



Posgrado en Ciencias del Mar y Limnología

Unidad Académica Mazatlán

Universidad Nacional Autónoma de México



**GEOCRONOLOGÍA RECIENTE (^{210}Pb) EN EL RÍO
COATZACOALCOS**

T E S I S

Que para obtener el grado académico de:

MAESTRO EN CIENCIAS

(Química Acuática)

P R E S E N T A

SARA BOJÓRQUEZ SÁNCHEZ

Directores de Tesis: **Dra. Ana Carolina Ruiz Fernández**
Dr. Claude Hillaire-Marcel

Comité Tutorial: **Dr. Arturo Carranza Edwards**
Dra. María Luisa Machain Castillo
Dr. Carlos R. Green Ruiz
Dr. Evgueni Choumiline

Mazatlán, Sinaloa

Noviembre de 2009



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.

Este trabajo se realizó en el laboratorio de Geoquímica Isotópica y Geocronología del Instituto de Ciencias del Mar y Limnología de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), Unidad Académica Mazatlán, con el apoyo parcial del proyecto regional RLA-7012 del Organismo Internacional de Energía Atómica: “Aplicación de técnicas nucleares en la solución de problemas específicos del manejo costero en el Gran Caribe” y del proyecto DGAPA PAPIIT-IN105009: “Carbono en sedimentos acuáticos en México: flujos e inventarios y su relación con indicadores ambientales”.

A Dios, por darme sabiduría y permitirme llegar hasta este momento.

A mis padres, por sus consejos, su ejemplo, gracias por creer en mí y enseñarme a luchar por conseguir mis metas.

A mis hermanas Sandra y Carolina, por su motivación, por compartir sus alegrías y noches de desvelo conmigo.

A mi hermano Samuel y mi cuñada Karla por su apoyo incondicional y motivación.

A mi sobrino Emanuel por llenar de felicidad cada momento.

AGRADECIMIENTOS

A la Dra. Ana Carolina Ruiz Fernández por su dirección, enseñanzas y amistad.

A mi comité de tesis: Dra. Maria Luisa Machain Castillo, Dr. Carlos René Green Ruiz, Dr. Evgueni Choumiline y Dr. Arturo Carranza Edwards, por sus correcciones y sugerencias, así como al Dr. Claude Hillaire-Marcel por su asesoría externa y su apoyo.

Al Químico Humberto Bojórquez Leyva por su ayuda en el manejo del equipo Espectrofotómetro de Absorción Atómica para el análisis de metales pesados.

A Margarita Cordero Ruiz, Gabriela Almaraz Mejía, Diana Juárez Bustos, Natalia Medina, Chantal G. Ruiz Guerrero y Guadalupe Godoy Medina por su disposición y ayuda en todos los trámites administrativos.

A la Sra. María Clara Ramírez Jáuregui por su ayuda en la recopilación de información y por su amistad.

Al Matemático Germán Ramírez Reséndiz por su apoyo en el análisis estadístico y su ayuda en la realización de mapas.

A los Licenciados Carlos Suárez Gutiérrez y Herlinda Rojas V. por su apoyo en el manejo de los programas computacionales.

A Libia Hascibe Pérez Bernal por su ayuda en el laboratorio y por su amistad.

A Ruth Pazos por apoyarme, escucharme, compartir alegrías, tristezas y por su valiosa amistad durante todos estos años.

A todos mis amigos y compañeros de laboratorio, especialmente a Nohemí, Juan Pablo, Albert, Juan Manuel, Perla, Jorge, Mauricio, Omar, Karen, Magdalena y Cristina. A Davide Carbone por su apoyo incondicional.

A Sonia, Mary, Xio, Marilú, Orestes, Alain, Carlos, Héctor, Ovel, Minerva y a todo el personal del Centro de Estudios Ambientales de Cienfuegos por su hospitalidad y su calurosa amistad durante mi estancia en Cuba.

A toda mi familia, en especial a mi tía Vicky y a mis abuelos.

ÍNDICE GENERAL

| | Pág. |
|--|------|
| Resumen | IX |
| 1. Introducción | 1 |
| 2. Marco Teórico | 3 |
| 2.1. El ^{210}Pb como cronómetro radiactivo | 3 |
| 2.1.1. Modelos de Fechado | 6 |
| 2.2. Metales en la Columna Sedimentaria | 6 |
| 2.2.1. Normalización | 7 |
| 2.2.2. Factor de Enriquecimiento | 9 |
| 2.3. Carbono Orgánico | 10 |
| 2.4. Carbono Inorgánico | 11 |
| 2.5. Susceptibilidad Magnética | 11 |
| 3. Antecedentes | 13 |
| 4. Planteamiento del Problema o Hipótesis | 17 |
| 5. Objetivos | 18 |
| 5.1. Objetivo General | 18 |
| 5.2. Objetivos Específicos | 18 |
| 6. Área de Estudio | 19 |
| 6.1. Geología de la Zona de Estudio | 20 |
| 6.2. Edafología | 22 |
| 7. Metodología | 23 |
| 7.1. Recolección de Muestras | 23 |
| 7.2. Manejo de Muestras | 23 |
| 7.2.1. Cálculo de Humedad (%) | 24 |
| 7.2.2. Cálculo de Porosidad (%) | 24 |
| 7.2.3. Cálculo de la Masa Acumulada | 24 |
| 7.3. Análisis Físicos de las Muestras | 25 |
| 7.3.1. Determinación del Tamaño de Grano | 25 |
| 7.3.2. Medición de la Susceptibilidad Magnética | 26 |
| 7.4. Análisis Químicos | 26 |

| | |
|--|-----------|
| 7.4.1. Determinación del Carbono Orgánico | 26 |
| 7.4.2. Determinación del Carbono Inorgánico | 27 |
| 7.5. Análisis Cronológico | 28 |
| 7.6. Determinación de Metales | 28 |
| 7.7. Control de Calidad | 29 |
| 7.7.1. Precisión y Exactitud | 29 |
| 7.8. Análisis Estadístico | 32 |
| 7.8.1. Correlación de Pearson | 32 |
| 7.8.2. Componentes Principales | 32 |
| 8. Resultados y Discusión | 33 |
| 8.1. Factores Sedimentológicos y Geoquímicos | 33 |
| 8.1.1. Distribuciones Verticales del Tamaño de Partícula | 33 |
| 8.1.2. Distribuciones Verticales del Contenido de Carbono Orgánico | 34 |
| 8.1.3. Distribuciones Verticales del Contenido de Carbono Inorgánico | 35 |
| 8.1.4. Distribuciones Verticales de la Susceptibilidad Magnética | 36 |
| 8.2. ^{210}Pb | 36 |
| 8.2.1. ^{210}Pb total | 36 |
| 8.2.2. ^{210}Pb soportado | 38 |
| 8.2.3. ^{210}Pb en exceso | 38 |
| 8.2.4. Fechado con ^{210}Pb | 39 |
| 8.2.4.1. Selección del Modelo | 39 |
| 8.2.5 Tasas de Acumulación y Sedimentación | 42 |
| 8.3. Metales | 44 |
| 8.3.1. Perfiles de Concentración de Metales | 44 |
| 8.3.2. Diagénesis | 49 |
| 8.3.3. Normalización de los Valores de Metales | 50 |
| 8.3.3.1. Factor de Enriquecimiento | 50 |
| 8.4. Flujos | 55 |
| 8.4.1. Flujos de Metales | 55 |
| 8.4.2. Flujos de Carbono Orgánico | 61 |
| 8.5. Análisis Estadístico | 63 |

| | |
|---------------------------------------|-----------|
| 8.5.1. Correlación de Pearson | 63 |
| 8.5.2. Componentes Principales | 70 |
| 9. Conclusiones | 73 |
| 10. Referencias Bibliográficas | 76 |
| 11. Anexos | 95 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| Fig. | Nombre | Pág. |
|-------------|--|-------------|
| 1 | Esquema de la serie de decaimiento del ^{238}U | 3 |
| 2 | Ubicación geográfica del área de estudio | 19 |
| 3 | Cuenca del río Coatzacoalcos | 21 |
| 4 | Nucleador tipo UWITEC | 23 |
| 5 | Perfiles del tamaño de partícula | 34 |
| 6 | Perfiles de C_{org} (%) | 35 |
| 7 | Perfiles de C_{inog} (%) | 35 |
| 8 | Perfiles de susceptibilidad magnética | 36 |
| 9 | Perfiles de $^{210}\text{Pb}_{\text{tot}}$, $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ y $\ln ^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ | 37 |
| 10 | Normalización de los perfiles de $\ln ^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ | 41 |
| 11 | Fechado utilizando el modelo de CRS | 42 |
| 12 | Perfiles de tasas de acumulación y sedimentación | 44 |
| 13 | Perfiles de concentración de metales en el núcleo San Antonio | 46 |
| 14 | Perfiles de concentración de metales en el núcleo San Francisco | 47 |
| 15 | FE de metales en el núcleo San Antonio | 53 |
| 16 | FE de metales en el núcleo San Francisco | 54 |
| 17 | Flujos de metales en el núcleo San Antonio | 57 |
| 18 | Flujos de metales en el núcleo San Francisco | 58 |
| 19 | Proporciones de flujos de metales en el núcleo San Antonio | 59 |
| 20 | Proporciones de flujos de metales en el núcleo San Francisco | 60 |
| 21 | Flujos de C_{org} | 62 |
| 22 | Factores resultantes del análisis de componentes principales en el núcleo San Antonio | 72 |

ÍNDICE DE TABLAS

| Tabla | Nombre | Pág. |
|--------------|--|-------------|
| 1 | Precisión del análisis de metales | 29 |
| 2 | Exactitud en el análisis de metales | 31 |
| 3 | Valores máximos de $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ en diversos sistemas costeros | 39 |
| 4 | Intervalos de tasas de sedimentación y acumulación en diversos sistemas costeros del mundo | 43 |
| 5 | Comparación de las concentraciones de metales en diversos sistemas costeros del mundo | 48 |
| 6 | Intervalos y valores de referencia para las concentraciones de metales | 51 |
| 7 | Intervalos de flujos de metales | 61 |
| 8 | Coeficientes de correlación de Pearson en el núcleo San Antonio | 67 |
| 9 | Coeficientes de correlación de Pearson en el núcleo San Francisco | 71 |
| 10 | Resultados de la aplicación del ACP en el núcleo San Antonio | 72 |

RESUMEN

Se realizó la reconstrucción histórica de los flujos de metales (Ag, Al, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, Ti, V y Zn) durante los últimos 100 años mediante el uso del método de fechado con ^{210}Pb en dos núcleos sedimentarios recolectados en el río Coatzacoalcos.

Los sedimentos en el núcleo San Antonio fueron principalmente limosos, mientras que en el núcleo San Francisco predominaron las arcillas. El contenido de C_{org} observado varió entre 2.13 y 4.68% para el núcleo San Antonio, y de 3.60 a 5.74% en el núcleo San Francisco. Por otro lado, el contenido de C_{inorg} varió entre 0.3 y 12.45% para el núcleo San Antonio y de 0.02 a 3.24% para el núcleo San Francisco.

Durante el período estudiado, las tasas de acumulación y sedimentación en el núcleo San Antonio variaron entre 0.07 y 0.91 $\text{g cm}^{-2} \text{año}^{-1}$ y entre 0.10 y 1.23 cm año^{-1} respectivamente; así como entre 0.05 y 0.54 $\text{g cm}^{-2} \text{año}^{-1}$ y entre 0.08 y 1.35 cm año^{-1} en el núcleo San Francisco.

Los intervalos de concentración de metales en el núcleo San Antonio fueron: Ag 0.04-1.4, Cu 17.8-33.4, Hg 0.1-0.3, Mn 199.6-406, Ni 21.4-33.4, Pb 3.7-13.5, Ti 3100-5000, V 33-142 y Zn 97.6-142 (en unidades de mg kg^{-1}), así como Fe 3.5-5.4, y Al 2.7-15.6 (en %). Para el núcleo San Francisco: Ag 0.1-0.6, Cu 17.8-28.5, Hg 0.1-0.3, Mn 261.3-316.5, Ni 18.4-30.1, Pb 3-7.4, Ti 3700-6400, V 40.1-92.9 y Zn 122.3-158.7 (en unidades de mg kg^{-1}), así como Fe 3.4-4.7 y Al 7.6-13.2 (en %). En ambos núcleos, las concentraciones de metales observadas son comparables.

Los análisis estadísticos (correlación y componentes principales) demostraron que el C_{org} y los oxihidróxidos de Fe y Mn son factores importantes en la distribución de metales en ambos núcleos.

En el núcleo San Antonio los flujos de metales mostraron tendencias crecientes hasta el año 1900, posteriormente tendencias decrecientes hasta años recientes; mientras que en el núcleo San Francisco los flujos de metales mostraron tendencias crecientes a partir del año 2000. A pesar de que la zona de estudio es

considerada una de las más contaminadas de México, los valores de FE (factor de enriquecimiento) en ambos núcleos muestran contaminación mínima.

ABSTRACT

The ^{210}Pb dating method was used to reconstruct the metal fluxes (Ag, Al, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, Ti, V y Zn) during the last 100 years in two sediment cores collected in the Coatzacoalcos river tributaries: San Antonio and San Francisco Rivers.

Sediments from San Antonio core were mostly silty, whereas in San Francisco core the clays dominated. The C_{org} content observed varied between 2.13 and 4.68% in San Antonio core, and between 3.60 and 5.74% in San Francisco core. On the other hand, C_{inorg} content varied from 0.3 to 12.45% in San Antonio and between 0.02 and 3.24% in San Francisco core.

During the period recorded in the sediment cores, accumulation and sedimentation rates varied from 0.07 to 0.91 $\text{g cm}^{-2} \text{y}^{-1}$, and from 0.10 to 1.23 cm y^{-1} respectively in San Antonio core; as well as 0.05 - 0.54 $\text{g cm}^{-2} \text{y}^{-1}$ and 0.08 - 1.35 cm y^{-1} correspondingly in San Francisco core.

Metal concentration intervals in San Antonio core were: Ag 0.04-1.4, Cu 17.8-33.4, Hg 0.1-0.3, Mn 199.6-406, Ni 21.4-33.4, Pb 3.7-13.5, Ti 3100-5000, V 33-142 and Zn 97.6-142 (in mg kg^{-1}), as well as Fe 3.5-5.4 and Al 2.7-15.6 (in %). For San Francisco core were: Ag 0.1-0.6, Cu 17.8-28.5, Hg 0.1-0.3, Mn 261.3-316.5, Ni 18.4-30.1, Pb 3-7.4, Ti 3700-6400, V 40.1-92.9 and Zn 122.3-158.7 (in mg kg^{-1}), as well as Fe 3.4-4.7 and Al 7.6-13.2 (in %). In both sediment cores, metal concentrations are comparable.

Statistical analysis (correlation and principal components) showed that C_{org} and Fe and Mn oxyhydroxides are important factors in metal distribution in both cores.

In San Antonio sediment core the metal fluxes showed increasing tendencies until 1900 year, subsequently decreasing tendencies to recent years; whereas metal fluxes showed increasing tendencies from 2000 in San Francisco core. In spite of the study zone is regarded as one of the most polluted areas in Mexico, FE values in both sediment cores showed minimum enrichment.

1. INTRODUCCIÓN

Alrededor del 70-75% de la contaminación marina global es producto de las actividades humanas que tienen lugar en la superficie terrestre. Por otro lado, entre un 70% y 80% de la población mundial se ubica en las costas o cerca de ellas, especialmente en zonas urbanas, donde una parte importante de los desechos que allí se producen se descarga directamente en el océano. Como consecuencia, muchos ecosistemas, algunos únicos en el mundo, tales como bosques de manglar, arrecifes coralinos, lagunas costeras y otros lugares de transición entre la tierra y el mar, han sido alterados más allá de su capacidad de recuperación. A su vez, la modificación del cauce de los ríos que drenan al mar y la alteración del flujo del agua que escurre en dichos ríos, a causa de la construcción de represas, extracción de las arenas para la construcción o dragado de encauzamientos, así como, la pesca intensiva de camarón y de organismos bentónicos han afectado a los ecosistemas marinos y ambientes asociados. Esto es provocado por la reducción y/o el incremento de los aportes de nutrientes, sedimentos y contaminantes, y a sus efectos en los patrones de movimiento y circulación de las aguas. Estas alteraciones afectan principalmente los estuarios, bahías, golfos y otros cuerpos acuáticos que tienen limitado movimiento y renovación (Escobar, 2002).

El desarrollo costero de actividades industriales, particularmente aquellas asociadas con la refinación de petróleo y manufactura petroquímica, pueden tener un efecto significativo en la calidad ambiental, como: pérdida del hábitat, cambios en las dinámicas sedimentarias, etc. (Vázquez, 2002). Al igual que muchas áreas de América Latina, México ha ido industrializándose durante las últimas décadas, mucha de esa industrialización ha ocurrido en las áreas costeras del sureste de México, donde se encuentran una refinación y 6 plantas petroquímicas que han sido construidas siguiendo la expansión de la extracción del petróleo (Rosales-Hoz *et al.*, 2003; PEMEX, 2008).

Las descargas de aguas residuales en ríos y sistemas estuarinos, así como sus efectos en los ciclos naturales de los elementos traza han sido estudiadas

recientemente por varios autores (Rosales y Carranza, 1998; 2005). Debido a que los sedimentos representan el destino final de los metales traza, disueltos y suspendidos en el océano, su estudio permite identificar áreas importantes de depósito de metales del mismo.

El área industrial de Minatitlán-Coatzacoalcos, en la costa occidental del Golfo de México, está orientada al almacenamiento, transferencia, refinamiento y transformación de petróleo mexicano crudo, bajo la administración de la compañía nacional de Petróleos Mexicanos (PEMEX), la cual es la tercera productora de petróleo crudo a nivel mundial. Durante el año 2007, PEMEX produjo 3.082 millones de barriles de petróleo crudo por día y obtuvo 542,927 millones de pesos a través de las ventas de exportación (PEMEX, 2008). La refinería de petróleo "Lázaro-Cárdenas" establecida en Minatitlán, es la refinería más vieja de las seis que tiene PEMEX; su capacidad permite el procesamiento 150,000 barriles de petróleo crudo por día y actualmente está bajo remodelación para aumentar la producción a 320,000 barriles por día. Esta fue el punto de partida para el crecimiento de la industria del petróleo, pero también ha sido la protagonista de una historia de devastación y desastre ecológico en la región que anteriormente se dedicaba a la agricultura y pesca.

El presente estudio pretende estudiar la evolución de los niveles y posible contaminación por metales (Ag, Cu, Hg, Ni, Pb, V y Zn) en núcleos sedimentarios del río Coatzacoalcos. La reconstrucción de la historia reciente de la contaminación de la zona de estudio permitirá conocer la evolución de los flujos de metales antropogénicos a lo largo de dos columnas sedimentarias a través de los últimos 100-120 años.

2. MARCO TEÓRICO

2.1. EL ^{210}Pb COMO CRONÓMETRO RADIACTIVO

El ^{210}Pb es miembro de la serie de decaimiento del ^{238}U y tiene una vida media de 22.26 años. La fuente de ^{210}Pb es el ^{222}Rn (formado por el decaimiento de ^{226}Ra), el cual escapa de los intersticios de los suelos hacia la atmósfera, donde decae a través de una secuencia de radionúclidos de vida corta a ^{210}Pb (Fig. 1; Lieser, 2001). En el aire, el ^{210}Pb se adhiere a partículas de polvo, gotas de agua o nieve, cae de la atmósfera por precipitación o depósito directo seco y se acumula en la superficie de los suelos, glaciares, sedimentos lacustres, marinos y estuarinos, entre otros (Appleby y Oldfield, 1992).

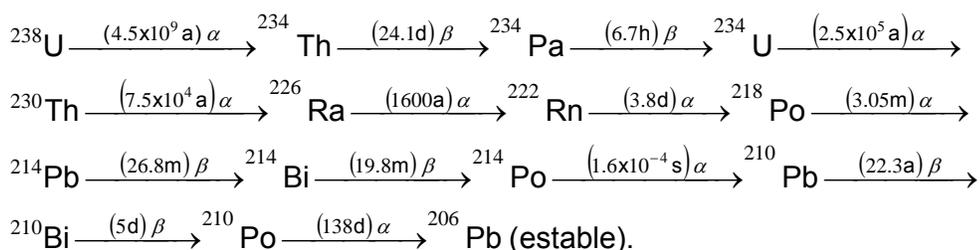


Figura 1. Esquema de la serie de decaimiento del ^{238}U .

La geocronología de los sedimentos con ^{210}Pb está basada en el principio de que el isótopo está siendo continuamente repartido a la superficie terrestre y se somete a un decaimiento radiactivo, seguido por su acumulación constante en los sedimentos (Edgington y Robbins, 1975). El modelo de fechado con ^{210}Pb , aplicado en secciones de un núcleo sedimentario, ha sido útil en las mediciones de las tasas de sedimentación en lagos, estuarios y sedimentos marinos costeros (Ivanovich *et al.*, 1992). Esta técnica permite datar sedimentos en una escala de tiempo de 100 a 150 años, lo cual resulta útil para evaluar los cambios ambientales ocurridos a consecuencia del desarrollo y crecimiento moderno promovidos por la Revolución Industrial, y al usarlo junto con otras mediciones químicas (determinación de metales pesados) puede proporcionar la historia de los efectos de las actividades antropogénicas en el ambiente (Krishnaswami *et al.*, 1971; Bruland *et al.*, 1974; Robbins, 1978).

El ^{210}Pb que se forma por el decaimiento in situ del ^{226}Ra , se denomina ^{210}Pb “soportado” ($^{210}\text{Pb}_{\text{sop}}$) y se asume que está en equilibrio secular radiactivo con toda la serie del ^{238}U . El ^{210}Pb en exceso que proviene principalmente del depósito atmosférico directo se llama ^{210}Pb “no soportado” ($^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$). Para poder realizar el fechado con ^{210}Pb , el trazador cronológico es el componente “no soportado” ($^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$), dado que se supone que, una vez unido a las partículas de sedimento, permanece en la columna sedimentaria, en donde las capas sucesivas del material son enterradas por depósitos posteriores, sin más movilidad que la remoción del sedimento mismo. La cantidad de ^{210}Pb depositado en una capa dada, se reduce exponencialmente de acuerdo a la desintegración radiactiva constante y si se puede estimar la actividad inicial de $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ de una capa, entonces las mediciones de las actividades de las demás capas pueden ser usadas para determinar la edad en la cual estaban en la superficie del depósito (Goldberg, 1963; Appleby y Oldfield 1992). La actividad de $^{210}\text{Pb}_{\text{tot}}$ se estima por medio del análisis de su nieto el ^{210}Po , con quien se encuentra en equilibrio secular. La radiactividad $^{210}\text{Pb}_{\text{sop}}$ se estima a partir de la actividad del radionúclido padre (^{226}Ra) en equilibrio secular con sus radionúclidos hijos (^{214}Bi y ^{214}Pb) o midiendo la actividad de ^{210}Pb en sedimentos suficientemente antiguos de manera que ya no tengan $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$; y la actividad del $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ se determina sustrayendo la actividad de $^{210}\text{Pb}_{\text{sop}}$ de la actividad de $^{210}\text{Pb}_{\text{tot}}$ (McCaffrey y Thomson, 1980; Oldfield y Appleby, 1984). Bajo condiciones de sedimentación uniforme y constante suministro de ^{210}Pb de la atmósfera, la distribución vertical de $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ en una columna sedimentaria debe aproximarse a una curva de decaimiento exponencial, con la actividad disminuyendo con la profundidad (Lee y Cundy, 2001).

La metodología básica para el fechado con ^{210}Pb fue establecida por Goldberg (1963). La mayoría de los estudios confirman que la depositación atmosférica del ^{210}Pb en alguna región está regida por los factores geográficos o meteorológicos locales, y es razonablemente constante cuando es promediado a través de muchos años. Donde el régimen de los factores ambientales es estable y dan un flujo de masa constante, entonces es razonable suponer que también habrá una tasa constante de acumulación de $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$, y que cada capa de material tendrá la misma concentración inicial de $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$:

$$C_0 = C(0)$$

donde $C(0)$ es la concentración en el depósito actual. La actividad en sedimentos de edad t es de acuerdo a:

$$C = C(0)e^{-\lambda_{210}m/r}$$

donde “ m ” denota la masa acumulada por unidad de área sobre esa capa y “ r ” es la tasa de acumulación sedimentaria ($\text{g cm}^{-2} \text{ año}^{-1}$). Cuando la concentración de $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$, C , es graficada contra la masa acumulada “ m ” en una escala semilogarítmica, el perfil será lineal, con una pendiente $-\lambda_{210}/r$.

Las tasas de acumulación TA y sedimentación TS se calculan con base a las fórmulas siguientes (Appleby y Oldfield, 1992):

$$TA = \frac{\text{Densidad del sedimento (g cm}^{-3}\text{)} * \text{grosor del sedimento (cm)}}{\text{Edad (años)}}$$

$$TS = \frac{\text{Grosor del sedimento (cm)}}{\text{Edad (años)}}$$

Toda geocronología de núcleos de sedimento debe ser corroborada con algún otro método independiente. Los fechados con el método de ^{210}Pb son frecuentemente verificados con el método de ^{137}Cs . Este último es un radionúclido artificial con un tiempo de vida media de 30.14 años. Desde que se usan ambos radiotrazadores, se mejora la precisión proveyendo dos maneras independientes de medir el mismo proceso de enterramiento que ocurre dentro de un núcleo de sedimento. El ^{137}Cs está presente en el ambiente, principalmente debido al aerosol radiactivo generado en la atmósfera durante las pruebas de armas nucleares. Este aerosol radiactivo, a una escala global, empezó poco después de las pruebas iniciales a principios de 1950's, obteniéndose los valores más altos en 1963 y después su rápido declive seguido por la implementación del tratado internacional de la prohibición de dichas pruebas. La historia de este aerosol radiactivo es preservada frecuentemente en los registros sedimentarios de lagos y reservorios, donde en este caso, el pico más alto de la actividad de ^{137}Cs contra el perfil de profundidad es utilizado para identificar la profundidad del año 1963. En

algunos casos, particularmente en Europa y la Antigua Unión Soviética, hubo una aerosol sustancial ocasionado por el accidente e incendio consecuente del reactor nuclear de Chernobyl en 1986, hasta donde el efecto del aerosol radiactivo llegó, el registro sedimentario también puede contener un segundo pico que puede ser utilizado para identificar la profundidad al año de 1986 (Ruiz-Fernández *et al.*, 2005).

2.1.1. Modelos de Fechado

Existen tres modelos empíricos para fechar perfiles de ^{210}Pb en núcleos de sedimento no perturbados, los cuales son: CF-CS (Constant Flux-Constant Sedimentation), CRS (Constant Rate of Supply) y CIC (Constant Initial Concentration). Estos modelos están basados en diferentes hipótesis acerca de las tasas de suministro de ^{210}Pb y partículas en el sedimento.

En el modelo CF-CS, ambas tasas (de suministro de ^{210}Pb y de sedimentación) se consideran constantes, en este caso, la actividad de $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ decrecerá en el perfil de acuerdo a su decaimiento radiactivo natural (Appleby y Oldfield, 1978).

El modelo CRS considera una tasa constante de suministro de ^{210}Pb y una tasa de sedimentación variable (Sorgente *et al.*, 1999).

El modelo CIC considera dos o más tasas de sedimentación con la misma concentración inicial de $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ (Sorgente *et al.*, 1999; Appleby, 2001).

2.2. METALES EN LA COLUMNA SEDIMENTARIA

El papel que juega el sedimento en el medio acuático es de primordial importancia, ya que es reflejo de lo que sucede en la columna de agua. La contaminación por metales originada por actividades humanas puede ser identificada más fácilmente en reservorios concentrados de metales como sedimentos que en otros reservorios como la columna de agua, donde los metales están disueltos y a bajas concentraciones, además de ser muy variables en el espacio y en el tiempo. Sin embargo, es importante tener en cuenta que los metales en sedimentos se presentan de manera natural y que sus altas concentraciones no siempre significan contaminación. Por lo anterior, antes de poder evaluar la contaminación por metales en la columna sedimentaria, es importante distinguir las concentraciones naturales de las concentraciones anómalas causadas por aportes antropogénicos a los

sedimentos. Por otro lado, cuando se trabaja con la evolución histórica de la contaminación por metales, es importante tener en cuenta que variaciones en parámetros sedimentológicos (como el tamaño de grano), la mineralogía o parámetros geoquímicos (tales como la concentración de materia orgánica o de carbonatos), pueden afectar las concentraciones de metales, dando la falsa apariencia de un incremento o reducción en el flujo de metales (Luoma, 1990).

2.2.1. Normalización

El uso de mediciones del tamaño de partícula de los sedimentos, el cálculo de las proporciones metal/Al, metal/Li, u otra relación de elementos son aproximaciones útiles hacia una normalización completa de las concentraciones de metales, para compensar las variaciones en el tamaño de grano y la mineralogía, con lo cual es posible identificar concentraciones anómalas de metales en los sedimentos.

Los niveles anómalos de metales no siempre se deben a la contaminación, sino que en algunas ocasiones pueden ser un reflejo de diferencias en las fuentes de sedimento (Loring y Rantala, 1992), o bien resultado del incremento en el contenido de material fino en el sedimento.

Para propósitos de normalización (distinguir entre las concentraciones naturales y las antropogénicas), se recomiendan al menos las determinaciones de Li y/o Al, Sc, seguidas por Fe y Mg (para utilizarlos como elemento de referencia). También se recomiendan las determinaciones de los contenidos de materia orgánica y carbonatos, debido a que los carbonatos pueden ser un diluyente importante (bajo ciertas condiciones) y la materia orgánica a veces es un concentrador de metales pesados en sedimentos, particularmente de Hg, Pb, Cd, Fe, Cu, entre otros (Coquery y Welbourn, 1995; Sun *et al.*, 2006).

Dado que las concentraciones de metales pesados usualmente se incrementan cuando el tamaño de grano decrece, para evaluar la contaminación es importante discriminar las variaciones en el tamaño de grano. Una estrategia puede ser graficar las concentraciones del metal contra el contenido de la fracción lódica en los sedimentos (Loring, 1990).

Otro factor que puede alterar las concentraciones de metales pesados en la columna sedimentaria es un cambio en el origen de los sedimentos. Por ejemplo, el inicio del proceso de erosión de terrenos recientemente

deforestados conformados por una mineralogía distinta; o bien la apertura de una nueva comunicación entre un río y un nuevo afluente, cuyas aguas circulan sobre terrenos caracterizados por afloramientos minerales ricos en metales. Así, las concentraciones incrementadas de metales en el sedimento dependerán más bien de las variaciones en la composición mineralógica en la cuenca de depósito, que de las variaciones en el tamaño de la partícula o de un evento de contaminación.

La normalización de las concentraciones de metales utilizando un metal de referencia, se basa en el principio de que el metal de referencia representa una cierta fracción del mineral del sedimento (por ejemplo el uso del Al como un proxy de las variaciones de la fracción de los aluminosilicatos, particularmente la fracción arcillosa y el uso del Li como un proxy para micas, y/o minerales arcillosos). El metal utilizado tiene que ser conservativo y no ser susceptible a cambios en las condiciones de reducción/oxidación u otros procesos diagenéticos que se presentan en el sedimento y que pudieran alterar su concentración. Por lo tanto, se asume que el elemento normalizador tiene un flujo uniforme desde la corteza terrestre y consecuentemente, es posible identificar fuentes antropogénicas de metales mediante las alteraciones que se encuentren en las relaciones con los metales con respecto al elemento de referencia (Shiff y Weisberg, 1999).

2.2.2. Factor de Enriquecimiento

El factor de enriquecimiento (FE) permite evaluar el incremento de las concentraciones de metales por encima de los niveles basales tomando en consideración las variaciones en las características del sedimento como tamaño de grano o la mineralogía por medio de un proceso de normalización, mediante el uso de un elemento de referencia tal como Fe, Al, Ti o Li (Abraham y Parker, 2008). El elemento de referencia actúa como proxy de la fracción fina del sedimento y se considera conservativo ya que tiene un flujo uniforme desde la corteza terrestre (Loring y Rantala, 1992). Su cálculo se realiza de acuerdo a la siguiente fórmula (Glasby y Szefer, 1998):

$$FE = [Me]_{muestra} / [Al]_{muestra} : [Me]_{corteza} / [Al]_{corteza}$$

donde “Me” es la concentración del metal, “Al” es la concentración de Aluminio (o de cualquier metal de referencia).

Para evaluar el nivel de contaminación por metales en el sedimento de una zona, es esencial establecer los valores base o de referencia de los metales en cuestión, para lo cual se consideran dos métodos; el primero es utilizando el promedio de los valores naturales o base de la zona y el segundo es el establecimiento un valor de referencia local mediante el promedio de los valores de las concentraciones de metales de las capas más profundas de un núcleo sedimentario que corresponda a un periodo pre-industrial. Este último método es el más utilizado ya que permite una comparación real hecha entre las concentraciones propias del sedimento de las capas profundas, con las concentraciones posiblemente contaminadas de las capas superiores (Abrahim y Parker, 2008).

Sutherland (2000) propuso una clasificación para el grado de contaminación basada en el FE, la cual considera:

- a) FE < 2 No contaminado o mínimamente contaminado
- b) FE 2 – 5 Moderadamente contaminado
- c) FE 5 – 20 Significativamente contaminado
- d) FE 20 – 40 Fuertemente contaminado
- e) FE > 40 Extremadamente contaminado

2.3. CARBONO ORGÁNICO

La materia orgánica en la columna de agua de los sistemas acuáticos se genera a través dos fuentes principales: la actividad biológica (autóctona), o a partir de la contribución terrígena y atmosférica (alóctona) (Goni *et al.*, 2005). El material orgánico que entra o es fijado en las aguas costeras o estuarinas es sometido a degradación en la medida que precipita. Una vez en el fondo, el sedimento pasa por un proceso de descomposición siendo sometido a una serie de reacciones diagenéticas, las que pueden liberar o fijar elementos y compuestos en el agua intersticial y desde ésta, aportarlos a la columna de

agua suprayacente. Diversos factores como la producción primaria, la profundidad de la columna de agua, la tasa de sedimentación, bioperturbación y concentración de oxígeno disuelto son responsables por la cantidad, calidad, distribución vertical y composición química de la materia orgánica contenida en los sedimentos (Silva y Rojas, 2005). Los sistemas estuarinos, en general, son zonas que están sujetas a un gran aporte de materia orgánica particulada proveniente de los ríos y de la alta productividad *in situ* que les suele caracterizar (Silva y Rojas, 2005; Xiaoxia *et al.*, 2006). Algunos isótopos estables son utilizados frecuentemente, en combinación con análisis elementales, para distinguir las fuentes de materia orgánica alóctona y autóctona en los sistemas estuarinos (Bianchi *et al.*, 1999).

La materia orgánica particulada juega un papel crítico en la geoquímica marina, en la remoción y transporte de elementos disueltos, especialmente metales pesados debido a que tiene características prominentes en la especiación de metales en sedimentos; asimismo, participa en la solubilización de especies de metales por acomplejamiento de iones metálicos y acarrea iones metálicos en solución que pueden precipitar e incorporarse a los sedimentos. Los compuestos orgánicos que cubren a los iones pueden también ser atrapados sobre la superficie de óxidos de hierro y manganeso (Elsokkary, 1992; Chester, 2000).

2.4. CARBONO INORGÁNICO

El carbono inorgánico, representado como CaCO_3 , es un constituyente presente en los sedimentos cuya naturaleza puede ser de origen autigénico (formación *in situ*, precipitación directa del agua de mar, procesos del suelo marino) y/o biogénico (organismos que secretan CaCO_3 o que lo utilizan para formar sus exo o endo esqueletos, tales como: equinodermos, moluscos, algas, foraminíferos, briozoarios y corales). Poco después de su depósito, los sedimentos carbonatados están sujetos a cambios químicos y físicos como resultado de diversos procesos diagenéticos y microbiológicos. Entre los procesos más importantes se encuentran las reacciones de disolución-precipitación y de óxido-reducción mediadas por las bacterias. El punto final de un proceso diagenético que afecta a los carbonatos presentes en sedimentos es la estabilización química de la mezcla composicionalmente heterogénea de

partículas de carbonato depositada inicialmente. Por lo tanto, el estudio de CaCO_3 es de suma importancia ya que su presencia en la columna sedimentaria es indicativa de procedencia de material terrígeno, de origen biogénico o de un evento climático; en la mayoría de las situaciones, actúa como diluyente de las concentraciones de metales en el sedimento (Loring y Rantala, 1992).

2.5. SUSCEPTIBILIDAD MAGNÉTICA

La susceptibilidad magnética de un sedimento es un factor que representa la capacidad de una muestra de ser magnetizada por un campo magnético. Es controlada por la mineralogía (posible variación en la fuente del sedimento), tamaño y forma del grano; puede variar con el contenido ferromagnético y puede reflejar cambios climáticos inducidos en la vegetación, erosión y deposición (Thompson y Oldfield, 1986; Verosub y Roberts, 1995). Los minerales magnetizables incluyen los minerales ferromagnéticos (fuertemente magnetizables), algunos de los minerales paramagnéticos (moderadamente magnetizables) y otras sustancias. Los primeros incluyen óxidos de hierro (i. e. magnetita, hematita, maghemita, goethita), óxidos de titanio, pirrotita, greigita y minerales capaces de adquirir magnetización remanente que son útiles para estudios paleomagnéticos. Los segundos incluyen una amplia colección de sustancias que contienen iones Fe^{2+} , Fe^{3+} o Mn^{2+} . Estos minerales pueden incluir minerales arcillosos (clorita, esmectita y glauconita), carbonatos de hierro y manganeso (siderita, rodocrosita), silicatos ferromagnéticos (olivino, anfíboles, piroxenos, etc.), así como una variedad de mineraloides oxihidróxido-férricos. La relación directa entre la erosión del suelo y la concentración de minerales magnéticos en sedimentos lacustres ha sido demostrada en numerosos estudios llevados a cabo en diferentes ambientes climáticos y geológicos (Oldfield *et al.*, 1978; Thompson *et al.*, 1980; Snowball y Thompson, 1990; Sandgren y Fredskild, 1991); aunque una interpretación basada enteramente en un modelo detrítico, como es referenciado anteriormente, puede no ser aplicable en todos los ambientes sedimentarios.

Los parámetros magnéticos de los minerales en un núcleo de sedimento también pueden variar con la profundidad si las fuentes de suministro de sedimentos varían con el tiempo. Las distintas fuentes se pueden identificar

analizando la relación entre los parámetros magnéticos en un núcleo de sedimento (Caitcheon, 1993). Si las fuentes son estables a través del tiempo (que no existan cambios entre las distintas fuentes encontradas), no deben ocurrir cambios en las relaciones de los parámetros magnéticos (Eriksson y Sandgren, 1999). De acuerdo con Hilton (1987), una tasa alta de sedimentación puede diluir drásticamente los minerales magnéticos, a tal grado que las propiedades magnéticas del sedimento pueden ser reducidas en gran medida; aunque este efecto de atenuación dependerá de las características de la fuente de sedimento.

En el caso particular del lago de Espejo de los Lirios (localizado en la zona metropolitana de la ciudad de México), las variaciones en la susceptibilidad muy probablemente son resultado de cambios en las tasas de deposición y erosión del ambiente circundante, como lo indicó la fracción arcillosa del sedimento (feldespatos como indicadores de polvo acarreado por el viento) y la correlación inversa ($P < 0.05$, $r = 0.91$) de la susceptibilidad y ^{210}Pb como trazador de la deposición atmosférica (Ruiz- Fernández *et al.*, 2005).

3. ANTECEDENTES

El río Coatzacoalcos es uno de los ríos más contaminados del mundo debido a las descargas que recibe de industrias petroquímicas de la región (CONAGUA, 2008); esto ha despertado el interés de la comunidad científica por estudiar este ecosistema, así como las áreas aledañas a la zona.

Páez-Osuna y Botello (1986) estudiaron la concentración total de metales pesados (Pb, Cu, Co, Ni, Cr, Cd, Zn y Fe) en sedimentos superficiales del estuario del río Coatzacoalcos y en la laguna del Ostión. Se encontraron los valores más altos de Ni (10-50 mg kg⁻¹), Cr (19-120 mg kg⁻¹), Zn (20.5-131 mg kg⁻¹) y Pb (17-91 mg kg⁻¹) en la entrada del estuario, mientras que las concentraciones de Co y Ni totales mostraron su dominancia en los sedimentos de la laguna. Las concentraciones de materia orgánica en ambos sitios fueron comparables entre sí (1-11%). Los estudios granulométricos revelaron que la fracción de sedimento predominante en el río son los limos y arcillas, mientras que la laguna predominan las arenas y limos.

Rosales-Hoz y Carranza-Edwards (1998; 2005) y Rosales-Hoz *et al.* (2003) presenta la variabilidad estacional de las concentraciones de metales pesados (Cu, Ni, Cr, Cd, Zn y Pb) en diversos compartimentos ambientales del río Coatzacoalcos. La concentración de metales en sedimentos y agua muestra los valores más altos en la época de secas. Los sedimentos localizados en los últimos 10 km antes de la desembocadura muestran un enriquecimiento por Cd, Cu, Cr, Ni, Pb, Zn y materia orgánica.

Rosales *et al.* (2003) estudiaron las concentraciones de metales pesados (Cr, Co, Cu, Ni, Pb, V y Zn) y materia orgánica en núcleos de sedimento del estuario del río Coatzacoalcos. La concentración de metales pesados dependió de la proximidad del sitio de recolección con las zonas industriales. Los valores de metales (particularmente para Zn, Ni y Cu) y de materia orgánica más altos se encontraron

en la estación Teapa, la cual es la zona más industrializada. Las concentraciones más altas de V se encontraron en la estación San Francisco.

Bahena-Manjarrez (1999) estudió la variación espacial y temporal de la concentración de metales pesados en la parte baja del río Coatzacoalcos; el orden decreciente de metales con respecto a su concentración promedio en sedimentos superficiales de la parte baja del río fue: Al>>Zn>V>Cr>Ni>Pb>Cu>Co>Cd.

Méndez (1998) realizó una caracterización química del agua en el estuario del río Coatzacoalcos y relacionó el pH ácido (en agosto con un promedio 6.68) de la parte alta del estuario con la precipitación pluvial y los valores básicos (en enero con un promedio de 8.13) en sitios puntuales como Dársena de Pajaritos y Teapa, relacionados con las descargas de las industrias adyacentes. En este trabajo también se observó una deficiencia de oxígeno disuelto a lo largo del río que se relacionó con el arrastre de materia orgánica durante el tiempo de lluvias. Asimismo, se determinó que las concentraciones más altas de Cu y Zn disueltos fueron encontradas en esta zona.

Vázquez *et al.* (2002) determinaron la concentración de metales pesados (Ag, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, V y Zn) y elementos mayoritarios (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Na_2O , MgO , CaO y K_2O) en sedimentos del sureste del Golfo de México, incluyendo 5 estaciones frente a la desembocadura del río Coatzacoalcos. Se registraron los siguientes intervalos de concentraciones: Ag (0.048-0.181 mg kg^{-1}), Ba (9.34-83.3 mg kg^{-1}), Cd (0.046-6.82 mg kg^{-1}), Cr (54.7-97.3 mg kg^{-1}), Cu (0.048-18.3 mg kg^{-1}), Ni (1.54-211 mg kg^{-1}), Pb (67.3-263 mg kg^{-1}), V (19.1-59.6 mg kg^{-1}) y Zn (0.54-131 mg kg^{-1}). Las concentraciones más altas de Cu, Cd, Zn y Ag encontradas incluyen a la zona de desembocadura del río.

Escarcega-Arreola (2000) estudió la concentración de metales pesados y elementos mayoritarios en sedimentos de la zona costera adyacente al río Coatzacoalcos y obtuvo altos valores de Cr (34.33 - 109.89 ppm), Co (19.98 - 34.99 ppm), V (99.83

- 448.39 ppm) y Pb (14.99 - 59.83 ppm). Las concentraciones más altas de materia orgánica se presentaron en la zona más cercana a la desembocadura del río y tuvo una alta correlación con elementos como Zn y Cu. Las concentraciones de carbonatos en los sedimentos fueron bajas debido a la influencia del aporte fluvial de material terrígeno desde la cuenca de drenaje.

Páez-Osuna y Botello (1986) estudiaron las concentraciones de metales pesados en organismos (peces, almejas, jaibas y ostiones) del río Coatzacoalcos y de la laguna del Ostión. En la laguna las concentraciones de Cu, Zn, Fe y Mn son más altas en los organismos bentónicos. Los niveles promedio de concentración de metales corresponden a la siguiente frecuencia: a) bivalvos: Ni (113 mg Kg^{-1}) > Zn (109 mg Kg^{-1}) > Fe (105 mg Kg^{-1}) > Mn (43 mg Kg^{-1}) > Cu (49 mg Kg^{-1}); b) peces: Fe (72 mg Kg^{-1}) > Ni (51 mg Kg^{-1}) > Zn (33 mg Kg^{-1}) y c) crustáceos: Fe (94 mg Kg^{-1}) > Ni (70 mg Kg^{-1}) > Mn (59 mg Kg^{-1}) > Zn (38 mg Kg^{-1}) > Cu (4 mg Kg^{-1}). En el río, las concentraciones de metales también fueron mayores en los organismos bentónicos donde la bioacumulación de metales pesados se dió de la siguiente manera: a) bivalvos Mn>Fe>Zn>Cu, b) peces Fe>Mn>Zn>Cu y c) crustáceos Zn>Fe>Cu.

Ortiz-Zamora (2000) realizó un análisis de la contaminación por metales en sedimentos y bentos (mejillones y ostiones) en el bajo río Coatzacoalcos. En este trabajo se determinaron anualmente los parámetros textuales de sedimento, así como la fauna bentónica y se evaluaron las concentraciones de Mn, Cr, Cd, Pb, Co, Cu y Ni. El tamaño de grano del sedimento promedio son limos. Por otra parte, en el río también se detectaron sitios contaminados por Cu ($30.62 \mu\text{g l}^{-1}$) y Cr ($52.18 \mu\text{g l}^{-1}$), con la conclusión que la fauna bentónica presente, puede ser indicadora de contaminación.

Bozada y Páez (1986) realizaron estudios ecológicos sobre la fauna acuática del río Coatzacoalcos y revelaron que las actividades industriales y la descarga de los desechos domésticos han modificado drásticamente las condiciones ambientales

de esta área, disminuyendo las poblaciones adultas de interés alimenticio e importancia comercial, lo que repercute en las condiciones nutricionales y en la economía de las poblaciones ribereñas dedicadas a la pesca.

Estudios llevados a cabo en la zona muestran recurrentemente que las áreas más afectadas tanto por contaminación de tipo industrial como urbana son: Teapa (Rosales-Hoz y Carranza Edwards 1998; 2005. Rosales-Hoz *et al.*, 2003. Méndez, 1998) y la Dársena de Pajaritos (Bahena, 1999; Méndez, 1998).

4. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA O HIPÓTESIS

El río Coatzacoalcos es reconocido como uno de los sitios más contaminados de México, principalmente afectado por el desarrollo de la industria petrolera (CONAGUA, 2008). Existen en la literatura diversos ejemplos de estudios relacionados con las concentraciones de metales pesados en agua, organismos y sedimentos superficiales; sin embargo, no existe un solo trabajo a la fecha, que permita evaluar la tasa a la cual los procesos de acumulación de metales (y otros contaminantes) se estén llevando a cabo. Se dice que desde hace algunos años, se ha puesto especial cuidado en tratar los desechos de la industria petrolera (y petroquímica) en la región; sin embargo, los efectos de estas medidas no se han evaluado hasta ahora.

Por lo anterior, la presente investigación pretende hacer la reconstrucción histórica de los procesos de sedimentación en dos núcleos sedimentarios (por medio del método de fechado con ^{210}Pb), así como evaluar el registro de los cambios en los flujos de metales pesados en los sedimentos del río Coatzacoalcos y su relación con las actividades de la industria en la región. Asimismo, este estudio pretende resolver la siguiente hipótesis:

A pesar de todas las modificaciones que se han realizado en el río Coatzacoalcos para establecer la infraestructura que sostiene a la industria petroquímica desde principios del siglo XX (construcción de puentes, carreteras, vías ferroviarias, muelles, puertos, oleoductos, etc.), aún es posible encontrar registros sedimentarios inalterados que permitan estudiar los cambios en tasas de sedimentación en los sistemas acuáticos aledaños y el enriquecimiento por metales pesados resultado de las actividades industriales. Tales registros mostrarían tendencias crecientes en los flujos de Ag, Cu, Hg, Ni, Pb, V y Zn entre 1900 y 1990 (debido al periodo de crecimiento industrial y la falta de regulación ambiental apropiadas) y tendencias decrecientes de 1990 a la fecha a consecuencia de la puesta en marcha de normas oficiales regulatorias referentes al manejo de desechos industriales al ambiente.

5. OBJETIVOS

5.1. OBJETIVO GENERAL

Estudiar las variaciones en las tasas de acumulación sedimentaria ($\text{g cm}^{-2} \text{año}^{-1}$) y flujos de metales pesados durante los últimos 100 años por medio de la reconstrucción de la geocronología reciente con ^{210}Pb , registradas en dos núcleos sedimentarios recolectados en el río Coatzacoalcos.

5.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Por medio del fechado con ^{210}Pb , determinar las tasas de sedimentación (cm año^{-1}) y acumulación sedimentaria ($\text{g cm}^{-2} \text{año}^{-1}$) registradas en los núcleos sedimentarios recolectados en el río Coatzacoalcos.
- Determinar las concentraciones de carbono orgánico e inorgánico (C_{org} y C_{inorg}), así como de metales pesados (Ag, Al, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, Ti, V y Zn) en cada sección de los núcleos sedimentarios recolectados en el río Coatzacoalcos.
- Calcular las tasas de acumulación de carbono orgánico y metales a lo largo del periodo geocronológico representado en los núcleos sedimentarios.
- Estimar los flujos antropogénicos recientes de metales y carbono orgánico registrado en las columnas sedimentarias del río Coatzacoalcos.

6. ÁREA DE ESTUDIO

El río Coatzacoalcos está localizado al sur del Golfo de México (Fig. 2), a $17^{\circ} 33'$ y $18^{\circ} 01'$ latitud Norte y a $94^{\circ} 97'$ y $94^{\circ} 45'$ longitud Oeste. Se origina en la Sierra Atravesada en el estado de Oaxaca, tiene una longitud de 193.2 km y drena en una zona de alrededor de $21,120 \text{ km}^2$ antes de llegar al Golfo de México, su escurrimiento promedio es de $1,039 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ (INEGI, 2004; SEMARNAT, 2008).

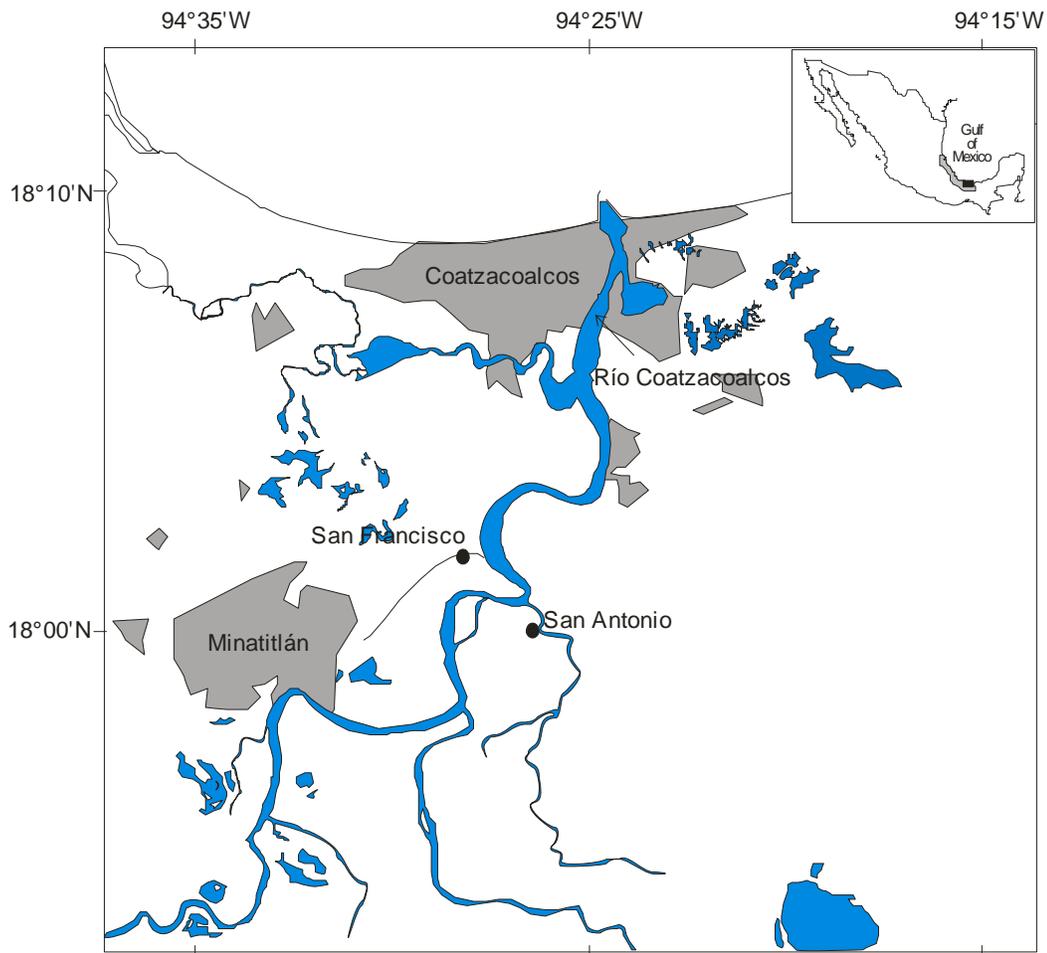


Figura 2. Ubicación geográfica del área de estudio.

Se encuentra ubicado en una región con clima cálido-húmedo que se caracteriza por una temperatura anual que oscila entre $22-26^{\circ}C$; y la precipitación anual en un rango entre los 2000 y 3 500 mm. Los vientos dominantes son las oleadas o

rachas constantes de los alisios que provienen del sector nororiental durante todo el año (Ortiz y De la Lanza, 2006).

En la boca del estuario del río Coatzacoalcos está situada la ciudad de Coatzacoalcos, con una población de 200,000 habitantes. La ciudad de Minatitlán (con 120,000 habitantes) está localizada a 17 km al suroeste de la ciudad de Coatzacoalcos. Los principales centros industriales del país están situados entre estas dos áreas urbanas. Todos los desechos de estas industrias son descargados directamente o indirectamente dentro el río, el cual desemboca en el estuario; tales desechos contienen grandes cantidades de distintos residuos químicos, especialmente hidrocarburos y metales pesados. Además, los canales de navegación están siendo dragados continuamente introduciendo grandes cantidades de sedimentos a la columna de agua (Páez-Osuna y Botello, 1986). Por lo tanto, esta zona ha sido considerada como una de las más contaminadas por desechos urbanos e industriales del país.

6.1. GEOLOGÍA DE LA ZONA DE ESTUDIO

La región de la cuenca del río Coatzacoalcos (Fig. 3) pertenece a la Cuenca Terciaria del Sureste que forma parte de la Plataforma Occidental del Golfo de México. Esta cuenca es una unidad tectónico-sedimentaria en el Golfo Sur. Las rocas que afloran en ella cubren un lapso geocronológico que va desde el Jurásico Superior al Cuaternario (reciente) (Programa de Desarrollo de la Región de las Selvas, 2004). La cuenca abarca una franja continental de más de 100 kilómetros de ancho, su límite norte lo constituye la Sierra Atravesada, hacia el sur su límite es el talud continental del Golfo de México, al oeste la plataforma de Yucatán y al este la cuenca sedimentaria de Veracruz (Fig.3) (CONAGUA, 2002).



Figura 3. Cuenca del río Coatzacoalcos (Consejo de Cuencas, 2003).

La cuenca baja del Coatzacoalcos tuvo su origen en los materiales acarreados por procesos eólicos, fluviales y marinos, que se depositaron en toda la planicie de inundación del Coatzacoalcos y sus tributarios, dando origen a la formación de una planicie ligeramente levantada (CONAGUA, 2002).

La Sierra Atravesada, en la cual tiene su origen el río Coatzacoalcos, está formada por suelos arenosos conformados de rocas metamórficas y graníticas (Ishiki, 1995), por lo tanto gran parte de las arenas que componen los sedimentos del río, muy probablemente provienen de la Sierra Atravesada.

La cuenca salina del Istmo forma parte de la cuenca del río Coatzacoalcos, y está formada por las siguientes unidades litológicas: arenas y lutitas, arenas rojas, depósitos de llanuras de inundación, dunas, depósitos aluviales (CONAGUA, 2002).

Al noreste de la cuenca del río Coatzacoalcos, se ubica la Sierra de los Tuxtlas, la cual es de origen volcánico y funciona como fuente proveedora de agua de las ciudades de Coatzacoalcos y Minatitlán. Entre los materiales por los que está compuesta esta sierra y que son acarreados hacia el río Coatzacoalcos están las

rocas sedimentarias tales como calizas, arcillas y areniscas. Un afluente del río Coatzacoalcos es el río Uxpanapa, el cual tiene como sustrato geológico a rocas constituidas por calizas dolomíticas, por lo tanto, el río Coatzacoalcos recibe materiales carbonatados a partir del intemperismo de este tipo de rocas (Gassós, 2007).

De acuerdo a UNAM-INEGI (1994), la cuenca del río Coatzacoalcos está compuesta por diferentes tipos de afloramientos de rocas: 1) rocas sedimentarias terciarias (arenas, limos, esquistos) y aluviones cuaternarios en los terrenos bajos de la parte norte; 2) pequeños afloramientos de rocas volcánicas en la parte norte de la cuenca; 3) afloramientos de rocas volcánicas ácidas terciarias en la parte suroeste de la cuenca; 4) limos en la parte suroeste, particularmente en la parte alta del río Uxpanapa; 5) afloramientos de rocas intrusivas paleozoicas y mesozoicas, y rocas metamórficas paleozoicas en las altitudes de la parte sur; 6) extensos afloramientos de limos y arenas triásicos-jurásicos en la región suroeste de la cuenca.

6.2. EDAFOLOGÍA

Los suelos que ocupan la mayor superficie en la región son de material erosionado de las rocas preexistentes, el cual se deposita en las partes bajas como relleno del valle y en los deltas de los ríos. Su granulometría es variada, va desde gravas y arenas hasta limos y arcillas, presenta depósitos lacustres, palustres, litorales y aluviales (Programa de Desarrollo de la Región de las Selvas, 2004).

En la cuenca del río Coatzacoalcos los suelos que prevalecen son los regosoles, entre los que se distinguen los calcáreos, que ocupan las líneas de playa y se forman con aportes de sedimentos marinos y continentales, los dístricos, que integran las dunas móviles que se forman inmediatamente detrás de la playa y los eútricos, que forman los montículos que se levantan en zonas cercanas al litoral (López-Ramos, 1993).

7. METODOLOGÍA

7.1. RECOLECCIÓN DE LAS MUESTRAS

Los núcleos fueron recolectados en el río San Antonio y el arroyo San Francisco (Fig. 2), los cuales son tributarios del río Coatzacoalcos y de ahora en adelante, los núcleos se llamarán San Antonio y San Francisco. El muestreo se realizó durante el mes de febrero del 2008 utilizando un nucleador de gravedad tipo Uwitec (Fig. 4), el cual tiene un diámetro interior de 8 cm. El núcleo San Antonio se localizó a $18^{\circ} 00' 14''$ N y $94^{\circ} 26' 31''$ O, se recolectó a 7 m de profundidad y su longitud fue 45 cm. El núcleo San Francisco se localizó a $18^{\circ} 01' 41''$ N y $94^{\circ} 28' 09''$ O, se recolectó a 3 m de profundidad y su longitud fue 13 cm.



Figura 4. Nucleador tipo Uwitec.

7.2. MANEJO DE LAS MUESTRAS

Una vez obtenidos los núcleos, se cortaron en secciones contiguas de 1 cm de espesor (utilizando una escala métrica). Las muestras se colocaron en charolas de

plástico, se registró el peso húmedo y se congelaron. Posteriormente se secaron por liofilización durante 72 horas utilizando un equipo de Labconco Freezone cat No. 77530-00 I a un vacío de $36-76 \times 10^{-3}$ Mb y temperatura de -40°C , una vez liofilizadas se registró el peso seco para obtener el porcentaje de la humedad y porosidad, las cuales permitirán calcular la masa acumulada (Anexos 1 y 2).

7.2.1. Cálculo de la Humedad

El contenido de humedad en los sedimentos se calcula mediante la siguiente fórmula:

$$\text{Humedad (\%)} = [(W - D)/W] * 100$$

donde W es el peso húmedo del sedimento (g) y D es el peso seco del sedimento (g).

7.2.2. Cálculo de la Porosidad

La porosidad del sedimento es definida como la relación del volumen de poros vacíos existentes en el sedimento (que están llenos de agua) con respecto al volumen total del sedimento (Berner, 1971).

La porosidad se calcula utilizando la siguiente ecuación (Sorgente *et al.*, 1999):

$$\Phi = (\rho_{\text{sed}} (W-D) / (\rho_{\text{sed}} (W-D)+D) * 100)$$

donde Φ es la porosidad (%), ρ_{sed} es la densidad aparente del sedimento (2.5 g cm^{-3}), W es el peso húmedo y D es el peso seco del sedimento.

7.2.3. Cálculo de la profundidad de masa acumulada

Para el estudio de los perfiles de ^{210}Pb en los sedimentos, primero es necesario considerar el problema de la compactación, el cual es el decremento progresivo del contenido de agua de una capa de sedimento dada durante su enterramiento (disminución de la porosidad), como resultado del incremento en el peso del

sedimento que se acumula por encima de esa capa (Robbins *et al.*, 1978). Debido a los efectos de la compactación, cuando se compara el contenido de constituyentes del sedimento entre las capas de un núcleo, las profundidades (en cm) son poco útiles, ya que las más profundas (y más compactas) tendrán más sedimento acumulado (en peso) que las más superficiales (más porosas), aunque tengan el mismo espesor.

La conversión de los valores de la profundidad (en cm) a valores de masa acumulada (g cm^{-2}), se realiza mediante la siguiente secuencia de ecuaciones:

$$d = ((100-\Phi) * \rho_{\text{sed}}) / 100$$

donde d es la densidad seca aparente (g cm^{-3}), Φ es la porosidad y $\rho_{\text{sed}} 2.5 \text{ g cm}^{-3}$ (densidad aparente del sedimento),

$$E = d * \varepsilon$$

donde E es el peso por área del sedimento (g cm^{-2}); d es la densidad seca (g cm^{-3}) y ε espesor de la capa de sedimento (cm).

La masa acumulada (g cm^{-2}) se calcula con la sumatoria de la profundidad de masa de los estratos del núcleo sedimentario:

$$F = E_1 + E_2 + \dots + E_n.$$

Por último el punto medio de masa acumulada ($G = \text{g cm}^{-2}$) que es el que se utilizó para graficar los valores de concentración de todas las variables, se calcula como sigue (Sorgente *et al.*, 1999):

a) Para la primera sección del sedimento:

$$G_1 = E_1 / 2$$

b) Para la segunda sección del sedimento:

$$G_2 = (E_1 + E_2) / 2$$

c) Para las secciones sucesivas del sedimento:

$$G_n = (G_{n-1} + E_n) / 2$$

7.3. ANÁLISIS FÍSICOS DE LAS MUESTRAS

7.3.1. Determinación del Tamaño de Grano de los Sedimentos

El análisis de tamaño de grano fue realizado de acuerdo con la metodología propuesta por Folk (1954). La muestra de sedimento se trata con peróxido de

hidrógeno para eliminar la materia orgánica, posteriormente se separa en sus componentes gruesos (gravas y arenas) y finos (limos y arcillas), pasando la muestra a través de un tamiz con abertura de 64 micras. La fracción gruesa se seca a 60°C y se pesa para conocer el porcentaje correspondiente a esta fracción; en cuanto a los limos y arcillas, una vez transferidos a una probeta de 1 litro de capacidad y aforados con agua destilada hasta dicho volumen, se les añade 0.6 g dispersante (hexametafostato de sodio), se agita y se efectúan dos pipeteos, el primero a 20 s y 20 cm de profundidad (para obtener la fracción limosa) y el segundo a tres horas con 42 minutos a 5 cm de profundidad (equivalente a la fracción arcillosa) respectivamente; la mezcla agua-sedimento pipeteada se traslada a crisoles para secarse y pesarse, obteniendo así los porcentajes de limos y arcillas de las muestras.

7.3.2. Medición de la Susceptibilidad Magnética

El análisis de susceptibilidad magnética se realizó en sedimento seco y molido, utilizando un medidor de susceptibilidad magnética Bartington MS2 acoplado a un sensor de frecuencia simple MSG2.

7.4. ANÁLISIS QUÍMICOS

7.4.1. Determinación del Carbono Orgánico

La concentración de carbono orgánico se determinó de acuerdo al método de oxidación propuesto por Gaudette *et al.*, (1974). Se pesaron 0.250 g de sedimento seco y molido por muestra en matraces Erlenmeyer de 500 ml, se añadieron 10 ml de una solución de $K_2Cr_2O_7$ 1N y 20 ml de una solución de $AgNO_3$ en H_2SO_4 concentrado (se pesa 2.5 g de $AgNO_3$ y se afora a 1 litro con H_2SO_4 concentrado) y se dejaron reaccionar durante 30 minutos sobre una plancha de calentamiento a 140°C en una campana de extracción.

Una vez transcurridos los 30 minutos, las muestras se sacaron de la plancha y cada matraz se llevó a un volumen de 200 ml con agua destilada, posteriormente, se añadieron 10 ml de H_3PO_4 al 85%, 0.2 gramos de NaF y 15 gotas de difenilamina como indicador. El exceso de la mezcla oxidante se tituló con

$\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (sulfato ferroso amoniacal) 0.5 N. El equilibrio se alcanza cuando la solución vira de negro a verde brillante.

Se preparó una curva de calibración usando dextrosa como estándar ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$); previamente secada en estufa a 100°C durante 24 h; en la que se interpolaron los volúmenes de sulfato ferroso amoniacal gastados en titular las muestras. El estándar inicial es una solución de 2.5 g de dextrosa (equivalente a 1 g de C) en 100 ml de agua destilada, que equivalen a 10 mg de C/ml y se usaron diluciones de 0 a 20 mg de carbono (es decir: 0, 0.25, 0.50, 1.0 y 2.0 ml de solución de dextrosa).

7.4.2. Determinación del Carbono Inorgánico

La concentración de carbono inorgánico (representado como CaCO_3) se determinó mediante la titulación invertida con NaOH, donde el carbonato de calcio contenido en las muestras se hizo reaccionar con un exceso de HCl. El remanente de HCl es valorado mediante una titulación con NaOH para determinar la cantidad consumida en la reacción del CaCO_3 , con lo cual es posible conocer la cantidad de este compuesto contenida en la muestra de sedimento (Ruiz-Fernández, 1999). Para la determinación se pesaron en tubos de centrifuga de 50 ml, 0.250 g de sedimento seco y molido. Se añadieron 10 ml de HCl 1N. Los tubos de sometieron a centrifugación durante 10 minutos a 3000 rpm.

Después de la centrifugación, se separó el sobrenadante en matraces Erlenmeyer de 250 ml, se añadieron 10 ml de agua destilada a los tubos (para efectuar un lavado) y se centrifugaron por 10 minutos nuevamente. Se colectó el segundo sobrenadante en los mismos matraces y se añadieron 3 gotas de fenolftaleína (1 g de fenolftaleína en 10 ml de alcohol etílico) como indicador. Se tituló el exceso de HCl con NaOH 0.5 N hasta el punto de equilibrio, que se alcanza cuando la solución vira de incolora a rosa mexicano.

Se preparó una curva de calibración usando CaCO_3 como estándar previamente secado a 100°C durante 24 h, en la que se utilizaron las siguientes concentraciones 0, 0.005, 0.01, 0.025, 0.050, 0.1, 0.2, 0.3 y 0.4 g de carbonato de calcio, se interpolaron los volúmenes de NaOH consumidos en cada titulación.

7.5. ANÁLISIS CRONOLÓGICO

La actividad del ^{210}Pb , se determinó por espectrometría alfa, a través de las mediciones de su nieto ^{210}Po (Robbins, 1978). Se pesaron 0.5 g de sedimento por muestra en recipientes de teflón; se añadió una cantidad conocida de ^{209}Po como trazador a cada recipiente y posteriormente se dejó digerir en una mezcla de ácidos 5:4:1 de HNO_3 - HCl - HF concentrados, en una plancha de calentamiento a 120°C durante 14 h. El digerido se dejó evaporar hasta sequedad a temperatura controlada de 70°C , el residuo se redisolvió en HCl concentrado y se evaporó nuevamente a sequedad, esta operación se realizó 3 veces con el fin de que el digerido esté libre de HNO_3 y HF . El residuo se disolvió en 50 ml de HCl 0.5 N y se centrifugó 10 minutos a 3000 rpm. El sobrenadante se depositó en un vaso de precipitados, se añadieron 0.2 g de ácido ascórbico a la solución, para reducir el hierro presente (de Fe^{+3} a Fe^{+2}) que puede interferir con el depósito de Po . El aislamiento de los isótopos de Po se realizó por depósito espontáneo en discos de Ag de 2 cm de diámetro. La actividad del ^{210}Pb se midió en un detector de partículas alfa (detector de barrera con superficie de silicón EG&G Ortec TM modelo 574) hasta obtener al menos 2000 conteos en el espectro más débil entre los isótopos analizados (^{210}Po y ^{209}Po ; error <3%).

7.6. DETERMINACIÓN DE METALES EN SEDIMENTOS

Para la determinación de metales mediante la digestión total de la matriz sólida se colocan alícuotas de 0.5 g de sedimento seco en un recipiente de teflón, se les añade 10 ml de una mezcla 5:4:1 de HNO_3 - HCl - HF concentrados (Loring y Rantala, 1992) y se someten a digestión por 12 horas a 120°C . Las muestras digeridas se transfieren a tubos de centrífuga conteniendo 2.5 g de H_3BO_4 ; las muestras se diluyen a un volumen de 50 ml con agua MilliQ. Las muestras fueron analizadas por espectrofotometría de absorción atómica a la flama (Varian SpectrAA 220 AAS) para las determinación de Al , Fe , Mn y Zn ; y horno de grafito (Varian GTA 110GFAAS) para la determinación de Pb , Ni , Cu , Ag , Ti y V , usando lámpara de corrección por deuterio.

El mercurio se determinó por el método de Hatch y Ott (1968), modificado por Loring y Rantala (1992), utilizando la muestra digerida anteriormente descrita. El método se basa en reducir el mercurio a su estado elemental con cloruro estanoso (SnCl_2); el vapor de mercurio es conducido a través de la celda de absorción del equipo donde se registra la concentración. La determinación se llevó a cabo en un analizador de vapor de mercurio en frío (Buck Scientific 400 A).

7.7. CONTROL DE CALIDAD

7.7.1. Precisión y Exactitud

La precisión se obtuvo a partir de la determinación de 6 réplicas de una misma muestra (la muestra utilizada correspondió a la sección de 1 a 2 cm de profundidad). Se calcularon el promedio \bar{X} , la desviación estándar σ y posteriormente el coeficiente de variación CV de acuerdo a la siguiente fórmula:

$$CV = \left(\frac{\sigma}{\bar{X}} \right) * 100$$

Los valores de coeficiente de variación para los metales del núcleo San Antonio y San Francisco se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Precisión del análisis de metales en los núcleos San Antonio y San Francisco. Las concentraciones están dadas en mg kg^{-1} , excepto Ti (g kg^{-1}), Al y Fe (%).

| Metal | Núcleo SA | | Núcleo SF | |
|-------|---------------|--------|---------------|--------|
| | Concentración | CV (%) | Concentración | CV (%) |
| Cu | 18.3 ± 0.2 | 1.3 | 24.7 ± 0.1 | 0.4 |
| Ni | 22.9 ± 0.4 | 1.9 | 20.2 ± 0.5 | 2.3 |
| Pb | 10.4 ± 0.6 | 5.8 | 5.9 ± 0.4 | 6.6 |
| V | 94.4 ± 4.9 | 5.2 | 52.8 ± 1.9 | 3.6 |
| Hg | 0.1 ± 0.01 | 5.0 | 0.1 ± 0.0 | 4.0 |
| Ag | 0.3 ± 0.02 | 5.7 | 0.2 ± 0.01 | 5.5 |
| Zn | 107.5 ± 0.9 | 0.8 | 158.9 ± 2.4 | 1.5 |
| Mn | 270.5 ± 10.3 | 3.8 | 269.6 ± 10.3 | 3.8 |
| Ti | 3.3 ± 0.1 | 2.9 | 4.8 ± 0.1 | 2.3 |
| Fe | 4.1 ± 0.1 | 3.2 | 4.4 ± 0.1 | 3.2 |
| Al | 10.4 ± 0.4 | 3.5 | 9.4 ± 0.2 | 1.7 |

La exactitud de la técnica de análisis de metales se evaluó mediante el uso de materiales de referencia IAEA-356, IAEA-433 (sedimento marino) y NBS-1646 (sedimento estuarino). El porcentaje de recuperación se calculó comparando la concentración obtenida en cada metal con la concentración del elemento mostrado en el certificado oficial del estándar (Tabla 2).

Tabla 2. Exactitud en el análisis de metales dada para 3 materiales de referencia. Las concentraciones están dadas en mg kg⁻¹, excepto Ti, Al y Fe (g kg⁻¹).

| Metal | IAEA-356 (sedimento marino) | | | IAEA-433 (sedimento marino) | | | NBS-1646 (sedimento estuarino) | | |
|-------|-----------------------------|--------------------------|---------------|-----------------------------|--------------------------|---------------|--------------------------------|--------------------------|---------------|
| | Concentración establecida | Concentración encontrada | Exactitud (%) | Concentración establecida | Concentración encontrada | Exactitud (%) | Concentración establecida | Concentración encontrada | Exactitud (%) |
| Cu | 365 | 381.4 | 104.5 | 30.8 | 30.8 | 99.9 | 18 | 15.1 | 83.7 |
| Ni | 36.9 | 32.6 | 88.3 | 39.4 | 23.8 | 60.5 | 32 | 33.5 | 104.6 |
| Pb | 347 | 311.1 | 89.7 | 26 | 23 | 88.6 | 28 | 6.5 | 23 |
| V | 55.5 | 67.7 | 122 | 160 | 144.6 | 90.4 | 94 | 49.9 | 53.1 |
| Hg | 7.62 | 7.6 | 99.1 | 0.168 | 0.2 | 129.6 | 0.063 | 0.21 | 338.7 |
| Ag | 8.41 | 6.9 | 82.5 | 0.13 | 0.14 | 101.6 | No reportado | | |
| Zn | 977 | 1008.4 | 103.2 | 101 | 97.8 | 96.8 | 138 | 120.9 | 87.6 |
| Mn | 312 | 306.7 | 98.3 | 316 | 243.8 | 77.1 | 375 | 337.5 | 90 |
| Ti | 2.19 | 2.0 | 92 | No reportado | | | No reportado | | |
| Fe | 24.1 | 25.8 | 106.9 | 40.8 | 21 | 51.4 | No reportado | | |
| Al | 39 | 32.5 | 83.2 | 78.2 | 70.5 | 90.2 | No reportado | | |

7.8. ANÁLISIS ESTADÍSTICO

7.8.1. Correlación de Pearson

El análisis de correlación de Pearson es un método que permite ver el grado de asociación entre las variables analizadas y determina cuales valores, resultantes de la correlación, son proporcionales entre sí (Bhattacharayya y Johnson, 1977; Spiegel, 1991).

Este análisis se realizó utilizando el programa estadístico Statistica versión 7 para Windows. Se incluyeron todas las variables disponibles: concentraciones de los metales (Al, Ti, Fe, Mn, Ni, Pb, Cu, Hg, Ag, Zn y V), actividad de ^{210}Pb , tamaño de grano, concentraciones de C_{org} , CaCO_3 y susceptibilidad magnética, con la finalidad de evaluar la asociación entre ellas. Una vez obtenidos los coeficientes de correlación (r) se necesita saber si estos son significativos o no, lo cual depende del número de muestras (n) y del nivel de confianza, usualmente 95% ($\alpha=0.05$). En el núcleo San Antonio, para una $n=45$, la r crítica es 0.29; en tanto que para el núcleo San Francisco, con una $n=12$, la r crítica es 0.58.

El cuadrado del coeficiente de correlación es conocido como coeficiente de determinación r^2 , el cual indica la proporción (o porcentaje) de la variación total de Y con respecto a X (Kaplan y Saccuzzo, 2006).

7.8.2. Análisis de Componentes Principales

El análisis de componentes principales (ACP) es un método estadístico que se utiliza para analizar las relaciones entre un número de variables y explicar esas variables en términos de factores comunes. El objetivo de este método es encontrar una forma de condensar la información contenida en un número original de variables, a un set más pequeño de variables (factores) (Hair *et al.*, 1998). Para hacer que los resultados sean interpretados más fácilmente, se aplica este análisis con la opción "VARIMAX normalized", la cual tiene como objetivo maximizar la varianza de cada factor (Yongming *et al.*, 2006).

El análisis de componentes principales también se realizó utilizando el programa estadístico Statistica versión 7.

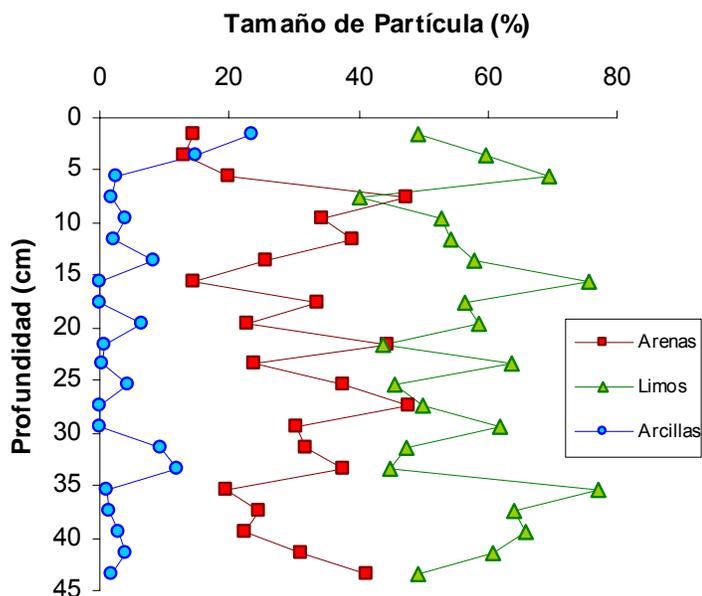
8. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

8.1. FACTORES SEDIMENTOLÓGICOS Y GEOQUÍMICOS

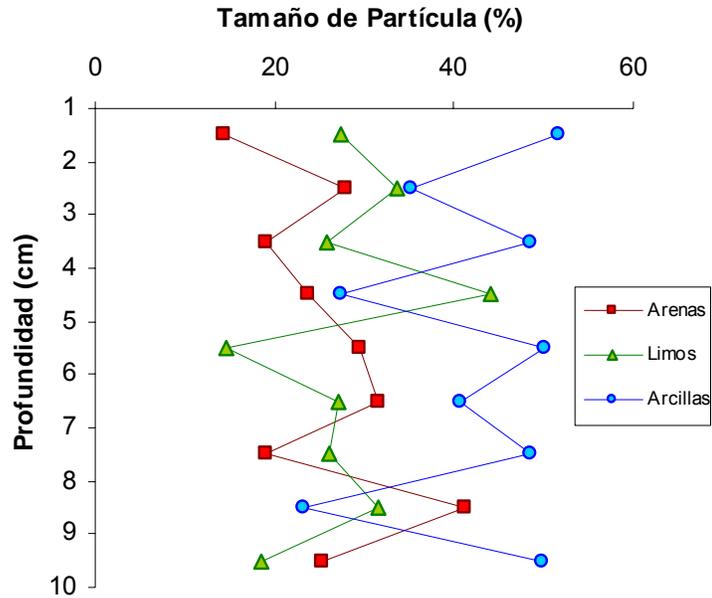
8.1.1. Distribuciones Verticales del Tamaño de Partícula

En el núcleo San Antonio los perfiles de distribución de tamaño de grano (Fig. 5a; Anexo 3) mostraron tendencias erráticas con máximos sub-superficiales. Las determinaciones se realizaron a cada 2 cm de profundidad (análisis exploratorio), la sección superficial de ambos núcleos no se analizó debido a que no se contaba con suficiente cantidad de muestra. La fracción predominante fue la limosa, la cual varió entre 40.08 y 76.93%; mientras que los contenidos de arenas y arcillas variaron entre 12.97-47.68% y 0-23.64% respectivamente.

En el núcleo San Francisco los perfiles de distribución de tamaño de grano (Fig. 5b; Anexo 4) también son erráticos con máximos sub-superficiales, la fracción predominante fue la arcillosa, con una variación entre 23.32 y 51.62%; mientras que los contenidos de arenas y limos variaron entre 14.44 - 41.26% y 14.69 - 44.21% respectivamente.



a)



b)

Figura 5. Perfiles del tamaño de partícula para los núcleos sedimentarios: a) San Antonio y b) San Francisco.

8.1.2. Distribuciones Verticales del Contenido de Carbono Orgánico

En el núcleo San Antonio, el porcentaje de C_{org} varió entre 2.13 y 4.68 (Anexo 5). Su perfil de C_{org} (Fig. 6a) muestra secciones en las cuales los valores son prácticamente constantes (superficie a 17 cm, y de 24 a 33 cm) y dos secciones también homogéneas (18 - 22 y 34 - 38 cm de profundidad) pero con un contenido de C_{org} significativamente mayor a las previamente descritas.

En el núcleo San Francisco, el porcentaje de C_{org} varió entre 3.60 y 5.74 (Anexo 5). El perfil de C_{org} (Fig. 6b), muestra importantes fluctuaciones, pero se observa que los valores se incrementan conforme aumenta la profundidad del núcleo.

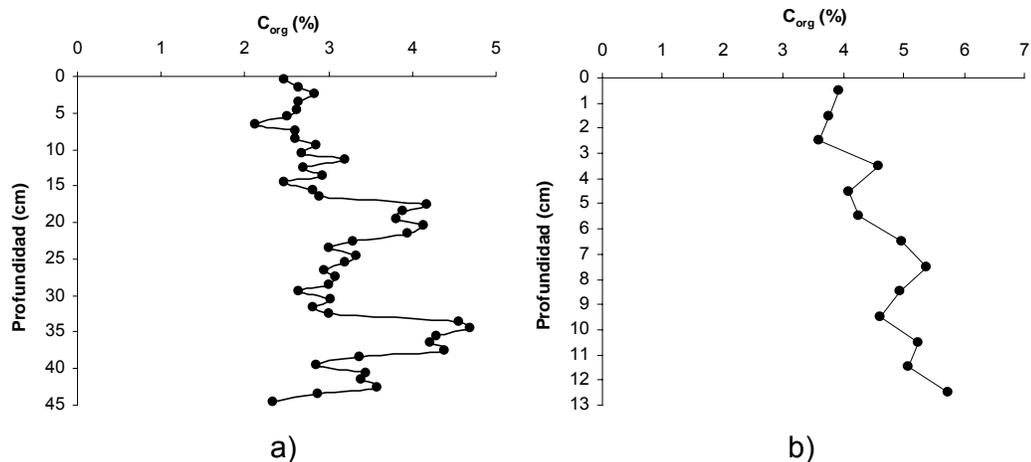


Figura 6. Perfiles de C_{org} (%) con respecto a la profundidad de los núcleos sedimentarios: a) San Antonio y b) San Francisco.

8.1.3. Distribuciones Verticales del Contenido de Carbono Inorgánico

En el núcleo San Antonio, el porcentaje de C_{inorg} varió entre 0.30 y 12.45 (Anexo 6). Su perfil de C_{inorg} (Fig. 7a), muestra una tendencia errática con máximos y mínimos sub-superficiales.

En el núcleo San Francisco, el porcentaje de C_{inorg} varió entre 0.02 y 3.24 (Anexo 6). En su perfil de C_{inorg} (Fig. 7b), se observa una sección en la cual los valores tienden a disminuir con la profundidad (ente 5 y 8 cm) y otra en la cual aumentan con la profundidad (superficie a 4 cm).

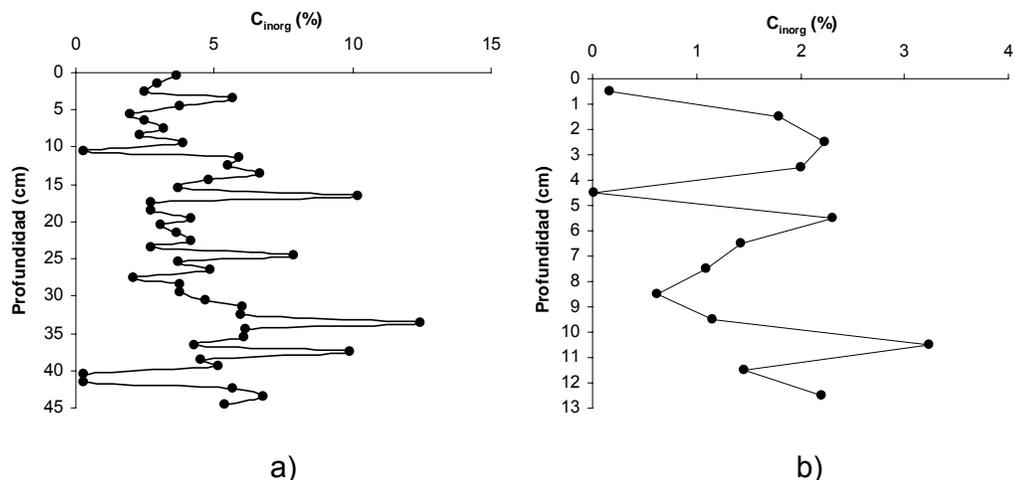


Figura 7. Perfiles de C_{inorg} (%) con respecto a la profundidad de los núcleos: a) San Antonio y b) San Francisco.

8.1.4. Distribuciones Verticales de la Susceptibilidad Magnética

En el núcleo San Antonio (Fig. 8a; Anexo 7), se observan dos secciones distintas, una donde los valores decrecen con la profundidad hasta 32 cm (de 61.3 a 28 CGS $\times 10^{-6}$) y la segunda donde los valores aumentan con la profundidad de 33 a 45 cm (de 30.5 a 40.3 CGS $\times 10^{-6}$), estas variaciones nos pueden indicar un cambio en la fuente del sedimento, que puede ser cósmico, detrítico o autigénico (Caitcheon, 1993; Rey *et al.*, 2000).

En el núcleo San Francisco (Fig. 8b; Anexo 7), el perfil muestra poca variabilidad, esto indica que la fuente de sedimento no varió durante el tiempo geocronológico en este núcleo (Eriksson y Sandgren, 1999).

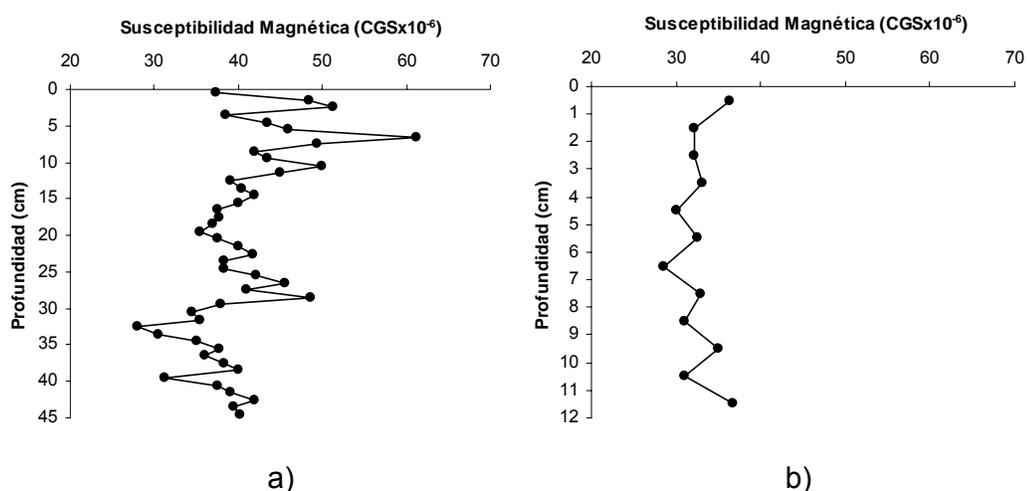


Figura 8. Perfiles de susceptibilidad magnética con respecto a la profundidad de los núcleos sedimentarios: a) San Antonio y b) San Francisco.

8.2. ^{210}Pb

8.2.1. ^{210}Pb total

El intervalo de la actividad de $^{210}\text{Pb}_{\text{tot}}$ en el núcleo San Antonio fue de 17.62 a 50.50 Bq kg^{-1} (Anexo 8), mientras que para el núcleo San Francisco fue de 21.45 a 44.77 Bq kg^{-1} (Anexo 9). Ambos perfiles (Figs. 9a y 9b) presentan una zona de mezcla superficial en los primeros 3 cm del núcleo y un posterior decaimiento exponencial con respecto a la profundidad. Los intervalos de valores de $^{210}\text{Pb}_{\text{tot}}$ encontrados son consistentes y también son comparables con las concentraciones de $^{210}\text{Pb}_{\text{tot}}$ encontradas en núcleo Teapa (16.8 – 64 Bq kg^{-1}) localizado en el estuario del río Coatzacoalcos (Rosales *et al.*, 2003).

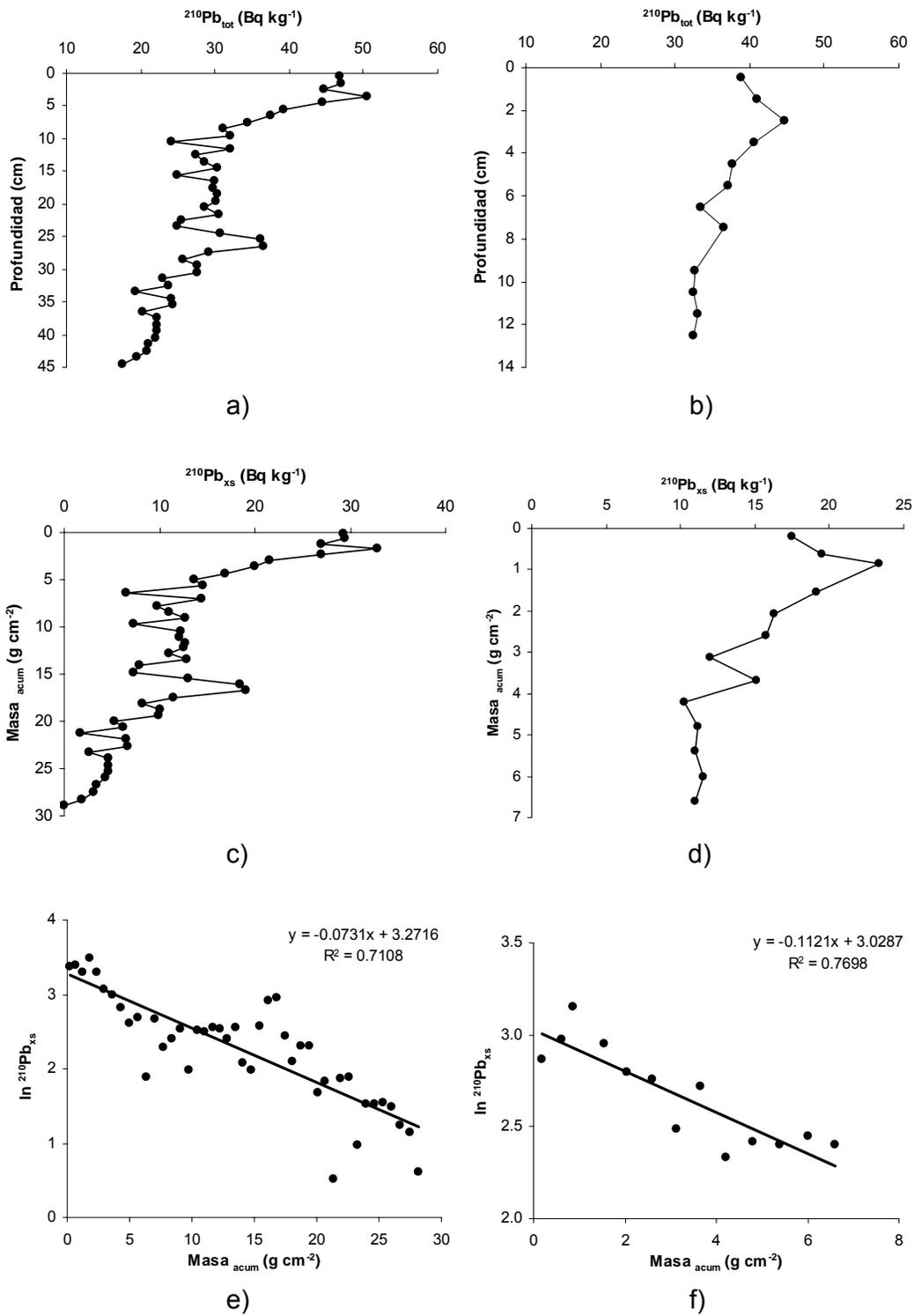


Figura 9. Perfiles de $^{210}\text{Pb}_{\text{tot}}$ contra la profundidad, de $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ y $\ln ^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ contra la masa acumulada de los núcleos: San Antonio (a, c y e) y San Francisco (b, d y f).

8.2.2. ^{210}Pb soportado

El valor de concentración de $^{210}\text{Pb}_{\text{sop}}$ en los sedimentos puede obtenerse de las siguientes maneras: 1) calculando el promedio de las concentraciones de la parte asintótica del perfil (valores de $^{210}\text{Pb}_{\text{tot}}$ que se mantienen constantes con respecto a la profundidad), o 2) midiendo los valores del ^{214}Pb y ^{214}Bi (asumiendo equilibrio secular entre el ^{210}Pb y los dos progenitores) mediante espectrometría gamma (Appleby, 2001).

En el caso del núcleo San Antonio, el perfil de concentraciones de $^{210}\text{Pb}_{\text{sop}}$ no muestra una parte asintótica (Fig. 9a); sin embargo, el valor más pequeño del perfil ($17.62 \pm 0.57 \text{ Bq kg}^{-1}$) es comparable con el valor de $^{210}\text{Pb}_{\text{sop}}$ medido por espectrometría gamma ($19.8 \pm 0.9 \text{ Bq kg}^{-1}$). Dado que aun no se cuenta con una intercalibración confiable entre las mediciones de ^{210}Pb por ambos métodos y existe la sospecha de que los valores obtenidos por espectrometría gamma están sobreestimando los valores de ^{210}Pb , se decidió tomar el valor más profundo del perfil de $^{210}\text{Pb}_{\text{tot}}$ como $^{210}\text{Pb}_{\text{sop}}$.

En el caso del núcleo San Francisco, el perfil de concentraciones de $^{210}\text{Pb}_{\text{sop}}$ sí muestra una parte asintótica (Fig. 9b); sin embargo, el valor promedio de esta parte ($32.61 \pm 1.12 \text{ Bq kg}^{-1}$) es considerablemente mayor al valor de $^{210}\text{Pb}_{\text{sop}}$ medido por espectrometría gamma ($21.45 \pm 1.1 \text{ Bq kg}^{-1}$). De acuerdo a la ecuación general de decaimiento: $N_t = N_0 e^{-\lambda t}$, la diferencia entre el valor máximo de $^{210}\text{Pb}_{\text{tot}}$ (alfa) y el valor de $^{210}\text{Pb}_{\text{sop}}$ (gamma) corresponderían a un tiempo transcurrido de 100 años, es decir, después de transcurridas 5 vidas medias de ^{210}Pb ($T_{1/2} = 22.3$ años, aprox. 100 años) ya no debería haber ^{210}Pb en exceso y el $^{210}\text{Pb}_{\text{tot}}$ en el perfil debería corresponder solamente al valor de $^{210}\text{Pb}_{\text{sop}}$. Lo cual indica que el valor gamma es más apropiado como $^{210}\text{Pb}_{\text{sop}}$ para este núcleo.

8.2.3. ^{210}Pb en exceso

La actividad de $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ se calculó restando el valor de $^{210}\text{Pb}_{\text{sop}}$ al valor de $^{210}\text{Pb}_{\text{tot}}$ (Shukla, 1943; Sorgente *et al.*, 1999). En el núcleo San Antonio (Fig. 9c), el intervalo de concentraciones de la actividad de $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ fue de 0.0 a 32.88 Bq kg^{-1} , mientras que para el núcleo San Francisco (Fig. 9d), el intervalo fue de

10.27 a 23.37 Bq kg⁻¹. Estos valores son comparables con los valores de ²¹⁰Pb_{xs} de la región y están dentro de los valores típicos de ²¹⁰Pb_{xs} de sistemas estuarinos tropicales y subtropicales en el mundo (Tabla 3).

Tabla 3. Valores máximos de ²¹⁰Pb_{xs} (Bq kg⁻¹) en diversos sistemas costeros.

| Sistema Costero | ²¹⁰ Pb _{xs} (Bq kg ⁻¹) | Referencia |
|--|---|--------------------------------------|
| Bahía Daya, China | 60 | Du <i>et al.</i> , 2008. |
| Estrecho de Johor, China | 17 | Wood <i>et al.</i> , 1997. |
| Bahía San Francisco, E.E.U.U. | 33 | Fuller <i>et al.</i> , 1999. |
| Estuario Sagua, Cuba | 58 | Díaz-Asencio <i>et al.</i> , 2009. |
| Lagunas Costeras de Sinaloa, México | 33 | Ruiz-Fernández <i>et al.</i> , 2009. |
| Estuario del río Culiacán, México | 28 | Ruiz-Fernández <i>et al.</i> , 2002. |
| Laguna Mitla, México | 87 | Páez-Osuna y Mandelli, 1984. |
| Laguna de Términos, México | 62 | Lynch <i>et al.</i> , 1989. |
| Estuario del río Coatzacoalcos, México | 47 | Rosales-Hoz <i>et al.</i> , 2003. |
| Río San Antonio | 33 | Este estudio |
| Arroyo San Francisco | 23 | Este estudio |

El flujo atmosférico de ²¹⁰Pb en el área de estudio se calculó multiplicando el inventario total de ²¹⁰Pb (g cm⁻²) por la constante de decaimiento de ²¹⁰Pb ($\lambda = 0.03114$ año⁻¹; Preiss *et al.*, 1996). El valor, tanto para el núcleo San Antonio como para San Francisco, fue 0.010 Bq cm⁻² año⁻¹. Este valor es comparable con el estimado para la laguna de Términos, Campeche de 0.010 Bq cm⁻² año⁻¹ calculado con los datos de Lynch *et al.* (1989), asimismo, es comparable al valor promedio de flujo atmosférico de ²¹⁰Pb calculado de acuerdo a la latitud de 0.016 Bq cm⁻² año⁻¹ (Preiss *et al.*, 1996) y al valor reportado por Appleby y Oldfield (1992) para el este de Norte América de 0.015 Bq cm⁻² año⁻¹.

8.2.4. Fechado con ²¹⁰Pb

8.2.4.1. Selección del modelo

La selección del modelo de fechado con ²¹⁰Pb, se basa en la inspección del perfil de ²¹⁰Pb obtenido, con el objeto de definir si se debe considerar una tasa de sedimentación constante o variable. Se recomienda comenzar con el modelo más simple (CF:CS) que asume una tasa de acumulación constante a lo largo del registro sedimentario (Appleby y Oldfield, 1992). Si la tasa de sedimentación no ha variado con el tiempo, se deberá obtener una correlación

altamente significativa ($P < 0.05$) entre el $\ln^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ y la masa acumulada (g cm^{-2}); de lo contrario, una dispersión considerable entre los puntos y un coeficiente de correlación de $r < 0.90$, pudiera ser el resultado de variaciones en las características del sedimento (i.e. tamaño de grano, materia orgánica) o de una tasa de acumulación variable (Appleby, 2001).

Si bien los coeficientes de correlación obtenidos para la relación $\ln^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ con la masa acumulada entre los núcleos San Antonio y San Francisco son significativos ($r > 0.80$ en ambos núcleos, $P < 0.05$, Fig. 9e y 9f), existe también una dispersión significativa de los puntos en los estratos 5 a 20 cm en el núcleo San Antonio y de 1 a 3 cm en el núcleo San Francisco.

Para poder definir si las anomalías observadas en ambos perfiles de $\ln^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ son ocasionadas por cambios en algunas de las características geoquímicas del sedimento, los valores de actividad de $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ deben ser normalizados con respecto a la concentración de materia orgánica o contenido de arcillas (Ruiz-Fernández *et al.*, 2007; 2009), con lo cual, se espera que el perfil de $\ln^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ en función de la masa acumulada se linealice, y por tanto, se obtenga un mejor coeficiente de correlación.

En el núcleo San Antonio, las tendencias y coeficientes de correlación de los perfiles normalizados de $\ln^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ contra la masa acumulada, no difirieron notablemente con respecto a los perfiles originales (Fig. 10), lo cual sugiere que las anomalías en los perfiles de $\ln^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ respecto a la masa acumulada, son debidas a cambios en la tasa de sedimentación. Por otro parte, en el núcleo San Francisco, si hubo mejoría en el valor del coeficiente de correlación al momento de normalizar con respecto a la materia orgánica, por lo tanto, se recalcularon los valores de la densidad del sedimento tomando en cuenta la densidad de la fracción mineral así como la densidad promedio de la materia orgánica de acuerdo a la ecuación propuesta por Adams (1973), posteriormente se recalculó el fechado y las fechas resultaron más recientes. Sin embargo, hasta el momento no se cuenta con un método que valide tales fechas, por lo tanto no se puede tomar la decisión de cuál es el fechado correcto.

Para ambos núcleos se decidió utilizar el modelo de fechado CRS (Constant Rate of Supply), que considera un flujo constante de ^{210}Pb independientemente de las variaciones en el flujo sedimentario (Sorgente *et al.*, 1999; Appleby, 2008). En la Fig. 11 se muestra la geocronología realizada para ambos núcleos.

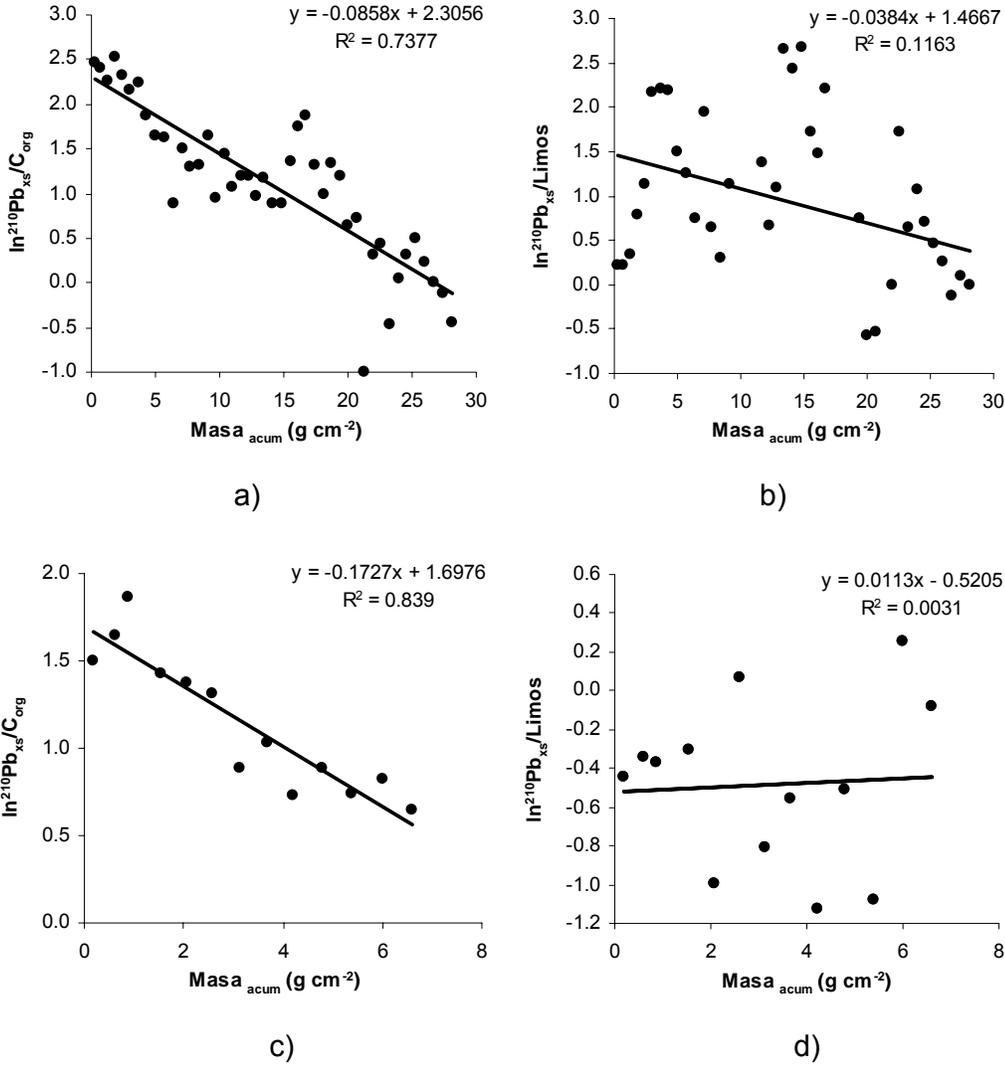


Figura 10. Normalización de los perfiles de $\ln^{210}\text{Pb}_{\text{XS}}$ contra la masa acumulada, con respecto al carbono orgánico y tamaño de grano de los núcleos: San Antonio (a y b) y San Francisco (c y d).

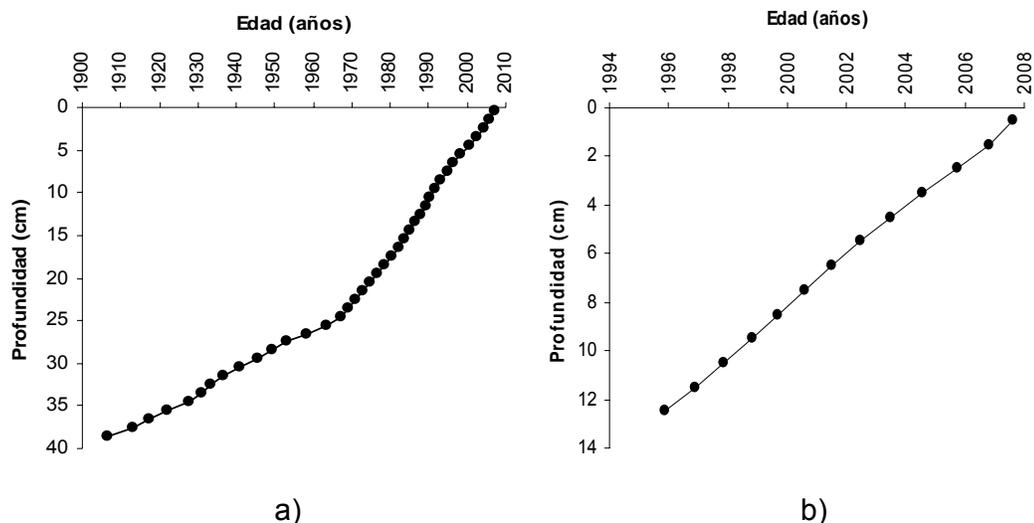


Figura 11. Fechado utilizando el modelo CRS para los núcleos: San Antonio (a) y San Francisco (b).

8.2.5. Tasas de Acumulación y Sedimentación

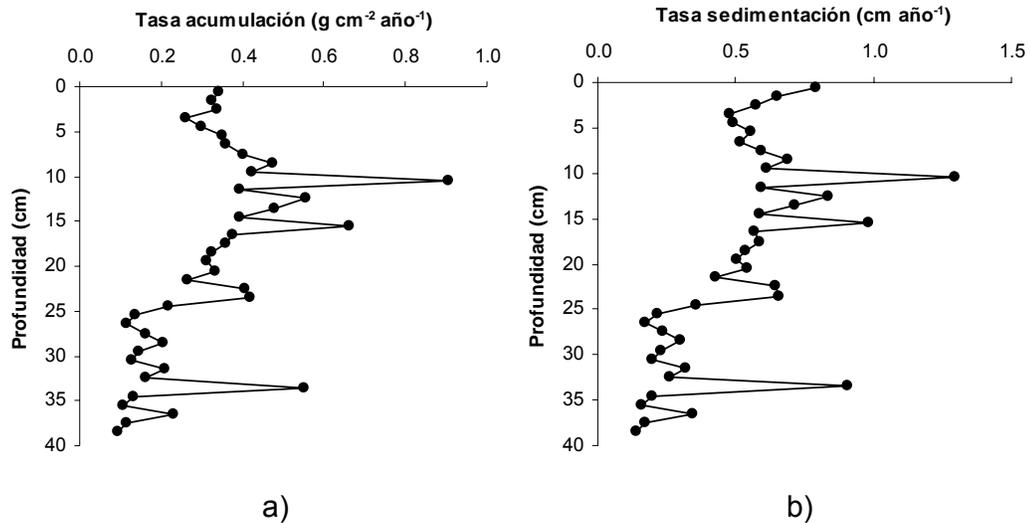
En el núcleo San Antonio (Fig. 12a y 12b) la tasa de acumulación varió de 0.07 a 0.91 g cm⁻² año⁻¹, y la de sedimentación osciló de 0.10 a 1.23 cm año⁻¹. Tanto el perfil de la tasa de acumulación como el de la tasa de sedimentación, presentan incrementos importantes hacia las capas más recientes. El primer incremento, tanto en la tasa de acumulación como en la de sedimentación ubicado a 10.5 cm de profundidad de la columna sedimentaria, pudo haber sido ocasionado por procesos de erosión o escorrentías por lluvias, que incrementaron la cantidad de sedimento suministrado, mientras que el segundo incremento, ubicado a 33.5 cm de profundidad, pudiera ser ocasionado por un aumento en la productividad primaria ya que coincide con un incremento en el perfil de C_{org} a la misma profundidad (Fairbridge y Bourgeois, 1978).

En el núcleo San Francisco (Fig. 12c y 12d), la tasa de acumulación varió de 0.05 a 0.54 g cm⁻² año⁻¹, y la de sedimentación osciló de 0.08 a 1.35 cm año⁻¹. Tanto en el perfil de la tasa de acumulación como el de la tasa de sedimentación, se observa que los valores aumentan hacia los años recientes. Estos aumentos pudieran deberse a un incremento en los procesos de erosión o al incremento de descargas de origen agrícola e industrial en la zona aledaña (Sanz-Montero, 2002; Ruiz-Fernández *et al.*, 2002).

Los valores de tasas de acumulación y sedimentación, tanto para el núcleo San Antonio como para el San Francisco, son comparables con valores obtenidos para diversos sistemas acuáticos en el mundo (Tabla 4).

Tabla 4. Intervalos de valores de tasas de sedimentación (cm año^{-1}) y acumulación ($\text{g cm}^{-2} \text{año}^{-1}$) en diversos sistemas acuáticos en el mundo.

| Sistema | Tasa _{sedim} (cm año^{-1}) | Tasa _{acum} ($\text{g cm}^{-2} \text{año}^{-1}$) | Referencia |
|---|---|--|--|
| Thane Creek, India | 0.32 - 0.92 | 0.08 - 0.21 | Jha <i>et al.</i> , 2003. |
| Bahía Guanabara, Brasil | 0.86 - 2.2 | ----- | Godoy <i>et al.</i> , 1998. |
| Río Taunton, E.U.A. | 0.56 - 0.94 | ----- | Cantwell <i>et al.</i> , 2007. |
| Bahía de la Habana, Cuba | 0.20- 1.3 | ----- | Gelen <i>et al.</i> , 2003. |
| Bahía de Cienfuegos, Cuba | ----- | 0.3 - 0.5 | Alonso-Hernández <i>et al.</i> , 2006. |
| Estuario Oum Er Bia, África | 0.38 - 0.68 | ----- | Zourarah <i>et al.</i> , 2008. |
| Río Culiacán, México | 0.04 - 1.2 | 0.04 - 1.7 | Ruiz-Fernández <i>et al.</i> , 2002. |
| Río San Antonio (estuario del río Coatzacoalcos, México) | 0.07 - 0.91 | 0.10 - 1.23 | Este estudio |
| Arroyo San Francisco (estuario del río Coatzacoalcos, México) | 0.05 - 0.54 | 0.08 - 1.35 | Este estudio |



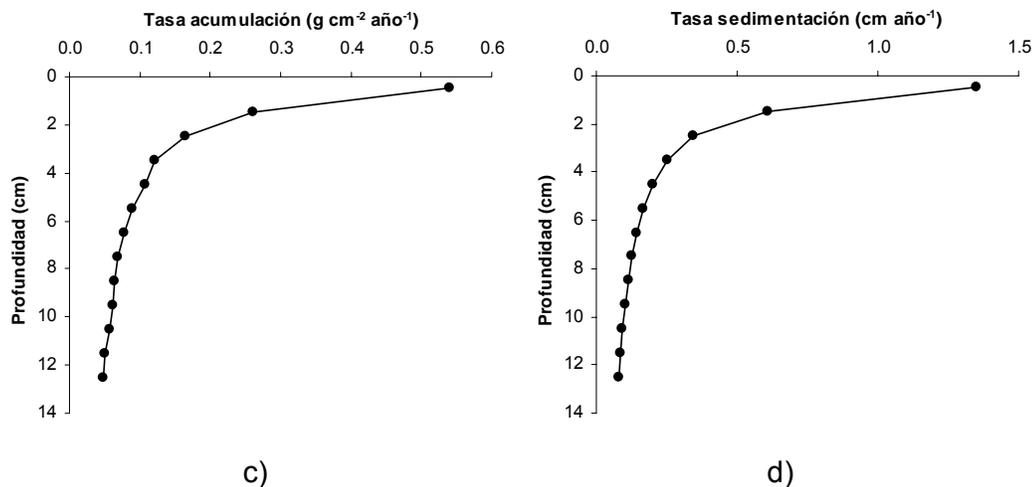


Figura 12. Perfiles de las tasas de acumulación y sedimentación contra la profundidad para los núcleos: San Antonio (a y b) y San Francisco (c y d).

8.3. METALES

8.3.1. Perfiles de la concentración de metales

En el núcleo San Antonio, todos los perfiles de concentración de metales son casi homogéneos (Fig. 13) y sólo muestran ligeras variaciones (máximos y mínimos) en algunas secciones, que generalmente no coinciden entre los metales. Por ejemplo, el perfil de concentración de Hg presenta 2 aumentos importantes, uno en el año 1990 y un máximo superficial. Los perfiles de concentraciones de V y Ag son erráticos, presentando máximos entre 1898-1930 y 1966-1984 para el caso del V, y en 1950, 1993 y 2000 para la Ag. Los perfiles de concentraciones de Cu y Zn muestran concentraciones decrecientes entre 10 cm de profundidad (1990) y la superficie. El perfil de concentración de Mn muestra una distribución homogénea desde el inicio del periodo fechado hasta los 15 cm de profundidad (hasta 1984), posteriormente, se observa que las concentraciones se incrementan entre los 10 cm (desde 1991) y la superficie. El perfil de concentración de Fe muestra un comportamiento uniforme desde la parte más profunda del núcleo hasta los 10 cm de profundidad (1991), a partir de donde muestra un ligero decremento hacia la superficie.

En el núcleo San Francisco, los perfiles de concentraciones de metales también son casi uniformes (Fig. 14) y presentan algunos máximos y mínimos,

aunque no necesariamente concuerdan entre los metales. El perfil de concentración de Ag presenta un pico de concentración en el año 2002; los perfiles de concentraciones de Cu y Pb muestran mínimos entre la superficie y los 2 cm de profundidad (a partir de 2006 y hasta la actualidad). El perfil de concentración de Zn muestra una tendencia creciente a partir de los 10 cm de profundidad (1998) hasta la superficie; en tanto que los perfiles de concentraciones de Ti, Ni, Hg, Al y Mn muestran máximos superficiales. Por otro lado, el perfil de concentraciones de Fe muestra una distribución completamente uniforme a lo largo del núcleo.

Las concentraciones de metales observadas en los núcleos San Antonio y San Francisco son comparables entre sí y se encuentran dentro de los intervalos de concentración publicados en la literatura para otros sistemas costeros del mundo (Tabla 5) considerados moderada o ligeramente contaminados.

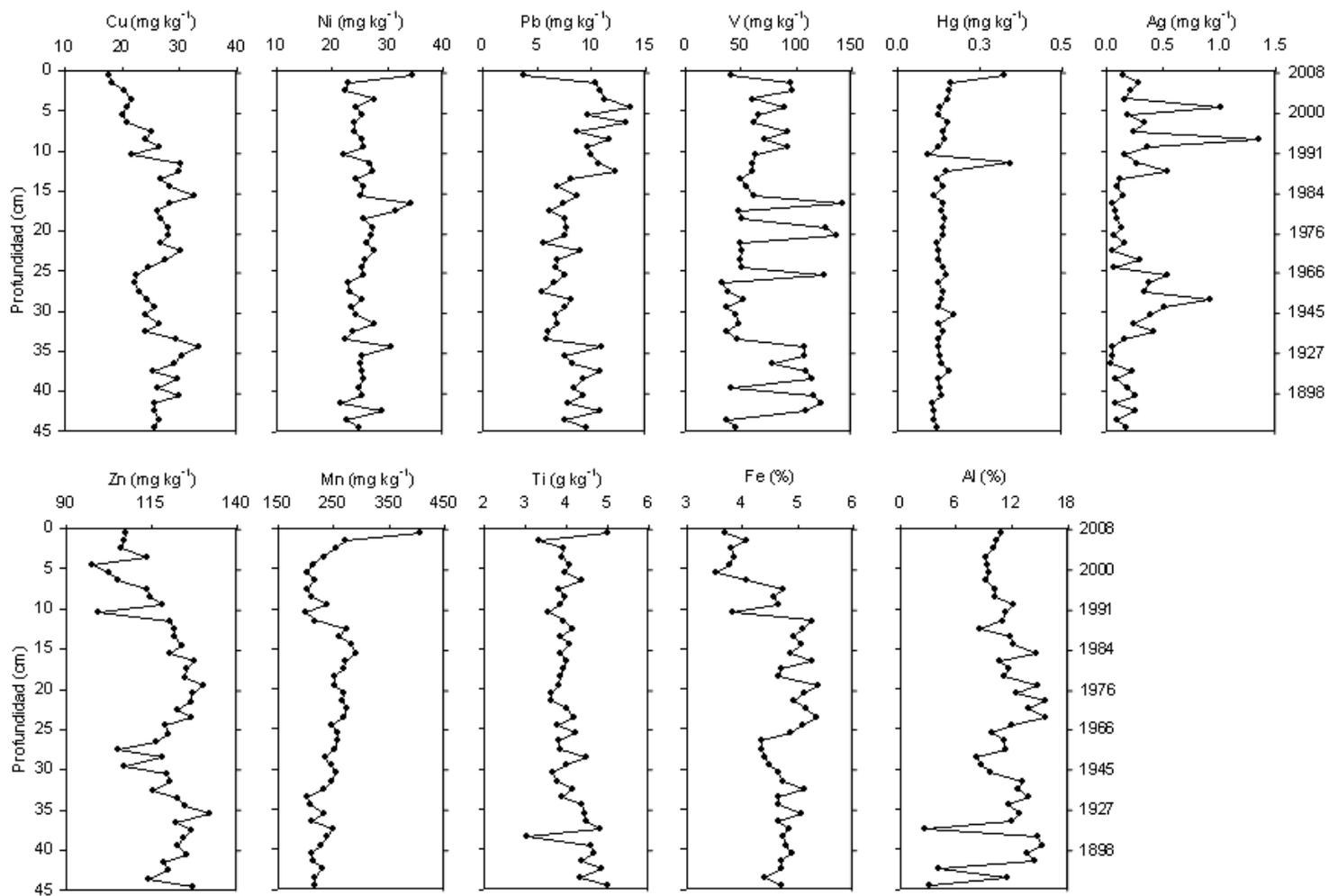


Figura 13. Perfiles de concentración de metales y fechado en los sedimentos del núcleo San Antonio.

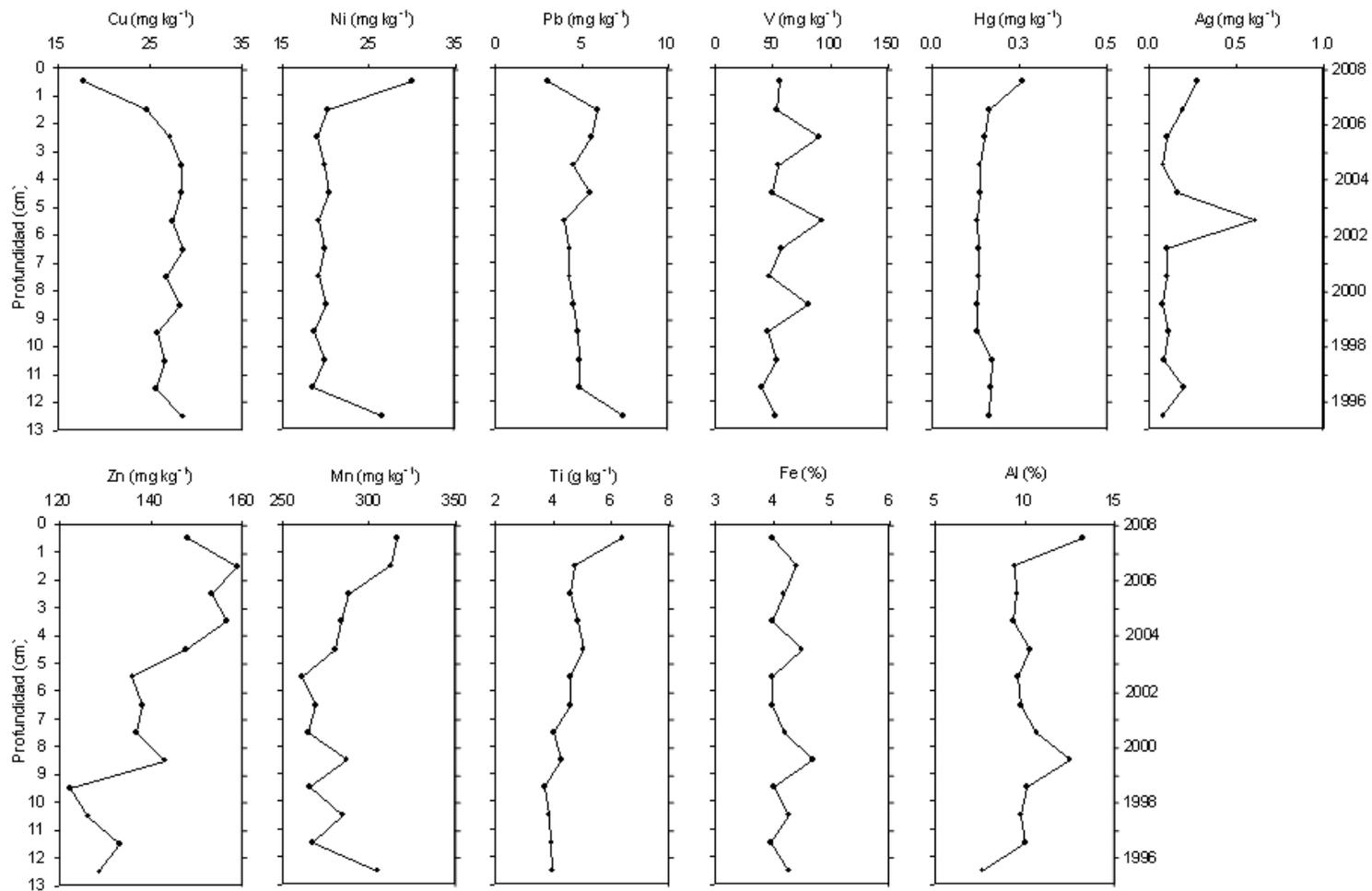


Figura 14. Perfiles de concentración de metales y fechado en los sedimentos del núcleo San Francisco.

Tabla 5. Comparación de las concentraciones de metales en diversos sistemas costeros del mundo. Las concentraciones están expresadas en mg kg⁻¹, excepto Ti (g kg⁻¹), Fe y Al (%).

| Sistema Costero | Cu | Ni | Pb | V | Hg | Ag | Zn | Mn | Ti | Fe | Al | Referencia |
|---|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|----------|-------------|-------------|---------|-----------|-----------|--|
| <u>Altamente Contaminados</u> | | | | | | | | | | | | |
| Río Elizabeth, E.E.U.U. | 78.6 | 15.6 | 109.1 | N.D. | N.D. | N.D. | 563.3 | 200-300 | N.D. | N.D. | 11-24 | Conrad <i>et al.</i> , 2007. |
| Estuario Delaware, E.E.U.U. | 18.4-99 | N.D. | 27.1-365 | 90.7-165 | N.D. | 0.3-1.5 | 79.1-405.5 | 368.1-1758 | N.D. | N.D. | N.D. | Church <i>et al.</i> , 2006. |
| Río Siena, Francia | 31-70 | N.D. | 41-90 | N.D. | N.D. | N.D. | 129-220 | N.D. | N.D. | N.D. | N.D. | Le Cloarec <i>et al.</i> , 2009. En prensa |
| Río Tagus, Portugal | 27-49 | 24 - 35 | 59-148 | N.D. | 0.5-1.7 | N.D. | 170-379 | N.D. | N.D. | N.D. | N.D. | Mil-Homens <i>et al.</i> , 2009. |
| Estuario Suances, España | 31-95 | 25-41 | 442-2334 | N.D. | N.D. | N.D. | 2587-6300 | N.D. | N.D. | N.D. | 0.88-1.23 | Irabien <i>et al.</i> , 2008. |
| Estuario Sagua, Cuba | N.D. | N.D. | 6.1-22 | N.D. | 0.03-2.68 | N.D. | N.D. | N.D. | N.D. | 4.0-4.9 | 2.9-4.6 | Díaz-Asencio <i>et al.</i> , 2009. |
| <u>Moderada o Ligeramente Contaminados</u> | | | | | | | | | | | | |
| Estuario Oum Er Bia, África | 21.2-39.3 | N.D. | 13.7-65.3 | N.D. | 0.15-0.2 | N.D. | 93.4-221 | 379-402 | N.D. | 4.7-4.9 | 6-6.25 | Zourarah <i>et al.</i> , 2009. |
| Río Bang Pakong, Tailandia | 22-100 | 9.7-13.8 | 8.9-26.5 | N.D. | N.D. | N.D. | 14.1-39.4 | N.D. | N.D. | N.D. | N.D. | Cheevaporn <i>et al.</i> , 1995. |
| Río Sergipe, Brasil | 10.5-40 | 6.6-26.7 | 13.8-36.5 | N.D. | N.D. | N.D. | 27.2-78 | 34-158 | N.D. | 1-2 | 1.3-4.2 | Alves <i>et al.</i> , 2007. |
| Estuario del Río Perla, China | 20-80 | 25-70 | 22-79 | N.D. | N.D. | N.D. | 60-220 | N.D. | N.D. | 2.5-4.4 | N.D. | Ip <i>et al.</i> , 2004 |
| Estuario Tamaki, Nueva Zelanda | 34.5 | N.D. | 73.3 | N.D. | N.D. | N.D. | 207.2 | N.D. | N.D. | 2.51 | N.D. | Abraham y Parker, 2008. |
| Estuario de Tijuana, México | 20-30 | 10-20 | 20-50 | N.D. | N.D. | N.D. | 90-120 | N.D. | N.D. | N.D. | N.D. | Weis <i>et al.</i> , 2001. |
| Río Culiacán, México | 0.9-55 | N.D. | 0.4-58 | N.D. | N.D. | N.D. | 1-231 | 20-400 | N.D. | 2.4 - 4.4 | 7.8-12.8 | Ruiz-Fernández <i>et al.</i> , 2003. |
| Boca del arroyo San Francisco, México | 24 | 20 | 24 | 80 | N.D. | N.D. | 120 | N.D. | N.D. | N.D. | N.D. | Rosales <i>et al.</i> , 2003. |
| Río San Antonio | 17.8-33.4 | 21.4-34.4 | 3.7-13.5 | 33-142 | 0.1-0.3 | 0.04-1.4 | 97.6-132 | 199.6-406 | 3.1-5.0 | 3.5-5.4 | 2.7-15.6 | Este Estudio |
| Arroyo San Francisco | 17.8-28.5 | 18.4-30.1 | 3.0-7.4 | 40.1-92.9 | 0.1-0.3 | 0.1-0.6 | 122.3-158.7 | 261.3-316.5 | 3.7-6.4 | 3.4-4.7 | 7.6-13.2 | Este Estudio |

N.D. = No Disponible.

8.3.2. Diagénesis

La diagénesis se define como aquellos cambios que ocurren en el sedimento una vez que éste ha sido depositado y que pueden alterar la composición química del mismo; tales cambios varían con respecto a las condiciones redox del sedimento (Calvert y Pedersen, 1993). Las condiciones redox (Eh) de los sedimentos están controladas principalmente por la descomposición bacteriana de la materia orgánica sedimentaria y están limitadas por la tasa de suministro de la materia orgánica (producción primaria u otras fuentes), así como de la tasa a la que ésta se acumula (tasa de acumulación de materia orgánica). Durante la descomposición bacteriana se produce una secuencia de reacciones en las que se involucra a una serie sucesiva de oxidantes (o aceptores de electrones) entre los cuales, el oxígeno (O₂) es el oxidante primario. Sin embargo, cuando el O₂ disuelto se ha consumido y el potencial redox ha disminuido lo suficiente, la descomposición de la materia orgánica continúa mediante el uso de oxidantes secundarios (proceso conocido como "Diagénesis sub-óxica") (Ruiz y Sánchez, 2009). La secuencia en la cual los agentes oxidantes secundarios son utilizados para ambientes sedimentarios sub-óxicos es: nitratos > óxidos de manganeso > óxidos de hierro > sulfatos (Chester, 2000).

Las fluctuaciones del potencial redox en los sedimentos con la profundidad y la participación de los óxidos de Fe y Mn como oxidantes secundarios pueden provocar la disolución de sus fases sólidas en la zona sub-óxica y causar la movilidad de los metales disueltos en la columna sedimentaria hacia la superficie, así como su reprecipitación como oxi-hidróxidos de Fe (+3) y Mn (+4) en la interfase óxica (Tessier *et al.*, 1996); lo cual puede ser fácilmente confundido con un incremento en las concentraciones de estos metales como producto de la acumulación por alguna fuente alóctona, cuando en realidad es el resultado de su precipitación bajo condiciones óxicas. Por lo anterior, es importante discriminar entre los perfiles de concentración de metales producidos por diagénesis y aquellos que son resultado de la contaminación.

En el presente estudio, desafortunadamente no se tienen mediciones del Eh de los núcleos sedimentarios analizados, para poder corroborar el estado redox de

los sedimentos; sin embargo, los perfiles de concentración de Fe y Mn tanto del núcleo San Antonio como del San Francisco, no parecen estar influenciados por la diagénesis, ya que el perfil de concentración de Fe en el núcleo San Antonio mas bien presenta sus valores mínimos hacia la superficie y en el núcleo San Francisco es completamente homogéneo. Por otra parte, aunque los perfiles de concentración de Mn muestran máximos superficiales en ambos núcleos, en ninguno de los dos casos se observó correspondencia de estos máximos de concentración de Mn con los demás metales redox-sensibles estudiados.

Asimismo, vale la pena hacer notar que las concentraciones de Mn, Ti y Al (indicadores de aportes terrígenos) muestran máximos superficiales tanto en el núcleo San Antonio como el San Francisco, indicando un incremento en el aporte continental que pudiera explicar igualmente el incremento superficial de las concentraciones de Mn.

8.3.3. Normalización de los Valores de Metales

8.3.3.1. Factor de Enriquecimiento

Tanto para el núcleo San Antonio, como para el San Francisco, los valores de referencia de metales (Tabla 6) se obtuvieron calculando el promedio de los 4 últimos valores obtenidos en este estudio de cada perfil, tal como se describe anteriormente, ya que no se encontró información acerca de valores naturales de metales en la zona de estudio.

En este estudio, los posibles elementos normalizadores eran: Mn, Fe, Al y Ti, pero para poder escoger cuál de ellos se comportaba como mejor normalizador en cada núcleo, se hizo un análisis de correlación de cada posible elemento normalizador con respecto al tamaño de grano del sedimento. Para el núcleo San Antonio, el elemento que tuvo el mejor coeficiente de correlación con respecto a la fracción fina del sedimento fue el Ti, por lo tanto se eligió como normalizador; de la misma manera se realizó con el núcleo San Francisco, el elemento que mejor correlación tuvo fue el Fe.

Tabla 6. Intervalos y valores de referencia de las concentraciones de metales para los núcleos San Antonio y San Francisco. Las concentraciones están dadas en mg kg^{-1} , excepto Ti (g kg^{-1}), Al y Fe (%).

| Metal | Núcleos SA | | Núcleo SF | |
|-------|---------------|---------------------|---------------|---------------------|
| | Intervalo | Valor de referencia | Intervalo | Valor de referencia |
| Cu | 17.8 - 33.4 | 25.7 | 17.8 - 28.5 | 27.3 |
| Ni | 21.4 - 34.4 | 24.5 | 18.4 - 30.1 | 19.4 |
| Pb | 3.7 - 13.5 | 9.0 | 3.0 - 7.4 | 4.5 |
| V | 33.0 - 142.0 | 78.6 | 40.1 - 92.9 | 57.6 |
| Hg | 0.1 - 0.3 | 0.1 | 0.1 - 0.3 | 0.1 |
| Ag | 0.04 - 1.4 | 0.2 | 0.1 - 0.6 | 0.1 |
| Zn | 97.6 - 132.0 | 120 | 122.3 - 158.7 | 135 |
| Mn | 199.6 - 406.0 | 219 | 261.3 - 316.5 | 271 |
| Ti | 3.1 - 5.0 | 4.6 | 3.7 - 6.4 | 4.1 |
| Fe | 3.5 - 5.4 | 4.6 | 3.4 - 4.7 | 4.1 |
| Al | 2.7 - 15.6 | 8.3 | 7.6 - 13.2 | 9.4 |

En el núcleo San Antonio (Fig. 15), los valores de FE obtenidos para los metales Cu, Ni, Pb, Zn, Mn, V, Hg y Fe fluctúan alrededor del valor de 2 y sus respectivos perfiles tienden a ser constantes a lo largo del núcleo, a excepción del Hg, cuyo perfil muestra un incremento en el valor de FE de 3.6 a una profundidad de 11.5 cm (en el año 1989) y del V, cuyo perfil es variable a lo largo del núcleo. Los valores de FE para Ag muestran incrementos importantes a lo largo del perfil ya que tienen valores de FE mayores a 2; el mayor incremento obtenido corresponde a un valor de 10.7 encontrado en el año 1983 a una profundidad de 8.5 cm. El perfil de Al es relativamente constante a lo largo del núcleo, con valores de FE que fluctúan alrededor de 4, lo cual, de acuerdo a la clasificación de Sutherland (2000), es considerado como moderadamente contaminado. Este enriquecimiento relativamente alto para el Aluminio podría ser resultado del vertimiento de residuos procedentes de procesos de derivados del petróleo, en los cuales se usan compuestos de aluminio, por ejemplo, en la producción de etilbenceno, isopropilbenceno y otros aditivos; asimismo, compuestos como el cloruro de Aluminio (AlCl_3), actúan como coagulantes efectivos para remover sustancias de origen graso en el proceso de tratamiento de aguas (Shut'ko, 1984). Sin embargo, por ahora

no contamos con suficiente evidencia que demuestre la veracidad de esta posible explicación.

En el núcleo San Francisco (Fig. 16), los valores de FE obtenidos para los metales Cu, Ni, Pb, Hg, Zn, Mn, Ti, V y Al no sobrepasan el valor de 2. En el caso de Ag, solamente un valor de FE llega a un valor de 5.3 a 5.5 cm de profundidad de la columna sedimentaria, la cual según nuestros cálculos corresponde al año 2002.

De acuerdo a la clasificación de Sutherland (2000), los factores de enriquecimiento obtenidos en los núcleos San Antonio y San Francisco muestran que la contaminación por metales es mínima.

En el caso de la Ag para el núcleo San Antonio, existe contaminación moderada correspondiente al año 2000 muy probablemente debida a descargas de aguas residuales domésticas o de la industria petroquímica de la zona, donde la plata es utilizada como catalizador en la producción de materias primas para la industria de plásticos (Wang *et al.*, 2003; PEMEX, 2008); sin embargo, hacia años recientes los valores de FE se han ido reduciendo.

Las posibles explicaciones para los bajos valores de FE obtenidos tanto para el núcleo San Antonio como para el San Francisco son:

a) Un pH ácido en el agua mantiene a los metales en disolución y no permite que precipiten hacia la columna sedimentaria (Carro *et al.*, 2007). En la zona de estudio, se registró un pH de 6 (ligeramente ácido), lo cual podría estar propiciando este fenómeno.

b) El río Coatzacoalcos ocupa el tercer lugar entre los ríos más caudalosos de México, con un volumen de descarga promedio anual de 32 752 millones de m³ (SEMARANT, 2008) y además la cuenca del río está sujeta a un régimen de lluvias muy intenso, con una precipitación media anual de 2450 mm (Consejos de Cuencas, 2003), lo cual provoca alta escorrentía. Por lo tanto, es probable que los contaminantes estén siendo transportados hacia zonas alejadas (aguas abajo) de los sitios donde se realizó este estudio o se diluyen rápidamente con los materiales sedimentarios naturales.

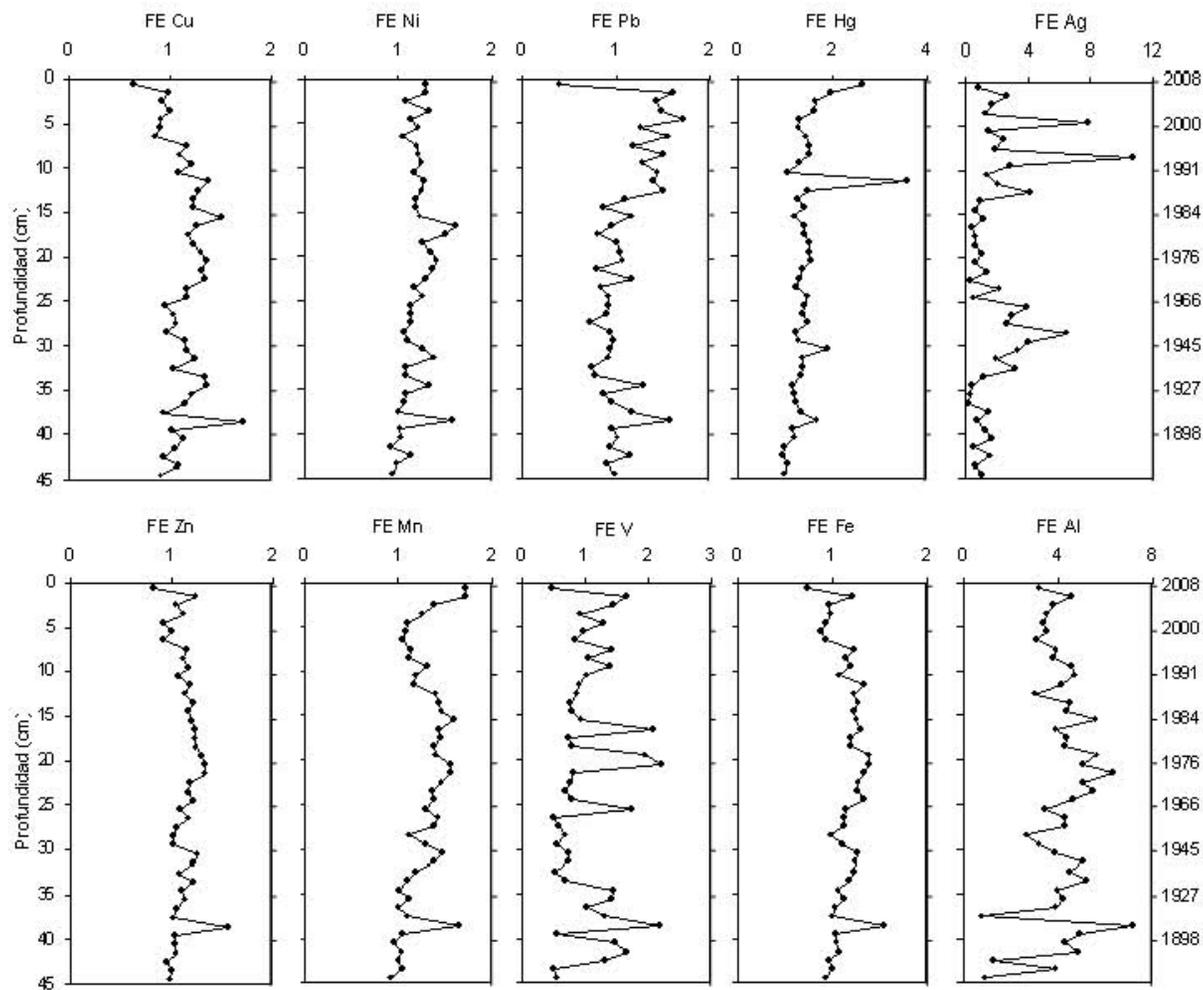


Figura 15. Factores de enriquecimiento (FE) de metales con respecto al Ti en el núcleo San Antonio.

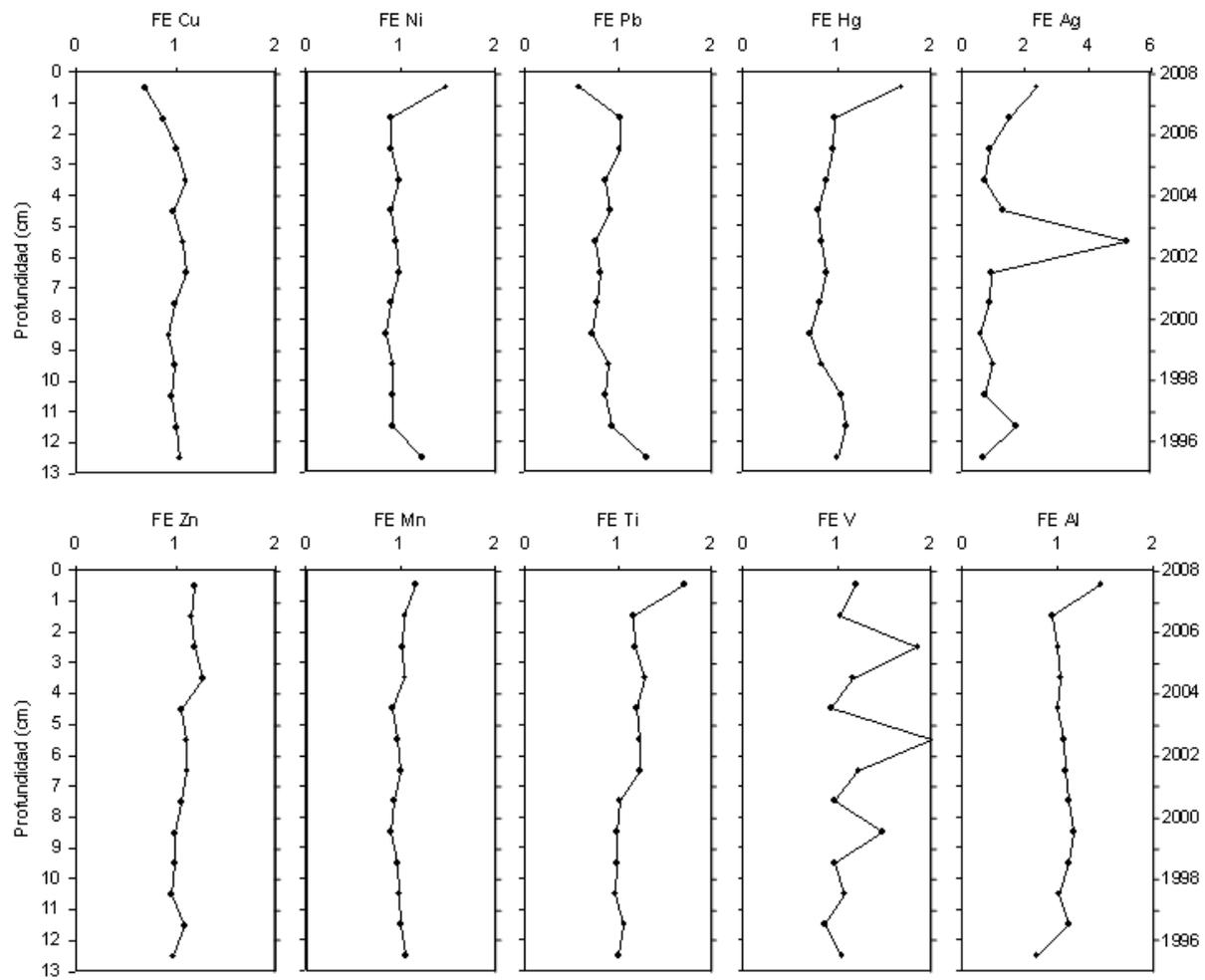


Figura 16. Factores de enriquecimiento (FE) de metales con respecto al Fe en el núcleo San Francisco.

8.4. FLUJOS

8.4.1. Flujos de Metales

Los flujos de metales a lo largo de la columna sedimentaria se calcularon multiplicando la concentración total de cada metal en el sedimento ($\mu\text{g g}^{-1}$ o mg g^{-1}) por la tasa de acumulación de cada estrato del núcleo ($\text{g cm}^{-2} \text{año}^{-1}$). Posteriormente, se calculó la proporción de flujos (PF; Heyvaert *et al.*, 2000), que consiste en dividir el flujo de cada metal de cada estrato del núcleo entre el valor de flujo base o de referencia (el cual, al igual que en el caso del factor de enriquecimiento, se tomó como el promedio de los cuatro valores más profundos del núcleo sedimentario). Mediante el cálculo de la proporción de flujos (cuyos valores son adimensionales) es posible evaluar cuánto se han incrementado los flujos a través del tiempo en un sistema dado.

Los intervalos de los flujos obtenidos para ambos núcleos se muestran en la Tabla 7.

En el núcleo San Antonio, los perfiles de los flujos de metales (Fig. 17) muestran una tendencia general a incrementar sus valores desde 1900 hasta 1990. Sin embargo, a partir de 1990, se observa una disminución en los flujos de metales hacia años recientes, muy probablemente debido a la puesta en marcha de medidas de control de la contaminación generada por las descargas de aguas residuales de las instalaciones de PEMEX. Esto sería resultado del surgimiento de la normatividad ambiental en México a finales de la década de 1980 (Giner, 2005) y de la presión que se ha ejercido para mejorar las condiciones ambientales de esta zona, que es considerada como la más contaminada del país (Botello *et al.*, 2005). De hecho, en 1997 se firmó un acuerdo para el desarrollo industrial y ordenamiento ecológico de la cuenca baja del río Coatzacoalcos (el cual involucra a cinco municipios del sur de Veracruz y cuya zona de influencia comprende la refinería Lázaro Cárdenas) y, en el informe presentado en 1999, PEMEX declaró haber logrado la reducción (en 21.7%) de las descargas de SST, grasas y aceites producto de las industrias petroquímicas y refinerías del país, así como el 48% de la generación de residuos peligrosos.

En el núcleo San Francisco los perfiles de los flujos (Fig. 18) muestran una tendencia a incrementarse hacia años recientes a partir del año 2000. A pesar de las actividades de rehabilitación que PEMEX ha realizado y a la puesta en marcha de programas y normas por parte de la SEMARNAT, no se observa una disminución en los flujos de metales de la zona.

En cuanto a las proporciones de flujos del núcleo San Antonio se observa que para cada metal, a partir de 1898, los incrementos máximos en los flujos han sido (Fig. 19): 25 veces más para el Cu, 36 para el Ni, 32 para el Pb, 36 para el Hg, 16 para el V, 52 para la Ag, 23 para el Zn, 28 para el Mn, 22 para el Ti, 23 para el Fe y 27 veces para el Al.

En el núcleo San Francisco a partir de 1996, los incrementos máximos en los flujos han sido (Fig. 20): 7 veces más para el Cu, 14 para el Ni, 6 para el Pb, 16 para el Hg, 12 para el V, 23 para la Ag, 12 para el Zn, 12 para el Mn, 16 para el Ti, 10 para el Fe y 14 veces para el Al.

Por lo anterior, se observó que los sedimentos del núcleo San Antonio han sido más afectados, ya que han tenido incrementos de flujos de metales a través de los años mucho mayores (entre el doble o triple) con respecto a los valores registrados para el núcleo San Francisco.

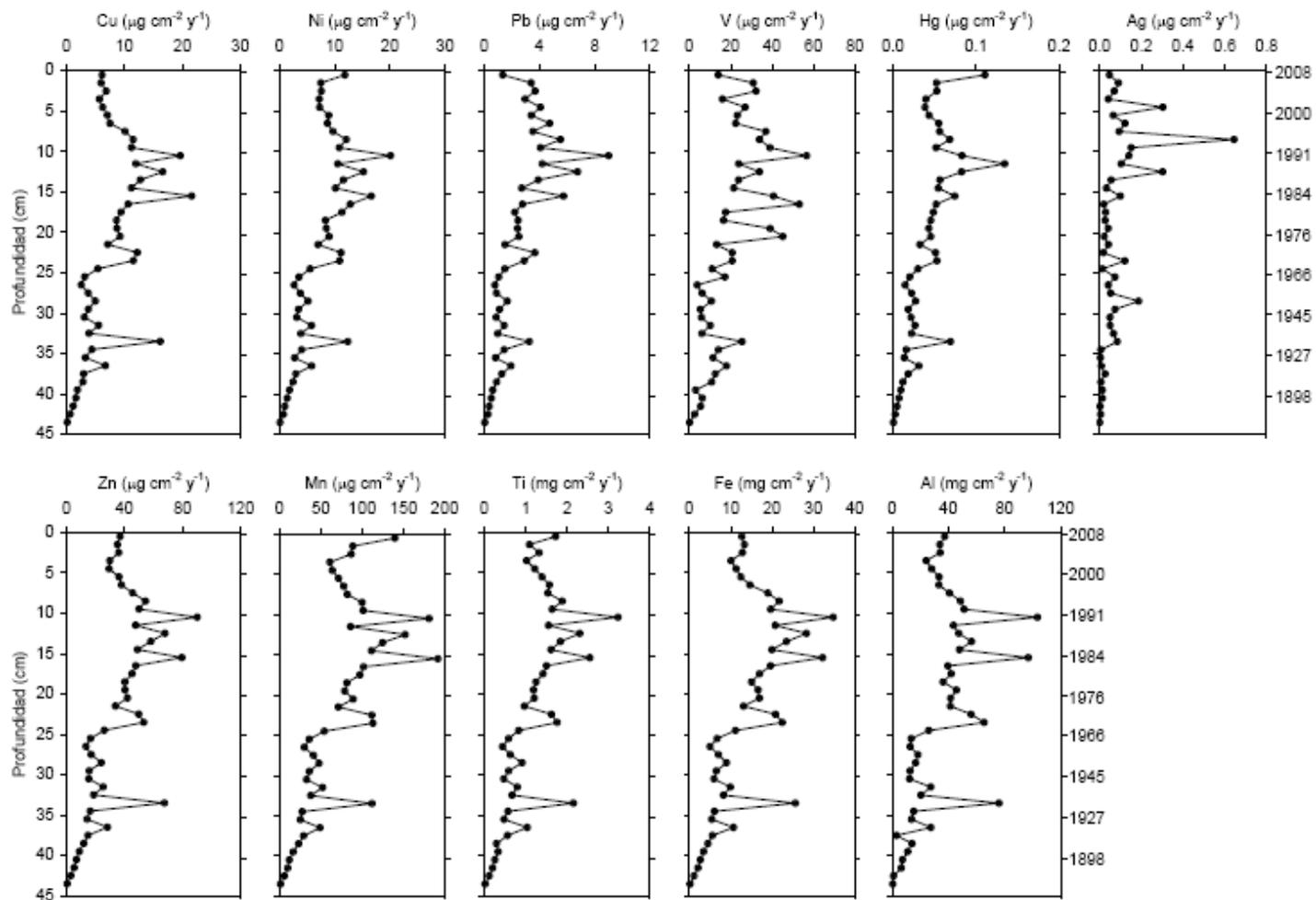


Fig. 17. Flujos de metales en el núcleo sedimentario de San Antonio.

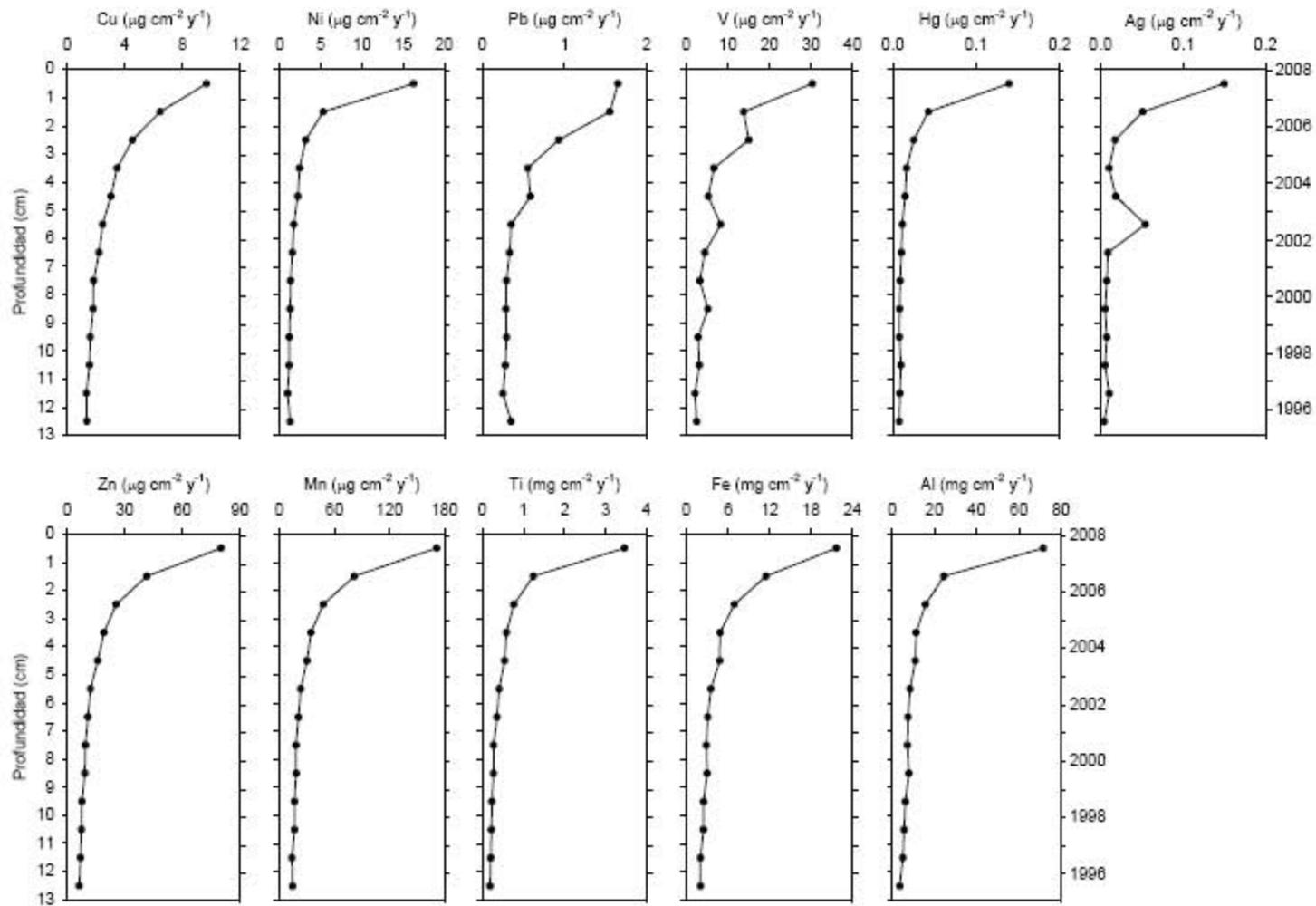


Fig. 18. Flujos de metales en el núcleo sedimentario de San Francisco.

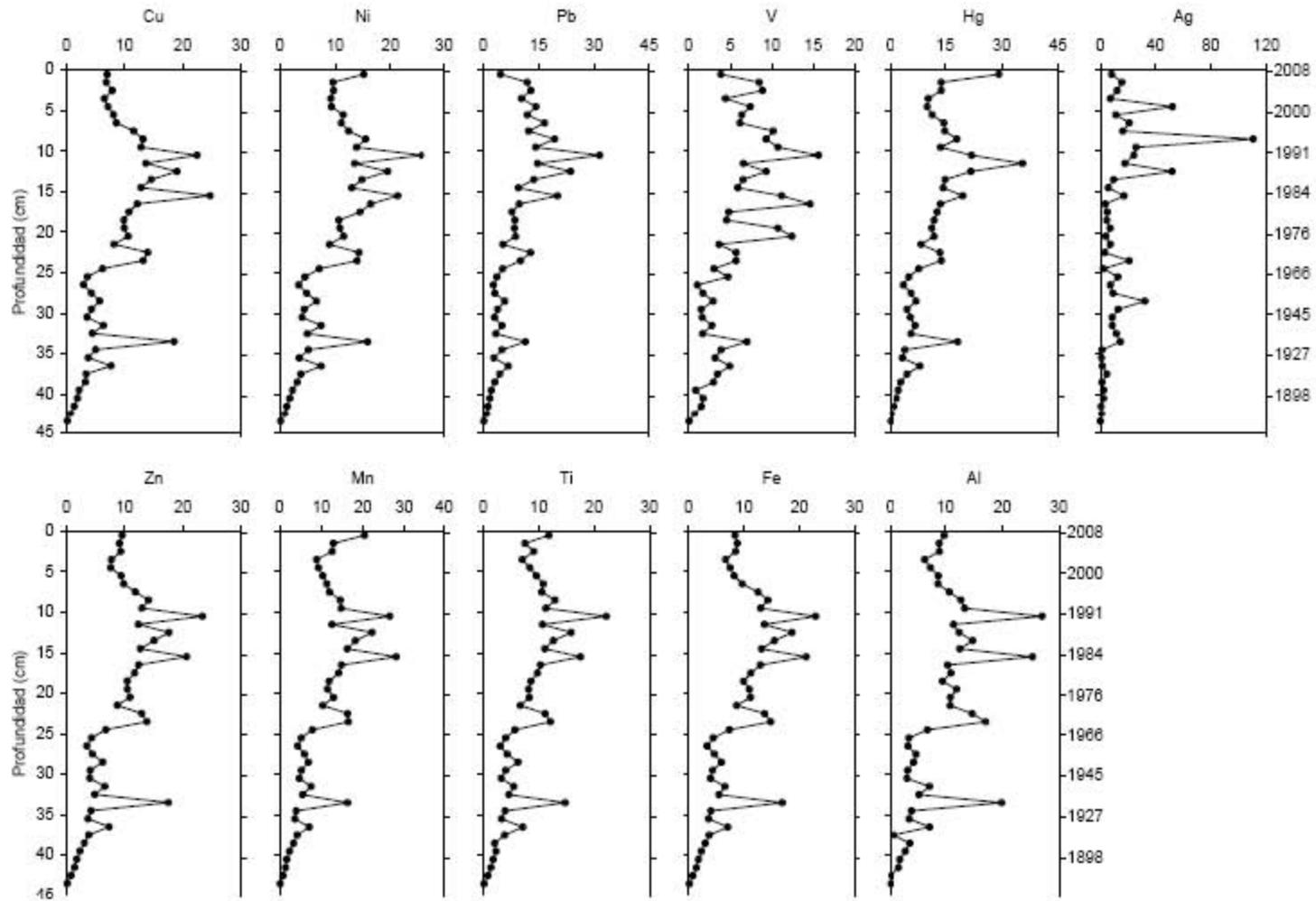


Fig. 19. Perfiles de las proporciones de flujos de metales en el núcleo sedimentario de San Antonio.

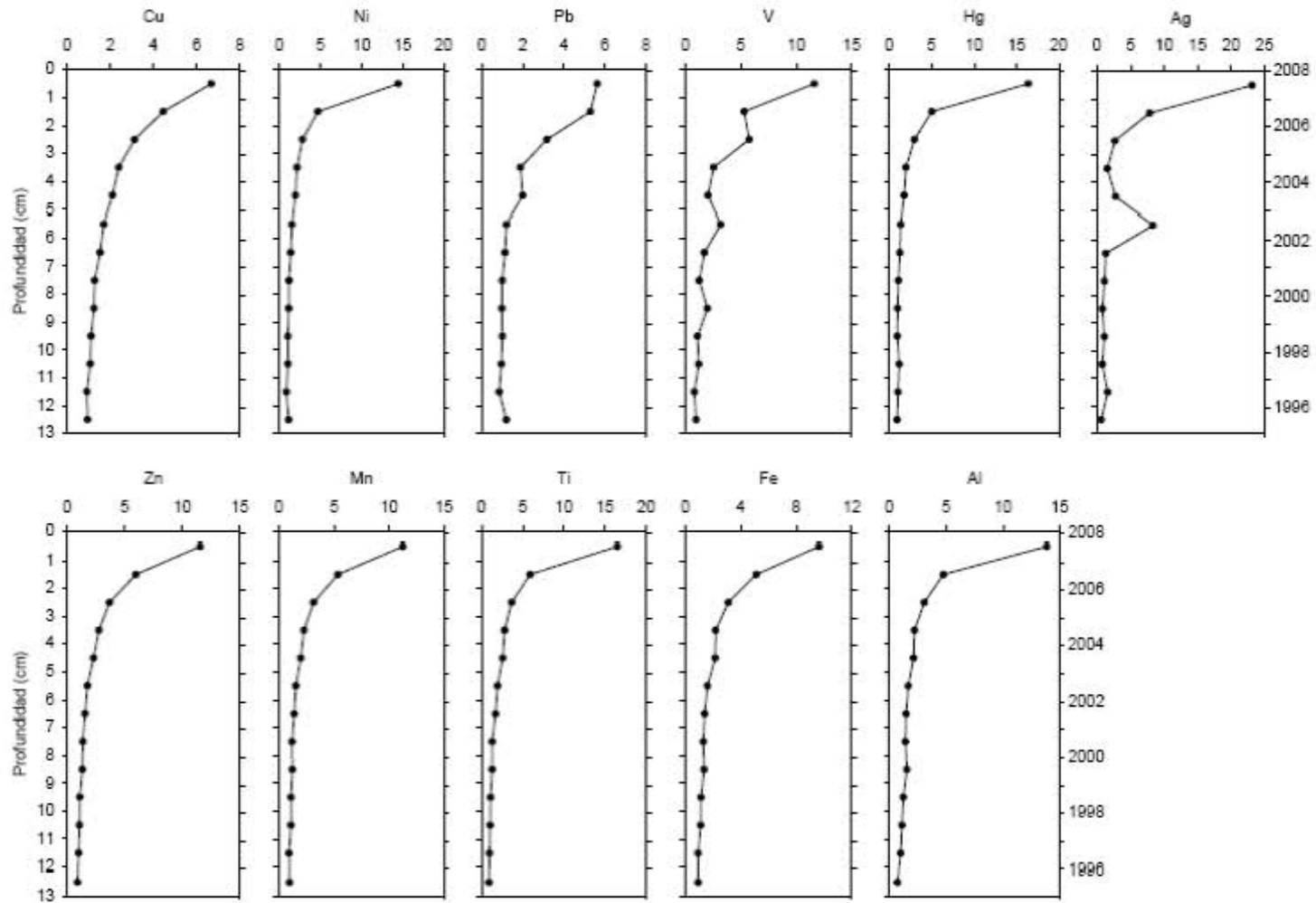


Fig. 20. Perfiles de las proporciones de flujos de metales en el núcleo sedimentario San Francisco.

Tabla 7. Intervalos de flujos de metales para los núcleos San Antonio y San Francisco. Las unidades están dadas en ($\mu\text{g cm}^{-2} \text{ año}^{-1}$), excepto Ti, Al y Fe ($\text{mg cm}^{-2} \text{ año}^{-1}$)

| Metal | Núcleo SA | Núcleo SF |
|-------|---------------|----------------|
| Cu | 0.10 - 21.61 | 1.31 - 9.66 |
| Ni | 0.09 - 20.11 | 0.94 - 16.27 |
| Pb | 0.03 - 9.0 | 0.25 - 1.65 |
| V | 0.14 - 56.78 | 2.05 - 30.30 |
| Hg | 0.0 - 0.13 | 0.01 - 0.14 |
| Ag | 0.0 - 0.64 | 0.0 - 0.15 |
| Zn | 0.44 - 90.10 | 6.10 - 80.06 |
| Mn | 0.83 - 191.60 | 13.67 - 171.26 |
| Ti | 0.02 - 3.23 | 0.19 - 3.46 |
| Fe | 0.17 - 34.79 | 2.02 - 21.61 |
| Al | 0.45 - 103.43 | 3.61 - 71.54 |

8.4.2. Flujos de Carbono Orgánico

Los perfiles de C_{org} de los núcleos San Antonio y San Francisco no mostraron el típico perfil de decaimiento exponencial (Fig. 6), donde los valores de C_{org} disminuyen conforme aumenta la profundidad del núcleo, posiblemente debido a variaciones en las tasas de sedimentación y en el suministro de C_{org} proveniente de la productividad primaria. Esto muy posiblemente se debe a que en los ambientes óxicos, las altas tasas de sedimentación ($> 0.1 \text{ cm año}^{-1}$) favorecen la preservación de la materia orgánica ya que se reduce su tiempo de residencia en las zonas de bioperturbación (donde se desarrolla la biota) y la descomposición óxica (Stein, 1990).

El flujo de C_{org} se calculó multiplicando las concentraciones de C_{org} (mg g^{-1}) por la tasa de acumulación ($\text{g cm}^{-2} \text{ año}^{-1}$) de cada estrato del núcleo (Surratt *et al.*, 2008).

En el núcleo San Antonio los flujos de C_{org} oscilaron entre 0.11 y 25.16 $\text{mg cm}^{-2} \text{ año}^{-1}$. El perfil del flujo de C_{org} con respecto a la profundidad (Fig. 21a) muestra tendencias crecientes desde la parte más profunda del núcleo hasta 1990, con máximos en 1930 y 1990; así como una tendencia a la disminución entre 1990 y los años más recientes.

La tendencia creciente de los flujos de C_{org} en las partes más antiguas del núcleo San Antonio puede ser explicada por un incremento en la productividad

primaria; y la disminución observada en las secciones más superficiales puede deberse tanto a la disminución del aporte de C_{org} como al efecto de dilución creado por un incremento en las tasas de sedimentación (Stein, 1990).

En el núcleo San Francisco los flujos de C_{org} variaron de 2.60 a 21.18 $mg\ cm^{-2}\ año^{-1}$. Se observa un incremento gradual del flujo de C_{org} (Fig. 21b) a partir de 1998 con un máximo superficial. Este incremento es probablemente debido a un aumento en la productividad primaria de la columna de agua (producto de eutrofización) o de la descarga directa de residuos de tipo urbano o industriales, ricos en materia orgánica (Lu *et al.*, 2009; Zimmerman y Canuel, 2000).

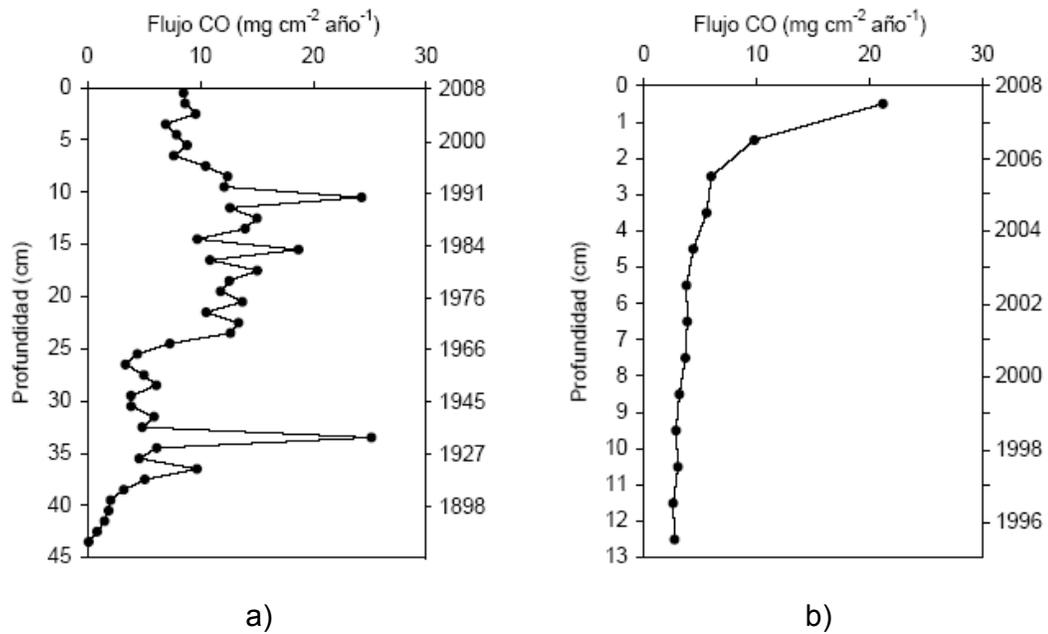


Fig. 21. Flujos de C_{org} ($mg\ cm^{-2}\ año^{-1}$) para los núcleos sedimentarios: a) San Antonio y b) San Francisco.

8.5. ANÁLISIS ESTADÍSTICO

8.5.1. Análisis de Correlación de Pearson

Las correlaciones significativas encontradas tanto para el núcleo San Antonio, como para el San Francisco, se presentan de acuerdo a los distintos compartimientos del sedimento: a) carbono orgánico, b) carbono inorgánico, c) tamaño de grano y d) metales.

En el núcleo San Antonio (Tabla 9) se presentaron las siguientes correlaciones:

a) Carbono Orgánico

Se observó una correlación inversamente proporcional entre el contenido de ^{210}Pb y el de C_{org} , lo cual puede indicar que existe una dilución de las concentraciones de ^{210}Pb como resultado de un incremento en el contenido de C_{org} producto de la productividad primaria (Muñoz *et al.*, 2007).

La correlación directamente proporcional observada entre el contenido de C_{org} con las concentraciones de CaCO_3 , Fe, Cu, Zn y V, demuestra la capacidad que tienen los metales de asociarse con la materia orgánica particulada y coloidal (Davis, 1984; Warren y Zimmerman, 1994), especialmente con los ácidos húmicos y fúlvicos (Domènec y Peral, 2006). Por otra parte, el V es un componente típico del petróleo crudo, que a su vez, está compuesto principalmente por compuestos orgánicos (Osuji y Adesiyani, 2005). El contenido de CaCO_3 tuvo una correlación directamente proporcional con el contenido de C_{org} , lo cual puede indicar que la fuente de suministro de ambos es la misma; por ejemplo, un aumento en la productividad primaria significaría también un aumento en las concentraciones de ambos constituyentes (Paropkari *et al.*, 1991).

Las concentraciones de C_{org} muestran una relación inversamente proporcional con las de Ag, muy probablemente debido a que el incremento en las concentraciones de C_{org} está causando la dilución de las concentraciones de Ag en el sedimento (Thorson *et al.*, 2000). Asimismo, se encontró una correlación inversamente proporcional entre las concentraciones de C_{org} y los valores de susceptibilidad magnética; dado que el C_{org} es un material diamagnético (tiene una carga magnética negativa; Dearing, 1999), una mayor concentración de C_{org} provocaría una disminución en los valores de susceptibilidad magnética.

b) Carbono Inorgánico

El contenido de CaCO_3 presentó una correlación directamente proporcional con las concentraciones de Fe, Cu y Zn, lo cual podría indicar que estos metales están siendo acarreados junto con los carbonatos como producto del intemperismo de las rocas calizas que integran el sustrato geológico del río Uxpanapa (Gassós, 2007), asimismo, estos metales pueden estar presentes en minerales carbonatados como siderita (carbonato de Fe), malaquita (carbonato de Cu) y esmitsonita (carbonato de Zn; Wenk y Bulakh, 2004).

Por otra parte, las concentraciones de CaCO_3 muestran una correlación inversamente proporcional con la susceptibilidad magnética debido a que el CaCO_3 es un compuesto diamagnético, lo cual causa la dilución de las propiedades magnéticas del sedimento (Hirons y Thompson, 1986).

c) Tamaño de Grano

Las arenas presentaron una correlación inversamente proporcional con las concentraciones de Mn, lo cual posiblemente es consecuencia de la disminución del área superficial de las partículas sedimentarias ocasionada por el incremento en el tamaño de grano.

La correlación directamente proporcional observada entre el contenido de limos y las concentraciones de Cu, posiblemente asocia a este metal con minerales presentes en la fracción limosa del sedimento (Rosales-Hoz *et al.*, 2003).

Las correlaciones directamente proporcionales entre el porcentaje de arcillas y las concentraciones de Mn, Hg y ^{210}Pb demuestran la afinidad de estos elementos a la fracción fina del sedimento (Ravichandran *et al.*, 1995). Por otro parte, las partículas sedimentarias podrían estar cubiertas de películas formadas por materia orgánica o por oxi-hidróxidos de Mn, en las cuales el Hg es comúnmente adsorbido (Warren y Zimmerman, 1994; Langston y Bebianno, 1998).

Asimismo, se observó una correlación inversamente proporcional entre el contenido de arcillas y las concentraciones de Fe, Cu y Zn. Normalmente se espera que estos metales se asocien predominantemente a las fracciones finas del sedimento (como se describió anteriormente para Mn y Hg); sin embargo, en este caso se observó la tendencia contraria, lo cual podría ser explicado

como resultado de una fuente de aporte de metales diferente cuyo tamaño de grano es mayor al de las arcillas.

Una fuente caracterizada por un importante contenido de arcillas es la atmosférica (el tamaño de las partículas atmosféricas varía entre 1nm y 10 μm ; Baird, 2001); en tanto que en las inmediaciones del río Coatzacoalcos, debido a las fuertes corrientes que lo caracterizan, el tamaño de partícula predominante corresponde a los limos.

d) Metales

Se observó una correlación directamente proporcional entre las concentraciones de Al y las de Fe, lo cual podría deberse a que el Fe tiene una procedencia litogénica (Dias-Loureiro *et al.*, 2009). Estudios previos demuestran que una de las principales fuentes de Fe hacia la columna sedimentaria es de origen continental, a través del intemperismo y consecuente arrastre de materiales ricos en iones de Fe a través de los ríos (Poulton y Raiswell, 2002).

Las concentraciones de Fe se correlacionaron directamente con las de Cu y Zn, probablemente debido a la asociación que existe entre estos metales y los oxihidróxidos de hierro que son transportados desde el continente hasta ser depositados en la columna sedimentaria (Li *et al.*, 2009).

Asimismo, las concentraciones de Mn se correlacionaron directamente con las concentraciones de Ni y Hg, lo cual probablemente muestra la asociación de estos metales con los óxidos de manganeso presentes en el sedimento (Hein *et al.*, 2005; Peacock y Sherman, 2007).

La correlación directamente proporcional observada entre las concentraciones de ^{210}Pb y las de Hg y Mn posiblemente relaciona estos metales con el transporte atmosférico (Fitzgerald *et al.*, 1998). El Hg puede ser transferido a la atmósfera principalmente a través de la quema de combustibles, incineración de residuos industriales, médicos y urbanos, así como la minería y refinería de metales como Au y Ag (Acosta-Ruiz, 2001), mientras que el Mn puede ser transferido a través de actividades como la incineración de residuos municipales, producción de lingotes de hierro y centrales eléctricas a base de carbón (Pacyna, 1984). Asimismo, la correlación directamente proporcional encontrada entre el contenido de ^{210}Pb y los valores de susceptibilidad

magnética, posiblemente sea resultado del aporte atmosférico de minerales magnéticos (Rey *et al.*, 2000).

Se observó una correlación directamente proporcional entre las concentraciones de Pb y las de Ag y V, lo cual puede deberse a la introducción de estos metales por fuentes comunes, muy probablemente relacionadas con la industria de la zona y con la descarga de aguas residuales (Badr *et al.*, 2009; Wang *et al.*, 2003). Por otro lado, se encontró una correlación inversamente proporcional entre las concentraciones de Pb y las de Mn y Al. La asociación negativa entre Pb y Mn se contrapone a la correlación anteriormente mencionada entre el isótopo de Pb (^{210}Pb) y Mn; no obstante, podría ser explicada con base a una procedencia distinta, es decir, probablemente una fuente antropogénica de Pb como se describió arriba, en comparación con la fuente terrígena de Mn y Al.

Tabla 8. Coeficientes de correlación de Pearson significativos ($P < 0.05$) para metales y variables geoquímicas en los sedimentos del núcleo San Antonio.

| | ²¹⁰ Pb | C _{org} | CaCO ₃ | Arenas | Limos | Arcillas | SM | Al | Ti | Fe | Mn | Ni | Pb | Cu | Hg | Ag | Zn | V |
|-------------------|-------------------|------------------|-------------------|--------|-------|----------|-------|-------|-------|-------|-------|------|-------|-------|------|-------|-------|------|
| ²¹⁰ Pb | | -0.42 | | -0.38 | | 0.59 | 0.45 | | | -0.57 | 0.33 | | | -0.68 | 0.40 | | -0.55 | |
| C _{org} | -0.42 | | 0.30 | | | | -0.48 | | | 0.40 | | | | 0.53 | | -0.36 | 0.60 | 0.33 |
| CaCO ₃ | | 0.30 | | | | | -0.43 | | | 0.33 | | | | 0.30 | | | 0.38 | |
| Arenas | -0.38 | | | | -0.67 | -0.48 | | | | | -0.32 | | | | | | | |
| Limos | | | | -0.67 | | | | | | | | | | 0.35 | | | | |
| Arcillas | 0.59 | | | -0.48 | | | | | | -0.46 | 0.36 | | | -0.50 | 0.37 | | -0.35 | |
| SM | 0.45 | -0.48 | -0.43 | | | | | -0.29 | | -0.46 | | | 0.50 | -0.45 | | | -0.53 | |
| Al | | | | | | | | | -0.43 | 0.30 | | | -0.42 | 0.36 | | | | |
| Ti | | | | | | | | -0.43 | | | | | | | | | | |
| Fe | -0.57 | 0.40 | 0.33 | | | -0.46 | -0.46 | 0.30 | | | | | | 0.75 | | | 0.83 | |
| Mn | 0.33 | | | -0.32 | | 0.36 | | | | | | | | | 0.44 | | | |
| Ni | | | | | | | | | | | 0.52 | | | | 0.37 | | 0.34 | |
| Pb | | | | | | | 0.50 | -0.42 | | | -0.46 | | | | | 0.35 | | 0.31 |
| Cu | -0.68 | 0.53 | 0.30 | | 0.35 | -0.50 | -0.45 | 0.36 | | 0.75 | | | | | | -0.31 | 0.75 | |
| Hg | 0.40 | | | | | 0.37 | | | | | 0.44 | 0.37 | | | | | | |
| Ag | | -0.36 | | | | | | | | | | | 0.35 | -0.31 | | | -0.37 | |
| Zn | -0.55 | 0.60 | 0.38 | | | -0.35 | -0.53 | | | 0.83 | | 0.34 | | 0.75 | | -0.37 | | |
| V | | 0.33 | | | | | | | | | | | 0.31 | | | | | |

En el núcleo San Francisco (Tabla 10) se presentaron las siguientes correlaciones:

a) Carbono Orgánico

El contenido de C_{org} muestra una relación inversamente proporcional con las concentraciones de Ti, Mn, Zn y ^{210}Pb , por lo tanto, posiblemente estos metales, así como el ^{210}Pb , están siendo diluidos por un incremento en el contenido de C_{org} , producto de la productividad primaria (Thorson *et al.*, 2000; Muñoz *et al.*, 2007).

b) Carbono Inorgánico

La correlación inversamente proporcional encontrada entre el contenido de $CaCO_3$ y las concentraciones de Al, posiblemente muestre que la fuente principal de $CaCO_3$ en este sitio probablemente es producto de la productividad primaria (López *et al.*, 1996; Ruiz-Fernández *et al.*, 2007).

c) Tamaño de Grano

El contenido de limos muestra una relación directamente proporcional con las concentraciones de Fe, el cual es uno de los metales que componen a minerales (como la pirita e illita) característicos de la fracción limosa del sedimento, (Poppe y Commeau, 1991). Por otra parte, la correlación inversamente proporcional observada entre el contenido de limos y el de arcillas posiblemente sea el resultado de la variación en la proporción entre ambas fracciones.

La susceptibilidad magnética se correlacionó inversamente con el contenido de limos y directamente con el contenido de arcillas. De conformidad con Rey *et al.*, (2000) las características texturales y mineralógicas del sedimento ejercen un fuerte control sobre la susceptibilidad magnética de la muestra total; y es muy posible que la correlación positiva entre el contenido de arcillas y este parámetro se deba a que los minerales magnéticos están siendo concentrados en las partículas más finas.

d) Metales

Existe una correlación directamente proporcional entre el contenido de ^{210}Pb y las concentraciones de Zn, lo cual indica que posiblemente el Zn está asociado

al transporte atmosférico (Godoy *et al.*, 2005). El Zn es introducido a la atmósfera principalmente a través de actividades metalúrgicas (Mattielli *et al.*, 2009).

Se encontraron correlaciones directamente proporcionales entre las concentraciones de Ti y las de Ni, Hg, Mn y Zn, así como entre las concentraciones de Ni y las de Al. Debido a que tanto Al como Ti son indicadores de procedencia terrígena (Pattan *et al.*, 2005; Dias-Loureiro *et al.*, 2009), estas asociaciones probablemente sean resultado del aporte continental. Por otro lado, las correlaciones inversamente proporcionales entre las concentraciones de Al y las de Pb y Cu, así como entre las concentraciones de Ti y las de Cu, posiblemente son debidas a la introducción de residuos industriales o a descargas de aguas residuales (Badr *et al.*, 2009; Helz *et al.*, 1975).

Si bien los coeficientes de correlación anteriormente discutidos son estadísticamente significativos, en el núcleo San Antonio, salvo algunas excepciones, en su mayoría son considerablemente bajos (menor a 0.5). En el núcleo San Francisco, los coeficientes de correlación son un poco más altos pero igualmente en su mayoría, menores a 0.7.

Considerando que los coeficientes de determinación r^2 encontrados en este estudio fueron igualmente bajos (en su mayoría menores a 25% en el núcleo San Antonio y menores a 50% en el núcleo San Francisco), las conclusiones relacionadas con las asociaciones entre las variables deben ser tomadas con cautela.

En los dos núcleos sedimentarios estudiados, los oxihidróxidos de Fe y Mn, así como el C_{org} juegan un papel importante en la distribución de metales como Fe, Cu, Zn, V, Ni y Hg en el núcleo San Antonio y Ti, Mn, Ni, Hg y Zn en el núcleo San Francisco. Esto concuerda con el estudio hecho por Ho *et al.*, (2010) en sedimentos estuarinos de Vietnam donde se encontró que tanto el C_{org} como los oxihidróxidos de Fe y Mn, son factores determinantes en el acarreo de metales pesados como As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb y Zn.

En ambos núcleos se encontró que el C_{org} está causando la dilución de las concentraciones de ^{210}Pb , muy probablemente debido a incrementos en la

productividad primaria, ya que en zonas donde existen altos flujos de C_{org} , las concentraciones de ^{210}Pb pueden disminuir.

8.5.2. Análisis de Componentes Principales (ACP)

Dado que este análisis solamente puede llevarse a cabo si el número de casos es mayor al número de variables, el análisis se pudo aplicar únicamente para el núcleo San Antonio.

Para este núcleo se destacan dos factores (eigenvalores > 1) que explican el 42% de la varianza total para 18 variables incluidas en el grupo de datos (Tabla 11; Fig. 22), y son:

El Factor 1 (Materia orgánica) explica el 27% de la varianza total. Incluye cargas positivas significativas (>0.7) para C_{org} , Fe, Cu y Zn, y negativas para ^{210}Pb y susceptibilidad magnética. Las asociaciones positivas pueden ser explicadas con base a la asociación que existe entre los metales y la película de materia orgánica que cubre a las partículas sedimentarias. La carga negativa de la susceptibilidad magnética puede ser resultado de la característica diamagnética de la materia orgánica. La carga negativa del ^{210}Pb muy probablemente esté relacionada con la dilución de este radionúclido cuando el flujo de materia orgánica es mucho mayor al flujo atmosférico de ^{210}Pb en la zona.

El Factor 2 (Óxidos de Mn) explica el 15% de la varianza total. Incluye cargas positivas para metales tales como Mn, Al, Ti, Ni y Hg, así como para limos y arcillas; estas asociaciones podrían explicarse como el resultado del transporte terrígeno, donde el sustrato de transporte de los metales antes mencionados son muy probablemente los óxidos de Mn.

Las observaciones derivadas de ambos factores coinciden muy cercanamente con las observaciones derivadas del análisis de correlación previamente descrito para este núcleo.

Tabla 9. Coeficientes de correlación de Pearson significativos (P<0.05) para metales y variables geoquímicas en los sedimentos del núcleo San Francisco.

| | ²¹⁰ Pb | C _{org} | CaCO ₃ | Arenas | Limos | Arcillas | SM | Al | Ti | Fe | Mn | Ni | Pb | Cu | Hg | Ag | Zn | V |
|-------------------|-------------------|------------------|-------------------|--------|-------|----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|----|----|-------|
| ²¹⁰ Pb | | -0.78 | | | | | | | | | | | | | | | | 0.86 |
| C _{org} | -0.78 | | | | | | | | -0.63 | | -0.59 | | | | | | | -0.65 |
| CaCO ₃ | | | | | | | | -0.67 | | | | | | | | | | |
| Arenas | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Limos | | | | | | -0.65 | -0.63 | | | 0.67 | | | | | | | | |
| Arcillas | | | | | -0.65 | | 0.59 | | | -0.72 | | | | | | | | |
| SM | | | | | -0.63 | 0.59 | | | | | | | | -0.66 | | | | |
| Al | | | -0.67 | | | | | | | | | 0.73 | -0.61 | -0.59 | | | | |
| Ti | | -0.63 | | | | | | | | | 0.68 | 0.86 | | -0.62 | 0.68 | | | 0.62 |
| Fe | | | | | 0.67 | -0.72 | | | | | | | | | | | | |
| Mn | | -0.59 | | | | | | | 0.68 | | | 0.68 | | -0.63 | 0.71 | | | 0.65 |
| Ni | | | | | | | | 0.73 | 0.86 | | 0.68 | | -0.61 | -0.86 | 0.88 | | | |
| Pb | | | | | | | | -0.61 | | | | -0.61 | | | | | | |
| Cu | | | | | | | -0.66 | -0.59 | -0.62 | | -0.63 | -0.86 | | | -0.92 | | | |
| Hg | | | | | | | | | 0.68 | | 0.71 | 0.88 | | -0.92 | | | | |
| Ag | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Zn | 0.86 | -0.65 | | | | | | | 0.62 | | 0.65 | | | | | | | |
| V | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

Tabla 10. Resultados de la aplicación del ACP para la matriz de datos correspondientes al núcleo sedimentario San Antonio.

| | Factor 1 (materia orgánica) | Factor 2 (óxidos de Mn) |
|-------------------|--|--|
| ²¹⁰ Pb | -0.586 | 0.645 |
| C _{org} | 0.673 | -0.162 |
| CaCO ₃ | 0.462 | 0.056 |
| Arenas | -0.056 | -0.606 |
| Limos | 0.294 | 0.023 |
| Arcillas | -0.285 | 0.723 |
| SM | -0.729 | -0.087 |
| Al | 0.384 | 0.034 |
| Ti | 0.116 | 0.053 |
| Fe | 0.782 | -0.280 |
| Mn | 0.212 | 0.784 |
| Ni | 0.430 | 0.533 |
| Pb | -0.475 | -0.230 |
| Cu | 0.791 | -0.377 |
| Hg | -0.035 | 0.634 |
| Ag | -0.530 | -0.185 |
| Zn | 0.883 | -0.150 |
| V | 0.183 | -0.035 |

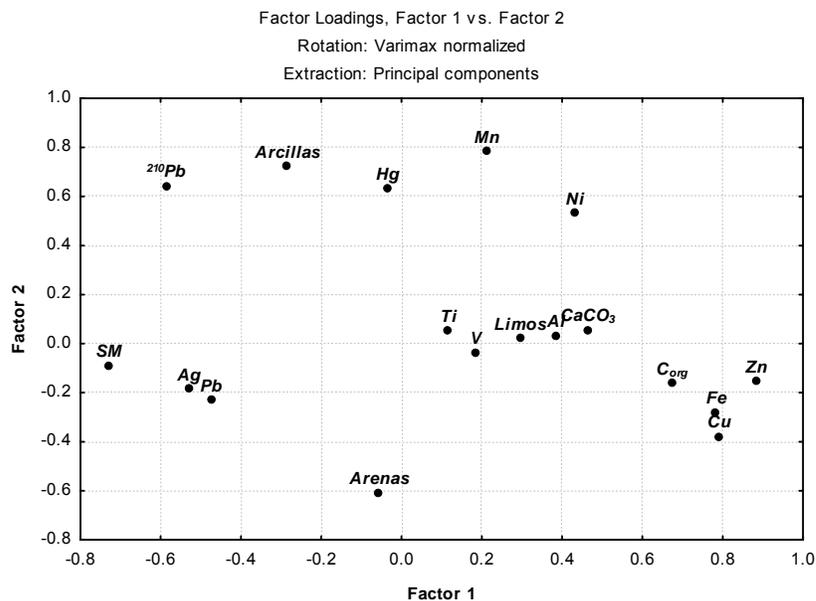


Figura 22. Factores resultantes del análisis de componentes principales en el núcleo San Antonio.

9. CONCLUSIONES

Tasas de sedimentación y acumulación registradas en los núcleos

- Se realizó la reconstrucción histórica de los cambios en las tasas de sedimentación y los flujos de metales pesados en dos núcleos recolectados en el río Coatzacoalcos, utilizando el método de fechado de ^{210}Pb , bajo la suposición de que existe un suministro constante de ^{210}Pb (modelo CRS, por sus siglas en inglés "Constant Rate of Supply").
- Las tasas de acumulación en el núcleo San Antonio variaron entre 0.07 y $0.91 \text{ g cm}^{-2} \text{ año}^{-1}$; y las del núcleo San Francisco entre 0.05 a $0.54 \text{ g cm}^{-2} \text{ año}^{-1}$. Por otro lado, las tasas de sedimentación en el núcleo San Antonio de fluctuaron entre 0.08 y 1.35 cm año^{-1} , mientras que en el núcleo San Francisco oscilaron entre 0.10 y 1.23 cm año^{-1} .

Concentraciones de C_{org} , C_{inorg} y Metales en los núcleos

- Las concentraciones de C_{org} que se encontraron en el núcleo San Antonio variaron entre 2.13 y 4.68% ; en tanto que para el núcleo San Francisco se encontró un intervalo de 3.60 a 5.74% .
- Los valores de C_{inorg} (CaCO_3) obtenidos en el núcleo San Antonio fueron de 0.30 a 12.45% ; y de 0.02 a 3.24% en el núcleo San Francisco.
- A continuación se presentan los intervalos de concentración de metales encontrados en el núcleo San Antonio (todas las concentraciones de metales están dadas en $\mu\text{g g}^{-1}$, excepto para Fe y Al que están en %): Cu $17.8-33.4$, Ni $21.4-34.4$, Pb $3.7-13.5$, V $33-142$, Hg $0.1-0.3$, Ag $0.04-1.4$, Zn $97.6-132$, Mn $199.6-406$, Ti $3100-5000$, Fe $3.5-5.4$ y Al $2.7-15.6$. Para el núcleo San Francisco las concentraciones fueron: Cu $17.8-28.5$, Ni $18.4-30.1$, Pb $3-7.4$, V $40.1-92.9$, Hg $0.1-0.3$, Ag $0.1-0.6$, Zn $122.3-158.7$, Mn $261.3-316.5$, Ti $3700-6400$, Fe $3.4-4.7$ y Al $7.6-13.2$.
- Los valores de concentración de metales en ambos núcleos son comparables a los encontrados en sedimentos costeros en otras partes del mundo, que están considerados como ligera o mínimamente contaminados.
- Los factores de enriquecimiento para la mayoría de los metales en ambos núcleos fueron bajos ($FE \leq 2$), lo cual indica una contaminación

mínima. Únicamente metales como Al (para el núcleo San Antonio) y Ag (para ambos núcleos) mostraron valores de FE indicativos de contaminación significativa en algunos estratos. En el caso de la Ag lo anterior puede ser resultado de descargas de aguas residuales domésticas o de la industria petroquímica de la zona; y en el caso del Al, podría deberse al vertimiento de residuos procedentes de procesos derivados del petróleo o al uso de coagulantes en el proceso de tratamiento de aguas. El incremento en los FE de Al también podrían ser debidos a un cambio en la fuente de sedimentos, como lo indican las variaciones en los valores de susceptibilidad magnética observadas a partir de 1933.

Flujos antropogénicos recientes de Metales y C_{org}

- El intervalo de flujos de C_{org} encontrado para el núcleo San Antonio varió de 0.11 a 25.16 mg cm⁻² año⁻¹, mientras que para el núcleo San Francisco entre 2.60 y 21.18 mg cm⁻² año⁻¹.
- Los intervalos de flujos de metales encontrados en el núcleo San Antonio se presentan enseguida. Todas las unidades están expresadas en µg cm⁻² año⁻¹ a excepción de Ti, Fe y Al, cuyas concentraciones están dadas en mg cm⁻² año⁻¹: Cu 0.10-21.61, Ni 0.09-20.11, Pb 0.03-9.0, V 0.14-56.78, Hg 0.0-0.13, Ag 0.0-0.64, Zn 0.44-90.10, Mn 0.83-191.60, Ti 0.02-3.23, Fe 0.17-34.79 y Al 0.45-103.43. En el núcleo San Francisco los intervalos fueron: Cu 1.31-9.66, Ni 0.94-16.27, Pb 0.25-1.65, V 2.05-30.30, Hg 0.01-0.14, Ag 0.0-0.15, Zn 6.10-80.06, Mn 13.67-171.26, Ti 0.19-3.46, Fe 2.02-21.61 y Al 3.61-71.54.
- En el núcleo San Antonio, los perfiles de flujos de metales mostraron tendencias crecientes hasta 1990 y posteriormente se observó una disminución en los flujos hacia años recientes que probablemente se deba al establecimiento de la normatividad ambiental en México a partir de finales de 1980. Por el contrario, a pesar de las actividades de rehabilitación y programas que se han realizado en la zona, en el núcleo San Francisco se observa un incremento en los flujos de metales hacia años recientes.

- De acuerdo a los análisis de correlación de Pearson, el C_{org} y los oxihidróxidos de Fe y Mn juegan un papel importante en la distribución de los metales tanto en el núcleo San Antonio como en el San Francisco. Esta misma observación fue corroborada en el análisis de componentes principales.

10. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Abraham G. M. S., Parker R. J., 2008. Assessment of heavy metal enrichment factors and the degree of contamination in marine sediments from Tamaki Estuary, Auckland, New Zealand. *Environmental Monitoring Assessment*. 136: 227-238.

Acosta-Ruiz Gildardo, 2001. Preliminary atmospheric emissions inventory of Mercury in Mexico. Comisión para la Cooperación Ambiental (CEC): http://www.cec.org/files/pdf/POLLUTANTS/MXHg-air-maps_en.pdf

Adams W. A., 1973. The effect of organic matter on the bulk and true densities of some uncultivated podzolic soils. *European Journal of Soil Science*. 24: 10-17.

Alves J. P. H., Passos E. A., García C. A. B., 2007. Metals and acid volatile sulfide in sediment cores from the Sergine River Estuary, Northeast, Brazil. *Journal of the Brazilian Chemical Society*. 18 (4): 748-758.

Alonso-Hernández C. M., Díaz-Asencio M., Muñoz-Caravaca A., Delfanti R., Papucci C., Ferretti O., Crovato C., 2006. Recent changes in sedimentation regime in Cienfuegos Bay, Cuba, as inferred from ^{210}Pb and ^{137}Cs vertical profiles. *Continental Shelf Research* 26: 153-167.

Appleby P. G., Oldfield F., 1978. The calculation of lead-210 dates assuming a constant rate of supply of unsupported ^{210}Pb to the sediment. *Catena*. 5: 1-8.

Appleby P. G., Oldfield F., 1992. Application of lead-210 to sedimentation studies, p. 731-778. In: M. Ivanovich and R.S. Harmon (eds.), *Uranium series disequilibrium, Application to Earth. Marine and Environmental Science*, Chapter 21. Oxford University. Oxford, 910 pp.

Appleby P. G., 2001. Basin Analysis, Coring and Chronological Techniques. Chronostratigraphic techniques in recent sediments. Kluwer Academic Publishers, Netherlands. 1: 2-32.

Appleby P. G., 2008. Three decades of dating recent sediments by fallout radionuclides: a review. *The Holocene*. 28 (1): 83-93.

Badr N. B., El-Fiky A. A., Mostafa A. R., Al-Mur B. A., 2009. Metal pollution records in core sediments of some Red Sea coastal areas, Kingdom of Saudi Arabia. *Environmental Monitoring and Assessment*. 155 (1-4): 509-526.

Bahena Manjarrez J. L., 1999. Evaluación Espacial y Temporal de los Metales Pesados en la Parte Baja del río Coatzacoalcos. Tesis de Maestría. UNAM: Facultad de Ingeniería, Campus Morelos. Morelos, México.

Baird Colin, 2001. Química Ambiental. Reverté S.A., Barcelona, 648 pp.

Berner Robert A., 1971. Principles of Chemical Sedimentology. McGraw-Hill, Ohio, 240 pp.

Bhattacharyya Gouri K., Johnson Richard A., 1977. Statistical Concepts and Methods. Chapter 12. John Wiley & Sons, New York, 639 pp.

Bianchi T. S., Pennock J. R., Twiley R. R., 1999. Biogeochemistry of Gulf of Mexico Estuaries. John Wiley & Sons, Inc., New York, 428 pp.

Botello A. V., 2005. Características, Composición y Propiedades Físicoquímicas del Petróleo, p. 261-268. In Botello A. V., Rendón-Von Osten J., Gold-Bouchot G., Agraz-Hernández C. (eds.), Golfo de México, Contaminación e Impacto Ambiental: Diagnóstico y Tendencias. 2da Edición. Univ. Autón. de Campeche, Univ. Nal. Autón. de México, Instituto Nacional de Ecología. Campeche, 696 pp.

Bozada L., Páez M., 1986. Fauna Acuática del Río Coatzacoalcos. Serie Medio Ambiente en Coatzacoalcos. Vol. VII. Centro de Ecodesarrollo. México D.F., 131 pp.

Bruland K. W., Bertine K., Koide M., Goldberg E. D., 1974. History of metal pollution in Southern California coastal zone. *Environment Science Technology*. 8: 425-432.

Caitcheon G., 1993. Sediment source tracing using environmental magnetism: a new approach with examples from Australia. *Hydrological Processes* 7: 349-358.

Calvert S. E., Pedersen T. F., 1993. Geochemistry of recent oxic and anoxic marine sediments: Implication for the geological record. *Marine Geology*. 113: 67-68.

Cantwell-Mark G., King-John W., Burgess-Robert M., Appleby-Peter G., 2007. Reconstruction of contaminant trends in a salt wedge estuary with sediment cores dated using a multiple proxy approach. *Marine Environmental Research*. 64: 225-246.

Carro B., Borrego J., López-Gonzalez N., 2007. Comportamiento del FE y otros metales en el agua de un sistema fluvio-marino afectados por procesos de mezcla ácida (Ría de Huelva, España). *Geogaceta*. 43: 71-74.

Cheevaporn V., Jacinto G. S., San Diego-McGlone M. L., 1995. Heavy metal fluxes in Bang Pakong river estuary, Tailandia: Sedimentary vs Diffusive fluxes. *Marine Pollution Bulletin*. 31 (4-12): 290-294.

Chester Roy, 2000. Nutrients, organic carbon and the cycle carbon in sea water, p. 200-241. In: *Marine Geochemistry*. Second Edition. Blackwell Science, London, 506 pp.

Church T. M., Sommerfield C. K., Velinsky D. J., Point D., Benoit C., Amouroux D., Plaa D., Donard O. F. X., 2006. Marsh sediments as records of sedimentation, eutrophication and metal pollution in the urban Delaware Estuary. *Marine Chemistry*. 102: 72-95.

CONAGUA (Comisión Nacional del Agua), 2002. Determinación de la disponibilidad de agua en el acuífero costero de Coatzacoalcos, Estado de Veracruz. México D. F., 23 pp.

CONAGUA (Comisión Nacional del Agua), 2008.

<http://www.conagua.gob.mx/CONAGUA07/NotaP/BOLETIN%20061-08.pdf>

Conrad C. F., Fugate D., Daus J., Chisholm-Brause C. J., Kuehl S. A., 2007. Assessment of the historical trace metal contamination of sediments in the Elizabeth River, Virginia. *Marine Pollution Bulletin*. 54: 385-395.

Consejo de Cuencas, 2003. Consejo de Cuenca del río Coatzacoalcos.

ftp://ftp.consejosdecuenca.org.mx/pub/downloads/docs_basicos/ejecutivos/22-RC.pdf

Coquery M., Welbourn P. M., 1995. The relationship between metal concentration and organic matter in sediments and metal concentration in the aquatic macrophyte *Eriocaulon septangulare*. *Water Research*. 29 (9): 2094-2101.

Davis James A., 1984. Complexation of trace metals by adsorbed natural organic matter. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 48: 679-691.

Dearing J. A., 1999. *Environmental Magnetic Susceptibility. Using the Bartington MS2 System*. Second Edition. Chi Publishing, England, 54 pp.

Dias-Loureiro D., Fernández M. A., Herms F. W., Lacerda L. D., 2009. Heavy metal inputs evolution to an urban hypertrophic coastal lagoon, Rodrigo De

Freitas Lagoon, Rio De Janeiro, Brazil. Environmental Monitoring and Assessment. DOI 10.1007/s10661-008-0652-4.

Díaz-Asencio M., Alonso-Hernández C. M., Bolanos-Álvarez Y., Gómez-Batista M., Pinto V., Morabito R., Hernández-Albernas J. I., Eriksson M., Sánchez-Cabeza J. A., 2009. One Century sedimentary record of Hg and Pb pollution in the Sagua estuary (Cuba) derived from ^{210}Pb and ^{137}Cs chronology. Marine Pollution Bulletin. 59: 108-115.

Domènec Xavier, Peral José, 2006. Química ambiental de sistemas terrestres, Primera Edición. Capítulo 2. Revertè, Barcelona. 239 pp.

Du J. Z., Mu H. D., Song Q., Yan S. P., Gu Y. J., Zhang J., 2008. 100 years of sediment history of heavy metals in Daya Bay, China. Water Air Soil Pollution. 190: 343-351.

Edgington David N., Robbins John A., 1975. Determination of de Activity of Lead-210 in Sediments and Soils. Vol. 3, Chapter 3. EPA (Environmental Protection Agency). <http://www.epa.gov/glnpo/lmmb/methods/lead-210.pdf>

Elsokkary I. H., 1992. Trace metals in sediments and waters: Case study from Egypt. In: Vernet J. P. (Ed), Impact of heavy metals on the environment. Trace Metals in the environment. Elsevier, Amsterdam, 355-379.

Eriksson M. G., Sandgren P., 1999. Mineral magnetic analyses of sediment cores recording recent soil erosion history in central Tanzania. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology. 152 (3-4): 365-383.

Escarcega Arreola E., 2000. Estudio Químico de Sedimentos de la Zona Costera Inmediata al río Coatzacoalcos. Tesis de Licenciatura. UNAM: Facultad de Química, México, D.F.

Escobar Jairo, 2002. Recursos Naturales e Infraestructura. ONU, series CEPAL. 50; 72pp.

<http://www.eclac.org/cgi-bin/getProd.asp?xml=/publicaciones/xml/9/12039/P12039.xml&xsl=/drni/tpl/p9f.xsl&base=/drni/tpl/top-bottom.xsl>

Fairbridge R. W., Bourgeois J., 1978. The Encyclopedia of Sedimentology. Dowden, Hutchinson & Ross, Inc., Stroudsburg, 874 pp.

Fitzgerald W. F., Engstrom D. R., Mason R. P., Nater E. A., 1998. The case for atmospheric mercury contamination in remote areas. Critical Review. Environmental Science & Technology. 32 (1): 1-7.

Folk R. L., 1974. Petrology and sedimentary rocks. Hemphill, Austin, Texas, 183 pp.

Fuller C. C., Van Geen A., Baskaran M., Anima R., 1999. Sediment chronology in San Francisco Bay, California, defined by ^{210}Pb , ^{234}Th , ^{137}Cs y $^{239,240}\text{Pu}$. Marine Chemistry. 64: 7-27.

Luoma S. N., 1990. Processes Affecting Metal Concentrations in Estuarine and Coastal Marine Sediments, p. 51-66. In: Furness R. W., Rainbow P. S. (eds.), Heavy Metals in the Marine Environment. CRS Press Inc. Florida, 264pp.

Gassós Guillermo, 2007. Potencial Vulcano Espeleológico, Los Tuxtlas: Reserva de la Biósfera. Espeleología. 218: 7pp.

Gaudette H., Flight W., 1974. An inexpensive titration method for the determination of organic carbon in recent sediments. Journal of Sedimentary Petrology. 44 (1): 249-253.

Gelen A., Díaz O., Simón M. J., Herrera E., Soto J., Gómez J., Ródenas C., Beltrán J., Ramírez M., 2003. ^{210}Pb dating of sediments from Havana Bay. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 256: 561-654.

Giner R. F., 2005. Perspectivas de la normatividad ambiental en México. <http://www.ine.gob.mx/ueajei/publicaciones/gacetitas/gaceta36/g9536621.html>

Glasby G. P., Szefer P., 1998. Marine pollution in Gdansk Bay, Puck Bay and the Vistula Lagoon, Poland: An overview. *The Science of the Total Environment*. 212: 49-57.

Godoy J. M., Moreira I., Bragaça M. J., Wanderley C., Mendes L. B., 1998. A study of Guanabara Bay sedimentation rates. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 227: 157-160.

Godoy J. M., Carvalho F., Cordilha A., Matta L. E., Godoy M. L., 2005. ^{210}Pb content in natural gas pipeline residues ("black powder") and its correlation with the chemical composition. *Journal of Environmental Radioactivity*. 83: 101-111.

Goni M. A., Cathey M. W., Kim Y. H., Voulgaris G., 2005. Fluxes and sources of suspended organic matter in an estuarine turbidity maximum region during low discharge conditions. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*. 63: 683-700.

Goldberg E. D., 1963. Geochronology with ^{210}Pb in radioactive dating, p. 131-131. In: *Radioactivity Dating*. IAEA, Vienna.

Hair J. F., Anderson R. E., Tatham R. L., Black W. C., 1998. *Multivariate Data Analysis*, Fifth Edition. Prentice Hall, New Jersey, 730 pp.

Hatch W. R., Ott W. L., 1968. Determination of sub-microgram quantities of mercury by atomic absorption spectrophotometry. *Analytical Chemistry*. 40 (14): 2085-2087.

Hein J. R., Koschinsky A., McIntyre B. R., 2005. Mercury and Silver-rich ferromanganese oxides, Southern California borderland: Deposit model and environmental implications. *Economic Geology*. 100 (6): 1151-1168.

Helz G. R., Huggett R. J., Hill J. M., 1975. Behavior of Mn, Fe, Cu, Zn, Cd and Pb discharged from a wastewater treatment plant into an estuarine environment. *Water Research*. 9 (7): 631-636.

Heyvaert A. C., Reuter J. E., Slotton D. G., Goldman C. R., 2000. Paleolimnological reconstruction of historical atmospheric lead and mercury deposition at Lake Tahoe, California-Nevada. *Environmental Science and Technology*. 34 (17): 3588-3597.

Hilton J., 1987. A simple model for the interpretation of magnetic records in lacustrine and ocean sediments. *Quaternary Research* 27, 160-166.

Hirons K. R., Thompson R., 1986. Palaeoenvironmental application of magnetic measurements from inter-drumlin hollow lake sediments near Dugannon, Co. Tyrone, Northern Ireland. *Boreas*. 15 (2): 117-135.

Ho H. H., Swennen R., Van Damme A., 2010. Distribution and contamination status of heavy metals in estuarine sediments near Cua Ong Harbor, Ha Long Bay, Vietnam. *Geologica Belgica*. 13: 37-47.

INEGI, 2004. Instituto Nacional de Estadística Geografía e Informática.
<http://www.inegi.gob.mx/est/contenidos/espanol/rutinas/ept.asp?t=mamb95&s=est&c=8487>

Ip C. C. M., Li X. D., Zhang G., Farmer J. G., Wai O. W. H., Li Y. S., 2004. Over one hundred years of trace metals fluxes in the sediments of the Pearl River Estuary, South China. *Environmental Pollution*. 132: 157-172.

Irabien M. J., Cearreta A., Leorri E., Cómez J., Viguri J., 2008. A 130 year record of pollution in the Suances estuary (southern Bay of Biscay): implications for environmental Management. *Marine Pollution Bulletin*. 56: 1719-1727.

Ishiki Ishihara Mario, 1995. Una nueva especie de *Rhamnus* (Rhamnaceae) del cerro Salomón, Sierra Atravesada, Oaxaca, México. *Novon*. 5 (2): 167-170.

Ivanovich M., Latham A. G., Ku T. L., 1992. Uranium-series disequilibrium applications in geochronology, p. 62-89. In: Ivanovich M., Harmon R. S. (eds.), Uranium-Series Disequilibrium: Applications to Earth, Marine, and Environmental Sciences. Clarendon Press, Oxford, 910 pp.

Jha S. K., Chavan S. B., Pandit G. G., Sadasivan F., 2003. Geochronology of Pb and Hg pollution in a coastal marine environment using global fallout ^{137}Cs . Journal of Environmental Radioactivity. 69: 145-157.

Kaplan R. M., Saccuzzo D. P., 2006. Pruebas Psicológicas. Principios, aplicaciones y temas, Capítulo 3. Thomson, México D.F., 768 pp.

Krishnaswami S., Lal-Martin D., Meybeck J. M., 1971. Geochronology of lake sediments. Earth and Planetary Science Letters. 11: 407-414.

Langston W. J., Bebianno M. J., 1998. Metal metabolism in aquatic environments. Chapter 5. Ecotoxicology series 7. Chapman & Hall, London, 122-123.

Le Cloarec M. F., Bonte P. H., Lestel L., Lefèvre I., Avrault S., 2009. Sedimentary record of metal contamination in the Seine River during the last Century. Physics and Chemistry of the Earth. In Press.

Lee S. V., Cundy A. B. 2001. Heavy metal contamination and mixing processes in sediments from the Humber Estuary, Eastern England. Estuarine, Coastal and Shelf Science. 53: 619-636.

Li Y., Wang X. L., Huang G. H., Zhang B. Y., Guo S. H., 2009. Adsorption of Cu and Zn onto Mn/Fe oxides and organic materials in the extractable fractions of river superficial sediments. Journal of Soil Contamination. 18 (1): 87-101.

Lieser K. H., 2001. Nuclear and Radiochemistry: Fundamentals and Applications. Revised Ed., Wiley & Verlag, VHC, Berlin, 474 pp.

López Ramos Ernesto, 1993. Geología general y de México. Editorial Trillas, México, 288 pp.

Lopez P., Lluch X., Vidal M., Morguá J. A., 1996. Adsorption of phosphorus on sediments of the Balearic Islands (Spain) related to their composition. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*. 42: 185-196.

Loring D. H., 1990. Lithium – A new approach for the granulometric normalization of trace metal data. *Marine Chemistry*. 29: 155-168.

Loring D. H., Rantala R. T., 1992. Manual for the geochemical analyses of marine sediments and suspended particulate matter. Reference methods for marine pollution studies, No. 63. UNEP (United Nations Environment Programme), 74 pp.

Lu Y., Meyers P. A., Eadie B., Robbins J. A., 2009. Carbon cycling in Lake Erie during cultural eutrophication over the last century inferred from the stable carbon isotope composition of sediments. *Journal of Paleolimnology*. DOI 10.1007/s10933-009-9330-y.

Lynch J. C., Meriwether J. R., McKee B. A., Vera-Herrera F., Twilley R. R., 1989. Recent accretion in mangrove ecosystems based on ^{137}Cs and ^{210}Pb . *Estuaries*. 12 (4): 284-299.

Mattielli N., Petit C. J., Deboudt K., Flament P., Perdrix E., Taillez A., Rimetz-Planchon J., Weis D., 2009. Zn isotope study of atmospheric emissions and dry depositions within a 5 Km radius of a Pb-Zn refinery. *Atmospheric Environment*. 43: 1265-1272.

McCaffrey R., Thomson J., 1980. A record of the accumulation of sediment and trace metals in a Connecticut salt marsh. *Advances in Geophysics* 22: 165-236.

Méndez-Jaime C. G., 1998. Dinámica Química del Estuario del Río Coatzacoalcos. Tesis de Maestría. UNAM: Facultad de Ciencias, México, D.F.

Mil-Homens M., Branco V., Vale C., Boer W., Alt-Epping U., Abrantes F., Vicente M., 2009. Sedimentary record of anthropogenic metal inputs in Tagus prodelta (Portugal). *Continental Shelf Research*. 29 : 381-392.

Muñoz P., Sellanes J., Lange C., Palma M., Salamanca M. A., 2007. Temporal variability of ^{210}Pb fluxes and bioturbation in shelf sediments Veneta the high primary production area off Concepción, central-southern Chile (36°S). *Progress in Oceanography*. 75: 586-602.

Oldfield F., Dearing, J. A., Thompson R., Garret-Jones S., 1978. Some magnetic properties of lake sediments and their possible links with erosion rates. *Polskie Archiwum Hydrobiologii* 25, 321-331.

Oldfield F., Appleby P. G., 1984. Empirical testing of ^{210}Pb -dating models for lake sediments, p. 93-124. In: Haworth, E.Y. & J. W. G. Lund (eds.), *Lake Sediments and Environmental History*. Leicester University Press, UK.

Ortiz-Pérez M. A., De la Lanza-Espino G., 2006. Segunda Parte: Litoral del Golfo de México y Mar Caribe de México, en *Diferenciación del Espacio Costero de México: un Inventario Regional*. Serie: Textos Universitarios. UNAM: Instituto de Geografía. México, D. F., 43-49.

Ortiz-Zamora G. V., 2000. Análisis de Contaminación en Sedimentos y Bentos en el Bajo río Coatzacoalcos, Veracruz. Tesis de Maestría. UNAM: Facultad de Ciencias. México, D.F.

Osuji L. C., Adesiyun S. O., 2005. Extractable hydrocarbons, nickel and vanadium contents of Ogbodo-Isiokpo oil spill polluted soils in Niger delta, Nigeria. *Environmental Monitoring and Assessment*. 110: 129-139.

Pacyna Jozef M., 1984. Estimation of the atmospheric emissions of trace elements from anthropogenic sources in Europe. *Atmospheric Environment*. 18 (1): 41-50.

Páez-Osuna F., Mandelli E. F., 1984. ^{210}Pb in a tropical coastal lagoon sediment core. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*. 20: 367-374.

Páez-Osuna F., Botello A. V., Villanueva S., 1986. Heavy metals in Coatzacoalcos Estuary and Ostión Lagoon, Mexico. *Marine Pollution Bulletin*. 17: 516-519.

Paropkari A. L., Iyer S. D., Chauhan O. S., Babu P., 1991. Depositional environments inferred from variations of calcium carbonate, organic carbon, and sulfide sulfur: a core from Southeastern Arabian Sea. *Geo-Marine Letters*. 11: 96-102.

Pattan J. N., Masuzawa T., Borole D. V., Parthiban G., Jauhari P., Yamamoto M., 2005. Biological productivity, terrigenous influence and noncrustal elements supply to the central Indian Ocean Basin: Paleoceanography during the past~1 Ma. *Journal of Earth System Science*. 114 (1): 63-74.

Peacock C., Sherman D. M., 2007. Crystal-chemistry of Ni in marine ferromanganese crusts and nodules. *American Mineralogist*. 92 (7): 1087-1092.

PEMEX (Petróleos Mexicanos), 2008. Informe Anual 2007. <http://www.ri.pemex.com/index.cfm?action=content§ionID=134&catID=12200>

PEMEX (Petróleos Mexicanos), 2008. Productos / servicios y sus principales aplicaciones. <http://www.pemex.com/index.cfm?action=content§ionID=4&catID=10015>

Poppe L. J., Commeau J. A., 1991. Mineralogy of the silt fraction in surficial sediments from the outer continental shelf off Southeastern New England. *Journal of Sedimentary Research*. 61(1): 54-64.

Preiss N., Mélières M. A., Pourchet M., 1996. A compilation of data on lead 210 concentration in surface air and fluxes at the air-surface and water-sediment interfaces. *Journal of Geophysical Research*. 101: 28847-28862.

Programa de Desarrollo de la Región de Las Selvas 1999-2004. Gobierno del estado de Veracruz. Primera Edición. México, 246 pp.

Poulton S. W., Raiswell R., 2002. A low-temperature geochemical cycle of iron: from continental fluxes to marine sediment deposition. *American Journal of Science*. 302: 774-805.

Ravichandran M., Baskaran M., Santschi P. H., Bianchi T., 1995. Geochronology of sediments in the Sabine-Neches estuary, Texas. U.S.A. *Chemical Geology (Isotope Geoscience Section)*. 125: 291-306.

Rey D., López-Rodríguez N., Rubio B., Vilas F., Mohamed K., Pazos O., Bógalo M. F., 2000. Propiedades magnéticas de los sedimentos de tipo estuarino. El caso de las rías Baixas. *Journal of Iberian Geology*. 26: 151-169.

Robbins J. A., 1978. Geochemical and geophysical application of radioactive lead isotopes, p. 332-367. In: J. O. Nriagu (ed.), *Biogeochemistry of lead in the environment*. Elsevier Scientific, Amsterdam.

Robbins J. A., Edgington D. N., Kemp A. L. W., 1978. Comparative ^{210}Pb , ^{137}Cs and pollen geochronologies of sediments from lakes Ontario and Erie. *Quaternary Research*. 10: 256-278.

Rosales-Hoz L., Carranza Edwards A., 1998. Heavy Metals in Sediments from Coatzacoalcos River, México. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. 60: 553-561.

Rosales-Hoz L., Cundy A.B., Bahena-Manjarrez J.L., 2003. Heavy metals in sediment cores from a tropical estuary affected by anthropogenic discharges:

Coatzacoalcos estuary, Mexico. *Estuarine Coastal and Shelf Science*. 58: 117-126.

Rosales-H. L., Carranza-Edwards A., Carvajal-Romero P., Mendez C. J., Ruiz-Santoyo M. E., 2003. Physico-chemical seasonal variability of a tropical estuary: major and minor elements in water and air. *Environmental Geology*. 44: 790-798.

Rosales-Hoz L., Carranza-Edwards A., 2005. Estudio geoquímico de metales en el Estuario del río Coatzacoalcos, p.389-406. In A. V. Botello, J. Rendón von Osten, G. Gold-Bouchot y C. Agraz-Hernández (eds.), *Golfo de México, Contaminación e Impacto Ambiental: Diagnóstico y Tendencias 2da. Edición*. Univ. Autón. De Campeche, Univ. Nal. Autón. De México, Instituto Nacional de Ecología, Campeche México, 696pp.

Ruiz-Fernández A., 1999. Distribución espacial temporal de metales pesados en sedimentos lacustres de la cuenca de México: Chalco, Texcoco y Cuautitlán Izcalli, Estado de México. Tesis Doctoral, ICMYL-UNAM, 204.

Ruiz-Fernández A. C., Hillaire-Marcel C., Ghaleb B., Soto-Jiménez M., Páez-Osuna F., 2002. Recent sedimentary history of anthropogenic impacts on the Culiacan River Estuary, Northwestern Mexico: geochemical evidence from organic matter and nutrients. *Environmental Pollution*. 118: 365-377.

Ruiz-Fernández A. C., Páez-Osuna F., Soto-Jiménez M., Hillaire-Marcel M., Ghaleb B., 2003. The loading history of trace metals and nutrients in Altata-Ensenada del Pabellón, lagoon complex, northwestern Mexico. *Journal of Environmental Radioactivity* 69: 129-143.

Ruiz-Fernández A. C., Páez-Osuna F., Urrutia-Fucugauchi J., Preda M., Rehault I., 2004. Historical trace metal fluxes in the Mexico City Metropolitan Zone as evidenced by a sedimentary record from Espejo de los Lirios lake. *Journal of Environmental Monitoring*. 6: 473-480.

Ruiz-Fernández A. C., Páez-Osuna F., Urrutia-Fucugauchi J., Preda M., 2005. ^{210}Pb geochronology of sediment accumulation rates in Mexico City Metropolitan Zone as recorded at Espejo de los Lirios lake sediments. *Catena* 61: 31-48.

Ruiz-Fernández A. C., Hillaire-Marcel C., Páez-Osuna F., Ghaled B., Caballero M., 2007. ^{210}Pb chronology and trace metals geochemistry at Los Tuxtlas, Mexico, as evidenced by a sedimentary record from the Lago Verde crater lake. *Quaternary Research*. 67: 181-192.

Ruiz-Fernández A. C., Frignani M., Tesi T., Bojórquez-Leyva H., Bellucci L. G., Páez-Osuna F., 2007. Recent sedimentary history of organic matter and nutrient accumulation in the Ohuira Lagoon, Northwestern Mexico. *Environmental Contamination and Toxicology*. 53: 159-167.

Ruiz-Fernández A. C., Frignani M., Hillaire-Marcel C., Ghaleb B., Arvizu M. D., Raygoza-Viera J. R., Páez-Osuna F., 2009. Trace metals (Cd, Cu, Hg and Pb) accumulation recorded in the intertidal mudflat sediments of three coastal lagoons in the Gulf of California, Mexico. *Estuaries and Coasts*. 32 (3): 551-564.

Ruiz-Fernández A. C., Hillaire-Marcel C., De Vernal A., Machain-Castillo M. L., Vásquez L., Ghaled B., Aspiazu-Fabián J. A., Páez-Osuna F., 2009. Changes of coastal sedimentation in the Gulf of Tehuantepec, South Pacific Mexico, over the last 100 years from short-lived radionuclide measurements. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*. 82: 525-536.

Ruiz-Fernández A. C., Sánchez-Cabeza J. A., 2009. Diagénesis y ^{210}Pb . In: J. A. Sanchez-Cabeza, M. Diaz-Asencio y Ana Carolina Ruiz-Fernández. Radiocronología de los sedimentos costeros utilizando ^{210}Pb : modelos, validación y aplicaciones. IAEA (International Atomic Energy Agency), Proyecto RLA-7012. En prensa.

Sandgren P., Fredskild B., 1991. Magnetic measurements recording Late Holocene man-induced erosion in S Greenland. *Boreas* 20, 315-331.

Sanz-Montero M. E., 2002. Aportes de sedimentos a embalses y tasas de erosión en distintos sectores de la cuenca del Ebro. *Geogaceta*. 32: 223-226.

SEMARNAT (Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales), 2008. Declaratoria de la clasificación del río Coatzacoalcos, sus afluentes (río Calzadas, arroyo Gopalapa y arroyo Teapa) y la Laguna de Pajaritos.

[http://www.ordenjuridico.gob.mx/Federal/PE/APF/APC/SEMARNAT/Declaratorias/06022008\(1\).pdf](http://www.ordenjuridico.gob.mx/Federal/PE/APF/APC/SEMARNAT/Declaratorias/06022008(1).pdf)

SEMARNAT (Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales), 2008. Dimensión y volumen de descarga en la desembocadura de ríos principales.

http://app1.semarnat.gob.mx/dgeia/informe_2008/compendio_2008/compendio_2008/10.100.8.236_8080/archivos/03_Dimension_ambiental/01_Agua/D3_AGU_A01_05.pdf

Shiff K. C., Weisberg S. B., 1999. Iron as a reference element for determining trace metal enrichment in Southern California coastal shelf sediments. *Marine Environment Research*. 48: 161-176.

Shukla-Bhagwan S., 1943. Sedimentation rate through environmental radioactivity (models and applications). Environmental research and publications Inc., Ontario, 192 pp.

Shut'ko A. P., 1984. Processing and utilization of aluminium-containing wastes in petroleum refineries and petrochemical plants. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*. 20 (6): 313-314.

Silva S. N., Rojas H. N., 2005. Contenido de carbono orgánico, nitrógeno orgánico y diagénesis temprana en sedimentos superficiales de la zona de canales australes de Chile. Boca del Guafo (43° 47' s) a canal Pulluche (45° 49' s). *CIMAR. Investigaciones Marinas* 33 (2):183-194.

Snowball I. F., Thompson R., 1990. A mineral magnetic study of Holocene sedimentation in Lough Catherine, Northern Ireland. *Boreas* 19, 127-146.

Spiegel Murray R., 1991. *Estadística. Segunda Edición. Capítulo 14.* McGraw-Hill, Madrid, 556 pp.

Sorgente D., Frignani M., Langone L., Ravaioli M., 1999. Chronology of Marine Sediments, Interpretation of activity-depth profiles of ^{210}Pb and other radioactive tracers, Part I. Consiglio Nazionale delle Ricerche Istituto per la Geologia Marina, Bologna. 32 pp.

Stein Ruediger, 1990. Organic carbon content / sedimentation rate relationship and its paleoenvironmental significance for marine sediments. *Geo-Marine Letters*. 10, 37-44.

Sun Q., Chu G., Liu J., Gao D., 2006. A 150-y record of heavy metals in the varved sediments of lake Bolterskardet, Svalbard. *Artic, Antarctic and Alpine Research*. 38 (3): 436-445.

Surratt D., Cherrier J., Robinson L., Cable J., 2008. Chronology of sediment nutrient geochemistry in Apalachicola Bay, Florida. *Journal of Coastal Research*. 24 (3): 660-671.

Sutherland R. A., 2000. Bed sediment-associated trace metals in an urban stream, Oahu, Hawaii. *Environmental Geology*. 39: 611-627.

Tessier A., Fortin D., Belzile N., Devitre R. R., Leppard G. G., 1996. Metal sorption to diagenetic iron and manganese oxyhydroxides and associated organic matter: Narrowing the gap between field and laboratory measurements. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 60 (3): 387-404.

Thompson R., Bloemendal J., Dearing J.A., Oldfield F., Rummery T.A., Stober J.C., Turner G. M., 1980. Environmental applications of magnetic measurements. *Science* 207, 481-486.

Thompson R., Oldfield F., 1986. Environmental Magnetism. Allen & Unwin, London, 227 pp.

Thorson-Brown E., Le Callonnec L., German C. R., 2000. Geochemical cycling of redox-sensitive metals in sediments from lake Malawi: a diagnostic of paleotracer for episodic changes in mixing depth. *Chemica et Cosmochimica Acta*. 64 (20): 3515-3523.

UNAM (Universidad Nacional Autónoma de México) – INEGI (Instituto Nacional de Estadística Geografía e Informática), 1994. Carta Tectónica de los Estados Unidos Mexicanos, Padilla Sánchez R. J., Martínez Serrano R. G., Torrez Rodríguez V. (eds.), México.

Uwitec Sampling Equipment. <http://www.uwitec.at/html/frame.html>

Vázquez-Botello A., Páez-Osuna F., 1986. El Problema Crucial: La Contaminación. Serie Medio Ambiente en Coatzacoalcos. Centro de Ecodesarrollo. Vol 1, México D.F., 180 pp.

Vázquez F.G., Sharma V.K., Pérez-Cruz L., 2002. Concentrations of elements and metals in sediments of the southeastern Gulf of Mexico. *Environmental Geology*. 42: 41-46.

Verosub K. L., Roberts A. P., 1995. Environmental magnetism: past, present and future. *Journal of Geophysical Research*. 100: 2175-2192.

Wang J., Huang C. P., Pirestani D., 2003. Interactions of silver with waster water constituents. *Water Research*. 37: 4444-4452.

Warren L. A., Zimmerman A. P., 1994. Suspended particulate oxides and organic matter interactions in trace metal sorption reactions in a small urban river. *Biogeochemistry*. 23: 21-34.

Weis D. A., Callaway J. C., Geisberg R. M., 2001. Vertical accretion rates and heavy metals chronologies in wetland sediments of the Tijuana estuary. *Estuaries*. 24 (6A): 840-850.

Wenk H-R., Bulakh A., 2004. *Minerals: their constitution and origin*. Cambridge University Press, Cambridge, 646 pp.

Wood A. K., Ahmad Z., Azhar N., Shazili M., Yaakob R., Carpenter R., 1997. Geochemistry of sediments in Johor strait between Malaysia and Singapore. *Continental Shelf Research*. 17 (10): 1207-1228.

Xiaoxia L., Shikui Z., Lifeng N., 2006. Sources and preservation of organic matter in recent sediment from the Changjiang (Yangtze River) Estuary, China. *Scientia Marina*. 70 (1): 47-58.

Yongming H., Peixuan D., Junji C., Posmentier E. S., 2006. Multivariate analysis of heavy metal contamination in urban dusts of Xi'an, Central China. *Science of the Total Environment*. 355: 176-186.

Zourarah B., Maanan M., Robin M., Carruesco C., 2008. Sedimentary records of anthropogenic contribution to heavy metal content in Oum Er Bia estuary (Morocco). *Environmental Chemistry Letters*. 7: 67-78.

Zimmerman Andrew R., Canuel Elizabeth A., 2000. A geochemical record of eutrophication and anoxia in Chesapeake Bay sediments: anthropogenic influence on organic matter composition. *Marine Chemistry*. 69: 117-137.

11. ANEXOS

Anexo 1. Valores de Humedad (%), Porosidad (%), Densidad seca aparente (DSA; g cm^{-3}) y Masa_{acum} (g cm^{-2}) para el núcleo San Antonio.

| Prof. (cm) | Humedad (%) | Porosidad (%) | DSA (g cm^{-3}) | Masa _{acum} (g cm^{-2}) |
|------------|-------------|---------------|----------------------------|---|
| 0.5 | 65.64 | 82.69 | 0.43 | 0.22 |
| 1.5 | 61.44 | 79.93 | 0.50 | 0.68 |
| 2.5 | 56.62 | 76.54 | 0.59 | 1.23 |
| 3.5 | 58.97 | 78.23 | 0.54 | 1.79 |
| 4.5 | 55.36 | 75.61 | 0.61 | 2.37 |
| 5.5 | 54.22 | 74.75 | 0.63 | 2.99 |
| 6.5 | 51.23 | 72.43 | 0.69 | 3.65 |
| 7.5 | 52.00 | 73.03 | 0.67 | 4.33 |
| 8.5 | 51.27 | 72.45 | 0.69 | 5.01 |
| 9.5 | 51.43 | 72.58 | 0.69 | 5.70 |
| 10.5 | 50.78 | 72.06 | 0.70 | 6.39 |
| 11.5 | 52.46 | 73.39 | 0.67 | 7.08 |
| 12.5 | 52.38 | 73.33 | 0.67 | 7.74 |
| 13.5 | 52.51 | 73.43 | 0.66 | 8.41 |
| 14.5 | 52.39 | 73.34 | 0.67 | 9.07 |
| 15.5 | 52.16 | 73.16 | 0.67 | 9.74 |
| 16.5 | 52.66 | 73.55 | 0.66 | 10.41 |
| 17.5 | 55.06 | 75.39 | 0.62 | 11.05 |
| 18.5 | 55.87 | 75.99 | 0.60 | 11.65 |
| 19.5 | 55.18 | 75.47 | 0.61 | 12.26 |
| 20.5 | 55.37 | 75.62 | 0.61 | 12.87 |
| 21.5 | 54.71 | 75.13 | 0.62 | 13.49 |
| 22.5 | 54.29 | 74.81 | 0.63 | 14.11 |
| 23.5 | 47.03 | 68.94 | 0.78 | 14.82 |
| 24.5 | 55.32 | 75.59 | 0.61 | 15.51 |
| 25.5 | 53.96 | 74.55 | 0.64 | 16.13 |
| 26.5 | 52.85 | 73.70 | 0.66 | 16.78 |
| 27.5 | 51.91 | 72.96 | 0.68 | 17.45 |
| 28.5 | 52.08 | 73.10 | 0.67 | 18.12 |
| 29.5 | 53.79 | 74.42 | 0.64 | 18.78 |
| 30.5 | 53.40 | 74.12 | 0.65 | 19.42 |
| 31.5 | 53.17 | 73.95 | 0.65 | 20.07 |
| 32.5 | 55.39 | 75.63 | 0.61 | 20.70 |
| 33.5 | 55.46 | 75.69 | 0.61 | 21.31 |
| 34.5 | 52.84 | 73.69 | 0.66 | 21.94 |
| 35.5 | 51.84 | 72.90 | 0.68 | 22.61 |
| 36.5 | 52.03 | 73.06 | 0.67 | 23.28 |
| 37.5 | 51.63 | 72.74 | 0.68 | 23.96 |
| 38.5 | 51.70 | 72.79 | 0.68 | 24.64 |
| 39.5 | 51.35 | 72.52 | 0.69 | 25.32 |
| 40.5 | 51.30 | 72.47 | 0.69 | 26.01 |
| 41.5 | 49.69 | 71.18 | 0.72 | 26.72 |
| 42.5 | 47.86 | 69.65 | 0.76 | 27.46 |
| 43.5 | 47.97 | 69.75 | 0.76 | 28.21 |
| 44.5 | 47.53 | 69.37 | 0.77 | 28.98 |

Anexo 2. Valores de Humedad (%), Porosidad (%), Densidad seca aparente (DSA; g cm^{-3}) y $\text{Masa}_{\text{acum}}$ (g cm^{-2}) para el núcleo San Francisco.

| Prof. (cm) | Humedad (%) | Porosidad (%) | DSA (g cm^{-3}) | $\text{Masa}_{\text{acum}}$ (g cm^{-2}) |
|-------------------|--------------------|----------------------|--|---|
| 0.5 | 67.72 | 83.99 | 0.40 | 0.20 |
| 1.5 | 65.90 | 82.85 | 0.43 | 0.61 |
| 2.5 | 62.69 | 80.77 | 0.48 | 0.87 |
| 3.5 | 62.59 | 80.70 | 0.48 | 1.55 |
| 4.5 | 59.44 | 78.56 | 0.54 | 2.06 |
| 5.5 | 59.35 | 78.49 | 0.54 | 2.60 |
| 6.5 | 59.67 | 78.72 | 0.53 | 3.13 |
| 7.5 | 59.08 | 78.30 | 0.54 | 3.67 |
| 8.5 | 58.40 | 77.82 | 0.55 | 4.22 |
| 9.5 | 56.05 | 76.13 | 0.60 | 4.79 |
| 10.5 | 55.27 | 75.54 | 0.61 | 5.40 |
| 11.5 | 56.18 | 76.22 | 0.59 | 6.00 |
| 12.5 | 55.98 | 76.07 | 0.60 | 6.60 |

Anexo 3. Clasificación del sedimento (%) por tamaño de grano en el núcleo San Antonio.

| Prof. (cm) | Arenas | Limos | Arcillas | Finos |
|-------------------|---------------|--------------|-----------------|--------------|
| 1.5 | 14.60 | 49.18 | 23.64 | 72.82 |
| 3.5 | 12.97 | 59.78 | 14.97 | 74.75 |
| 5.5 | 19.94 | 69.68 | 2.48 | 72.16 |
| 7.5 | 47.24 | 40.08 | 1.89 | 41.97 |
| 9.5 | 34.47 | 52.80 | 4.16 | 56.96 |
| 11.5 | 39.00 | 54.23 | 2.09 | 56.32 |
| 13.5 | 25.78 | 57.96 | 8.18 | 66.13 |
| 15.5 | 14.62 | 75.77 | 0.00 | 75.77 |
| 17.5 | 33.83 | 56.56 | 0.00 | 56.56 |
| 19.5 | 22.67 | 58.55 | 6.48 | 65.04 |
| 21.5 | 44.38 | 43.66 | 0.90 | 44.55 |
| 23.5 | 24.03 | 63.54 | 0.50 | 64.04 |
| 25.5 | 37.56 | 45.55 | 4.20 | 49.75 |
| 27.5 | 47.68 | 49.88 | 0.00 | 49.88 |
| 29.5 | 30.46 | 62.03 | 0.00 | 62.03 |
| 31.5 | 32.03 | 47.41 | 9.36 | 56.77 |
| 33.5 | 37.77 | 44.72 | 11.85 | 56.57 |
| 35.5 | 19.70 | 76.93 | 1.19 | 78.12 |
| 37.5 | 24.50 | 64.12 | 1.59 | 65.71 |
| 39.5 | 22.57 | 65.88 | 2.94 | 68.82 |
| 41.5 | 31.20 | 60.87 | 3.88 | 64.74 |
| 43.5 | 41.09 | 49.11 | 1.87 | 50.98 |

Anexo 4. Clasificación del sedimento (%) por tamaño de grano en el núcleo San Francisco.

| Prof. (cm) | Arenas | Limos | Arcillas | Finos |
|-------------------|---------------|--------------|-----------------|--------------|
| 1.5 | 14.44 | 27.35 | 51.62 | 78.97 |
| 2.5 | 28.00 | 33.74 | 35.09 | 68.83 |
| 3.5 | 18.98 | 25.86 | 48.48 | 74.34 |
| 4.5 | 23.68 | 44.21 | 27.37 | 71.58 |
| 5.5 | 29.47 | 14.69 | 50.15 | 64.84 |
| 6.5 | 31.53 | 27.06 | 40.60 | 67.66 |
| 7.5 | 19.01 | 26.20 | 48.64 | 74.84 |
| 8.5 | 41.26 | 31.55 | 23.32 | 54.87 |
| 9.5 | 25.41 | 18.60 | 49.80 | 68.40 |
| 10.5 | 24.96 | 32.30 | 35.11 | 67.42 |
| 11.5 | 40.16 | 8.95 | 45.43 | 54.38 |
| 13.5 | 28.41 | 11.93 | 52.07 | 64.00 |

Anexo 5. Concentraciones de C_{org} (%) para los núcleos San Antonio y San Francisco.

| Prof. (cm) | C_{org} San Antonio | C_{org} San Francisco |
|-------------------|---|---|
| 0.5 | 2.48 | 3.91 |
| 1.5 | 2.65 | 3.75 |
| 2.5 | 2.84 | 3.60 |
| 3.5 | 2.65 | 4.58 |
| 4.5 | 2.63 | 4.10 |
| 5.5 | 2.51 | 4.25 |
| 6.5 | 2.13 | 4.97 |
| 7.5 | 2.61 | 5.39 |
| 8.5 | 2.61 | 4.94 |
| 9.5 | 2.86 | 4.60 |
| 10.5 | 2.68 | 5.23 |
| 11.5 | 3.20 | 5.08 |
| 12.5 | 2.69 | 5.74 |
| 13.5 | 2.93 | |
| 14.5 | 2.47 | |
| 15.5 | 2.82 | |
| 16.5 | 2.90 | |
| 17.5 | 4.17 | |
| 18.5 | 3.89 | |
| 19.5 | 3.81 | |
| 20.5 | 4.14 | |
| 21.5 | 3.95 | |
| 22.5 | 3.30 | |
| 23.5 | 3.01 | |
| 24.5 | 3.33 | |

| | |
|------|------|
| 25.5 | 3.21 |
| 26.5 | 2.94 |
| 27.5 | 3.09 |
| 28.5 | 3.01 |
| 29.5 | 2.64 |
| 30.5 | 3.03 |
| 31.5 | 2.81 |
| 32.5 | 3.01 |
| 33.5 | 4.56 |
| 34.5 | 4.68 |
| 35.5 | 4.29 |
| 36.5 | 4.21 |
| 37.5 | 4.38 |
| 38.5 | 3.38 |
| 39.5 | 2.85 |
| 40.5 | 3.45 |
| 41.5 | 3.40 |
| 42.5 | 3.57 |
| 43.5 | 2.87 |
| 44.5 | 2.33 |

Anexo 6. Concentraciones de C_{inorg} (%) para los núcleos San Antonio y San Francisco.

| Prof. (cm) | C_{inorg} San Antonio | C_{inorg} San Francisco |
|-------------------|---|---|
| 0.5 | 3.64 | 0.16 |
| 1.5 | 2.97 | 1.80 |
| 2.5 | 2.49 | 2.23 |
| 3.5 | 5.68 | 2.01 |
| 4.5 | 3.75 | 0.02 |
| 5.5 | 1.99 | 2.32 |
| 6.5 | 2.50 | 1.42 |
| 7.5 | 3.20 | 1.09 |
| 8.5 | 2.34 | 0.62 |
| 9.5 | 3.89 | 1.15 |
| 10.5 | 0.30 | 3.24 |
| 11.5 | 5.89 | 1.46 |
| 12.5 | 5.52 | 2.21 |
| 13.5 | 6.68 | |
| 14.5 | 4.79 | |
| 15.5 | 3.69 | |
| 16.5 | 10.17 | |
| 17.5 | 2.70 | |
| 18.5 | 2.73 | |
| 19.5 | 4.20 | |
| 20.5 | 3.07 | |
| 21.5 | 3.64 | |
| 22.5 | 4.15 | |
| 23.5 | 2.71 | |
| 24.5 | 7.86 | |

| | |
|------|-------|
| 25.5 | 3.73 |
| 26.5 | 4.89 |
| 27.5 | 2.07 |
| 28.5 | 3.75 |
| 29.5 | 3.79 |
| 30.5 | 4.66 |
| 31.5 | 6.05 |
| 32.5 | 5.99 |
| 33.5 | 12.45 |
| 34.5 | 6.11 |
| 35.5 | 6.09 |
| 36.5 | 4.28 |
| 37.5 | 9.92 |
| 38.5 | 4.50 |
| 39.5 | 5.17 |
| 40.5 | 0.30 |
| 41.5 | 0.30 |
| 42.5 | 5.66 |
| 43.5 | 6.76 |
| 44.5 | 5.38 |

Anexo 7. Valores de susceptibilidad magnética (CGS x 10⁻⁶) para los núcleos San Antonio y San Francisco.

| Prof. (cm) | San Antonio | San Francisco |
|-------------------|--------------------|----------------------|
| 0.5 | 37.4 | 36.3 |
| 1.5 | 48.5 | 32.2 |
| 2.5 | 51.3 | 32.1 |
| 3.5 | 38.5 | 33.1 |
| 4.5 | 43.5 | 30.0 |
| 5.5 | 46.0 | 32.5 |
| 6.5 | 61.3 | 28.5 |
| 7.5 | 49.3 | 33.0 |
| 8.5 | 42.0 | 31.0 |
| 9.5 | 43.5 | 35.0 |
| 10.5 | 50.0 | 31.1 |
| 11.5 | 45.0 | 36.7 |
| 12.5 | 39.0 | |
| 13.5 | 40.5 | |
| 14.5 | 42.0 | |
| 15.5 | 40.0 | |
| 16.5 | 37.5 | |
| 17.5 | 37.8 | |
| 18.5 | 37.0 | |
| 19.5 | 35.5 | |
| 20.5 | 37.6 | |
| 21.5 | 40.1 | |
| 22.5 | 41.8 | |
| 23.5 | 38.3 | |
| 24.5 | 38.3 | |

| | |
|------|------|
| 25.5 | 42.2 |
| 26.5 | 45.5 |
| 27.5 | 41.0 |
| 28.5 | 48.7 |
| 29.5 | 38.0 |
| 30.5 | 34.5 |
| 31.5 | 35.5 |
| 32.5 | 28.0 |
| 33.5 | 30.5 |
| 34.5 | 35.0 |
| 35.5 | 37.8 |
| 36.5 | 36.0 |
| 37.5 | 38.3 |
| 38.5 | 40.0 |
| 39.5 | 31.3 |
| 40.5 | 37.5 |
| 41.5 | 39.0 |
| 42.5 | 42.0 |
| 43.5 | 39.5 |
| 44.5 | 40.3 |

Anexo 8. Concentraciones de $^{210}\text{Pb}_{\text{tot}}$ y $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ (Bq kg^{-1}) para el núcleo San Antonio.

| Prof. (cm) | $^{210}\text{Pb}_{\text{tot}}$ (Bq kg^{-1}) | \pm | $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ (Bq kg^{-1}) | \pm |
|------------|--|-------|---|-------|
| 0.5 | 46.86 | 1.32 | 29.24 | 0.83 |
| 1.5 | 47.04 | 1.20 | 29.42 | 0.75 |
| 2.5 | 44.62 | 1.14 | 27.00 | 0.69 |
| 3.5 | 50.50 | 1.41 | 32.88 | 0.92 |
| 4.5 | 44.53 | 1.19 | 26.91 | 0.72 |
| 5.5 | 39.21 | 1.24 | 21.59 | 0.68 |
| 6.5 | 37.61 | 1.17 | 19.99 | 0.62 |
| 7.5 | 34.51 | 1.09 | 16.89 | 0.54 |
| 8.5 | 31.22 | 0.83 | 13.60 | 0.36 |
| 9.5 | 32.19 | 0.98 | 14.57 | 0.45 |
| 10.5 | 24.17 | 0.68 | 6.55 | 0.19 |
| 11.5 | 32.09 | 0.80 | 14.47 | 0.36 |
| 12.5 | 27.42 | 0.76 | 9.80 | 0.27 |
| 13.5 | 28.63 | 0.83 | 11.01 | 0.32 |
| 14.5 | 30.30 | 0.94 | 12.68 | 0.39 |
| 15.5 | 24.86 | 0.76 | 7.24 | 0.22 |
| 16.5 | 29.88 | 0.89 | 12.26 | 0.37 |
| 17.5 | 29.68 | 0.79 | 12.06 | 0.32 |
| 18.5 | 30.37 | 0.83 | 12.75 | 0.35 |
| 19.5 | 30.11 | 0.82 | 12.49 | 0.34 |
| 20.5 | 28.64 | 0.90 | 11.02 | 0.35 |
| 21.5 | 30.47 | 0.88 | 12.85 | 0.37 |
| 22.5 | 25.56 | 0.80 | 7.94 | 0.25 |
| 23.5 | 24.92 | 0.71 | 7.30 | 0.21 |
| 24.5 | 30.72 | 0.81 | 13.10 | 0.35 |

| | | | | |
|------|-------|------|-------|------|
| 25.5 | 36.15 | 0.95 | 18.53 | 0.49 |
| 26.5 | 36.62 | 1.09 | 19.00 | 0.56 |
| 27.5 | 29.14 | 0.83 | 11.52 | 0.33 |
| 28.5 | 25.79 | 0.80 | 8.17 | 0.25 |
| 29.5 | 27.68 | 0.78 | 10.06 | 0.28 |
| 30.5 | 27.56 | 0.84 | 9.94 | 0.30 |
| 31.5 | 22.95 | 0.71 | 5.33 | 0.16 |
| 32.5 | 23.85 | 0.71 | 6.23 | 0.18 |
| 33.5 | 19.31 | 0.52 | 1.69 | 0.05 |
| 34.5 | 24.09 | 0.74 | 6.47 | 0.20 |
| 35.5 | 24.26 | 0.79 | 6.64 | 0.22 |
| 36.5 | 20.28 | 0.64 | 2.66 | 0.08 |
| 37.5 | 22.23 | 0.72 | 4.61 | 0.15 |
| 38.5 | 22.21 | 0.74 | 4.59 | 0.15 |
| 39.5 | 22.30 | 0.69 | 4.68 | 0.15 |
| 40.5 | 22.01 | 0.67 | 4.39 | 0.13 |
| 41.5 | 21.06 | 0.64 | 3.44 | 0.10 |
| 42.5 | 20.77 | 0.61 | 3.15 | 0.09 |
| 43.5 | 19.47 | 0.62 | 1.85 | 0.06 |
| 44.5 | 17.62 | 0.57 | 0.00 | 0.00 |

Anexo 9. Concentraciones de $^{210}\text{Pb}_{\text{tot}}$ y $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ (Bq kg^{-1}) para el núcleo San Francisco.

| Prof. (cm) | $^{210}\text{Pb}_{\text{tot}}$ (Bq kg^{-1}) | \pm | $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ (Bq kg^{-1}) | \pm |
|------------|--|-------|---|-------|
| 0.5 | 38.97 | 1.20 | 17.52 | 0.54 |
| 1.5 | 40.96 | 0.92 | 19.51 | 0.44 |
| 2.5 | 44.77 | 1.70 | 23.32 | 0.89 |
| 3.5 | 40.55 | 1.02 | 19.10 | 0.48 |
| 4.5 | 37.73 | 1.15 | 16.28 | 0.50 |
| 5.5 | 37.17 | 0.96 | 15.72 | 0.40 |
| 6.5 | 33.47 | 1.38 | 12.02 | 0.50 |
| 7.5 | 36.53 | 0.94 | 15.08 | 0.39 |
| 8.5 | 32.61 | 0.83 | 11.16 | 0.28 |
| 10.5 | 32.45 | 1.37 | 11.00 | 0.47 |
| 11.5 | 32.98 | 1.14 | 11.53 | 0.40 |
| 12.5 | 32.41 | 1.13 | 10.96 | 0.38 |

Anexo 10. Valores de metales para el núcleo San Antonio. Las concentraciones están dadas en $\mu\text{g g}^{-1}$, excepto Ti (mg g^{-1}), Fe y Al (%).

| Prof. (cm) | Cu | Ni | Pb | V | Hg | Ag | Zn | Mn | Ti | Fe | Al |
|------------|------|------|------|-------|------|------|-------|-------|-----|-----|------|
| 0.5 | 17.8 | 34.4 | 3.9 | 40.7 | 0.32 | 0.14 | 107.4 | 406.0 | 5.0 | 3.7 | 10.9 |
| 1.5 | 18.3 | 22.9 | 10.4 | 94.4 | 0.16 | 0.28 | 107.2 | 270.5 | 3.3 | 4.1 | 10.4 |
| 2.5 | 20.3 | 22.4 | 10.8 | 95.5 | 0.16 | 0.21 | 106.3 | 255.2 | 3.9 | 3.8 | 10.1 |
| 3.5 | 21.7 | 27.5 | 11.2 | 61.1 | 0.15 | 0.16 | 113.5 | 231.7 | 3.9 | 3.9 | 9.3 |
| 4.5 | 20.8 | 24.2 | 13.5 | 89.9 | 0.13 | 1.01 | 97.6 | 212.2 | 4.1 | 3.8 | 9.4 |
| 5.5 | 20.0 | 25.3 | 9.7 | 65.9 | 0.12 | 0.19 | 102.5 | 202.1 | 3.9 | 3.5 | 9.5 |
| 6.5 | 20.9 | 24.1 | 13.2 | 62.4 | 0.15 | 0.34 | 105.3 | 215.5 | 4.4 | 4.1 | 9.3 |
| 7.5 | 25.1 | 24.1 | 8.7 | 92.1 | 0.14 | 0.24 | 113.5 | 203.7 | 3.8 | 4.7 | 10.2 |
| 8.5 | 24.2 | 25.4 | 11.6 | 71.3 | 0.14 | 1.36 | 114.5 | 209.6 | 4.0 | 4.6 | 10.2 |
| 9.5 | 26.5 | 25.6 | 9.6 | 92.3 | 0.12 | 0.36 | 118.0 | 239.0 | 3.9 | 4.7 | 12.1 |
| 10.5 | 21.7 | 22.2 | 9.9 | 62.6 | 0.09 | 0.16 | 99.4 | 199.6 | 3.6 | 3.8 | 11.4 |
| 11.5 | 30.3 | 26.7 | 10.6 | 60.6 | 0.34 | 0.26 | 120.5 | 217.3 | 3.9 | 5.3 | 11.1 |
| 12.5 | 29.8 | 27.3 | 12.1 | 60.8 | 0.15 | 0.54 | 121.7 | 272.6 | 4.1 | 5.1 | 8.5 |
| 13.5 | 26.8 | 24.3 | 8.2 | 50.0 | 0.12 | 0.12 | 121.8 | 261.1 | 3.9 | 4.9 | 11.9 |
| 14.5 | 28.4 | 25.7 | 6.8 | 54.5 | 0.14 | 0.08 | 124.0 | 281.6 | 4.1 | 5.1 | 12.1 |
| 15.5 | 32.6 | 25.1 | 8.7 | 61.5 | 0.11 | 0.15 | 120.1 | 289.3 | 3.8 | 4.9 | 14.6 |
| 16.5 | 28.4 | 34.2 | 7.4 | 142.0 | 0.14 | 0.06 | 127.4 | 271.1 | 4.0 | 5.2 | 10.6 |
| 17.5 | 26.1 | 31.3 | 6.1 | 48.5 | 0.13 | 0.08 | 125.3 | 269.1 | 3.9 | 4.7 | 11.6 |
| 18.5 | 26.8 | 25.8 | 7.6 | 51.3 | 0.14 | 0.08 | 124.7 | 252.0 | 3.9 | 4.7 | 11.2 |
| 19.5 | 28.0 | 27.3 | 7.7 | 126.1 | 0.14 | 0.14 | 130.0 | 253.2 | 3.8 | 5.4 | 14.8 |
| 20.5 | 28.0 | 27.2 | 7.5 | 136.5 | 0.14 | 0.07 | 126.8 | 268.2 | 3.6 | 5.1 | 12.5 |
| 21.5 | 26.8 | 26.2 | 5.6 | 49.7 | 0.12 | 0.16 | 126.3 | 266.4 | 3.6 | 4.9 | 15.5 |
| 22.5 | 30.1 | 27.5 | 9.0 | 51.2 | 0.13 | 0.04 | 122.7 | 275.2 | 4.0 | 5.1 | 13.9 |
| 23.5 | 27.4 | 25.9 | 6.8 | 49.3 | 0.13 | 0.29 | 126.7 | 268.4 | 4.2 | 5.3 | 15.5 |
| 24.5 | 24.7 | 25.3 | 6.8 | 50.4 | 0.14 | 0.06 | 118.9 | 246.2 | 3.8 | 5.1 | 11.9 |
| 25.5 | 22.6 | 25.6 | 7.5 | 124.8 | 0.15 | 0.54 | 119.8 | 258.2 | 4.2 | 4.9 | 9.9 |
| 26.5 | 22.2 | 23.0 | 6.7 | 33.0 | 0.13 | 0.37 | 116.5 | 257.9 | 3.8 | 4.4 | 11.2 |
| 27.5 | 23.0 | 23.3 | 5.4 | 38.2 | 0.14 | 0.33 | 105.3 | 251.8 | 3.9 | 4.4 | 11.3 |
| 28.5 | 24.5 | 25.4 | 8.1 | 52.7 | 0.13 | 0.92 | 118.1 | 234.2 | 4.5 | 4.4 | 8.2 |
| 29.5 | 25.8 | 23.4 | 7.5 | 36.8 | 0.12 | 0.51 | 106.8 | 245.1 | 4.0 | 4.5 | 8.7 |
| 30.5 | 24.0 | 24.3 | 6.7 | 46.0 | 0.17 | 0.39 | 119.5 | 254.0 | 3.7 | 4.7 | 9.6 |
| 31.5 | 26.4 | 27.7 | 6.8 | 48.3 | 0.13 | 0.24 | 120.5 | 246.9 | 3.8 | 4.7 | 13.1 |
| 32.5 | 24.0 | 23.9 | 6.0 | 37.5 | 0.14 | 0.42 | 115.4 | 233.0 | 4.1 | 5.1 | 12.7 |
| 33.5 | 29.4 | 22.5 | 5.9 | 46.3 | 0.13 | 0.15 | 122.5 | 202.8 | 3.9 | 4.6 | 13.8 |
| 34.5 | 33.4 | 30.6 | 10.9 | 107.8 | 0.12 | 0.05 | 124.7 | 207.9 | 4.4 | 4.6 | 11.7 |
| 35.5 | 30.3 | 25.4 | 7.5 | 107.8 | 0.13 | 0.04 | 132.0 | 233.4 | 4.4 | 5.1 | 12.9 |
| 36.5 | 29.1 | 25.2 | 8.3 | 77.9 | 0.14 | 0.04 | 122.3 | 211.3 | 4.5 | 4.6 | 11.9 |
| 37.5 | 25.4 | 25.4 | 10.8 | 108.2 | 0.16 | 0.23 | 126.7 | 249.1 | 4.8 | 4.8 | 2.7 |
| 38.5 | 29.7 | 25.6 | 9.3 | 113.5 | 0.12 | 0.07 | 124.2 | 238.1 | 3.1 | 4.7 | 14.9 |
| 39.5 | 26.1 | 24.7 | 8.4 | 41.8 | 0.13 | 0.19 | 122.4 | 226.4 | 4.6 | 4.8 | 15.4 |
| 40.5 | 29.8 | 25.4 | 9.2 | 115.8 | 0.13 | 0.25 | 125.0 | 210.8 | 4.6 | 4.9 | 13.6 |
| 41.5 | 25.7 | 21.4 | 7.9 | 122.4 | 0.11 | 0.07 | 118.5 | 213.6 | 4.4 | 4.7 | 14.5 |
| 42.5 | 25.7 | 29.1 | 10.8 | 108.8 | 0.11 | 0.26 | 119.8 | 229.9 | 4.9 | 4.7 | 4.1 |
| 43.5 | 26.5 | 22.7 | 7.6 | 37.2 | 0.11 | 0.09 | 114.0 | 215.1 | 4.3 | 4.4 | 11.5 |
| 44.5 | 25.5 | 24.8 | 9.5 | 45.9 | 0.12 | 0.17 | 127.0 | 216.0 | 5.0 | 4.7 | 3.2 |

Anexo 11. Valores de metales para el núcleo San Francisco. Las concentraciones están dadas en $\mu\text{g g}^{-1}$, excepto Ti (mg g^{-1}), Fe y Al (%).

| Prof. (cm) | Cu | Ni | Pb | V | Hg | Ag | Zn | Mn | Ti | Fe | Al |
|------------|------|------|-----|-------|------|------|-------|-------|-----|-----|------|
| 0.5 | 17.8 | 30.1 | 3.0 | 56.0 | 0.26 | 0.28 | 147.9 | 316.5 | 6.4 | 4.0 | 13.2 |
| 1.5 | 24.7 | 20.2 | 5.9 | 52.9 | 0.16 | 0.19 | 158.7 | 312.8 | 4.7 | 4.4 | 9.4 |
| 2.5 | 27.2 | 19.0 | 5.6 | 90.4 | 0.15 | 0.10 | 153.4 | 288.3 | 4.6 | 4.2 | 9.6 |
| 3.5 | 28.3 | 19.8 | 4.5 | 54.1 | 0.14 | 0.08 | 156.6 | 283.4 | 4.8 | 4.0 | 9.4 |
| 4.5 | 28.3 | 20.4 | 5.4 | 49.0 | 0.14 | 0.17 | 147.7 | 280.5 | 5.0 | 4.5 | 10.3 |
| 5.5 | 27.5 | 19.2 | 4.0 | 92.9 | 0.13 | 0.61 | 135.9 | 261.3 | 4.6 | 4.0 | 9.6 |
| 6.5 | 28.5 | 19.9 | 4.3 | 56.9 | 0.13 | 0.11 | 138.0 | 269.3 | 4.6 | 4.0 | 9.8 |
| 7.5 | 26.8 | 19.2 | 4.3 | 47.2 | 0.13 | 0.10 | 136.7 | 264.4 | 4.0 | 4.2 | 10.6 |
| 8.5 | 28.2 | 20.0 | 4.5 | 80.9 | 0.13 | 0.08 | 142.9 | 287.1 | 4.3 | 4.7 | 12.5 |
| 9.5 | 25.7 | 18.6 | 4.7 | 45.3 | 0.13 | 0.11 | 122.3 | 265.0 | 3.7 | 4.0 | 10.1 |
| 10.5 | 26.6 | 19.8 | 4.8 | 53.5 | 0.17 | 0.09 | 126.4 | 284.7 | 3.8 | 4.3 | 9.8 |
| 11.5 | 25.7 | 18.4 | 4.9 | 40.1 | 0.17 | 0.20 | 133.3 | 267.2 | 3.9 | 3.9 | 10.0 |
| 12.5 | 28.5 | 26.5 | 7.4 | 52.46 | 0.16 | 0.08 | 128.6 | 304.9 | 4.0 | 4.3 | 7.6 |

Anexo 12. Factor de enriquecimiento (FE), calculado a partir de las concentraciones de Ti para el núcleo San Antonio.

| Prof. (cm) | Cu | Ni | Pb | V | Hg | Ag | Zn | Mn | Fe | Al |
|------------|-----|-----|-----|-----|-----|------|-----|-----|-----|-----|
| 0.5 | 0.6 | 1.3 | 0.4 | 0.5 | 2.7 | 0.9 | 0.8 | 1.7 | 0.7 | 3.2 |
| 1.5 | 1.0 | 1.3 | 1.6 | 1.7 | 2.0 | 2.6 | 1.2 | 1.7 | 1.2 | 4.6 |
| 2.5 | 0.9 | 1.1 | 1.4 | 1.4 | 1.7 | 1.7 | 1.1 | 1.4 | 1.0 | 3.8 |
| 3.5 | 1.0 | 1.3 | 1.5 | 0.9 | 1.6 | 1.3 | 1.1 | 1.3 | 1.0 | 3.5 |
| 4.5 | 0.9 | 1.1 | 1.7 | 1.3 | 1.3 | 7.8 | 0.9 | 1.1 | 0.9 | 3.4 |
| 5.5 | 0.9 | 1.2 | 1.3 | 1.0 | 1.3 | 1.5 | 1.0 | 1.1 | 0.9 | 3.5 |
| 6.5 | 0.9 | 1.0 | 1.6 | 0.8 | 1.5 | 2.4 | 0.9 | 1.0 | 0.9 | 3.1 |
| 7.5 | 1.2 | 1.2 | 1.2 | 1.4 | 1.5 | 1.9 | 1.2 | 1.1 | 1.2 | 3.9 |
| 8.5 | 1.1 | 1.2 | 1.5 | 1.1 | 1.5 | 10.7 | 1.1 | 1.1 | 1.2 | 3.8 |
| 9.5 | 1.2 | 1.3 | 1.3 | 1.4 | 1.3 | 2.9 | 1.2 | 1.3 | 1.2 | 4.6 |
| 10.5 | 1.1 | 1.2 | 1.4 | 1.0 | 1.1 | 1.4 | 1.1 | 1.2 | 1.1 | 4.7 |
| 11.5 | 1.4 | 1.3 | 1.4 | 0.9 | 3.6 | 2.1 | 1.2 | 1.2 | 1.3 | 4.1 |
| 12.5 | 1.3 | 1.3 | 1.5 | 0.9 | 1.5 | 4.1 | 1.1 | 1.4 | 1.2 | 3.0 |
| 13.5 | 1.2 | 1.2 | 1.1 | 0.8 | 1.3 | 1.0 | 1.2 | 1.4 | 1.3 | 4.5 |
| 14.5 | 1.2 | 1.2 | 0.9 | 0.8 | 1.4 | 0.6 | 1.2 | 1.5 | 1.2 | 4.4 |
| 15.5 | 1.5 | 1.2 | 1.2 | 0.9 | 1.2 | 1.2 | 1.2 | 1.6 | 1.3 | 5.6 |
| 16.5 | 1.3 | 1.6 | 1.0 | 2.1 | 1.4 | 0.4 | 1.2 | 1.4 | 1.3 | 3.9 |
| 17.5 | 1.2 | 1.5 | 0.8 | 0.7 | 1.4 | 0.7 | 1.2 | 1.5 | 1.2 | 4.4 |
| 18.5 | 1.2 | 1.3 | 1.0 | 0.8 | 1.5 | 0.7 | 1.2 | 1.4 | 1.2 | 4.3 |
| 19.5 | 1.3 | 1.3 | 1.0 | 1.9 | 1.5 | 1.1 | 1.3 | 1.4 | 1.4 | 5.7 |
| 20.5 | 1.4 | 1.4 | 1.1 | 2.2 | 1.6 | 0.6 | 1.3 | 1.6 | 1.4 | 5.1 |
| 21.5 | 1.3 | 1.4 | 0.8 | 0.8 | 1.4 | 1.4 | 1.3 | 1.6 | 1.4 | 6.3 |
| 22.5 | 1.4 | 1.3 | 1.2 | 0.8 | 1.3 | 0.3 | 1.2 | 1.5 | 1.3 | 5.1 |
| 23.5 | 1.2 | 1.2 | 0.8 | 0.7 | 1.2 | 2.2 | 1.2 | 1.4 | 1.3 | 5.5 |
| 24.5 | 1.2 | 1.3 | 0.9 | 0.8 | 1.5 | 0.5 | 1.2 | 1.4 | 1.3 | 4.6 |
| 25.5 | 1.0 | 1.1 | 0.9 | 1.7 | 1.4 | 4.0 | 1.1 | 1.3 | 1.2 | 3.4 |

| | | | | | | | | | | |
|------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 26.5 | 1.0 | 1.1 | 0.9 | 0.5 | 1.4 | 3.0 | 1.2 | 1.4 | 1.1 | 4.3 |
| 27.5 | 1.1 | 1.1 | 0.7 | 0.6 | 1.5 | 2.7 | 1.1 | 1.4 | 1.1 | 4.3 |
| 28.5 | 1.0 | 1.1 | 0.9 | 0.7 | 1.2 | 6.5 | 1.0 | 1.1 | 1.0 | 2.7 |
| 29.5 | 1.2 | 1.1 | 1.0 | 0.5 | 1.3 | 4.0 | 1.0 | 1.3 | 1.1 | 3.2 |
| 30.5 | 1.2 | 1.3 | 0.9 | 0.7 | 1.9 | 3.3 | 1.3 | 1.5 | 1.3 | 3.9 |
| 31.5 | 1.2 | 1.4 | 0.9 | 0.8 | 1.4 | 2.0 | 1.2 | 1.4 | 1.2 | 5.1 |
| 32.5 | 1.0 | 1.1 | 0.7 | 0.5 | 1.4 | 3.2 | 1.1 | 1.2 | 1.2 | 4.5 |
| 33.5 | 1.4 | 1.1 | 0.8 | 0.7 | 1.3 | 1.2 | 1.2 | 1.1 | 1.2 | 5.2 |
| 34.5 | 1.4 | 1.3 | 1.3 | 1.5 | 1.2 | 0.4 | 1.1 | 1.0 | 1.1 | 4.0 |
| 35.5 | 1.2 | 1.1 | 0.9 | 1.4 | 1.2 | 0.3 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 4.3 |
| 36.5 | 1.2 | 1.1 | 1.0 | 1.0 | 1.3 | 0.3 | 1.1 | 1.0 | 1.0 | 3.9 |
| 37.5 | 0.9 | 1.0 | 1.2 | 1.3 | 1.4 | 1.5 | 1.0 | 1.1 | 1.0 | 0.8 |
| 38.5 | 1.7 | 1.6 | 1.6 | 2.2 | 1.7 | 0.8 | 1.6 | 1.7 | 1.6 | 7.2 |
| 39.5 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 0.5 | 1.2 | 1.3 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 4.9 |
| 40.5 | 1.1 | 1.0 | 1.0 | 1.5 | 1.2 | 1.7 | 1.0 | 1.0 | 1.1 | 4.3 |
| 41.5 | 1.1 | 0.9 | 0.9 | 1.7 | 1.0 | 0.5 | 1.0 | 1.0 | 1.1 | 4.9 |
| 42.5 | 0.9 | 1.1 | 1.2 | 1.3 | 1.0 | 1.6 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.2 |
| 43.5 | 1.1 | 1.0 | 0.9 | 0.5 | 1.1 | 0.7 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 3.9 |
| 44.5 | 0.9 | 0.9 | 1.0 | 0.5 | 1.0 | 1.1 | 1.0 | 0.9 | 0.9 | 0.9 |

Anexo 13. Factor de enriquecimiento (FE), calculado a partir de las concentraciones de Fe para el núcleo San Francisco.

| Prof. (cm) | Cu | Ni | Pb | V | Hg | Ag | Zn | Mn | Ti | Al |
|-------------------|-----------|-----------|-----------|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 0.5 | 0.7 | 1.5 | 0.6 | 1.2 | 1.7 | 2.4 | 1.2 | 1.2 | 1.7 | 1.5 |
| 1.5 | 0.9 | 0.9 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.5 | 1.2 | 1.0 | 1.2 | 0.9 |
| 2.5 | 1.0 | 0.9 | 1.0 | 1.9 | 1.0 | 0.9 | 1.2 | 1.0 | 1.2 | 1.0 |
| 3.5 | 1.1 | 1.0 | 0.9 | 1.2 | 0.9 | 0.7 | 1.3 | 1.0 | 1.3 | 1.0 |
| 4.5 | 1.0 | 0.9 | 0.9 | 0.9 | 0.8 | 1.3 | 1.1 | 0.9 | 1.2 | 1.0 |
| 5.5 | 1.1 | 1.0 | 0.7 | 2.0 | 0.8 | 5.3 | 1.1 | 1.0 | 1.2 | 1.1 |
| 6.5 | 1.1 | 1.0 | 0.8 | 1.2 | 0.9 | 0.9 | 1.1 | 1.0 | 1.2 | 1.1 |
| 7.5 | 1.0 | 0.9 | 0.8 | 1.0 | 0.8 | 0.8 | 1.1 | 0.9 | 1.0 | 1.1 |
| 8.5 | 0.9 | 0.8 | 0.7 | 1.5 | 0.7 | 0.6 | 1.0 | 0.9 | 1.0 | 1.2 |
| 9.5 | 1.0 | 0.9 | 0.9 | 1.0 | 0.8 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.1 |
| 10.5 | 1.0 | 0.9 | 0.9 | 1.1 | 1.0 | 0.7 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
| 11.5 | 1.0 | 0.9 | 0.9 | 0.9 | 1.1 | 1.7 | 1.1 | 1.0 | 1.1 | 1.1 |
| 12.5 | 1.0 | 1.2 | 1.3 | 1.1 | 1.0 | 0.7 | 1.0 | 1.1 | 1.0 | 0.8 |