte de menos de 1%, ya que el estroncio es totalmente biogénico. Los demás elementos, Zn, Cr, Co, Ni, Cu, y Ba, presentan un aporte de aproximadamente 1.55 a 6.25 %. Carruesco y Lapaquellerie (1985) no encontraron una tendencia

general de la asociación de cobre con la materia orgánica en la cuenca Arcachon (Francia). El contenido de materia orgánica es bajo, siendo para la estación 41 de 1.2 %, por tanto es de esperarse que haya baja concentración de metales en la materia orgánica. Las constantes de formación para los sulfuros de éstos elementos son:

	-log Kps		-log Kps
CoS (alfa)	20.4	NiS (alfa)	18.5
CoS (beta)	24.7	NiS (gamma)	25.7
ZnS (wurtzita)	21.6	CuS	36.1
ZnS (esfalerita)	23.6	Cu <sub>2</sub> S	48.0

Se puede observar de los datos de producto de solubilidad, que la fase sólida formada del metal con los sulfuros son estables, sin embargo, en ésta estación (correspondiente a la zona A) la materia orgánica y los sulfuros no juegan un papel importante en la remoción de metales traza.

**Fracción residual:** Todos los metales traza analizados (con excepción del estroncio) forman parte principalmente de la estructura cristalina presentando un porcentaje alto en el cromo y el vanadio con un aporte de 86.6% (133.2 ppm) y 87% (166.5 ppm) respectivamente. Chester y Riley (1989) mencionan que aproximadamente el 70% del Cr y V en los sedimentos costeros y del mar profundo en el Atlántico Norte está sujetos en posiciones de la red cristalina dentro de los minerales litogénicos.

78.3% (108.2 ppm) del Ni es litogénico, al Zn le corresponde el 75% (91.6 ppm), al Cu un 72.7% (16.7 ppm) y el 70.8% (33.3 ppm) del Co es litogénico. Se reporta que en sedimentos costeros y del mar profundo en el Atlántico Norte, < 50% del Co y Ni en los sedimentos tuvo origen de materia litogénica sujeta a la red cristalina, y que las contribuciones por esta fuente a la cantidad total de cada elemento en los sedimentos varió geográficamente (Chester y Riley, 1989).

Mientras que el Ba sólo aporta el 62.5% (249.8 ppm) y el Pb un 66.7% (25 ppm) de la concentración total. Lo que indica que gran parte del bario se encuentra asociado con los carbonatos, óxido de hierro y manganeso y con la materia orgánica y sulfuros y el plomo sólo se encuentra precipitado (carbonatos y óxidos de hierro y manganeso).

El Sr es el que se asocia muy poco con la fracción residual, es decir, no forma parte del mineral y es completamente biogénico, ya que sólo aporta un 9.7% de la concentración total de estroncio hacia la fracción residual.

Como se observó anteriormente, gran parte de la concentración total de los elementos traza analizados tienen una fuente litogénica y en este caso provienen principalmente del intemperismo de material procedente de los continentes. La excepción es el estroncio, que como se mencionó, es totalmente de origen biogénico. Sólo una proporción es introducida al ambiente marino, el cual es removido del agua de mar asociándose con las siguientes fases sedimentarias, donde se muestra la afinidad de cada elemento traza en orden decreciente:

1°. Residual:  $Cr > V > Ni > Zn > Cu > Co > Pb > Ba \gg Sr$ .

2°. Óxidos de Fe y Mn:  $Ba > Pb > Zn > Co > Cu > Ni > Sr > V > Cr$ .

3°. Materia orgánica y sulfuros:  $Ba > Cu > Ni > Co > Cr > Zn > Sr$ . No se detectó V y Pb en esta fracción.

4°. Carbonatos:  $Sr \gg Pb > Ba > Cu > Co > Ni > Cr$ . No se detectó V y Zn en esta fracción.

5°. Intercambiable: sólo se mostró asociación de:  $Sr > Co$ .

La estación 41 se encuentra cerca de los ríos Usumacinta-Grijalva, de ahí que la segunda fracción que predomine sea la de óxidos de Fe y Mn, el cual tiene un origen continental. Por lo tanto los óxidos de Fe y Mn juegan un papel importante en la remoción de metales traza del agua de mar.

Esta estación tiene poca cantidad de materia orgánica, sólo 1.18% (Tabla 16) y es de esperarse que pocos elementos se asocien a ésta fracción aportando poco de la concentración total.

La cantidad de carbonatos que tiene esta estación es 12.04%, y más de la mitad de estroncio se asocia a ésta fracción. La asociación de los demás elementos a ésta fracción está en función del producto de solubilidad.

La fracción intercambiable no predomina en ésta estación y sólo es importante para el estroncio y cobalto.



**ESTACIÓN 64:**

En la siguiente tabla se muestran los resultados obtenidos de la fraccionación química del sedimento, y presenta la concentración (ppm) de cada elemento traza en las cinco fases que se encuentran en el sedimento.

TABLA 24. Fraccionamiento químico en sedimento de la estación 64.

	<i>Intercambiable (ppm)</i>	<i>Carbonatos (ppm)</i>	<i>Oxidos de Fe y Mn (ppm)</i>	<i>Materia orgánica y sulfuros (ppm)</i>	<i>Residual (ppm)</i>
Sr	53.1	305.3	307.2	5.0	57.7
Ba	< 0.071.	43.7	74.9	< 0.071	411.9
Zn	< 0.004	< 0.004	4.0	1.3	90.7
Ni	< 0.017.	1.3	13.7	6.2	127.8
V	< 0.014	< 0.014	12.5	< 0.014	164.8
Cr	< 0.012	1.3	8.7	3.8	123.6
Pb	< 0.090	2.5	10.0	< 0.090	24.7
Co	1.3	2.5	6.6	1.3	33.0
Cu	< 0.027	1.3	2.2	< 0.027	16.5

En la figura 13b se observa el aporte (en porcentaje) de cada metal con respecto a la concentración total en cada fracción extraída del sedimento.

**Fracción intercambiable:** con la fracción intercambiable, sólo se asocia el estroncio y el cobalto como sucede en la estación 41. El Sr contribuye con un aporte menor que para la estación 41, el cual es 7.3 (53.1 ppm) de la concentración total. Y el cobalto presenta un valor un poco arriba al valor de la estación 41, con un aporte de 2.8% (1.3 ppm). La afinidad del estroncio y el cobalto por intercambiar iones en la superficie de sitios con carga aniónica, es debido a propiedades químicas de los cationes (efecto de valencia y efecto de hidratación), como lo menciona Förstner y Wittmann (1979). El estroncio, es un elemento alcalinotérreo (familia II B) y tiene un estado de oxidación alto dentro de los elementos de esta familia y un diámetro pequeño, con lo cual presenta densidad de carga alta.

Las sustancias orgánicas presentan intercambio iónico y tienen más afinidad por los iones de los metales pesados más que por los iones alcalinotérreos (Förstner y Wittmann, 1979), tal es el caso del cobalto.

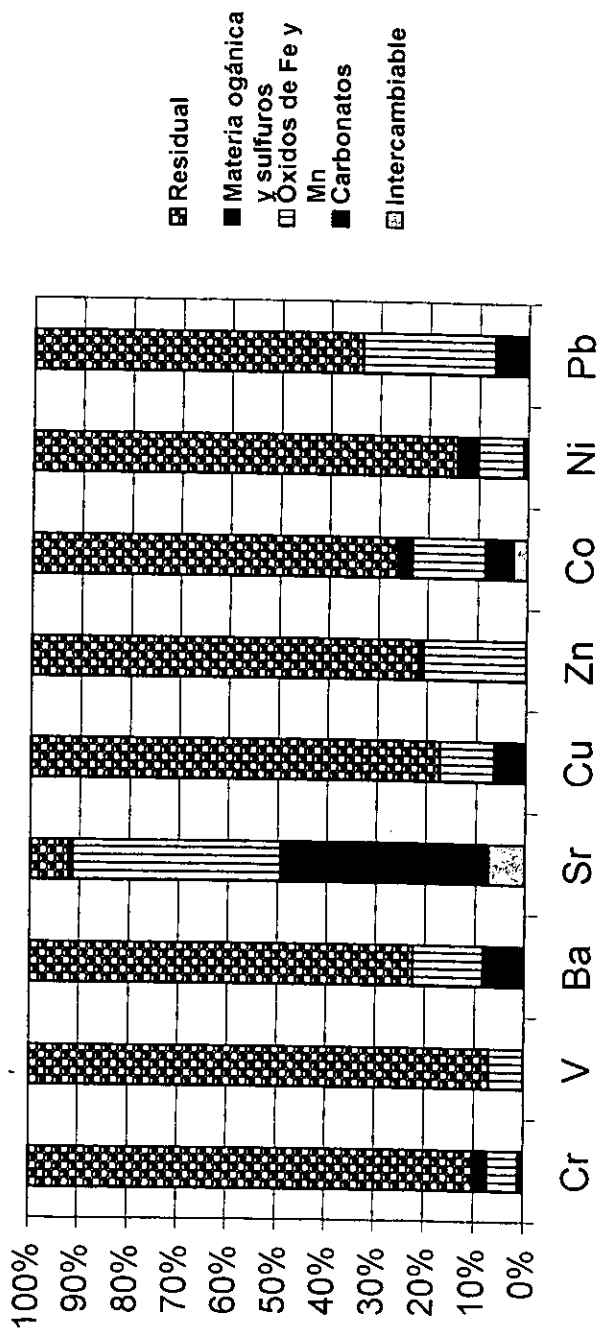


Fig. 13b. Fraccionamiento geoquímica en sedimento.  
Estación 64

**Fracción de carbonatos:** En ésta estación, 64, el estroncio presenta mayor afinidad hacia los carbonatos con un aporte de 41.9% (305.3 ppm), es decir casi la mitad de la concentración de estroncio total se encuentra sustituyendo al calcio en los carbonatos. Pero la concentración de estroncio en ésta estación es mayor a la que presenta la estación 41, ya que la estación 64 tiene más contenido de carbonatos (21.4%) que la estación 41 (12.0% de carbonatos).

El siguiente elemento que se le asocia es el bario, con un aporte de 8.2% (43.7 ppm). Hay que tomar en cuenta que ésta estación corresponde a la zona B, y es ésta zona la que tiene un promedio de concentración de bario más alto (Tabla 19) que para las otras tres zonas, y es la que se ve más influenciada por la presencia de las plataformas petroleras.

Los siguientes elementos que se asocian a ésta fracción con un aporte parecido son: Pb con un aporte de 6.7% (2.5 ppm), Cu con un aporte de 6.3% (1.3 ppm) y Co con un aporte de 5.6% (2.5 ppm), los cuales forman una fase sólida con los carbonatos estable, presentan un pKs de 13.1, 9.6 y 12.8 respectivamente. Las fases sólidas estables de plomo en ambientes oxigenados parecen ser  $PbCO_3$  y  $Pb_3(OH)_2(CO_3)_2$  (Nriagu, 1974).

Por último el cromo y el níquel presentan poca afinidad a ésta fase sedimentaria con un aporte menor al 1%, siendo para el cromo de 0.9% (1.3 ppm) y para el níquel de 0.8% (1.3 ppm). En la literatura no se reporta que el cromo forme carbonatos o que se asocie a ésta fracción. El carbonato de níquel presenta un pKs bajo, con un valor de 6.9, por tanto no es un carbonato muy estable y predomina más en solución o adherido a la superficie de otras fases sedimentarias.

**Fracción de óxidos de Fe y Mn:** Como se puede observar en la tabla 24, de la concentración total, el estroncio se reparte entre la fase de carbonatos y la de óxidos de hierro y manganeso casi con la mitad para cada fase, siendo en éste caso para la fracción de óxidos de Fe y Mn un aporte de 42.2% (307.2 ppm). El aporte de estroncio hacia ésta fase sedimentaria es mayor que el aporte para la estación 41, el cual puede deberse a que la concentración promedio de Sr aumenta en esta zona.

Los siguientes elementos que se asocian a esta fracción son el plomo con un aporte de 26.9% (10 ppm) y el zinc con un aporte de 20.7% (24.0 ppm). Hem (1972) propuso que la fase sólida estable del zinc podría ser la wilemita ( $Zn_2SiO_4$ ).

Los elementos que se encuentran en menor proporción en esta fracción son: Co con un aporte de 14.7% (6.6 ppm), Ba con un aporte de 14.1% (74.9 ppm) y Cu aportando el 11% (2.2 ppm). El aporte de bario en esta fracción disminuye a comparación de la estación 41 y puede deberse a que en esta estación aumenta la afinidad del bario por la fracción de carbonatos y

disminuye por los óxidos de Fe y Mn. El aporte de cobalto y cobre disminuye, ya que también disminuye la concentración promedio en la zona B (en ésta zona se encuentra la estación 64).

Por último, el cromo, vanadio y níquel son los que presentan un menor aporte hacia esta fracción, ya que la posición de ésta estación se va alejando de la fuente de origen de éstos elementos traza, como serían las descargas de los ríos Usumacinta-Grijalva, lo que se refleja en la concentración promedio de estos elementos en esta zona (Tabla 19).

**Fracción de materia orgánica y sulfuros:** En la estación 64 hay un contenido de materia orgánica muy bajo (1.06%), por lo que es de esperarse que pocos metales traza se asocien con la materia orgánica y los sulfuros y por tanto, el aporte de ésta fracción sea bajo con respecto a otras fases sedimentarias. Como se muestra en la tabla 24, en ésta estación se presentan menos elementos traza fraccionados en esta fase sedimentaria, siendo sólo el níquel (aporte de 4.2% y una concentración de 6.2 ppm), Co (con un aporte de 2.8% y concentración de 1.3 ppm), Cr (con un aporte de 2.7% y una concentración de 3.8 ppm) y Zn (con un aporte de 1.1% y una concentración de 1.3 ppm). El cobalto, zinc y níquel forman precipitados estables con los sulfuros por el valor del producto de solubilidad.

Por último el Sr aporta menos del 1% a ésta fracción.

**Fracción residual:** Se puede apreciar que un gran porcentaje de los elementos traza analizados tienen un origen litogénico, en comparación con los de la estación 41. Los elementos que se encuentran con mayor porcentaje dentro de esta fracción son el vanadio con un aporte de 93% (162.8 ppm) y el cromo con un aporte de 90% (146.5 ppm). Después se encuentran los elementos: Ni, con un aporte de 85.7% (138.4 ppm); Cu, con un aporte de 82.7% (16.5 ppm); Zn con un aporte de 78.2% (90.7 ppm); Ba, aportando el 77.6% (411.9 ppm); Co, con un aporte de 74% (33 ppm) y Pb con un aporte de 66.4% (24.7 ppm). El que menor afinidad presenta por esta fracción es el Sr representando sólo el 7.9% (57.7 ppm) de la concentración total, lo cual indica que es totalmente biogénico, como ya se había mencionado.

Al igual que en la estación anterior, la asociación de los elementos traza con una fracción específica se debe primero a los aportes que originan la presencia del elemento traza en la zona analizada y por tanto a la concentración total del sedimento en el área de estudio, al tipo de sedimento, a las propiedades químicas de los elementos traza, ya que de esta forma se explica la afinidad de ciertos elementos traza a ciertas fracciones que se encuentran en el sedimento. Por lo tanto, las fracciones que predominan en ésta estación se presentan a continuación, así mismo se muestra la afinidad de los elementos traza a dichas fracciones:

1°. Residual: V > Cr > Ni > Cu > Zn > Ba > Co > Pb >> Sr.

2°. Óxidos de Fe y Mn: Sr > Pb > Zn > Co > Ba > Cu > Ni > V > Cr.

3°. Carbonatos: Sr >> Ba > Pb  $\cong$  Cu > Co > Cr  $\cong$  Ni. No se presenta V y Zn asociado con fracción.

4°. Materia orgánica y sulfuros: Ni > Co > Cr > Zn > Sr. No se presenta V, Ba, Cu y Pb en esta fracción.

5°. Intercambiable: sólo se presenta asociado con ésta fracción Sr > Co.

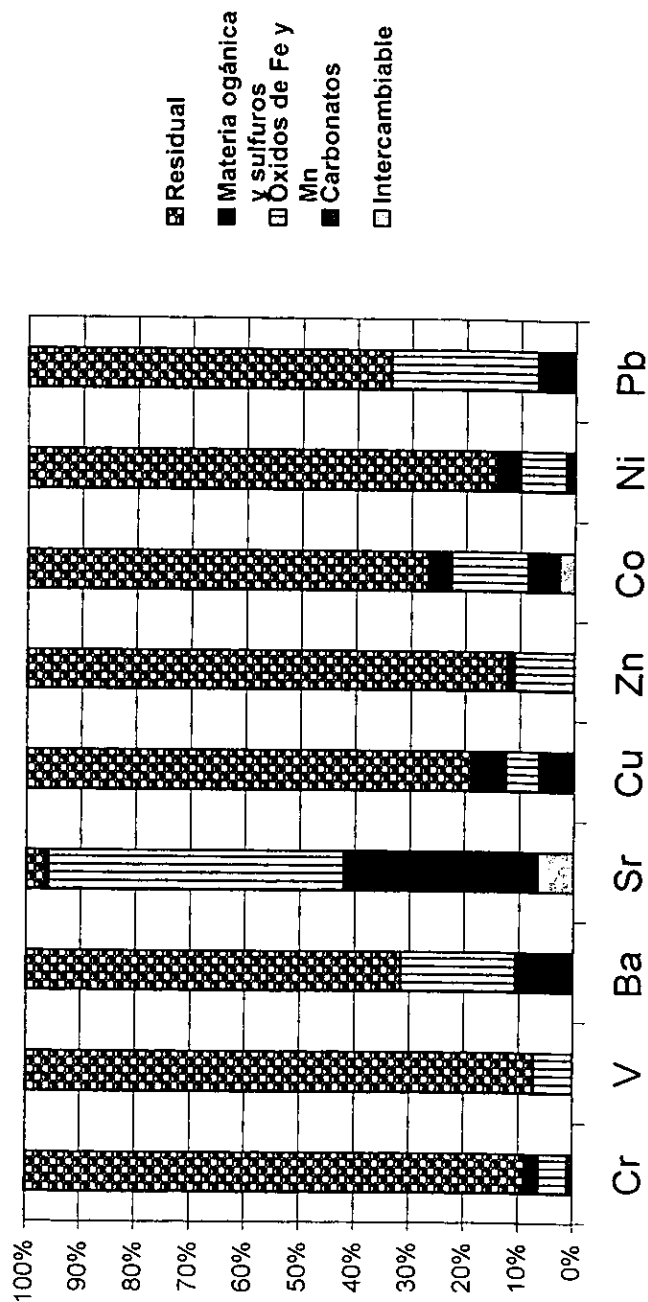
### ESTACIÓN 85:

La tabla 23 muestra los resultados de la fraccionación de la estación 85. La figura 13c se aprecia la contribución con respecto a la concentración total de cada fase geoquímica en el sedimento para cada elemento traza.

TABLA 23. Fraccionamiento químico en sedimento de la estación 85.

	<i>Intercambiable</i> (ppm)	<i>Carbonatos</i> (ppm)	<i>Óxidos de Fe y Mn</i> (ppm)	<i>Materia orgánica y sulfuros</i> (ppm)	<i>Residual</i> (ppm)
Sr	60.0	318.5	487.2	5.6	32.6
Ba	< 0.071	25.0	50.0	< 0.071	162.8
Zn	< 0.004	< 0.004	11.2	1.3	89.5
Ni	< 0.017	2.5	13.7	6.9	138.4
V	< 0.013	< 0.013	12.5	< 0.013	162.8
Cr	< 0.011	1.3	8.7	3.8	146.5
Pb	< 0.090	2.5	10.0	< 0.090	24.4
Co	1.3	2.5	6.3	1.9	32.6
Cu	< 0.027	1.3	1.3	1.3	16.3

**Fracción intercambiable:** Al igual que las estaciones anteriores, sólo el estroncio y el cobalto tienen afinidad por adsorberse en la superficie de arcillas, hidróxidos de Fe recién precipitados, ácidos silíceos amorfos, así como sustancias orgánicas por medio de intercambio iónico (Sadiq, 1992). Y éstos elementos traza tienen asociación con éstos materiales debido a sus propiedades químicas que presentan como se mencionó anteriormente.



**fig. 13c. Fraccionamiento geoquímico en sedimento. Estación 85**

El estroncio aporta con un 6.6% de la concentración total, el cual representa una concentración de estroncio en esta fracción de 60 ppm, valor un poco más alto que para las estaciones anteriores. El cobalto aporta sólo el 2.8% (1.3 ppm), y comparando con las otras dos estaciones anteriores, el aporte de cobalto a esta fracción ha sido igual.

**Fracción de carbonatos:** El estroncio es el que presenta mayor afinidad por los carbonatos de los elementos traza analizados, con un aporte de 35.2% (318.5 ppm) siendo esta estación la que presenta mayor concentración asociada a la fracción de carbonatos comparando el valor con las otras dos estaciones anteriores. Esta estación representa a la zona C y tiene un contenido de 29.2% de carbonatos. Por tanto, el aumento de concentración de Sr en ésta estación asociado se debe a la afinidad química que tiene el estroncio por ocupar el lugar del calcio en los carbonatos.

Así mismo, también aumenta la proporción de bario (Figura 13c) asociado a esta fracción, ya que se encuentra dentro de la misma familia en la tabla periódica junto con el estroncio y calcio. Este elemento presenta un aporte de 10.5% (25 ppm), donde el porcentaje en la fracción de carbonatos es mayor que en las estaciones anteriores, pero la concentración es menor, ya que esta estación tiene menos influencia de las plataformas petroleras y de los ríos Usumacinta-Grijalva.

El Pb, Cu y Co presentan un aporte a esta fracción similar siendo para el plomo de 6.8% (2.5 ppm), para el cobre de 6.2% (1.3 ppm) y para el cobalto de 5.6% (2.5 ppm). Los tres elementos presentan un porcentaje de contribución muy parecido al de las estaciones anteriores, y la afinidad por la fracción de carbonatos está en función de la constante del producto de solubilidad de la fase sólida de carbonatos formado.

Los elementos traza que menos contribuyen a formar una asociación con los carbonatos son el cromo con un aporte de 0.8% (1.3 ppm) y el níquel con un aporte de 1.6% (2.5 ppm). Y al igual que las estaciones anteriormente analizadas, el vanadio y el zinc no se detectan concentraciones de estos elementos en la fracción de carbonatos.

**Fracción de óxidos de Fe y Mn:** todos los elementos traza presentan afinidad por esta fracción, siendo el Sr el que mayor aporte presenta de 53.9% (487.2 ppm), ya que en la zona C, que representa esta estación, se incrementa notoriamente la concentración promedio de estroncio (Tabla 19), por lo tanto la distribución de éste elemento está en función de la concentración promedio en cada zona estudiada.

Los siguientes elementos que aportan un porcentaje mayor que los otros elementos traza son: el Ba con un aporte de 21% (50 ppm), y puede atribuirse a que esta estación se encuentra

cerca de plataformas petroleras. Y el Pb con un aporte de 27.1% (10 ppm), el cual como se mencionó anteriormente tiene una gran atracción a los óxidos de Fe y Mn.

El zinc y el cobalto pueden relacionarse con los sulfuros en esta fracción, ya que forman una fase sólida estable debido a que tienen valores de pKs altos para las dos formas químicas del cobalto y el zinc. El cobalto contribuye con un 14.1% (6.3 ppm) de la concentración total y el zinc con un 11% (11.2 ppm).

Los elementos que presentan menor aporte en esta fracción son: Ni con un aporte de 8.5% (13.7 ppm), V con un aporte de 7.1% (12.5 ppm), Cu con un aporte de 6.2% (1.3 ppm) y el Cr aportando sólo el 5.5% (8.7 ppm).

**Fracción de materia orgánica y sulfuros:** En esta fracción no presenta afinidad el V, Ba y Pb. Por tanto la materia orgánica y sulfuros no juegan un papel importante en la remoción de éstos elementos del agua de mar.

El elemento que presenta mayor afinidad a esta fracción es el cobre con un aporte de 6.2% (1.3 ppm). Experimentos de fraccionación en sedimento mostraron que el cobre está firmemente asociado al material orgánico (Förstner y Wittmann, 1979). Jonasson (1977) estableció un orden basado en la fuerza de enlace entre el metal y los ácidos húmico o fúlvico, donde el cobre es uno de los elementos importantes después de uranio y mercurio. Sadiq (1992) menciona que la ferrita cúprica,  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  es el mineral más estable, según consideraciones termodinámicas. Como este mineral contiene Fe (III), su solubilidad depende de las condiciones redox del sistema; por tanto, la solubilidad de este mineral disminuye gradualmente al desarrollar un ambiente oxidado en el sistema marino.

El níquel presenta una proporción de 4.3% (6.9 ppm), el Co de 4.2% (1.9 ppm), el Cr presenta un aporte de 2.3% (3.8 ppm) y el Zn aporta con un 1.2% (1.3 ppm). Es de esperarse que haya poca concentración de éstos elementos en esta fracción, ya que el aporte terrígeno que da origen a la presencia de metales traza se encuentra más alejado para esta estación, como serían los ríos Grijalva-Usumacinta, aunado a que en esta estación se encuentra poco contenido de materia orgánica con un valor de 0.1%.

El elemento que contribuye con menos de 1% a la fracción de materia orgánica y sulfuros, es el estroncio, ya que es biogénico.

**Fracción residual:** Gran porcentaje de la concentración total de los elementos traza corresponde la fracción asociada a la estructura cristalina del mineral, por tanto es de origen litogénico. La proporción es muy parecida a la presentada para la estación 64, donde los que presentan mayor porcentaje de fracción residual son el vanadio (93.9% con una concentración de



162.8 ppm) y el cromo (91.4% con una concentración de 146.5 ppm). Se presentan los elementos en orden de aporte a esta fase sedimentaria: Zn (87.8%, 89.5 ppm), Ni (85.7%, 138.4 ppm), Cu (81.3%, 16.3 ppm), Co (73.3%, 32.6 ppm), Ba (68.5%, 162.8 ppm) y por último el plomo con un porcentaje de 66.2% (24.4 ppm).

El estroncio es el que se encuentra en menor proporción, aportando sólo el 3.6 % (32.6 ppm) de la concentración total, por tanto no es litogénico.

En resumen, gran parte de la concentración de los elementos traza es litogénico, es decir propia del mineral. Y que las concentraciones asociadas a las fases geoquímicas sedimentarias se ven influenciadas por las características del área que rodea a cada zona, tales como la cercanía a las descargas de los ríos Usumacinta-Grijalva y de la plataforma carbonatada de Yucatán, y la presencia de las plataformas petroleras; así como también la estabilidad termodinámica de las fases sólidas que se forma del metal.

La fase sedimentaria que predomina en esta estación se presenta a continuación con el orden decreciente de aporte de cada elemento:

1°. Residual:  $V > Cr > Zn > Ni > Cu > Co > Ba > Pb \gg Sr$ .

2°. Óxidos de Fe y Mn:  $Sr > Pb > Ba > Co > Zn > Ni > V > Cu > Cr$ .

3°. Carbonatos:  $Sr > Ba > Pb \cong Cu > Co > Ni \gg Cr$ . No se detectaron concentraciones de V y Zn en esta fracción.

4°. Materia orgánica y sulfuros:  $Cu > Ni \cong Co > Cr > Zn > Sr$ . No se detectaron V, Ba y Pb en esta fracción.

5°. Intercambiable: sólo se detectó concentraciones de dos elementos traza asociados a esta fracción:  $Sr > Co$ .

Hay que hacer notar que el cobre se divide por igual entre las fases correspondientes a los carbonatos, óxidos de hierro y manganeso y materia orgánica y sulfuros. Y que la concentración de Cr, V, Ni, Pb y Co en la fracción de óxidos de Fe y Mn son iguales para las estaciones 64 y 85. El cobre sólo se asocia a la materia orgánica y residual en esta estación.

**ESTACIÓN 92:**

Las concentraciones (ppm) de los elementos traza obtenidas de la extracción secuencial del sedimento correspondiente a la estación 92 de la zona D, se muestra en la tabla 26. En la figura 13d se representa el aporte de cada fracción para cada elemento traza como porcentaje de la concentración total del metal.

TABLA 26. Fraccionamiento químico en sedimento de la estación 92.

	<i>Intercambiable (ppm)</i>	<i>Carbonatos (ppm)</i>	<i>Óxidos de Fe y Mn (ppm)</i>	<i>Materia orgánica y sulfuros (ppm)</i>	<i>Residual (ppm)</i>
Sr	62	316.8	934	9.0	45.6
Ba	<0.071	24.6	24.9	< 0.071	165.8
Zn	< 0.004	1.2	13.7	< 0.004	91.2
Ni	< 0.017	1.3	12.2	7.2	147.1
V	< 0.135	< 0.135	12.5	< 0.135	165.8
Cr	< 0.011	1.2	10.0	3.7	167.8
Pb	< 0.090	2.5	9.7	< 0.090	18.6
Co	1.3	2.5	5.6	1.9	33.2
Cu	< 0.027	1.2	1.3	< 0.027	16.6

**Fracción intercambiable:** Al igual que en las estaciones anteriores, sólo el estroncio y cobalto presentan afinidad por intercambiar iones en la superficie del sedimento. El estroncio presenta un aporte del 4.5% (62 pm), con una concentración mayor que para las otras estaciones, ya que abunda más estroncio en el ambiente marino porque aumenta la cantidad de carbonatos para esta zona.

El cobalto presenta un aporte de 2.8% con una concentración (1.3 pm) igual que para las estaciones 41, 64 y 85.

Estos elementos se encuentran en esta fracción debido a la fuerza del enlace que forma con las partículas a las que se adhiere en el sedimento.

**Fracción de carbonatos:** Los principales elementos que se asocian a esta fracción en esta estación y en las anteriores han sido el estroncio y el bario, ya que pueden sustituir al calcio en los carbonatos por pertenecer a la misma familia en la tabla periódica (IIA). 23.2% (316.8 ppm)

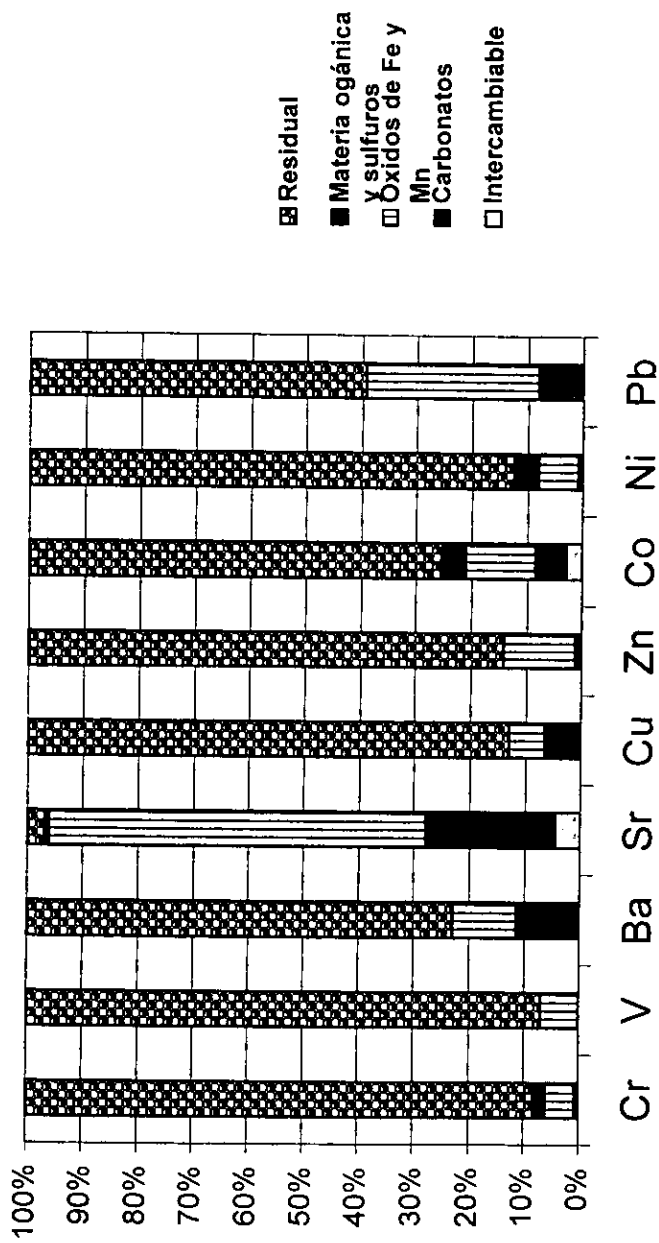
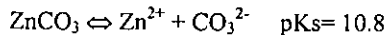


Fig. 13d. Fraccionamiento geoquímico en sedimento Estación 92

le corresponde al estroncio asociado a los carbonatos y el 11.4% (24.6 ppm) al bario. Se puede observar que la concentración de estroncio en esta fase sedimentaria aumenta ya que el contenido de carbonatos aumenta en esta zona, siendo para la estación 92 de 45.5% de carbonatos.

Los siguientes elementos que se asocian a esta fracción son: Pb con un aporte de 8% (2.5 ppm), Cu con un aporte de 6.5% (1.2 ppm) y Co aportando el 5.6% (2.5 ppm). La formación de fases sólidas de estos elementos traza con los carbonatos se debe a la estabilidad de estos compuestos, es decir al valor de pKs como se mencionó anteriormente. El aporte de Pb, Cu y Co no ha variado mucho en estas tres últimas estaciones (64, 85 y 92).

El Zn muestra un aporte de 1.1% con respecto a la concentración total (Figura 13d), el cual representa una concentración de 1.2 ppm. Este elemento sólo tiene asociación con los carbonatos en esta estación. Forma un sólido estable, ya que tiene un pKs alto:



El Cr y el Ni aportan menos del 1% de la concentración total en esta fracción, siendo para el cromo un aporte de 0.7% (1.2 ppm) y para el níquel de 0.8% (1.3 ppm), lo cual es insignificante. Lo que se concluye que el cromo y el níquel tienen más movilidad en el ambiente marino.

**Fracción de óxidos de Fe y Mn:** Como en las estaciones anteriores, el estroncio presenta en la estación 92 un porcentaje mayor de la concentración total de este elemento, con un valor de 23.2% (Figura 13d), el cual representa una concentración de 934 ppm. Es en esta estación donde aumenta la concentración de estroncio en esta fracción.

El plomo es el que presenta más proporción en esta fracción con respecto a la concentración total, después del estroncio. Muestra un aporte de 31.4% el cual corresponde a una concentración de 9.7 ppm. Aunque la concentración de plomo en las cuatro estaciones analizadas es muy homogénea, en ésta estación el plomo tiene más afinidad por incorporarse a los óxidos de Fe y Mn (aparte de la fracción residual) más que en las estaciones anteriormente analizadas, y por esta razón la biodisponibilidad es menor en la estación 92 en comparación con las otras estaciones.

El zinc aporta con un 13% (13.7 ppm) de la concentración total y el cobalto con un 12.6% (5.6 ppm). El porcentaje de zinc en ésta estación ha disminuido al igual que en la estación 85 comparando el aporte de las dos primeras estaciones analizadas. Si se observa la tabla 19 la concentración promedio de zinc va disminuyendo hacia la zona D, ya que se va alejando de la fuente de origen de este elemento, como podría ser los ríos Usumacinta-Grijalva aunado a que en esta estación no se encuentran plataformas petroleras.

La concentración de cobalto en las cuatro estaciones es muy homogénea, pero el aporte es menor para la estación 92 y podría deberse a las mismas causas que para el zinc.

El Ni presenta una distribución del 7.3% (12.2 ppm) de la concentración total. Al igual que el V que presenta un aporte de 7% (12.5 ppm), y en menor porcentaje se encuentra el Cu con un aporte de 6.6% (1.3 ppm) y el Cr con un aporte de 5.5% (10 ppm). Estos cuatro elementos presentan un aporte en esta fracción similar al de la estación 85 y menor comparando con el aporte que tuvieron para las estaciones 41 y 64. Dicha distribución puede deberse a que se alejan de la fuente de origen y de la presencia de las plataformas petroleras, además que en la zona D, que representa la estación 92, aumenta el tamaño de grano y por tanto la superficie de la partícula no adsorbe mucha cantidad de elementos traza.

**Materia orgánica y sulfuros:** En la estación 92 se observa que hay pocos elementos que se asocian con la materia orgánica y sulfuros (Figura 13d), ya que el origen de la materia orgánica son los ríos y esta estación se encuentra alejada de dicho aporte. Sólo se encuentran asociados el Ni con un aporte de 4.3% (7.2 ppm), Co con un aporte de 4.2% (1.9 ppm), el cromo con un aporte de 2.1% (3.7 ppm) y el Sr con un aporte de tan solo 0.7% (9 ppm). Como se ha mencionado anteriormente, el níquel y el cobalto forman complejos estables con los sulfuros, ya que su pKs es grande, por tanto es de esperarse que formen una fase sólida con la materia orgánica y sulfuros.

Según Curtis (1966) la asociación de cromo a la materia orgánica se explica cuando el ion del metal interactúa en solución con materia orgánica disuelta y entonces es concentrado por adsorción en particulados tales como arcillas.

No se detectaron V, Ba, Cu, Zn ni Pb en esta fracción.

**Fracción residual:** Como en las estaciones anteriores, esta fracción es la principal a la que se asocian los elementos traza (a excepción del Sr que es totalmente biogénico). El vanadio y cromo presentan un aporte del 93% (165.8 ppm) y 91.8% (167.8 ppm) respectivamente. El níquel aporta con un 87.7% (147.1 ppm), el cobre con 87% (16.6 ppm), el zinc con 85.9% (91.2 ppm). 77% (165.8 ppm) de la concentración total corresponde a bario en esta fracción; 74.7% (33.2 ppm) le corresponde al cobalto y 61% (18.6 ppm) al plomo. Sólo el estroncio contribuye con el 3.3% (45.6 ppm) de la concentración total de este elemento a la fracción residual.

Comparando el aporte de los elementos traza en la fracción residual de esta estación es un poco mayor la proporción que para las estaciones anteriores, y podría deducirse que como no está muy intemperizado el sedimento, los elementos traza se retienen más en la estructura cristalina del mineral.

Las condiciones que favorecen el aporte de los metales traza a cada fracción está en función del contenido de carbonatos, y por tanto del tamaño de partícula, aunado a que el aporte de metales traza como los que podrían ser los ríos Usumacinta-Grijalva se encuentra retirado de la zona D. Otro factor que influye en la distribución de estos metales es que no se encuentra una plataforma petrolera en la zona estudiada, a diferencia que en las otras tres estaciones.

Se presentan a continuación las fracciones que predominan en esta estación en función del aporte con respecto a la concentración total, así como el aporte de cada metal traza en orden decreciente:

1°. Residual:  $V > Cr > Ni > Cu > Zn > Ba > Co > Pb \gg \gg Sr$ .

2°. Óxidos de Fe y Mn:  $Sr > Pb > Zn > Co > Ba > Ni \cong V > Cu > Cr$ .

3°. Carbonatos:  $Sr > Ba > Pb > Cu > Co > Zn > Ni > Cr$ . No se detectó concentración de V en ésta fracción.

4°. Materia orgánica y sulfuros: Sólo se detectaron concentraciones de los siguientes elementos traza en esta fracción:  $Ni \cong Co > Cr \gg Sr$ .

5°. Intercambiable: sólo se detectaron concentraciones de los siguientes elementos traza en la fracción intercambiable:  $Sr > Co$ .

A continuación se presentará una comparación de las cuatro muestras en cada fracción geoquímica.

**Fracción residual:**

Estación 41:  $Cr > V > Ni > Zn > Cu > Co > Pb > Ba \gg \gg Sr$

Estación 64:  $V > Cr > Ni > Cu > Zn > Ba > Co > Pb > Sr$

Estación 85:  $V > Cr > Zn > Ni > Cu > Co > Ba > Pb \gg \gg Sr$

Estación 92:  $V > Cr > Ni > Cu > Zn > Ba > Co > Pb \gg \gg Sr$

Se puede observar que los elementos que se encuentran menos asociados a la fracción residual son el Pb, Ba y el Sr, los cuales son menos resistentes a los cambios durante la erosión química y diagénesis temprana y presentan mayor movilidad. En cambio, se puede observar que los elementos Cr, Zn, V, Co y Ni se encuentran en mayor proporción asociados a las 4 estaciones y son estos elementos los que representan a los minerales más resistentes al intemperismo y por tanto son menos movilizados (Martín y Meybeck, 1979; Páez-Osuna y Osuna-López, 1992).

**Fracción de óxidos de Fe y Mn:**

Estación 41: Ba&gt;Pb&gt;Zn&gt;Co&gt;Cu&gt;Ni&gt;Sr&gt;V&gt;Cr

Estación 64: Sr&gt;Pb&gt;Zn&gt;Co&gt;Ba&gt;Cu&gt;Ni&gt;V&gt;Cr

Estación 85: Sr&gt;Pb&gt;Ba&gt;Co&gt;Zn&gt;Ni&gt;V&gt;Cu&gt;Cr

Estación 92: Sr&gt;Pb&gt;Zn&gt;Co&gt;Ba&gt;Ni&gt;≡V&gt;Cu&gt;Cr

Se observa que el plomo es el segundo elemento que se asocia a esta fracción en las cuatro estaciones, lo que coincide con los resultados obtenidos por Villaescusa-Celaya *et al.* (1997) para sedimentos de la parte fronteriza de Baja California, en México con California en EUA, quienes llegaron a la conclusión de que el Pb se asocia principalmente a la fracción residual.

Observando la proporción con la cual cada elemento participa en esta fracción para cada estación, se puede percatar que en la estación 41, los metales traza aportan con una mayor proporción que en la estación 92; la estación 92 se ubica más cerca de la influencia del sistema fluvial Usumacinta-Grijalva, y por tanto, los óxido juegan un papel importante en la remoción de metales pesados.

**Fracción de carbonatos:**

Estación 41: Sr&gt;&gt;Pb&gt;Ba&gt;Cu&gt;Co&gt;Ni&gt;Cr      No se detectó V y Zn

Estación 64: Sr&gt;&gt;Ba&gt;Pb≡Cu&gt;Co&gt;Cr≡Ni      No se detectó V y Zn

Estación 85: Sr&gt;Ba&gt;Pb≡Cu&gt;Co&gt;Ni&gt;&gt;Cr      No se detectó V y Zn

Estación 92: Sr&gt;Ba&gt;Pb&gt;Cu&gt;Co&gt;Zn&gt;Ni&gt;Cr      No se detectó V

En la estación 41, el estroncio se asocia a esta fracción con una proporción de 60.5%, cuyo contenido de carbonatos es menor (12.04%) que en la estación 92 (45.51% de carbonatos) con una proporción de estroncio de 23.2%. También es en la estación 92 donde se observa que el zinc se asocia a esta fracción, cuando la cantidad de carbonatos presente en la muestra es mayor.

Comparando las fracciones a las que más se asocian los elementos en cada estación, se puede notar que en la estación 41, donde la cantidad de carbonatos es baja, los metales se asocian en el siguiente orden: a la fracción residual, fracción oxidable y después a la fracción de carbonatos, pero mientras va aumentando la cantidad de carbonatos, la proporción de metales pesados va aumentando, y para la estación 64, 85 y 92, la fracción de carbonatos es la segunda fracción a la que se asocian los metales pesados.

**Fracción de materia orgánica y sulfuros (oxidable):**

Estación 41: Ba>Cu>Ni>Co>Cr>Zn>Sr	No se detectó V y Pb
Estación 64: Ni>Co>Cr>Zn>sr	No se detectó V, Ba, Cu y Pb
Estación 85: Cu>Ni≅Co>Cr>Zn>Sr	No se detectó V, Ba y Pb
Estación 92: Ni≅Co>Cr>>Sr	No se detectó V, Ba, Pb, Zn y Cu

La cantidad de materia orgánica es muy homogénea en las cuatro estaciones, siendo la estación 41 la que presenta el valor más alto de c-orgánico (1.18%) y las estaciones 85 y 92, la que menor cantidad de c-orgánico presentan (0.98% y 1.04% respectivamente). En la estación 41 es donde se hay más metales pesados asociados a esta fracción, lo que se explica que esta estación se encuentra localizada cerca del sistema fluvial Usumacinta-Grijalva, el cual es el aporte de metales pesados y materia orgánica, en cambio mientras se va alejando de esta fuente, la cantidad de carbonatos disminuye y con ello el número de metales pesados asociados a esta fracción geoquímica.

Villaescusa-Celaya *et al.* (1997) encontraron que el Cu se relaciona a la materia orgánica y sulfuros en una proporción de 17%. Aunque el Cu está bien documentado que tiene gran afinidad por asociarse principalmente a la materia orgánica, se puede observar en este estudio que el cobre no es un elemento que prefiera esta fracción, de hecho en las estaciones 64 y 92 no se detectó cobre asociado a la materia orgánica, posiblemente por la escasa cantidad de c-orgánico presente en las muestras.

Páez-Osuna y Osuna-López (1992) encontraron que el Cr se asociaba a la fracción oxidable en el área de las plataformas continentales y el Ni prefería asociarse a la fracción oxidable (20-46%) en las cuencas.

**Fracción intercambiable:** sólo se asocia en las cuatro estaciones el estroncio y el cobalto. Lo que indica que estos elementos en las estaciones son fácilmente removibles del sedimento.



## 5.2 AGUA DE FONDO

### 5.2.1 Parámetros fisicoquímicos del agua de fondo

En la tabla 5 se muestran las propiedades fisicoquímicas de la muestra de agua colectada obtenidas a bordo del B/O EL PUMA. Los datos de temperatura y salinidad obtenidos por medio del CTD se vaciaron en el diagrama de distribución de  $\sigma_t$  (Figura 14) donde se clasificaron las masas de agua del oeste del Golfo de México (Elliot, 1982; Biggs, 1992). Esto se realizó para tener una idea de las características de la muestra de agua analizada en la época de agosto de 1997 (finales de verano).

De acuerdo con las zonas donde se ubicaron las estaciones según los parámetros fisicoquímicos determinados, se identificó que la masa de agua característica de estas muestras es la correspondiente al Agua Subtropical Subsuperficial del Golfo de México (ASSGM). Dicha masa de agua forma parte de la periferia del gran giro anticiclónico que se desprende de la Corriente de Lazo, la cual se caracteriza por presentar salinidades alrededor de 36.40 ups y temperaturas de 22°C (Monreal y Salas, 1997).

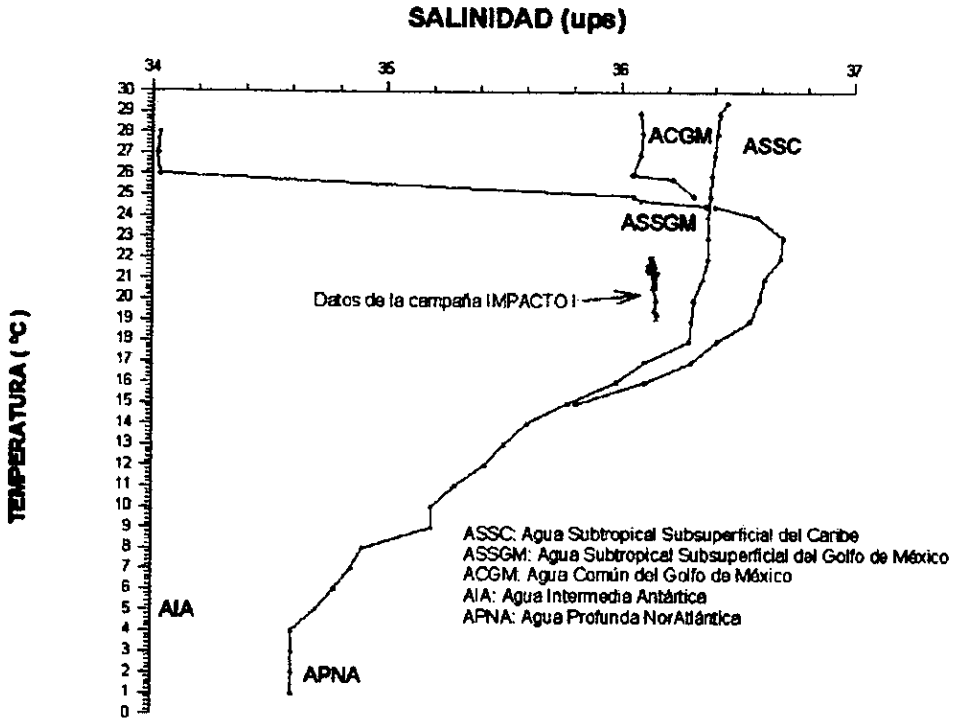
En el área de estudio, se presentan salinidades promedio de 36.13 ups con un intervalo de salinidad de 36.11 a 36.13 y una temperatura promedio de 21.06°C, la cual varía de 19.06°C al valor máximo de 21.82°C.

### 5.2.2 Carbono orgánico disuelto (COD).

La materia orgánica de sistemas acuáticos consiste de restos biológicos así como de sustancias orgánicas sintéticas (Förstner, 1979). Las sustancias orgánicas sintéticas se originan de fuentes industriales y agrícolas. Shapiro (1963, 1964) reporta una correlación alta entre el contenido del metal y la concentración de ácidos orgánicos amarillos en sistemas acuáticos.

El contenido de COD, muestra una distribución homogénea para cada una de las cuatro zonas estudiadas (Figura 15), El intervalo de COD para las cuatro zonas estudiadas, eliminando los valores de concentraciones altas, es de 1.5 a 6.8 ppm (Tabla 27). Las concentraciones de COD entran dentro del intervalo para aguas costeras, el cual es de 1 a 5 ppm (Head, 1976)

La zona D la que mayor concentración promedio de COD presenta con un valor de 9.9 ppm y un intervalo de concentración de 3.9 a 27.2 ppm. Son tres estaciones las que presentan

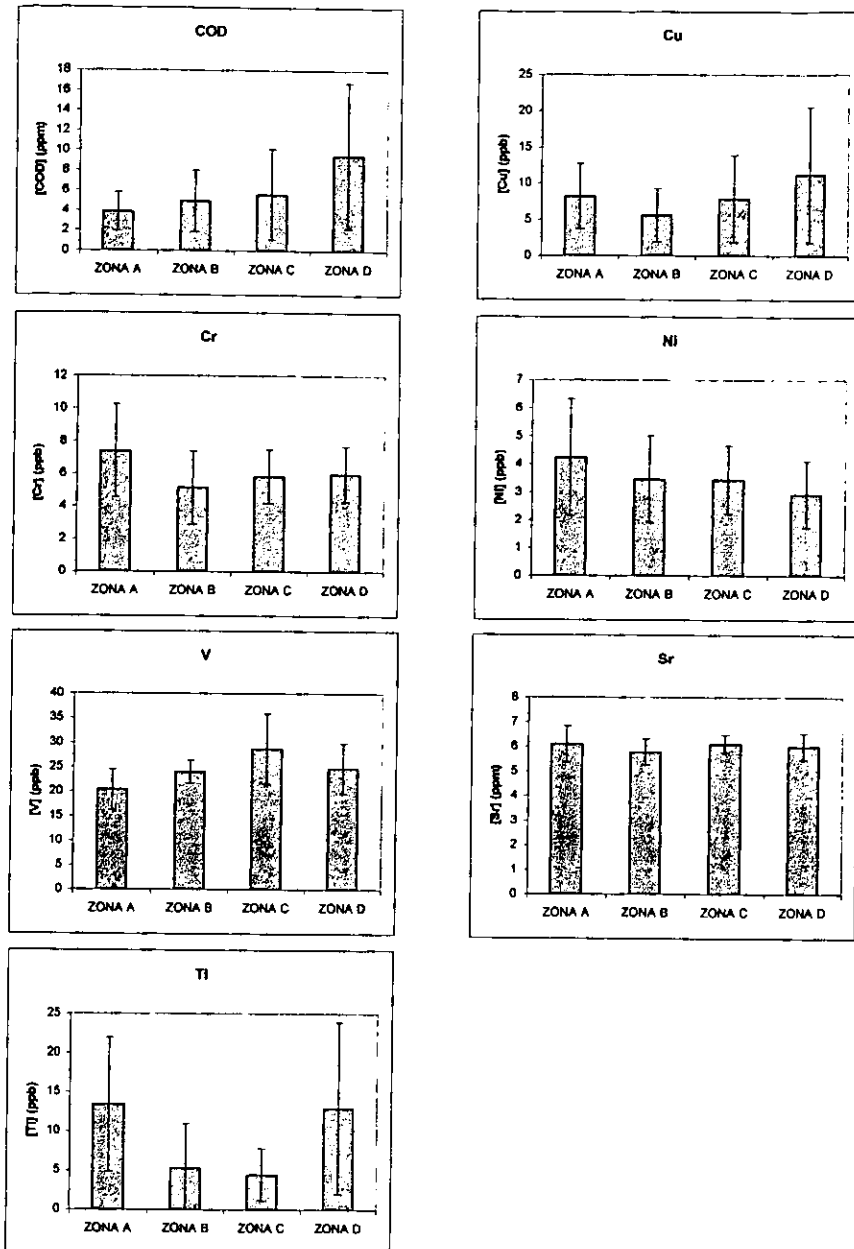


**FIGURA 18.** Determinación de la masa de agua en el área de muestreo en la Bahía de Campeche utilizando un diagrama T-S

**TABLA 27. Concentración de carbono orgánico disuelto y metales pesados en agua de fondo de la Bahía de Campeche.**

AREA	ESTACIÓN	COD (ppm)	[Cu] (ppb)	[Cr] (ppb)	[Ni] (ppb)	[V] (ppb)	[Sr] (ppm)	[Ti] (ppb)
A	39	2.7	2.3	8.1	1.9	18.4	5.4	6.6
	41	6.7	8.1	4.0	1.3	20.0	6.2	18.3
	42	3.5	11.4	4.1	8.0	12.6	4.8	8.9
	43	3.6	10.6	8.4	4.0	18.3	6.6	24.5
	44	1.7	9.6	9.9	4.0	24.0	6.4	26.5
	45	2.6	15.5	8.4	4.4	21.3	6.4	6.3
	46	2.2	4.9	4.7	5.2	23.0	6.4	5.2
	47	6.7	3.2	11.7	5.2	25.6	6.8	11.2
Intervalo de concentración		1.7-6.8	2.3-15.5	4.0-11.7	1.3-8.0	12.6-25.6	4.8-6.8	5.2-26.5
Promedio		3.7	8.2	7.4	4.2	20.4	6.1	13.4
Desviación estandar		2.0	4.5	2.9	2.1	4.1	0.7	8.5
B	59	12.4	3.2	4.2	3.3	23.0	5.8	15.4
	60	6.1	4.7	4.9	3.6	22.2	6.6	< 9.56x10 <sup>-4</sup>
	61	2.5	3.5	8.8	3.2	26.6	6.4	0.8
	62	3.3	3.3	3.7	1.6	23.8	5.6	0.8
	63	4.4	0.9	2.5	4.3	26.4	5.8	< 9.56x10 <sup>-4</sup>
	64	3.5	8.4	9.2	2.0	25.6	6.0	8.1
	65	3.4	13.2	4.3	2.8	19.7	4.8	0.3
	66	6.0	7.7	3.8	6.9	22.8	5.4	3.3
	67	2.7	5.3	5.3	3.5	26.0	5.6	8.8
	Intervalo de concentración		2.5-12.4	0.9-13.2	2.5-9.2	1.6-6.9	19.7-26.6	4.8-6.6
Promedio		4.93	5.8	5.2	3.5	24.0	5.8	5.3
Desviación estandar		3.08	3.7	2.2	1.5	2.3	0.5	5.7
C	78	4.1	5.6	4.9	4.5	27.6	6.2	3.5
	79	11.4	22.4	6.0	4.7	28.8	6.4	4.7
	80	1.4	6.8	4.8	2.1	28.2	5.8	0.4
	81	2.0	10.2	8.4	4.4	22.4	5.6	< 9.56x10 <sup>-4</sup>
	82	13.5	6.2	5.0	2.4	31.2	6.6	7.5
	83	2.1	8.2	5.5	2.2	31.2	6.2	2.4
	84	3.3	1.8	4.0	5.2	27.4	5.6	0.7
	85	9.4	2.8	4.4	2.9	17.5	6.2	7.3
	86	3.5	7.4	7.4	2.6	44.0	6.4	9.3
Intervalo de concentración		1.5-13.5	1.8-22.4	4.0-8.4	2.1-5.2	17.5-44.0	5.6-6.6	0.4-9.3
Promedio		5.6	7.9	5.8	3.4	28.7	6.1	4.5
Desviación estandar		4.5	6.0	1.7	1.2	7.2	0.4	3.3
D	87	10.9	8.0	8.2	1.9	16.7	6.2	9.6
	88	6.0	14.3	5.2	2.4	33.0	6.6	10.4
	90	6.5	17.7	5.3	2.8	27.8	6.0	6.0
	91	6.1	2.5	6.9	2.7	27.0	5.6	3.1
	92	27.2	28.8	8.7	1.4	21.4	5.2	3.6
	93	5.2	3.0	4.3	4.8	27.8	6.8	27.6
	94	3.9	4.0	4.7	4.8	22.8	5.6	11.1
	95	13.1	12.8	4.7	2.8	21.4	6.0	32.3
Intervalo de concentración		3.9-27.2	2.5-17.7	4.3-8.7	1.4-4.8	16.7-33.0	5.2-6.8	3.1-32.3
Promedio		9.9	11.4	6.0	2.9	24.7	6.0	13.0
Desviación estandar		7.7	9.0	1.7	1.2	5.1	0.5	11.0

FIGURA 15. Concentración promedio de COD y metales pesados disueltos en agua de fondo para cada zona de la Bahía de Campeche.



valores más altos de la concentración promedio: estación 92 (27.2 ppm), 95 (13.1 ppm) y estación 87 (10.9 ppm) (Tabla 25).

La zona C tiene una concentración promedio de 5.64 ppm, la cual varía de 1.5 a 13.5 ppm. Las estaciones 82 (13.5 ppm), 79 (11.4 ppm) y 85 (9.4 ppm) presentan concentraciones altas comparando con el promedio de la zona.

El contenido de COD promedio para la zona B es de 4.9 ppm, siendo la estación 59 (12.4 ppm) la que mayor valor presenta. Esta zona tiene un intervalo de concentración de 2.5 a 12.4 ppm.

La zona que presenta menor concentración promedio de COD es la zona A (3.7 ppm) con un rango de concentración de 1.7 a 6.8 ppm. Es esta zona donde los valores de COD de las estaciones están en el rango normal de COD para aguas costeras.

La distribución de COD se presenta de la siguiente forma:  $A < B < C < D$ . Se observó que la zona D presenta mayor concentración de carbono orgánico disuelto en agua de fondo y también mayor contenido de carbonato de calcio en sedimento superficial, lo que sugiere que pudiera haber una alta productividad en esta zona puesto que organismos como algunas especies de fitoplancton utilizan el carbonato de calcio para la construcción de sus esqueletos. Logan *et al.* (1969), encuentran que los sedimentos de la plataforma de Yucatán están formados por dos fracciones, la orgánica, la cual está constituida principalmente por antozoos, algas coralinas, moluscos foraminíferos, equinoideos y la fracción inorgánica incluye ovoides calcáreos, agregados de lodo y fragmentos de arcilla.

### 5.2.3 Metales pesados disueltos en agua de fondo.

Diferente a los elementos más abundantes, muchos de los elementos menores no son conservativos en el agua de mar. Esto es en parte por su gran reactividad geoquímica y biológica (Riley y Chester, 1989).

En los siguientes párrafos se analizarán los resultados obtenidos de la concentración de los metales traza disueltos en las cuatro zonas (Tabla 25), los cuales se compararon contra áreas adyacentes como la concentración de metales pesados que presenta la Laguna de Términos en el cual se encuentra el Río Palizada, el cual es el río que tiene en promedio una mayor descarga anual de  $680 \times 10^3$  ton material suspendido, 206 ton de Ni, 84 ton de Pb, 18.6 ton de Cu, 3.41 ton de Cd y 22.8 ton de Co particulado (Páez-Osuna *et al.*, 1987a; 1987b).

**COBRE:** El Cu se requiere para muchas funciones metabólicas de los microorganismos marinos como el plancton. El plancton toma directamente Cu del agua de mar a través de la pared celular disminuyendo la concentración de Cu en aguas superficiales. El detrito orgánico biogénico es biodegradable y se hunde con material particulado. Esta degradación del detrito libera Cu enriqueciendo las aguas profundas. Danielsson *et al.* (1985) menciona que esta regeneración de Cu es mucho más compleja que la disminución en aguas superficiales y depende de muchos factores bióticos y abióticos del sistema. El Cu forma complejos muy fuertes con ligantes orgánicos presente en el agua de mar (Sadiq, 1992). Las actividades biológicas especialmente del plancton afectan la capacidad complejante del cobre en agua de mar. Jones y Thomas (1988) observaron que el crecimiento de plancton es afectado por la especiación de Cu con un aumento en la fracción orgánica.

La concentración promedio de cobre para las cuatro zonas no sigue una distribución definida, siendo el orden:  $D > A \cong C > B$ . La zona D presenta una concentración promedio mayor a las otras zonas, de 11.4  $\mu\text{g/L}$  con un rango de concentración de 2.5  $\mu\text{g/L}$  a 28.8  $\mu\text{g/L}$ , siendo la estación 92 la estación de mayor concentración de cobre disuelto. Para las zonas A y C, la concentración de cobre disuelto es muy parecido, presentando una concentración promedio de 8.2 y 7.9  $\mu\text{g/L}$  respectivamente con un intervalo de concentración para la zona A es de 2.3 a 15.5  $\mu\text{g/L}$  y para la zona C es de 1.8 a 22.4  $\mu\text{g/L}$ . La zona B presenta una concentración promedio de 5.6  $\mu\text{g/L}$ , la cual es la zona que presenta las concentraciones más bajas del área de estudio, tiene como valor mínimo 0.9  $\mu\text{g/L}$ , como valor máximo 13.2  $\mu\text{g/L}$ .

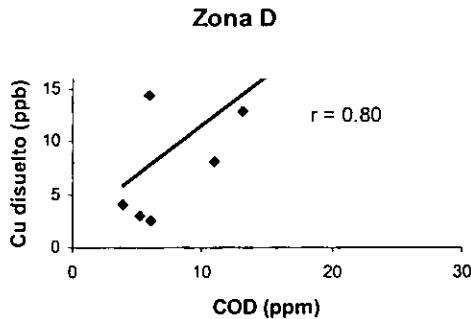
Chester y Stoner (1973) mencionan que el contenido de cobre para aguas costeras superficiales oscila entre 0.3 y 3.8  $\mu\text{g/L}$  con un promedio de 0.9  $\mu\text{g/L}$ . Slowey y Hood (1971) estudiaron la cuenca del Golfo de México encontrando concentraciones promedio para la zona costera de 1.6  $\mu\text{g/L}$  de Cu con un rango de concentración de 0.4 a 4.9  $\mu\text{g/L}$ . Se observa que los valores encontrados en las cuatro zonas estudiadas se encuentran por arriba de los valores utilizados como referencia para el Golfo de México reportados por Chester y Stoner (1970) y Slowey-Hood (1971). Sin embargo hay que considerar que estos análisis se realizaron hace aproximadamente 20 años, y de esa fecha para la actual se ha modificado mucho la técnica instrumental para la determinación de metales pesados en agua de mar.

Los datos encontrados en el presente trabajo se encuentran por arriba de los reportados por Páez-Osuna *et al.* (1987), encontraron concentraciones de 1.0  $\mu\text{g/L}$  para el flujo de agua que entra a la boca del Carmen a la laguna de Términos (junio de 1981), de 0.5  $\mu\text{g/L}$  del flujo que

sale para octubre de 1981, los cuales también se encuentran por debajo de los valores encontrados en el presente estudio, y por tanto no se observa influencia de la concentración de Cu proveniente de la Laguna de Términos.

Considerando los valores promedio de Cu de los ríos y lagunas de todos los estados comprendidos en el Golfo de México, se observa que el estado de Veracruz es el que presenta mayor concentración de Cu, 28  $\mu\text{g/L}$  (Botello *et al.* 1996). El Golfo de México se caracteriza porque tiene una dinámica elevada (Monreal-Gómez y Salas de León, 1990 y 1997), razón por la cual varían las concentraciones en diferentes zona para ambos estudios.

En el presente estudio, la zona D presenta la mayor concentración promedio de COD (9.9 ppm) y la mayor concentración promedio de cobre disuelto (11.38  $\mu\text{g/L}$ ). Se ha reportado que la principal proporción de cobre en agua de mar tropical se encuentra asociado con materia orgánica (Corcoran y Alexander, 1964; Lee y Hoadley, 1967). Para lo cual, se obtuvo el coeficiente de correlación de COD vs Cu para las cuatro zonas de estudio, encontrándose que la mejor correlación se encontró en la zona D (zona A,  $r = -0.26$ ; zona B,  $r = -0.22$ ; zona C,  $r = 0.29$ ) como se muestra en la gráfica.



Por tanto, en la zona D, donde la concentración de COD es alta, el c-orgánico disuelto juega un papel de remoción de cobre. en Slowey *et al* (1967) extrajeron el Cu de la fase orgánica en agua de mar encontró que de 8 a 56 % de Cu se encuentra asociado a esta fase en el Golfo de México. Los iones Cuproso (Cu(I)) forman fuertes complejos orgánicos.

Según la SEDUE (1986), el límite máximo permisible de Cu es de 5  $\mu\text{g/L}$  y como se observó anteriormente la concentración promedio para las zonas estudiadas rebasa este límite, lo que puede deberse a que el cobre es concentrado en agua de fondo por el detrito biogénico en la zona D.

Según la SEDUE (1986), el límite máximo permisible de Cu es de 5  $\mu\text{g/L}$  y como se observó anteriormente la concentración promedio para las zonas estudiadas rebasa este límite, lo que puede inferirse que el cobre es concentrado en agua de fondo, encontrándose concentraciones de cobre en sedimento bajas.

**CROMO:** La geoquímica del cromo en agua de mar depende también de las condiciones redox, así la concentración de Cr (III) aumenta rápidamente en condiciones reductoras mientras que para el Cr (VI) que es el más tóxico aumenta en ambientes oxidantes (Sadiq, 1992).

La zona A es la que mayor concentración promedio presenta con un valor de 7.4  $\mu\text{g/L}$ , y un intervalo de concentración de 4.0 a 11.7  $\mu\text{g/L}$ . Las zonas B, C y D presentan una concentración promedio similar con un valor de 5.2, 5.8 y 6.0  $\mu\text{g/L}$  respectivamente y un intervalo de concentración entre las tres zonas de 2.5 a 9.2  $\mu\text{g/L}$ , lo cual indica que es muy homogénea la concentración en estas tres zonas.

Datos compilados de cromo en petróleo crudo en algunas partes del mundo, se reporta una concentración promedio de 0.1  $\mu\text{g/L}$  (Bertine y Goldberg, 1971; Hitchon *et al.*, 1975; Shah *et al.*, 1970; Ellrich *et al.*, 1985). Las más altas concentraciones de cromo en agua de mar se reportaron para la costa de Trinidad con una concentración de 2.6 a 10.8  $\mu\text{g/L}$  y probablemente es el resultado de actividades antropogénicas (Hall y Chang-Yen, 1986).

Se observan concentraciones de cromo en este trabajo comparables con las reportadas para la Laguna Del Carmen, Tab., en muestras de agua superficial, cuya concentración promedio es de 9.0  $\mu\text{g/L}$  (Rosas *et al.*, 1983). Con respecto a las concentraciones promedio de cromo en agua para los estados comprendidos en el Golfo de México, Veracruz fue el de mayor concentración con 14.1  $\mu\text{g/L}$  (Botello *et al.*, 1996), esta concentración se encuentra arriba de las concentraciones encontrada en el presente trabajo.

El límite máximo permisible de cromo para agua costera es de 1.0  $\mu\text{g/L}$  según la SEDUE (1986). Como se observa, las concentraciones de cromo en el presente trabajo sobrepasa el límite máximo permisible propuesto por la SEDUE (1986), sin embargo no se tienen las herramientas necesarias para decir que hay contaminación de cromo en las zonas estudiadas, sólo se puede inferir que el cromo presente podría tener un origen antropogénico, por las altas concentraciones halladas en el área de estudio.



**NÍQUEL:** El níquel sigue un comportamiento definido a lo largo de las cuatro zonas estudiadas (Figura 19). La zona A es la que mayor concentración promedio de níquel muestra con un valor de 4.2 µg/L con una concentración mínima de 1.3 µg/L y un valor máximo de 8.0 µg/L (Tabla 25). La zona B y C tienen una concentración promedio muy similar siendo de 3.5 µg/L y 3.4 µg/L, con un intervalo de concentración de 1.6 a 6.9 µg/L entre las dos zonas. Por último, la zona D contiene estaciones con concentraciones de níquel menores a las otras zonas, presentando un rango de concentración de 1.4 a 4.8 µg/L y un promedio de 2.9 µg/L.

Snodgrass (1980) reporta concentraciones para ambientes marinos costeros de 0.1 a 6 µg/L. Merian (1991) reporta concentraciones de níquel en agua de mar profunda del orden de 0.6 µg/Kg. Chester y Stoner (1973) reportan concentraciones de níquel en aguas superficiales en un rango de 0.5 a 5.2 µg/L con un promedio de 1.8 µg/L y para el mar abierto oscila entre 0.3 a 3.4 µg/L con un promedio de 1.2 µg/L. Estos datos son comparables con los encontrados en las cuatro zonas de estudio, por tanto se puede deducir, que el níquel se encuentra en una concentración promedio igual a los reportados para zonas costeras.

Páez-Osuna *et al.* (1987b) menciona la concentración promedio de níquel disuelto en agua superficial de la Laguna de Términos de 0.1 µg/L con un intervalo de 0.3 a 3.7 µg/L. Dichos valores se encuentran en el mismo orden de concentración para las zonas estudiadas.

Según la SEDUE (1990), el límite máximo permisible para níquel en aguas costera es de 8.0 µg/L. Los datos obtenidos en el presente trabajo se encuentran por debajo del límite máximo permisible para aguas costeras.

**VANADIO:** El vanadio presenta mayor concentración promedio en la zona C (Figura 19), de 28.7 µg/L con un intervalo de 17.5 µg/L a 44.0 µg/L. Es en esta zona donde se encuentran las concentraciones más altas para vanadio en las cuatro zonas.

Las zonas B y D presentan concentraciones promedio muy similares, de 24.7 µg/L y 24.0 µg/L respectivamente. El intervalo de concentración para estas dos zonas es de 16.7 a 33.0 µg/L.

La zona A es la que menor concentración promedio de vanadio muestra con una concentración promedio de 20.4 µg/L y un rango de 12.6 µg/L a 25.6 µg/L.

El vanadio se encuentra en el agua de mar de fondo en una concentración del orden de 1.9 µg/Kg (Merian, 1991). Se reportan concentraciones de 39 ppm en petróleo crudo (Bertine y Goldberg, 1971; Hitchon *et al.*, 1975; Shah *et al.*, 1970; Ellrich *et al.*, 1985).

No se encuentran reportadas concentraciones de vanadio para la zona estudiada. Sólo Vázquez-Gutiérrez *et al.* (1991) reporta concentraciones muy bajas de vanadio en agua de mar en el área de la Costa de Veracruz en un rango de 0.001 a 0.119 ppb.

El vanadio es un elemento que se encuentra asociado a las plataformas petroleras, y se deduce que las altas concentraciones de este elemento, con respecto al valor promedio en agua de fondo, se ve influenciada por las actividades de exploración y explotación de hidrocarburos en el área.

**ESTRONCIO:** La distribución de las concentraciones de este elemento traza a lo largo de las cuatro zonas estudiadas es muy homogénea, presentando un promedio de 6.1  $\mu\text{g/L}$  para la zona A, 5.8  $\mu\text{g/L}$  para la zona B, 6.1  $\mu\text{g/L}$  para la zona C y para la zona D 6.0  $\mu\text{g/L}$ . El valor mínimo para las cuatro zonas analizadas es de 4.6  $\mu\text{g/L}$  y el valor máximo es de 6.8  $\mu\text{g/L}$ .

No se encontraron concentraciones de estroncio reportadas para otras áreas de estudio dentro del Golfo de México, posiblemente porque el estroncio no es un elemento tóxico para los organismos marinos ni para el humano.

**TITANIO:** La concentración promedio de titanio para la zona A y D es muy similar siendo de 13.0  $\mu\text{g/L}$  para la zona D con un intervalo de 3.1 a 32.3  $\mu\text{g/L}$ , es en esta zona en donde existen más estaciones con concentraciones altas de titanio. Para la zona A se mostró una concentración de titanio del orden de 13.4  $\mu\text{g/L}$  con un rango de concentración de 3.1 a 32.3  $\mu\text{g/L}$ .

Las zonas B y C presentan concentraciones similares siendo para la zona A de 5.3 con un intervalo de concentración de 0.3 a 15.4  $\mu\text{g/L}$  y para la zona C un valor promedio de 4.5  $\mu\text{g/L}$  con un intervalo de 0.4 a 9.3  $\mu\text{g/L}$ .

En agua de mar profunda se reporta una concentración de titanio disuelto de 1.9  $\mu\text{g/L}$  (Merian, 1991) y en petróleo crudo de 39 ppm (Bertine y Goldberg 1971). Según Bowen (1966) los organismos marinos, por ejemplo el plancton y las algas verdes tienen gran afinidad por el titanio.

No se reportan concentraciones de titanio para el área estudiada en otros trabajos, por lo que es difícil elucidar el posible origen de titanio, así como la explicación de la distribución de este metal pesado en agua de mar

## CONCLUSIONES.

1. La distribución de las características del sedimento en el área se encuentran bien definidas, el área presenta principalmente sedimento lodoso en las cuatro áreas estudiadas, por lo que se infiere que es una zona de baja energía con una velocidad de sedimentación alta; el sedimento tiende a ser lodo arenoso frente a la boca de la Laguna de Términos (zona D), donde hay presencia de grava (1.17%) y arena (3.98%). La concentración de materia orgánica es baja y homogénea a lo largo de las estaciones estudiadas (0.7-1.3 %) . Esto posiblemente se deba a la dispersión del material orgánico que se concentra en áreas más cercanas a las fuentes de aporte. La concentración de carbonatos influye también en la caracterización del sedimento, presentando una distribución con una concentración menor en el área A (13.4%) aumentando hacia el área D (43.6%) , la cual se encuentra más cerca de la plataforma carbonatada de Yucatán.

2. Se observan dos tipos de sedimento bien caracterizados:

a) Sedimentos cuya composición química está conformada por elevados contenidos de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  y  $\text{TiO}_2$ , y se encuentran asociados con los elementos pesados y material orgánico, su textura es principalmente lodosa. Su posible origen se relaciona con el aporte de los ríos Usumacinta-Grijalva, y probablemente los metales traza se encuentren asociados con este sedimento por el tamaño de grano y en parte influenciados por la presencia de las plataformas petroleras; esto último es más evidente para Cr, Cu, Ni, V y Zn.

b) Sedimentos de tipo carbonatado, con altas concentraciones de  $\text{CaO}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MgO}$  y alto contenido de carbonatos. Las estaciones cerca de la plataforma de Yucatán presentan claramente estas características, que por su distancia lejana a las plataformas petroleras y por el tamaño de grano no se asocian con el contenido de metales pesados.

3. El bario se encuentra en altas concentraciones en las zonas donde se localizan las plataformas petroleras (zona B=276.9 ppm y zona C=260.2 ppm) y en las descargas fluviales (zona A=184.6 ppm). Después del estroncio, el bario se asocia en una proporción importante a los carbonatos en las estaciones representativas de las cuatro zonas, ya que puede sustituir al calcio porque presenta características químicas similares por ser del mismo grupo (IIA) en la tabla periódica.

4. . La concentración de cobalto total y biodisponible es muy homogéneo en todas las estaciones. Se presentaron altas concentraciones de cobalto total en las zonas estudiadas con

respecto a la concentración media en un sedimento El cobalto es el único elemento que se asocia a la fracción intercambiable (aparte del estroncio), por lo cual va a ser fácilmente biodisponible, lo que se observa para las cuatro zonas. Una proporción El Co prefiere enlazarse a la fracción litogénica (>60%) y precipita junto con los óxidos de hierro y manganeso (12-17%).

5. Las concentraciones de cromo, zinc y cobre halladas en las cuatro zonas estudiadas se encuentran por debajo de la concentración que según Cantillo y O'Connor (1992) consideran contaminada. La concentración de estos dos elementos sigue el siguiente orden: A>B>C>D, lo que sugiere que las descargas fluviales son las responsables de esta distribución. El cobre y el zinc se asocian en una mayor proporción (16.4% y 22.7% respectivamente para la zona A y 14% y 20.7% respectivamente para la zona B) a la fracción de óxidos de hierro y manganeso en las estación 41 y 64, mientras que el cromo no presenta gran afinidad por esta fracción. El cromo y el zinc se asocian principalmente a la fracción residual en las cuatro estaciones, debido a que ambos elementos son representativos de minerales resistentes y poco movilizados. El zinc sólo se asocia con los carbonatos cuando hay una mayor concentración de carbonatos de calcio, esto es en la estación 92. El cromo y el cobre son elementos difícilmente disponibles a los organismos, ya que se encuentran en una fracción difícil de extraer, lo que se refleja en una baja concentración de cromo y cobre biodisponible en las cuatro zonas.

6. El cobre y el cromo se encuentran en altas concentraciones en el agua de mar, aparentemente rebasando el límite máximo permisible, y para estos elementos el sedimento no funciona como acarreador y posiblemente influya la circulación para la distribución de estos elementos. La alta concentración de cromo en agua de fondo, podría deberse a que es un elemento esencial y tiene un comportamiento en la columna de agua de tipo nutriente y por eso las altas concentraciones de cromo en agua de fondo en la zona D. El cromo en agua podría originarse por la presencia de las plataformas petroleras, ya que hay más cromo en áreas donde se ubican cerca actividades de exploración de hidrocarburos y descargas de los ríos, tal es el caso para la zona A. La mayor concentración de Cu disuelto en la zona D asociado con los mayores valores de COD sugieren que el cobre está siendo atrapado por el carbono orgánico disuelto ( $r=0.802$ ).

7. El níquel en sedimento se encuentra en altas concentraciones en las zonas A, B y C con respecto a la concentración que según Cantillo y O'Connor consideran como contaminada, y su distribución podría estar influenciadas por la presencia de las plataformas petroleras o a las

descargas del sistema fluvial Usumacinta-Grijalva. Probablemente el origen de este elemento sea antropogénico en las zonas A, B y C debido a que se observó una mayor concentración de Ni biodisponible. Mientras que para la zona D, la concentración se va diluyendo, y presentó una concentración comparable a la Laguna de Términos. El níquel no se encuentra fácilmente accesible debido a que se encuentra asociado en el sedimento en una fase difícilmente extraíble, la fracción residual en las cuatro zonas, por lo que es un elemento poco movilizado. Así mismo el níquel se asocia a la materia orgánica en las cuatro zonas, ya que forma complejos con los sulfuros estables. El níquel en agua de mar se encuentra en concentraciones bajas con respecto al límite máximo permisible ( $8\mu\text{g/L}$ ), y la concentración para las cuatro zonas de este elemento es igual al reportado para zonas costeras, por tanto su distribución puede atribuirse a los ríos Usumacinta-Grijalva, siendo  $A>B>C>D$ .

8. Los sedimentos superficiales del área de estudio se encuentra por debajo de la concentración que según Cantillo y O'Connor consideran contaminada y presenta concentraciones muy homogéneas a lo largo de la zonas de estudio. El plomo podría encontrarse en un nivel fácilmente accesible a los organismos, ya que se asocia a las fracciones de carbonatos (6.7-10%) (es el tercer elemento que tiene afinidad por los carbonatos después del Sr y Ba), óxidos de hierro y manganeso (23.3 a 31.4%) y residual (60.6-66.6%), aumentando la concentración de plomo asociado a los carbonatos en la estación correspondiente a la zona A. Esto mismo se refleja para la biodisponibilidad, ya que el plomo tiene las más altas concentraciones disponibles para la biota en las zonas donde tienen mayor influencia las plataformas petroleras.

9. El estroncio abunda en zonas con alto contenido de carbonatos, como en el caso de la zona D y en sedimento se asocia más a la fracción de carbonatos (estación 41), de ahí que haya más concentración de estroncio biodisponible en la zona D.

10. El vanadio se encuentra en altas concentraciones en el sedimento y en el agua, principalmente en zonas adyacentes a las áreas petroleras sin embargo, se encuentra en una forma tal que no es tóxica a los organismos, ya que se encuentra asociado principalmente con la fracción residual y óxidos de Fe y Mn, de ésta forma se hace menos accesible a la biota reflejándose en la concentración tan pequeña de vanadio biodisponible.

11. En la mayoría de los elementos estudiados, el porcentaje más alto se encontró en la fracción residual, lo que sugiere que estos elementos tienen un origen predominantemente natural. Los elementos que presentaron mayor afinidad a esta fase geoquímica son Cr, V, Ni, y Zn.

12. Los óxidos de Fe y Mn son la principal fase con la que se asocian los elementos pesados, es decir, juegan un papel importante en la remoción de metales pesados del agua de mar. Por tanto, se podría concluir que predomina un ambiente oxidado en el área estudiada, y que la coprecipitación de metales pesados está en función de la estabilidad de la formación del complejo y la abundancia del metal. Así donde hay más influencia de las descargas del sistema fluvial se observó mayor concentración del metal asociado con los óxidos de Fe y Mn en esa área.

13. La asociación de los metales con la materia orgánica está en función de la cantidad presente y de la naturaleza del material orgánico en el área, al ir aumentando la concentración de carbonatos se observó una disminución en la concentración de los metales pesados que eran retenidos por la materia orgánica. A pesar de que se observó que el sistema fluvial Usumacinta-Grijalva influyó en la presencia de los metales pesados, la distribución de la materia orgánica no predominó en las cuatro áreas de estudio, lo que se observa al tener concentraciones bajas y homogéneas por lo que la fracción de materia orgánica y sulfuros no tuvo un papel importante para atrapar metales pesados.

## 7. BIBLIOGRAFÍA.

- Abaychi, J.K. y Duabul, A.A.Z. (1986). Trace element geochemical associations in the Arabian Gulf. *Mar. Pollut. Bull.* 17: 353-356.
- Agemian, H y Chau, A.S.Y. (1977). A study of different analytical extraction methods for nondetriral heavy metals in quatic sediments. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 6: 69-82.
- Al-Shahristani, H., Al-Atyia, M.J. (1972). Vertical migration of oil in Iraqui oil fields: evidence based on vanadium and nickel concentrations. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 36: 929-938.
- Amdurer, M., Elder, D. y Santschi, P.H. (1983). Studies of the chemical forms of trace elements in seawater using radiotracers. In Wong, C.S., Boyle, E. And Bruland, K. (eds.). Trace metals in seawater. Plenum Press, New York, 537-562 p.
- Anuario Estadístico de Pesca. INP (1999). Semarnarp. México.
- Austin, G.B., Jr. (1955). Some recent oceanographic surveys of the Gulf of Mexico. *Transaction American Geophysical Union.* 36(5): 885-892.
- Ayala-Castañares, A. (1963). Sistemática y distribución de los foraminíferos recientes de la Laguna de Términos, Campeche, México. *Inst. Geol. Univ. Nal. Autón. México.* 67-3: 130 p.
- Behringer, D.W., Molinari, R.L. y Festa, J.F. (1977). The variability of anticyclonic current patterns in the Gulf of Mexico. *Journal of Geophysical Research.* 82 (34): 5469-5476.
- Bertine, K.K., y Goldberg, E.D. (1971). Fossil Fuel Combustion and the Major Sedimentary Cycle. *Science.* 173: 233-235.
- Biggs, D.C. (1992). Nutrients, plankton, and productivity in a warm-core ring in the western Gulf of Mexico. *Journal of Geophysical Research.* 97(C2): 2143-2154.
- Botello, V.A., Rojas Galaviz, J.L. et al., (1996). Golfo de México, Contaminacion e Impacto Ambiental: diagnóstico y Tendencias. EPOMEX. Serie Científica 5. Campeche, México. 554 p.
- Bowen, H.J.M., (1979). Environmental Chemistry of the Elements. Academic, Londos New York, Toronto. 333 pp en: Salomons, W. and Förstner, V. 1984. Metals en the Hydrocycle. Springer-Verlag. 149 p.
- Boyle, A. E. y Edmond, J.M. (1977). Determination of copper, nickel and cadmium in sea water by APDC chelate coprecipitation and flameless atomic absorption spectrometry. *Anal. Chim. Acta.* 91: 189-197.
- Bruland, K. W. y Franks, R. P. (1979). Sampling and analytical methods for determinatios of Cu, Cd, Zn and Ni at the nanogram per liter level in seawater. *Anal. Chim. Acta.* 105: 233-245.
- Buhler, D. R. Stokes, R.M. y Caldwell, R.S. (1977). Tissue accumulation and enzymatic effects of hexavalent Cr in rainbow trout (*Salmo gairdneri*). *J. Fish. Res. Bd. Can.* 34: 9-18.
- Cantillo, Y.A. y O'Connor, P.T. (1992). Trace Element Contaminants In Sediments from the NOAA National Status and Trends Programme Compared to Data from Throught the World. *Chemistry and Ecology*, vol. 7: 31-50.
- Carranza-Edwards, A., Gutiérrez-Estrada, M., Rodríguez-Torres, R. (1975). Unidades morfo-tectónicas continentales de las costas mexicanas. *An. Centro Cienc. Del Mar y Limnol. Univ. Nal. Autón. México.* 2 (1): 81-88.
- Carranza-Edwards, A., Rosales-Hoz, L., and Monreal-Gómez, A. (1993). Suspended sediments in the southeastern Gulf of Mexico. *Marine Geology.* 112: 257-269.
- Carranza-Edwards, A., Rosales-Hoz, L., and Santiago-Pérez, S. (1996). A reconnaissance study of carbonates in Mexican beach sands. *Sedimentary Geology.* 101: 261-268.

- Carranza-Edwards, A. (1997). La granulometría y su uso en estudios geoquímicos y ambientales. *Actas INAGEQ*, 3:235-293.
- Carruesco, C. y Lapaquellerie, Y. (1985). Heavy metal in pollution in the Arcachon Basin (France). *Mar. Pollut. Bull.* 16: 493-497.
- Cem (1994). Microwave Digestion Applications Manual. CEM Corporation.
- Cook, J. M., Gardner, M.J., Griffiths, A.H., Jessep, M.A., Ravenscroft, J.E., Yates, R. (1997). The comparability of sample digestion techniques for the determination of metals in sediments. *Mar. Pollut. Bull.* 34(8):637-644.
- Corcoran, E.F., Alexander, J.E., (1964). The Distribution of certain trace elements in tropical sea water and their biological significance. *Bull. Mar. Sci. Gulf. Carib.* 14: 594-602.
- Cornelius, K. y Cornelius H. Jr. (1986). Manual of Mineralogy. 2ª. Edición. John Wiley & Sons. U.S.A.
- Curtis, C.D. (1966). The incorporation of soluble organic matter into sediments and its effect on trace element assemblages. En: *Advances in Organic Geochemistry*. Hobson, G.D., Louis, M.C. (eds.). Oxford. Pergamon. pp 1-13.
- Chao, T.T. (1984). Use of partial dissolution techniques in geochemical exploration. *J. Geochem. Explor.* 20: 101-135.
- Chester, R. (1990). *Marine Geochemistry*. Unwyn Hyman: London. 710 p.
- Chester, R. y Hughes, M.J. (1967). A chemical technique for the separation of ferromanganese minerals, carbonate minerals and adsorbed trace elements from pelagic sediments. *Chem. Geol.* 2: 249-262.
- Chester, R. y Stoner, J.H., (1973). The Distribution of Zinc, Nickel, Manganese, Cadmium, Copper and Iron in Some Surface Waters from the World Ocean. *Marine Chemistry*, 2: 17-32.
- Chester, R., Riley, J.P. (1989). *Introducción a la Química Marina*. A.G.T. Editor S.A. México. 459 p.
- Danielsson, L.G., Magnusson, B., y Westerlund, S., (1985). Cadmium, Copper, Iron, Nickel and Zinc in the Northeast Atlantic Ocean. *Marine Chem.* 17: 23-41.
- De mayo, A.T., Taylor, M.C., Taylor, K.W. y Hodson, P.V. (1984). Toxic effects of lead and lead compounds on human health, aquatic life, wild life and live stock. *CRC Crit. Rev. Environ. Control.* 12: 257-305.
- Dean, J.G., Bosqui, F.L., y Lanouette, V.H. (1972). Removing heavy metals from wastewater. *Environ. Sci. Technol.* 6: 518-522.
- DelValls, T.Á., Forja, J.M., González-Mazo, E., Gómez-Parra, A., y Blasco, J. (1998). Determining contaminations sources in marine sediments using multivariate analysis. *Trends in Analytical Chemistry.* 17 (4): 181-192.
- Dominik, J., Rapin, F., y Vernet, J.P. (1983). Sequential chemical extraction of Pb-210, Po-210 and other metals from marine and lacustrine sediments. In *Conf. Proc. Heavy Metals in the Environment*. CEP Consultant, Heidelberg, pp. 1078-1081.
- Elliot, B.A. (1982). Anticyclonic rings en the Gulf of Mexico. *Journal of Physical Oceanography.* 12: 1292-1309.
- Ellrich, J., Hirner, A., y Stärk, H. (1985). Distribution of Trace Elements in Crude Oils from Southern Germany. *Chem. Geol.* 48: 313-323.
- EPA (1991). *Methods for the determination of metals in environmental samples*.
- Falcón, A. L. I. (1998). Consumo de oxígeno y biomasa de la infauna del ambiente de plataforma continental del suroeste del Golfo de México y Península de Yucatán. Tesis de licenciatura. Facultad de Ciencias. Univ. Nal. Autón. De México. México. 78 pp.



- Fergusson, J.E. (1990). The heavy elements chemistry environmental impact and health effects, Pergamon Press, New York, 614 p.
- Flashka H.A., et al. (1975). Química Analítica Cuantitativa. Vol. 1. C.E.C.S.A. México.
- Folk, R.L., (1974). Petrology of Sedimentary Rocks. Hemphill, Austin, Texas. 182 p.
- Förstner, U y Wittmann, G.T.W. (1979). Metal Pollution in the Aquatic Environment. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. Germany. 486 p.
- Fromm, P.O. y Stokes, R.M. (1962). Assimilation and metabolism of chromium by trout. *J. Water Pollut. Cont. Fed.* 34: 1151-1155.
- Fulghum, J.E., Bryan, S.R., Linton, R.W., Bauer, C.F. y Griffis, D.P. (1988). Discrimination between adsorption and coprecipitation in aquatic particle standards by surface analyses techniques: Pb distribution in calcium carbonates. *Environ. Sci. Technol.* 22: 463-467.
- García, E.A. (1997). Distribución y especiación de arsénico en sedimentos fluviales del Río Tolimán en Zimapán, Hidalgo. Tesis de maestría. Instituto de Geofísica. Univ. Nal. Autón. de México. 81 pp.
- Gaudette, H.E. y Flight, W.R. (1974). An inexpensive titration method for the determination of organic carbon in recent sediments. *Journal Sed. Petrol.* 44(1): 249-253.
- Gerlach, S.S., (1981). Marine Pollution. Diagnosis and Therapy. Springer, Berlin, Heidelberg. 218 pp.
- Giddings, C. J. (1973). Chemistry, Man and Environmental Change. Harper & Row. U.S.A.
- González Macías M. del C. (1997). Análisis de la comunidad bentónica en una chapopotera del Golfo de México y sus relaciones con la presencia crónica de hidrocarburos de petróleo. Tesis de maestría, Facultad de Ciencias, Univ. Nal. Autón. de México. 114 p.
- Hall, G.E.M., Vaive, J.E., Beer, R. y Hoashi, M. (1996). Selective leaches revisited with emphasis on the amorphous Fe oxyhydroxide phase extraction. *J. Geochem. Explor.* 56: 59-78.
- Hall, G.E.M. (1998). Analytical perspective on trace element species of interest in exploration. *J. Geochem. Exploration.* 61: 1-19.
- Hall, L., y Chang-Yen, I., (1986). Metals in seawater off Trinidad, West Indies. *Mar. Pollut. Bull.* 17: 322-333.
- Hem, J.D. (1972). Chemistry and occurrence of cadmium and zinc in surface waters and groundwater. *Water Resour. Res.* 8: 661-679.
- Heydemann, A. (1959). Adsorption aus sehr verdünnten kupferlösungen an reinen Tonmineralen. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 15: 305.
- Hitchon, B., Filby, R.H. y Shah, K.R. (1975). En: Yen, T.F. (ed.): The Role of Trace Elements in Petroleum. Ann. Arbor Sci. Publ., Ann Arbor, Michigan.
- Holmes, W.C., (1982). Geochemical Indices of Fine Sediment Transport, Northwest Gulf of Mexico. *Journal of Sedimentary Petrology.* Vol. 52 No. 1 March p. 307-321.
- Horowitz, A.J. (1991). A Primer on Sediments Trace Element Chemistry. 2<sup>nd</sup>. Ed. Lewis Publishers. Chelsea, Michigan, 136 pp.
- Horowitz, A.J. y Elrick, K. (1987). The relation of stream sediment surface area, grain size and composition to trace element chemistry. *Appl. Geochem.* 2: 437-451.
- Jackson, M.L., (1958). Soil chemical analysis. Prentice Hall, New York, N.Y., 485pp.
- Jenne, E.A. (1976). Controls on Mn, Fe, Co, Ni, Cu and Zn concentrations in soils and water-sites and processes. En: Symposium on Molybdenum, Chappell, W., Petersen, K. (eds.). Vol. 2 New York: Marcel Dekker. pp. 425-553.

- Jonasson, I.R. (1977). Geochemistry of sediment/water interactions of metals, including observations on availability. En: The fluvial transport of sediment Associated nutrients and contaminants, IJC/PLUARG. Shear, H., Watson, A.E.P. (eds.). Windsor/Ont. pp. 255-271.
- Kersten, M., y Förstner, U. (1986). Chemical fractionation of heavy metals in anoxic estuarine and coastal sediments. *Wat. Sci. Tech.* 18: 121-130.
- Kersten, M., y Förstner, U. (1989). Speciation of trace elements in sediments. En: Batley, G. (Ed.) Trace element speciation. Analytical Methods and Problems. CRC Press, Boca Ratón, FL. pp 245-317.
- Kheboian, C. y Bauer, C.F. (1987). Accuracy of selective extraction procedures for metal speciation in model aquatic sediments. *Anal. Chem.* 59: 1417-1423.
- Jones, G.B., y Thomas, F.G., (1988). Effect of Terrestrial and Marine Humics on Copper Speciation in an Estuary in the Great Barrier Reef Lagoon. *Aust. J. Mar. Freshwater Res.* 39: 19-31.
- Lee, G.F., y Hoadley, A.W. (1967). Biological activity in relation to the chemical equilibrium composition of natural waters. In: Equilibrium Concepts in Natural Systems. *Am. Chem. Soc. Adv. Chem. Ser.* 67: 319-338.
- Leipper, D.F. (1970). A sequence of current patterns in the Gulf of Mexico. *Journal of Geophysical Research.* 75: 637-657.
- Lizárraga-Partida, M.L., Izquierdo-Vicuna, F.B. y Wong-Chang, I. (1991). Marine bacteria on the Campeche Bank oil field. *Marine Pollution Bulletin.* 22: 401-405.
- Lo, J.M., Yu, J.C., Hutchison, F.I., Wal, C.M. (1982). Solvent extraction of dithiocarbamate complexes and back-extraction with mercury (II) for determination of trace metals in seawater by Atomic Absorption Spectrometry. *Anal. Chem.* 54: 2536-2539.
- Long, E.R., and Morgan, L.G. (editors), (1991). The Potential for Biological Effects of Sediment-sorbed Contaminants Tested in the National Status and Trends Program, US National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA), Seattle, W.A. p.228.
- Loring, D. H., Rantala, R.T.T., (1977). Geochemical Analysis of Marine Sediments. Technical Report No. 700. Fisheries and Marine Service. Environment Canada. 58 p.
- Loring, D. H., Rantala, R.T.T., (1992). Manual for the geochemical analyses of marine sediments and suspended particulate matter. *Earth-Science Reviews*, 32:235-283.
- Lozano-Santa, C. R., y Girón-García, P. (1996). Efecto del tamaño de partícula y la presión en la intensidad relativa  $I/I_0$  de elementos mayores en muestra prensada por fluorescencia de rayos X. *Actas INAGEQ.* 2: 231-234.
- Luoma, S.N., y Jenne, E.A. (1976). Factors affecting the availability of sediment-bound cadmium to the estuarine deposit-feeding clam, *Macoma baltica*. En: Cushing CE (ed) Radioecology and energy resources, Proc. 4th Nat. Symp on Radioecology, Dowden, Hutchinson and Ross Stroudsburg, Penn: 283-291.
- Luoma, S.N., y Bryan, G.W. (1978a). Trace metal bioavailability: modelling chemical and biological interactions of sediment bound zinc. *Abstr. Pap. Am. Chem. Soc.* 176: 149.
- Luoma, S.N., y Bryan, G.W. (1978b). Factors controlling the availability of sediment-bound lead to the estuarine bivalve *Scrobicularia plana*. *J. Mar. Biol. Ass UK.* 58:793-802.
- Luoma, S.N. (1986). Cycling of Pb into food webs in aquatic environments. Report of Commission on lead in the Environment, The royal Society of Canada. 146-161 pp.
- Macías-Zamora, J.V., Villaescusa-Celaya, J.A. Barbosa-Muñoz, A. Gold-Bouchot, G. (1999). Trace metals in sediment cores from the Campeche Shelf, Gulf of Mexico. *Environment Pollution* 104: 69-77.

- Magnusson, B. y Westerlund, S. (1981). Solvent extraction procedures combines with back-extraction for trace metal determinations by atomic absorption spectrometry. *Anal. Chim. Acta.* 131: 63-72.
- Manahan S. E. (1998). Introducción a la Química Ambiental. Fac. de Química, UNAM. México. 703 pp.
- Mandelli, F.E., (1979). Contaminación por metales pesados. *Rev.Com. Perm. Pacífico Sur.* 10: 209-228.
- Manual de CEM. (1994). Microwave Digestion Applications. Manual CEM Corporation.
- Martin, J.M. y Meybeck, M. (1979). Elemental mass-balance of material carried by major world rivers. *Mar. Chem.* 7: 173-206.
- Martin, J.M., Nirel, P.M.V. y Thomas, A.J. (1987). Sequential extraction techniques: promises and problems. *Mar. Chem.* 22: 313-341.
- Merian, E. (1991). Metals and their Compounds in the Environment. VCH Publishers: New York. 1438 pp.
- Meguelliati, N. Robbe, D., Marchandise, P. y Astruc, M. (1983). A new chemical extraction procedure in the fractionation of heavy metals in sediments. Proc. International Conference, Heavy Metals in the Environment, Heidelberg, 118 p.
- Monreal, G.M.A. y Salas De L. D.A. (1997). Circulación y estructura termohalina del Golfo de México. En: M.F. Lavín (ed.) Contribuciones a la Oceanografía Física en México. Monografía No. 5. Unión Geofísica Mexicana. P. 183-199.
- Monreal-Gómez, M.A. y Salas de León, D.A. (1985). Simulación de la circulación de la Bahía de Campeche. *Geofis. Int.* 29(2): 101-111.
- Morales, V.M., (2000). Estudio químico de sedimentos de la plataforma continental de una porción del Pacífico Mexicano. Tesis de licenciatura, Fac. de Química. Univ. Nal. Autón. México. 84 pp.
- Nieboer, E. y Richardson, D.H.S., (1980). The replacement of the nondescript term "heavy metals" by a biologically and chemically significant classification of metal ions. *Environ. Pollut. Ser. B.* 1, 3.
- Nirel, P.M.V. y Morel, F.M.M. (1990). Pitfalls of sequential extractions. *Wat. Res.* 24: 1055-1056.
- Nolan, C.V., Fowler, S.W. y Teyssie, J.L. (1992). Cobalt speciation and bioavailability in marine organisms. *Mar. Ecol. Progr. Ser.* 88: 105-116.
- Páez-Osuna, F., Valdez-Lozano, D.S., H. Alexander, M.H., Fernández-Pérez, H. (1987a). Trace Metals in the Fluvial System of Términos Lagoon, Mexico. *Marine Pollution Bulletin* Vol. 18 No. 6. 294-297.
- Páez-Osuna, F., Valdez-Lozano, D.S., H. Alexander, M.H., Fernández-Pérez, H., Osuna, L.J. (1987b). Níquel y plomo en las fracciones disueltas y particulada del sistema fluvio-lagunar de Términos, México. *Anal. Inst. de Cienc. Del Mar y Limnol. Univ. Nal. Autón. México.* 14: 79-86.
- Páez-Osuna, F. y Osuna-López, J.I. (1990a). Heavy metals distribution in geochemical fractions of surface sediments from the lower Gulf of California. *An. Inst. Cienc. Mar y Limnol. Univ. Autón. México.* 17(2): 287-298.
- Páez-Osuna, F. y Osuna-López, J.I. (1990b). Distribución del zinc en las diferentes fracciones químicas de los sedimentos superficiales del bajo del Golfo de California. *Ciencias Marinas.* 16(2): 87-95.
- Páez-Osuna, F. y Osuna-López, J.I. (1990c). Aspectos genéticos de los sedimentos marinos de la boca del Golfo de California evidenciados por la geoquímica de sus metales pesados. *Geof. Int.* 29: 47-58.

- Páez-Osuna, F. y Osuna-López, J.I. (1992). Diagénesis temprana de metales pesados en sedimentos del Pacífico adyacente a la boca del Golfo de California. *Geof. Int.* 31(3): 289-304.
- Pérez-Hernández, A. (1989). Composición, zoogeografía y presión ambiental de la ictiofauna del sistema arrecifal veracruzano. Tesis de Licenciatura. Univ. Veracruzana. 86 p.
- Perhac, R.M. (1974 b). Water transport of heavy metals in solution and by different sizes of particulate solids. U.S. Dept. Interior, *Water Resour. Res. Rep.* 23 pp.
- Perhac, R.M. (1974a). Heavy metal distribution in bottom sediments and water in the Tennessee River- Loudon Lake reservoir system. *Water Resour. Res. Cent. Univ. Tenn : Knoxville, Res. Rep.* 40 p.
- Perrilliat-Montoya, M. del C. (1960). Moluscos del Mioceno de la cuenca salina del Istmo de Tehuantepec, México. *Paleont. Mex.*, 8: 1-38.
- Persaud, D., Jaagumagi, R., and Hayton, A., (editors), (1989). Development of Provincial Sediment Quality Guidelines, Ontario Ministry of the Environment, Toronto, Ont., p.19.
- Ponce, V.M.G. (1988). Evaluación de metales pesados en sedimentos recientes y tejidos de ostión *Crassostrea Virginica* (Omelin 1791) de la Laguna de Términos, Campeche, México. Tesis profesional, Fac. de Ciencias, UNAM. México. 70 p.
- Popova, T.P. (1961). Coprecipitations of some microconstituents from natural waters with calcium carbonate. *Geochemistry.* 12: 1256-1261.
- Rantala, R.T.T. y Loring, D.H. (1985). Partition and determination of cadmium, copper, lead, and zinc in marine suspended particulate matter. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 19: 165.173.
- Rasmussen, L. (1981). Determination of trace metals in sea water by chelex-100 or solvent extractions techniques and atomic absorption spectrometry. *Anal. Chim. Acta.* 125: 117-130.
- Robbins, J.M., Lyle, M., Heath, G.R. (1984). A sequential extraction procedure for partitioning elements amongcoexisting phases in marine sediments. College of Oceanography Rep. 84-3. Oregon State Univ. Corvallis.
- Rosales-Hoz, L., Carranza-Edwards, A., Santiago-Pérez, S., Méndez-Jaime, C. y 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.
- Rosales-Hoz, L., Carranza-Edwards, A., Méndez-Jaime, C. and Monreal-Gómez, A. (1999). Metals in shelf sediment and their association with continental discharges in a tropical zone. *Mar. Freshwater Res.* 50: 189-96.
- Rosas, P.I., Báez, A., y Belmont, R. (1983). Oyster (*Crassostrea virginica*) s indicator of heavy metals pollution in some lagoons of the Gulf of Mexico. *Water, Air and Soil Pollution.* 20: 127-135.
- Rosental, R., Eagle, G.A. y Orren, M.J. (1986). Trace metal distribution in different fraction of near shore marine sediments. *Estu. Coast. Shelf Sci.* 22: 303-324.
- Rudd, T. (1987). En: Heavy Metals in Wastewater and Sludge Treatment Processes, Vol 1, Sources, Analysis and Legislation, Lester, J.N.(Ed.). CRCPress, Boca Ratón,Florida. 183 p.
- Sadiq, M. (1992). Toxic Metal in Marine Environments. Marcel Dekker, INC. U.S.A. 390 p.
- Salomons, W. y Förstner, U. (1984). Metals in the Hydrocycle. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 349 p.
- Scoullou, M.J. (1986). Lead in coastal sediments: the case of the Elefsis Gulf, Greece. *Sci. Total Environ.* 49: 199-219.
- Schaule, B.K. y Patterson, C.C. (1983). Perturbation of the natural Pb depth profile in the Sargasso sea by industrial Pb en Wong, C. S., Boyle, E., Bruland, K.W., Burton, J.D. and Goldberg, E.D. (eds.), Trace Metal in sea water. Plenum Press, New York. 487-503 pp.

- Schenk, H.G., et al. (1984). Química analítica cuantitativa. Principios y aplicaciones a la ciencias de la vida. C.E.C.S.A. México. 662 pp.
- Secretaría de Desarrollo Urbano y Ecología. (1986). Reglamento para la prevención y control de la contaminación de agua. Serie: Normatividad ecológica No. 4. Colección Los Básicos. 40 p.
- Secretaría de Desarrollo Urbano y Ecología. (1990). Gaceta Ecológica. Vol. II No. 6, Enero de 1990. 64 p.
- Shah, K.R., Filby, R.H., y Haller, W.A. (1970). Determination of Trace Elements in Petroleum by Neutron Activation. *J. Radianal. Chem.* 6: 185-192, 413-422.
- Shapiro, J. (1963). Natural coloring substances of water and their relation to inorganic components. *Geol. Soc. Annu. Meet.* New York, 148a.
- Shapiro, J. (1964.) Effect of yellow organic acids on iron and other metals in water. *J. Am. Water Works Assoc.* 56: 161-179.
- Shirasago-German, B. (1991). Hidrografía y análisis frontogenético en el sur de la Bahía de Campeche. M.S. Thesis, Univ. Nal. Autón. México. 141 pp.
- Simkiss, K. y Taylor, M.G. (1989). Metal fluxes across the membranes of aquatic organisms. *Rev. Aquat. Sci.* 1: 173-188.
- Simoza, R., Carrión de Rosa Brussin, N., Torres, R.J., Eyzaguirre, C.L. (1985). Distribución de V, Ni, Zn, Mo, Ca, K, Fe y Cu en los crudos de la región sur de la cuenca oriental de Venezuela. VI Congreso Geológico Venezolano, Memoria. Proceedings of the 6<sup>th</sup> Venezuelan Geological Congress, 3, pp. 2088-2116.
- Skoog, L. (1994). Análisis instrumental. McGraw-Hill, 4ta edición, España.
- Slomp, C.P., Malschaert, J.F.F., Lohse, L. y Van Raaphorst, W. (1997). Iron and manganese cycling in different sedimentary environments on the North Sea continental margin. *Continental Shelf Research.* Vol. 17 No. 9 1083-1117.
- Slowey, J.F. y Hood, W.D. (1971). Copper, Manganese and Zinc Concentrations in Gulf of Mexico Water. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 35: 121-138.
- Slowey, J.F., Jeffrey, L.M., y Hood, W.D. (1967). Evidence of Organic Complexed Copper in Seawater. *Nature.* 214: 377-378.
- Snodgrass, W.J., (1980). Distribution and Behavior of Nickel in the Aquatic Environment, In: Nriagu, J.O. (ed.). Nickel in the Environment. John Wiley and Sons, New York, pp. 203-274.
- Stumm, W. y Morgan, J.J. (1981). Aquatic Chemistry. 2ª. Ed. John-Wiley Brisbane. 780 p.
- Tamayo, J.L. (1991). Geografía Moderna de México. Trillas, México. 141 p.
- Tessier, A. Campbell, P.G.C., Auclair, J.C., Bisson, M. Boucher, H. (1982). Evaluation del "Impact de Rejects Miniers sur des Organismes Biologiques. Univ. Quebec, Rapp Sci., INRS-Eau, 146:237 pp.
- Tessier, A., Campbell, G.C., y Bisson, M. (1979). Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.*, 51: 844-851.
- Tessier, A. Campbell, P.G.C. (1987). Partitioning of trace metals in sediments: Relationships with bioavailability. *Hydrobiologia*, 149: 43-52.
- Tissot, B.P., y Welte, D.H. (1984). Petroleum Formation and Occurrence. Springer-Verlag, Berlin.
- Tsubaki, T., Irukayama, K. (1977). Minimata Disease. Elsevier Scientific Publishing Co., Amsterdam.
- USEPA. Army Corps of Engineers (US), Misc. Paper D-76-17, Vicksburg; MS, 1-EZ.
- Varian (1988). Analytical Methods for Graphite Tube Atomizers. Varian, Australia, publication No. 85-100848-00

- Vázquez, F., Sánchez, M., Alexander, H. y Delgado, D. (1991). Distribution of Ni, V and Petroleum Hydrocarbons in Recent Sediments from the Veracruz Coast, Mexico. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 46: 774-781.
- Villaescusa-Celaya, J.A., Gutiérrez-Galindo, E.A., Flores-Muñoz, G. (1997). Metales pesados en fracciones geoquímicas de sedimentos de la región fronteriza de Baja California, México, y California, EUA. *Ciencias Marinas.* 23(1): 43-70.
- Vogel, A. (1969). Química Analítica Cuantitativa. Vol. II. 2ª edición. Karpelusz, Buenos Aires.
- Walkey-Black, A., (1947). A critical examination of a rapid method for determining organic carbon in soil. *Soil. Sci.*, 63:251-263.
- Washington State Department of Ecology (editor) (1991). Sediment Management Standards, Sediment Management Unit, Olympia, W.A., Ch. 173, p. 204.
- Wedepohl, K.H. (1991) En: Metals and their compounds in the environment, Merian, E. (Ed.). VCH Publishers. New York. 1438 p.
- Werefridus, W.V.B., Arent, W.O., Gjalt, F. y Frans, JM.J. (1988). Enrichment of artificial seawater. A critical examination of chelex-100 for group-wise analyte pre-concentration and matrix separation. *Journal Anal. Atomic Spec.* 3:249-257.
- Wylie, P.C. (1981). Ecologic Atlas of Benthic Foraminifera of the Gulf of Mexico. Marine Science International. Academic Press. USA. 174 pp.