



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA

ESTUDIO QUÍMICO DE SEDIMENTOS COSTEROS ADYACENTES A LA
DESEMBOCADURA DEL RÍO PAPALOAPAN, VERACRUZ, MÉXICO.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
QUIMICO

P R E S E N T A
Erika Paola Garduño Ruíz



MÉXICO, D.F.

2012



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE Adela Castillejos Salazar

VOCAL: Silvia Elena Castillo Blum

SECRETARIO: María Tomasa Leticia Rosales Hoz

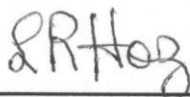
1er. SUPLENTE: Fabiola González Olguín

2° SUPLENTE: Silvia Mónica Manero Brito

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO. INSTITUTO DE CIENCIAS DEL MAR Y LIMNOLOGÍA. LABORATORIO DE QUÍMICA ACUÁTICA.

ASESOR DEL TEMA:



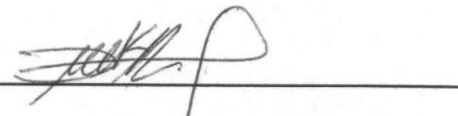
DRA. MARÍA TOMASA LETICIA ROSALES HOZ

SUPERVISOR TÉCNICO:



Q.F.B SUSANA SANTIAGO PÉREZ

SUSTENTANTE:



ERIKA PAOLA GARDUÑO RUÍZ

DEDICATORIAS

A MIS PADRES FRANCISCO J. GARDUÑO ZAVALZA Y PAOLA RUÍZ VILLALÓN,
POR HABERSE DESVELADO CONMIGO DURANTE TODA LA CARRERA, POR DARMEN
SU AMOR, COMPRENSIÓN Y APOYO INCONDICIONAL.

A MI ABUELA JULIETA ZAVALZA POR COMPARTIRME SU TIEMPO,
EXPERIENCIAS, AMOR Y POR SU TOTAL APOYO.

A MI ABUELO ISABEL RUÍZ QUIÉN SIEMPRE ME IMPULSO A SER UNA MEJOR
PERSONA.

A MIS HERMANOS, PRIMOS, AMIGOS Y NOVIO, QUIENES ME HAN APOYADO Y
DADO ALEGRÍAS EN MI VIDA.

POR MI RAZA HABLARA EL ESPÍRITU UNAM.

A LOS QUE BUSCAN
AUNQUE NO ENCUENTREN

A LOS QUE AVANZAN
AUNQUE SE PIERDAN

A LOS QUE VIVEN
AUNQUE SE MUERAN

MARIO BENEDETTI

AGRADECIMIENTOS

A LA UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO, POR HABERME DADO TODAS LAS FACILIDADES PARA UNA BUENA ENSEÑANZA DESDE NIVEL BACHILLERATO HASTA NIVEL LICENCIATURA EN LA FACULTAD DE QUÍMICA, DE LA CUAL ME SIENTO MUY ORGULLOSA DE PERTENECER.

AL INSTITUTO DE CIENCIAS DEL MAR Y LIMNOLOGÍA, POR LAS FACILIDADES OTORGADAS EN EL USO DE SUS INSTALACIONES PARA LLEVAR A CABO ESTE PROYECTO.

AL PROYECTO PAPIIT No In-108808, POR HABER FINANCIADO EL TRABAJO DE CAMPO.

A LA DRA. LETICIA ROSALES HOZ, POR HABER CREÍDO EN MÍ Y ACEPTARME EN SU EQUIPO DE TRABAJO, POR SUS ASESORÍAS BRINDADAS Y APOYARME EN EL PROCESO DE TITULACIÓN.

AL DR. ARTURO CARRANZA EDWARDS, POR LAS ASESORÍAS BRINDADAS EN EL ÁREA DE GEOLOGÍA.

A LA Q.F.B SUSANA SANTIAGO POR SU TOTAL APOYO, ASESORÍAS, COMPRENSIÓN Y AMISTAD QUE ME HA BRINDADO.

AL M. EN C. OMAR CELIS, POR SU APOYO, ASESORÍAS Y AMISTAD EN ESTE TRAYECTO DE MI VIDA.

A LAS PROFESORAS ADELA CASTILLEJOS Y SILVIA CASTILLO Y EL RESTO DEL JURADO POR TOMARSE EL TIEMPO DE REVISAR ESTE PROYECTO CON DETENIMIENTO.

A TODAS LAS PERSONAS QUE HAN ESTADO PRESENTES EN MI DESARROLLO ACADÉMICO Y PERSONAL.

Capítulo	Pág.
I. Introducción	
1.1 Introducción	2
1.2 Objetivos	3
II. Antecedentes	
2.1 Sedimentos	5
2.1.1 Características de los sedimentos	5
2.1.2 Clasificación de los sedimentos	6
2.2 Metales	7
2.2.1 Descripción de los metales estudiados	9
2.2.2 Metales traza	9
2.2.3 Elementos mayores	10
2.3 Los sedimentos y los metales	10
2.4 Normalización geoquímica de los sedimentos	12
III. Área de estudio	
3.1 Localización	15
3.2 Concepto de cuenca	17
3.2.1 Sistema hidrológico de la cuenca del río Papaloapan	17
3.3 Clima	18
3.3.1 Temperatura de la cuenca	19
3.3.2 Temperatura media anual	19
3.4 Geología	19
3.5 Litología	20
3.6 Tipos de sedimento	20
IV. Metodología	
4.1 Trabajo de campo	23
4.2 Trabajo de laboratorio	24
4.2.1 Secado de muestra	24
4.2.2 Determinación de carbono orgánico en sedimento	24
4.2.3 Determinación de carbonato de calcio en sedimento	28
4.2.4 Análisis de elementos mayores por fluorescencia de rayos X	30
4.2.5 Análisis de metales traza en sedimento por el método atómica por absorción flama (EAA).	31

4.2.5.1	Determinación de Cu, Ni, Cr, Zn y V por absorción atómica por flama	32
4.2.5.2	Determinación de plomo (Pb) en sedimento mediante método de absorción atómica por horno de grafito.	34
4.3	Análisis granulométrico	38
4.3	Métodos estadísticos	38
V.	Resultados y discusión	
5.1	Análisis textural de los sedimentos	41
5.2	Análisis químico de los sedimentos	43
5.2.1	Carbono orgánico	43
5.2.2	Iones carbonato	46
5.2.3	Elementos mayores	48
5.2.4	Metales traza	77
5.3	Matrices de correlación	78
VI.	Conclusiones	82
VII.	Bibliografía	84
VIII.	Apéndice	
8.1	Apéndice A	94
8.2	Apéndice B	95
8.3	Apéndice C	100
8.4	Apéndice D	114
8.5	Apéndice E	118
8.6	Apéndice F	120

Índice de tablas

Tabla	Pág.
Tabla 1. Rangos de FE para evaluar contaminación	13
Tabla 2. Estandarización de carbono orgánico.	27
Tabla 3. Estandarización de carbonatos.	29
Tabla 4. Datos para lavado de bombas en microondas Marsxpress.	32
Tabla 5. Datos para digestión de sedimentos para metales traza en microondas Marsxpress.	33
Tabla 6. Condiciones del espectrofotómetro de absorción atómica de flama para metales traza.	34
Tabla 7. Condiciones del equipo para la determinación de plomo.	35
Tabla 8. Programa para determinar Pb en horno de grafito.	36
Tabla 9. Datos de estandarización de metales traza por EAA.	36
Tabla 10. Tipo de digestión y porcentaje de recuperación en sedimento estándar para plomo (Pb) por horno de grafito.	37
Tabla 11. Datos de exactitud y precisión del método con estándar certificado, analizado 10 veces.	37
Tabla 12. Fórmulas estadísticas.	39
Tabla 13. Coeficientes de correlación de Pearson para las variables evaluadas en sedimentos costeros, SAV I (nortes).	79
Tabla 14. Coeficientes de correlación de Pearson para las variables evaluadas en sedimentos costeros, SAV 2 (lluvias).	80
Tabla 15. Clasificación de los minerales.	117

Índice de figuras y gráficas

Figura o gráfica	Pág
Figura 1. Abundancia relativa de la roca ígnea y roca sedimentaria en la corteza de la tierra.	6
Figura 2. Mapa del área de estudio.	15
Figura 3. Área del muestreo de la plataforma continental.	16
Figura 4. Regiones hidrológicas de México.	17
Figura 5. Diagrama del método para determinación de carbono orgánico	27
Figura 6. Diagrama del método para determinación de iones carbonato	30
Figura 7. Diagrama de bloques del espectrómetro.	31
Figura 8. Diagrama de flujo del procedimiento.	33
Figura 9. Distribución de carbono orgánico (%).	44
Gráfica 1. Porcentaje promedio de las concentraciones de carbono orgánico en dos diferentes épocas del año.	45
Figura 10. Distribución de iones carbonato (%).	47
Gráfica 2. Porcentaje promedio de las concentraciones de carbonatos en dos diferentes épocas del año.	48
Figura 11. Distribución de óxido de aluminio (%).	50
Gráfica 3. Porcentaje promedio de las concentraciones de óxido de aluminio en dos diferentes épocas del año.	51
Figura 12. Distribución de óxido de manganeso (II) (%).	52
Gráfica 4. Porcentaje promedio de las concentraciones de óxido de manganeso en dos diferentes épocas del año.	53

Figura 13. Distribución de óxido de hierro (III) (%).	55
Gráfica 5 .Porcentaje promedio de las concentraciones de óxido de hierro en dos diferentes épocas del año.	56
Figura 14. Distribución de óxido de calcio (%).	57
Gráfica 6 .Porcentaje promedio de las concentraciones de óxido de calcio en dos diferentes épocas del año.	58
Figura 15. Distribución de óxido de magnesio (%).	60
Gráfica 7 .Porcentaje promedio de las concentraciones de óxido de magnesio en dos diferentes épocas del año.	61
Figura 16. Distribución de cobre (mg/kg).	63
Gráfica 8 .Porcentaje promedio de las concentraciones de cobre en dos diferentes épocas del año.	64
Figura 17. Distribución de cromo (mg/kg).	66
Gráfica 9 .Porcentaje promedio de las concentraciones de cromo en dos diferentes épocas del año.	67
Figura 18. Distribución de níquel (mg/kg).	69
Gráfica 10. Porcentaje promedio de las concentraciones de níquel en dos diferentes épocas del año.	70
Figura 19. Distribución de zinc (mg/kg).	72
Gráfica 11 .Porcentaje promedio de las concentraciones de zinc en dos diferentes épocas del año.	73
Figura 20. Distribución de vanadio (mg/kg).	74
Gráfica 12 .Porcentaje promedio de las concentraciones de vanadio en dos diferentes épocas del año.	75
Figura 21. Distribución de plomo (mg/kg).	77

Gráfica 13 .Porcentaje promedio de las concentraciones de plomo en dos diferentes épocas del año.	78
Figura 22. Esquema del equipo de fluorescencia de rayos X	99
Figura 23. Estados del electrón.	101
Figura 24. Estados energéticos.	101
Figura 25. Espectrofotómetro de Absorción Atómica.	103
Figura 26. Lámparas de Cátodo Hueco	104
Figura 27. Atomización por flama	105
Figura 28. Sistema de haz sencillo con espejos.	111
Figura 29. Sistema de haz sencillo con lentes.	111
Figura 30. Sistema de haz simple con corrección de fondo.	113
Figura 31. Ciclo de las rocas.	118

Capítulo 1

Introducción

El estudio de las zonas costeras es importante dado que es un área de enorme desarrollo urbano, con un enorme potencial económico asociado al turismo, producción de petróleo, navegación, actividad agropecuaria, pesquerías, etc., que son traducidos como bienes y servicios imprescindibles para el desarrollo de nuestro país, sin embargo estas actividades son posibles fuentes de contaminación como también lo son los ríos que descargan sus aguas en estas zonas, por lo cual considero de suma relevancia llevar a cabo estudios ambientales, que nos ofrezcan la oportunidad de entender los procesos que se llevan a cabo en la columna de agua y sedimentos. El papel que los sedimentos desempeñan en los ambientes acuáticos es relevante ya que pueden funcionar como acarreadores, reservorios o posibles fuentes de contaminantes (Rosales, 1985), sabemos de las implicaciones nocivas que se generan al no tener un control adecuado de los contaminantes que arrojamos a los ríos, lo cual afecta la vida de los organismos acuáticos y a nosotros mismos, por ejemplo, al generarse procesos de eutrofización, los cuales se presentan al tener un exceso de nutrientes, alta concentración de materia orgánica, etc., que genera un efecto de hipoxia, debido a la gran cantidad de organismos que al multiplicarse, utilizan el oxígeno de la columna de agua, al mismo tiempo, algunos metales cambian su especie química en la que se encuentran y pueden estar disueltos, como el hierro que ante la falta de oxígeno se puede encontrar disuelto como hierro (II), siendo esta condición favorable para la bioacumulación de algunos metales traza tóxicos en los organismos marinos y vegetación de las zonas costeras, afectando así las cadenas tróficas, (Jian-feng et al. 2009, Liaghati Tania, et al., 2003).

Debido a la diversidad ambiental y las riquezas de las zonas costeras, hoy en día el desarrollo de sectores urbanos y económicos en esta zona se ha incrementado, teniendo como consecuencia una serie de impactos ambientales negativos; por lo que es necesario contar con políticas específicas para garantizar la sustentabilidad y la conservación ambiental. Todo esto hace evidente la importancia de los estudios que se llevan a cabo en esta región natural (Rosales, 1994).

En México existe desde el 2006, una Política Nacional Ambiental para el Desarrollo Sustentable de Océanos y Costas, que define y reconoce la importancia y los problemas que enfrentan hoy en día las zonas costeras.

Hasta el 2010 la definición de zona costera en el ámbito de Legislación Ambiental Mexicana nos refiere a 20 m correspondientes a la Zona Federal Marítima Terrestre (SEMARNAT, 2005).

El área de estudio se localiza en la zona costera adyacente a la desembocadura del río Papaloapan, el cual tiene un área con alto interés científico y socioeconómico. El sistema caudal del río Papaloapan es el segundo más importante del país (CONAGUA). Esta área actualmente es impactada por contaminantes provenientes de industrias refineras de azúcar y algunas industrias químicas, llegando estos residuos directamente al mar, en donde se contribuye a una alteración ambiental (Rosales, 1985).

Objetivo general

Analizar la distribución de elementos mayores y metales traza en sedimento superficial de la plataforma somera adyacente a la desembocadura del río Papaloapan, durante dos épocas distintas del año, para inferir el grado de influencia de los sedimentos fluviales.

Objetivos particulares

- Evaluar la concentración de carbono orgánico (CO) en los sedimentos.
- Determinar la concentración de iones carbonato (CO_3^{2-}) en los sedimentos.
- Determinar mediante fluorescencia de rayos X la concentración de los elementos mayores en el sedimento: Al (como Al_2O_3), Mn (como MnO), Fe (como Fe_2O_3), Ca (como CaO) y Mg (como MgO).
- Determinar mediante espectroscopia de absorción atómica la concentración de metales traza en el sedimento: Cu, Cr, Ni, Zn, V y Pb.
- Realizar el análisis granulométrico de sedimentos para determinar el tamaño de partículas predominante en la zona y su relación con los metales.

Capítulo 2

Antecedentes

2.1 Sedimentos

Los sedimentos son materiales sólidos que son depositados en los océanos principalmente por descargas de ríos, erosión costera, glaciares y corrientes oceánicas (Hernández et al, 2005), reflejan los procesos físicos y químicos que se llevan a cabo en la columna de agua, y a través del estudio de su composición es posible evaluar el origen de los mismos (Figaruelo et al, 2001), que puede estar asociado a la acumulación de componentes orgánicos derivados de productividad biológica (Valdés et al, 2005). En las zonas costeras el origen de los sedimentos es generalmente terrígeno debido al gran aporte de material continental que contiene minerales y materia orgánica. Los sedimentos son considerados como un medio heterogéneo donde algunos organismos viven y pueden ser expuestos a ciertas sustancias que afecten su desarrollo (Araujo et al, 2009), la calidad del agua de un sistema acuático se ve afectada por los sedimentos ya que éstos son importantes acarreadores de metales traza que son transportados a lo largo del ciclo hidrológico y por cambios en las condiciones fisicoquímicas del medio pueden liberar a los metales en las aguas de los alrededores (Selvaraj, 2004), por este motivo pueden ser considerados una fuente potencial de contaminantes

2.1.1 Características de los sedimentos

Las características de los sedimentos van a ser resultado de la combinación de los diferentes procesos de intemperismo y de la constitución original de la roca madre (Figura 1). Existen tres tipos de rocas en la corteza terrestre, las rocas ígneas, las rocas sedimentarias y las rocas metamórficas, de éstas, las dos primeras son las más abundantes.

Las características que determinan el tipo de sedimento se pueden dividir en tres fases: físicas, químicas y biológicas.

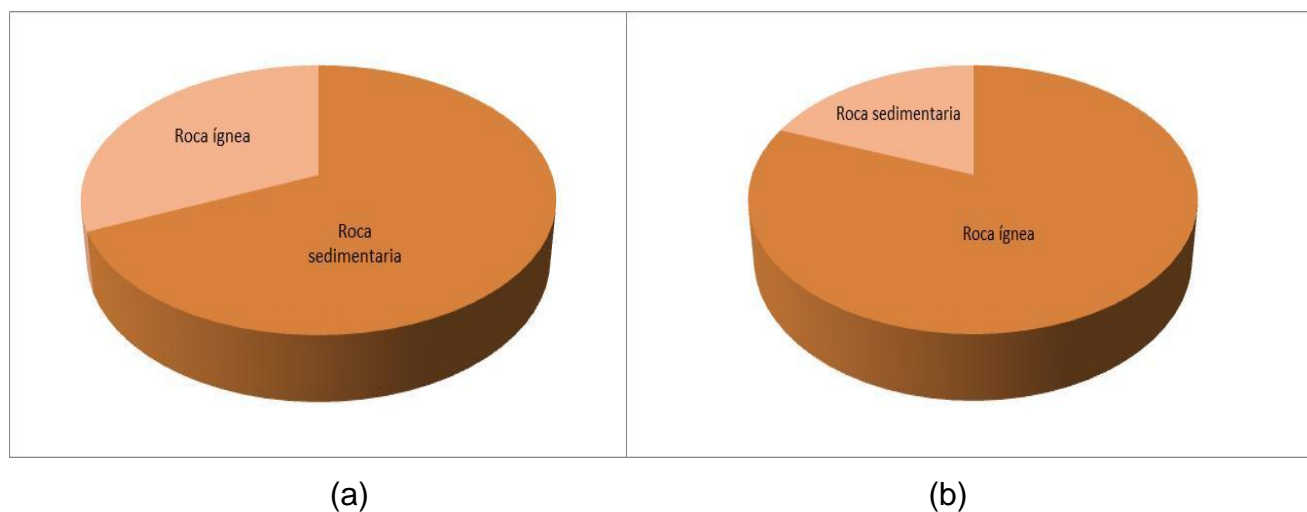
Dentro de las características físicas, se toman en cuenta los aspectos dinámicos, como la velocidad, dirección y variaciones en el movimiento del fluido como lo son las corrientes de agua, oleaje, mareas, vientos, la morfología y la batimetría del río o estuario, etc. Los parámetros que

se toman en cuenta son temperatura, humedad, frecuencia de las heladas, precipitación, vientos, etc.

Dentro de las características químicas, se tiene la composición química, las condiciones del potencial óxido-reducción, el nivel de acidez (pH), la geoquímica de la roca madre, la interacción química entre el sedimento y el ambiente.

Dentro de las características biológicas, se toma en cuenta todo lo referente a la flora, fauna y su influencia en los ambientes sedimentarios, formación de suelos, erosión, así como las correspondientes interacciones con el ambiente.

Figura 1. Abundancia relativa de la roca ígnea y roca sedimentaria en la corteza de la tierra a: por volumen., b: por área (Amblas., 2006).



2.1.2 Clasificación de sedimentos

Los sedimentos marinos están compuestos principalmente de material terrígeno como material detrítico, eólico, componentes biogénicos de carbonato y/o silicio (Ellwood, 2006) y se clasifican según su origen (Chester, 2000).

Sedimentos terrígenos: Aquellos que provienen del continente como resultado de los procesos de intemperización. Los constituyentes más importantes son el cuarzo y las arcillas (caolinita, illita, montmorillonita y clorita).

Sedimentos biogénicos: Aquellos que provienen de restos de organismos; producto de la depositación de las fases minerales que liberan los organismos marinos. En la plataforma continental, los sedimentos calcáreos están formados por la acumulación de los esqueletos de corales, algas calcáreas, moluscos y briozoarios.

Sedimentos hidrogénicos: Aquellos provenientes de procesos realizados *in situ*; estos sedimentos se forman muy lentamente y se forman de la precipitación lenta de minerales desde el agua de mar, como resultado de reacciones químicas. Algunos ejemplos de este tipo de sedimentos son: nódulos de manganeso, sedimentos ricos en metal y óxidos de hierro, fosforitas, zeolitas y baritas.

Sedimentos cosmogénicos: Aquellos provenientes del polvo cósmico, tales como bolitas de níquel-hierro que son magnéticas o bien como gránulos redondeados de silicatos.

Sedimentos antropogénicos: Todos aquellos provenientes de actividades humanas; comúnmente las actividades industriales y urbanas en las zonas costeras introducen una mayor cantidad de contaminantes (Hyun., 2007).

2.2 Metales

La palabra metal se usa para designar a un elemento que tiene elevada densidad (excepto Na, Li y Mg), es no volátil, es un buen conductor de calor y electricidad, cuya resistencia eléctrica es directamente proporcional a la temperatura absoluta, maleable y dúctil. El carácter metálico es más evidente hacia la izquierda en las familias y hacia abajo en los períodos de la tabla periódica. Los metales son agentes reductores, que al reaccionar tienden a tomar estados de oxidación positivos.

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



Donde A se refiere al metal o ácido de Lewis o receptor o catión y B se refiere a el ligante o base de Lewis o donador o anión. Un aceptor fuerte siempre va a donar su par de electrones a un donador fuerte; mientras que un aceptor débil va a coordinarse con un donador débil. (Villanueva Estrada., 2000)

El metal forma complejos dependiendo de la fuerza del enlace y del valor de la constante de equilibrio de formación (K_f) para los complejos; cuanto mayor sea la K_f mayor es la estabilidad del complejo en el agua.

Los metales que se analizaron en este estudio se pueden dividir en tres grupos:

Metales alcalinotérreos: elementos del grupo 2 de la tabla periódica tienen configuración electrónica general ns^2 , como grupo son algo menos reactivos que los metales del grupo 1, los elementos que se analizaron en este estudio fueron **Mg** y **Ca**. Tanto la primera como la segunda energía de ionización disminuyen de arriba hacia abajo en una familia en la tabla periódica. Tienen tendencia a formar iones M^{2+} (donde M representa un átomo de un metal alcalinotérreo), y el carácter metálico aumenta de arriba abajo en una familia en la tabla periódica, algunos compuestos de magnesio son moleculares, más que iónicos.

Metales de transición: elementos de los grupos 1 hasta el 8 de la tabla periódica, los elementos que se analizaron en este estudio fueron **V**, **Cr**, **Mn**, **Fe**, **Ni**, **Cu** y **Zn**; los cuales son esenciales para el metabolismo en bajas concentraciones, pero en concentraciones elevadas pueden llegar a ser tóxicos. La característica típica de estos metales es que tienen incompletas las subcapas *d* o con facilidad dan origen a iones que tienen incompletas estas subcapas el **Zn**, Cd y Hg, no tienen esta configuración electrónica y, aunque algunas veces los clasifican como metales de transición, en realidad no pertenecen a esta categoría). Esta característica les confiere diversas propiedades sobresalientes, entre las que figuran su coloración particular, capacidad de formar

compuestos paramagnéticos, actividad catalítica y en especial, una marcada tendencia a formar compuestos complejos.

Otros metales: elementos como **aluminio**, galio, indio, talio, ununtrio, estaño, **plomo**, flerovium, bismuto, ununpentio, polonio, livermorium, en este estudio se analizaron **Al** y **Pb**. Son dúctiles y maleables como los metales de transición, pero se diferencian de ellos en que no presentan estados de oxidación diversos y sus electrones de valencia se encuentran sólo en su capa más externa. Todos son sólidos, con una densidad relativamente alta y son opacos. El carácter no metálico y la capacidad de formación de enlaces covalentes aumenta según lo hace el número de oxidación del metal: los óxidos e hidróxidos en los estados de oxidación superiores son más ácidos que los mismos compuestos de estados de oxidación inferiores del mismo elemento, mientras que los compuestos con números de oxidación intermedios son anfóteros.

2.2.1 Descripción de los metales estudiados

La mayoría de los metales analizados en este estudio son constituyentes naturales de la corteza terrestre, rocas, suelos, sedimentos, erupciones volcánicas, agua etc., y son esenciales para la vida, pero resultan ser tóxicos cuando hay un exceso de concentración en el suministro. La importancia del presente estudio es analizar la concentración de los metales para conocer la influencia y relación con las unidades litológicas (Rosales Hoz, 1985), evaluar la influencia de las descargas industriales y urbanas en el área de estudio.

2.2.2 Metales traza

Se refiere a una serie de elementos que generalmente están presentes en pequeñas cantidades en los sistemas naturales y en estudios ambientales se considera que son aquellos cuya concentración está por debajo de 0.1% (1000 ppm). Para la Geoquímica, estas concentraciones corresponderían a elementos “menores”, mientras que los elementos “traza” se ubicarían del orden de 100 ppm hacia abajo. Los elementos traza analizados en el presente estudio fueron: Cu, Cr, Ni, Zn, V y Pb.

2.2.3 Elementos mayores

Se refiere a una serie de elementos que generalmente están presentes en mayores cantidades en los sistemas naturales y en estudios ambientales; se considera que son aquellos cuya concentración está por arriba de 0.1% (1000 ppm). Los elementos mayores analizados en el presente estudio fueron: Al (como Al_2O_3), Mn (como MnO), Fe (como Fe_2O_3), Ca (como CaO) y Mg (como MgO).

2.3 Los sedimentos y los metales

Los estudios de la contaminación por metales pesados en sedimentos y suelos se han incrementado en años recientes (Sakan et al, 2009); ya que son considerados como un serio contaminante de los ecosistemas acuáticos por su persistencia en el ambiente (Araujo et al, 2009), su toxicidad y disponibilidad para incorporarse en las cadenas alimenticias (Förestner and Wittman, 1983).

Parámetros fisicoquímicos como: pH, potencial de óxido-reducción, temperatura, salinidad y alcalinidad (Jian-feng et al., 2009), influyen en la movilidad de los metales del sedimento hacia la columna de agua y viceversa, la forma química en que se encuentren es importante para definir si la presencia de un metal es tóxica a la biota, bajo condiciones anaerobias pueden existir como sulfuros y como óxidos en ambientes óxicos (Gambrell et al, 1991), lo que favorece la insolubilidad del metal mientras que a condiciones reductoras favorece la solubilidad o movilidad del metal (Shenyu Miao et al, 2006).

Según Acevedo-Figeroa (2006) y Jian-feng (2009), los metales se distribuyen en el ambiente acuático de la siguiente manera: especies solubles en agua, coloides, material suspendido (más del 90% del aporte de metales pesados a sistemas acuáticos se enlazan a este tipo de material) y se pueden encontrar en los sedimentos adsorbidos en arcilla u óxidos de Fe/Mn, en minerales secundarios como carbonatos, sulfatos u óxidos, en complejos con minerales primarios como silicatos y materia orgánica, ésta última juega un papel importante en la reactividad y capacidad

de adsorción de metales en el sedimento (Araujo et al, 2009). La adsorción física está basada en las fuerzas de atracción electrostática y las fuerzas de Van der Waals; por otro lado la adsorción química es más fuerte que la física, debido a que participan enlaces de hidrógeno o interacciones de electrones de orbitales π .

Zhang et al (2001) encontró en sus estudios que el tamaño de partícula del sedimento juega un rol muy importante en la acumulación de metales; granos finos frecuentemente muestran mayor concentración de metales, debido a su mayor superficie de contacto, mayor concentración de materia orgánica y óxidos de Fe-Mn.

Las concentraciones naturales de metales traza en sedimentos marinos varían dependiendo de la geología del área (Windom et al, 1989). Sin embargo los sedimentos marinos pueden tener metales de origen antrópico los cuales pueden provenir de fuentes puntuales y no puntuales (Acevedo-Figeroa et al, 2006). La primera procede de fuentes identificables como fábricas, refinerías o desagües. La no puntual es aquella cuyo origen no puede identificarse con precisión como escorrentías de la agricultura o minería o filtraciones de fosas sépticas o depuradoras (Lango-Reynoso, 2010).

De acuerdo con Zwolsman et al (1996), hay cinco razones importantes para estudiar la distribución de metales en sedimento: 1) Los metales en sedimentos se pueden encontrar en forma inestable, haciéndolos disponibles para incorporarse a los organismos, 2) los sedimentos pueden ser una fuente de metales a la columna de agua, 3) los datos de metales traza en sedimentos, pueden ser usados para un seguimiento histórico de contaminación en sistemas acuáticos, 4) a través del estudio de la concentración de metales en sedimento, se puede evaluar el grado de influencia de las descargas terrígenas, 5) la composición química de los sedimentos permite conocer su origen.

2.4 Normalización Geoquímica de los sedimentos

La normalización geoquímica es un procedimiento para analizar el contenido de metales en sedimentos mediante el cálculo de factores de enriquecimiento (FE), respecto a elementos normalizadores y el contenido promedio de los metales en la corteza terrestre, la principal suposición es conservar los elementos en una relación lineal entre el normalizador y otros metales (Akcay, 2005). Los metales de diferentes fuentes se acumulan preferentemente en los granos finos del sedimento y por esta razón la determinación del aporte de un metal requiere tomar en consideración el efecto mineralógico y el de tamaño de grano en diferentes muestras de sedimentos, este método implica la normalización de los datos geoquímicos usando un elemento como referencia para poder detectar el grado de contaminación de un metal, tomando en cuenta la variabilidad natural del metal en el sedimento (Sakan et al, 2009).

El aluminio se considera el principal elemento normalizador debido a que es el más importante constituyente de las arcillas (aluminosilicatos) (Covelli y Fontolan, 1997), su carácter conservativo y a su baja solubilidad que hace que sea poco afectado por los cambios que ocurren en el agua superficial.

Sin embargo Acevedo-Figeroa (2006) utiliza al hierro como su elemento normalizador por que se presenta asociado con superficies sólidas finas, geoquímicamente es similar a muchos metales traza y su concentración natural en sedimentos tiende a ser uniforme.

No obstante, el FE puede ser normalizado utilizando otros elementos, como por ejemplo litio y manganeso.

El factor de enriquecimiento (FE) nos da un valor numérico para comparar la concentración del metal en cada muestra con la concentración del metal en la corteza terrestre Akcay et al (2003), pudiendo así tener la cuantificación del impacto antropogénico que representa el nivel de contaminación.

FE= (M/Y) muestra / (M/Y) base de referencia

Donde:

M es la concentración del metal a evaluar

Y es la concentración del elemento que se emplea para normalizar.

Acevedo-Figeroa (2006), informa los siguientes intervalos de FE que se muestran en la tabla inferior.

Tabla 1. Rangos de FE para evaluar contaminación.

Grado de Enriquecimiento	No enriquecido	Menor	Moderado	Moderadamente severo	Severo	Muy severo	Extremadamente severo
FE	<1	<3	3-5	5-10	10-25	25-50	>50

Otro parámetro geoquímico frecuentemente utilizado para calcular el grado de contaminación de un sedimento es el índice de geoacumulación propuesto por (Müller, 1979) citado por (Huan-Feng et al, 2011).

$I_{geo} = \log_2 (C_n/1.5B_n)$

Donde:

C_n es la concentración medida del metal a evaluar.

B_n es el valor de fondo representado por la concentración promedio del metal correspondiente en el esquisto¹.

El factor 1.5 es para compensar las posibles variaciones litogénicas.

Müller en 1981 definió siete clases de rangos de índice de geoacumulación que van desde la Clase 0 ($I_{geo} \leq 0$, no contaminado) a la Clase 6 ($I_{geo} > 5$, extremadamente contaminado).

¹ Esquisto: Grupo de rocas metamórficas

Capítulo 3

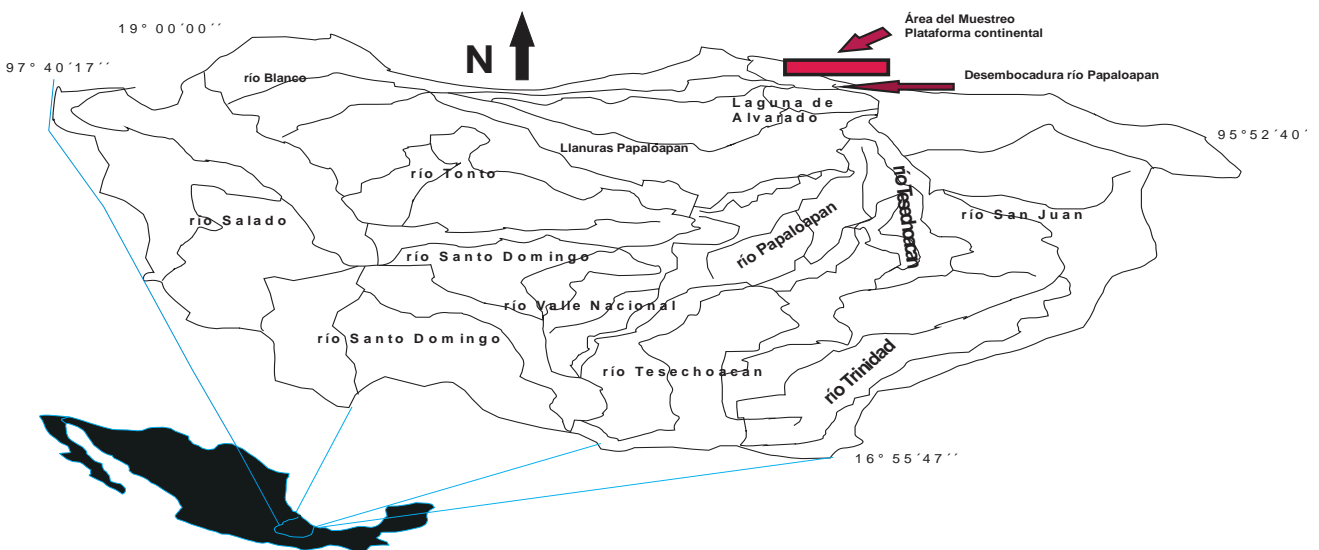
Área de estudio

3.1 Localización

El área de estudio se localiza en la zona costera adyacente a la desembocadura del río Papaloapan (Figura 2), que nace en las inmediaciones de Coajimoloyas, en la Sierra de Juárez y descarga sus aguas en la Laguna de Alvarado (Tamayo, 1970), son los suministradores principales de sedimentos de la plataforma continental del área de estudio (Gómez Rocha, 2010) y acarrea sedimentos terrígenos desde las cadenas montañosas de la Sierra Madre Oriental (Krutak et al, 1980). Es uno de los ríos más importantes de la vertiente del golfo-centro, pertenece a la región hidrológica número 28 (Figura 4), su longitud es de 354 km (CONAGUA). De acuerdo con Tamayo (1999) el río delimita en el sur al SAV (Sistema Arrecifal Veracruzano) con una descarga de $39.17 \times 10^9 \text{ m}^3 \text{ año}^{-1}$, los arrecifes más cercanos al río son Cabezo a una distancia de 30.2 km, Rizo a 34.2 km y Anegadilla a 38.5 km (Rosales Hoz et al., 1985).

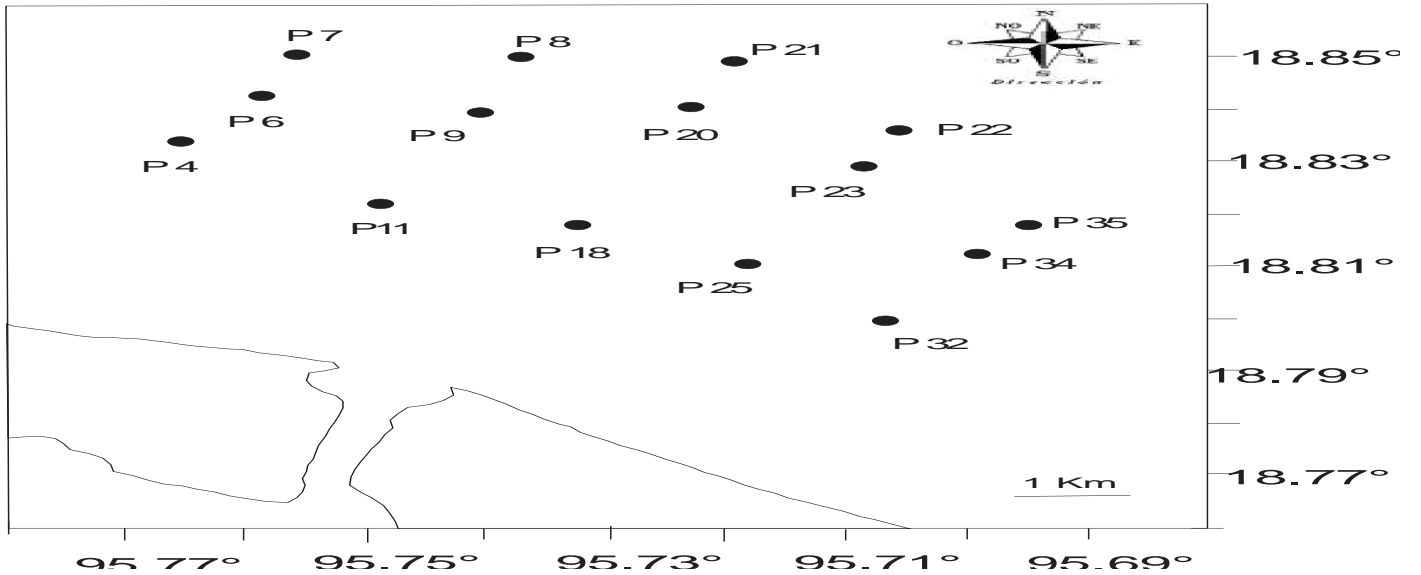
La cuenca del río Papaloapan se encuentra entre los $19^\circ 00'00''$ a $16^\circ 55'47''$ N y $97^\circ 40'17''$ a $94^\circ 52'40''$ W, tiene un área de $57,756 \text{ km}^2$, atraviesa los estados de Oaxaca, Puebla y Veracruz (Rosales Hoz et al, 1985), correspondiendo al primero la mayor parte del área de alimentación y escurrimiento, se ubican 244 municipios y hay alrededor de 3.3 millones de habitantes (INEGI, CONAGUA).

Figura 2. Mapa del área de estudio

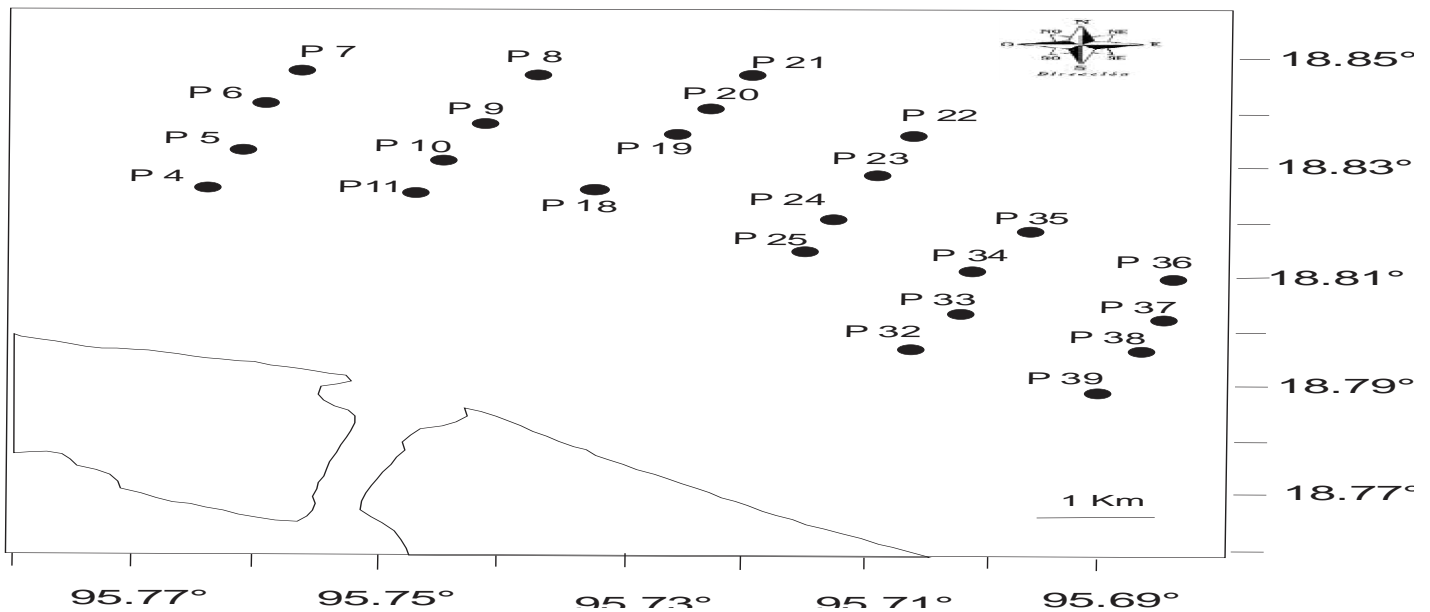


Fuente: Gómez-Rocha, 2010.

Figura 3. Área del muestreo de la plataforma continental. (a) SAV 1 (nortes), (b) SAV 2 (lluvias).



(a) Puntos de muestreo frente a la desembocadura del río Papaloapan en la época de nortes



(b) Puntos de muestreo frente a la desembocadura del río Papaloapan en la época de lluvias

Figura 4. Regiones hidrológicas de México.

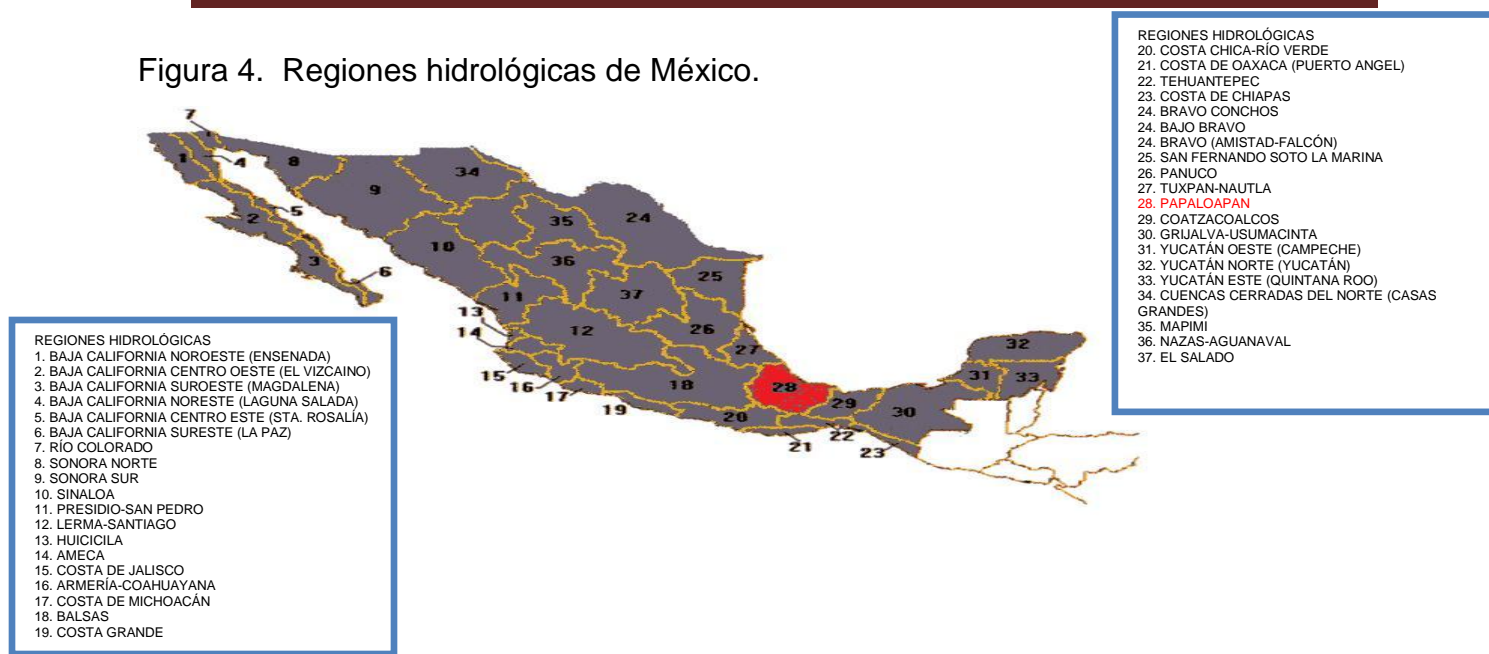


Imagen tomada de: bit.ly/MOfyN6, consultada por última vez el XI/XVI/2012

3.2 Concepto de Cuenca

La cuenca es un concepto geográfico e hidrológico que se define como el área de la superficie terrestre por donde el agua de lluvia escurre y tiende a ser drenado a través de una red de corrientes que fluyen hacia una corriente principal que llega hacia un punto común de salida. Existen dos clases de cuenca, una es la llamada *endorreica*, donde el punto de descarga puede ser un lago, una laguna o el embalse de una presa y las *cuencas exorreicas*, donde sus descargas llegan hasta el mar, algunas tienen corrientes alimentadoras que se forman con las precipitaciones que caen sobre sus propios territorios de drenaje a las que se les llama cuencas secundarias o subcuencas. A su vez, cada subcuenca tiene sus propios sistemas hidrológicos que les alimentan sus caudales de agua, a estas se les llama cuencas de tercer orden.

3.2.1 Sistema hidrológico de la cuenca del río Papaloapan

El río Papaloapan vierte sus aguas a la laguna de Alvarado con un promedio de 47,000 millones de m³/año, con fluctuaciones entre 25,000 y 67,000 millones de m³, el valor promedio equivale al 12% del volumen escurrido anualmente a nivel nacional (INEGI).

El sistema Papaloapan está constituido por numerosos afluentes como los son:

- Río Tonto, que nace en las montañas de la Sierra Mazateca, cerca del poblado de Temezcal, está controlado por la presa Miguel Alemán, que tiene una capacidad de 8000 millones de m³ y es usado para producir energía hidroeléctrica.
- Río Santo Domingo, el cual está formado por varios ríos como son: río Grande, río Hondo, río Jiquila y río Valle Nacional. Tanto el río Tonto como el Santo Domingo confluyen aguas abajo para crear el río Papaloapan.
- Río Obispo, que tiene una cuenca que mide alrededor de 1065 km², con un escurrimiento promedio de 642 millones de m³, se encuentra al suroeste de la población de Cosamaloapan.
- Río San Vicente, que tiene una cuenca que mide alrededor de 57000 km², con un escurrimiento promedio de 6638 millones de m³.
- Río Blanco, el cual corre por la parte noroeste del sistema hidrológico y descarga directamente en el lado oeste de la laguna de Alvarado.
- Río San Juan, el cual se une al Papaloapan en la ciudad de Tlacotalpan.
- Río Tecomate, el cual vierte sus aguas hasta la laguna de Tehuapa.

La cuenca de los últimos dos ríos mide alrededor de 9600 km² y tiene un escurrimiento promedio de 7725 millones de m³. (Rosales Hoz et al, 1985; CONAGUA,CENAPRED).

3.3 Clima

El clima predominante en la cuenca es del tipo cálido húmedo con abundante lluvia de verano, donde la precipitación media anual varía de 1126.5 a 1957.7 mm. En la región existen cuatro estaciones climatológicas que son denominadas: Jáltipan de Morelos, Playa San Vicente, Nopalapan y San Juan Evangelista (CONAGUA). El clima en el área de estudio está influenciado por diversos fenómenos meteorológicos como tormentas estacionales que se presentan durante el verano y parte del otoño producidas por ondas tropicales. Los huracanes se presentan a principios del otoño, apareciendo en ocasiones en verano, provocando que la temporada lluviosa

se prolongue. Los frentes fríos o nortes, son muy frecuentes en invierno y se prolongan hasta la primavera, son masas de aire frío que provienen de las zonas polares, pero al tener contacto con las cálidas aguas del Golfo de México las elevan formando nubes con precipitaciones y vientos de hasta 110 km/h, con descenso de temperaturas de 2 a 15 °C en un día (Acevedo et al, 2005).

3.3.1 Temperatura de la cuenca

De acuerdo con Rosales Hoz (1985), la temperatura del área está en función de la altura sobre el nivel del mar, bajas temperaturas (10°C) se encuentran a alturas de 2500 m y altas temperaturas (43 °C) se encuentran en la desembocadura del río.

3.3.2 Temperatura media anual

De acuerdo con los registros obtenidos de las estaciones climatológicas mencionadas anteriormente, se tiene que la variación de la temperatura media anual es pequeña, debido a que ésta se encuentra entre los 23.62 °C (Estación Playa Vicente) y los 26.07 °C (Estación Jáltipan de Morelos), por lo que la temperatura media anual, representativa de la zona es de 25 °C (CONAGUA).

3.4 Geología

Durante el Cretácico, la zona estuvo sumergida en áreas profundas, donde se depositaron sedimentos calcáreos. Durante el Paleoceno, se desarrolló la subsidencia de la plataforma cretácica y por consecuencia el origen de una cuenca donde se depositaron sedimentos arcillo arenosos, la que por efectos tectónicos fue dividida formándose una antefosa la que a su vez fue rellenada por sedimentos tipo flish².

²Flish: Grupo de rocas de origen sedimentario que alternan capas de rocas duras (caliza, pizarra o areniscas) intercaladas con otras más blandas (margas y arcillas).

Durante el Terciario se desarrolló actividad ígnea regional, originando rocas volcánicas piroclásticas las que al actuar con los procesos erosivos dieron origen a la actual conformación geológica (CONAGUA).

3.5 Litología

- La litología del área de la cuenca del río Papaloapan se caracteriza por el predominio de las siguientes unidades litológicas:
- Aluvial.- Depósitos formados por arenas y gravas en los lechos de los ríos.
- Volcánico extrusivo.- Rocas formadas por la solidificación del magma, el cual se enfría en la superficie terrestre.
- Calizas.- Rocas sedimentarias más abundantes, compuestas principalmente por calcita (CaCO_3).
- Calizas arcillosas.- Rocas sedimentarias compuestas en mayor proporción por arcilla que por calcita (CaCO_3).
- Metamórficas. Rocas que se han formado a partir de procesos metamórficos que implican altas temperaturas y presiones.

3.6 Tipos de sedimento

Según resultados del estudio sedimentológico realizado por Gómez Rocha (2010), se encontró el siguiente orden de abundancia de ocho clases petrológicas analizadas que corresponden a las características geológicas del área:

Según resultados del estudio sedimentológico realizado por Gómez Rocha (2010), se encontró el siguiente orden de abundancia de ocho clases petrológicas analizadas que corresponden a las características geológicas del área:

Cuarzo monocristalino > cuarzo policristalino > fragmentos de roca > feldespatos plagioclasas + feldespatos potásicos > micas > pedernales > minerales pesados.

Los minerales de cuarzos (SiO_2) fueron los más abundantes en el área de estudio, forman parte de los esquistos micáceos³ cretácicos de color verde, generalmente constituidos por por minerales de moscovita ($\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$), clorita ($\text{Mg}_3(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2\text{Mg}_3(\text{OH})_6$), hematita (Fe_2O_3), magnetita (Fe_3O_4) y pirita (FeS_2).

La concentración de estos minerales de cuarzo encontrada en el área de estudio es mayor cerca de la desembocadura y menor lejos de la desembocadura del río.

Los fragmentos de roca están formados en una gran mayoría por basaltos alcalinos, ricos en minerales máficos, ricos en Fe y Zr, conteniendo minerales pesados de magnetita (Fe_3O_4), pirita (FeS_2) y zirconio (Zr). La concentración es mayor alejada de la desembocadura y menor cerca de la desembocadura del río.

Los feldespatos plagioclasas son minerales ricos en aluminio (Al) con agregados de sodio (Na) y calcio (Ca), según el predominio de estos obtiene diferentes nombres. Se tiene una mayor concentración hacia los lados de la desembocadura del río.

Los feldespatos potásicos, cuentan con componentes ricos en potasio (K). Se tiene una mayor concentración en las partes más cercanas a la desembocadura del río.

Los minerales pesados están formados por minerales ferromagnesianos como hornoblendas ($\text{NaCa}_2(\text{Mg, Fe, Al})_5(\text{Si}_8\text{O}_{22})(\text{OH, F})_2$) y magnetitas (Fe_3O_4). Se tiene una mayor concentración al centro del área de estudio, con menor concentración hacia las orillas.

Las micas están formadas por filosilicatos de aluminio con cantidades variables de potasio y ferromagnesianos. La concentración varía de menor a mayor del sureste (cerca de la desembocadura) al noroeste (lejos de la desembocadura) del área.

Los pedernales tienen abundancia en silicio, donde hay mayor concentración hacia la parte mas alejada de la desembocadura.

³ Esquisto micáceo: Roca metamórfica de grado medio.

A decorative border consisting of small red dots arranged in a rectangular frame around the page.

Capítulo 4

Metodología

Durante el desarrollo del presente trabajo se llevaron a cabo dos muestreos correspondientes a diferentes épocas del año con características climatológicas diferentes, SAV-I de noviembre-diciembre del 2007 (invierno, época de nortes) y SAV-II durante agosto del 2008 (verano, época de lluvias), colectándose 16 y 24 muestras de sedimentos en el área de estudio. La metodología utilizada se dividió en dos partes: trabajo de campo y de laboratorio.

4.1 Trabajo de campo

El muestreo se realizó en dos campañas oceanográficas SAV-1 y SAV-2 (Sistema Arrecifal Veracruzano 1 y 2) a bordo del buque oceanográfico "Justo Sierra". Las muestras se colectaron siguiendo transectos que consideraron la forma del delta generado por las descargas del río en el área.

La colecta de muestras se llevó a cabo de acuerdo a los siguientes puntos:

1. Localizar las estaciones por medio de un navegador satelital conocido como GPS (Sistema de Posicionamiento Global).
2. Posicionar la embarcación en el lugar de muestreo.
3. Registrar en la hoja de control: hora, profundidad, latitud y longitud del sitio.
4. Recolectar el sedimento superficial por medio de una draga Smith-McIntyre.
5. Colectar el primer centímetro del sedimento de la draga con una espátula de plástico, evitando tomar muestra que estuviera en contacto con las partes metálicas de la draga.
6. Guardar la muestra en bolsas de polietileno.
7. Etiquetar las muestras con nombre de proyecto y número de muestra.
8. Almacenar las bolsas de polietileno con muestra en el refrigerador a 4°C, para su posterior análisis en el laboratorio de Química Acuática del Instituto de Ciencias del Mar y Limnología en la Cd. de México.

4.2 Trabajo de laboratorio

4.2.1 Secado de muestra

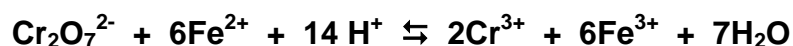
En el laboratorio, se secaron las muestras de sedimento en un horno H-62 a 60°C. Posteriormente se molieron las muestras en un molino SPEX 8000 MIXER/MILL con un vial de carburo de tungsteno, se tamizaron con malla 200, para obtener una muestra homogénea y representativa. De estas muestras se tomaron submuestras para los análisis químicos (% de carbono orgánico, % de iones carbonato, óxido de los elementos mayores y elementos traza).

4.2.2 Determinación de carbono orgánico en sedimento

Fundamento

El método fue propuesto por Walkley-Black en 1947, adaptado y modificado por Jackson en 1958 y se basa en una oxidación exotérmica de la materia orgánica en presencia de ácido sulfúrico (H₂SO₄) concentrado y disolución 1N de dicromato de potasio (K₂Cr₂O₇), posteriormente el exceso de dicromato de potasio se titula con disolución 0.5 N de sulfato ferroso amoniacal [Fe (NH₄)₂(SO₄)₂], hasta vire verde brillante, utilizando difenilamina (C₁₂H₁₀NH) como indicador. Este procedimiento diferencia materia húmica de otras fuentes de carbono inorgánico.

La ecuación que representa la reacción que se lleva a cabo es la siguiente:



El método presenta algunas interferencias, por la presencia de compuestos inorgánicos tales como el carbonato de calcio (CaCO₃) y cloruros (Cl⁻) solubles, ion hierro (III) (Fe³⁺), carbono elemental y óxidos de manganeso (Mn_xO_y).

Los efectos de estas interferencias fueron evaluados por Walkley 1947 y Okuda, 1964 (citados por Rosales, 1980) quienes demostraron que el ion cloruro interfiere en la oxidación de la materia orgánica con el dicromato de potasio, reduciendo al ion cromato y originando un error positivo y propusieron el uso de ácido fosfórico (H_3PO_4), ya que acompleja al hierro (III) que se encuentra en los sedimentos, originando fosfato de hierro (II) $[Fe(PO_4)_2]$, el cual mejora la observación del punto final y reduce los halógenos restantes a un nivel aceptable ($<0.1\text{mg de Cl}^-$), ya que el hierro en disolución induce a la oxidación del ion cloruro y eliminan los óxidos de manganeso originando fosfatos de manganeso los cuales son insolubles.

La interferencia por iones férricos se elimina con la adición de fluoruro de sodio (NaF) o sulfato de plata (Ag_2SO_4) en la mezcla de digestión.

Pesé por duplicado entre 0.5 y 1 g de sedimento seco y molido (la cantidad de muestra está en función del contenido de carbono orgánico, se puede pesar hasta 1.0 g de sedimento en muestras que tienen menos de 1% de carbono orgánico), coloqué la muestra de sedimento en matraces Erlenmeyer de 500 mL y adicione 10 mL de disolución 1N de dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$) (medidos con pipeta volumétrica), al terminar agregué 20 mL de ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4) y dejé reposar la muestra durante 30 minutos. Posteriormente adicione 250 mL de agua destilada, 10 mL de ácido fosfórico (H_3PO_4) concentrado, 0.2 g de fluoruro de sodio (NaF) y 15 gotas de indicador difenilamina ($C_{12}H_{10}NH$), finalmente titulé con una disolución 0.5 N de sulfato ferroso amoniacal $[Fe(NH_4)_2(SO_4)_2]$, el vire es de café verdoso a verde azul oscuro y en el punto de equivalencia pasa a un verde brillante. Antes de lo anterior realicé la corrida de dos blancos de referencia bajo las mismas condiciones, pero sin sedimento.

Cálculos

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

T = Volumen en mL de disolución de sulfato ferroso amoniacal, $[Fe(NH_4)_2(SO_4)_2]$, gastado en la titulación de la muestra.

S = Volumen en mL de disolución de sulfato ferroso amoniacal, $[\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2]$, gastado en la titulación del blanco.

0.003 = 12/4000 = peso miliequivalente del carbono.

1.0 N = Concentración normal de la disolución de dicromato de potasio, $(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$.

10 = Alícuota en mL de la disolución de dicromato de potasio, $(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$.

W= Peso de la muestra (g)

El factor T/S cancela el efecto de la normalidad del sulfato ferroso.

La fórmula anterior puede deducirse de la siguiente manera por medio de una regla de tres, tomando en cuenta que X es el % carbono orgánico:

$$\begin{aligned} (10 \text{ mL } \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot (1\text{N } \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) &\rightarrow [S \text{ mL } \text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2] \cdot [0.5\text{N } \text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2] \\ (10 \text{ mL } \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - X) \cdot (1\text{N } \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) &\rightarrow [T \text{ mL } \text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2] \cdot [0.5\text{N } \text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2] \\ 10 \text{ mL } \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 &= \frac{(10 \text{ mL } \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot (1\text{N } \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot [T \text{ mL } \text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2] \cdot [0.5\text{N } \text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2]}{[S \text{ mL } \text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2] \cdot [0.5\text{N } \text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2]} \end{aligned}$$

Multiplicamos por (-1) ambos lados de la igualdad:

$$X - 10 \text{ mL } \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = - \frac{(10 \text{ mL } \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot (1\text{N } \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot [T \text{ mL } \text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2]}{[S \text{ mL } \text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2]}$$

$$X = (10 \text{ mL } \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) - \frac{(10 \text{ mL } \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot (1\text{N } \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot [T \text{ mL } \text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2]}{[S \text{ mL } \text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2]}$$

$$X = (10 \text{ mL } \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot (1\text{N } \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \left[1 - \frac{[T \text{ mL } \text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2]}{[S \text{ mL } \text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2]} \right]$$

Ahora en la fórmula anterior se debe meter la información del peso miliequivalente de carbono, el peso del sedimento y el factor 100 para el porcentaje.

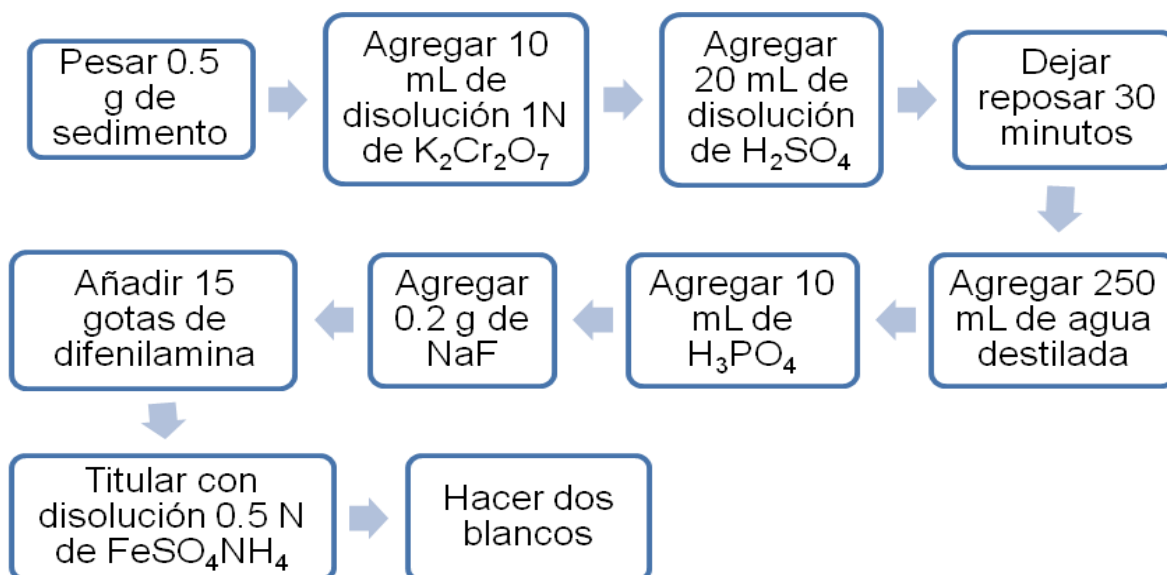
Estandarización de carbono orgánico

Se evaluó la exactitud y precisión del método pesando 10 veces (n=10) 10 mg de dextrosa anhidra (C₆H₈O₆), siguiendo la misma metodología para las muestras. Se consideró para el cálculo que el valor teórico informado para 10 mg es 39.99% de carbono orgánico.

Tabla 2. Estandarización de carbono orgánico.

n=10	Precisión	n=10	Exactitud
Valor promedio	39.42%	Valor informado	39.99%
Desviación estándar	0.36%	Valor promedio	39.42%
Coefficiente de variación	0.92%	Diferencia (Error absoluto)	0.57
Intervalo de confianza 99%	39.42± 0.34	Error relativo	1.42 %
		% Recobro	99.42%

Figura 5. Diagrama del método para determinación de carbono orgánico

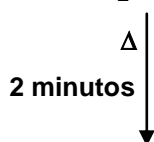
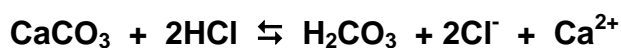


4.2.3 Determinación de carbonato de calcio en sedimento

Fundamento

La técnica para la determinación del carbonato de calcio en sedimento marino se basa en una titulación por retroceso, donde a la muestra de sedimento se le agrega un cierto volumen en exceso de ácido clorhídrico y el ácido que no reacciona con los carbonatos se titula posteriormente con una solución de hidróxido de sodio (Hesse, 1971., Bruce, 1974; Shapiro, 1975; Rosales, 1980).

Ecuaciones que representan las reacciones que se llevan a cabo:



Al restar la cantidad de ácido que no reaccionó de la cantidad que adicionamos, obtendremos la cantidad de ácido que fue consumido por el total de los carbonatos existentes en la muestra de sedimento (Hesse, 1971; Bruce, 1974; Shapiro, 1975; Rosales, 1980).

Procedimiento

Se pesó por duplicado 0.1 g de sedimento seco y molido y se agregó 25 mL de disolución 0.1 N de ácido clorhídrico (HCl) [previamente titulado con disolución 0.3 N de hidróxido de sodio (NaOH) patrón primario] y se calentó a ebullición durante 2 minutos. Posteriormente se dejó enfriar a temperatura ambiente, de esta forma se eliminó el dióxido de carbono (CO₂) y se tituló con una disolución 0.3 N de hidróxido de sodio (NaOH) [previamente titulado contra biftalato de potasio (C₈H₅KO₄) como patrón primario], se usó como indicador azul de bromotimol (C₂₇H₂₈Br₂O₅S) [su intervalo de viraje se encuentra entre pH 6.0 y 7.6] hasta llegar a pH= 7.4 y/o color azul. Antes de lo anterior se corrieron dos blancos bajo las mismas condiciones de las muestras pero sin sedimento.

Cálculos

En la determinación se están cuantificando todos los iones carbonato, pero como los de sodio son los que se encuentran en mayor concentración, se reportan y calculan como si fuese carbonato de sodio.

$$\% \text{CO}_3^{2-} = \frac{(V_{\text{Blanco}} - V_{\text{muestra}}) \times N_{\text{NaOH}} \times \text{meq CO}_3^{2-}}{W_{\text{muestra}}} \times 100$$

Donde

V_{Blanco} = volumen de hidróxido de sodio (NaOH) gastado al punto de equivalencia de la determinación en el blanco (mL).

V_{muestra} = volumen de hidróxido de sodio (NaOH) gastado al punto de equivalencia de la muestra (mL).

N = normalidad de la solución de hidróxido de sodio (NaOH)

meq = miliequivalentes de carbonato de sodio (Na_2CO_3) = 0.05

W = peso de la muestra de sedimento (g)

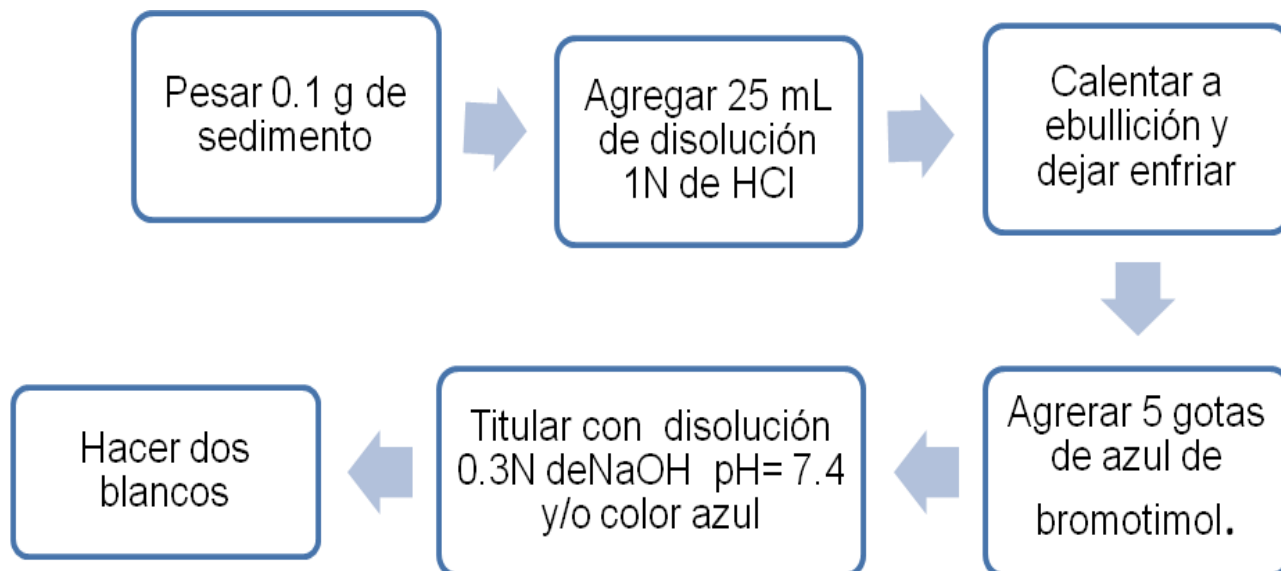
Estandarización de carbonatos

Se evaluó la exactitud y precisión del método pesando 10 veces (n=10) 0.1 g de carbonato de sodio (Na_2CO_3) previamente secado a 110°C durante 1 hora, siguiendo la misma metodología para las muestras.

Tabla 3. Estandarización de carbonatos.

n=10	Precisión	n=10	Exactitud
Valor promedio	98.91%	Valor informado	100%
Desviación estándar	0.67%	Valor promedio	98.91%
Coeficiente de variación	0.68%	Diferencia (Error absoluto)	1.09
Intervalo de confianza 99%	98.91±0.63	Error relativo	1.09 %
		% Recobro	98.91%

Figura 6. Diagrama del método para determinación de iones carbonato.



4.2.4 Análisis de los óxidos de elementos mayores por fluorescencia de rayos X

La espectroscopía de rayos X, al igual que la espectroscopía óptica, se basa en la medida de la emisión, absorción, dispersión, fluorescencia y difracción de la radiación electromagnética. Los métodos de fluorescencia de rayos X y absorción de rayos X son muy utilizados para la determinación cualitativa y cuantitativa de todos los elementos de la tabla periódica con números atómicos superiores al del sodio (Skoog, 2001).

Los elementos que se determinaron fueron: Al (como Al_2O_3), Ca (como CaO), Mn (como MnO), Fe (como Fe_2O_3) y Mg (como MgO) y PXC (pérdida por calcinación). Los análisis se hicieron en el Laboratorio Universitario de Geoquímica Isotópica en el Instituto de Geología de la UNAM.

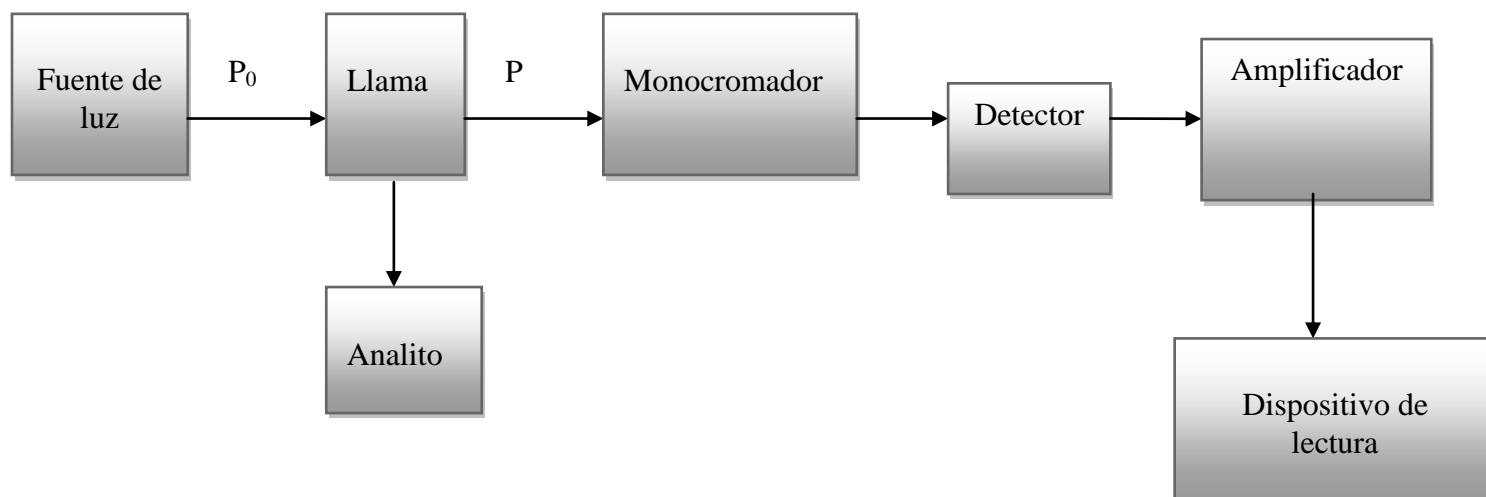
4.2.5 Análisis de metales traza en sedimento por el método de absorción atómica por flama (EAA).

Fundamento

En espectroscopía de absorción atómica, el analito se *atomiza* en una flama, por medio de un mechero de premezcla, que se caracteriza porque el combustible, el oxidante y la muestra se mezclan antes de introducirlos en la flama. La disolución de la muestra se introduce en un nebulizador neumático haciendo pasar una fuerte corriente oxidante por el extremo del capilar por el que se aspira la muestra. El líquido se rompe en una fina niebla de gotitas, formándose una nebulización. La formación de nebulización en un gas se llama aerosol. La niebla, el oxidante y el combustible chocan con filtros, que aumentan el grado de mezcla y retienen las gotitas más gruesas. El exceso de líquido se va recogiendo en el fondo de la cámara de nebulización, y se elimina por drenaje. El aerosol que llega a la flama contiene sólo el 5% de la muestra inicial (Harris, 2001).

El objetivo es obtener la muestra en estado de vapor atómico y de mínima energía, para que pueda absorber radiación (longitud de onda característica para cada elemento) a partir de una lámpara de cátodo hueco, posteriormente ocurrirá la absorción si se encuentra al elemento de interés en el paso de luz y la cuantificación se llevará a cabo según la Ley de Beer.

Figura 7. Diagrama de bloques del espectrómetro.



El fundamento del procedimiento llevado a cabo se basa en que el sedimento es descompuesto por medio de una digestión total, se probaron dos tipos de digestiones una en la cual se utiliza una mezcla de ácidos (HF, HNO₃ y HCl) y agua regia (HNO₃ y HCl, 1:3% v/v), la otra digestión se utiliza la misma mezcla de ácidos pero con adición de agua tipo I (18.2 mΩ) para oxidar compuestos orgánicos y solubilizar metales traza, dicha digestión se encuentra referida en el manual de CEM. El ácido fluorhídrico HF se utiliza para romper los enlaces de los silicoaluminatos (Loring and Rantala), las otras mezclas de ácidos ya no son tan fuertes como en el proceso anterior y el agua se utiliza para de alguna forma minimizar la capacidad oxidativa de los ácidos, y en el proceso de digestión por microondas aumentar la temperatura del sistema.

4.2.5.1 Determinación de Cu, Ni, Cr, Zn y V por absorción atómica por flama

Con el fin de evitar contaminación en las muestras provenientes del material de vidrio y plástico a utilizar, se debe lavar con *extran* al 20%, enjuagar con agua, dejar sumergido el material durante 20 minutos en ácido nítrico (HNO₃) al 30% en un baño ultrasónico Fisher scientific FS60, enjuagar con agua tipo II (15.1mΩ) y finalmente enjuagar con agua tipo I (18.2mΩ). Para evitar contaminación en las muestras proveniente de las bombas se deben lavar las bombas con *extran* al 20%, enjuagar con agua, secar las bombas, adicionar dentro de las bombas 5 mL de ácido nítrico (HNO₃) y 15 mL de agua destilada, cerrarlas herméticamente, meterlas al microondas Marsxpress durante 10 minutos y al terminar escurrir sin enjuagar.

Tabla 4. Datos para lavado de bombas en microondas Marsxpress.

Potencia (%)	100
Temperatura (°C)	180
Tiempo (min.)	15
TAP (min.)	10

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

Una vez lavado el material se procede a hacer el análisis de metales traza en los sedimentos con el procedimiento descrito a continuación.

Figura 8. Diagrama de flujo del procedimiento

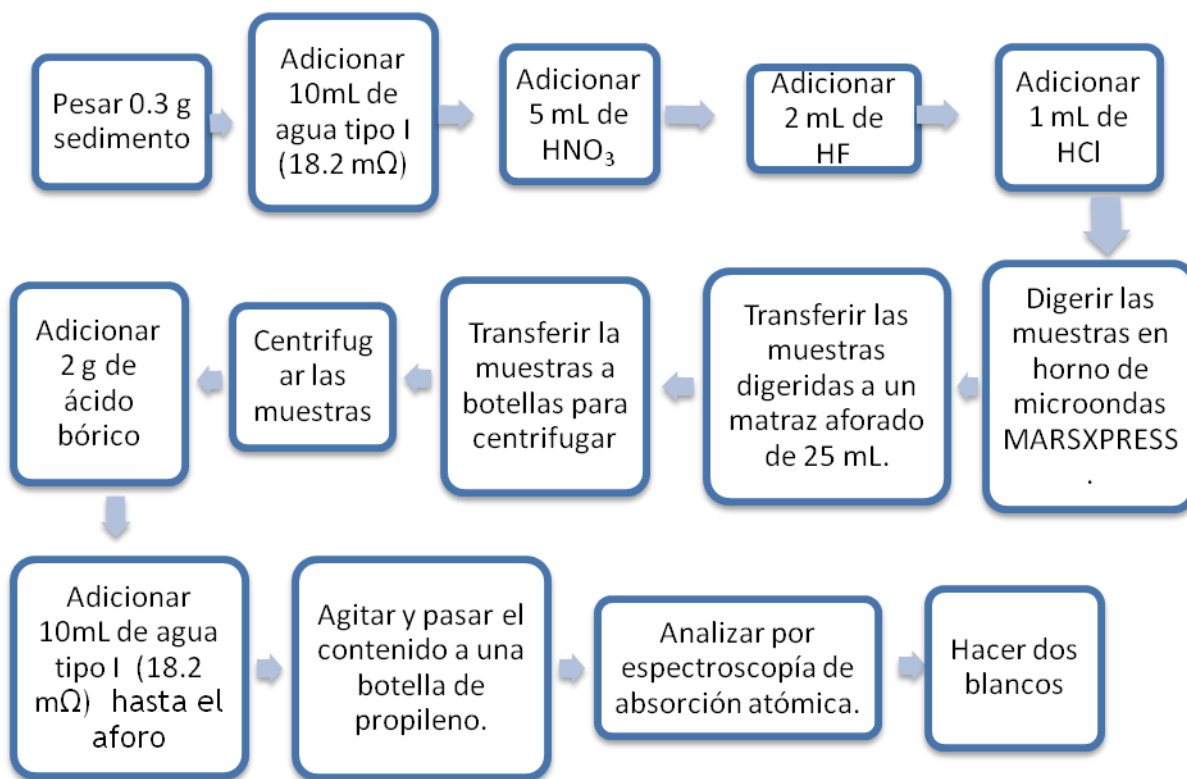


Tabla 5. Datos para digestión de sedimentos para metales traza en microondas Marsxpress.

Potencia (%)	80
Temperatura (°C)	180
Tiempo (min.)	6
TAP (min.)	10

En las siguientes tablas se muestran los datos experimentales de los metales analizados en sedimento por EAA usando el equipo Thermo electron corporation el cual tiene un quemador de 5 cm.

Tabla 6. Condiciones del espectrofotómetro de absorción atómica de flama para metales traza.

	Cu	Ni	Cr	Zn	V
Corriente de lámpara (mA)	4	4	12	6	15
Gas	aire-C ₂ H ₂	aire-C ₂ H ₂	N ₂ O-C ₂ H ₂	aire-C ₂ H ₂	N ₂ O-C ₂ H ₂
Longitud de onda (nm)	324.8	232	357.9	213.9	318.5
Rendija (nm)	0.5	0.2	0.5	0.2	0.5
Intervalo de trabajo (%)	3.03-3.14	3.87-4.01	13.4-13.8	9.9-10.3	15.6-16.4
Sensibilidad para 0.4 abs (ppm)	3.5	1	5	1	40
Flujo de combustible (L/min)	1	1.2	4.4	1.2	4.8
Altura del mechero (cm)	11	7	7.8	7	12.6

4.2.5.2 Determinación de plomo (Pb) en sedimento mediante método de absorción atómica por horno de grafito.

Fundamento

El horno de grafito se basa en un tubo de grafito calentado eléctricamente, permitiendo mayor sensibilidad que las llamas debido a que el *tiempo de residencia* del analito en el camino óptico es de varios segundos más que en el de llama y requiere menos cantidad de muestra (alrededor de 10 a 20 µl) (Harris, 2001).

El principio es el mismo que para flama, pero aquí el proceso se lleva a cabo en tres etapas:

1. La etapa de secado donde el disolvente se remueve de la muestra.
2. La etapa de cenizas que remueve las moléculas orgánicas ó material inorgánico.
3. La etapa de atomización donde se generan los átomos libres en una zona confinada que coincide con el paso óptico del espectrofotómetro.

Procedimiento

El material de vidrio y plástico a utilizar fueron sometidos a un proceso de limpieza, para evitar posibles fuentes de contaminación, primero se lavó el material con *extran* al 20%, luego se enjuagó con agua y se lavó en un equipo de ultrasonido con ácido clorhídrico (HCl) al 30% durante 20 minutos, después se enjuagó en un equipo de ultrasonido con agua destilada durante 20 minutos, se lavó en equipo de ultrasonido con ácido nítrico (HNO₃) al 30% durante 20 minutos, se enjuagó en un equipo de ultrasonido con agua bidestilada durante 20 minutos y finalmente se enjuagó con agua suprapura durante 20 minutos.

Preparado el material se hicieron diluciones 1:2 % v/v de las digestiones para metales traza (CEM) con agua tipo 1.

Tabla 7. Condiciones del equipo para la determinación de plomo.

Longitud de onda (nm)	217
Abertura (nm)	1
Corriente de lámpara (mA)	5
Tipo de medición	Área de pico
Corrector de fondo	Lámpara de deuterio
Modificador	Pd 1000 ppm
Vol. Modificador (µL)	10
Vol. Muestra (µL)	10
T max calcinado (°C)	1500
T atomizado (°C)	2150
Tipo de gas	Mezcla (Ar-H ₂) y Argón

El modificador utilizado de Pd fue marca MERCK.

Tabla 8. Programa para determinar Pb en horno de grafito.

Paso	Temp (°C)	Tiempo (s)	Flujo (L/min)	Tipo de gas
1	85	5	3	Normal
2	95	40	3	Normal
3	120	10	3	Normal
4	1000	20	3	Alternativo
5	1500	5	3	Alternativo
6	1500	2	0	Alternativo
7	2150	0.5	0	Normal
8	2150	1.5	0	Normal
9	2150	2	3	Normal

Se realizó una curva de calibración a partir de un estándar de 100 ppb, el cual se preparó a partir de un estándar certificado de 1000 ppm marca MERCK.

Estandarización de los métodos analíticos

Para estandarizar los métodos utilizados en el procesamiento de sedimento, se utilizaron los siguientes estándares certificados: IAEA-433 y HISS-1, los cuales fueron analizados por EAA de flama y horno de grafito, mediante el uso del equipo Thermo electrón corporation . En las tablas 11 y 12 se resume el tipo de digestión, límites de detección, porcentajes de recuperación y coeficiente de correlación (r^2) de las curvas de calibración.

Tabla 9. Datos de estandarización de metales traza por EAA.

Elemento	Estandar certificado	% de recuperación	Tipo de digestión	L.D (ppm)	r^2
Cu	IAEA-433	88.11	CEM	0.002	0.99
Ni	IAEA-433	85.02	HF / Agua regia	0.159	0.99
Cr	IAEA-433	96.04	HF / Agua regia	0.019	0.99
Zn	IAEA-433	104.95	HF / Agua regia	0.023	0.99
V	IAEA-433	93.01	CEM	0.091	0.99

Notas: 1.- La digestión CEM se basa en una mezcla HNO₃, HCl, agua y HF; 3.- El agua regia consta de una mezcla HNO₃-HCl 1:3 v/v.

Tabla 10. Tipo de digestión y porcentaje de recuperación en sedimento estandar para plomo (Pb) por horno de grafito.

Elemento	Estandar certificado	% de recuperación	Tipo de digestión	L.D (ppm)	r ²
Pb	HISS-1	93.7	CEM	0.001	0.99

Tabla 11. Datos de exactitud y precisión del método con estandar certificado, analizado 10 veces.

Elemento	Concentración real (%)	Concentración obtenida (%)	Desviación estándar	Coefficiente de variación (%)
Cu	3.03-3.14	2.67	0.13	2.07
Ni	3.87-4.01	3.29	0.14	2.26
Cr	13.4-13.8	12.87	0.46	3.10
Zn	9.9-10.3	104.95	0.29	2.76
V	15.6-16.4	14.51	0.36	2.48
Pb	3.13±0.40	2.56	0.17	1.62

Nota: El estandar certificado utilizado en la mayoría de los metales fue el IAEA-433, con excepción del Pb donde se utilizó HISS-1.

Según la Guía de Validación de Métodos Analíticos el intervalo de porcentajes de recobro aceptable está entre **97 y 103 %** y el coeficiente de variación debe ser menor al **3%** para métodos químicos o espectrofotométricos, la mayoría de los metales está dentro de este intervalo e indica que el método utilizado fue el adecuado para el análisis. En la tabla13 se observa que el coeficiente de variación de la mayoría de los metales es aceptable con excepción del Cr que está ligeramente por arriba del valor estipulado.

4.3 Análisis granulométrico

El análisis granulométrico fue realizado en el laboratorio de geología marina del ICML, se utilizó un equipo láser, Coulter modelo LS230 (small volume modulo plus).

Fundamento

El equipo mide el tamaño de las partículas por difracción del haz láser, que es usada como analizador, todas las partículas que lo atraviesan difractan la luz y determinan el tamaño del grano y los respectivos porcentajes de arenas, gravas y limos de cada muestra.

Procedimiento

Se separaron las partículas de sedimento con tamaños de gravas y se lavaron las muestras con agua destilada, se tomó cierta cantidad de muestra y se agregó disolución 3% de H_2O_2 a once volúmenes, para eliminar la materia orgánica, posteriormente se dejó reposar cierto tiempo y se agregó una cantidad de dispersante hexametáfosfato de sodio $(NaPO_3)_6$, finalmente se analizaron las muestras en el equipo que mandó la información a la computadora y transformó la información detectada en una gráfica (% de volumen de muestra vs, diámetro de partículas), dando un listado de porcentajes de tamaño de partículas detectadas .

4.4 Métodos estadísticos

Los parámetros estadísticos se calcularon una vez obtenidos los siguientes resultados:

- 1) Porcentaje de carbono orgánico.
- 2) Porcentaje de carbonatos.
- 3) Elementos mayores y metales traza.
- 4) Granulometría.

Las fórmulas estadísticas para aplicar a cada resultado descrito anteriormente se muestran en la tabla de abajo.

Tabla 12. Fórmulas estadísticas.

Parámetro	Cálculo
Promedio: suma de todos los valores numéricos, dividido entre el número total de valores y es representativo de un conjunto de datos	$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{N}$
Desviación estándar: Raíz cuadrada de la varianza entre el total de datos menos uno, nos da información de cuanto se separan los datos	$s = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}$
Máximo	Valor máximo de la muestra
Mínimo	Valor mínimo de la muestra
Coefficiente de variación: Cociente de la desviación estándar y el promedio y es una medida de dispersión relativa de los datos	$CV = \frac{\sigma}{\bar{x}}$ <p>$\sigma = S$ Desviación estándar</p>

Correlación de Pearson

Hablamos de correlación cuando nos referimos a la relación existente entre dos variables, intensidad y sentido (positivo o negativo). La más usada es el coeficiente de correlación de Pearson r (Pearson, 1869), también llamado correlación lineal o del producto-momento.

El aplicar el coeficiente de correlación de Pearson exige que las variables estén medidas al menos en una escala de intervalos y que se de una relación lineal entre ellas. Es decir, que los puntos del diagrama de dispersión se posicionen en la forma aproximada de una línea recta.

Para este estudio se utilizó el programa STATISCA 6.0, se realizaron matrices generales para cada muestreo, en donde se colocó el número de casos que fueron la cantidad de estaciones muestreadas, con los valores obtenidos de cada parámetro determinado (óxidos de los elementos mayores, traza, porcentaje de carbono orgánico, iones carbonato, arenas, limos y arcillas).

Capítulo 5

Resultados y Discusión

5.1 Análisis textural de los sedimentos

En el presente trabajo se llevó a cabo el estudio químico de los sedimentos superficiales obtenidos durante los cruceros SAV 1 (nortes, noviembre-diciembre del 2007) y SAV 2 (lluvias, agosto del 2008) en donde se colectaron 15 y 24 muestras de sedimento a profundidad entre 17-210 m, en el área costera inmediata a la desembocadura del río Papaloapan.

Los parámetros químicos estudiados fueron el porcentaje de carbono orgánico, iones carbonato, óxidos de los elementos mayores (Al_2O_3 , CaO , MnO , Fe_2O_3 y MgO) y la concentración en mg/kg base seca de elementos traza (Cu, Cr, Ni, Zn, V y Pb).

El análisis de parámetros texturales se realizó, como parte del proyecto PAPIIT No In-108808, en el laboratorio de sedimentología, donde por medio del equipo Laser Counter se determinó el contenido de gravas, arenas, limos y arcillas. El análisis de correlación de los datos texturales con los parámetros químicos es de gran utilidad en el análisis de resultados.

En la época de nortes el contenido de gravas fue bajo, sólo la estación P-11, que se encuentra a 4.25 km al norte de la desembocadura tuvo una concentración de 3.20%, las gravas estaban constituidas fundamentalmente por fragmentos coralinos, por lo que se consideran de origen biogénico. En la época de lluvias no se detectó a presencia de gravas en el área de estudio (Gómez Rocha., 2010).

La textura predominante en la época de nortes fue arenosa esto sugiere que los fuertes vientos presentes en esta época remueven los sedimentos del fondo, por lo que predomina la presencia de sedimentos más gruesos como son las arenas. El porcentaje promedio de arenas fue de 85.80%, registrándose un máximo de 100% para la estación P-21 que se encuentra a 7.71 km al norte de la desembocadura y un mínimo de 1.70% para la estación P-18 que se encuentra a 3.73 km al norte de la desembocadura.

Las muestras P-18 y P-25, presentan una textura lodosa (Limos+ Arcillas) la localización cerca de la costa de estas estaciones sugiere una influencia del río Papaloapan.

El porcentaje de limos promedio en la época de nortes fue de 10.35%, registrándose un máximo de 69.52% para la estación P-18, que se encuentra a 3.73 km hacia el norte de la desembocadura y un mínimo de cero, para la estación P-21, que se encuentra a 7.71 km hacia el noreste de la desembocadura del río.

El porcentaje de arcillas promedio en la época de nortes fue de 3.64%, registrándose un máximo de 28.79% para a estación P-18 la cual se encuentra a 3.73 km hacia el norte de la desembocadura y un mínimo de 0.00% para la estación P-21 la cual se encuentra a 7.71 km al norte de la desembocadura.

En la época de lluvias, la textura arenosa tiende a disminuir por razones de mayor escurrimiento y materiales más finos en suspensión que aporta el río Papaloapan.

El porcentaje promedio de arenas en la época de lluvias fue de 37.66%, encontrándose un máximo de 97.02% para la estación P-23 que se encuentra a 6.21 km al noreste de la desembocadura y un mínimo de 1.26% para la estación P-09 que está a 5.84 km al noroeste de la desembocadura del río.

El porcentaje promedio de limos en la época de lluvias fue de 48.99%, encontrándose un máximo de 78.85% para la estación P-25, que se encuentra a 4.77 km hacia el noreste de la desembocadura y un mínimo de 2.17% para la estación P-23, que se encuentra a 6.21 km hacia el noreste de la desembocadura del río. La textura de limos presentó concentraciones altas en estaciones cercanas a la desembocadura sugiriendo un aporte importante de las descargas del río Papaloapan.

El porcentaje promedio de arcillas en la época de lluvias fue de 13.35%, encontrándose un máximo de 24.25% para la estación P-33 la cual está a 5.27 km hacia el noreste de la desembocadura y un mínimo de 0.81% para la estación P-23 la cual está a 6.21 Km hacia el noreste de la desembocadura.

En la época de lluvias predominan sedimentos lodosos (limos + arcillas) en el área de estudio, debido a una mayor descarga de sedimentos aportados por el río Papaloapan hacia la zona costera.

5.2 Análisis químico de los sedimentos

En el presente trabajo se evaluó el porcentaje de concentración de carbono orgánico, iones carbonato, óxidos de los elementos mayores (Al_2O_3 , MnO , Fe_2O_3 , CaO y MgO) y elementos traza (Cu, Cr, Ni, Zn, V y Pb) en los sedimentos del área, en dos diferentes épocas del año para que a través de su patrón de distribución y concentración, inferir el grado de influencia de las descargas continentales en la zona costera. Cabe destacar que en América Latina no se tiene mucha información con respecto a los niveles máximos permisibles de la concentración de los metales estudiados; sin embargo la Administración Nacional Oceánica y Atmosférica (NOAA, por sus siglas en inglés) reportó en el 2008 un conjunto de tablas con los valores tóxicos de algunos metales como son Cu, Cr, Ni, Zn y Pb, los cuales se muestran en el apéndice F.

5.2.1 Carbono orgánico

El porcentaje promedio de carbono orgánico durante la época de nortes fue de 0.41%, una desviación estándar de 0.37 %, registrándose un máximo de 1.53% para la estación P-18, que está a 3.73 km hacia el norte de la desembocadura y un mínimo de 0.14% para la estación P-23, que está a 6.30 km hacia el noreste de la desembocadura del río.

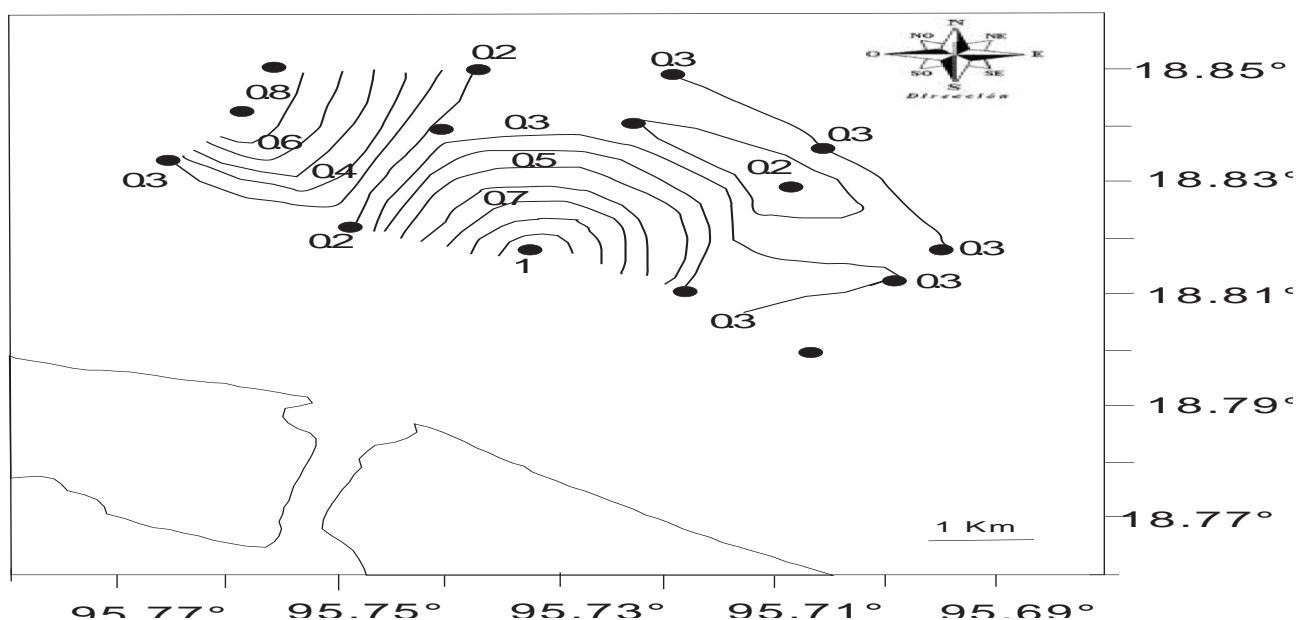
El patrón de distribución de carbono orgánico en la época de nortes (Figura 9a) muestra que las concentraciones son más altas en estaciones cercanas a la desembocadura, mientras que hacia el norte del área las concentraciones son bajas con excepción de la parte noroeste.

Durante la época de lluvias el porcentaje promedio fue de 0.84%, una desviación estándar de 0.87%, registrándose un máximo de 3.13% para la estación P-07, que está a 6.97 km de la

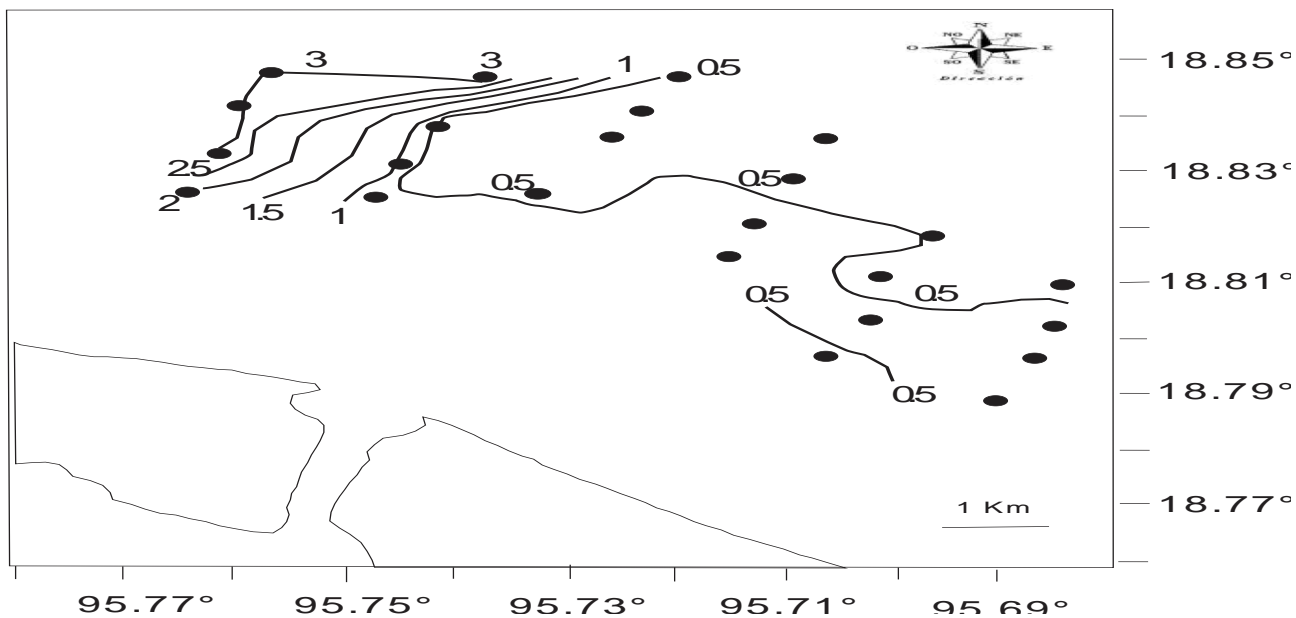
desembocadura hacia el noroeste del área y un mínimo de 0.18% para la estación P-22, que está a 7.22 km hacia el noreste de la desembocadura del río.

El patrón de distribución de carbono orgánico para la época de lluvias (Figura 9b) se muestra más uniforme que en la época de nortes. La mayor concentración de carbono orgánico se presenta hacia el noroeste de la desembocadura del río Papaloapan, sugiriendo que las descargas del río se mueven en este sentido. La corriente costera del Golfo de México se mueve hacia el norte durante la primavera y verano, y hacia el sur en otoño e invierno (Zavala-Hidalgo et al., 2003), lo cual concuerda con la distribución de carbono orgánico en la zona costera reportada en el presente estudio durante dos épocas diferentes.

Figura 9. Distribución de carbono orgánico (%). (a) SAV I (nortes), (b) SAV 2 (lluvias).

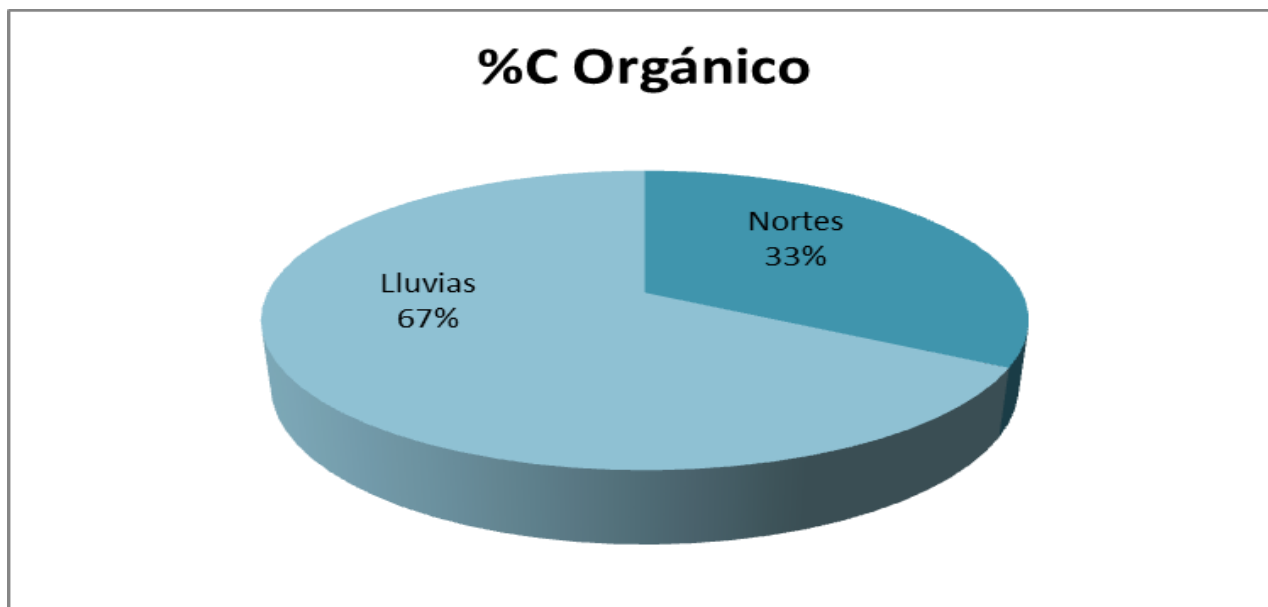


(a) Patrón de distribución de la concentración de carbono orgánico en la época de nortes frente a la desembocadura del río Papaloapan en las estaciones muestreadas.



(b) Patrón de distribución de la concentración de carbono orgánico en la época de lluvias frente a la desembocadura del río Papaloapan en las estaciones muestreadas.

Gráfica 1. Porcentaje promedio de las concentraciones de carbono orgánico en sedimentos en dos diferentes épocas del año.



En la gráfica 1, se observa que en el porcentaje de carbono orgánico en época de lluvias es casi el doble que en la época de nortes, lo que sugiere que el origen de carbono orgánico en el área está asociado a las descargas fluviales del río y los escurrimientos de las poblaciones

aledañas al área de estudio, ya que durante la época de lluvias hay mayor aporte de sedimentos y de partículas finas en suspensión en el área por las mayores descargas del río Papaloapan.

5.2.2 Iones carbonato

El porcentaje promedio de iones carbonato en la época de nortes fue de 4.14%, una desviación estándar de 1.77%, registrándose un máximo de 8.40% para la estación P-18, que se encuentra a 3.73 km hacia el norte de la desembocadura y un mínimo de 2.16% para la estación P-4 que se encuentra a 5.54 km hacia el noroeste de la desembocadura del río.

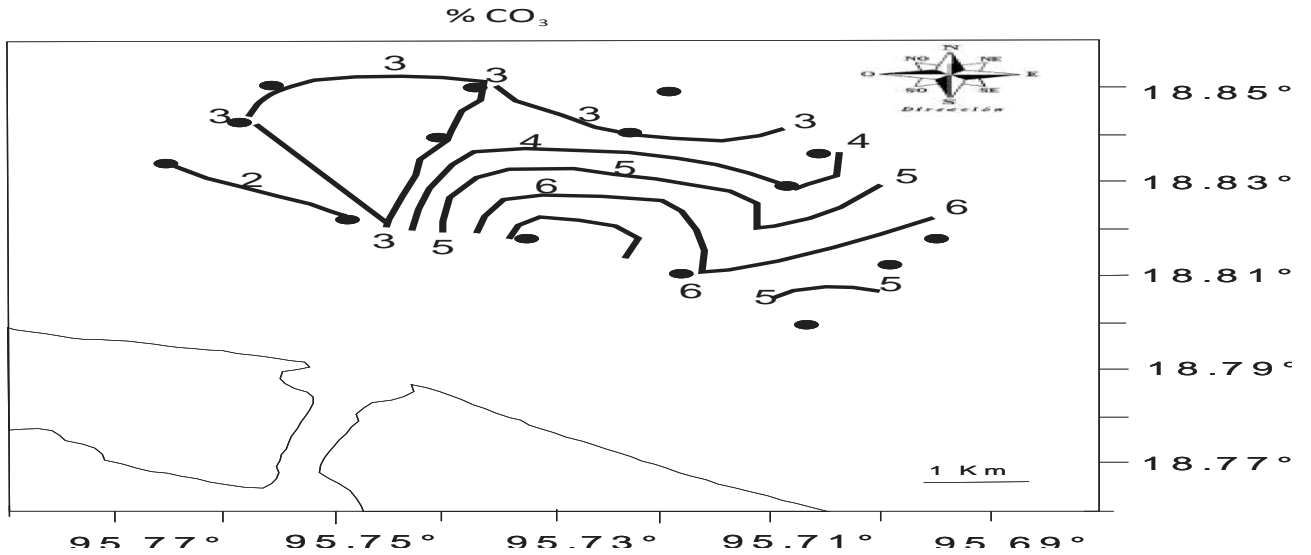
El patrón de distribución de iones carbonato en la época de nortes (Figura 10a) muestra las mayores concentraciones hacia el noreste de la desembocadura del río con un gradiente de concentración de 8 a 3%.

En la época de lluvias el porcentaje promedio de iones carbonato fue de 4.41%, una desviación estándar de 2.98%, registrándose un máximo de 11.25% para la estación P-21, que se encuentra a 7.59 km hacia el norte de la desembocadura y un mínimo de 1.5% para la estación P-11, que se encuentra a 4.31 km hacia el norte de la desembocadura.

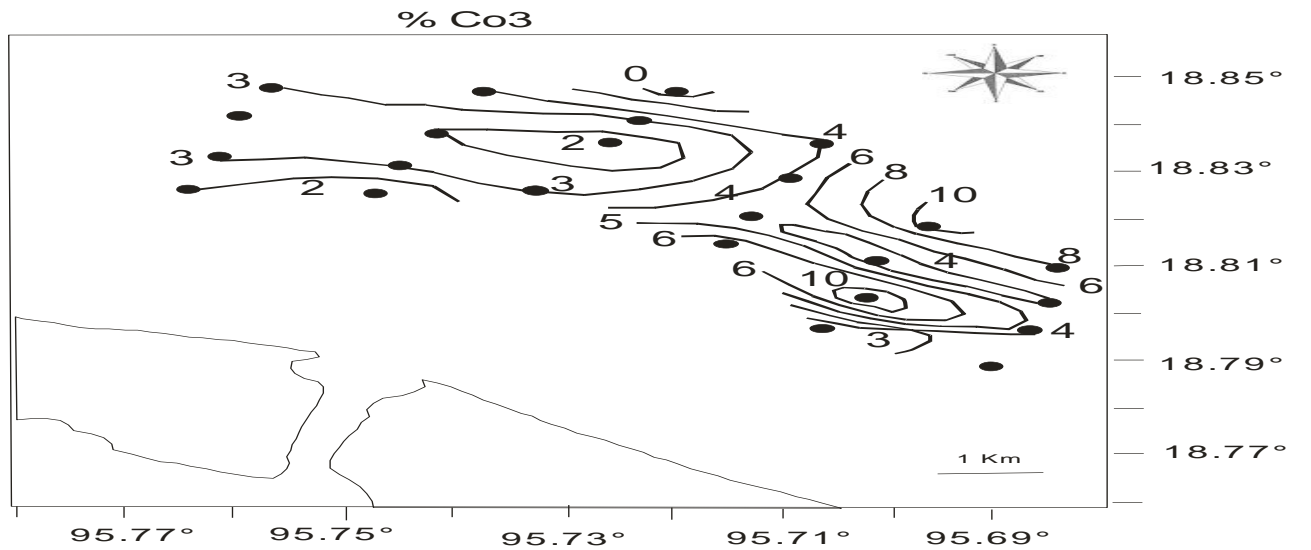
El patrón de distribución de iones carbonato en la época de lluvias (Figura 10b) presenta los valores más altos de concentración hacia el noreste de la desembocadura del río y valores bajos hacia el noroeste; en esta época del año la corriente costera fluye hacia el noroeste, la cual arrastraría hacia esta zona las descargas fluviales que por ser época de lluvias en la cuenca tienen un alto contenido de material suspendido, el cual inhibe la depositación de carbonatos en los sedimentos.

Si bien los promedios de concentración de iones carbonato en las dos épocas son muy similares (nortes 4.14%; lluvias 4.41%), el coeficiente de variación en la época de lluvias es mucho más alto ya que se pudo observar un máximo de 11.25% y un mínimo de 1.5%, lo que sugiere una mayor dinámica asociada a la época de lluvias.

Figura 10. Distribución de iones carbonato (%). (a) SAV I (nortes), (b) SAV 2 (lluvias).

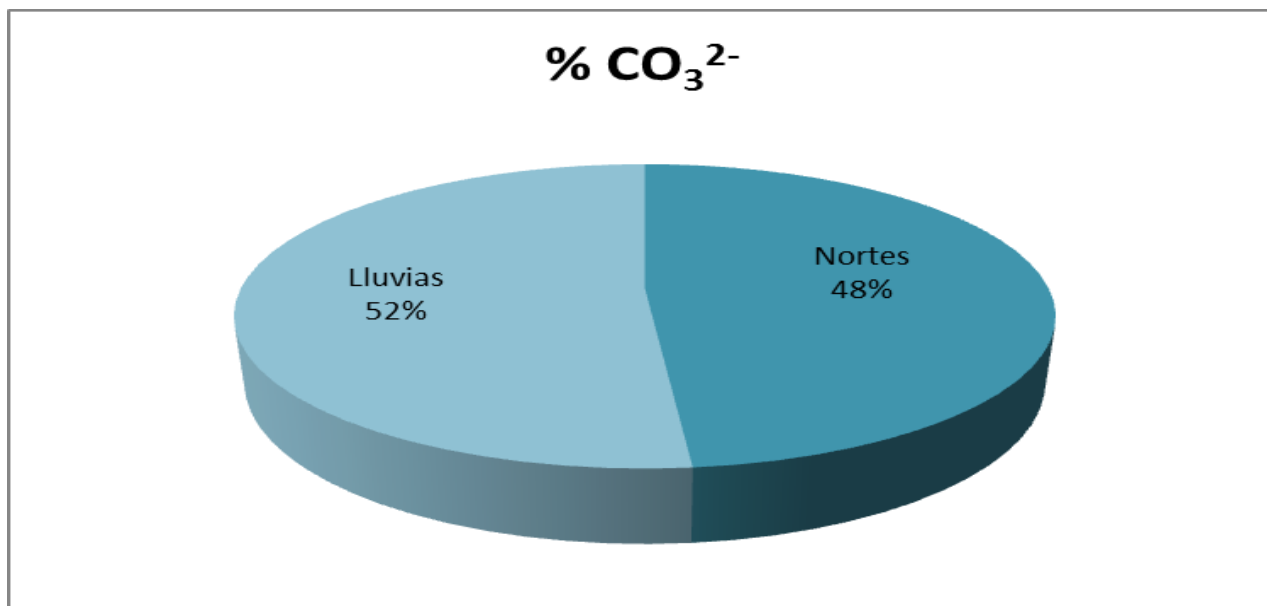


(a) Patrón de distribución de la concentración de iones carbonato en la época de nortes frente a la desembocadura del río Papaloapan en las estaciones muestreadas.



(b) Patrón de distribución de la concentración de iones carbonato en la época de lluvias frente a la desembocadura del río Papaloapan en las estaciones muestreadas.

Gráfica 2. Porcentaje promedio de las concentraciones de iones carbonatos en sedimentos en dos diferentes épocas del año.



En la gráfica 2, se observa que el porcentaje de iones carbonatos en las dos épocas son muy cercanos por lo que se puede considerar constante.

5.2.3 Elementos mayores

En general los elementos mayores se expresan como porcentaje de óxidos del metal para fines prácticos.

Óxido de aluminio (Al_2O_3)

El aluminio existe principalmente en suelos en forma de aluminosilicatos, hidróxidos y óxidos, al pH presente en el agua de mar la solubilidad de los compuestos de aluminio es muy baja.

El promedio de concentración de óxido de aluminio en la corteza terrestre es de 8.13%. La geoquímica marina del aluminio es importante en muchos procesos químicos que influyen en el comportamiento químico de los metales traza en el ambiente marino (Sadiq, 1992).

El aluminio tiene múltiples usos, en la industria como catalizador y en la industria farmacéutica como antiácido, entre otros. En los estudios geoquímicos de metales traza el aluminio se usa

como elemento normalizador, debido a su abundancia en las arcillas presentes en los sedimentos y a que su presencia en éstos es generalmente natural.

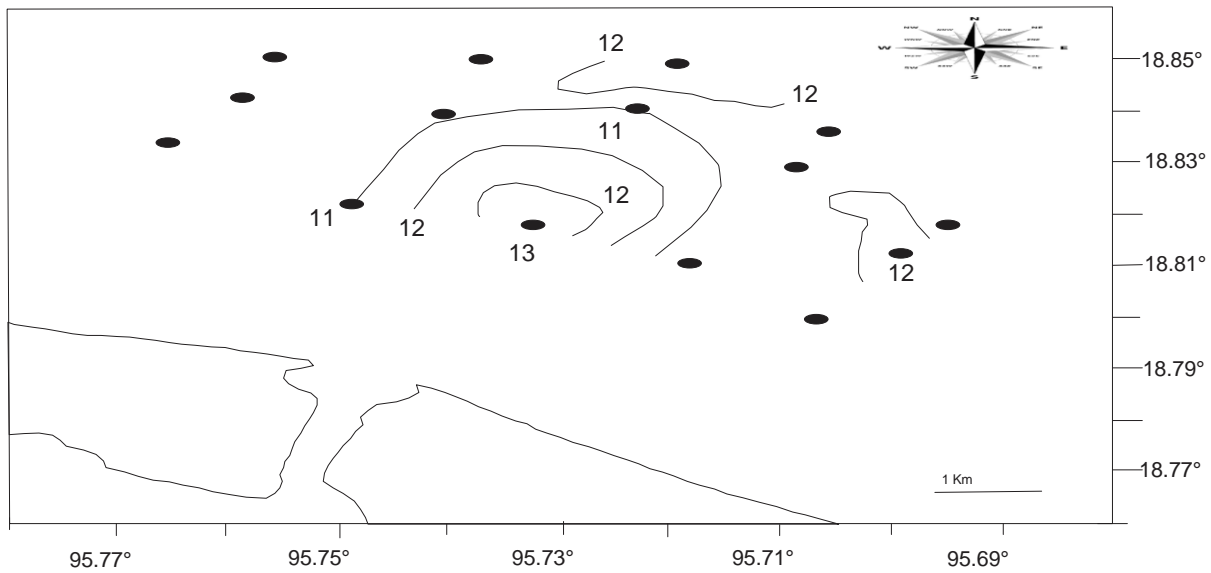
En el presente trabajo la concentración promedio de Al_2O_3 para la época de nortes fue de 11.21% y una desviación estándar de 1.25%, registrándose un máximo de 14.37% para la estación P-18, que se encuentra a 3.73 km hacia el norte de la desembocadura y un mínimo de 9.77% para la estación P-23, se encuentra a 6.30 km hacia el noreste de la desembocadura del río

El patrón de distribución de Al_2O_3 en la época de nortes (Figura 11a) muestra que las mayores concentraciones se encuentran frente a la línea de costa donde el valor más alto se encuentra frente a la desembocadura del río y a partir de este punto hay una disminución gradual de la concentración.

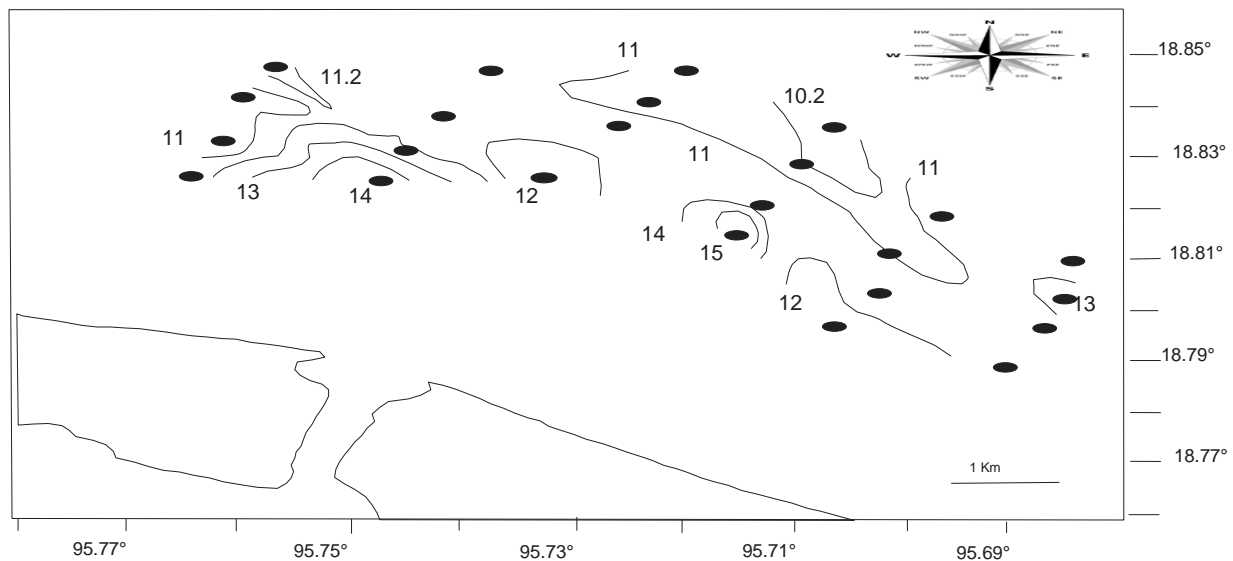
Para la época de lluvias el porcentaje promedio fue de 12.13% y una desviación estándar de 1.74%, registrándose un máximo de 15.61% para la estación P-33, que se encuentra a 5.27 km hacia el noreste de la desembocadura y un mínimo de 9.81% para la estación P-20, que se encuentra 6.77 km hacia el norte de la desembocadura del río.

El patrón de distribución de Al_2O_3 en la época de lluvias (Figura 11b) es más complejo que en la época de nortes y muestra que las concentraciones son mayores frente a la línea de costa debido al aporte fluvial, lo que sugiere la existencia de materiales arcillosos y minerales como aluminosilicatos, feldespatos plagioclasas y micas.

Figura 11. Distribución de óxido de aluminio (%). (a) SAV I (nortes), (b) SAV 2 (lluvias).

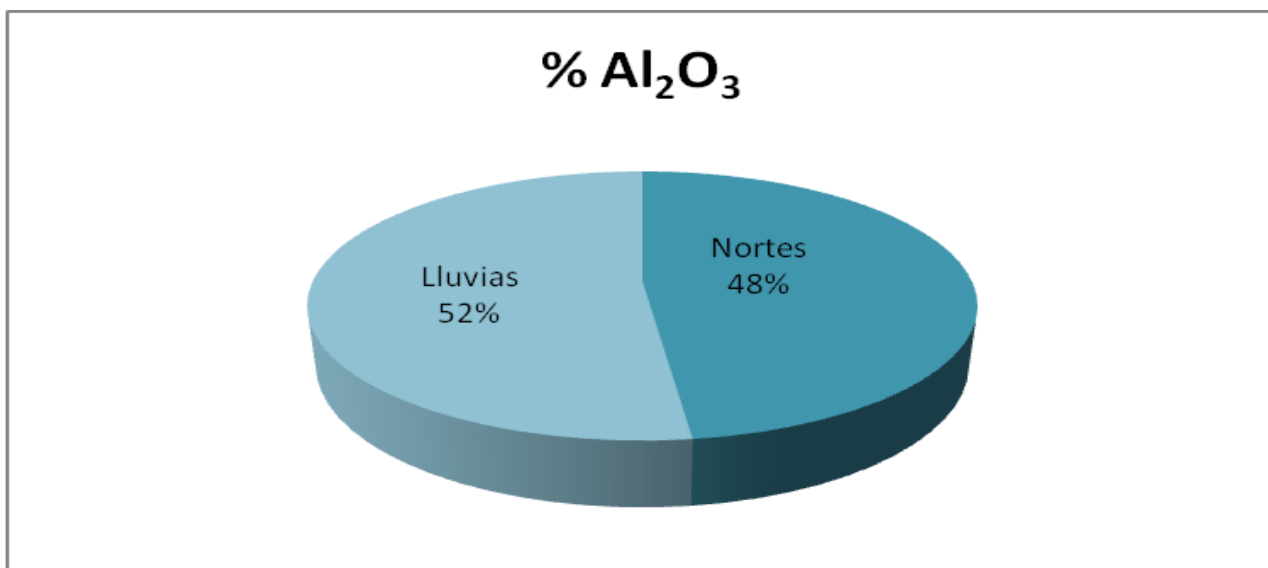


(a) Patrón de distribución de la concentración de óxido de aluminio en la época de nortes frente a la desembocadura del río Papaloapan en las estaciones muestreadas.



(b) Patrón de distribución de la concentración de óxido de aluminio en la época de lluvias frente a la desembocadura del río Papaloapan en las estaciones muestreadas.

Gráfica 3. Porcentaje promedio de las concentraciones de óxido de aluminio en sedimentos en dos diferentes épocas del año.



En la gráfica 3, se observa que el porcentaje promedio de las concentraciones de Al₂O₃, es mayor para la época de lluvias, lo que sugiere que los sedimentos aportados en mayor cantidad por el río en esta época traen una carga importante de limos y arcillas constituidos por aluminosilicatos.

Óxido de manganeso (II) (MnO)

El manganeso se encuentra en concentraciones apreciables en los sedimentos marinos, tiene una concentración de 800 ppm en la corteza terrestre y de 1,200 ppm en la corteza marina. El manganeso puede presentar más de un estado de oxidación y es muy reactivo en el ambiente marino ya que lo afecta de tres formas: 1) adsorción de metales en la superficie de los óxidos de manganeso, 2) coprecipitación de metales traza junto con las fases sólidas de Mn y 3) Participa en reacciones redox. (Sadiq, 1992).

El Mn se utiliza en la producción del acero, en la industria química, en fabricación de cerámica, cerillas, vidrio y tintes.

En el presente trabajo la concentración promedio de MnO (II) para la época de nortes fue de 0.06%, una desviación estándar de 0.02%, registrándose un máximo de 0.10% para la estación

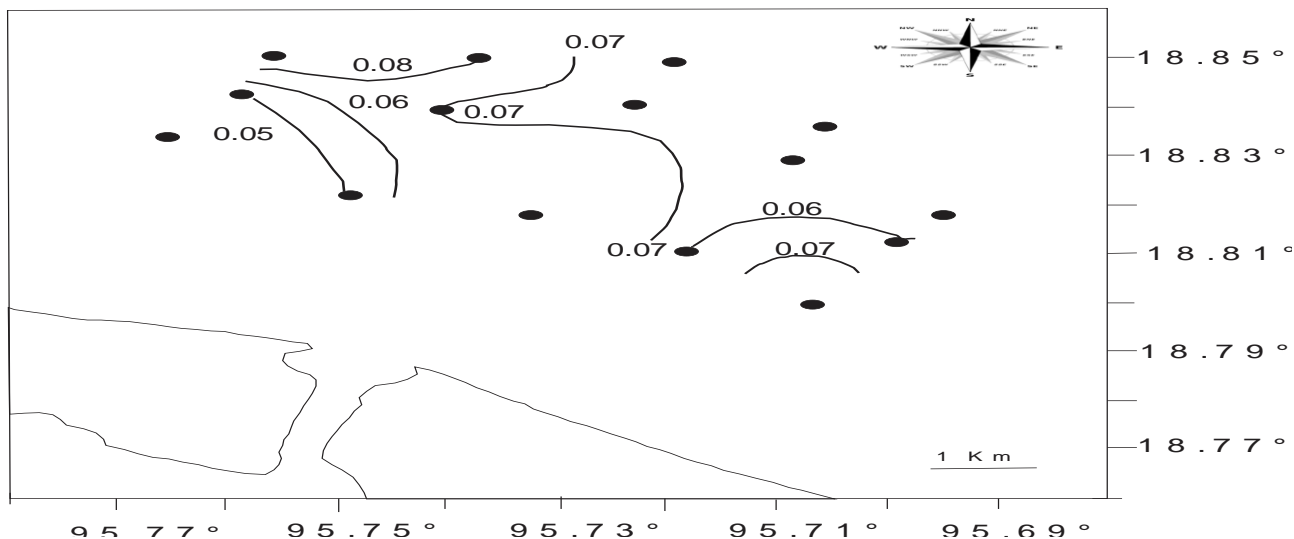
P-18, que se encuentra a 3.73 km hacia el norte de la desembocadura y un mínimo de 0.04% para la estación P-04 que está a 5.54 km hacia el noroeste de la desembocadura del río.

El patrón de distribución de MnO (II) para la época de nortes (Figura 12a) muestra que las concentraciones más altas se encuentran en las estaciones localizadas al norte y al noroeste de la desembocadura del río.

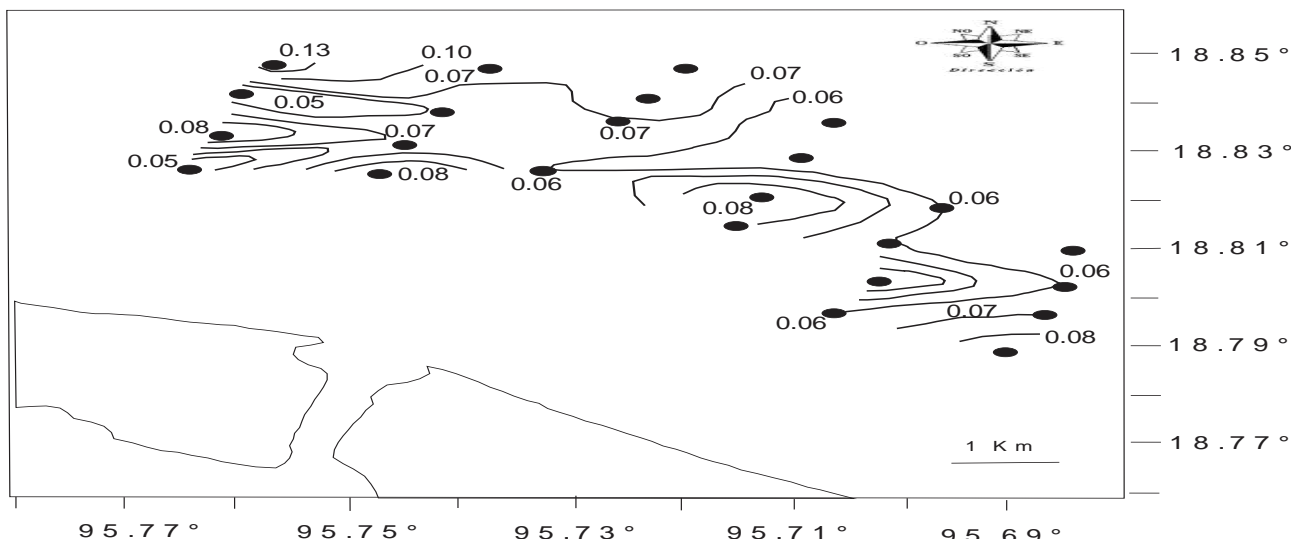
Para la época de lluvias el porcentaje promedio de MnO (II) fue de 0.07%, una desviación estándar de 0.02%, registrándose un máximo de 0.14% para la estación P-07, que se encuentra a 6.97 km hacia el noroeste de la desembocadura y un mínimo de 0.04% para las estaciones P-04 que está a 4.45 km hacia el noroeste de la desembocadura del río.

El patrón de distribución de MnO (II) para la época de lluvias (Figura 12b) muestra que las concentraciones más altas se encuentran frente a la línea de costa, aunque la desviación estándar es igual que en la época de nortes se nota un intervalo de variación en la distribución de las concentraciones mayor en esta época debido al aporte fluvial.

Figura 12. Distribución de óxido de manganeso (II) (%). (a) SAV I (nortes), (b) SAV 2 (lluvias).

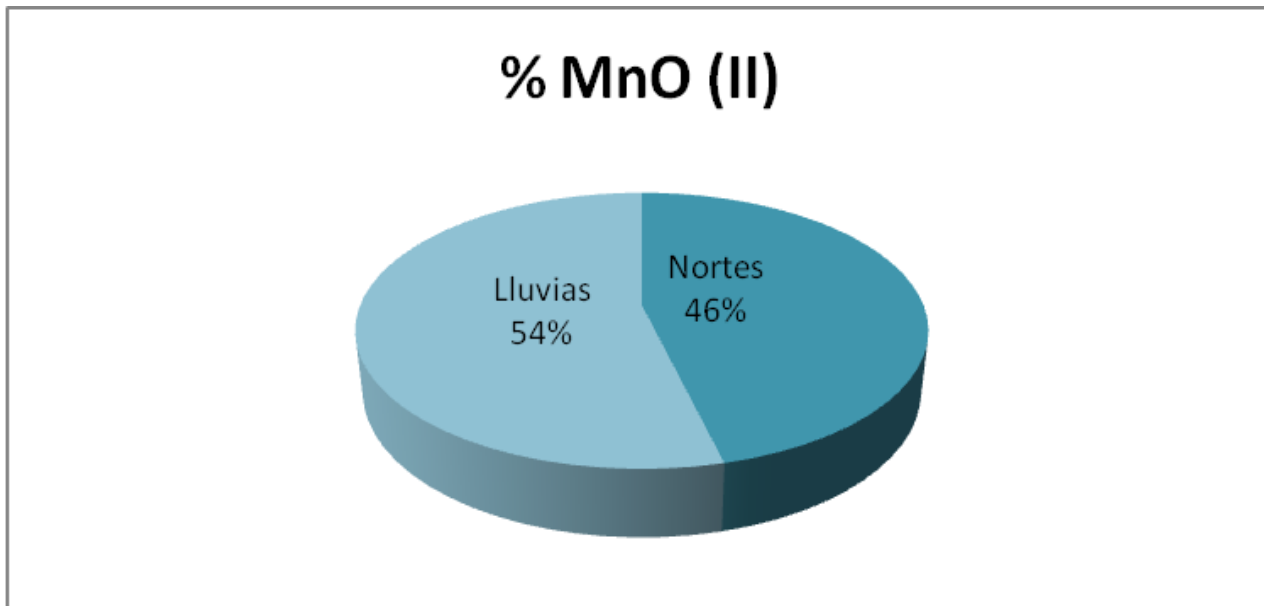


(a) Patrón de distribución de la concentración de óxido de aluminio en la época de nortes frente a la desembocadura del río Papaloapan en las estaciones muestreadas.



(b) Patrón de distribución de la concentración de óxido de manganeso en la época de lluvias frente a la desembocadura del río Papaloapan en las estaciones muestreadas.

Gráfica 4 .Porcentaje promedio de las concentraciones de óxido de manganeso (II) en sedimentos en dos diferentes épocas del año.



En la gráfica 4, se observa que el porcentaje promedio de concentraciones del óxido de manganeso (II) es más alto en lluvias, posiblemente por el aumento de las descargas del río y por descargas industriales que se encuentran cerca del área de estudio.

Óxido de hierro (III) [Fe₂O₃]

El hierro es el elemento más abundante en la corteza terrestre con una concentración de 42,000 ppm y 70,000 ppm en la corteza marina, los suelos contienen entre 70,000-42,000 ppm y el agua de mar contiene 100-1400 µg/L.

El Fe es un componente mayor de las partículas suspendidas y de los sedimentos marinos, es muy reactivo, ya que regula los procesos de adsorción en el agua de mar y sedimentos marinos, generalmente se encuentra como oxihidróxido lo que favorece la precipitación y adsorción de metales traza, por lo que puede influenciar el comportamiento químico de los metales traza.

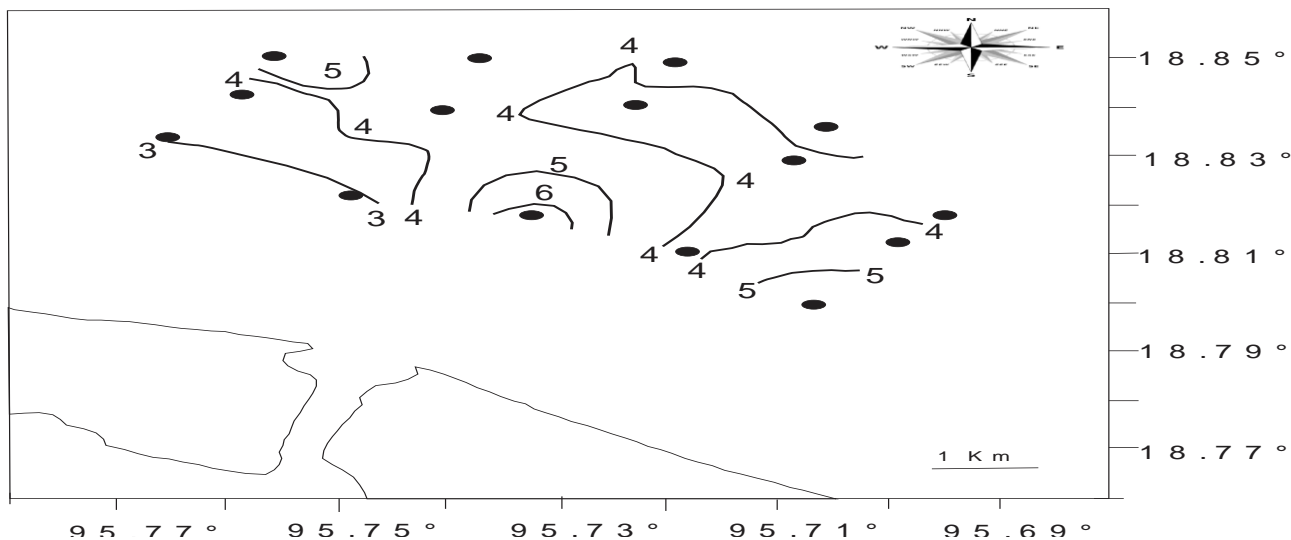
El Fe se utiliza en geoquímica como elemento normalizador, en la industria se usa para la fabricación de piezas de hierro-acero fundidos y en aleaciones con otros metales, también se emplea para aumentar la densidad de los líquidos en las perforaciones petrolíferas, la Agencia Internacional para la Investigación sobre el Cáncer (IARC, 2006) ha clasificado la fundición del hierro y el acero como un proceso cancerígeno para el hombre.

En el presente trabajo la concentración promedio de Fe₂O₃ (III) en la época de nortes fue de 4.23%, una desviación estándar de 0.93%, registrándose un máximo de 6.06% para la estación P-18, que se encuentra a 3.73 km hacia el norte de la desembocadura y un mínimo de 2.99% para la estación P-23, que se encuentra a 6.30 km hacia el noreste de la desembocadura del río.

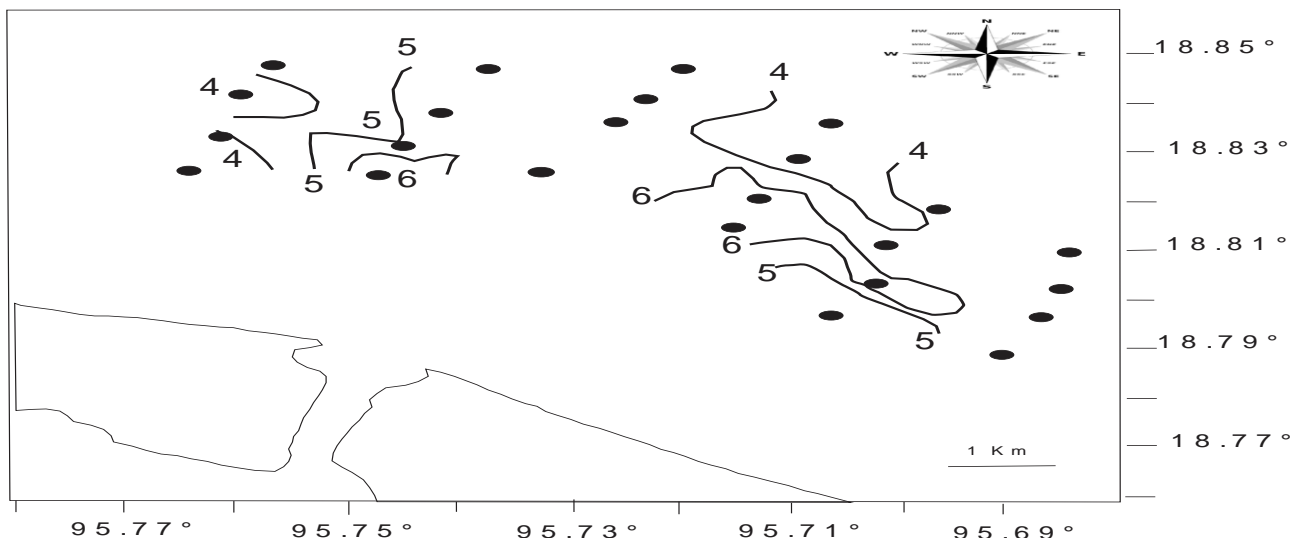
Para la época de lluvias el porcentaje promedio de Fe₂O₃ (III) fue de 4.89%, una desviación estándar de 1.10%, registrándose un máximo de 6.75% para la estación P-33, que se encuentra a 5.27 km hacia el noreste de la desembocadura y un mínimo de 2.92% para la estación P-23 que se encuentra a 6.21 km hacia el noreste de la desembocadura.

El patrón de distribución de Fe₂O₃ (III) en ambas épocas (Figura 13 a y b) muestra que las concentraciones mayores se localizan frente a la línea de costa respectivamente, la distribución en la concentración de este metal sugiere un aporte natural proveniente de minerales como hematitas, hornoblendas magnetitas y piritas.

Figura 13. Distribución de óxido de hierro (III) (%). (a) SAV I (nortes), (b) SAV 2 (lluvias).

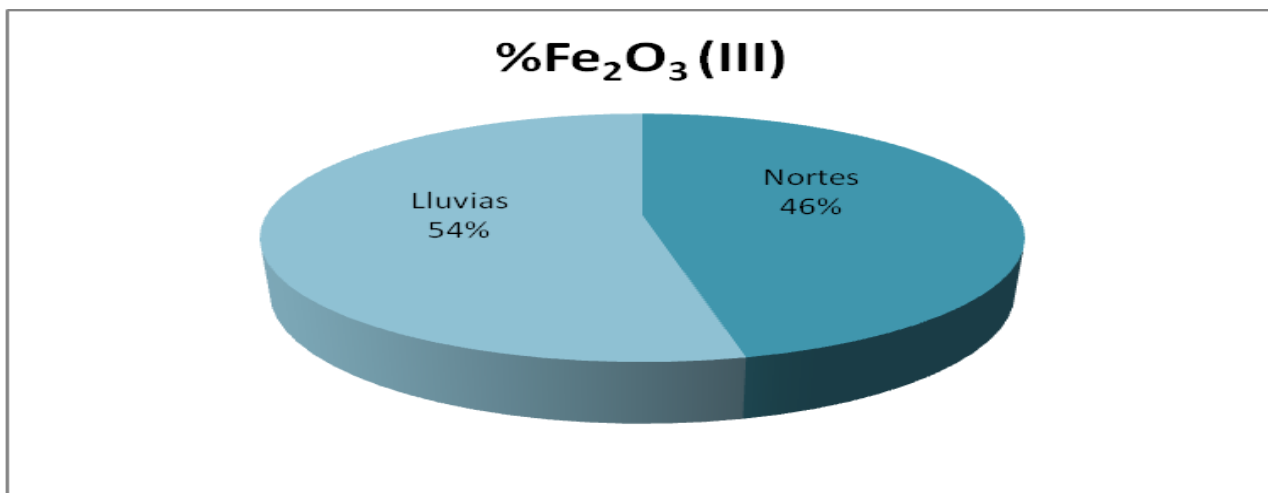


(a) Patrón de distribución de la concentración de óxido de hierro (III) en la época de nortes frente a la desembocadura del río Papaloapan en las estaciones muestreadas.



(b) Patrón de distribución de la concentración de óxido de hierro (III) en la época de lluvias frente a la desembocadura del río Papaloapan en las estaciones muestreadas.

Gráfica 5. Porcentaje promedio de las concentraciones de óxido de hierro (III) en sedimentos en dos diferentes épocas del año.



En la gráfica 5, se observa que el porcentaje promedio de las concentraciones de óxido de hierro (III) es ligeramente mayor en épocas de lluvias que en nortes, probablemente debido a la descargas del río Papaloapan.

Óxido de calcio (CaO)

El calcio tiene una concentración 3.5% en la corteza terrestre, en el ambiente marino el Ca es el segundo catión más abundante con una concentración aproximada de 1,290 y 400 ppm, existe también en forma de CaCO_3 que es parte de la materia biogénica de los sistemas acuáticos y puede formar parte de las arcillas terrígenas (Cerón, 2004), juega un papel muy importante en la adsorción de metales traza (Sadiq, 1992).

El Ca se utiliza como cal (CaO) en metalurgia, para tratamiento de aguas y carbonato de calcio (CaCO_3) como aditivo indirecto para alimentos, en la industria del plástico, especialmente en PVC, en pinturas, papel, etc., la ingesta excesiva de calcio (más de 3,000 mg al día) puede resultar en niveles elevados de calcio en la sangre, una condición conocida como hipercalcemia (Mendoza Díaz, 2010).

En el presente trabajo la concentración promedio de CaO para la época de nortes fue de 4.32%, una desviación estándar de 0.64 %, registrándose un máximo de 5.06% para la estación P-21,

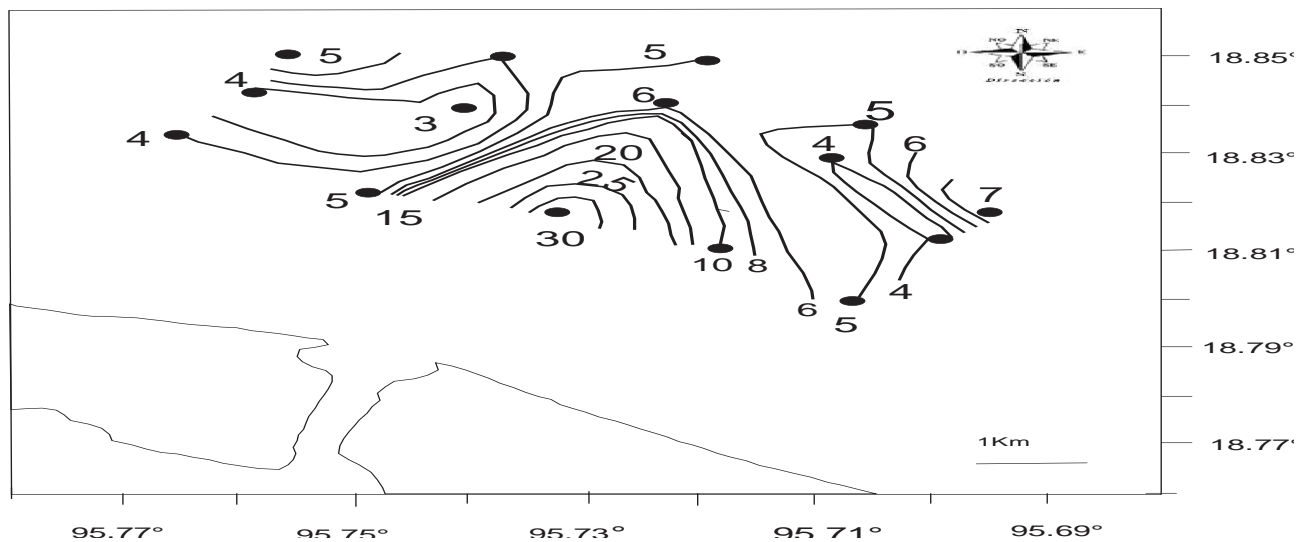
que se encuentra a 7.71 km hacia el noreste de la desembocadura y un mínimo de 3.02% para la estación P-04, que se encuentra a 5.54 km hacia el noroeste de la desembocadura del río.

El patrón de distribución de CaO en la época de nortes (Figura 14a) muestra que las menores concentraciones se encuentran localizadas hacia el noroeste y se observa un aumento gradual hacia el noreste de la desembocadura del río, sugiriendo una correlación con las arcillas de la zona y un aumento de producción biogénica.

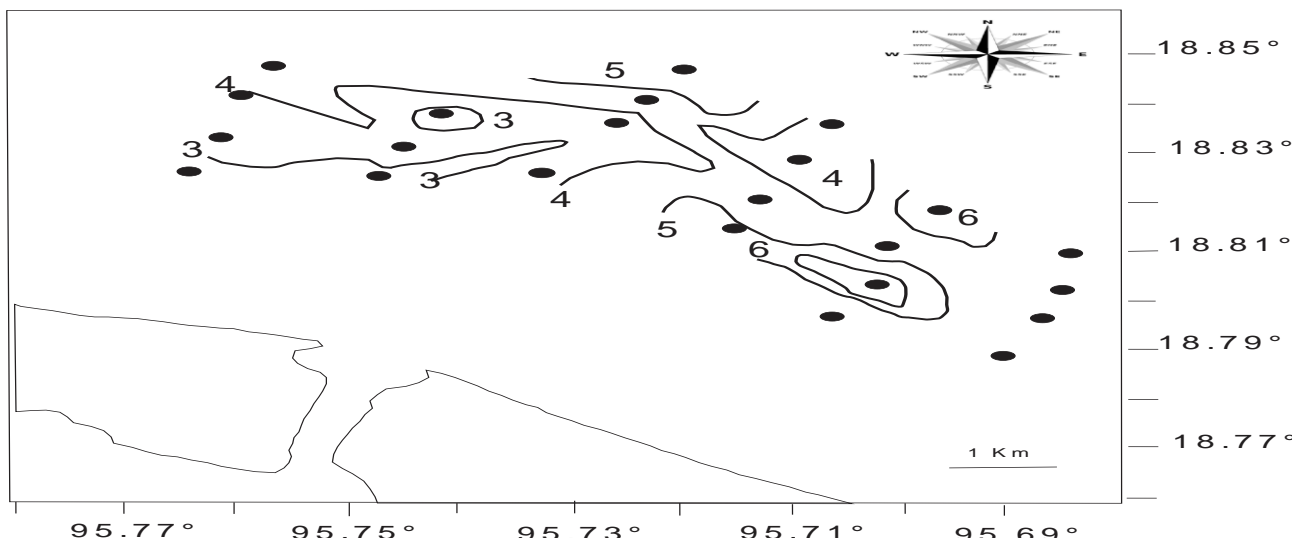
Para la época de lluvias el porcentaje promedio fue de 4.23%, una desviación estándar de 1.18 %, registrándose un máximo de 7.10% para la estación P-35, que se encuentra a 6.75 km hacia el noreste de la desembocadura y un mínimo de 2.37% para la estación P-11, que se encuentra a 4.31 km hacia el norte de la desembocadura del río.

El patrón de distribución de CaO en la época de lluvias (Figura 14b) tiene una distribución más variable que la anterior debido a que la desviación estándar es mayor, las mayores concentraciones se encuentran en estaciones localizadas al norte y noreste de la desembocadura del río, en las zonas más profundas.

Figura 14. Distribución de óxido de calcio (%). (a) SAV I (nortes), (b) SAV 2 (lluvias).

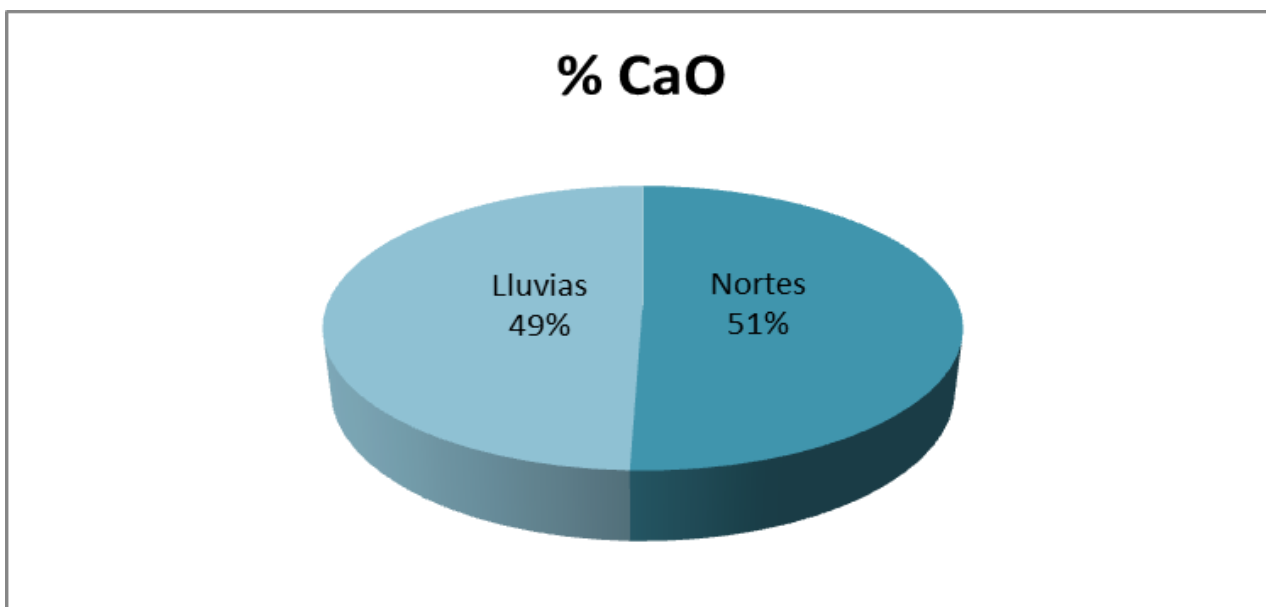


(a) Patrón de distribución de la concentración de óxido de calcio en la época de nortes frente a la desembocadura del río Papaloapan en las estaciones muestreadas.



(b) Patrón de distribución de la concentración de óxido de calcio en la época de lluvias frente a la desembocadura del río Papaloapan en las estaciones muestreadas.

Gráfica 6 .Porcentaje promedio de las concentraciones de óxido de calcio en sedimentos en dos diferentes épocas del año.



En la grafica 6, se observa que el porcentaje promedio de las concentraciones de CaO es ligeramente mayor en la época de nortes.

Óxido de magnesio (MgO)

El magnesio tiene una concentración en la corteza terrestre de 1,600 ppm, tiene una abundancia de 50,000 ppm en la corteza marina, en agua de mar se encuentra a una concentración de $1.27 \times 10^7 \mu\text{g/L}$. El Mg se utiliza principalmente en forma de aleación, para componentes de aviones, barcos, automóviles y herramientas, como óxido de magnesio (MgO) se usa en fertilizantes, aislantes, aditivos del petróleo y resistencias eléctricas, como cloruro de magnesio (MgCl_2) es un componente de los extintores de incendios y objetos cerámicos, es moderadamente tóxico, compuestos como la magnesita y dolomita, pueden irritar el aparato respiratorio.

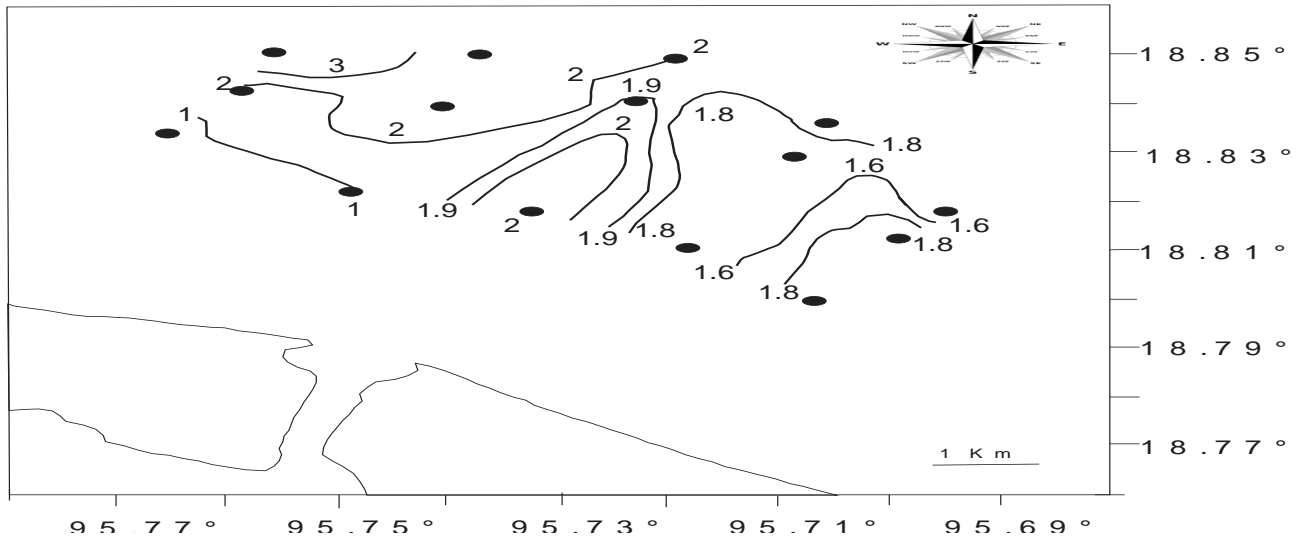
En el presente trabajo la concentración promedio de Mg en la época de nortes fue de 1.94%, una desviación estándar de 0.58 %, registrándose un máximo de 3.55% para la estación P-07, que se encuentra a 7.06 km hacia el noroeste de la desembocadura y un mínimo de 1.36% para la estación P-04 que se encuentra a 5.54 km hacia el noroeste de la desembocadura del río.

El patrón de distribución de MgO en la época de nortes (Figura 15a) muestra que las mayores concentraciones en estaciones localizadas al norte y noroeste de la desembocadura del río.

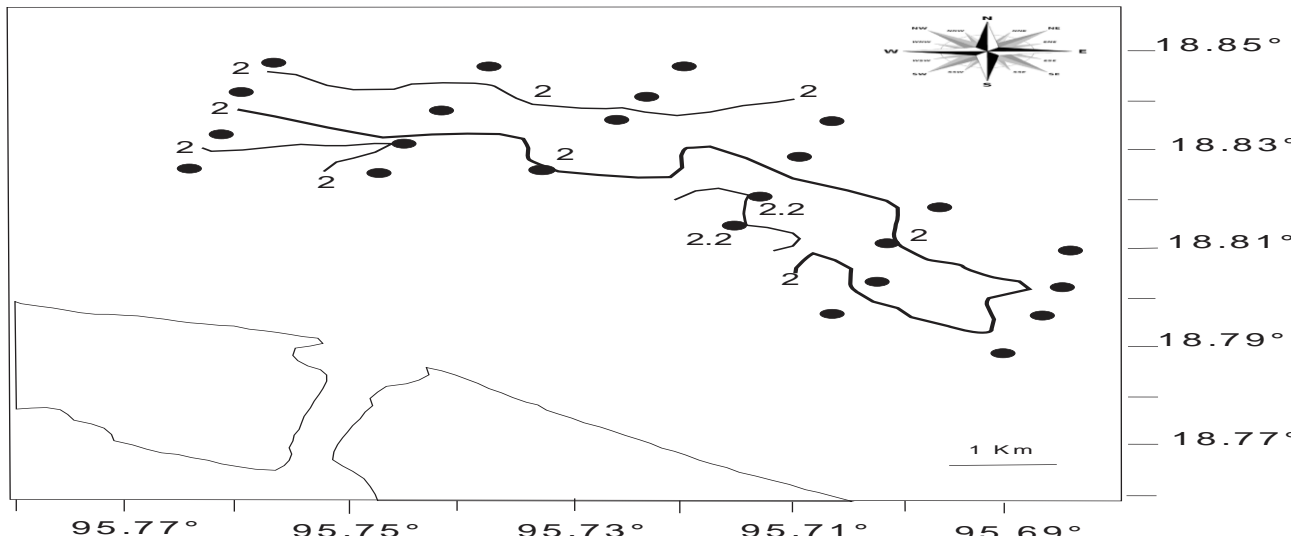
Para la época de lluvias el porcentaje promedio fue de 2.09%, una desviación estándar de 0.61%, registrándose un máximo de 3.72% para la estación P-07, que se encuentra a 6.97 km hacia el noroeste de la desembocadura y un mínimo de 0.95% para la estación P-04 que se encuentra a 4.45 km hacia el noroeste de la desembocadura del río.

El patrón de distribución de MgO en la época de lluvias (Figura 15b) muestra una distribución más homogénea que en la época de nortes a pesar de que la desviación estándar es ligeramente mayor, se observa que las descargas fluviales están afectando la concentración en la zona de estudio.

Figura 15. Distribución de óxido de magnesio (%). (a) SAV I (nortes), (b) SAV 2 (lluvias).

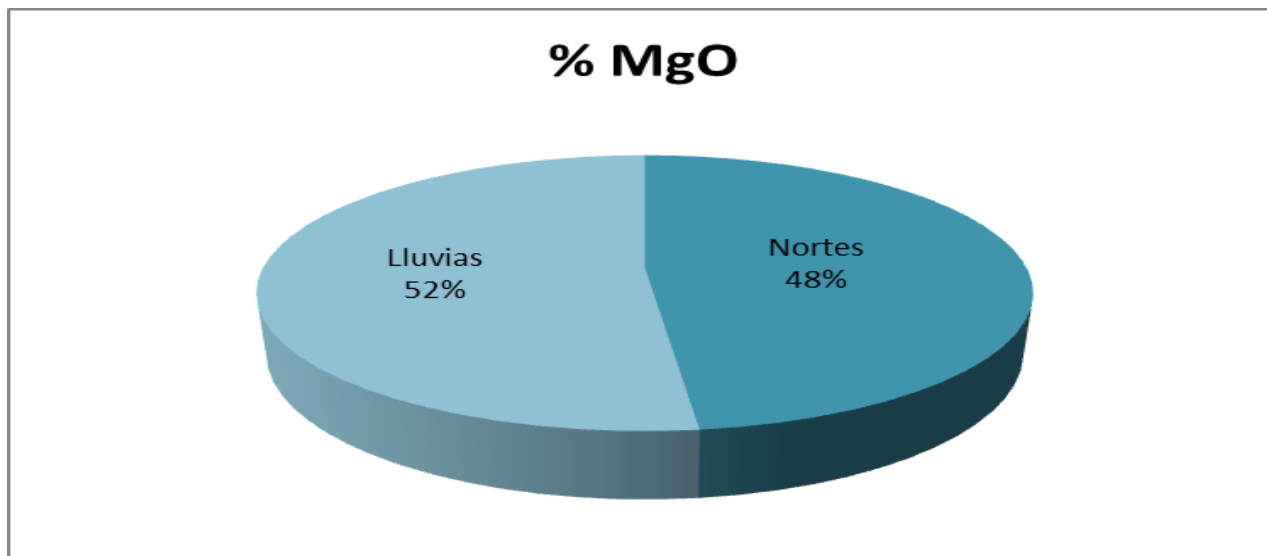


(a) Patrón de distribución de la concentración de óxido de magnesio en la época de nortes frente a la desembocadura del río Papaloapan en las estaciones muestreadas.



(b) Patrón de distribución de la concentración de óxido de magnesio en la época de lluvias frente a la desembocadura del río Papaloapan en las estaciones muestreadas.

Gráfica 7 .Porcentaje promedio de las concentraciones de óxido de magnesio en sedimentos en dos diferentes épocas del año.



En la gráfica 7, se observa que el porcentaje promedio de las concentraciones de MgO es ligeramente mayor en la época de lluvias.

5.2.4 Metales traza

Cobre (Cu)

El cobre (Cu) está altamente distribuido en la naturaleza, especialmente en depósitos de sulfuros, arseniuros, cloruros y carbonatos. En suelos y sedimentos su concentración está por debajo de 0.005 ppm.

El Cu se usa en la industria eléctrica, en la fabricación de cañerías para el agua, material para techumbres, baterías de cocina, como sulfato de cobre se utiliza como alguicida y molusquicida en el agua, como fungicida vegetal, como óxido cúprico se ha utilizado como componente de las pinturas para los fondos de las embarcaciones.

El Cu es esencial en el funcionamiento de los organismos acuáticos a concentraciones bajas, sin embargo puede ser tóxico a altas concentraciones.

La concentración de Cu en el agua de mar es en promedio de 0.0003 ppm, una parte se encuentra formando complejos y sólo una cantidad menor está disuelto, debido a su amplio uso es uno de los mayores contaminantes marinos, aproximadamente 17,000 toneladas métricas de desperdicio de Cu es depositado anualmente en el océano.

El transporte de las relativamente altas concentraciones de Cu en la corteza terrestre a los suelos depende del intemperismo, pH, potencial de óxido-reducción y de la cantidad de materia orgánica en los suelos. El cobre se encuentra concentrado en los minerales arcillosos; prácticamente todo el Cu que entra al océano es en forma sólida, en sedimentos marinos y agua de mar existe en dos estados de oxidación: Cu(I) y Cu(II), esta propiedad puede influenciar su equilibrio en el ambiente marino, especialmente bajo fluctuaciones de óxido-reducción (Sadiq, 1992). La corteza continental tiene un promedio de 35 mg/kg de Cu en tanto la corteza oceánica tiene 81 mg/kg. (Prager., 2001)

En el presente estudio la concentración promedio de Cu en la época de nortes (Figura 16a) fue de 24.71 mg/kg, una desviación estándar de 12.49 mg/kg, registrándose un máximo de 42.75 mg/kg para la estación P-06, la cual se encuentra a 6.45 km hacia el noroeste de la desembocadura y un mínimo de 5 mg/kg para la estación P-35 que está a 6.82 km hacia el noreste de la desembocadura del río.

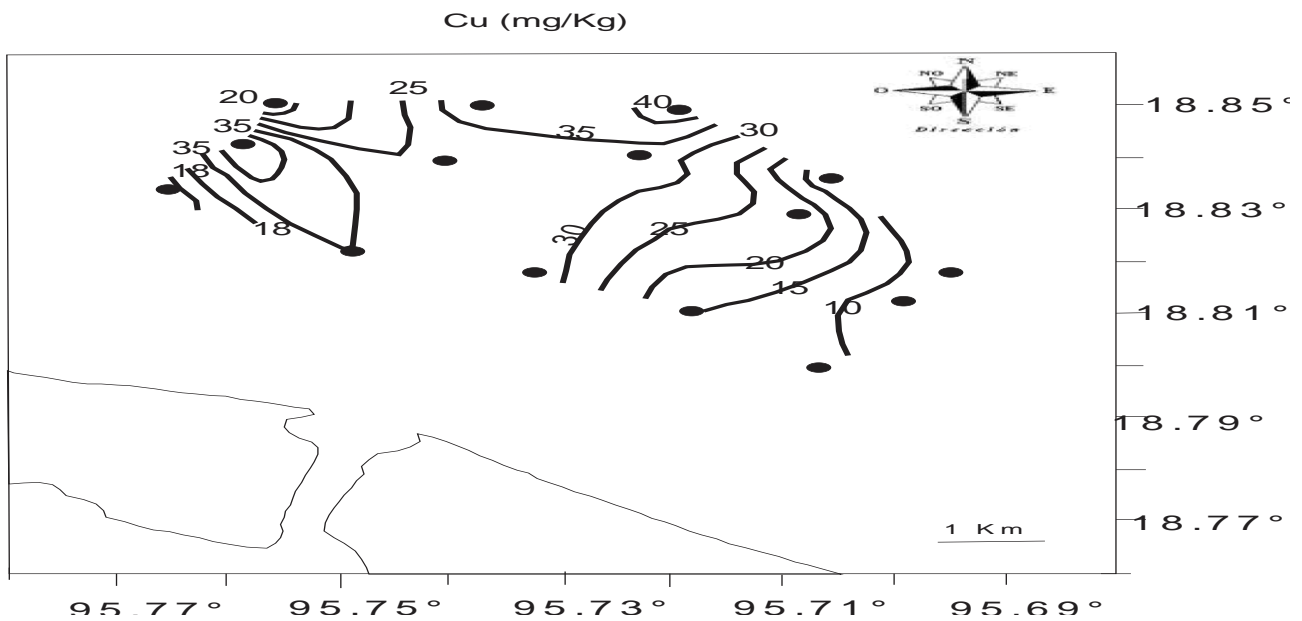
El patrón de distribución de Cu durante la época de nortes presenta una intrusión con las concentraciones más altas localizadas enfrente de la desembocadura del río con una disminución gradual hacia el noreste, dirección de la corriente costera en esta época del año, concentraciones más bajas se observan al noroeste de la desembocadura, aunque en las estaciones localizadas en el extremo noroeste se observa un máximo de concentración.

En la época de lluvias (Figura 16b), la concentración promedio fue de 26.73 mg/kg, una desviación estándar de 18.09 mg/kg, registrándose un máximo de 70.70 mg/kg para la estación P-06 que se encuentra a 6.23 km hacia el noroeste de la desembocadura y un mínimo de 9.75 mg/kg para la estación P-7 que se encuentra a 6.97 km hacia el noroeste.

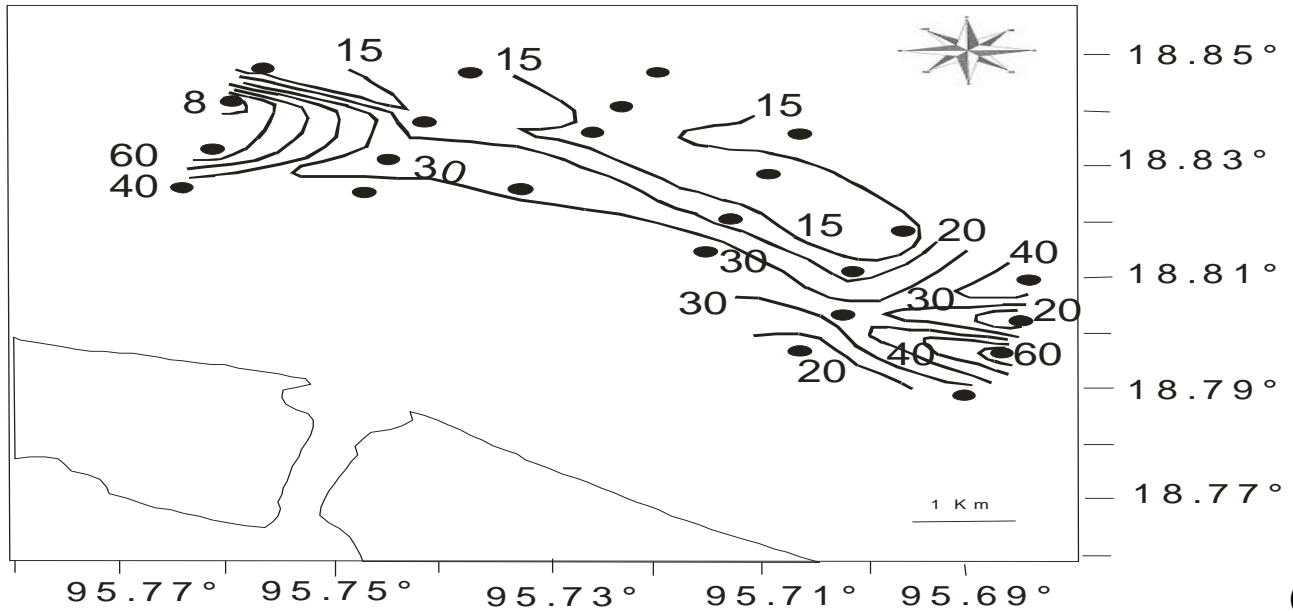
El patrón de distribución que se observa en la época de lluvias presenta las concentraciones más altas en las estaciones más cercanas a la costa, sugiriendo un aporte por descargas urbanas o industriales.

Considerando la información de toxicidad para la biota marina de la NOAA Squirts (apéndice F), la concentración promedio de ambas épocas rebasan el nivel de efecto tóxico (TEL) pero no el de probable efecto tóxico (PEL).

Figura 16. Distribución de cobre (mg/kg). (a) SAV I (nortes), (b) SAV 2 (lluvias).

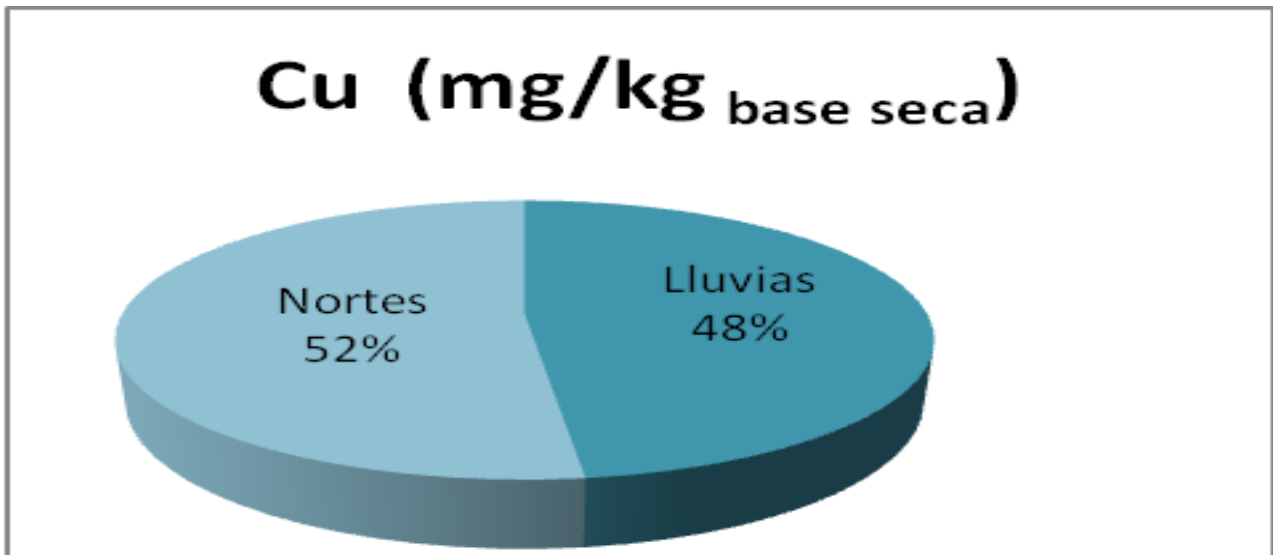


(a) Patrón de distribución de la concentración de cobre en la época de nortes frente a la desembocadura del río Papaloapan en las estaciones muestreadas.



Patrón de distribución de la concentración de óxido de hierro (III) en la época de lluvias frente a la desembocadura del río Papaloapan en las estaciones muestreadas.

Gráfica 8 .Porcentaje promedio de las concentraciones de cobre en sedimentos en dos diferentes épocas del año.



En la gráfica 8 se observa que porcentaje promedio de Cu en ambas épocas es muy parecido sugiriendo un aporte antrópico del metal.

Cromo (Cr)

El cromo (Cr) es un elemento que se encuentra en muchos minerales distribuidos en la corteza terrestre; en los suelos se puede encontrar en concentraciones que varían entre 10- 90 ppm y en agua de mar $3 \times 10^3 \mu\text{g/L}$.

El Cr es un elemento esencial para los organismos vivos y su deficiencia produce serios trastornos. En las últimas décadas cantidades cada vez mayores han sido usados por el hombre e introducidos al medio ambiente.

La concentración de Cr en sedimentos marinos puede variar entre 7 y 90 ppm, se puede decir que presenta las siguientes características: 1) Los sedimentos que se encuentran cercanos a las áreas costeras tienen mayor concentración de Cr que aquéllos provenientes de mar abierto, 2) Los sedimentos provenientes de países industrializados contienen mayor concentración de Cr que los países en vías de desarrollo, 3) Los sedimentos estuarinos son más ricos en Cr que los sedimentos oceánicos, 4) La alta variación de concentración de Cr en sedimentos marinos, refleja la naturaleza antropogénica en ambientes marinos.

En el presente trabajo la concentración promedio de Cr fue más alta en la época de lluvias. En la época de nortes, la concentración promedio fue de 49.14 mg/kg, una desviación estándar de 28.79 mg/kg, registrándose un máximo de 113.27 mg/kg para la estación P-7, que se encuentra a 7.06 Km hacia el noroeste de la desembocadura y un mínimo de 10.95 mg/kg para la estación P-34, que se encuentra a 6.08 km hacia el noreste de la desembocadura del río.

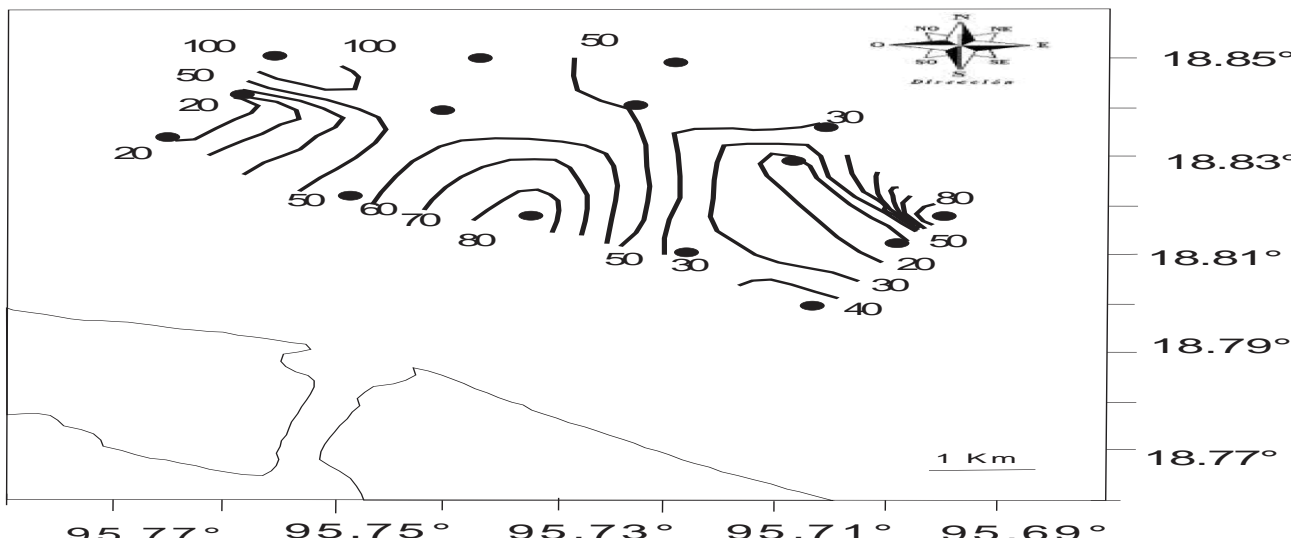
El patrón de distribución en la época de nortes (Figura 17a) muestra las concentraciones más altas se encuentran al norte y noroeste, disminuyendo gradualmente su concentración hacia el noreste de la desembocadura del río Papaloapan.

Para la época de lluvias, la concentración promedio fue de 76.63 mg/kg, una desviación estándar de 37.71 mg/kg, registrándose un máximo de 173.28 mg/kg para la estación P-11, que se encuentra a 4.31 km hacia el norte de la desembocadura y un mínimo de 24.34 mg/kg para la

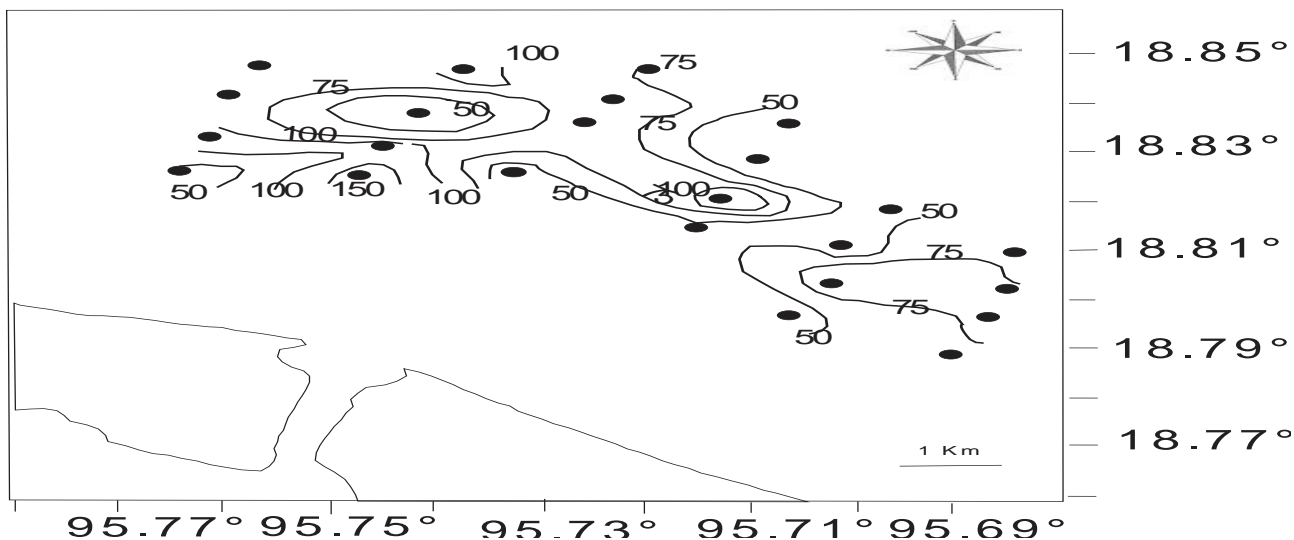
estación P-23, que se encuentra a 6.21 km hacia el noreste de la desembocadura del río. En la época de lluvias el patrón de distribución (Figura 17b), sugiere un aporte fluvial mayor al que se da en la época de nortes con un desplazamiento hacia el noroeste de la desembocadura del río que se puede explicar por la dirección en que se mueve la corriente costera que es hacia el norte en las épocas de primavera y verano. (Zavala-Hidalgo, 2003).

Considerando la información de toxicidad para la biota marina de la NOAA Squirts (apéndice F), la concentración promedio de ambas épocas rebasan el nivel de efecto tóxico (TEL) pero no el de probable efecto tóxico (PEL).

Figura 17. Distribución de cromo (mg/kg). (a) SAV I (nortes), (b) SAV 2 (lluvias).

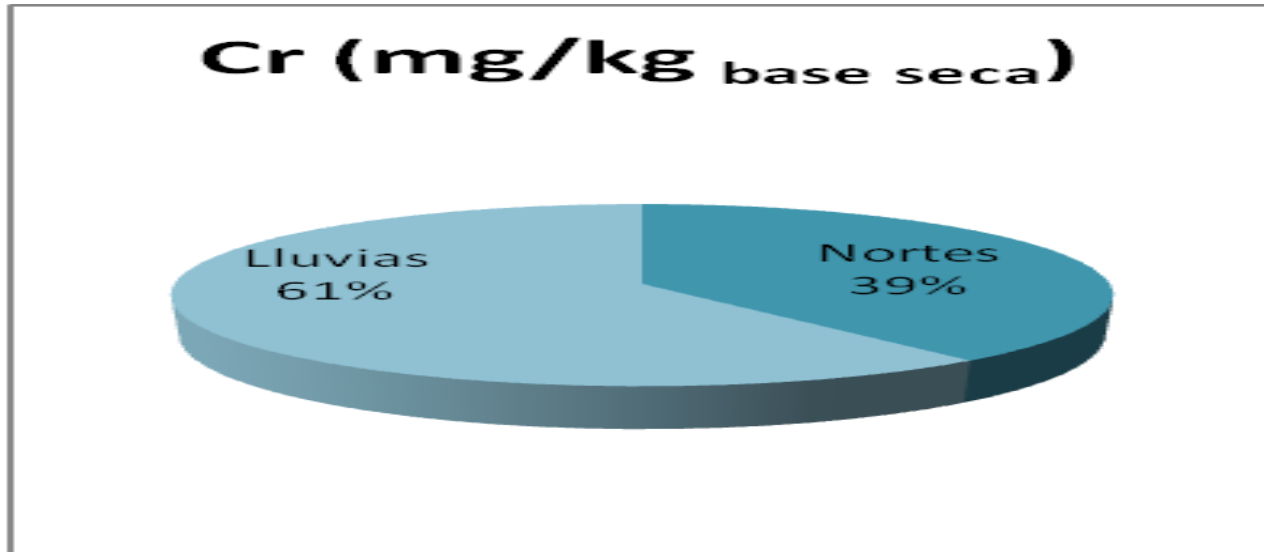


a) Patrón de distribución de la concentración de cromo en la época de nortes frente a la desembocadura del río Papaloapan en las estaciones muestreadas



(b) Patrón de distribución de la concentración de cromo en la época de lluvias frente a la desembocadura del río Papaloapan en las estaciones muestreadas.

Gráfica 9 .Porcentaje promedio de las concentraciones de cromo en sedimentos en dos diferentes épocas del año.



En la gráfica 9, se observa que el porcentaje promedio de cromo en la época de lluvias es casi el doble que en la época de nortes, debido probablemente a las descargas fluviales.

Níquel (Ni)

El níquel (Ni), constituye menos del 0.008% de la corteza terrestre, en la corteza oceánica tiene una abundancia de 144 ppm. El Ni es constituyente de más de 3,000 aleaciones metálicas. El metal entra a las aguas subterráneas y agua superficial por medio de la disolución de rocas y suelos, ciclos biológicos, atmósfera y principalmente por procesos industriales. El agua de mar contiene de 1 a 5 $\mu\text{g/L}$, el agua superficial contiene de 1.5×10^{-6} a 2×10^{-6} $\mu\text{g/L}$ y el agua potable contiene menos de 200 $\mu\text{g/L}$.

El Ni se usa en la elaboración de aleaciones, como catalizador en reacciones de hidrogenación, en los electrodos de las baterías, celdas de combustión, etc.

En el presente trabajo la concentración promedio de Ni en la época de nortes fue de 29.51 mg/kg, una desviación estándar de 16.64 mg/kg, registrándose un máximo de 61.27 mg/kg para la estación P-7, que se encuentra a 7.06 km hacia el noroeste de la desembocadura y un mínimo de 10 mg/kg para la estación P-11, que se encuentra a 4.25 km hacia el norte de la desembocadura del río.

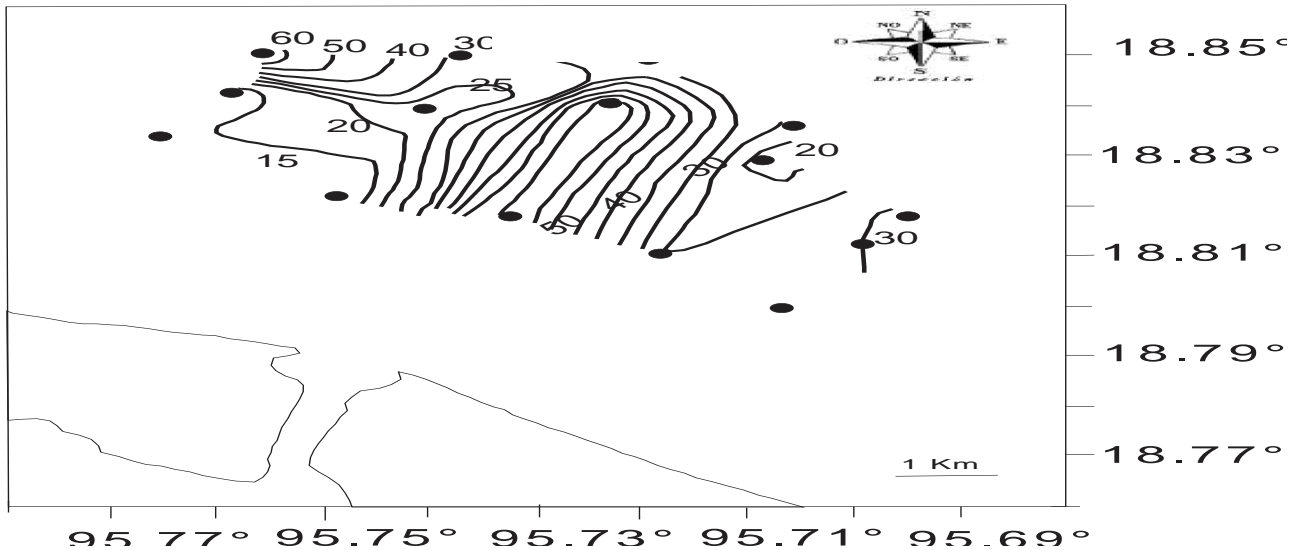
El patrón de distribución para la época de nortes (Figura 18a) muestra que las concentraciones más altas de Ni están cerca de la desembocadura del río, hacia el noroeste hay un incremento de la concentración debido a los fuertes vientos “nortes” que pudieran acarrear al metal hasta esa área.

Para la época de lluvias, la concentración promedio fue de 32.47 mg/kg, una desviación estándar de 18.21 mg/kg, registrándose un máximo de 79.84 mg/kg para la estación P-11, que se encuentra a 4.31 km hacia el norte de la desembocadura y un mínimo de 11.21 mg/kg para la estación P-23, que se encuentra a 6.21 km hacia el noreste de la desembocadura del río Papaloapan.

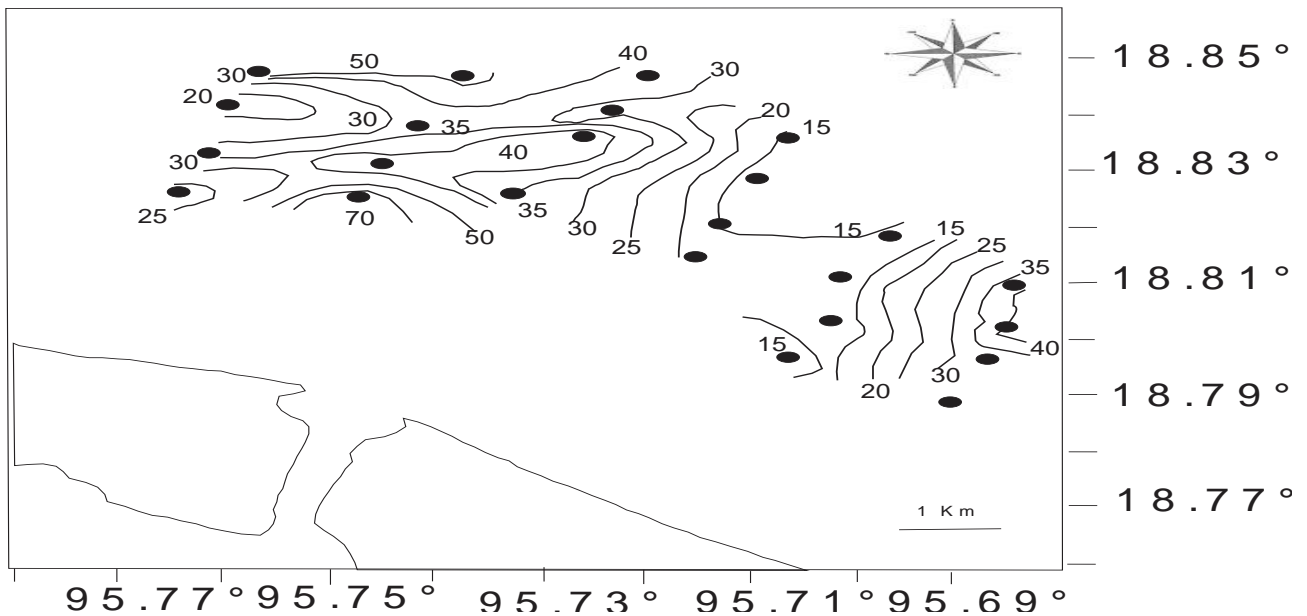
El patrón de distribución de Ni para la época de lluvias (Figura 18b) presenta un gradiente de concentración de 15 a 40%, donde las menores concentraciones se observan hacia el noroeste del área de estudio.

Considerando la información de toxicidad para la biota marina de la NOAA Squirts (apéndice F), la concentración promedio de ambas épocas rebasan el nivel de efecto tóxico (TEL) pero no el de probable efecto tóxico (PEL).

Figura 18. Distribución de níquel (mg/kg). (a) SAV I (nortes), (b) SAV 2 (lluvias).

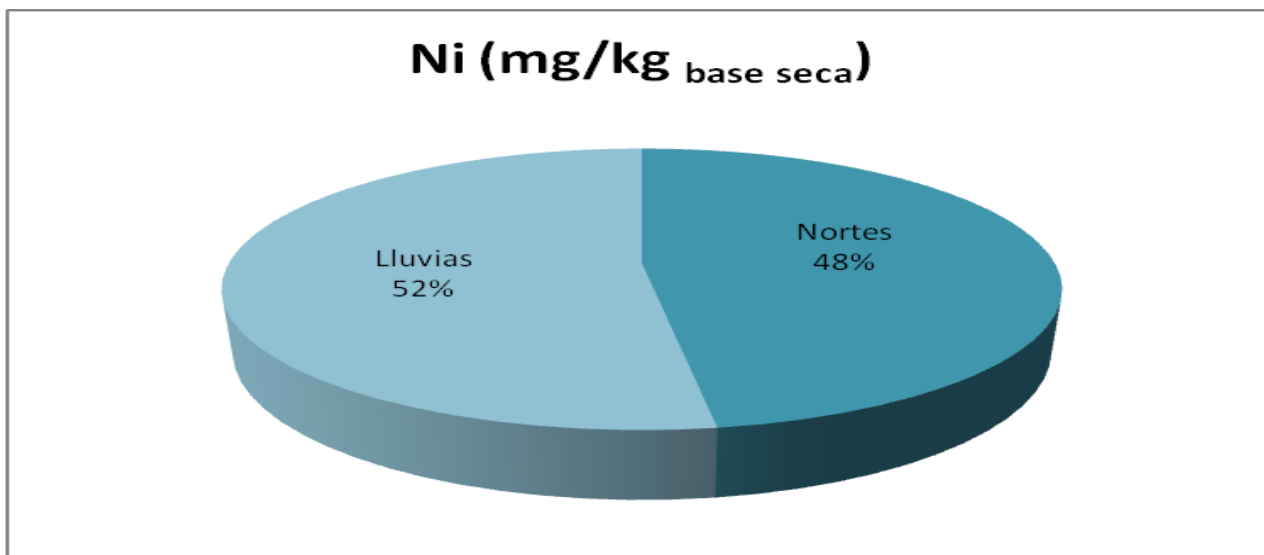


(a) Patrón de distribución de la concentración de níquel en la época de nortes frente a la desembocadura del río Papaloapan en las estaciones muestreadas



(b) Patrón de distribución de la concentración de níquel en la época de lluvias frente a la desembocadura del río Papaloapan en las estaciones muestreadas.

Gráfica 10. Porcentaje promedio de las concentraciones de níquel en sedimentos en dos diferentes épocas del año.



En la gráfica 10, se observa que el porcentaje promedio de Ni no varía demasiado de una época a otra, debido a la influencia de los vientos “nortes” y a las corrientes litorales que esparcen el metal uniformemente.

Zinc (Zn)

El Zinc (Zn), se encuentra en casi todos los minerales de la corteza terrestre con una concentración media de 70 ppm, su abundancia en la corteza continental es de 69 ppm y en la corteza oceánica es de 78 ppm. La concentración de Zn en suelos no contaminados está entre 10 a 300 ppm. El agua de mar usualmente contiene de 0.03 a 6 $\mu\text{g/L}$; mientras que el agua potable contiene niveles por debajo de $2 \times 10^3 \mu\text{g/L}$.

El Zn se usa principalmente para formar aleaciones (latón), también se usa ampliamente como película protectora del hierro y el acero. El Zn constituye un peligro para la vida acuática, aunque metales que usualmente lo acompañan como Cd, Cu y Pb, son más importantes, en especial porque actúan sinérgicamente.

En el presente trabajo la concentración promedio Zn para la época de nortes fue de 36.61 mg/kg, una desviación estándar de 12.49 mg/kg, registrándose un máximo de 53.67 mg/kg para

la estación P-20, que se encuentra a 6.68 km hacia el norte de la desembocadura y un mínimo de 13.76 mg/kg para la estación P-22, que se encuentra a 7.23 km hacia el noreste de la desembocadura del río.

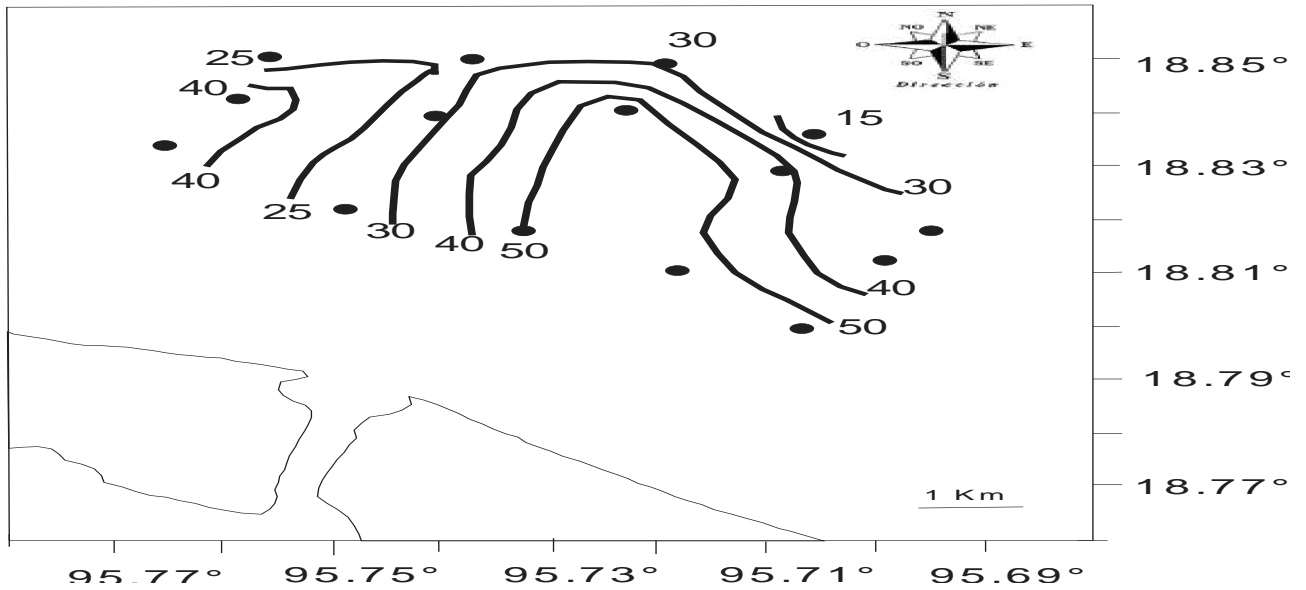
El patrón de distribución de Zn en la época de nortes (Figura 19a) muestra que hay altas concentraciones del metal cerca de la desembocadura del río, sin embargo hacia el noreste y noreste del área también hay altas concentraciones debida a que los vientos pueden acarrear al metal hasta dichas estaciones.

Para la época de lluvias, la concentración promedio de Zn fue de 63.23 mg/kg, una desviación estándar de 16.14 mg/kg, registrándose un máximo de 92.09 mg/kg para la estación P-11, que se encuentra a 4.31 km hacia el norte de la desembocadura y un mínimo de 33.65 mg/kg para la estación P-23 que se encuentra 6.21 km hacia el noreste de la desembocadura del río Papaloapan.

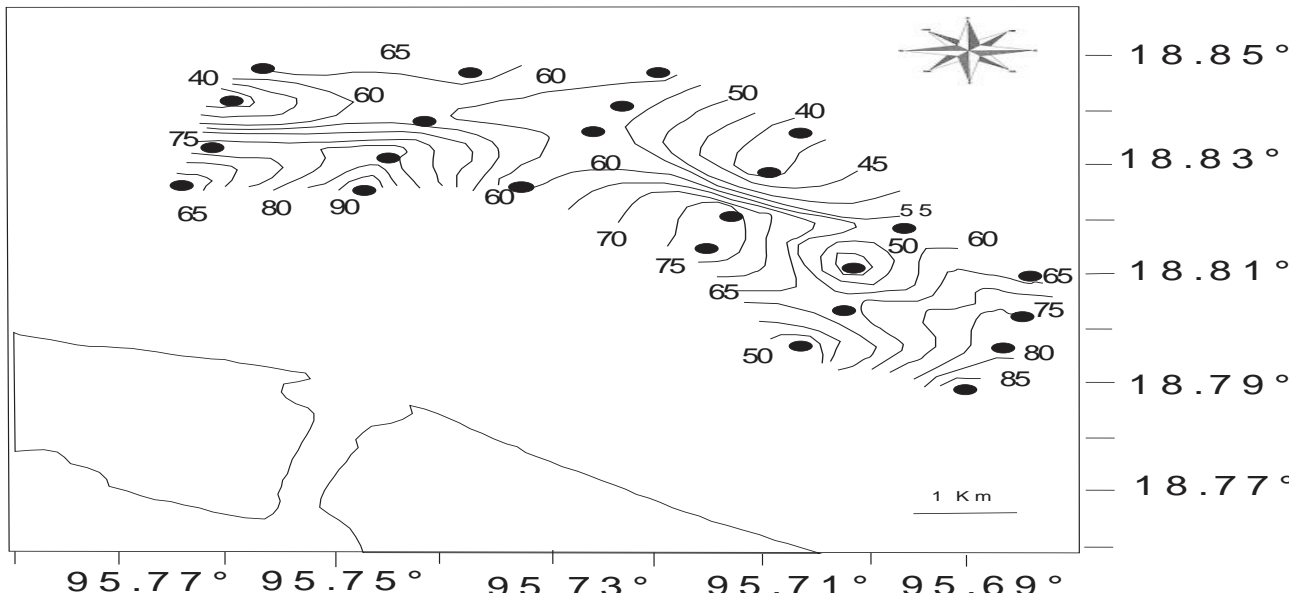
El patrón de distribución de Zn en la época de lluvias (Figura 19b), muestra que hay altas concentraciones en estaciones cercanas a la desembocadura, sin embargo las concentraciones no varían mucho con un gradiente de 60 a 80%, las concentraciones más altas pueden estar asociadas a las descargas industriales localizadas alrededor del área.

Considerando la información de toxicidad para la biota marina de la NOAA Squirts (apéndice F), la concentración promedio de ambas épocas no rebasan los niveles de efecto tóxico reportado.

Figura 19. Distribución de zinc (mg/kg). (a) SAV I (nortes), (b) SAV 2 (lluvias).

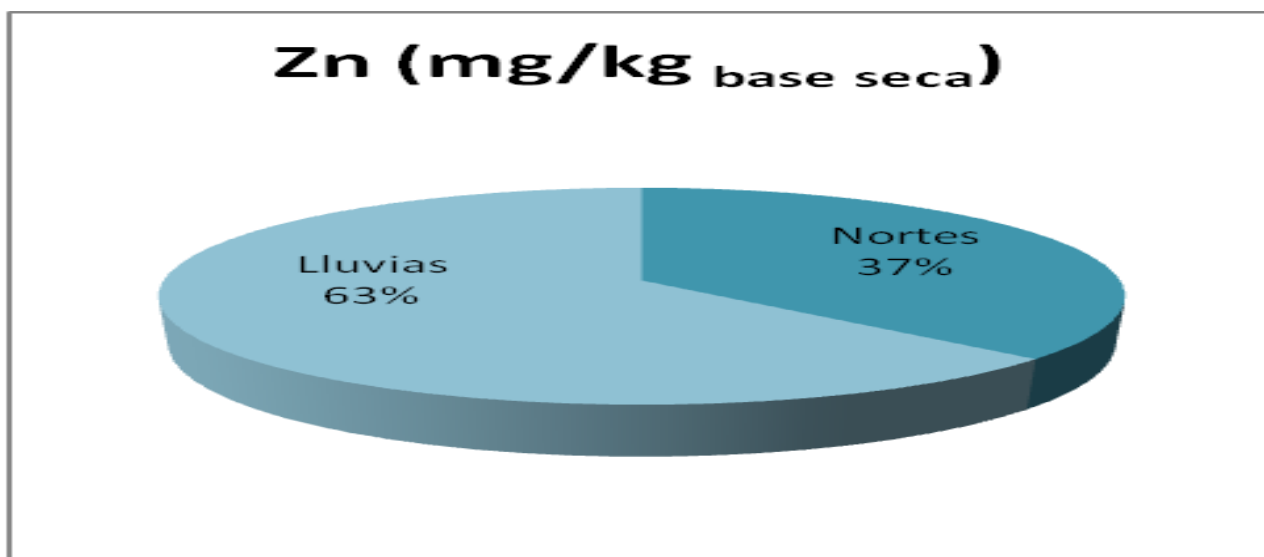


(a) Patrón de distribución de la concentración de zinc en la época de nortes frente a la desembocadura del río Papaloapan en las estaciones muestreadas



(b) Patrón de distribución de la concentración de zinc en la época de lluvias frente a la desembocadura del río Papaloapan en las estaciones muestreadas.

Gráfica 11. Porcentaje promedio de las concentraciones de zinc en sedimentos en dos diferentes épocas del año.



En la gráfica 11, se puede observar que el porcentaje promedio de Zn, es casi el doble para la época de lluvias que para nortes, refiriéndose a mayor dispersión y a las corrientes litorales.

Vanadio (V)

El Vanadio (V), está ampliamente distribuido en la corteza terrestre aproximadamente en una concentración de 100 ppm y en la corteza marina se encuentra a una concentración de 252 ppm. La concentración de vanadio en agua de mar es del orden de 20 $\mu\text{g/L}$ (principalmente en forma de vanadatos). El V es un micronutriente para varias especies marinas y terrestres.

El V se usa en aleaciones de acero de alta resistencia y baja corrosión, en la preparación de vidrio, pinturas, colorantes para fotografía y cinematografía, en la industria agrícola se utiliza para la preparación de fungicidas e insecticidas y como micronutrientes en fertilizantes, es bien conocido por su alto potencial tóxico, mutagénico y genotóxico, además de que recientemente el pentóxido de vanadio ha sido clasificado por la IARC (2006) como posible cancerígeno para los humanos.

En el presente trabajo la concentración promedio de V para la época de nortes fue de 52.81 mg/kg, una desviación estándar de 26.11 mg/kg, registrándose un máximo de 104.33 mg/kg para

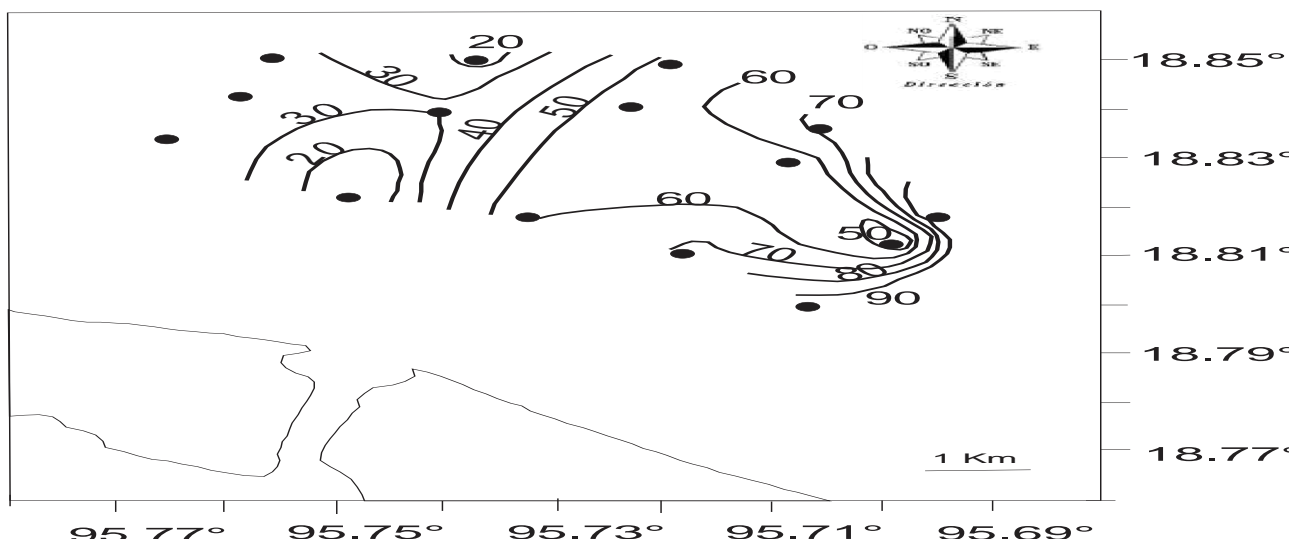
la estación P-35, que se encuentra a 6.82 km hacia el noreste de la desembocadura y un mínimo de 9.71 mg/kg para la estación P-11, que se encuentra a 4.25 km hacia el norte de la desembocadura del río.

El patrón de distribución de V en la época de nortes (Figura 20a) muestra que las concentraciones del metal son más altas hacia el noreste del área, observándose un gradiente de concentración del 20 a 90 mg/kg.

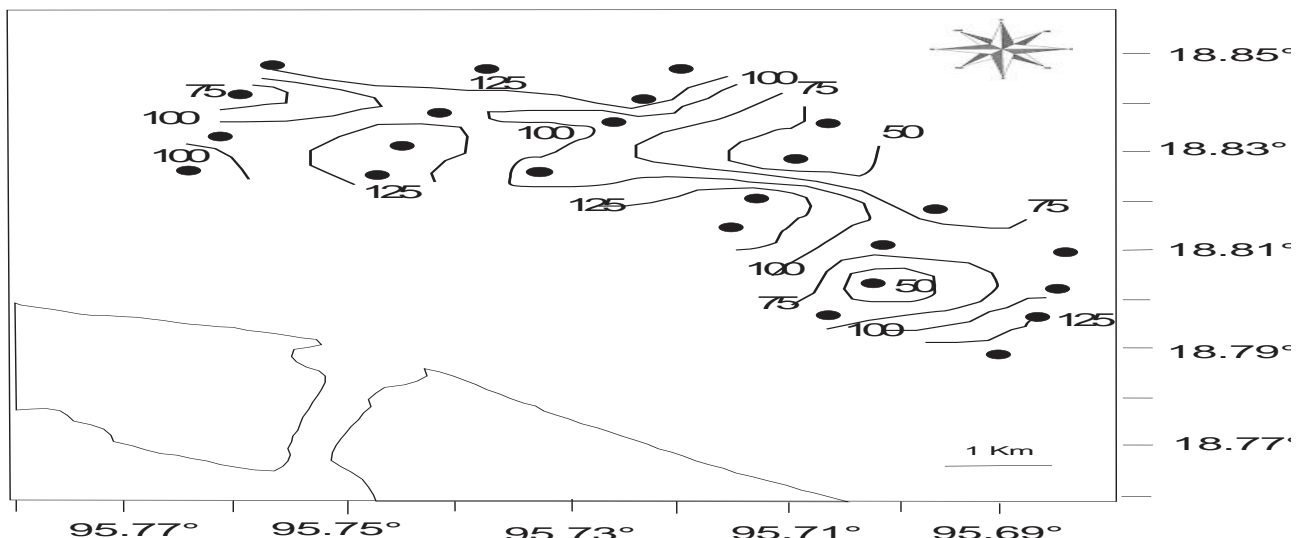
Para la época de lluvias el porcentaje promedio fue de 100.87 mg/kg, una desviación estándar de 38.82 mg/kg, registrándose un máximo de 150.42 mg/kg para la estación P-25, que se encuentra a 4.77 km hacia el noreste de la desembocadura y un mínimo de 26.44 mg/kg para la estación P-23, que se encuentra a 6.31 km hacia el noreste de la desembocadura del río.

El patrón de distribución de V en la época de lluvias (Figura 20b) muestra que las concentraciones son mayores en estaciones cercanas a la desembocadura, lo que sugiere aportes por parte del río Papaloapan.

Figura 20. Distribución de vanadio (mg/kg). (a) SAV I (nortes), (b) SAV 2 (lluvias).

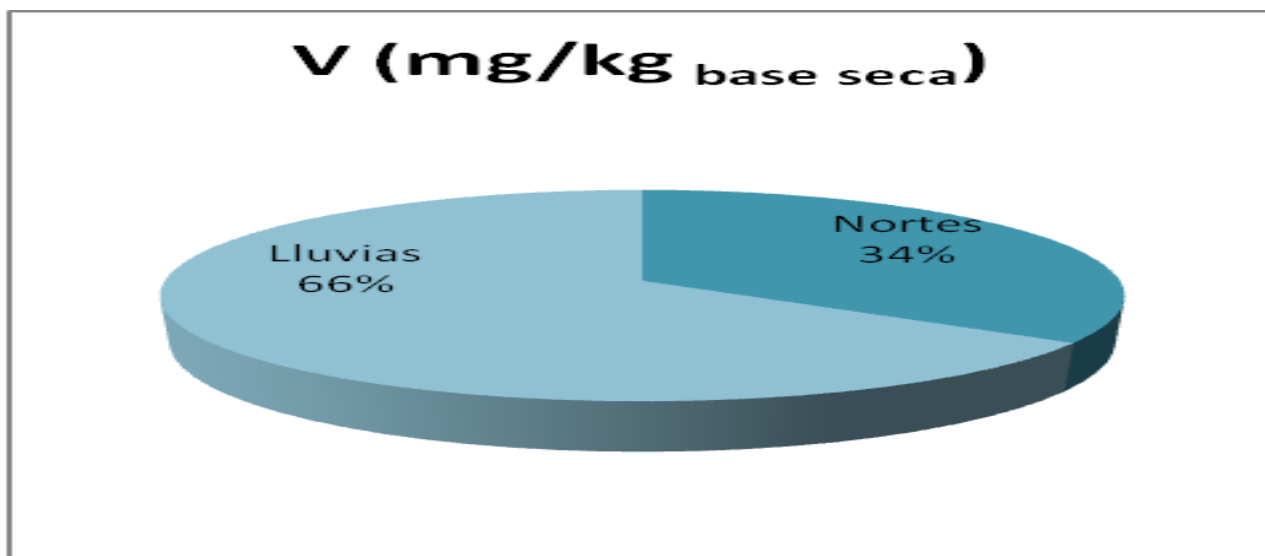


(a) Patrón de distribución de la concentración de vanadio en la época de nortes frente a la desembocadura del río Papaloapan en las estaciones muestreadas.



(b) Patrón de distribución de la concentración de vanadio en la época de lluvias frente a la desembocadura del río Papaloapan en las estaciones muestreadas.

Gráfica 12 .Porcentaje promedio de las concentraciones de vanadio en sedimentos en dos diferentes épocas del año.



En la gráfica 12, se observa que el porcentaje promedio de V para la época de lluvias es mayor que en la época de nortes, sugiriendo un mayor aporte de las descargas fluviales.

Plomo (Pb)

La abundancia del Pb en la corteza terrestre es de 15 ppm y en la corteza marina es de 0.89 ppm. El promedio de Pb en un suelo normal está entre 10 y 40 ppm, en agua de lagos y ríos es de 1 a 100 $\mu\text{g/L}$, en la superficie del agua de mar es del rango de 0.01-0.03 $\mu\text{g/L}$, en el fondo del océano es del rango de 0.001-0.004 $\mu\text{g/L}$, en agua potable es del rango de 2-25 $\mu\text{g/L}$.

El Pb se utiliza en la fabricación de tuberías de agua, baterías, pesas, proyectiles, gasolina, pigmentos, pinturas, vidriados cerámico, etc., la dosis letal del metal absorbido se ha calculado en 0.58 mg; la acumulación y toxicidad aparecen si se absorben más de 0.5 mg por día. (Mendoza Díaz, 2010).

En el presente trabajo la concentración promedio de Pb en la época de nortes fue de 11.74 mg/kg, una desviación estándar de 7.94 mg/kg, registrándose un máximo de 32.75 mg/kg para la estación P-22, que se encuentra a 7.23 km hacia el noreste de la desembocadura y un mínimo de 2.55 mg/kg para la estación P-18, que se encuentra a 3.73 km hacia el norte de la desembocadura del río.

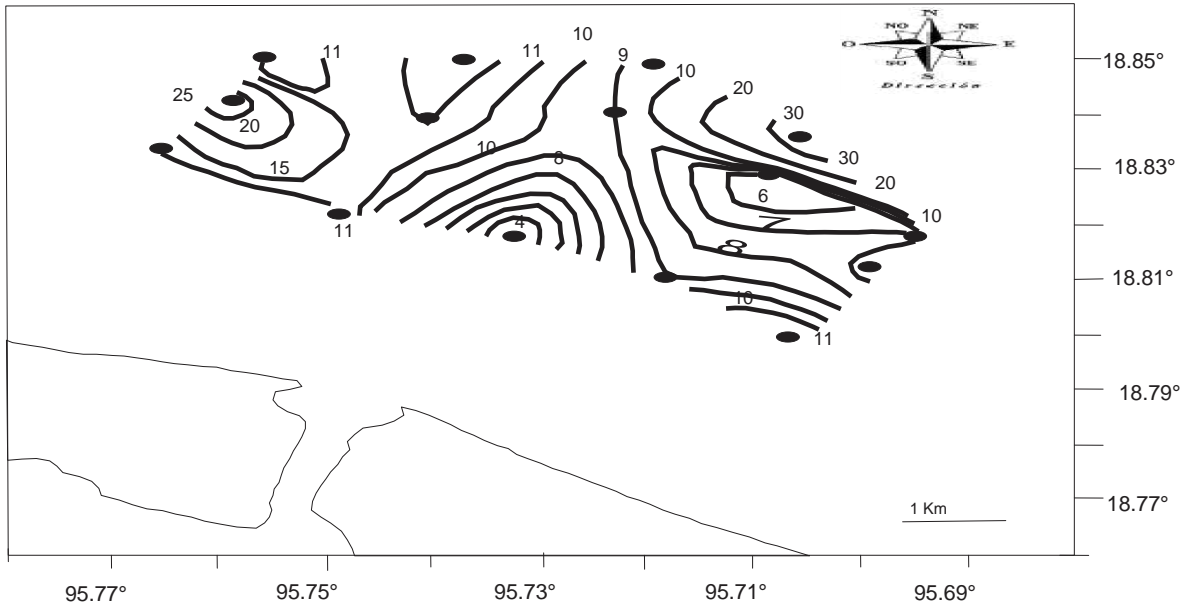
El patrón de distribución de Pb en la época de nortes (Figura 21a) muestra que las concentraciones son un poco más altas conforme las estaciones se alejan de la desembocadura, se nota una importante influencia de los vientos junto con la descarga del río en la parte central del área de estudio. En el caso del Pb se ha informado que un mecanismo importante de transporte es la vía atmosférica (Sadiq, 1992), por lo que se observan las mayores concentraciones del metal en las áreas más profundas o alejadas de la línea de costa.

Para la época de lluvias la concentración promedio fue de 12.79 mg/kg, una desviación estándar de 8.80 mg/kg, registrándose un máximo de 29.96 mg/kg para la estación P-25, que se encuentra a 4.77 km hacia el noreste de la desembocadura y un mínimo de 3.20 mg/kg para la estación P-19 que se encuentra a 5.78 km hacia el noreste de la desembocadura del río.

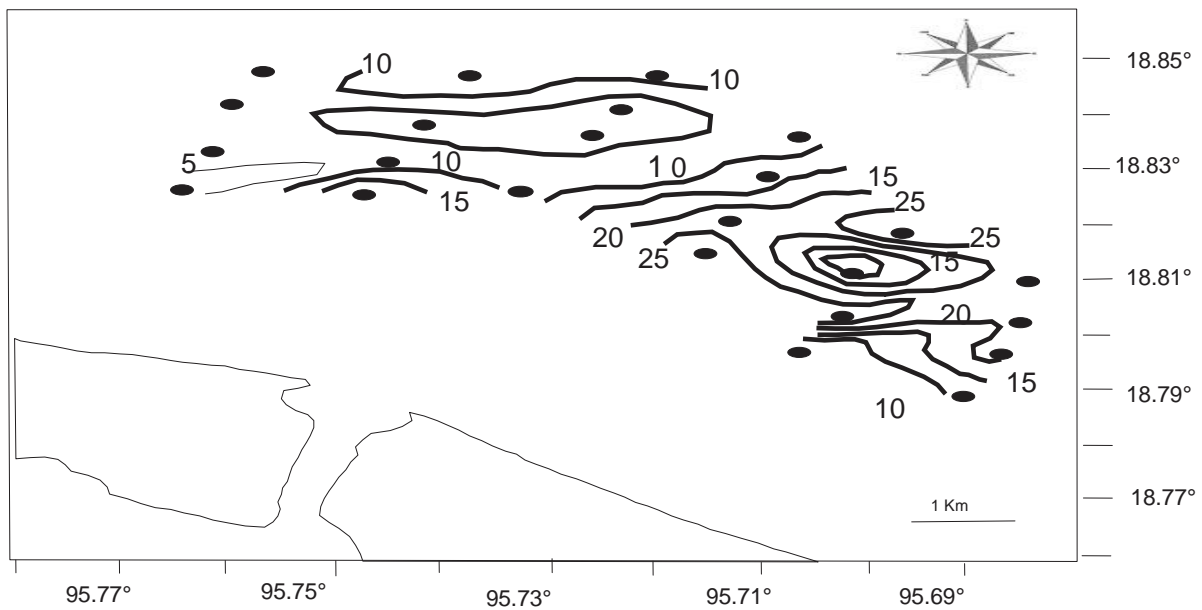
El patrón de distribución de Pb en la época de lluvias (Figura 21b) muestra que las concentraciones más altas se encuentran en la parte noreste del área de estudio sugiriendo una asociación con las corrientes litorales.

Considerando la información de toxicidad para la biota marina de la NOAA Squirts (apéndice F), la concentración promedio de ambas épocas no rebasan los niveles de efecto tóxico reportado.

Figura 21. Distribución de plomo (mg/kg). (a) SAV I (nortes), (b) SAV 2 (lluvias).

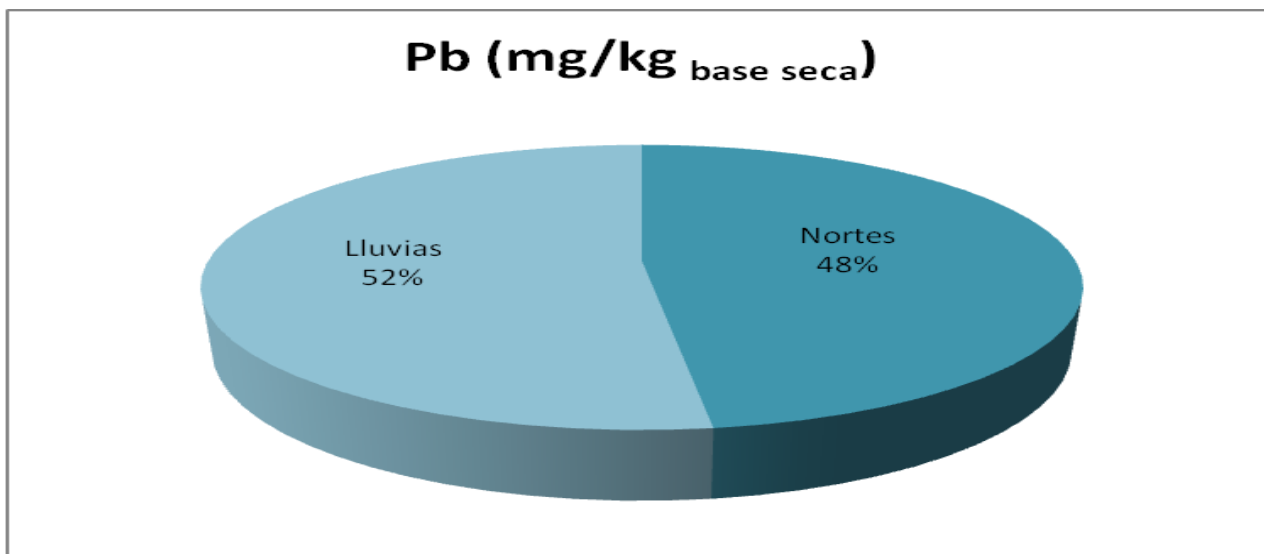


(a) Patrón de distribución de la concentración de óxido de magnesio en la época de nortes frente a la desembocadura del río Papaloapan en las estaciones muestreadas



(b) Patrón de distribución de la concentración de óxido de magnesio en la época de lluvias frente a la desembocadura del río Papaloapan en las estaciones muestreadas.

Gráfica 13. Porcentaje promedio de las concentraciones de plomo en sedimentos en dos diferentes épocas del año.



En la gráfica 13, se observa que el porcentaje promedio de las concentraciones de Pb son parecidas a los iones carbonatos, sugiriendo la formación de carbonato de plomo.

5.3 Matrices de correlación

En las siguientes tablas se observa la correlación que existe entre las variables de ambas épocas (nortes y lluvias). Los valores correlacionados se muestran en negritas, cuando éstos son directamente proporcionales, el valor numérico es positivo, mientras que cuando son negativos son inversamente proporcionales.

Tabla 13. Coeficientes de correlación de Pearson para las variables evaluadas en sedimentos costeros, SAV I (nortes).

Estación	Al ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	MgO (%)	MnO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	Cr (mg/kg)	Zn (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Cu (mg/kg)	V (mg/kg)	CO ₃ (%)	CO (%)	Arenas (%)	Limos (%)	Arcillas (%)
Al ₂ O ₃ (%)	1.00	0.77	0.41	0.02	0.24	0.07	0.49	0.03	-0.35	-0.12	0.35	0.57	0.48	-0.71	0.69	0.73
CaO (%)		1.00	0.35	0.53	0.64	0.45	0.40	0.52	-0.38	0.05	0.26	0.77	0.78	-0.88	0.86	0.93
MgO (%)			1.00	0.38	0.46	0.25	0.48	0.17	-0.17	-0.28	0.50	0.25	0.27	-0.32	0.31	0.33
MnO (%)				1.00	0.91	0.79	-0.02	0.64	-0.12	0.28	-0.05	0.23	0.55	-0.38	0.36	0.42
Fe ₂ O ₃ (%)					1.00	0.77	0.05	0.55	-0.12	0.11	0.14	0.29	0.54	-0.47	0.45	0.51
Cr (mg/kg)						1.00	-0.17	0.69	-0.26	-0.01	0.03	0.22	0.51	-0.22	0.20	0.25
Zn (mg/kg)							1.00	0.14	-0.40	0.03	0.37	0.32	0.18	-0.47	0.48	0.47
Ni (mg/kg)								1.00	-0.38	0.03	0.07	0.38	0.53	-0.31	0.30	0.36
Pb (mg/kg)									1.00	0.09	-0.05	-0.43	-0.12	0.30	-0.29	-0.32
Cu (mg/kg)										1.00	-0.63	-0.27	0.18	0.02	-0.04	0.01
V (mg/kg)											1.00	0.55	0.00	-0.23	0.24	0.22
CO ₃ (%)												1.00	0.54	-0.71	0.71	0.74
CO (%)													1.00	-0.64	0.62	0.71
Arenas (%)														1.00	-1.00	-0.99
Limos (%)															1.00	0.99
Arcillas (%)																1.00

Significancia de correlación $p < 0.05$

N= 15

Tabla 14. Coeficientes de correlación de Pearson para las variables evaluadas en sedimentos costeros, SAV 2 (lluvias).

Estación	Al ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	MgO (%)	MnO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	Cr (mg/kg)	Zn (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Cu (mg/kg)	V (mg/kg)	CO ₃ (%)	CO (%)	Arenas (%)	Limos (%)	Arcillas (%)
Al ₂ O ₃ (%)	1.00	0.35	0.56	0.18	0.48	0.31	0.36	0.08	0.28	0.16	0.01	-0.08	0.20	-0.26	0.26	0.24
CaO (%)		1.00	0.53	0.03	0.19	0.22	-0.05	-0.58	0.48	0.16	-0.20	0.32	0.18	-0.05	0.05	0.07
MgO (%)			1.00	0.25	0.44	0.41	0.24	-0.10	0.03	0.19	0.11	-0.27	0.27	-0.24	0.24	0.22
MnO (%)				1.00	0.83	0.74	0.69	0.58	0.17	-0.03	0.72	0.01	0.22	-0.25	0.26	0.23
Fe ₂ O ₃ (%)					1.00	0.70	0.74	0.46	0.39	-0.01	0.63	0.11	0.12	-0.46	0.46	0.43
Cr (mg/kg)						1.00	0.70	0.42	0.40	0.30	0.63	-0.03	0.13	-0.48	0.49	0.42
Zn (mg/kg)							1.00	0.67	0.37	0.21	0.76	0.01	0.12	-0.48	0.50	0.40
Ni (mg/kg)								1.00	-0.04	-0.01	0.58	-0.25	0.07	-0.33	0.35	0.26
Pb (mg/kg)									1.00	0.16	0.06	0.67	-0.16	-0.36	0.36	0.37
Cu (mg/kg)										1.00	-0.01	-0.05	0.51	-0.25	0.25	0.22
V (mg/kg)											1.00	-0.15	0.07	-0.23	0.25	0.13
CO ₃ (%)												1.00	-0.19	-0.15	0.13	0.22
CO (%)													1.00	0.00	0.00	-0.01
Arenas (%)														1.00	-1.00	-0.98
Limos (%)															1.00	0.97
Arcillas (%)																1.00

Significancia de correlación $p < 0.05$

N= 24

Según Fisher (1970) para 15 y 24 grados de libertad al 95% de confianza, los valores significativos están por arriba de 0.482 y 0.388. Para 99% de confianza, los valores significativos están por arriba de 0.606 y 0.496 respectivamente.

Con los datos anteriores podemos decir que en la tabla 13, el óxido de aluminio tiene correlaciones significativas con los limos y arcillas, los cuales contienen altas cantidades de silicoaluminatos, a su vez se asocia a óxido de calcio lo que sugiere la presencia de feldespatos plagioclasas. Este último se correlacionó altamente con los carbonatos, sugiriendo que una gran parte del calcio esta relacionado a los carbonatos formando carbonato de calcio. La correlación del óxido de hierro (III) con el óxido de manganeso (II) sugiere la presencia de minerales pesados que a su vez se vinculan a algunos metales traza como níquel y cromo, la correlación con carbono orgánico sugiere que estos metales están adsorbidos en los sedimentos finos.

En la tabla 14 el óxido de aluminio tiene correlaciones significativas con el óxido de magnesio (II) y con el óxido de hierro (III), lo cual sugiere la presencia de minerales tales como las hornoblendas. Estos últimos a su vez se asocian con metales como óxido de manganeso y metales traza como: cromo, zinc, níquel y vanadio, los cuales se encuentran acomplejados formando minerales pesados, encontrándose adsorbidos en sedimentos finos como son los limos y arcillas. El óxido de magnesio (II) a su vez se correlacionó con el óxido de calcio debido a que ambos tienen un comportamiento químico similar. El plomo a su vez tiene una alta correlación con los óxido de calcio, magnesio y con los carbonatos, formando carbonato de plomo, dada su alta afinidad (sadiq, 1992). El cobre se correlacionó únicamente con el carbono orgánico, con quien usualmente forma quelatos (sadiq, 1992).

A decorative border consisting of small red dots arranged in a rectangular frame around the page.

Capítulo 6

Conclusiones

Dentro de las características granulométricas y químicas de los sedimentos se observó diferencias entre una época y otra lo que refleja la dinámica del área de estudio.

En el presente trabajo se encontró que la concentración de carbono orgánico fue casi el doble en la época de lluvias que en la época de nortes. La concentración de los iones carbonato fue ligeramente mayor en la época de lluvias. En la determinación de óxidos de los elementos mayores por FRX, se encontró que la concentración de óxido de aluminio, óxido de manganeso (II), óxido de hierro (III) y óxido de magnesio son ligeramente mayores en la época de lluvias, con excepción del óxido de calcio cuya concentración fue mayor en la época de nortes. En la determinación de metales traza mediante el análisis de espectroscopía de absorción atómica la concentración de Cu, Cr, Ni, V y Pb fue mayor en la época de lluvias. Dentro de los análisis granulométricos se encontró que en la época de nortes la textura predominante fue la arenosa, mientras que en la época de lluvias la textura predominante fue la lodosa (limos y arcillas).

En general se observó que existen mayores concentraciones de los metales estudiados en los sedimentos fluviales, los cuales se asocian fuertemente con las actividades costeras, descargas agrícolas, industriales, urbanas y con los materiales litológicos de los que está formada la cuenca del río Papaloapan (Gómez-Rocha, 2010). Algunos óxidos de los elementos mayores como el porcentaje de óxido de aluminio, óxido de magnesio, óxido de calcio y óxido de hierro (III), están asociados a la litología de la cuenca, a la presencia de minerales pesados, feldspatos, plagioclasas, moscovitas, cloritas, hematitas, magnetitas, piritas, micas, material biogénico y piedras calizas. Metales traza como cobre, cromo y níquel sobrepasaron los niveles de toxicidad reportados por la NOAA en ambas épocas.

Este estudio me permitió entender los procesos químicos, geoquímicos y climatológicos que se llevan a cabo en los sedimentos marinos, lo cual me sirvió para darme cuenta del papel que desempeñan en los ambientes marinos y del control que debemos tener en la entrada de contaminantes a las zonas costeras debido principalmente a residuos industriales, domésticos, de zonas agrícola, del turismo, etc; para evitar afectaciones a los ecosistemas y, en último lugar, a los humanos.

A decorative border consisting of small red dots arranged in a rectangular shape around the page.

Capítulo 7

Bibliografía

Acevedo Figueroa A, Jiménez. B.D, Rodríguez-Sierra. C.J, (2006). Trace metals in sediments of two estuarine lagoons from Puerto Rico. *Environmental Pollution* 141: 336-342.

Acevedo-Figueroa, Luna, L, (2005). Principales fenómenos meteorológicos que afectaron al Estado de Veracruz en el año 2005. Inundaciones 2005 en el Estado de Veracruz. Centro de Previsión del Golfo de México, Comisión Nacional del Agua, Veracruz, Ver., 53-66.

Akçay. H, Oguz. A, Karapire. C,(2003).Study of heavy metal pollution and speciation in Buyak Menderes and Gediz river sediments. *Water Research* 37: 813-822.

Amblas D, Canales Miguel, Urgeles Roger, Galderic Lastras, Camino Liqueste., . Hughes-Clarck Jhon, Casamor Jose y Calafat A, (2006). Morphogenetic mesoscale analysis of the northeastern Iberian margin, NW Mediterranean Basin. *Marine Geology* 234: 3-20.

Araújo .V.M. Cristiano, Diz. R Fernando, Laiz Irene, Lubián. M Luís, Blasco Julián, Moreno-Garrido Ignacio, (2009). Sediment integrative assessment of the Bay of Cádiz (Spain): An ecotoxicological and chemical approach. *Environmental International* 35: 831-834.

Bruce F.M, (1974).A rapide accurate method for the analysis of the analysis of calcium carbonate in small samples. *Journal of sedimentary petrology*, 44 (2): 589-590.

Celis O, (2006). Estudio químico de sedimentos en el área inmediata al arrecife de la isla sacrificios, Veracruz. Tesis de licenciatura. Facultad de Química. UNAM.

Cerón A., J, (2008). Estudio de metales en agua, material suspendido y sedimentos en los arrecifes La Gallega y Galleguilla, Veracruz. Tesis de maestría. Posgrado de Ciencias del Mar y Limnología.

CEM; (1994). Microwave digestion applications manual. CED (eds.). USA.

Chester R, (2000). *Marine Geochemistry*. Ed. Unwyn Hyman.

Edwin Kreyszing, (1989). Introducción a la estadística matemática principios y métodos. Editorial Limusa.

Cornelis Klein, Cornelius S, Hurlbut, Jr , (1985). Manual of Mineralogy, 20° edición. pp. 251-462.

Ellwood B. Brooks, Balsam L. William, Roberts H. Harry, (2006). Gulf of Mexico sediment sources and sediment transport trends from magnetic susceptibility measurements of surface samples. Marine Geology 230: 237-248.

Farkas Anna, Erratico Claudio, Viganó Luigi, (2007). Assessment of the environmental significance of heavy metal pollution in surficial sediments of the River Po. Chemosphere 68: 761-768.

Figaruelo J, (2001). Química física del medio ambiente. Ed. Reverte. Pág. 286-306.

Fischer, Ronald Aylmer, et al, (1970). Statistical Methods for Research Workers. Oxford Science Publication.

Fleet. M.E, Fyfe W.S, Kramer J.R, Nesbitt H.W, (1984). Mineralogical Association of Canada. Environmental Geochemistry, 10: 71-89.

Gambrell RP, Wiesepape JB, Patrick Jr WH, (1991). The effects of pH, redox, and salinity on metal release from contaminated sediment. Air Soil Pollut. 57-58: 359-67.

González Bonorino F, (1972). Introducción a la geoquímica. Secretaría General de la Organización de los Estados Americanos Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico. 1: 5-54.

Gómez Rocha G, (2010). Estudio sedimentológico de la plataforma continental somera en el suroeste del Golfo de México, adyacente al río Papaloapan. Tesis de maestría. Posgrado de Ciencias del Mar y Limnología.

Gutiérrez, D., C. García Sáez, M. Lara y C. Padilla, (1993). Comparación de arrecifes coralinos: Veracruz y Quintana Roo. En: S.I. Salazar Vallejo y N.E. González (comps.). *Biodiversidad marina y costera de México*. conabio-ciqro, pp. 787-806.

Harris.C Daniel, (2001) .Análisis Químico Cuantitativo. Ed Reverté S.A, 2ª edición.

Hernández H, (2005). Análisis geoquímico de núcleos de sedimentos adyacentes a la desembocadura del río Pánuco. Tesis de Maestría. Posgrado en ciencias de la tierra Instituto de Geología. UNAM. Pág 1-13.

Hesse P.R, (1971).Soil Chemical Analysis.EUA: Jhon Murray.

Huan Feng, Hongyou Jiang, Wenshenf Gao, Michael P. Weinstein, Qiufeng Zhang, Weiguo Zhang, Lizhong Yu, Dekui Yuan, Jianhua Tao, (2011). Journal of Enironmental Management 92: 1185-1197.

Hyun Sangmin, Chang-Hoon Lee, Taehee Lee, Jin-Woo Choi, (2007).Anthropogenic contributions to heavy metal distributions in the surface of Masan Bay, Korea. Marine Pollution Bulletin 54: 1031-1071.

Instituto Nacional de Ecologia, (2000). Estrategia ambiental para la gestión integrada de la zona costera de México, Propuesta 1:40.

Jian-feng Peng, Young-hui Song, Peng Yuan, Xiao-yu Cui, Guang-lei Qiu, (2009). The remediation of heavy metals contaminated sediment. Journal of Hazardous Materials 161: 633-640.

Jiménez Hernández., M.A., A. Granados Barba, y L. Ortiz Lozano, (2007). Análisis de la información científica en el sistema arrecifal veracruzano, p. 1-16. In: A. Granados Barba, L.G Abarca Arenas y J.M. Vargas Hernández (Eds.) Investigaciones Científicas en el Sistema Arrecifal Veracruzano. Universidad Autónoma de Campeche. ISBN 968-5722-53-6. p. 304.

Juárez Sarvide J.,D. Goertiz Rodríguez, V.D. Murrieta Martínez, J.M. Sánchez Juárez, M.C. González Rivera, A.M. Álvarez Ríos, M. Osorio Rivas, H.A. Barrientos Escamilla y H. Kamio, (1991). Propuesta Parque Marino Nacional "Chalchicueye". Estación de Investigación Oceanográfica Veracruz. Secretaría de Marina. 129 p.

Krutak, P.R., S., Rickles, y R. Gío Argáez, (1980). Modern ostracod sepecies diversity, dominance and biofaces pateerns Veracruz-Anton Lizardo Reefs, Mexico. *Anales del Centro de Ciencias del Mar y Limnología-UNAM* 7: 181-198.

Lango-Reynoso Fabiola, Landeros-Sánchez Cesáreo, Catañeda-Chávez María del Refugio, (2010).Bioaccumulation of cadmium, lead and arsenic in *Crassostrea Virginica* (GMELIN, 1791), from Tamiahua Lagoon system, Veracruz, México. *Rev.Int.Contam. Ambie.* 26 (3) 201-210.

Lara, M., C. Padilla, C.A. García y J.J. Espejel, (1992). *Coralreefs of Veracruz, Mexico.Zonation and Community Structure* Proc.Seventh Intern Coral Reefs Symp.Guam.

Liaghati Tania, Preda Micaela, Cox Malcolm, (2003).Heavy metal distribution and controlling factors within coastal plain sediments, Bells Creek catchment, southeast Queensland, Australia. *Environment International* 29: 935-948.

Mansfeldt T, (2004). Redox potencial of bulk soil solution concentration of nitrate, manganese, iron, and sulfate in two Gleysols *J Plant Nutr Soil .Sci* 167: 7-16.

Mendoza Díaz Fernando, (2010). Determinación de metales pesados, Cd, Cr, Cu y Pb en *Farfantepenaeus aztecus* (Ives, 1891) colectados en la laguna de Tampamachoco, Veracruz. Tesis de maestría. Facultad de Ciencias Biológicas y Agropecuarias. Universidad Veracruzana. pág 8-17.

Müller, G, (1979). Schwermetalle in den sedimenten des Rheins-Veränderungen seitt 1971. *Umschau* 79: 778-783.

Müller, G, (1981). Die Shewermetallbelastung der sedimente des Neckars und seiner Nebenflusse: eine Bestandsaufnahme.*Chem.Ztg* 105: 157-164.

Páez-Osuna, (2005). Fuente de metales pesados en la zona costera marina 329:342 . Golfo de México Contaminación e Impacto Ambiental: Diagnóstico y Tendencias. Botello J. Rendón-Von, Gold-Bouchot y Agraz-Hernández, 2° edición. Universidad Autónoma de Campeche, Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto Nacional de Ecología, Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, México. p. 696.

Phillips. W.J, Phillips N, (1986). Fundamentos de mineralogía para geólogos. Ed. Limusa. P.15-365.

Prager, E.J, (2001). Los Océanos. Ed. Mc Graw-Hill, México: 216-218.

Rantala T.T.Y, Loring D.H, (1992). Manual for the geochemical analyses of marine sediments and suspended particulate matter. Volumen 32. Ed, Earth Science Reviews.

Rosales Hoz Leticia, Carranza-Edwards Arturo, Santiago-Perez Susana, Méndes-Jaime Claudia, Doler-Badillo Roberto, (1994). Study of anthropogenically induced trace metals on the continental shelf in the southeastern part of the Gulf of Mexico. Rev, Int. Contam. Ambient 10(1): 9-13.

Rosales H.L, (1980). Manual de Oceanografía Química. ICMYL UNAM.

Rosales Hoz, Carranza Edwards, Álvarez Rivera, (1985). Sedimentological and chemical studies from Papaloapan river Mexico. An. Ins. Cienc. del Mar y Limnol., Univ. Nal. Autón. México, 13 (3): 263-272.

Rosales Hoz, Arturo Carranza-Edwards, Juana Cerón-Alvarado, Omar Celis-Hernández, (2010). Concentración de metales traza en la zona arrecifal de Veracruz, Golfo de México. Pág 75-78.

Rosales L, (1994). Study of antropogenically induced trace metal son the continental shelf in the southeastern part of the Gulf of México. Revista Internacional de contaminación ambiental 10, 9-13.

Sadiq Muhammad, (1992). Toxic metal chemistry in marine environments. Ed Marcel Dekker, Inc.

Sakan M. Sanja, Dordevic S. Dragana, Manojlovic, Predrag S. Polic,(2009).Assessment of heavy metal pollutants accumulation in the Tisza river sediments. Journal of Environmental Management 90: 3382-3390.

Salas Pérez, J.J., J.M.Vargas Hernández, V. Arenas Fuentes, y P. Balderas Cruz, (2007). Trayectoria de masas de agua en el Parque Nacional Sistema Arrecifal Veracruzano y modelos numéricos: circulación de verano, p. 17-26. In: A. Granados Barba, L. G. Abarca Arenas y J.M. Vargas Hernández (Eds.) Investigaciones Científicas en el Sistema Arrecifal Veracruzano. Universidad Nacional Autónoma de Campeche. ISBN 968-5722-53-6. P.304.

Secretaría de Marina, (2000). Programa de Manejo del Parque Marino Nacional “Sistema Arrecifal Veracruzano”. 126p.

Selvaraj. K, Ram Mohan. V, Szefer Piotr, (2004). Evaluation of metal contamination in coastal sediments of the Bay of Bengal, India: geochemical and statistical approaches. Marine Pollution Bulletin 49: 174-185.

Shapiro S, (1975). Rapid Analysis of silicate, carbonates and phosphates U.S.G.S. Bull. 1401, USA.

Shenyu Miao, R.D. DeLaune, A. Jugsujinda (2006). Infulence of sediment redox conditions on release/solubility of metals and nutrients in a Louisiana Maississippi River deltaic plain freshwater lake. Science of the Total Environment 371: 334-343.

Tamayo, J.L, (1999). Geografía Moderna de México. 11^a Ed. Trillas, México, 512 p.

Tarbuck, Edward J, (2005). Ciencias de la tierra: una introducción a la geología física. Madrid: Pearson. pp: 227.

Valdés. J, Vargas.G, Sifeddine. A, Ortilieb. L, Guiñez. M, (2005).Distribution and enrichment evaluation of heavy metals in Mejillones Bay (23° S), Northern Chile: Geochemical and statical approach. *Marine Pollution Bulletin* 50: 1558-168.

Vázquez Botello A, Villanueva Fragoso S, Rosales Hoz, (2004). Distribución y contaminación de metales en el Golfo de México. Caso Margarita, Pisanty Irene y Ezcurra Ezequiel (compiladores). Diagnóstico ambiental del Golfo de México. Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, Instituto Nacional de Ecología, Instituto de Ecología, A.C., Harte Research Institute of Gulf of Mexico Studies, Volumen 2 ., México D.F. p. 683-685.

Vignati D., Pardos M., Diserens J. Ugazo G., Thomas R., y Dominik J, (2003) Characterisation of bed sediments and suspension of the river Po (Italy) during normal and high flow conditions. *Water Research* 37: 2847-2864.

Villanueva Estrada Ruth E, (2000). Evaluación de metales pesados en el área de las plataformas petroleras de la Bahía de Campeche. Tesis Maestría, UNAM, México, D.F., Pág. 1-5.

Windom, H.L., Schropp, S.J., Calder, F.D., Ryan, J.D., Smith, R.G., Burney, L.C., Lewis, F.G., Rawlinson, C.H, (1989). Natural trace metal concentrations in estuarine and coastal marine sediments of the Southeastern United States. *Environmental Science and Technology* 23: 314-320.

Zavala Hidalgo Jorge, Fernández Eguiarte Agustín, Romero Centeno Rosario, (2006). Atlas climático digital de México.

Zhang. W, Yu. L , Hutchinson. S.M, Xu. S, Chen. Z , Gao. X,(2001). China's Yangtze Estuary: I. Geomorphic influence on heavy metal accumulation in intertidal sediments. *Geomorphology* 41: 195-205.

Zwolsman, J., Van Eck, G., Burger, G, (1996). Spatial and temporal distribution of trace metals in desiments from de Scheldt estuary, south.west Netherlands. Estuarine Coastal and Shelf Science 43: 55-79.

Mesografía

Administración Nacional Oceánica y Atmósferas (NOAA), consultado el XI/VI/2012. URL: **1.usa.gov/2suVwS**

Centro Nacional de Prevención de Desastres (CENAPRED), consultado el XV/X/2012. URL: **bit.ly/Nu8Wph.**

Comisión Nacional del Agua (CONAGUA), consultado el X/X/20120. URL: **bit.ly/aO2Zo5.**

Consejo del Sistema Veracruzano del Agua y las Cuencas Hidrológicas, consultado el XI/IV/2012. URL: **bit.ly/NxJgtv.**

Instituto Nacional de Ecología (INE), consultado el I/XVI/2012. URL: **bit.ly/kBpVil.**

Instituto Nacional de Estadística y Geografía (INEGI), consultado el I/III/20129. URL: **bit.ly/bLNNgv.**

International Agency for Research on Cancer (IARC), consultado el XIV/III/2012. URL: **bit.ly/cFI96s.**

Los Consejos de la Cuenca en México, definición y alcances, México: Comisión Nacional del Agua, Unidad de Programas Rurales y Participación Social, consultado el XIII/X/20120. URL: **bit.ly/NAOM0v**

Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales SEMARNAT, consultado el II/IV/2012. URL: **bit.ly/MuoWw3**

Capítulo 8

Apéndice

8.1 APÉNDICE A

Horno de microondas

El uso del horno de microondas disminuye los tiempos de reacción en el proceso convencional de calentamiento para la digestión ácida. El tiempo requerido para completar una digestión por el método convencional de calor es de 1 a 2 horas, mientras que en microondas dura de 5 a 15 min.

Las microondas son radiación electromagnética cuya energía corresponde a 300 a 3000,000 MHz. Es una radiación no ionizante que causa movimientos moleculares por migraciones de iones y rotación de dipolos, que no produce cambios en la estructura molecular de las sustancias, siendo el agua el responsable de la transmisión en calor de la energía de las microondas.

El uso industrial y científico de las microondas es para el calentamiento y secado de muestras analíticas hasta alimentos, donde se usan cuatro frecuencias 915 ± 25 , 2450 ± 13 , 5800 ± 75 y 22125 ± 125 MHz. De estas frecuencias la más usada es 2450 MHz, mientras que la energía usada en este tipo de sistema es de 600 a 700 W.

Los mecanismos de interacción de las microondas con la materia son la conducción iónica y la rotación bipolar. La rotación bipolar es originada cuando el dipolo eléctrico, formado por las moléculas de oxígeno (negativas) y de hidrógeno (positivas), es sometido a un campo eléctrico exterior creando un momento de giro en cada molécula y obligándola a rotar. Por otro lado, un campo electromagnético produce un movimiento de iones, produciéndose calor debido a la resistencia eléctrica que presenta el medio a este flujo de iones.

(Cerón Alvarado, 2004).

La rotación del dipolo eléctrico se refiere a la alineación de las moléculas en la muestra, debido al campo eléctrico. Las moléculas polarizadas se alinean al aumentar el campo eléctrico. Conforme se disminuye el campo eléctrico el desorden inducido térmicamente es restaurado.

La temperatura y la conductividad iónica son factores importantes en los mecanismos de energía, mientras que la rotación dipolar es inversamente proporcional a la temperatura de la muestra, la conductividad iónica es proporcional a la misma.

Instrumentación

Hay seis componentes principales para el microondas que son: el generador de microondas (magnetron), la guía de onda, cavidad, modo de agitador, circulador y plato giratorio. La energía del microondas es producida por el magnetron, propagada por debajo de la guía de onda e inyectado directamente dentro de la cavidad del microondas, donde la agitación distribuye la energía entrante en varias direcciones.

Magnetron: Es un diodo cilíndrico con un ánodo y un cátodo. Se sobrepone en el diodo un campo magnético que se alinea con el cátodo. En el ánodo está un anillo de cavidades resonantes donde los electrones son lanzados bajo la influencia del campo magnético, y el magnetron oscila. Los electrones oscilantes entregan energía al campo que irradia de una antena incluida en el tubo.

La guía de ondas: Hace que las microondas generadas sean canalizadas al aplicador (cavidad de la microonda). El tipo de material adecuado son materiales reflexivos como las hojas de metal.

Modo agitador: Es un ventilador en forma de lámina que se utiliza para reflejar y mezclar la energía que entra en la cavidad del microondas de la guía de ondas. Permite distribuir la energía que entra y que el calentamiento de la muestra este distribuido.

Cavidad: Es el aplicador de la muestra donde se propagan las microondas, dichas microondas que entran a la cavidad se reflejan en varias direcciones. El material más usado para su construcción es de metal.

Plato giratorio: Cuando las microondas entran en la cavidad, son distribuidas en los patrones (modos) por la reflexión de las superficies metálicas de la cavidad. Cuando un recipiente es

colocado dentro de la cavidad, la energía de la microonda intercepta el recipiente en todas direcciones, resultando un calentamiento uniforme que se aumenta rotando los recipientes en un plato giratorio, que puede girar 360° continuamente.

Recipientes para la digestión

El factor de disipación (F.D.) es importante ya que cuando la energía de microondas penetra en una muestra, la velocidad de la energía absorbida es dependiente del F.D., el cual se define como la fracción de energía (calor) de microondas disipada por la muestra y la fracción absorbida. Las microondas no pueden penetrar un recipiente de metal, pero atraviesan los recipientes no metálicos. Por lo tanto los recipientes a utilizar deberán ser de materiales, en los cuales las microondas no sean absorbidas por el recipiente sino que lo atraviesen hasta llegar a la muestra. El Teflón (politetrafluoroetileno (PTFE)) es el más utilizado por las razones anteriores además de que es resistente a todos los ácidos y tiene un punto de fusión de 306°C.

8.2 APÉNDICE B

Fluorescencia de rayos X

El fundamento de la fluorescencia de rayos X, radica en la existencia de un sistema atómico con distintos niveles de energía y las posibles transiciones electrónicas entre ellos.

Los rayos X se definen como una radiación electromagnética de longitud de onda corta producida por la desaceleración de electrones de elevada energía o por transiciones electrónicas que implican electrones de los orbitales internos de los átomos. El intervalo de longitud de onda de los rayos X va desde 10^{-5} Å hasta 100 Å, sin embargo la espectroscopía de rayos X convencional abarca la región de aproximadamente 0.1Å a 25 Å.

El fenómeno de fluorescencia de rayos X se puede describir en dos etapas: a) Excitación y b) Emisión (Figura 23).

a) Excitación

Si se considera un sistema en su estado fundamental, es decir, de menor energía, al aplicarse una energía de una magnitud suficiente, ésta puede ser absorbida por el sistema, pasando éste a un estado de mayor energía o estado excitado debido a la salida de electrones del átomo.

A la excitación producida por rayos X que proviene del tubo de rayos X, se le llama radiación primaria o fotones de rayos X primarios.

b) Emisión

Los estados excitados son inestables, y el átomo tiende a volver a su estado fundamental, para lo cual se producen saltos de electrones desde los niveles más externos hacia los niveles más internos, para ocupar los huecos producidos. Este proceso produce desprendimiento de energía en forma de radiación de rayos X secundaria llamada fluorescencia de rayos X.

Instrumentación

El espectrómetro de rayos X está formado por diferentes elementos que tienen como función principal el separar, identificar y cuantificar los rayos X emitidos por una muestra.

El espectrómetro de rayos X utilizado en este trabajo fue de dispersión de longitud de onda, el cual consta de las siguientes partes: Unidad de fuente primaria, espectrómetro y detector (Figura 22)

Unidad de fuente primaria

Consiste de un generador de alto voltaje que genera una energía suficiente que es llevado, al tubo de rayos X, el cual consiste de un tubo de alto vacío en el que se monta un cátodo de filamento de tungsteno y un ánodo sólido. El ánodo normalmente lo forma un bloque de cobre con un blanco de metal puesto sobre la superficie del metal. Los metales del blanco incluyen molibdeno, plata, hierro o rodio.

La forma en que se producen los rayos X, se lleva a cabo por la producción de electrones en el cátodo caliente, los cuales son acelerados hacia un ánodo metálico (blanco) por un potencial del orden de 100 Kv; en la colisión emiten y son conducidos a la muestra a analizar.

Espectrómetro

Está integrado por un monocromador que contiene un par de colimadores, cuya función principal es conducir los haces emitidos por la muestra a un cristal simple montado sobre un goniómetro o placa rotatoria que permite la determinación precisa del ángulo θ entre la cara del cristal y la del haz incidente colimado. De esta manera se podrá analizar el elemento deseado. Ya que conociendo la distancia entre los planos del cristal (d) utilizado, así como el ángulo, se podrá seleccionar la longitud de onda adecuada siguiendo la ley de Bragg ($\lambda = 2d \text{ Sen } \theta$).

Para obtener un espectro, es necesario que el colimador de la salida del haz y el detector estén montados en una segunda placa que gira cuando el cristal rote a un ángulo θ , el detector debe moverse simultáneamente a un ángulo 2θ .

Detector

El tipo de detector utilizado fue un tubo Geiger, el cual consiste de un detector de gas, en donde la radiación entra en la cámara a través de una ventana transparente de mica, berilio, aluminio o myler. Cada fotón de rayos X puede interaccionar con un átomo de argón causando la pérdida de uno de sus electrones externos. Este fotoelectrón tiene una elevada energía cinética, que es igual a la diferencia entre la energía del fotón de rayos X y la energía del electrón en el átomo de argón. El fotoelectrón pierde este exceso de energía cinética ionizando algunos de los cientos de átomos adicionales de gas, bajo la influencia de un potencial aplicado, los electrones móviles migran hacia el ánodo central, mientras que los cationes que se mueven más despacio son atraídos hacia el cátodo cilíndrico del metal.

Resumen de ventajas y desventajas del método de fluorescencia de rayos X.

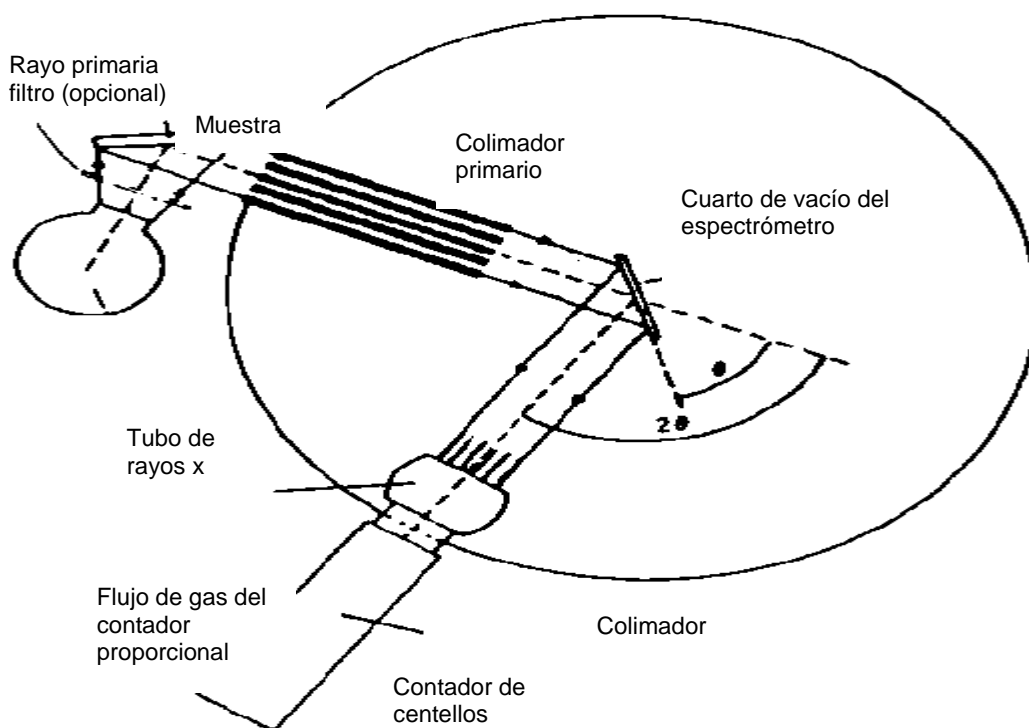
Ventajas

- ✓ Se puede identificar la mayor parte de los elementos
- ✓ Análisis cuantitativo rápido
- ✓ No destruye la muestra
- ✓ Se puede hacer análisis en muestras que van de partículas apenas visibles hasta objetos grandes

Desventajas

- ✓ Límite de detección alto
- ✓ Costosa adquisición y mantenimiento
- ✓ No se puede hacer análisis cuantitativo confiable en concentraciones menores al 0.01% y no es adecuado para análisis de elementos ligeros

Figura 22. Esquema del equipo de fluorescencia de rayos X



8.3 APÉNDICE C

Absorción atómica (EAA)

Es una técnica importante e implica la absorción de luz por átomos libres. Un espectrofotómetro de absorción atómica es un instrumento que utiliza este principio para analizar la concentración de metales en solución desde el intervalo de partes por billón (ppb) hasta niveles porcentuales (%). La precisión es frecuentemente mejor al 1% de la desviación estándar relativa.

El espectro atómico fue observado por vez primera por Newton hacia 1600, cuando paso la luz del sol a través de un prisma y vio que ésta se descomponía en lo que se conoce como el espectro visible, de ahí en adelante otros científicos siguieron el estudio hasta que en 1952 se construyó el primer instrumento de AA bajo la asesoría del Dr. Allan Walsh.

Para comprender el proceso de AA, se tiene que entender la estructura del átomo, el cual consiste en un núcleo central compuesto de protones cargados positivamente y neutrones. Los electrones cargados negativamente se encuentran rodeando al núcleo. Todos los átomos neutros tienen el mismo número de protones y electrones. Los electrones más exteriores son conocidos como electrones de valencia. Cuando el átomo y sus electrones asociados están en su estado de energía mas bajo, E_0 , se dice que el átomo está en su estado basal (Figura 23).

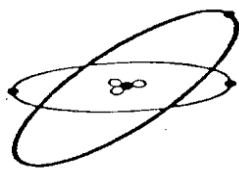
Los átomos pueden absorber cantidades discretas de calor o luz, cuando absorben esa energía el electrón de valencia se mueve a niveles más altos de energía, como E_1 (átomo excitado).

Los niveles de energía de cada átomo están cuantizados de acuerdo al número de protones y electrones presentes y como cada elemento tiene cierto arreglo de electrones y protones, entonces cada elemento tiene un cierto arreglo de niveles energéticos. Si la energía absorbida es mayor que la energía de ionización, entonces el electrón es removido del orbital y el átomo se ioniza.

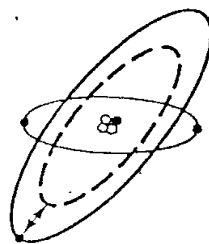
La longitud de onda de la luz absorbida es proporcional al espacio entre los niveles energéticos, mientras más ancho el espacio, más corta la longitud de onda de la energía luminosa absorbida. Cada elemento tiene un cierto arreglo de longitudes de onda en donde absorben energía. Esto hace que las medidas de AA queden libres de interferencias que plagan las medidas de emisión atómica.

El proceso de AA incluye la absorción de energía luminosa por átomos en estado basal. La energía a la cual se lleva a cabo la absorción corresponde a la energía requerida para llevar un electrón del estado basal al estado excitado (ΔE).

Figura 23. Estados del electrón. (a) estado basal, (b) primer estado excitado

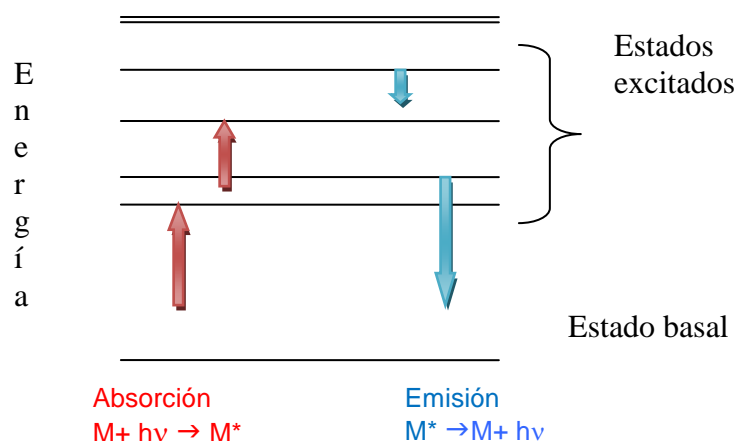


a) Estado Basal (E_0)



b) Primer estado excitado (E_1).

Figura 24. Estados energéticos.



En la figura 24 se observa que cuando una molécula absorbe luz, aumenta su energía. Al emitir luz, disminuye su energía.

La ley de Lambert y Beer es la relación que convierte la intensidad de la luz en concentración:

$$A = abc = kc$$

A= absorbancia

a= absorbitividad molar

b= camino óptico

c= concentración

k= una constante

Esta ley indica una relación lineal entre la absorbancia y la concentración para concentraciones bajas, pero a medida de que aumenta la concentración empieza a curvar y eso se debe a los siguientes puntos:

- ✓ Efectos de auto absorción al incrementar la corriente de la lámpara.
- ✓ El slit permite el paso de una banda de longitudes de onda y no selecciona una sola.
- ✓ Efecto Doppler: Ocasiona un ensanchamiento en la banda debido al movimiento de los átomos radiantes como resultado de su actividad térmica. Para una determinada línea atómica el ensanchamiento es proporcional a la raíz cuadrada de la Temperatura.

Es importante recordar que A es absorbancia y no absorción, y la absorbancia puede ser definida por la siguiente ecuación:

$$A = \log(I_0/I)$$

donde:

A= absorbancia

I_0 = intensidad inicial

I= intensidad después de la absorción

también se define como:

$$A = \log I/T = - \log T$$

donde :

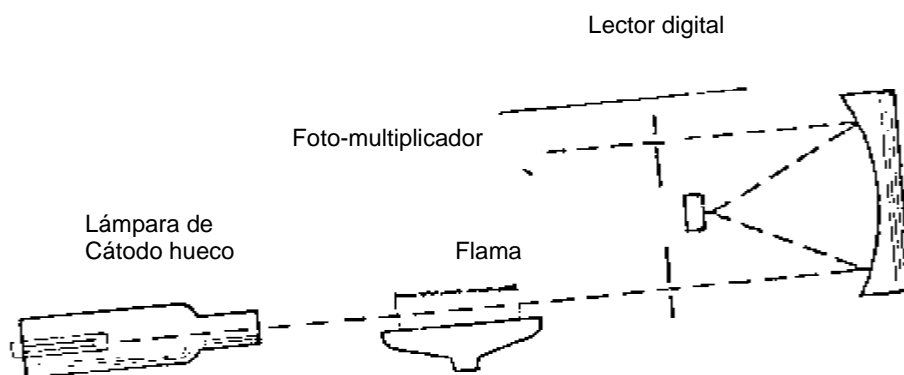
T= Transmitancia

La concentración de la muestra se determina por comparación con una serie de estándares. AA es una técnica comparativa donde la determinación se lleva a cabo usando matrices preparadas y recientes con sus respectivos estándares.

Instrumentación

Los cinco principales componentes de un espectrofotómetro de absorción atómica son: la fuente de luz, el monocromador, el detector, el sistema de amplificación de lectura y el atomizador.

Figura 25. Espectrofotómetro de Absorción Atómica.



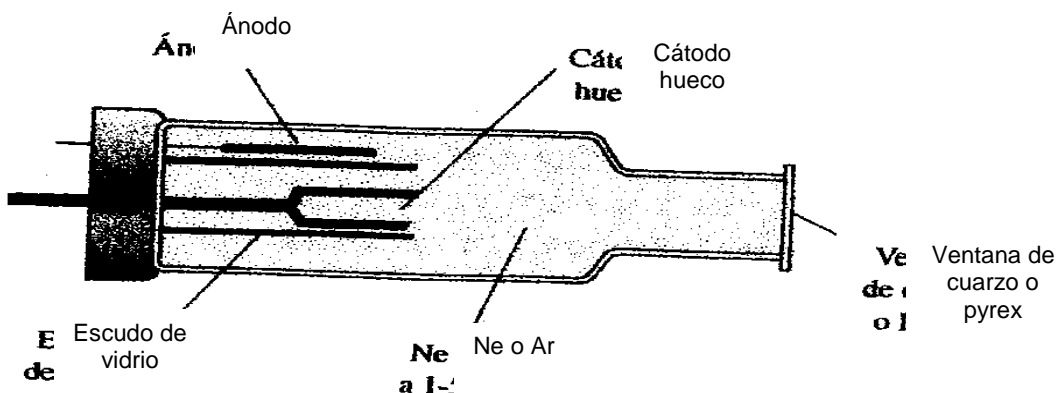
Fuentes luminosas

Dos tipos de fuentes luminosas son utilizadas: la fuente continua y la de línea.

Ejemplos de fuentes continuas son la lámpara de tungsteno, de deuterio o el arco de Xenón y de fuentes de línea son las lámparas de cátodo hueco, lámparas de vapor de sodio, lámparas de descargas sin electrodo y láseres.

Las lámparas de cátodo hueco son las más utilizadas., Walsh fue el primero en hacer notar sus ventajas, ya que es específica para cada elemento, ya que emite radiación específica, requiere poco mantenimiento, son estables, intensas, simples, durables y económicas, además de que requieren poco tiempo de calentamiento.

Figura 26. Lámparas de Cátodo Hueco



La lámpara consta de electrodos: un ánodo y un cátodo hueco encerrados en un cilindro de vidrio con una ventana apropiada para dejar pasar la radiación de interés (cuarzo para UV y vidrio para visible). El ánodo es generalmente un alambre de Wolframio y el cátodo es un cilindro hueco hecho del mismo elemento que se analiza o bien una aleación que lo contenga. El cilindro tiene un gas inerte (generalmente neón).

Cuando se aplica un voltaje de 300 a 500 V entre los electrodos, el gas se ioniza produciéndose una corriente de 5 a 30 mA. En este movimiento de iones, se producen colisiones de los iones positivos del gas contra las paredes del cátodo que provocan el desprendimiento de átomos y su excitación con posterior emisión de las líneas características del elemento.

La baja presión del gas hace que su concentración iónica sea también baja, por lo que los efectos de ensanchamiento colisional son pequeños y las líneas emitidas son muy estrechas.

El cátodo se vaporiza y al enfriarse la lámpara el vapor del metal se deposita de nuevo sobre el cátodo o en otras partes.

Detector

La función del detector es convertir la radiación en una señal medible, normalmente eléctrica.

Amplificación

Existen dos tipos de amplificación:

1. Corriente directa (D.C.): Amplificación de la luz de la lámpara y de la emisión de los átomos en el vapor a la vez.
2. Corriente alterna (C.A.): Antes de llegar a la flama la radiación se modula, convirtiéndola es una señal alterna. La señal al llegar al detector, tiene ahora dos componentes: uno continuo y otro alterno.

Sistemas de lectura y registro

Después de amplificada la señal, puede mostrarse en una variedad de dispositivos:

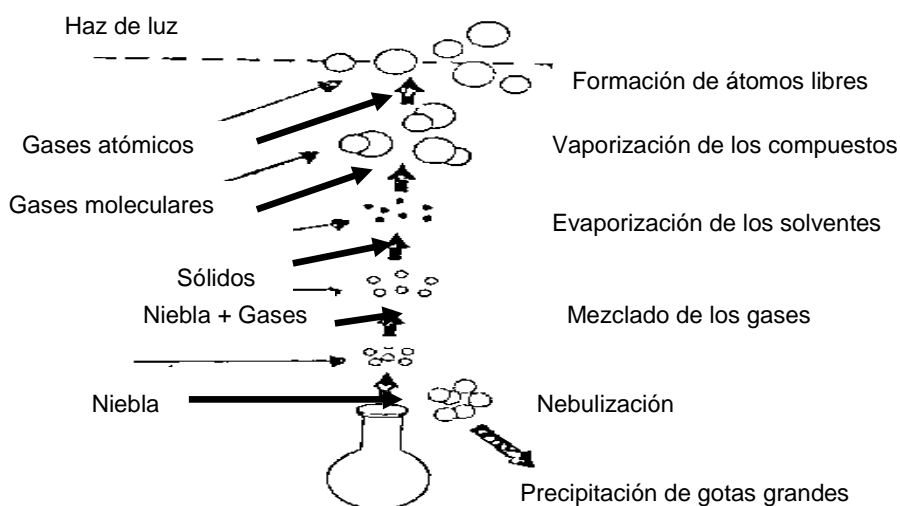
- Registrados gráfico
- Medidor analógico
- Medidor digital
- Impresor
- Microprocesador registrador e impresor
- Sistema de datos y computadoras centrales

Atomización por flama

Este proceso consiste en tomar una solución del analito y calentarla a una temperatura lo suficientemente alta para disociar el compuesto. El cual se divide en varias etapas:

- 1. Nebulización:** Primer paso previo a la atomización, formación de una niebla o spray. La niebla se mezcla con los gases de la llama, combustible y oxidante y forma un flujo laminar entrando al quemador.
- 2. Evaporación y formación de las sales sólidas:** Después de entrar al quemador, el oxidante y el combustible reacciona violentamente, dando lugar a un desprendimiento de calor, formándose la llama, haciendo que las gotas del disolvente se vayan evaporando, hasta que queden sólo partículas sólidas del compuesto de la muestra.
- 3. Vaporización y Atomización de la muestra:** Una vez formadas las partículas sólidas, éstas se vaporizan por efecto de la alta temperatura de la llama y se descomponen produciendo átomos; este es el estado donde idealmente queremos que llegue nuestra muestra.
- 4. Excitación y emisión:** Si la energía de la llama es suficiente, los átomos se excitan pasando a niveles superiores y a continuación rápidamente se relajan emitiendo energía en forma de radiación.

Figura 27. Atomización por flama



La llama debe ser capaz de:

- ✓ Evaporar la muestra.
- ✓ Vaporizar la muestra.
- ✓ Descomponer los compuestos en átomos.
- ✓ Excitar los átomos (si es utilizada en emisión, en absorción no es necesario).

Nebulizador y cámara de niebla

Es un dispositivo neumático que introduce la solución de la muestra dentro de una cámara, convirtiendo la solución en una fina niebla. Su funcionamiento es como sigue:

1. El gas oxidante fluye a través del nebulizador y pasa a través de un pequeño orificio, generando una presión reducida que hace que el líquido entre a la cámara en forma de finas gotas.
2. El rocío es acarreado por el gas donde chocan contra un obstáculo (esfera de impacto) rompiendo las gotas grandes en otras más pequeñas. Adicionalmente en la cámara de niebla penetra el gas combustible y se mezcla con el oxidante y la niebla de muestra.
3. La cámara de niebla separa las gotas más grandes llevándolas hacia el drenaje para ser desechadas.
4. Solamente el 10% de la solución penetra a la llama.

Flamas

Una flama ó llama es la reacción exotérmica y continua de un gas oxidante con un gas reductor (combustible). Las características más importantes de una llama para análisis por AA son: su temperatura, carácter oxidante ó reductor, la posición ó altura y el ancho ó camino óptico.

La temperatura de una llama depende de la naturaleza de los gases (fundamentalmente), de su estequiometría ó proporción de gases y de la posición espacial en la llama.

Como regla general, elementos que se atomizan ó ionizan fácilmente deben analizarse en llamas no muy calientes como la de aire/propano ó aire/acetileno. Elementos que forman compuestos refractarios difícil de descomponerse, deben analizarse con llamas de alta temperatura como la de óxido nitroso/ acetileno.

El camino óptico es otra variable importante y puede modificarse girando la cabeza del quemador de 0° a 90° . Cuanto mayor sea el ángulo, menos es el tramo que el haz atraviesa la nube atómica.

La flama posee las siguientes ventajas:

- ✓ Es muy estable y reproducible.
- ✓ Fácil de optimizar.
- ✓ Las interferencias que presenta son bien conocidas, pequeñas en general y fáciles de eliminar o compensar.

Limitaciones de nebulización y atomización en flama

- ✓ Requiere mucha muestra (varios mililitros).
- ✓ Solamente útil para muestras líquidas.
- ✓ Las soluciones no deben tener muchos sólidos disueltos, porque atascan el nebulizador.
- ✓ La niebla formada es muy diluida.
- ✓ Los átomos se mueven rápidamente hacia arriba con los gases, permaneciendo poco tiempo en el camino del haz.

Atomización por horno de grafito

Horno de grafito

Aunque hay diferentes acercamientos para el diseño detallado y construcción de atomizadores por horno, todos desempeñan el mismo papel, generar una población de átomos libres del analito para medir la absorción atómica.

En forma simple el proceso se lleva en tres etapas:

1. La etapa de secado donde el disolvente se mueve de la muestra.
2. La etapa de cenizas que elimina las moléculas orgánicas ó material inorgánico.
3. La etapa de atomización donde se generan los átomos libres en una zona confinada que coincide con el paso óptico del espectrofotómetro.

La señal producida en la atomización es un pico bien definido., la altura y el área pueden relacionarse con la cantidad de analito presente en la muestra.

Igual que en la absorción atómica por flama, es necesario obtener medidas comparativas de lo estándares y muestras para establecer valores de concentración para las muestras.

Fundamentalmente, un atomizador por flama o por horno de grafito provee el mismo producto final, una dotación de átomos libres para la exposición de la luz a una longitud de onda característica. En análisis por flama, la composición química de la flama es más importante que la temperatura para maximizar la fracción de átomos libres. En atomizadores de horno la disociación molecular se gobierna por la temperatura final empleada, le velocidad con la que se alcanza la temperatura final y el ambiente reductor del grafito caliente.

El cilindro consiste en un cilindro hueco de grafito rodeado de un flujo de gas inerte para que no reaccione. Al pasar la corriente, el grafito ofrece alta resistencia y se calienta. El calentamiento, depende de la corriente suministrada, esto nos permite controlar la temperatura fácilmente.

Atomizador de tubo de grafito

La operación analítica se efectúa en una forma programada. Se pone la muestra (microlitros) a través de un agujero en el cilindro y se hace un programa de temperatura de acuerdo al elemento y matriz de la muestra. Primero se calienta a baja temperatura ($\approx 22^{\circ}\text{C}$) para secar la muestra, después se sube la temperatura poco a poco hasta un valor en el que se lleva la muestra a calcinar ($\approx 700^{\circ}\text{C}$), eliminando la materia orgánica y finalmente se le da un aumento brusco de temperatura ($\approx 2000\text{-}3000^{\circ}\text{C}$) para atomizar la muestra. El haz de luz pasa a través del vapor formado dentro del cilindro y se mide su altura para relacionar la señal con la concentración.

Perfil de temperatura

El horno completa las técnicas de flama. Sus ventajas fundamentales son:

- Requiere muy poca muestra.
- No requiere especial preparación de muchas muestras. Se pueden leer directamente.
- Mejora los límites de detección en varios órdenes de magnitud, debido a la poca dilución de la muestra y a la forma de atomización.

Inconvenientes

- Mucho más sujeto a interferencias de la matriz y a efectos de memoria.
- Menor precisión de los análisis.
- Hay que hacer un programa específico de temperatura para cada elemento y muestra, y usarlo siempre si se desea obtener reproducibilidad.
- La medición de la señal es más complicada y sujeta a errores.

Sistema óptico

El sistema óptico del instrumento A.A. tiene por objeto el recolectar la luz de la fuente haciéndola pasar a través de la muestra y después enfocarla en la entrada del monocromador para aislar y medir la línea analítica de interés. Para efectuar esta operación se utilizan varios dispositivos tales como, lentes, espejos y divisiones de haz luminoso.

El material de el cual están contruidos debe ser transparente a la radiación que se desea analizar. Adicionalmente su diseño y construcción debe ser apropiada para eliminar aberraciones ópticas, pérdidas y luz extraviada.

El sistema óptico utilizado en el laboratorio fue de haz sencillo, este hay que hacer ajustes y correcciones con un blanco antes de cada medición. Variaciones en la intensidad de la lámpara pueden afectar los resultados.

Figura 28. Sistema de haz sencillo con espejos.

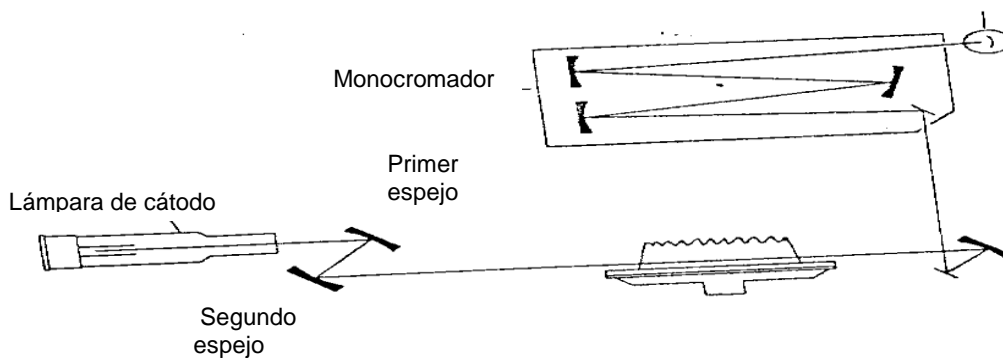
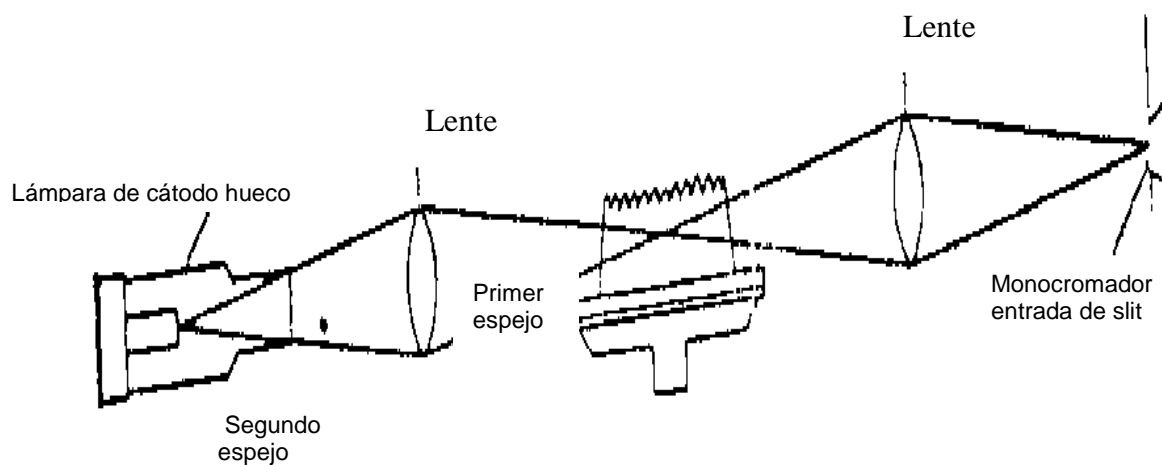


Figura 29. Sistema de haz sencillo con lentes.



Corrección de fondo

Lámpara de Deuterio

La interferencia de fondo ocurre cuando la radiación de la lámpara de cátodo hueco es atenuada por especies moleculares o partículas sólidas en la zona de observación (flama u horno).

La corrección para esto es relativamente simple con la ayuda de una fuente continua que usualmente es una lámpara de deuterio que emite un espectro continuo intenso desde 190 nm hasta 425 nm. Esto cubre la región donde la mayoría de las líneas de absorción atómica ocurren y donde los efectos de absorción de fondo son más pronunciadas.

Mientras que la señal obtenida cuando se usa la lámpara de cátodo hueco es la absorbancia total (la suma de absorción atómica y de fondo), la señal obtenida de la lámpara de deuterio es debido a la absorción de fondo únicamente.

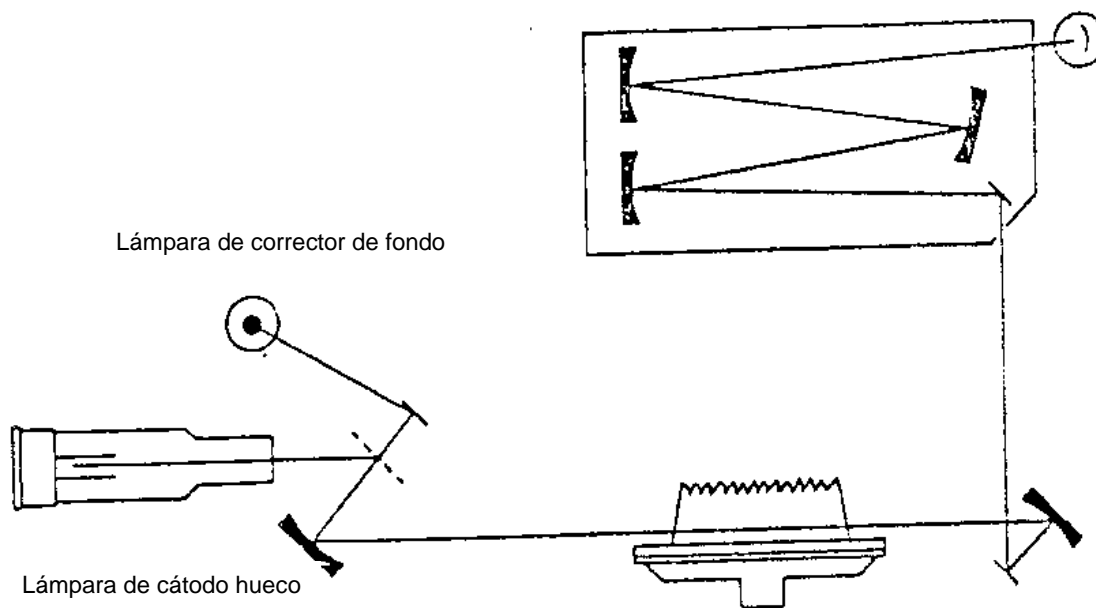
La señal de fondo es entonces sustraída electrónicamente de la señal de absorbancia total y el resultado analítico ya está corregido.

1. Señal de lámpara de cátodo hueco= A.A. + FONDO
2. Señal de lámpara de deuterio= FONDO
3. Señal procesada electrónicamente= 1-2= A.A.

En el sistema de doble haz la radiación de la fuente continua atraviesa el mismo camino a través de la muestra y referencia que la radiación de la lámpara de cátodo hueco.

Las intensidades de ambas fuentes pueden ser monitoreadas casi simultáneamente. Cualquier variación en la intensidad de cualquier fuente puede ser corregida automáticamente para mantener la exactitud de la corrección de fondo.

Figura 30. Sistema de haz simple con corrección de fondo.



Límite de detección

Se define como la concentración que puede ser detectada con un 95% de confianza. Esta es la concentración que da una absorbancia igual a 2 veces la desviación estándar de una serie de medidas cerca del nivel del blanco.

$$L.D = \frac{2 SC}{R}$$

donde

S= Desviación estándar de las lecturas de absorbancia.

R= Número de repeticiones.

C= Concentración.

No existe correlación entre el límite de detección y la concentración característica.

Exactitud

Es una medida de que tan cerca están las medidas analíticas de los valores reales.

Numéricamente es la diferencia entre la media, \bar{X} , de un juego de valores y el valor real X.

$$E = 100 \frac{X - \bar{X}}{X}$$

Precisión

Cuando una medida se repite “n” veces, es de esperar que las lecturas no sean idénticas. La precisión analítica es una medida de que tan bien reproducido puede ser un valor observado. Se representa como la desviación estándar “S” o como el porcentaje de desviación estándar relativa “%RSD”.

$$S = \sqrt{\frac{\sum(X - X_i)^2}{N - 1}} \quad \%RSD = 100 \frac{S}{\bar{X}}$$

8.4 APÉNDICE D

Fundamentos de mineralogía

Tradicionalmente, todos los materiales se clasifican en tres grupos (animal, vegetal o mineral), de modo que el grupo mineral incluye rocas y suelos. Un mineral es una sustancia inorgánica que tiene dos características fundamentales:

1. Un mineral posee una composición química definida, la cual puede variar dentro de ciertos límites.
2. Un mineral posee una disposición ordenada de átomos de los elementos que está compuesto, y esto da como resultado el desarrollo de superficies planas conocidas como caras. Si el mineral ha sido capaz de crecer sin interferencia, las caras pueden intersectarse para producir formas geométricas características, conocidas como cristales.

Los minerales se clasifican dependiendo su composición química y de acuerdo al carácter del ión negativo (anión) que se combina con iones positivos, como se muestra en la tabla 15.

Los minerales son los componentes básicos de las rocas. Las rocas por otro lado, es cualquier masa sólida de materia mineral, o parecida a mineral, que se presenta de forma natural como parte de nuestro planeta. Hay tres tipos importantes de rocas (Figura 31).

1. Rocas ígneas.- Las cuales son el producto de cristalización del magma, ya sea que este proceso ocurra debajo de la superficie terrestre o, después de una erupción volcánica en la superficie.
2. Rocas sedimentarias: Se forman por la consolidación de los sedimentos que procede de la erosión.
3. Rocas metamórficas.- Proviene de la alteración de calor y presión de la roca sedimentaria.

Cuarzo

El cuarzo (SiO_2) es un mineral muy común pues constituye del 30-50% de la fracción terrígena de las rocas sedimentarias y a menudo se presenta en forma de cristales bien desarrollados. El cuarzo en las areniscas puede presentarse en tres formas:

1. Cuarzo monocristalino: un solo cristal.
2. Cuarzo policristalino: agregado de cristales.
3. Cuarzo microcristalino: agregado de cristales muy finos (pedernal)

Pedernal

Se conoce como pedernal a la variedad masiva y extremadamente fina de sílice (SiO_2).

Fragmentos de roca

Los fragmentos de rocas volcánicas del área de estudio, tienen su origen en la Sierra de los Tuxtlas, donde los escurrimientos del río San Juan aportan una gran cantidad de estas arenas.

Basaltos

Minerales que contienen un alto contenido de hierro (Fe), magnesio (Mg) o calcio (Ca) y bajo contenido de sílice.

Minerales máficos

Contienen alto porcentaje de minerales ferromagnesianos.

Feldespatos

Los feldespatos constituyen alrededor del 60 , las plagioclasas el 40% y los feldespatos alcalinos el 21 % de la corteza terrestre. En los suelos son constituyentes importantes de la arena y el limo, son los minerales más abundantes de las rocas ígneas y metamórficas., además, es una de las principales fuentes de potasio y calcio, los cuales pueden ser liberados de los feldespatos por procesos de meteorización.

Micas

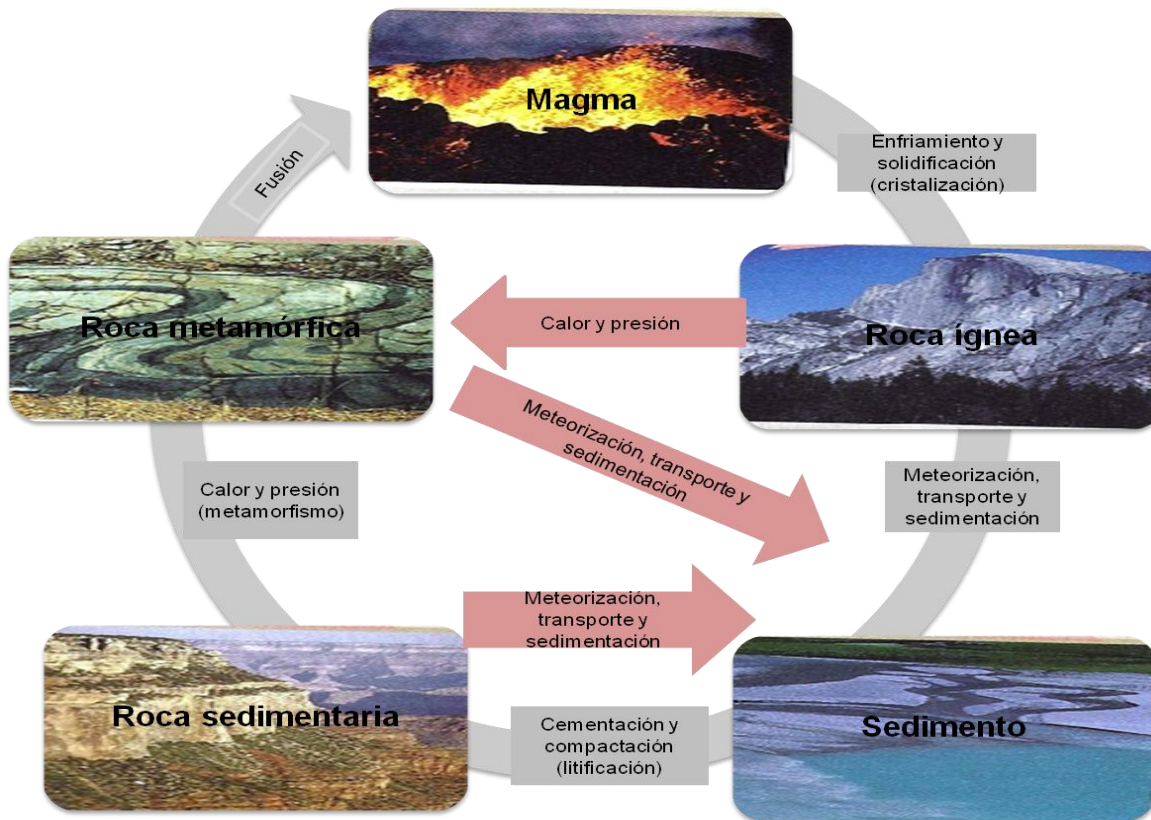
Son silicatos complejos de aluminio(Al), son característicos de las rocas ígneas como el granito y también son muy comunes en las rocas metamórficas como gneis y esquistos micáceos.

Tabla 15. Clasificación de los minerales.

Minerales	Descripción
Elementos nativos	Aproximadamente hay 20 elementos los cuales se dividen en: metales (grupos de oro, plata y cobre), semimetales (grupos de arsénico y bismuto) y no metales (grupos de diamante, azufre y grafito)
Sulfuros	azufre en forma bivalente S^{-2} , por ejemplo, galena PbS, esfalerita ZnS. La fórmula general es X_mZ_n , donde X representa al elemento metálico y Z no metálico.
Sulfosales	Una sal de una serie de ácidos en donde el azufre reemplaza a un oxígeno de un ácido., por ejemplo, proustita Ag_3AsS_3 , Bournonita $Pb_4FeSb_6S_{14}$
Óxidos	Aparece como el anión O^{-2} , por ejemplo corindón Al_2O_3 .
Haluros	Los aniones característicos son los halógenos F, Cl, Br, I. Ejemplos: halita NaCl, Fluorita CaF_2 .
Carbonatos	El anión es el radical carbonato $(CaCO_3)^{-2}$, por ejemplo la calcita $CaCO_3$.
Nitratos	El anión radical es el $(NO_3)^{-}$, por ejemplo, nitratina $NaNO_3$
Boratos	Las unidades de BO_3 son capaces de polimerizarse , entre los minerales conocidos esta el Bórax $Na_2B_4O_5(OH)_4 \cdot 8H_2O$
Fosfatos	El anión radical $(PO_4)^{-3}$ que todos los minerales fosfatados contienen, por ejemplo, apatita $Ca_5(PO_4)_3(OH, F, Cl)$
Sulfatos	El anión radical es sulfato $(SO_4)^{-2}$ en el cual el azufre tiene valencia +6, por ejemplo, en la Barita $BaSO_4$, yeso $CaSO_4 \cdot H_2O$.
Tungstatos	El anión radical es $(WO_4)^{-2}$, por ejemplo, wolframita $(Fe, Mn)WO_4$
Silicatos	Grupo más abundante formadores de rocas, donde el anión está formado por grupos silicatos del tipo de $(SiO_4)^{-4}$.

Fuente: Cornelis Klein et al (1985)

Figura 31. Ciclo de las rocas.



Fuente: Tarbuck J. Edward (1999).

8.5 Apéndice E

Apéndice E1. Porcentaje de arenas, limos y arcillas durante dos diferentes épocas del año.

	%Arenas		% Limos		% Arcillas	
	Nortes	Lluvias	Nortes	Lluvias	Nortes	Lluvias
Promedio	85.80	37.66	10.35	48.99	3.64	13.35
D.std	31.12	37.15	22.84	29.46	8.46	7.86
Máximo	100.00	97.02	69.51	78.85	28.79	24.25
Mínimo	1.70	1.26	0.00	2.17	0.00	0.81
CV	36.27	98.66	220.67	60.13	232.25	58.90

Apéndice

Apéndice E2. Porcentaje de carbono orgánico y carbonatos durante dos diferentes épocas del año.

	%CO		%CO ₃	
	Nortes	Lluvias	Nortes	Lluvias
Promedio	0.41	0.84	4.14	4.11
Máximo	1.53	3.13	8.40	10.74
Mínimo	0.14	0.18	2.16	1.50
D.std	0.37	0.87	1.77	2.66
CV	88.59	103.69	42.84	64.61

Apéndice E4. Porcentaje de metales mayores durante dos diferentes épocas del año.

	% Al ₂ O ₃		% CaO		%MgO		%MnO		%Fe ₂ O ₃	
	Nortes	Lluvias	Nortes	Lluvias	Nortes	Lluvias	Nortes	Lluvias	Nortes	Lluvias
Promedio	11.21	12.13	4.32	4.23	1.94	2.09	0.06	0.07	4.23	4.89
Máximo	14.37	15.61	5.06	7.10	3.55	3.72	0.10	0.14	6.06	6.75
Mínimo	9.77	9.81	3.02	2.37	1.36	0.95	0.04	0.04	2.99	2.92
D.std	1.25	1.74	0.64	1.18	0.58	0.61	0.02	0.02	0.93	1.10
CV	11.19	14.30	14.81	27.97	29.96	29.10	26.05	28.39	21.99	22.45

Apéndice E5. Porcentaje de metales traza durante dos diferentes épocas del año.

	Cr (mg/Kg)		Zn (mg/Kg)		Ni (mg/Kg)		Pb (mg/Kg)		Cu (mg/Kg)		V (mg/Kg)	
	Nortes	Lluvias	Nortes	Lluvias	Nortes	Lluvias	Nortes	Lluvias	Nortes	Lluvias	Nortes	Lluvias
Promedio	49.14	76.63	36.61	63.23	29.51	32.47	11.74	12.79	24.71	26.73	52.81	100.87
Máximo	113.27	173.28	53.67	92.09	61.27	79.84	32.75	29.96	42.75	70.70	104.33	150.42
Mínimo	10.95	24.34	13.76	33.65	10.00	11.21	2.55	3.20	5.00	9.75	9.71	26.44
D.std	28.79	37.71	12.49	16.14	0.17	0.18	7.94	8.80	12.49	18.09	26.11	38.82
CV	58.58	49.21	34.13	25.53	56.39	56.08	67.68	68.78	50.54	67.67	49.45	38.49

8.6 Apéndice F

Apéndice F. Tablas de referencia para inorgánicos en sedimentos marinos.

Analito (mg/kg base seca)	Sedimento marino	
	TEL (Nivel de efecto tóxico)	PEL (Nivel de efecto probable)
Cu	18.7	108
Cr	52	160
Ni	15.9	42
Zn	124	271
Pb	30.2	112

Información tomada de <http://1.usa.gov/P1uyMM>, revisada por última vez el 11/06/2012.