



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO



Facultad de Estudios Superiores
Zaragoza

Dinámica y potencial tóxico de metales en Ría
Lagartos, Yucatán

T E S I S

que para optar por el grado de

Licenciada en Biología

p r e s e n t a

Natalia Espinoza García

Directora: Dra. Flor Elisa del Rosario Arcega Cabrera
Unidad de Química Sisal, Facultad de Química, UNAM

Asesor interno: Biól. María de los Ángeles Galván
Villanueva



Sisal, Yucatán, México, febrero 2013

DEDICATORIA

A la mejor de las mujeres y de las madres,
por motivarme a estudiar
y dejarme la mejor herencia:
“conocimiento y herramientas”.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco al CONACYT por la beca otorgada durante la realización de la presente tesis, dentro del proyecto 101720 de Ciencia Básica 2008.

A la doctora Flor Elisa del Rosario Arcega Cabrera, por brindarme la oportunidad de colaborar en su equipo.

A mi comité, conformado por la bióloga María de los Ángeles Galván Villanueva, la maestra Maricela Arteaga Mejía, el doctor German Calva Vázquez y la maestra Aida Zapata Cruz, por el tiempo que dedicaron a la revisión de este trabajo.

A la doctora Elsa Noreña Barroso, técnico del laboratorio B de Biogeoquímica y Calidad Ambiental de la Facultad de Química Unidad Sisal, y a la doctora Koryntia López Aguiar, técnico del laboratorio A de Biotecnología Alimentaria, Productos Farmacéuticos y Nutracéuticos de la Facultad de Química Unidad Sisal, por el apoyo que me brindaron en sus respectivos centros de trabajo.

Al ingeniero Ciro Márquez Herrera, por su colaboración.

Al doctor Oscar Frausto Martínez y al maestro Thomas Josef Ihl, por su dedicación y apoyo para la creación del sistema de información geográfica del proyecto y la asesoría con respecto al software para la elaboración de la cartografía.

A mi amigo, el capitán Fernando Esteban Mex Esquivel, por su entrega y esfuerzo en todas las salidas a campo, por cuidarme y apoyarme.

A la doctora Gabriela Rodríguez Fuentes, por sus asesorías.

A Alejandra Martínez, por buscarme cada mes y regresarme el alma al cuerpo al entregarme mi cheque.

Especialmente, a mi madre, por motivarme y apoyarme durante cada instante, cada triunfo y caída, por darme el mejor de los ejemplos con su constancia y voluntad, por nutrirme de amor al por mayor, por todo su esfuerzo para hacer de mí la persona que soy. Recuerda que eres la piedra angular de mi existencia y mi equilibrio; te amo, Sibi.

A ti, abuelito, por encauzarme al estudio. Aunque ahora no estés físicamente conmigo, tu energía siempre ilumina mis pasos. Te echo mucho de menos, Sixto. A ti, abuelita Paula, por apapacharme y darme un cachito de cielo donde refugiarme en tierras oaxaqueñas.

A mis hermanas, Angie y Patita, por respaldarme siempre y jalarme las orejas cuando me porto mal.

A mis amigos y amigas de la FES Zaragoza, Ángel, Ana, Araceli, Carmen, Elisa, Gabriela, Gabriel, Hunahpu, Laura, Luz y Pavel, con quienes he compartido este gran viaje lleno de aciertos, alegrías, sonrisas, aventuras y lágrimas, que han aguantado mi mal carácter y que aun así me soportan y me quieren.

A Adriana, Aidé, Ana Luisa, Diana, Gerson, Liliana y Sally, por haber hecho más amena mi estadía en tierras yucatecas.

A un gran hombre que conocí y del cual me enamoré, quien no deja de sorprenderme cada día y me ha enseñado con el ejemplo que “querer es poder”.

ÍNDICE

ÍNDICE	i
ABREVIATURAS	v
RESUMEN	vi
1. INTRODUCCIÓN	2
2. MARCO TEÓRICO	4
a. CONTAMINACIÓN AMBIENTAL	4
b. MATRIZ DE ESTUDIO: SEDIMENTOS	5
c. FACTORES QUE AFECTAN LA ACUMULACIÓN Y DISPONIBILIDAD	5
i. TEMPERATURA	6
ii. pH	6
iii. OXÍGENO DISUELTO	7
iv. POTENCIAL DE ÓXIDO-REDUCCIÓN	7
v. DUREZA DEL AGUA	7
vi. MATERIA ORGÁNICA	7
d. METALES	8
e. METALES EN ESTUDIO	9
i. ALUMINIO (Al)	9
ii. ARSÉNICO (As)	10
iii. CADMIO (Cd)	11
iv. COBRE (Cu)	11
v. CROMO (Cr)	12
vi. HIERRO (Fe)	12
vii. MANGANESO (Mn)	13
viii. NÍQUEL (Ni)	13
ix. PLOMO (Pb)	14
x. ESTAÑO (Sn)	15
xi. ZINC (Zn)	16
f. FRACCIONACIÓN QUÍMICA SECUENCIAL (FQS)	16
3. ÁREA DE ESTUDIO	18
a. FISIOGRAFÍA	18
b. EDAFOLOGÍA	18
c. HIDROLOGÍA	19
d. CLIMATOLOGÍA	19
e. VEGETACIÓN	20
4. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA Y JUSTIFICACIÓN	23
5. HIPÓTESIS	24
6. OBJETIVOS	25
a. OBJETIVO GENERAL	25
b. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	25
7. METODOLOGÍA	26
a. INTERPRETACIÓN DE IMÁGENES SATELITALES	27

b.	GEOPOSICIONAMIENTO	27
c.	RECOLECCIÓN Y ALMACENAMIENTO DE MUESTRAS	30
d.	GRANULOMETRÍA	31
e.	CUANTIFICACIÓN DE MATERIA ORGÁNICA EN SEDIMENTOS	31
f.	DIGESTIÓN ÁCIDA PARA METALES TOTALES EN SEDIMENTOS	34
g.	FRACCIONACIÓN GEOQUÍMICA EN SEDIMENTOS	35
h.	CUANTIFICACIÓN DE METALES EN ABSORCIÓN ATÓMICA	37
8.	RESULTADOS Y ANÁLISIS	40
	ALUMINIO	50
	ARSÉNICO	53
	CADMIO	54
	CROMO	57
	COBRE	58
	HIERRO	60
	MANGANESO	62
	NÍQUEL	63
	PLOMO	65
	ESTAÑO	67
	ZINC	69
	CONCLUSIONES	71
	BIBLIOGRAFÍA	72
	ANEXO I	77
	ANEXO II	79

ÍNDICE DE TABLAS

TABLA 1 COORDENADAS DE LAS ESTACIONES DE MUESTREO	28
TABLA 2 RESUMEN: PRUEBA DE ANOVA DE LOS PARÁMETROS FÍSICO-QUÍMICOS	44
TABLA 3 PORCENTAJE DE RECUPERACIÓN DEL MÉTODO DE METALES TOTALES	47
TABLA 4 PORCENTAJE DE RECUPERACIÓN DEL MÉTODO DE FQS	49
TABLA 5 RESUMEN: PRUEBA DE ANOVA DE LA CONCENTRACIÓN TOTAL DE METALES	49
TABLA 6 CONCENTRACIÓN MÍNIMA DE DAÑO EVIDENTE SQUIRTS NOAA TM	51
TABLA 7 CÓDIGO DE RIESGO	51
TABLA 8 CONCENTRACIÓN MEDIA DE METALES TOTALES EN SEDIMENTOS SUPERFICIALES	56

ÍNDICE DE FIGURAS

FIG. 1 TABLA PERIÓDICA	10
FIG. 2 UBICACIÓN GENERAL DE LA RESERVA DE LA BIOSFERA RÍA LAGARTOS, YUCATÁN	21
FIG. 3 DELIMITACIÓN DEL ÁREA DE ESTUDIO	22
FIG. 4 DIAGRAMA DE FLUJO GENERAL DE LA METODOLOGÍA	26
FIG. 5 DIAGRAMA DE FLUJO DE INTERPRETACIÓN DE IMÁGENES SATELITALES	28
FIG. 6 LOCALIZACIÓN ESPACIAL DE LAS ESTACIONES DE MUESTREO	29
FIG. 7 DIAGRAMA DE FLUJO DE RECOLECCIÓN Y ALMACENAMIENTO DE MUESTRAS	30
FIG. 8 DIAGRAMA DE FLUJO DE CUANTIFICACIÓN DE MATERIA ORGÁNICA EN SEDIMENTOS	33
FIG. 9 DIAGRAMA DE FLUJO DE DIGESTIÓN TRIÁCIDICA PARA METALES TOTALES	34
FIG. 10 DIAGRAMA DE FLUJO DE EXTRACCIÓN QUÍMICA SECUENCIAL	38
FIG. 11 CUANTIFICACIÓN DE METALES POR AA CON HORNO DE GRAFITO PERKIN ELMER ANALYST 800	39
FIG. 12 ZONIFICACIÓN DEL ÁREA DE ESTUDIO	40
FIG. 13 CARTOGRAFÍA DE FUENTES DE CONTAMINACIÓN	42
FIG. 14 VARIACIÓN ESPACIO TEMPORAL DE PARÁMETROS FÍSICO-QUÍMICOS, PORCENTAJE DE MATERIAL FINO Y DE MATERIA ORGÁNICA	46
FIG. 15 CONCENTRACIÓN DE Al BIODISPONIBLE EN SEDIMENTOS SUPERFICIALES	52
FIG. 16 CONCENTRACIÓN DE Al TOTAL EN SEDIMENTOS SUPERFICIALES	52
FIG. 17 CONCENTRACIÓN DE As TOTAL EN SEDIMENTOS SUPERFICIALES	53
FIG. 18 CONCENTRACIÓN DE As BIODISPONIBLE EN SEDIMENTOS SUPERFICIALES	54
FIG. 19 CONCENTRACIÓN DE Cd TOTAL EN SEDIMENTOS SUPERFICIALES	55
FIG. 20 CONCENTRACIÓN DE Cd BIODISPONIBLE EN SEDIMENTOS SUPERFICIALES	56
FIG. 21 CONCENTRACIÓN DE Cr TOTAL EN SEDIMENTOS SUPERFICIALES	57
FIG. 22 CONCENTRACIÓN DE Cr BIODISPONIBLE EN SEDIMENTOS SUPERFICIALES	58
FIG. 23 CONCENTRACIÓN DE Cu TOTAL EN SEDIMENTOS SUPERFICIALES	59
FIG. 24 CONCENTRACIÓN DE Cu BIODISPONIBLE EN SEDIMENTOS SUPERFICIALES	60
FIG. 25 CONCENTRACIÓN DE Fe TOTAL EN SEDIMENTOS SUPERFICIALES	61
FIG. 26 CONCENTRACIÓN DE Fe BIODISPONIBLE EN SEDIMENTOS SUPERFICIALES	61
FIG. 27 CONCENTRACIÓN DE Mn TOTAL EN SEDIMENTOS SUPERFICIALES	62
FIG. 28 CONCENTRACIÓN DE Mn BIODISPONIBLE EN SEDIMENTOS SUPERFICIALES	63
FIG. 29 CONCENTRACIÓN DE Ni TOTAL EN SEDIMENTOS SUPERFICIALES	64
FIG. 30 CONCENTRACIÓN DE Ni BIODISPONIBLE EN SEDIMENTOS SUPERFICIALES	65
FIG. 31 CONCENTRACIÓN DE Pb TOTAL EN SEDIMENTOS SUPERFICIALES	66
FIG. 32 CONCENTRACIÓN DE Pb BIODISPONIBLE EN SEDIMENTOS SUPERFICIALES	67
FIG. 33 CONCENTRACIÓN DE Sn BIODISPONIBLE EN SEDIMENTOS SUPERFICIALES	68
FIG. 34 CONCENTRACIÓN DE Sn TOTAL EN SEDIMENTOS SUPERFICIALES	68
FIG. 35 CONCENTRACIÓN DE Zn TOTAL EN SEDIMENTOS SUPERFICIALES	70
FIG. 36 CONCENTRACIÓN DE Zn BIODISPONIBLE EN SEDIMENTOS SUPERFICIALES	70

ABREVIATURAS

Abreviaturas	Significado
LC	Laguna costera
OD	Oxígeno disuelto
RL	Ría Lagartos
MO	Materia orgánica
u	Unidad de masa atómica o Dalton
NOAA	National Oceanic and Atmospheric Administration / Administración Nacional Oceánica y Atmosférica
GESAMP	Grupo Mixto de Expertos sobre los Aspectos Científicos de la Protección del Medio Marino / Joint Group Experts on the Scientific Aspects of Marine Environmental Protection
TEL	Threshold Effects Level / Nivel de Efectos Mínimos
ERL	Effects Range-Low / Nivel de Efectos Bajos
PEL	Probable Effects Level / Nivel de Efectos Probables
ERM	Effects Range Median / Mediana de rango de efectos
AET	Apparent Effects Threshold / Efecto mínimo evidente
MF	Material fino
AA	Absorción atómica
PCyMRBRL	Programa de Conservación y Manejo de la Reserva de la Biosfera Ría Lagartos
FQS	Fraccionación Química Secuencial
NOAASQuiRTs	National Oceanic and Atmospheric Administration- Screening Quick Reference Table for Inorganics in Solids / Administración Nacional Oceánica y Atmosférica – Tabla de Referencia para Inorgánicos en Sólidos

RESUMEN

El objetivo de este estudio fue determinar la variación espacio-temporal y la biodisponibilidad potencial de metales en la laguna Ría Lagartos durante tres períodos, lluvias (septiembre 2010), nortes (diciembre 2010) y secas (mayo 2011), con el fin de evaluar el riesgo potencial para la biota. Se cuantificó Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sn y Zn en sedimentos recientes, se determinó su biodisponibilidad potencial utilizando la fraccionación secuencial y se relacionó con las condiciones medioambientales de la zona.

El trabajo se desarrolló en diferentes fases:

- a) Investigación bibliográfica.
- b) Campo: Geoposicionamiento de fuentes puntuales de contaminación y estaciones de muestreo, recolección de muestras y medición de parámetros físico-químicos del agua con una sonda de conductividad.
- c) Laboratorio: Cuantificación de materia orgánica (Walkley y Black, 1934), de metales totales mediante digestión cerrada triácida (HCl, HNO_3 y HF: concentrados) y de biodisponibilidad potencial utilizando la técnica de fraccionación química secuencial (FSQ) para la temporada de secas (ya que presenta condiciones particulares que pueden facilitar la incorporación de los metales a la red trófica); la cuantificación de los metales se llevó a cabo por Absorción Atómica con Horno de Grafito.
- d) Gabinete: Se realizó el análisis estadístico ANOVA y se generó un sistema de información geográfica (GIS) para la manipulación, gestión y análisis espacial de los datos obtenidos, creando cartogramas para su representación gráfica.

La concentración total promedio de las tres épocas fue de $\text{Fe}(0.65\%) > \text{Al}(0.64\%) > \text{As}(68.51 \mu\text{g g}^{-1}) > \text{Zn}(31.01 \mu\text{g g}^{-1}) > \text{Mn}(20.13 \mu\text{g g}^{-1}) > \text{Cr}(7.05 \mu\text{g g}^{-1}) > \text{Cu}(1.88 \mu\text{g g}^{-1}) > \text{Ni}(1.68 \mu\text{g g}^{-1}) > \text{Pb}(0.556 \mu\text{g g}^{-1}) > \text{Sn}(0.22 \mu\text{g g}^{-1}) > \text{Cd}(0.05 \mu\text{g g}^{-1})$. El As sobrepasa el valor que se reporta con efecto mínimo evidente ($35 \mu\text{g g}^{-1}$) de la National Oceanic and Atmospheric Administration-Screening Quick Reference Table for Inorganics in Solids (NOAA SQuiRTs) (NOAA, 2004); sin embargo, de acuerdo con el código de riesgo de Jain (2004), la concentración no representa un *riesgo elevado*, porque la mayor proporción de As corresponde a la fracción residual, por lo que es muy poco probable que se desorba de los sedimentos hacia la columna de agua. El Cd, Cr, Cu, Mn, Ni y Zn no rebasan los límites propuestos por la NOAA SQuiRTs, pero la fracción potencialmente biodisponible excede el 50 %, lo cual indica una alta probabilidad de que estos elementos ingresen a la red trófica; no obstante, su concentración es muy baja, por lo que su presencia no implica un riesgo considerable. Los elementos más estables son el Al, Fe, Pb y Sn, ya que no sobrepasan los niveles propuestos por la NOAA SQuiRTs y cerca del 99 % de la concentración total pertenece a la fracción litogénica.

Se encontraron diferencias temporales significativas en la concentración de metales totales ($p \leq 0.05$) para el As 65.55 ± 6.6 , 62.3 ± 4.25 y 77.68 ± 7.01 ; el Cr 3.45 ± 1.85 , 7.99 ± 4.61 y 9.72 ± 2.89 ; y el Zn 40.14 ± 8.25 , 32.32 ± 10.4 y $20.57 \pm 5.9 \mu\text{g g}^{-1}$ en lluvias, nortes y secas respectivamente, y no presentaron diferencias espaciales significativas. Sin embargo, las concentraciones varían de acuerdo a la zonificación establecida, donde se identificaron bajas

concentraciones de metales en la zona de transición y en la zona léntica, probablemente por la constante interacción con el ambiente marino, lo que puede reducir los tiempos de residencia de los metales en el sedimento, a diferencia de la zona de azolvamiento, en la cual la concentración de metales es ligeramente superior. La variación espacial registrada puede estar dada por la creación de las bocas artificiales, las cuales modificaron el ambiente hidrodinámico y geodinámico.

Los niveles obtenidos no representan ningún riesgo para los organismos presentes en la ría ni para la salud humana. Sin embargo, es urgente la creación de normas mexicanas que establezcan los límites máximos permisibles de estos contaminantes en sedimentos de lagunas costeras y que consideren las condiciones específicas del país, para no utilizar criterios establecidos según las particularidades de otros ambientes.

Dinámica y potencial tóxico de metales en sedimentos
superficiales de Ría Lagartos, Yucatán

1. INTRODUCCIÓN

La contaminación en México deriva de las diversas actividades humanas que se realizan dentro del marco económico del país sin considerar el marco ecológico y ha traído consigo un deterioro ambiental crítico, especialmente en los sistemas costeros. Tal es el caso de las lagunas costeras (LC), a cuya clasificación pertenece la Reserva de la Biosfera Ría Lagartos (CONANP, 2007), que constituye el área de estudio que nos compete. En general, las LC se caracterizan por ser altamente productivas (Chapman, 2012), se cuentan entre los sistemas más fuertemente explotados para diversas actividades (como el turismo), están sometidas a intensa presión demográfica y desarrollo urbano desordenado; además, reciben presiones naturales, como los huracanes y nortes (CONANP, 2007), lo que ocasiona el aumento potencial de su fragilidad ecológica e incrementa su sensibilidad a los altos niveles de contaminación (Villanueva y Vázquez, 1992).

Una LC es un cuerpo de agua somero separado del océano por una barrera, con conexión intermitente por una o más entradas restringidas al océano y usualmente orientada en forma paralela a la costa (Kjerfver, 1994). Los aportes de agua dulce provienen de afloramientos internos (flujo subterráneo por la roca caliza porosa que permite la filtración) y de lluvias (temporada de huracanes y nortes), que regulan la salinidad de la laguna, la cual aumenta en época de secas debido a la alta tasa de evaporación ($>1200\text{mm año}^{-1}$), que es mayor a la tasa de precipitación (700mm año^{-1}). El ingreso de agua dulce y de lluvia permiten regular la temperatura y el intercambio de oxígeno disuelto (OD) de la laguna (CONANP, 2007). De estas variables ambientales, así como del contenido de materia orgánica (MO), de la salinidad, del potencial de óxido-reducción (Eh), de la temperatura, del potencial de hidrógeno (pH), entre otros, depende el equilibrio del ecosistema (Vázquez y Páez, 1987; Acosta *et al.*, 2002; Pacheco *et al.*, 2004).

En las lagunas costeras se favorece el proceso de sedimentación por la disminución del flujo hídrico (Olmestad y Durán, 1993). Los sedimentos son excelentes integradores de los eventos de contaminación, ya que almacenan los metales provenientes del drenaje de la cuenca y de la atmósfera (Salomons y Förstner, 1984). El contenido de metales dependerá principalmente de las características geológicas de la cuenca y también se verá influido por aportes naturales y antropogénicos (Arcega-Cabrera *et al.*, 2010; Urrutia *et al.*, 2002). Los sedimentos superficiales son importantes en el transporte de metales traza, ya que reflejan la calidad actual (Salomons y Förstner, 1984) o estado de salud de los sistemas acuáticos.

Debido a que los sedimentos superficiales no son un sistema fijo, existe un constante reciclado de elementos y compuestos por agentes biológicos y químicos (Florence y Batley, 1979). El reciclado o biodisponibilidad de metales en los sedimentos debe entenderse como la capacidad de salir de la matriz sedimentaria y pasar a la matriz acuosa. Dicha biodisponibilidad ocasiona que los metales sean potencialmente tóxicos, ya que son capaces de ingresar a la red trófica, donde se pueden dar procesos como la bioacumulación, la bioconcentración y la biomagnificación, los cuales tienen una repercusión directa sobre algunas especies acuáticas, muchas de las cuales acumulan altas concentraciones de metales, lo cual ocasiona efectos crónicos en sus poblaciones (Ponce y Vázquez, 1992; Acosta *et al.*, 2002).

Algunos de los metales que se estudian en este trabajo son elementos esenciales para el metabolismo, como el cobre (Cu), el hierro (Fe), el manganeso (Mn) y el zinc (Zn). Por otro lado, el aluminio (Al), el cromo (Cr), el níquel (Ni), y el estaño (Sn) pueden ser necesarios para activar el metabolismo de ciertos organismos en dosis muy bajas (Morton, 2006). El arsénico (As), el cadmio (Cd) y el plomo (Pb) no tienen función biológica conocida. Los metales esenciales pueden llegar a ser tóxicos si su concentración es mayor a la requerida (Bautista, 1999).

Desde el punto de vista químico, los metales pesados o de alta densidad tienen una gravedad específica mayor a cinco; es decir que la masa del metal puede ser hasta cinco veces más densa que la masa de un volumen igual de agua. Existen diversas excepciones a esta regla en elementos de transición y post-transición, incluidos algunos metaloides como el As (Chang, 2002). Estos elementos tienen una gravedad específica significativamente superior a los metales ligeros y se presentan en diferente estado de oxidación en el agua, aire y suelo. Además, presentan diversos grados de reactividad, carga iónica y solubilidad en agua (Bautista, 1999), lo que permite la disponibilidad en el medio e implica un peligro potencial para los organismos, incluyendo los seres humanos.

Cabe mencionar que actualmente las normas oficiales mexicanas no establecen niveles máximos permisibles de metales en sedimentos, los cuales, cuando su concentración es elevada o su liberación hacia la columna de agua está favorecida por las condiciones físico-químicas, representan un peligro potencial para el ambiente, por lo que la falta de dicha legislación nos hace recurrir a los niveles permisibles proporcionados por otras instancias, como la National Oceanic and Atmospheric Administration (Buchman, 1999), que hace un análisis integral de varios estudios, a partir de los cuales surgen valores de referencia, los cuales son actualizados en 2004.

2. MARCO TEÓRICO

a. CONTAMINACIÓN AMBIENTAL

El INE (2009) define la contaminación ambiental como el aumento por introducción a un sistema natural de una o varias sustancias o elementos que causan inestabilidad, desorden o daño, excediendo sus niveles naturales de concentración en el medio y disminuyendo su capacidad para eliminarlos. El GESAMP (Joint Group Experts on the Scientific Aspects of Marine Environmental Protection) realizó en 1983 una descripción de la contaminación marina, la cual fue modificada en 1992 por la Convención de las Naciones Unidas sobre el Derecho del Mar, de manera que quedó expresada en los siguientes términos:

[...] la introducción por el hombre, directa o indirectamente, de sustancias o de energía en el medio marino, incluidos los estuarios, que produzca o pueda producir efectos nocivos tales como daños a los recursos vivos y a la vida marina, peligros para la salud humana, obstaculización de las actividades marítimas, incluidos la pesca y otros usos legítimos del mar, deterioro de la calidad del agua del mar para su utilización y menoscabo de los lugares de esparcimiento (Gómez y Verduzco, 1992).

La contaminación puede originarse de manera natural (como en el caso de los incendios forestales y las erupciones volcánicas) o de manera antropogénica, en la cual el hombre, en su búsqueda de supervivencia y bienestar, dispersa sustancias agresivas que en algunos casos pueden ser transformadas por los organismos vivos (sustancias biodegradables) y en otros persisten en el ambiente (sustancias no biodegradables). La fuente fundamental de contaminación antropogénica son los desechos domésticos, agrícolas e industriales. Además, el principal aporte de metales proviene del área continental (Vázquez y Páez, 1987).

Dependiendo de la naturaleza del mar, el carácter de los contaminantes y la forma en que son desechados, éstos se pueden concentrar en el agua disminuyendo la capacidad de dispersión o dilución total (Vázquez y Páez, 1987). Este factor, aunado al tiempo de residencia del agua en RL, que puede ser superior a los 300 días (CONANP, 2007), y a las características físico-químicas, geoquímicas y dinámicas, hace al medio costero altamente susceptible de contaminarse gravemente antes de que el agua oceánica logre su dilución (Ponce y Vázquez, 1992), ocasionando que los compuestos permanezcan en la columna de agua, se integren a los sedimentos o a la red trófica.

Los aportes de compuestos orgánicos de origen antropogénico no superan las cargas movilizadas naturalmente. No obstante, el desarrollo humano y la industrialización han

ocasionado que el flujo de los metales pesados supere los flujos naturales derivados de procesos geológicos (Vázquez *et al.*, 1976). Por este motivo, es importante conocer las concentraciones naturales de los metales en muestras ambientales para tener una referencia verdadera y así poder estimar la dimensión de la contaminación.

b. MATRIZ DE ESTUDIO: SEDIMENTOS

Los sedimentos son de gran relevancia, ya que tienen la capacidad de registrar sucesos ambientales mediante el proceso de acumulación, por lo que son considerados un componente del ecosistema que refleja la variación de metales (Medina *et al.*, 2004), que quedan almacenados verticalmente al pasar de los años, con características específicas acordes a los ciclos hidrogeológicos particulares de cada zona (Salomons y Förstner, 1984), siendo la capa más superficial del sedimento la zona donde se concentra el aporte actual. Generalmente, los primeros cinco centímetros son considerados como la banda en la que ocurren muchos de los procesos de transformación (Law *et al.*, 1991) debido a la interacción de agua y sedimentos (Valdés y Real, 2004) y a la bioturbación, es decir, a la re-exposición de los sedimentos enterrados.

Los sedimentos superficiales de las zonas costeras guardan una relación directamente proporcional entre la concentración de metales y el tamaño de partícula: mientras más finos sean los sedimentos (limos y arcillas), tienen mayor posibilidad de concentrar metales (Salomons y Förstner, 1984). Esto se debe a la mayor superficie de contacto relativa y a la cantidad de materia orgánica sedimentaria adsorbida que presentan, la cual funciona como trampa para los metales. La presencia de abundantes materiales finos y materia orgánica sedimentaria podría alterar el equilibrio ecológico y biogeoquímico del ecosistema por su capacidad de acumulación (Sadiq, 1992; Acosta *et al.*, 2002).

c. FACTORES QUE AFECTAN LA ACUMULACIÓN Y DISPONIBILIDAD

Los factores están determinados por las condiciones medioambientales predominantes en la zona; es decir que en este caso las condiciones varían de acuerdo a la temporada climatológica predominante (lluvias, nortes o secas).

Según Gibbs (1973), hay cinco mecanismos principales para la acumulación de los metales pesados en los sedimentos:

- I. Adsorción de sustancias en grano fino.

- II. Precipitación de compuestos metálicos.
- III. Coprecipitación de metales mediante atrapamiento por hidróxidos de Fe, óxidos de Mn y carbonatos.
- IV. Asociación con moléculas orgánicas que actúan como ligandos.
- V. Incorporación en red cristalina de los minerales.

Por otra parte, Förstner (1990) considera cuatro factores importantes que afectan la solubilidad, movilidad y disponibilidad de los metales asociados a las partículas de los sedimentos:

1. Salinidad alta, que impacta la competencia de sitios activos de adsorción de los sólidos y la formación de complejos de cloruros con metales traza.
2. Disminución de pH local, que solubiliza la concentración de metales.
3. Aumento de agentes acomplejantes, que pueden formar complejos solubles (algunos muy estables).
4. Condiciones de óxido-reducción, que indican si el estado del medio es anóxico o no, lo cual determina la solubilidad de los metales.

i. TEMPERATURA

La temperatura juega un papel fundamental para el funcionamiento de los sistemas. Tiene la capacidad de modificar algunos factores abióticos del medio, como la solubilidad de nutrientes, la solubilidad de gases (oxígeno disuelto), el pH y el potencial de óxido-reducción.

ii. pH

El pH es un parámetro importante para definir la movilidad de los cationes, debido a que en medios de pH moderadamente alto (alcalino) se produce la precipitación como carbonatos e hidróxidos. Este efecto contrarresta el potencial tóxico de los metales, ya que los mantiene adsorbidos a los sedimentos. Por lo tanto, su solubilidad está en gran medida condicionada al pH del medio y del sedimento. En contraparte, una pequeña disminución del pH (ácido) puede liberar los metales del sedimento hacia la columna de agua, especialmente si el metal se encuentra en las fracciones más activas (intercambiable, reducible y oxidable). Sin embargo, el pH no es suficiente para liberarlos de la red cristalina.

iii. OXÍGENO DISUELTO

Es importante porque de él dependen procesos como la óxido-reducción, la fotosíntesis, la solubilidad de minerales y la descomposición de materia orgánica. Está condicionado por el intercambio gaseoso a través de la superficie del agua, la actividad fotosintética, el consumo respiratorio de los organismos y el proceso físico de difusión en la columna de agua.

iv. POTENCIAL DE ÓXIDO-REDUCCIÓN

Determina el estado oxidado o reducido en que se encuentra el metal. Puede ocasionar el cambio de valencia de ciertos metales, como en el caso del Fe^{3+} , que en condiciones reductoras se transforma en Fe^{2+} , siendo las formas químicas reducidas de los iones las más altamente solubles, lo cual propicia un incremento en la movilidad, disponibilidad y posible efecto tóxico por el aumento de la concentración. Los metales adsorbidos a las fracciones intercambiable, reducible y oxidable pueden movilizarse o estabilizarse ante una variación mínima de este parámetro.

v. DUREZA DEL AGUA

La dureza del agua se da por la concentración de iones alcalinotérreos, generalmente en mayor proporción de Ca^{2+} y Mg^{2+} . Se expresa en equivalentes de carbonato de calcio (CaCO_3). La formación de carbonatos insolubles adsorbe los metales, reteniéndolos, precipitándolos e impidiendo su disponibilidad en la columna de agua.

vi. MATERIA ORGÁNICA

La MO reacciona con los metales formando complejos orgánicos (quelatos). La presencia de abundantes quelatos puede reducir la concentración de otros iones tóxicos en la solución del sedimento, ya que los metales y los quelatos compiten por los sitios activos. La solubilidad determina la capacidad de adsorberlos a los sedimentos. La toxicidad de los metales pesados se potencializa a pH ácido, en gran medida por su fuerte tendencia a formar complejos organometálicos, lo que facilita su solubilidad, disponibilidad y dispersión.

d. METALES

La concentración natural de los elementos químicos en la superficie de la Tierra está íntimamente relacionada con la síntesis de los elementos en las estrellas y la transformación de la corteza terrestre, así como con la interacción entre agua, roca y atmósfera durante la historia geológica.

Los metales considerados como contaminantes en muestras ambientales se localizan en la tabla periódica principalmente en los bloques *d* y *p*, como se muestra en la Fig. 1. Los metales de transición como el Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn y Cd son elementos que por su estructura atómica ocupan orbitales del bloque “*d*”; es decir que son más estables que los elementos del bloque “*p*”, como el Al, el Sn y el Pb. El As es catalogado como metaloide y, al igual que los anteriores elementos que ocupan orbitales “*p*”, posee características metálicas que lo incluyen en el grupo de los metales considerados tóxicos (Morton, 2006). A estos elementos también se les conoce como metales de alta densidad, ya que tienen una gravedad específica mayor a cinco (INE, 2009) o un peso molecular mayor de 51,55 u y menor de 200,6 u (Viarengo, 1989). En cambio, los metales traza o micronutrientes corresponden a una concentración del orden de $1 \times 10^{-9} \text{ g/l}^{-1}$ (Rainbow, 1997). Estas categorías no contemplan los mismos elementos, pero ambos presentan alta toxicidad en concentraciones elevadas.

Los metales considerados tóxicos cumplen los siguientes criterios (Morton, 2006):

- Son tóxicos para la biota.
- Causan perturbaciones a los ciclos biogeoquímicos.
- No tienen una función biológica conocida.

Por otra parte, los elementos reconocidos como tóxicos, tales como el As, el Cd y el Pb, podrían ser necesarios en cantidades mínimas para la activación de ciertas rutas metabólicas (Morton, 2006). El que un elemento sea considerado esencial o no depende de su participación en las reacciones bioquímicas. Por lo tanto, un déficit del metal en la dieta de los organismos podría reducir su crecimiento y vitalidad. Los metales no esenciales pueden sustituir a los esenciales, como en el caso del Zn, que al ser reemplazado por el Cd debido a la similitud química que presenta, ocasiona un bloqueo cuando este elemento se integra a la ruta metabólica (Rainbow, 1997).

Los metales provienen fundamentalmente de fuentes antropogénicas, de desechos domésticos, agrícolas e industriales. Poseen afinidad para acumularse y ser transportados por los sólidos suspendidos (sustancias coloidales) y una vez que entran en contacto con el medio

marino entran en un proceso de floculación o cohesión, que se da por la continua interacción entre el agua de mar y la entrada de agua dulce, permitiendo que los metales puedan ser acumulados en la materia orgánica, precipitándose y quedando retenidos en los sedimentos. Simultáneamente se lleva a cabo la competencia iónica cuando la materia particulada que lleva metales adsorbidos a la materia orgánica entra en contacto con agua salada, dando lugar a una competencia por los sitios de adsorción, en la que generalmente los metales son desorbidos por las sales (Acosta *et al.*, 2002; Barcelo *et al.*, 2002).

e. METALES EN ESTUDIO

A continuación se muestran los usos, fuentes y toxicidad de los metales en estudio:

i. ALUMINIO (Al)

El aluminio es el metal más abundante en la corteza terrestre, donde se encuentra combinado con oxígeno, flúor, sílice, etc., pero nunca en estado metálico. La principal fuente de aluminio son las bauxitas, que constituyen la forma más rica de estos depósitos y contienen hasta un 55 % de alúmina. Tiene múltiples usos industriales y se utiliza en cantidades mucho mayores que cualquier otro metal no ferroso. Puede alearse con elementos como el cobre, el zinc, el silicio, el magnesio, el manganeso y el níquel. Los productos con base de aluminio se utilizan en la construcción de buques, en la industria eléctrica, en la construcción, en la industria aeroespacial, en la industria automotriz, en la industria ligera, para aparatos domésticos y equipos de oficina e incluso en joyería. Una de las aplicaciones más importantes de la hoja de aluminio es la fabricación de envases para bebidas o alimentos, en tanto que el papel de Al se utiliza para empaquetar. También tiene presencia en la fabricación de pinturas y en la industria pirotécnica (Nordberg, 1998).

Es altamente reactivo y tiende a formar sales solubles (Al^{+3}) en medio ácido y compuestos aluminatos solubles ($Al(OH)_4$) en medio alcalino. Entre pH de 6.5 a 7.5, se forma hidróxido insoluble $Al(OH)_3$. La toxicidad del aluminio soluble depende del pH, entre otros factores. Tiene efectos perjudiciales en la salud, tales como daños al sistema nervioso central. Está relacionado con el desarrollo del Alzheimer si se ingiere a altas concentraciones (mayores a 0.2 mg L^{-1} al día) (Lenntech, 2011).

Tabla periódica colorida que clasifica los elementos en Metales (azul), Semi-conductores (magenta), No-Metales (verde), Gases nobles (amarillo) y Lantánidos y actínidos (cian). El elemento Arsénico (As) está resaltado con un recuadro negro.

Tomado de Lenntech, 2011.

Fig. 1 Tabla periódica

ii. ARSÉNICO (As)

El arsénico es un metaloide que se encuentra ampliamente distribuido en la naturaleza y principalmente en los minerales sulfurosos. El arsénico elemental se utiliza en aleaciones, con el fin de aumentar la dureza y resistencia al calor, y en la fabricación de ciertos tipos de vidrio. El *tricloruro de arsénico* (AsCl_3) se utiliza en la industria cerámica. El *trióxido de arsénico* (As_2O_3) o *arsénico blanco* se utiliza en la purificación de gases sintéticos, como conservador de cuero y madera, como mordente (fijador) en la industria textil, como reactivo en la flotación de minerales y para la decoloración y refinamiento en la fabricación del vidrio. El *arsenito cálcico* [$\text{Ca}(\text{As}_2\text{H}_2\text{O}_4)$] y el *acetoarsenito cúprico* (considerado generalmente como $\text{Cu}(\text{COOCH}_3)_2 \cdot \frac{1}{2}\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2$) son insecticidas. El *acetoarsenito cúprico* se utiliza también en la fabricación de pinturas para barcos y submarinos. El *arsenito sódico* (NaAsO_2) se utiliza como herbicida, como inhibidor de la corrosión y como agente de secado en la industria textil. El *trisulfuro de arsénico* (As_2S_3) es un componente del cristal de transmisión de infrarrojos y un agente para eliminar el pelo en el curtido de pieles; también se utiliza en la fabricación de material pirotécnico (Lenntech, 2011).

Los compuestos de arsénico, en especial los inorgánicos, se consideran venenos muy potentes, cuya toxicidad varía notablemente según el compuesto, dependiendo de su valencia

y solubilidad en los medios biológicos. Cabe destacar que los compuestos trivalentes solubles son los más tóxicos (Armienta y Segovia, 2008).

En los organismos marinos, como los camarones y los peces, se encuentran compuestos de arsénico orgánico en concentraciones correspondientes a una concentración de As de 1 a 100 mg Kg⁻¹, principalmente como *arsenobetaina* y *arsenocolina*, que son compuestos orgánicos de baja toxicidad. Se sabe que las cantidades de estos compuestos presentes en alimentos de origen marino pueden consumirse sin efectos nocivos y se excretan rápidamente, principalmente en la orina (Nordberg, 1998).

iii. CADMIO (Cd)

Es un metal no esencial. Posee similitud química con el zinc, con el cual frecuentemente coexiste en la naturaleza, en proporciones que oscilan de 1:100 a 1:1,000 de Cd-Zn. Es muy resistente a la corrosión y se utiliza para electrodeposición de metales, especialmente del acero y Fe. En la industria aeronáutica se utiliza para evitar la corrosión. Los compuestos de Cd se utilizan como pigmentos y estabilizadores de plásticos y en baterías pequeñas, portátiles y recargables (Lenntech, 2011).

Se encuentra presente en agua marina como ion Cd²⁺, CdCO₃ (26 %), Cd (OH)₂ (5 %), CdCl₂ (1 %) y CdSO₄ (1 %) (Whitfield *et al.*, 1981; Villanueva y Vázquez, 1992). La presencia de Cd en sedimentos marinos se considera natural y baja. Una alta proporción de este metal se encuentra asociado a partículas que forman complejos por su afinidad con la materia orgánica (Mackay, 1983; Largerwerff, 1972). La capacidad de bioacumulación lo hace un importante agente de contaminación ambiental. Algunas sales de Cd, como el sulfuro, el carbonato y el óxido, son prácticamente insolubles en agua, pero en el medio natural pueden convertirse en sales hidrosolubles, siendo relativamente móviles en el ambiente acuático (Rosas, 2008).

Las principales fuentes de Cd en ambientes acuáticos se deben al lavado de los suelos agrícolas y a las descargas de la minería y la industria. Otra fuente importante son los desechos municipales y los lodos de las plantas de tratamiento (Villanueva y Vázquez, 1992). El Cd es conocido por tener propiedades carcinogénicas, teratogénicas y probablemente mutagénicas; se ha asociado a varios efectos de deterioro en peces y vida silvestre (Peña, 2006).

iv. COBRE (Cu)

El Cu es un elemento esencial del metabolismo de los organismos vivos. Se encuentra principalmente en forma de compuestos minerales. Está ampliamente distribuido en los

continentes y forma parte de la mayoría de los organismos vivos. Puede ser liberado en el ambiente tanto por actividades humanas como por procesos naturales.

Las fuentes naturales son las tormentas de polvo, la descomposición de la vegetación, los incendios forestales y los aerosoles marinos (Lenntech, 2011). Debido a sus propiedades eléctricas, más del 75 % del cobre que se produce se utiliza en la industria eléctrica. El Cu metálico también se utiliza como pigmento y como precipitante del selenio. Las aleaciones no ferrosas más ampliamente utilizadas son las que involucran Zn, Sn, Ni, Al, Au, Pb, Cd, Cr, Be, P o silicona. El *sulfato de cobre* se utiliza como algicida, molusquicida y fungicida vegetal. El *óxido cúprico* se ha utilizado como componente de las pinturas para los fondos de las embarcaciones y en productos agrícolas, como insecticidas y fungicidas. El *hidróxido cúprico* se utiliza en la fabricación de los electrodos de baterías y para el tratamiento y la coloración del papel (Nordberg, 1998).

v. CROMO (Cr)

Es un metal esencial en bajas concentraciones, pero el Cr VI es muy tóxico (ocasiona daños genéticos) por su fácil solubilidad y penetración al interior de las células y el Cr III en altas concentraciones resulta tóxico y es de difícil solubilidad. El Cr VI puede persistir en este estado de oxidación en aguas con bajo contenido de materia orgánica, mientras que el Cr III, dependiendo del pH del agua, formará compuestos insolubles, a menos que se formen complejos. Debido a su insolubilidad, el Cr metálico no es tóxico en el agua. La exposición al Cr VI está relacionada con el cáncer de pulmón (Nordberg, 1998).

En aguas marinas se encuentra como ión CrO_4^{2-} , formando parte de los nódulos de manganeso. La concentración de Cr en los sedimentos está asociada a desechos industriales, minería, tenería, galvanoplastia y a la industria de los fertilizantes; generalmente se desecha en forma de cromatos. Su concentración en los sedimentos costeros decrece conforme aumenta la profundidad. Tiende a acumularse en los sedimentos (Vázquez y Páez, 1987; Villanueva y Vázquez, 1992).

vi. HIERRO (Fe)

Es un metal esencial. Entre sus principales funciones está transportar oxígeno en la sangre. Es el segundo metal más abundante y el cuarto de todos los elementos, superado únicamente por el oxígeno, el silicio y el aluminio. El Fe se utiliza para la fabricación de piezas de hierro y acero fundidos y en aleaciones con otros metales. También se emplea para aumentar la densidad de

los líquidos en las perforaciones petrolíferas y como metal industrial mediante la aleación con carbono para formar acero (Nordberg, 1998).

Se puede encontrar en el agua formando diferentes especies: coloides, partículas minerales (sólidos en suspensión) o fases disueltas (cationes o iones complejos). Las formas coloidales suelen dar lugar a la formación de hidróxidos, mientras que las partículas sólidas incluyen una gran variedad de minerales. Se ha observado, en agua blanda y a pH ácido, con valores superiores a 0.2mg L^{-1} . Puede causar daño severo en agallas y otros órganos internos de los peces (Lenntech, 2011).

vii. MANGANESO (Mn)

Es un elemento esencial y uno de los más abundantes de la corteza terrestre. Se encuentra en el suelo, en los sedimentos, en las rocas, en el agua y en los productos biológicos. Al menos un centenar de minerales contienen manganeso, entre los cuales destacan los óxidos, los carbonatos y los silicatos. El Mn puede presentarse en ocho estados de oxidación diferentes, de los cuales los más importantes son II, III y VII.

El *dióxido de manganeso* es el óxido más estable. Se utiliza en la producción del acero, como reactivo para reducir el oxígeno y el azufre y como agente de aleación para la fabricación de aceros especiales, Al y Cu. En la industria química se utiliza como agente oxidante y para la producción de *permanganato de potasio* y otros productos químicos derivados. También se emplea en la fabricación de cerámica, cerillas, vidrio y tintes. Algunas sales de Mn se utilizan como fertilizantes y como secantes para el aceite de linaza, en la fabricación de vidrio, como decolorantes de textiles y en el curtido de pieles (Lenntech, 2011).

La toxicidad de los distintos compuestos de Mn parece depender del tipo de ión Mn y de su estado de oxidación: cuanto menos oxidado esté el compuesto, mayor será su toxicidad. La intoxicación crónica por Mn tiene efectos en el sistema nervioso y en los pulmones (Nordberg, 1998).

viii. NÍQUEL (Ni)

El níquel representa entre 5 y 50 % del peso de los meteoritos y se encuentra en forma de minerales, combinado con azufre, oxígeno, antimonio, arsénico o sílice. Se producen comercialmente más de 3,000 aleaciones y compuestos de este elemento. El *acero inoxidable* y otras aleaciones de Ni-Cr-Fe se utilizan mucho para la fabricación de equipo resistente a la corrosión, tanto en arquitectura como para utensilios de cocina. El metal Monel y otras

aleaciones de Ni-Cu se emplean para la fabricación de monedas y en la maquinaria de las industrias de alimentación y lácteos, para la fabricación de imanes y para la producción de catalizadores. Las aleaciones de Ni-Cr se destinan a elementos de calefacción, turbinas de gas y motores de reacción. Las aleaciones de Ni con metales preciosos se emplean en joyería. El Ni metálico y sus aleaciones tienen muchos usos más, como el galvanizado, la fabricación de cintas magnéticas y componentes informáticos, las prótesis quirúrgicas y dentales, las baterías de Ni-Cd, los pigmentos para pinturas y los moldes para recipientes cerámicos y de vidrio (Nordberg, 1998).

Está presente en pequeñas cantidades en el agua de mar, en el petróleo y en la mayor parte del carbón (Lenntech, 2011). La toxicidad es alta, ya que a bajas concentraciones es nocivo para los organismos acuáticos, de manera que puede originar la muerte de peces. No obstante, rara vez se encuentra en la naturaleza, pues no es uno de los elementos más abundantes de la corteza. La mayor parte de todos los compuestos de este elemento que son liberados al ambiente se adsorben a los sedimentos o partículas del suelo y, si las condiciones ambientales son adecuadas, quedan inmovilizados.

ix. PLOMO (Pb)

Es un metal no esencial, aunque existe en los tejidos y órganos de los mamíferos. Puede ocasionar daño irreversible a los huesos y al sistema nervioso central después de una exposición a altas concentraciones, ya que tiene una similitud química con el calcio, por lo que compiten por los sitios de fijación en las células (Lenntech, 2011).

El estado de oxidación que predomina en el medio acuático es Pb^{2+} y Pb^{4+} . Se encuentra en el mar en forma de $PbCl_2$ (43 %), $PbCO_3$ (42 %), y $Pb(OH)_2$ (9 %) (Whitfield *et al.*, 1981). Algunos compuestos sulfurosos se forman con este metal en condiciones anaerobias en los sedimentos. En nuestro país, la alta concentración de Pb puede atribuirse al uso de la gasolina y lubricantes que contenían *tetraetilo de plomo* hasta 1991, fecha en que llegó al mercado nacional la gasolina sin plomo, lo cual dio lugar al retiro del mercado de la gasolina y lubricantes con plomo en 1998 (Morton, 2006). A esto se le pueden sumar los residuos industriales, las aguas residuales y, en menor proporción, las emisiones atmosféricas provenientes de las regiones urbanas.

La concentración de Pb aumenta en sitios donde hay descargas de lodo de plantas de tratamiento, dragado de puertos y canales de navegación o derrame de desechos industriales a ríos, estuarios y lagunas costeras (Nelmes *et al.*, 1974). En estudios más recientes se ha observado que los niveles han disminuido a lo largo de 10 años, debido quizás a que el plomo

puede precipitar como carbonato, tornándose inerte geoquímicamente, lo cual dificulta considerablemente su incorporación a los tejidos de los organismos acuáticos (Villanueva y Vázquez, 1992).

x. ESTAÑO (Sn)

Es un metal no esencial insoluble. En la corteza terrestre se encuentran pequeñas cantidades de compuestos inorgánicos de Sn. Se usa para revestir el 90 % de los alimentos, las bebidas y los aerosoles enlatados. Está presente en el latón, el bronce, el peltre y en algunos materiales para soldar. Se combina también con carbono para formar compuestos orgánicos de estaño, que, en general, son generados por actividades humanas, no ocurren naturalmente en el ambiente y pueden ser degradados (por exposición a la luz solar y por bacterias) a compuestos inorgánicos.

El tiempo que cada compuesto de Sn permanece en el aire, el agua o el suelo varía de compuesto a compuesto. Estos compuestos pueden liberarse desde fundiciones y refinerías, al quemar basura y combustibles fósiles (carbón o petróleo). Se adhieren a los suelos y a sedimentos en el agua y en general se les considera relativamente inmóviles en el ambiente. Los compuestos orgánicos de Sn pueden ser incorporados en los tejidos de animales acuáticos (Departamento de Salud y Servicios Humanos de los EE.UU., 2005).

El *tributil de estaño* (TBT) es un compuesto organometálico presente en aguas naturales. Está sujeto a degradación fotolítica y biológica, a través de la cual forma productos menos tóxicos por debutilación. Debido a los daños que puede causar en el medio marino, diversos países han impuesto regulaciones con respecto al control en el uso del TBT (y sus derivados) en la formulación de pinturas anti-incrustantes para embarcaciones. En México no existe regulación para este tipo de compuestos (Macías *et al.*, 1995).

El Sn ingerido en cantidades pequeñas en el orden de miligramos no es tóxico, razón por la cual es ampliamente empleado para el enlatado de alimentos. Los resultados obtenidos en experimentos con animales indican que la dosis letal por inyección intravenosa es de aproximadamente 100 mg Kg^{-1} de peso corporal. Parece ser que el hombre puede tolerar una ingesta diaria de 800 a 1.000 mg sin sufrir efectos nocivos. Los tri y tetra alquilos, en especial el *cloruro de trietilestaño*, producen encefalopatía y edema cerebral (Departamento de Salud y Servicios Humanos de los EE.UU., 2005).

xi. ZINC (Zn)

Es un metal esencial para los organismos vivos. Se encuentra ampliamente distribuido en la naturaleza y constituye aproximadamente un 0.02 % de la corteza terrestre. Es un componente de las metaloenzimas que participan en el metabolismo de los ácidos nucleicos y en la síntesis de las proteínas. No se acumula en el organismo y los expertos en nutrición recomiendan una ingesta diaria mínima de Zn. Su absorción es más fácil a partir de proteínas animales que de productos vegetales.

Uno de los principales usos del Zn es la galvanización, en la que se emplea este elemento para recubrir los metales con una película de óxido cuando entran en contacto con el aire, con el fin de protegerlos de oxidaciones posteriores. El *óxido de zinc* se utiliza como pigmento para la fabricación de pinturas, lacas y barnices. También se aplica en la fabricación de cosméticos, cementos de fraguado rápido y en la industria farmacéutica. Es útil para la fabricación de vidrio, ruedas de automóviles, cerillas, pegamento blanco y tintas para imprenta y como semiconductor en la industria electrónica. El *cromato de zinc* se utiliza en pigmentos, pinturas, barnices y lacas y en la fabricación del linóleo. También se emplea como inhibidor de la corrosión para metales y laminados epoxi.

El *cianuro de zinc* ($Zn(CN)_2$) se utiliza en el proceso de extracción del oro y también tiene aplicación como reactivo químico y pesticida. El *sulfato de zinc* se utiliza como astringente, conservante de pieles y maderas, decolorante de papel, adyuvante de pesticidas y fungicida; también se emplea como agente incombustible y tensoactivo en el proceso de flotación por espuma para el tratamiento del agua, la tinción y el estampado de tejidos. El *sulfuro de zinc* se utiliza como pigmento para pinturas, lienzos, cuero, tintas, lacas y cosméticos (Lenntech, 2011).

Algunas de las manifestaciones clínicas de los déficits crónicos de Zn en el hombre son el retraso del crecimiento, el hipogonadismo en los varones, las alteraciones cutáneas, la falta de apetito, el letargo mental y el retardo en la cicatrización de las heridas (Nordberg, 1998).

f. FRACCIONACIÓN QUÍMICA SECUENCIAL (FQS)

Este método permite conocer la asociación preferencial de los metales a una fase determinada de los sedimentos y determinar si el comportamiento, es decir, la movilidad y la biodisponibilidad potencial en el sistema acuático, puede depender de las condiciones del medio, como el pH, el potencial de óxido-reducción, la fuerza iónica, la textura del sedimento y el contenido y las características de la materia orgánica (Luque *et al.*, 1998).

Realizar un análisis de FQS es muy importante para conocer la disponibilidad de los metales en el medio y la concentración que posee la fracción preferencial (Ponce y Vázquez, 1992), debido a que permite dilucidar el riesgo que corre un metal de convertirse en altamente biodisponible y potencializar su toxicidad, la cual se define como la facilidad que tiene el metal de pasar de los sedimentos a la columna de agua e ingresar a la red trófica, ya que en solución los elementos pueden aumentar su disponibilidad (Rainbow, 1997).

El porcentaje de metales en las diferentes fracciones varía de acuerdo a las condiciones geoquímicas y físico-químicas de la columna sedimentaria, es decir, al contenido y tipo de MO presente, al pH, al Eh, al contenido de carbonatos, etc. Esta variabilidad posiblemente también es resultado de las propiedades de los metales y de la competencia entre la capacidad de adsorción de sedimento y la capacidad de complejación (Tessier y Campbell, 1987).

Se han registrado varias formas de FQS. En este estudio, de acuerdo con Nematí (2009), se consideran cuatro fases:

- I. Intercambiable: Los metales se encuentran en forma de iones intercambiables débilmente adsorbidos y unidos a carbonatos. Pueden ser fácilmente liberados de los sistemas acuáticos por pequeños cambios ambientales, como la disminución del pH, que disuelve los metales precipitados en forma de carbonatos.
- II. Reducible: Metales enlazados a óxidos de hierro y manganeso pasan al agua en aquellas zonas donde el sedimento se encuentra en condiciones reductoras o anóxicas (valores bajos de Eh). Son sustancias de alto poder de adsorción y termodinámicamente inestables.
- III. Oxidable: Metales enlazados a la materia orgánica. Fracción que se libera al pasar a condiciones oxidantes; por ejemplo, la MO de los sedimentos anóxicos, al entrar en contacto con la atmósfera, se transforma y libera los metales solubles.
- IV. Litogénica: Los metales están formando parte de la red cristalina y su solubilidad a corto plazo es improbable por la estabilidad de las estructuras minerales.

3. ÁREA DE ESTUDIO

La Reserva de la Biosfera Ría Lagartos conforma parte de la Región Terrestre Prioritaria RTP-146 Dzilam-Ría Lagartos-Yum Balam, identificada con alto valor biogeográfico y ecosistémico. Es un área homogénea desde el punto de vista topográfico y el manglar es su principal tipo de vegetación. Además, está incluida en la Región Marina Prioritaria 62 Dzilam-Contoy, establecida por su alta diversidad biológica, puesto que posee elementos de transición entre la biota del Golfo de México y la del Mar Caribe y presenta endemismos (como el *Octopus maya*). Tiene relevancia como zona de migración, reproducción, anidación, crecimiento y refugio de aves, crustáceos y peces y es de importancia ecológica por ser un ecosistema de sostenimiento para numerosos organismos (CONANP, 2007).

Se ubica en el extremo oriente de la franja litoral del estado de Yucatán, en las coordenadas extremas 21° 37' 29.56" y 21° 23' 00.96" latitud norte; 88° 14' 33.35" y 87° 30' 50.67" longitud oeste (Fig. 2). Está conformada por parte de los territorios de los municipios de San Felipe, Río Lagartos y Tizimín (correspondientes a Yucatán) y Lázaro Cárdenas (correspondiente a Quintana Roo). Los poblados más cercanos son San Felipe, Río Lagartos, Las Coloradas y El Cuyo. Constituye un complejo de ecosistemas terrestres, dulceacuícolas y marinos con una superficie total de 60,347.8271 ha. Sin embargo, el área de estudio se limita al extremo oeste de la Reserva de la Biosfera, donde se encuentran las localidades de San Felipe y Río Lagartos (Fig. 3). La descripción de los siguientes apartados se puntualiza en la región RL, ya que el PCyMRBRL (Programa de Conservación y Manejo de la Reserva de la Biosfera Ría Lagartos) divide la reserva en dos regiones: la antes mencionada y El Cuyo (CONANP, 2007).

a. FISIOGRAFÍA

Ubicada en la provincia fisiográfica denominada Región Peninsular Yucateca, en la subprovincia de la llanura kárstica y subdivisión de zona de costa, abarca la porción norte de la península. Se caracteriza por ser una plataforma caliza (rocas calcáreas marinas) formada de rocas sedimentarias cretácicas que descansan en formaciones terciarias (CONANP, 2007).

b. EDAFOLOGÍA

Los suelos de la reserva derivan de sedimentación marina reciente, del intemperismo de roca caliza y de procesos climáticos que actúan con la vegetación, propiciando que se encuentren en estado transitorio y proceso evolutivo. Según la FAO (Food and Agriculture Organization), los

suelos de RL corresponden al orden azonal, lo cual implica que el desarrollo del perfil es joven y está sujeto a un movimiento continuo por acción de vientos, flujo laminar e inundación por mareas (CONANP, 2007).

c. HIDROLOGÍA

La Península de Yucatán está formada por una plataforma sedimentaria de roca caliza porosa. No posee un sistema superficial de corrientes de agua dulce permanente, sino un flujo de agua subterránea por la fácil filtración del agua pluvial. Cuando la roca es disuelta por efecto del agua, causa desplomes, originando los cenotes.

La ría posee cuatro conexiones con el mar: dos naturales, la boca de San Felipe y la de Chipepte, y dos artificiales, el canal de San Felipe y el de Río Lagartos. La amplitud varía de 25 m a 3.5 Km, la profundidad oscila entre 0.5 y 3 m, la longitud se aproxima a 74 Km y la extensión del espejo de agua a 9,371 ha. El volumen de agua se aproxima a los 130 millones de metros cúbicos. Su poca conexión con el mar ocasiona baja renovación de aguas internas, lo cual, aunado a que la evaporación supera la precipitación, ocasiona que las aguas aumenten su salinidad. En la época de lluvias y nortes existe mayor flujo de agua y menor salinidad, lo cual permite mayor oxigenación y enfriamiento relativo del agua, así como un aumento del nivel de la laguna (CONANP, 2007).

d. CLIMATOLOGÍA

La reserva es afectada por diferentes patrones de circulación atmosférica: los vientos alisios dominantes, las masas de aire polar modificado (nortes) y las corrientes convectivas que ocasionan lluvias. Presenta dos estaciones de lluvias diferenciadas: la primera, de junio-octubre, representa 62 % de la lluvia total anual; el restante 38 % cae en la época de secas de noviembre-mayo. Los nortes inciden de septiembre-octubre.

El clima en la región es BSo (h') w (x') iw", que es el más seco entre los áridos. El coeficiente de precipitación/temperatura (P/T) es menor a 22.9 °C y la evaporación excede la precipitación. La temperatura media del mes más frío es > a 18 °C y la temperatura media anual > a 22 °C. El porcentaje de precipitación invernal respecto al total anual está entre 5 y 10.2 %. Se presentan lluvias todo el año, las cuales son poco frecuentes pero intensas. La precipitación total anual es de 616.4 mm. El mes más seco es abril, con 19.8 mm, y el más lluvioso es septiembre, con 107.7 mm. La relación P/T es de 24.17 y la canícula se presenta en julio (CONANP, 2007).

e. VEGETACIÓN

RL cuenta con numerosas especies de afinidad centroamericana y caribeña. Presenta gran diversidad de ecosistemas. Entre éstos existen varios tipos de cobertura vegetal, como la selva mediana subperennifolia, la selva mediana subcaducifolia, la selva baja (caducifolia, caducifolia espinosa e inundable), los manglares, el matorral de dunas costeras, los pastizales inundables y la vegetación de pastos marinos.

El principal tipo de vegetación en la laguna es el manglar, debido a que es un estabilizador de la línea de costa, ya que las raíces forman una barrera que reduce el oleaje y las corrientes, reteniendo partículas sedimentarias. Es una zona de alimentación y crianza de varias especies de peces, moluscos y crustáceos. Además, es un hábitat crítico, refugio de aves y reptiles. Representa gran valor estético y turístico.

En la LC los pastos marinos se consideran ecosistemas altamente dinámicos por los cambios en el nivel de marea, los rangos de temperatura y salinidad y el aporte de agua subterránea a través de ojos de agua. Periódicamente reciben la influencia de eventos climatológicos de diferentes grados de intensidad y frecuencia, como los nortes y huracanes, lo que provoca que exista un alto porcentaje de reciclamiento de nutrientes por las interacciones sedimento-agua.

Se considera que aproximadamente la mitad de este cuerpo de agua está en un estado de salud regular y la otra mitad en buen estado de salud e incluso en excelente estado de conservación en algunas porciones (CONANP, 2007).

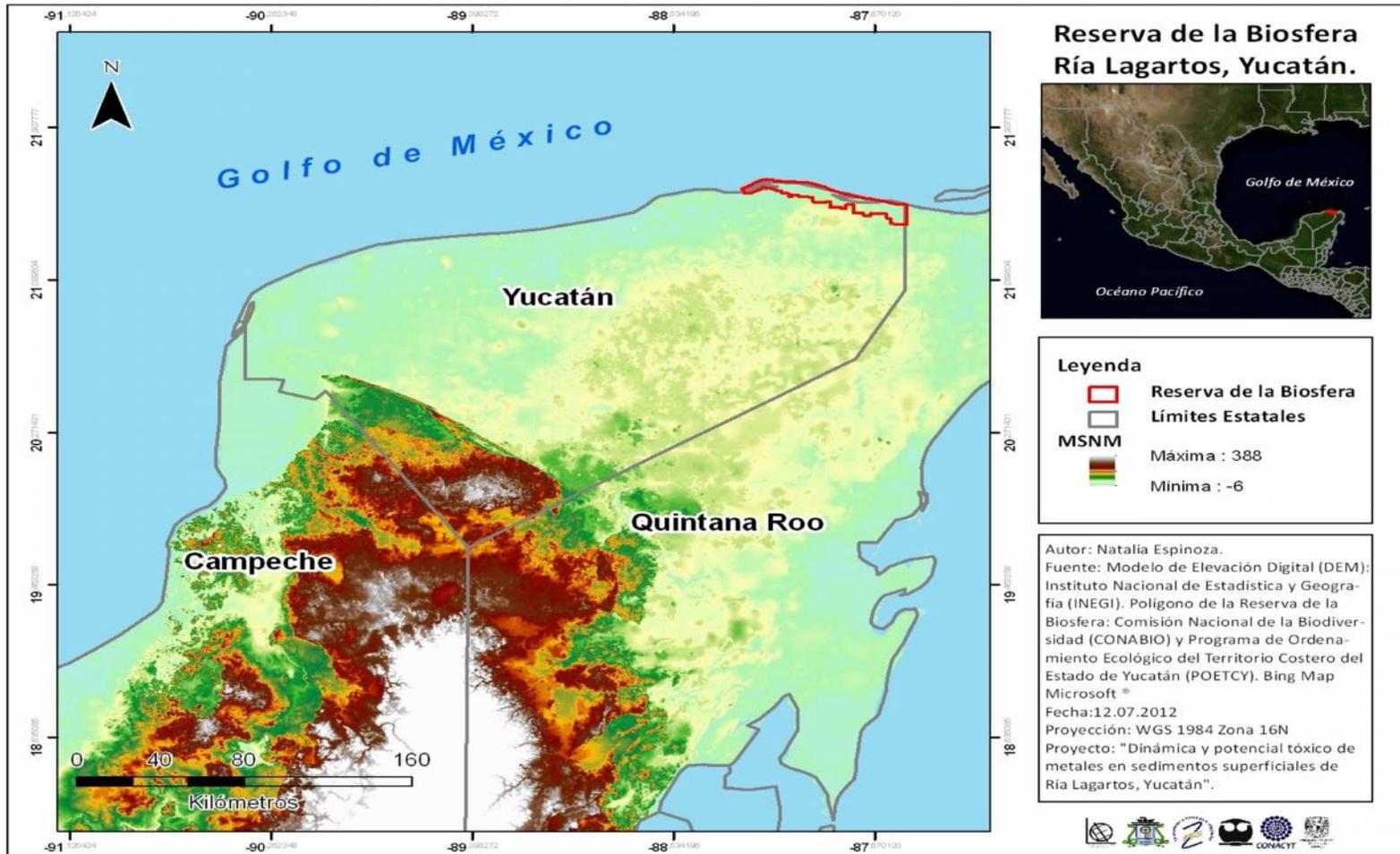


Fig. 2 Ubicación general de la Reserva de la Biosfera Ría Lagartos, Yucatán

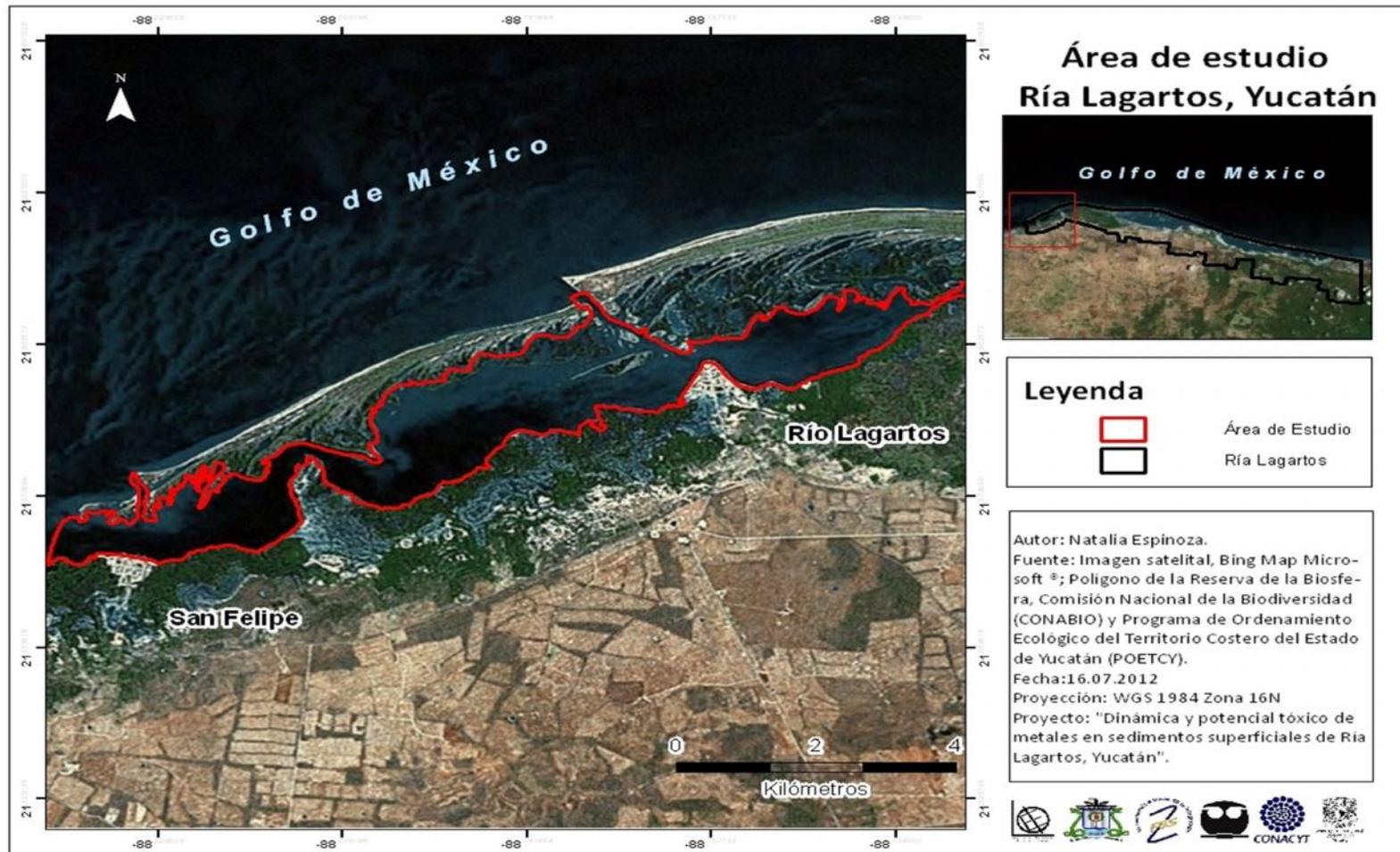


Fig. 3 Delimitación del área de estudio

4. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA Y JUSTIFICACIÓN

La presencia de algunos metales en elevadas concentraciones (g Kg^{-1}), y otros desde bajas concentraciones ($\mu\text{g g}^{-1}$ o ng g^{-1}), representa un alto riesgo para los organismos. Actualmente, el principal aporte de metales en la mayoría de los sistemas acuáticos se debe a las actividades antropogénicas, entre las que destacan el crecimiento urbano, la actividad turística y marítima, la disposición inadecuada de los residuos sólidos industriales, granjas agrícolas y las descargas de aguas residuales (Villanueva y Vázquez, 1992). Estos factores se suman a un posible proceso de liberación de metales presentes en los sedimentos superficiales por la resuspensión de los mismos en eventos naturales como huracanes (CONANP, 2007). Estos aportes y procesos pueden incrementar la concentración de metales biodisponibles, favoreciendo la biomagnificación en diferentes organismos presentes en la Reserva de la Biosfera Ría Lagartos, lo cual puede repercutir directamente sobre la salud de la biota presente y, eventualmente, sobre la salud pública.

La determinación de los once metales en sedimentos recientes de Ría Lagartos se realizó con el fin de conocer la concentración total y las variaciones espacio-temporales, así como saber si el incremento de las concentraciones se ve favorecido en alguno de los tres períodos climatológicos característicos del área de estudio.

5. HIPÓTESIS

Es probable que durante los tres períodos estacionales característicos del área de estudio la concentración y movilidad de los metales se modifique por la influencia de las condiciones medioambientales de la laguna costera, alterando con ello su biodisponibilidad potencial en el sistema.

También se espera encontrar diferencias en la zonificación establecida en el área de muestreo, con las mayores concentraciones en la *zona de azolvamiento* debido a sus características geomorfológicas y posibles procesos de precipitación, sedimentación y acumulación, mientras que en las otras dos zonas se esperan procesos de resuspensión, movilización y exportación.

De igual modo, es probable que existan concentraciones de metales en los sedimentos de la laguna que superen los límites recomendados por instancias internacionales.

6. OBJETIVOS

a. OBJETIVO GENERAL

- Determinar la variación y la biodisponibilidad potencial de Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sn y Zn, presentes en sedimentos recientes de Ría Lagartos, durante las épocas de lluvias (Ll), nortes (Nr) y secas (Sc).

b. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar las fuentes puntuales de metales en un perímetro de 1 Km a la redonda de la laguna considerando los puntos de muestreo.
- Determinar *in situ* los parámetros físicos y químicos (pH, temperatura, oxígeno disuelto y salinidad) durante las época de lluvias, nortes y secas.
- Determinar la variación espacio-temporal de la granulometría y del contenido de carbono orgánico durante las épocas de Ll, Nr y Sc.
- Determinar la variación espacio-temporal de la concentración total y fraccionación geoquímica secuencial de Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sn y Zn en sedimentos recientes durante las épocas de Ll, Nr y Sc.
- Conocer los probables procesos o fuentes que influyen sobre la variación espacio-temporal de metales.
- Determinar el riesgo potencial que existe en Ría Lagartos por Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sn y Zn.

7. METODOLOGÍA

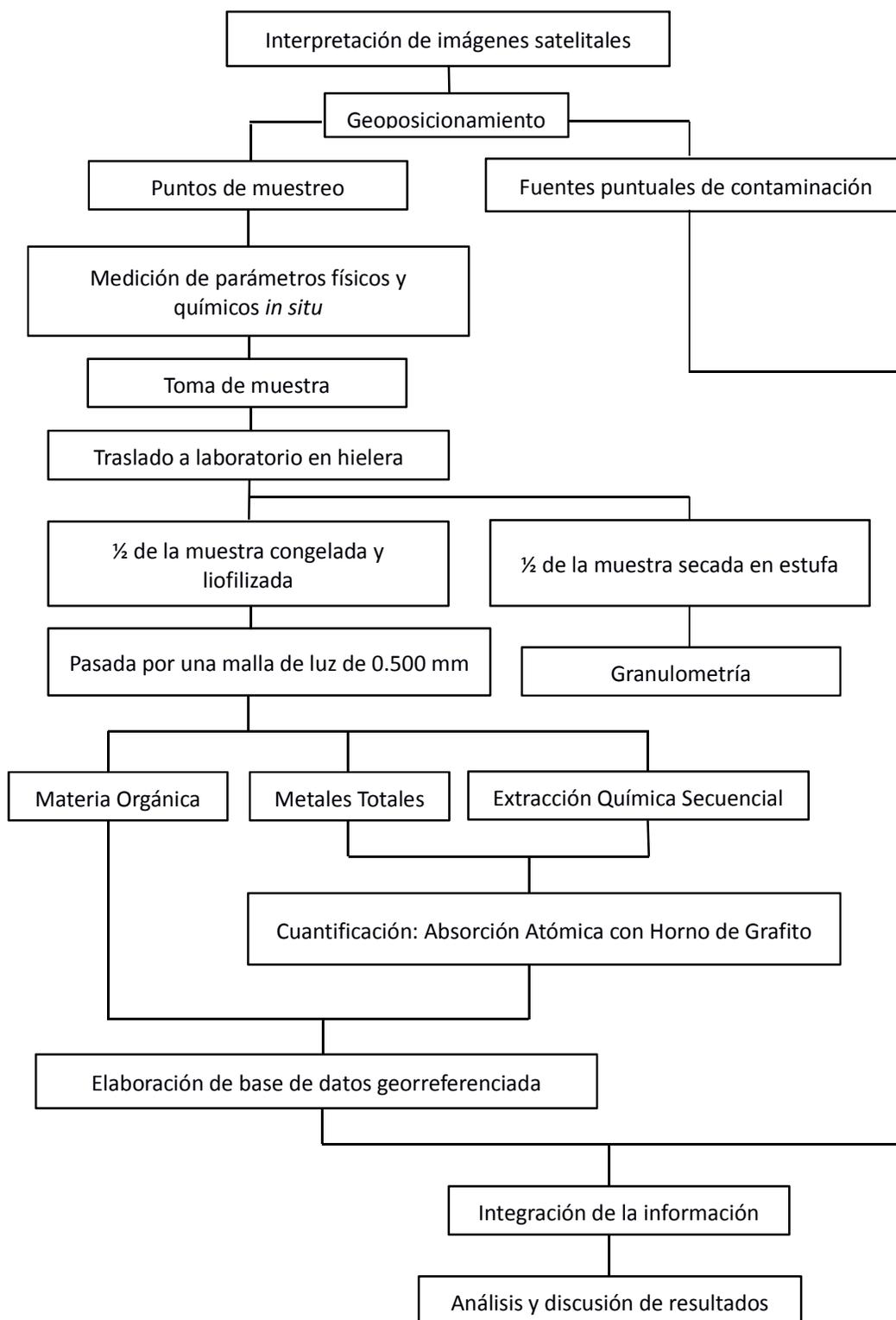


Fig. 4 Diagrama de flujo general de la metodología

La metodología tuvo las siguientes fases (Fig. 4):

- a) Gabinete: Investigación bibliográfica e interpretación de imágenes satelitales.
- b) Campo: Geoposicionamiento de fuentes puntuales de contaminación y estaciones de muestreo. Recolección de muestras y medición de parámetros físico-químicos *in situ*.
- c) Laboratorio: Procesamiento de las muestras de sedimentos recientes de RL obtenidas durante tres épocas, las cuales se realizaron durante los siguientes meses: septiembre de 2010, diciembre de 2010 y mayo de 2011, de acuerdo con los tres períodos climatológicos anuales predominantes en la zona: lluvias (junio-septiembre), nortes (noviembre-febrero) y secas (marzo-mayo) (CONANP, 2007).
- d) Gabinete: Procesamiento de datos y elaboración de cartogramas con la concentración actual de metales (SIG).

El trabajo se llevó a cabo en el Laboratorio B de Biogeoquímica y Calidad Ambiental, dentro de las instalaciones de la Unidad Sisal de la Facultad de Química de la UNAM, ubicada en el puerto de abrigo de Sisal, Hunucmá, Yucatán. La interpretación de imágenes satelitales y la elaboración del sistema de información geográfica se desarrollaron en el Laboratorio de Observación e Investigación Espacial de la Universidad de Quintana Roo, campus Cozumel.

a. INTERPRETACIÓN DE IMÁGENES SATELITALES

Se realizó con la finalidad de conocer el área de muestreo. Mediante las imágenes que proporciona el software libre Google Earth, se procedió al reconocimiento del área de estudio, la cual, con base en sus características geomorfológicas, se dividió en tres zonas, que se digitalizaron y se guardaron como archivos *KML* para exportarlos al software privativo ArcMap y convertirlos en documentos *shapefile* (Fig. 5).

b. GEOPOSICIONAMIENTO

A partir de la caracterización del área de estudio se seleccionaron los sitios de muestreo, poniendo como eje rector la cercanía de los poblados y la dirección N-O del flujo hídrico, estableciendo cinco puntos de muestreo en la sección denominada *léntica*, cinco en la zona de *azolvamiento* y un punto en la zona de *transición*. Se decidió tomar sólo un punto para tener una referencia de los aportes provenientes de esta zona (Fig. 6), pero es importante recalcar que la concentración de los puntos de muestreo en dichas zonas se debe a las características

geomorfológicas que presenta cada una, las cuales se describirán en la sección de "Resultados".

Las estaciones de muestreo (Tabla 1) se registraron en campo con un sistema de geoposicionamiento global GARMIN GPSMAP 76CSx, al igual que las fuentes puntuales de contaminación.

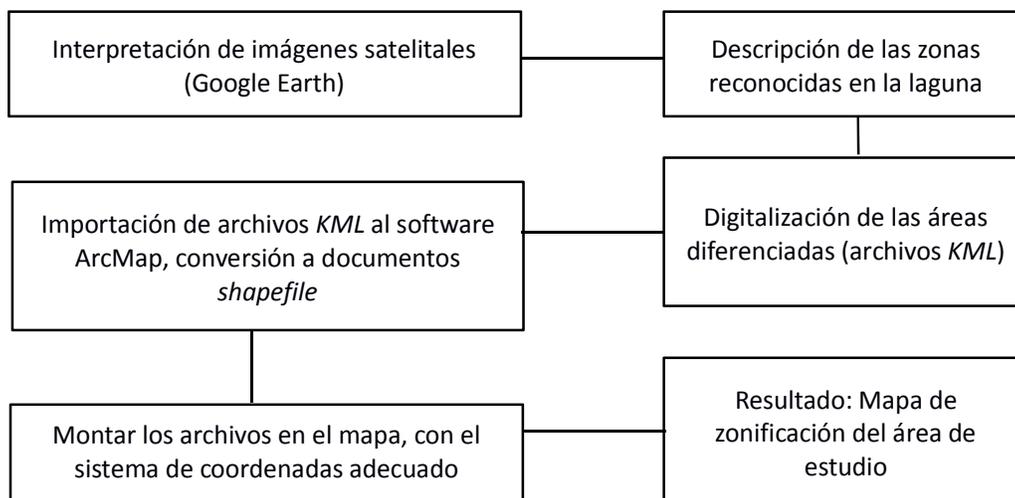


Fig. 5 Diagrama de flujo de interpretación de imágenes satelitales

Tabla 1 Coordenadas de las estaciones de muestreo

Coordenadas de las estaciones de muestreo		
Estación	Latitud Norte	Longitud Oeste
RL1	21°34'14.09"	88°14'23.06"
RL2	21°34'10.85"	88°13'49.81"
RL3	21°34'15.43"	88°12'59.94"
RL4	21°34'48.77"	88°12'47.75"
RL5	21°35'10.9"	88°12'36.0"
RL6	21°34'44.26"	88°11'58.47"
RL7	21°35'29.42"	88°11'24.20"
RL8	21°35'29.09"	88°10'51.09"
RL	21°35'43.31"	88°09'55.08"
RL10	21°35'58.27"	88°09'02.21"
RL11	21°35'48.8"	88°09'38.4"

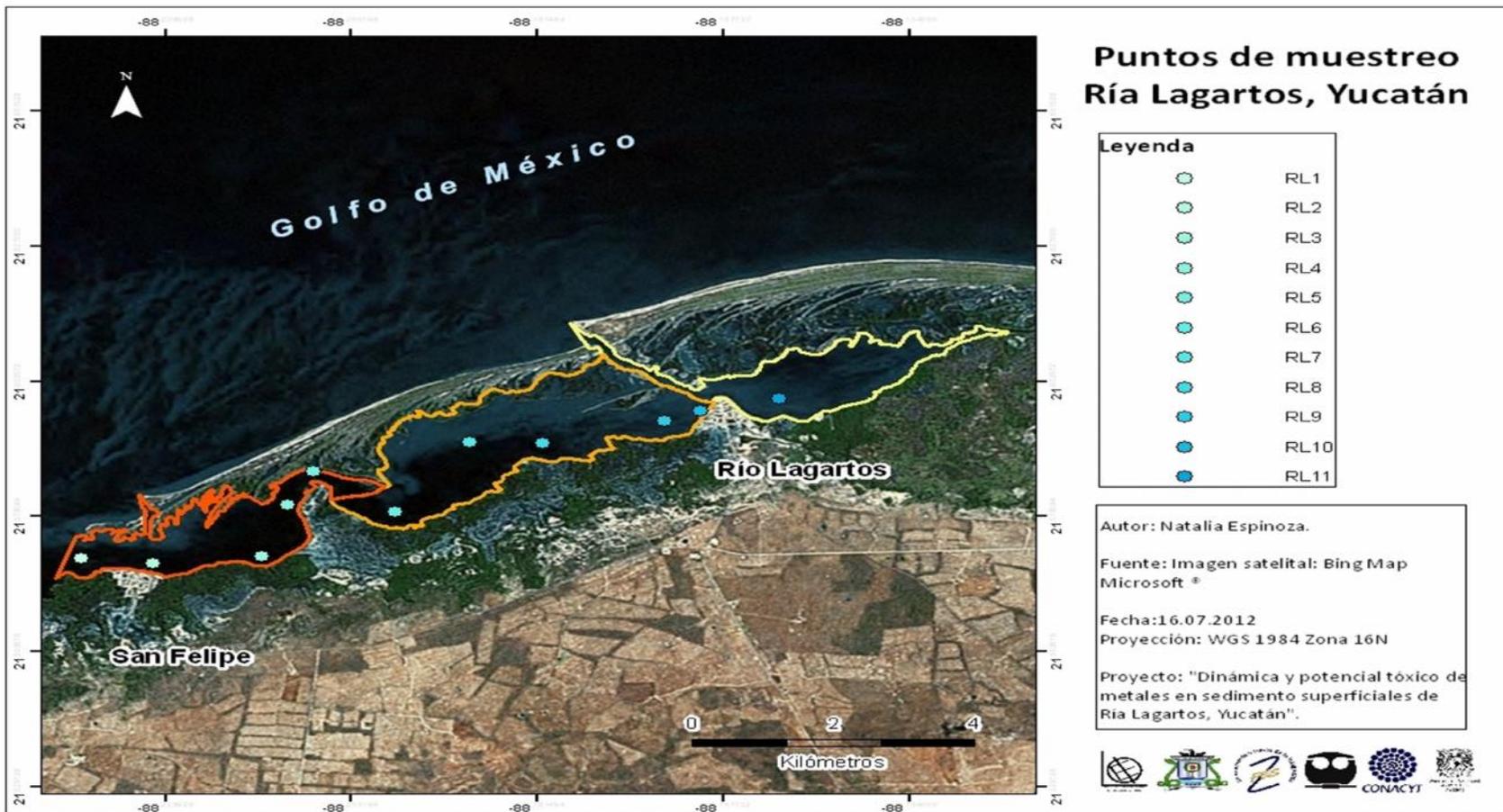


Fig. 6 Localización espacial de las estaciones de muestreo

c. RECOLECCIÓN Y ALMACENAMIENTO DE MUESTRAS

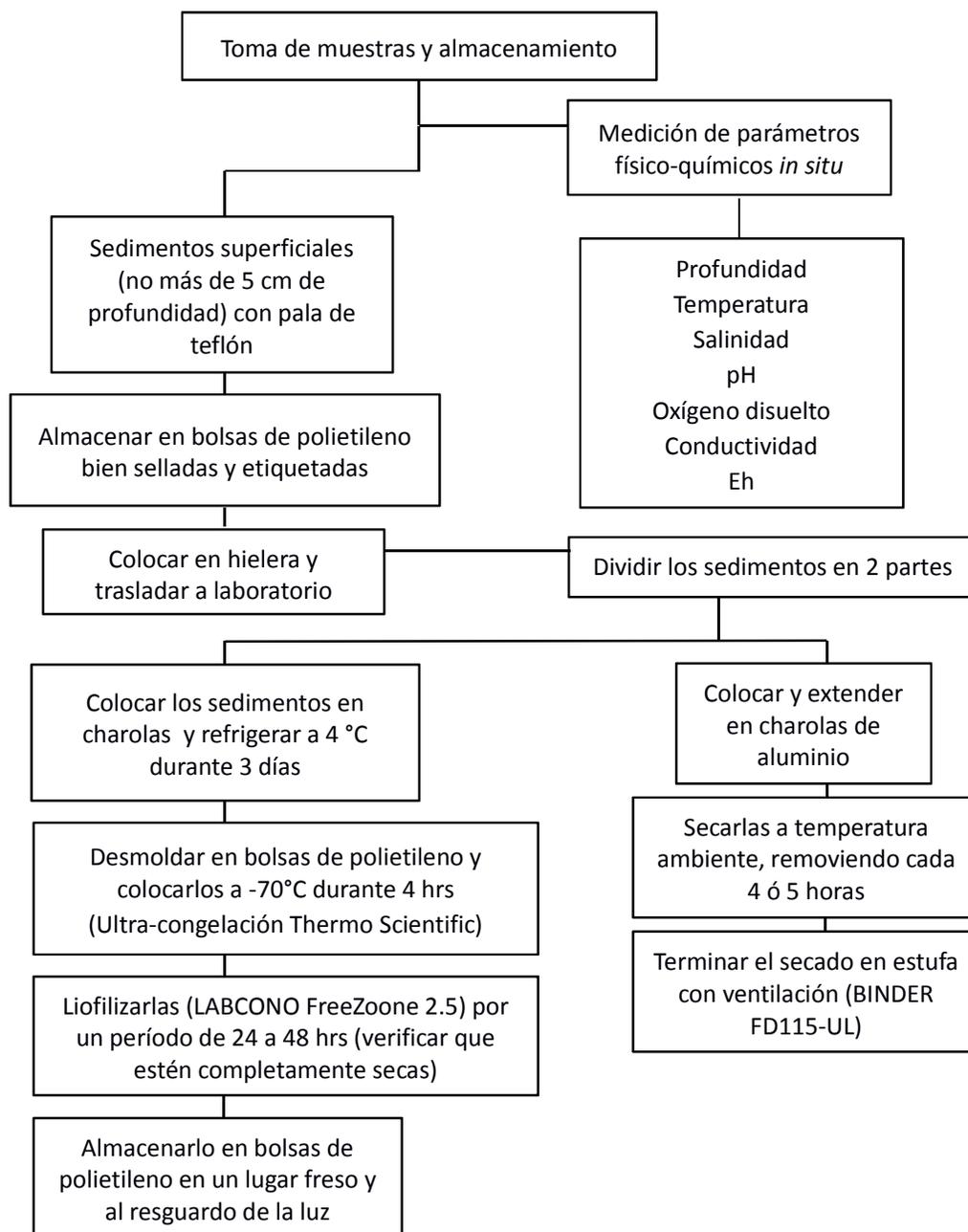


Fig. 7 Diagrama de flujo de recolección y almacenamiento de muestras

Se midieron los parámetros físico-químicos *in situ* en cada una de las 11 estaciones con la sonda de conductividad HACH H40d, donde se leyó la temperatura, salinidad, pH, oxígeno disuelto, conductividad y potencial de óxido-reducción. La recolección de las muestras de sedimentos superficiales se efectuó de acuerdo con Loring y Rantala (1992) y se llevó a cabo a una profundidad no mayor de 5 cm, con ayuda de una pala con recubrimiento de teflón

Truper®, en cuya utilización se prestó especial atención a no perder partes de las muestras al llevarlas a la superficie (para evitar errores en los análisis). Las muestras se almacenaron en bolsas de polietileno con cierre hermético Ziploc® con capacidad de 1 Kg. Todas las muestras se colocaron en una hielera Coleman® para su transporte al laboratorio.

En el laboratorio los sedimentos se dividieron en dos partes. La primera mitad se colocó en moldes de plástico para cubos de hielo. Las charolas llenas se congelaron por tres días a 4°C y posteriormente se pasaron a un equipo de ultra-congelación Thermo Scientific por 4 h a -70°C. Enseguida, las muestras se liofilizaron de 24 a 48 hrs en un equipo LABCONO FreeZone 2.5 de vacío y enfriamiento para muestras múltiples, extrayendo el agua intersticial del sedimento, reteniendo la estructura mineral de las arcillas (al proporcionar un material pulverizado en lugar de agregados de arcillas) y reteniendo los compuestos volátiles. Finalmente, las muestras liofilizadas se colocaron y se almacenaron en bolsas de cierre hermético en un lugar fresco y al resguardo de la luz hasta su tratamiento y análisis.

Por otra parte, la segunda mitad de los sedimentos se secó en charolas extendidas de aluminio a temperatura ambiente. Las muestras se removieron cada cuatro o cinco horas para evitar fraguado y para asegurar que estuvieran bien secas se introdujeron en una estufa con ventilación BINDER FD115-UL a 40°C y (ver Fig. 7).

d. GRANULOMETRÍA

Para realizar la granulometría se utilizaron las muestras secadas en estufa, siguiendo el método para separar en clases los materiales arenosos. Una vez que las muestras estuvieron totalmente secas, se removieron los materiales > 2 mm (guijarros, fibras orgánicas gruesas y conchas). Después se procedió a tamizarlas con un juego de tamices Standard Mesh (Tyler/US) de diferentes mallas de tamaños de luz (de 0.5 mm, 0.250 mm, 0.125 mm y 0.063 mm). Se pesó cada fracción y se guardó en bolsas con cierre hermético. Estas medidas corresponden a las dimensiones de las partículas de arenas (0.5 mm, 0.250 mm y 0.125 mm) y a las de limos y arcillas (0.063 mm).

e. CUANTIFICACIÓN DE MATERIA ORGÁNICA EN SEDIMENTOS

Para este procedimiento se utilizó el sedimento liofilizado, previamente tamizado con malla de tamaño de luz > 2 mm para remover los materiales gruesos y tamizado nuevamente a través de una malla con tamaño de luz de 0.5 mm para homogenizarlo. De acuerdo con la comparación de distintos métodos realizada por Byers *et al.* (1978), la cantidad adecuada de sedimento

solamente puede ser estimada a partir de prueba y error, o bien del conocimiento que se tenga sobre el área bentónica estudiada. En esta investigación se empleó el método de oxidación húmeda de Walkley y Black (1934) con un rendimiento de 76.6 %. Por esta razón, se pesaron 0.5 g de sedimentos y, dependiendo del gasto en la primera titulación, se cambiaron los gramos de muestra cuando fue necesario. El procedimiento fue el siguiente:

Se colocó el sedimento en un matraz Erlenmeyer de 500 mL, se agregaron 10 mL de la solución de *dicromato de potasio* (K_2CrO_7) 1 N (Karal, A.C.S.), más 20 mL de solución ácida de *sulfato de plata* ($H_2SO_4:AgSO_4$, 80:1) (CTR SCIENTIFIC, A.C.S.: CTR SCIENTIFIC). Después se agitó y se dejó reposar por 30 min. Se agregaron 200 mL de agua destilada, más 10 mL de *ácido fosfórico* (H_3PO_4) concentrado (J.T. Baker, A.C.S.).

Posteriormente, se valoró cada muestra con $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 1N (J. T. Baker, A.C.S.) acidificado con 1 mL de solución de difenilamina ácida (Dif: $H_2SO_4:H_2O$, 1:250:40) (SIGMA-ALDRICH, A.C.S.), agregando a cada matraz antes de la titulación como indicador de término de la titulación al vire de verde esmeralda (Fig. 8).

Para estandarizar el procedimiento se preparó un blanco y se tituló. Se calculó el factor F, que se empleó para conocer el contenido de MO de las muestras de acuerdo a Byers *et al.* (1978):

$$\text{Factor de corrección} = \frac{\text{mL de } K_2CrO_7}{\text{mL de Sulfato ferroso del blanco}}$$

$$MC (\%) = \left(\frac{[ml \ K_2CrO_7 - (V_2 * F)] * 0.3}{g \ de \ sedimento} \right) * (100)$$

Donde:

V_2 = Volumen de sulfato ferroso usado en la titulación.

F = Factor de corrección.

La determinación del porcentaje de MO de cada muestra se realizó por duplicado y se repitió cuando se registró una diferencia \geq a 0.2 mL de gasto de sulfato ferroso acidificado en la titulación entre duplicados.

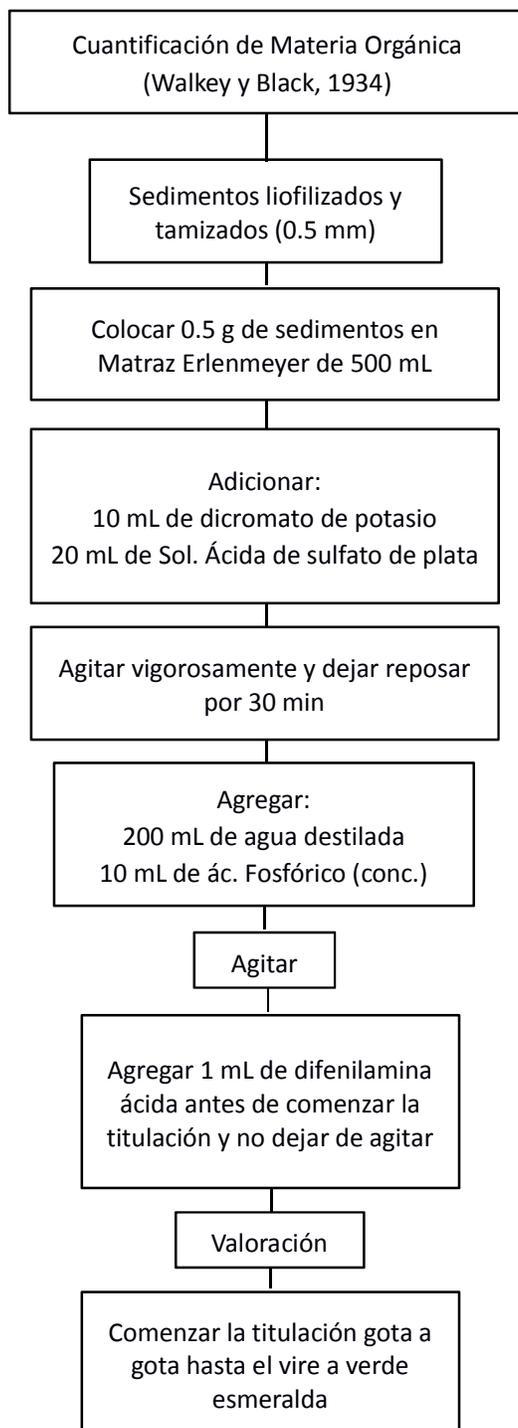


Fig. 8 Diagrama de flujo de cuantificación de Materia Orgánica en sedimentos

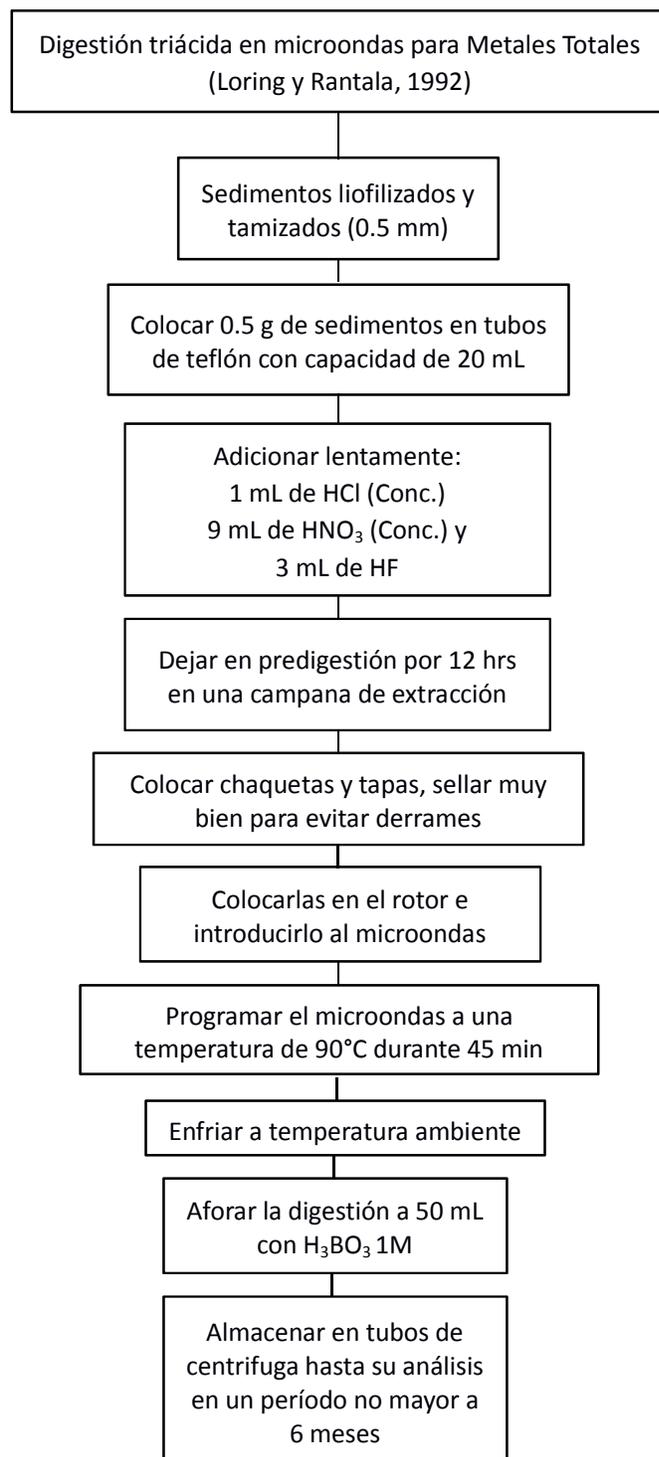
f. DIGESTIÓN ÁCIDA PARA METALES TOTALES EN SEDIMENTOS

Fig. 9 Diagrama de flujo de digestión triácida para metales totales

Para este análisis se utilizaron sedimentos liofilizados y tamizados por una malla de tamaño de luz de 0.5 mm, que corresponde a los tamaños de partículas con influencia significativa en la retención de metales (Rubio y Ure, 1993; Ritcey, 1989). La extracción de metales totales en el sedimento se realizó de acuerdo con Loring y Rantala (1992), por el método de digestión triácida con ácidos fuertes (HCl:HNO₃:HF, 1:9:3). Se pesaron con precisión 0.5 g de sedimento y material de referencia (National Institute of Standards y Technology Certificate of Analysis, 2004: Standard Reference Material® 1646a Estuarine Sediment) y se colocaron en tubos de teflón con capacidad de 20 mL.

Se agregaron lentamente a cada tubo 1 mL de HCl (Conc.) (Karal, A.C.S), 9 mL de HNO₃ (Conc.) (J. T. Baker, A.C.S) y 3 mL de HF (Reasol, A.C.S), para disolver las redes cristalinas silicatadas y liberar todos los metales asociados como el Al y Fe. Se realizó este mismo procedimiento sin HF a un tubo destinado para el sensor, evitando así que el ácido lo deshiciera. Se dejaron las muestras en predigestión por 12 horas en una campana de extracción para evitar que al acelerar la reacción en el microondas los ácidos efervescieran y se derramaran en el equipo.

Se ajustaron las tapas correctamente y se colocaron en el horno de microondas SYNTOS 3000 (Microwave Reaction System) para su digestión. El uso de este equipo tiene ventajas, como la aceleración de la descomposición, la reducción de riesgos de contaminación de la muestra y el pequeño volumen de ácido requerido; además, evita la pérdida de elementos volátiles. El extracto fue transferido a tubos de centrifuga graduados y aforado a 50 mL con una solución 1 M de H₃BO₃ (Karal, A.C.S), para regular el pH de la solución y terminar de disolver las partículas en suspensión (ver Fig. 9).

g. FRACCIONACIÓN GEOQUÍMICA EN SEDIMENTOS

Al igual que para la digestión triácida, todos los reactivos empleados fueron de grado analítico. El agua usada fue de calidad tipo 1, es decir, bidestilada con una resistividad de 18.2 MΩ/cm. Todo el material de vidrio empleado fue lavado con HNO₃ al 10 % y enjuagado con agua destilada antes de usarse.

Para determinar la fraccionación de Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sn y Zn, en sedimentos se utilizó el método propuesto por la Community Bureau of Reference (BCR) (Ure *et al.*, 1993; Nemati *et al.*, 2009). En la extracción secuencial se obtuvieron las siguientes fracciones: FX1, intercambiable; FX2, reducible; FX3, oxidable y FX4, litogénica.

El procedimiento seguido fue el siguiente: se pesó 1 g de cada muestra de sedimento liofilizado y se colocó en un matraz de 250 mL. Se añadieron 40 mL de solución A. Se mantuvo en agitación por 16 h a temperatura ambiente. Se procedió a centrifugar las muestras en equipo para centrifuga Universal 320 programada a 4500 rpm por 15 min. El sobrenadante se recolectó en tubos de centrifuga debidamente etiquetado como FX1 y se almacenó en tubos de centrifuga de polietileno. La fase sólida se enjuagó en 20 mL de H₂O desionizada, se agitó 15 min y se centrifugó a 4500 rpm por 15 min y se desechó el sobrenadante.

A la fase líquida restante se le añadieron 40 mL de solución B, se agitó por 16 h a temperatura ambiente, se centrifugó nuevamente a las mismas rpm y el mismo tiempo, se decantó el sobrenadante y se colocó en un frasco de polietileno (etiquetado como FX2). Se lavaron los residuos con 20 mL de agua destilada, se agitaron 15 min, se centrifugaron nuevamente y se desechó el sobrenadante.

A la fase líquida se agregaron 10 mL de solución F, se agitó por 1 h a temperatura ambiente y se elevó la temperatura 1 h a 85°C. En la primera media hora se redujo a 3 mL y se volvió a agregar 10 mL de solución F. Se redujo el volumen a 1 mL, se dejó enfriar, se agregaron 50 mL de solución G, se agitó durante 16 horas a temperatura ambiente, se centrifugó a 4500 rpm por 15 min y se vertió el sobrenadante en un frasco de polietileno etiquetado como FX3.

Finalmente, los residuos del paso anterior fueron digeridos con 1 mL de HCl, 9 mL de HNO₃ y 3 mL de HF en tubos de teflón, a los que se les colocaron chaquetas y tapas, para después ponerlos en el rotor e introducirlos al microondas. El extracto recuperado se aforó a 50 mL y se almacenó en tubos de centrifuga de polietileno etiquetados como FX4 (Fig. 10).

Soluciones:

- **Solución A. Ácido acético 0.11 M:**
 - 250 mL *ácido acético glacial* (Karal) a 1000 mL (Sol. 1)
 - 250 mL de Sol. 1 a 1000 ml = 0.11 M
- **Solución B. Hidrocloruro de hidroxilamina 0.1 M pH 2.0:**
 - 6.95 g de *Hidrocloruro de hidroxilamina* en 900 mL de agua destilada
 - Acidificar solución de *Hidrocarburo de hidroxilamina* con HNO₃, hasta pH 2 y llevar al aforo de 1 L
 - Esta solución se prepara el día que se usa.
- **Solución F. Peróxido de Hidrógeno (H₂O₂) (J. T. Baker, A.C.S.) al 30 %, 8.8 M a pH 2.0-3.0**
- **Solución G. Acetato de amonio 1.0 M:**
 - 77.08 g de *acetato de amonio* (SIGMA) en 900 ml de agua destilada

- Acidificar con HNO₃ a pH 2
- Llevar al aforo de 1 L

h. CUANTIFICACIÓN DE METALES EN ABSORCIÓN ATÓMICA

Se cuantificaron los metales en el espectrofotómetro de absorción atómica (AA) con horno de grafito Perkin Elmer Analyst 800 (ver Fig. 11). Para cada elemento se realizó una curva de calibración siguiendo las recomendaciones del manual del equipo. El control de calidad de la técnica se llevó a cabo con material de referencia 1646a NIST, al cual se le realizó el mismo procedimiento dependiendo del método utilizado (metales totales o FQS), sin olvidar realizar el blanco para cada lote de muestras. Una vez teniendo las absorbancias proporcionadas por el equipo, se procedió a realizar cálculos para transformar la señal en concentración y posteriormente, con los materiales de referencia, se calculó el porcentaje de recuperación.

Para el cálculo de concentración de metales, primero se realizó la corrección de los blancos de reactivos para cada lote y posteriormente se procedió con el cálculo de la concentración de acuerdo con el Programa de Intercalibración de Análisis de Suelos y Planta (1994):

$$\text{Concentración del elemento} = \frac{\mu\text{g}}{\text{L}} \text{CC} * Dm * Dv$$

Donde:

$\mu\text{g/L CC}$ = $\mu\text{g/L}$ en la curva de calibración

Dm = Dilución de la masa (volumen del extractante / g de muestra)

Dv = Dilución del volumen (aforo/alícuota)

Cálculo del porcentaje de recuperación para conocer la calidad del análisis:

$$\% \text{ de error} = \left(\frac{\text{media del valor obtenido} - \text{valor del material de referencia}}{\text{valor del material de referencia}} \right) * (100)$$

$$\% \text{ de recuperación} = 100 - \% \text{ de error}$$

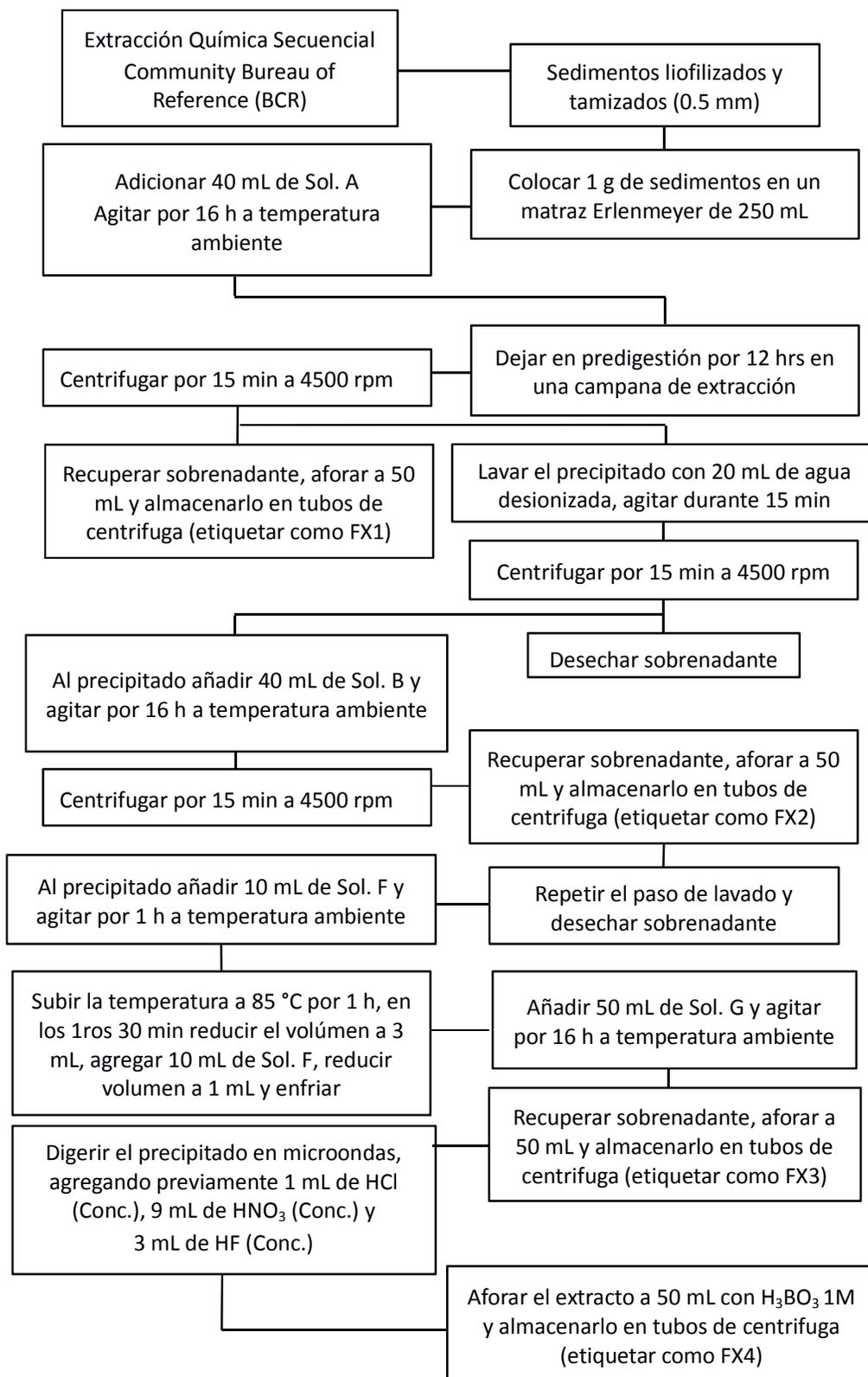


Fig. 10 Diagrama de flujo de Extracción Química Secuencial

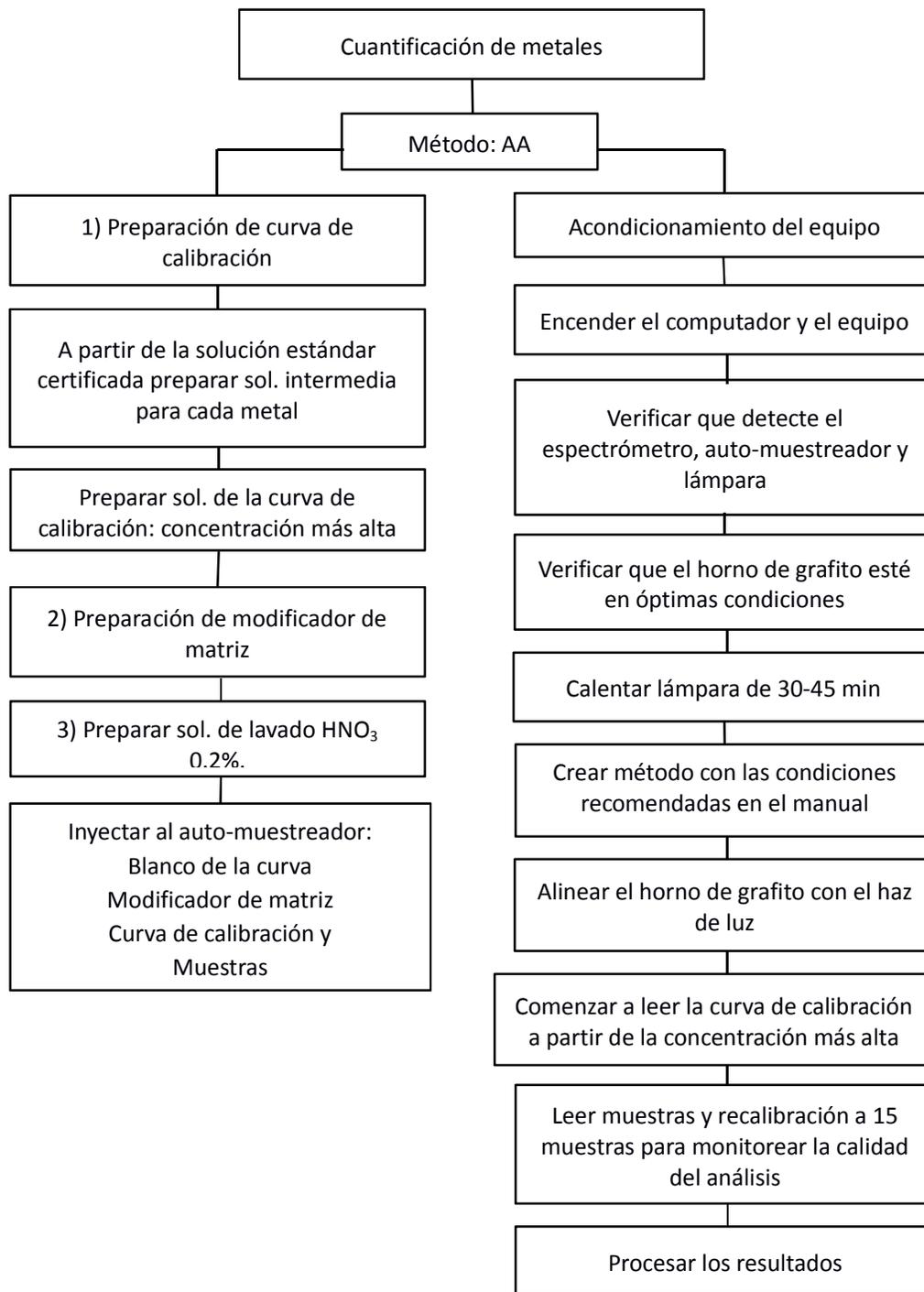


Fig. 11 Cuantificación de metales por AA con horno de grafito Perkin Elmer Analyst 800

8. RESULTADOS Y ANÁLISIS



Fig. 12 Zonificación del área de estudio

A continuación se presentan los resultados obtenidos, comenzando por la descripción de las zonas establecidas en el área de muestreo (ver Fig. 12), con el fin de entender el comportamiento de los metales en la LC.

Zona de transición:

Esta área se caracteriza por ser una zona de conexión entre el ambiente terrestre y el acuático. Dicha conexión se da por un canal natural, en el cual se encuentran algunos afloramientos de aguas subterráneas. La presencia de manglar a lo largo del canal produce una gran cantidad de materia orgánica a la cual se adsorben los metales que son arrastrados hasta la LC. Sin embargo, la creación del canal artificial de Río Lagartos puede estar alterando los patrones de adsorción y sedimentación, funcionando como 1) salida de sedimentos suspendidos, favoreciendo el proceso de exportación de éstos y de los metales adsorbidos a ellos o a los recubrimientos de materia orgánica, y 2) promoviendo una disminución del flujo hídrico natural, que puede repercutir directamente a lo largo de la laguna, lo cual ocasiona el proceso de azolvamiento por el desequilibrio hidrodinámico en el sistema. Asimismo, puede fungir como una entrada de agua oceánica, lo cual le confiere características particulares a la zona por la interacción entre el agua salobre y la marina. El aporte principal de agua proviene del canal natural.

Zona de azolve:

Esta sección está influida directamente por la creación del canal artificial del poblado de Río Lagartos, ya que interrumpe el empuje hidráulico natural de la laguna, ocasionando un proceso de azolvamiento. Este proceso, aunado a la geomorfología del extremo oeste de la zona, que tiene forma de meandro (cuello de cisne), favorece el proceso de sedimentación. Esta área tiene mayor influencia marina por el agua proveniente del canal artificial de Río Lagartos y por la entrada del poblado de San Felipe. El parcial aislamiento de la zona y el tiempo de residencia evitan que el tiempo de renovación del agua sea acelerado. Por ser una zona de acumulación, se espera encontrar altos niveles de contaminantes. No obstante, la influencia marina podría contrarrestar este efecto, por la intercompetencia iónica, en la que se desplazan rápidamente hacia la columna de agua los metales adsorbidos a los sedimentos, quedando sustituidos por los iones del agua marina.

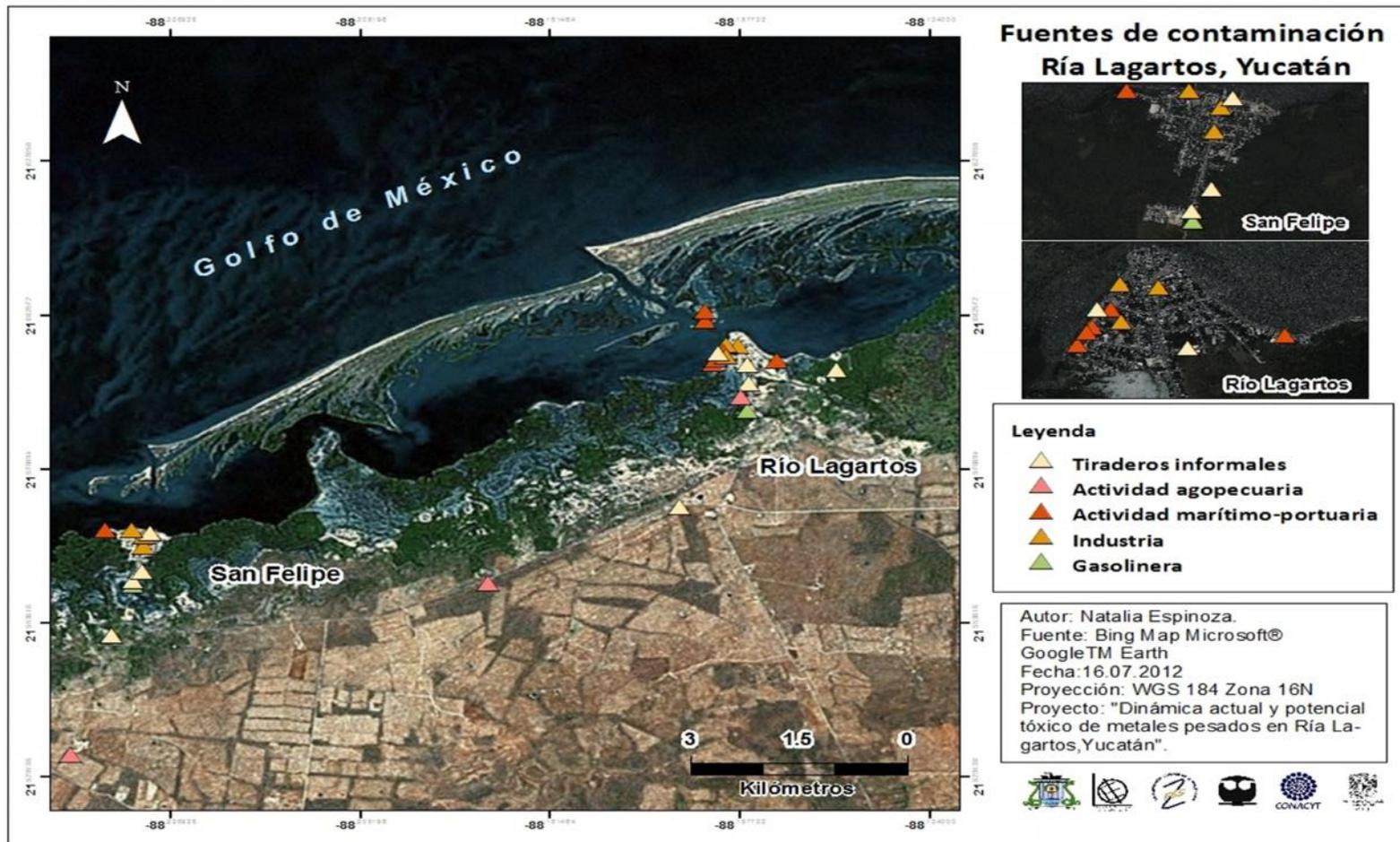


Fig. 13 Cartografía de fuentes de contaminación

Zona léntica:

Se caracteriza por tener dos entradas de agua marina, la boca natural y el canal artificial del poblado de San Felipe, con las cuales converge el flujo hídrico natural de la laguna. Los canales de dicha zona permiten el acceso continuo de agua marina, favoreciendo la renovación de agua y la remoción de sedimentos, lo cual da como resultado que se liberen más fácilmente los metales adsorbidos a los sedimentos.

Se generó un cartograma (Fig. 13) mediante el reconocimiento y geoposicionamiento en campo de las fuentes puntuales de contaminación, que se categorizaron de acuerdo al tipo de actividades desarrolladas en cada sitio con el fin de conocer si estas fuentes repercuten de alguna manera en la concentración de metales en el área de estudio.

La categorización comprende cinco fuentes: las zonas donde se disponen los residuos de forma no regulada (denominados tiraderos informales), los puntos donde se llevan a cabo actividades marítimo-portuarias (astilleros, atracaderos y embarcaderos), los sitios de actividades industriales (talleres mecánicos y ferrotlapalerías), los centros de actividad agropecuaria (granjas, empacadoras y congeladoras) y las gasolineras bien establecidas.

Las fuentes de contaminación se encuentran concentradas en ambos poblados, por lo que es de esperarse que las estaciones de muestreo más cercanas se vean más influenciadas por los posibles metales que estén ingresando a través de procesos como la lixiviación de diferentes metales provenientes de los tiraderos y el ingreso directo de Cr y As por las actividades marítimo-portuarias. Sin embargo, es necesario conocer más acerca de la hidrodinámica de la laguna para poder concluir sobre esta posible influencia de la acumulación en los sedimentos de la laguna.

La caracterización del área de estudio es fundamental en el entendimiento del comportamiento de los metales en la LC, ya que aporta información sobre los contextos hidrodinámico, físico-químico y geomorfológico, que tienen un impacto significativo en los procesos de acumulación o transporte de metales.

Una vez descrita el área de estudio, veremos los parámetros físico-químicos para obtener una descripción más puntual del área.

Con el objetivo de determinar diferencias temporales y espaciales significativas durante los períodos de muestreo, se llevó a cabo un análisis estadístico (ANOVA) de los parámetros físico-químicos (ANEXO I). El análisis temporal muestra que la profundidad y el porcentaje de material fino (limos-arcillas) (MF) no presentan variaciones significativas, a diferencia de la temperatura, oxígeno disuelto (OD), salinidad, pH y porcentaje de materia orgánica (MO). El análisis espacial muestra diferencias significativas sólo para profundidad. De esto se puede

concluir en términos generales que para cada época de muestreo la LC presentó una homogeneidad físico-química espacial pero temporalmente es heterogénea (Tabla 2).

Tabla 2 Resumen: prueba de ANOVA de los parámetros físico-químicos

Prueba de ANOVA: valor-P de la prueba-F con un nivel de 95 % de confianza de la variación espacio-temporal de los parámetros físico-químicos		
Parámetro	Temporal	Espacial
Profundidad	0.24	0
Temperatura	0	1
OD	0.03	0.22
Salinidad	0	0.34
pH	0	0.51
Porcentaje de MF	0.05	0.30
Porcentaje de MO	0	0.90

En RL1, RL6, RL7 y RL8 se observa un decremento significativo de la profundidad durante la época de Nr, el cual está asociado a un proceso de erosión de la zona por efecto de los vientos que promueven la resuspensión del MF. Esto se muestra en la Fig. 14 a, donde la profundidad en dichas estaciones presenta un comportamiento inversamente proporcional al del MF (Fig. 14 f) para esa misma época; es decir que en Nr las estaciones RL1, RL6, RL7 y RL8 son zonas de erosión (menos profundas) de MF. De acuerdo con lo esperado, los niveles más bajos de profundidad se presentan en temporada de Sc y se deben al efecto de la ausencia de precipitación pluvial y a la alta tasa de evaporación, la cual es superior a 1,200 mm año⁻¹ (CONANP, 2007), lo que promueve una disminución de la columna de agua.

En la Fig. 14 g se muestra que el porcentaje de MO de la estación RL1 a RL5 es bajo (< 2 %) en los períodos de Ll y Nr, pero RL4 presenta un incremento en Ll, probablemente por las cubiertas orgánicas asociadas al material particulado suspendido, que precipita y se acumula. RL1 en Sc es el único punto con contenido bajo de MO (1.1 %), posiblemente por el efecto de resuspensión del MF y la MO asociada transportada hacia la zona de azolve, durante la abrupta disminución del nivel de la columna de agua (efecto de lavado). Las demás estaciones presentan alto contenido de MO, que supera el 5 %, lo cual se considera un sistema rico en MO (Gómez y Verduzco, 1992). Esto se debe probablemente a la muerte y descomposición de la biota sésil, causadas por la variación de la profundidad de 2.5 m en Ll a 40 cm en Sc y por el cambio de las condiciones a valores extremos de salinidad y temperatura, por lo que resulta

difícil el sostenimiento de la biota. A partir de RL6 las concentraciones en LI y Nr son más homogéneas, excepto RL10, que en LI presenta un contenido de MO menor a la media del sitio; al compararlo con el porcentaje de MF, vemos que el comportamiento es inversamente proporcional (ver Fig. 14 f y g); es decir que particularmente en esta estación se da un aporte de material fino carente de recubrimientos orgánicos, lo cual se esperaría en un evento de lixiviación de una cuenca hidrológica, pero en este caso es probable que este material sedimentario inorgánico provenga del acuífero. Esto apoya lo anteriormente sugerido con respecto a la entrada de agua dulce proveniente del acuífero en LI por empuje hidráulico; sin embargo, se requiere mayor estudio en este sentido para poder concluir al respecto.

En cuanto a la temperatura, en Nr se observa que la columna de agua se enfría por la disminución de la temperatura ambiental. Este fenómeno es ocasionado por el incremento de la cobertura nubosa que disminuye la irradianza, así como por la continua acción eólica característica de este período, que mantiene la columna de agua en movimiento, promoviendo la pérdida de calor, mientras que en LI y Sc la temperatura permanece constante (Fig. 14 b). De RL1 a RL5 (zona léntica) se observa poca disminución en Sc; esto se explica por la mayor profundidad que presentan (1.5-2 m) con respecto a toda la LC y la poca variación durante las tres temporadas de muestreo.

El pH es constante espacialmente (Fig. 14 c), mientras que en RL8, RL9, RL10 y RL11 disminuye ligeramente durante Nr y Sc. En general, la LC es un ambiente que tiende a la alcalinidad debido a su origen kárstico, el cual le confiere una gran capacidad de amortiguación del pH debido al sistema de carbonato-bicarbonato.

La granulometría se realizó para determinar la proporción de limos y arcillas (<63 μ m) en los sedimentos. El material fino (<63 μ m) es al que preferentemente se adsorben los contaminantes debido a su superficie relativa (Loring y Rantala, 1987), por lo que es de esperar que haya concentraciones elevadas de contaminantes, tales como los metales que estarán adsorbidos preferentemente a los recubrimientos orgánicos de los sedimentos finos. Durante LI se detectó en tres estaciones (RL4, RL8 y RL10) una acumulación de materiales finos, la cual puede ser causada por el transporte de material terrestre, producto de los procesos de erosión o lixiviación.

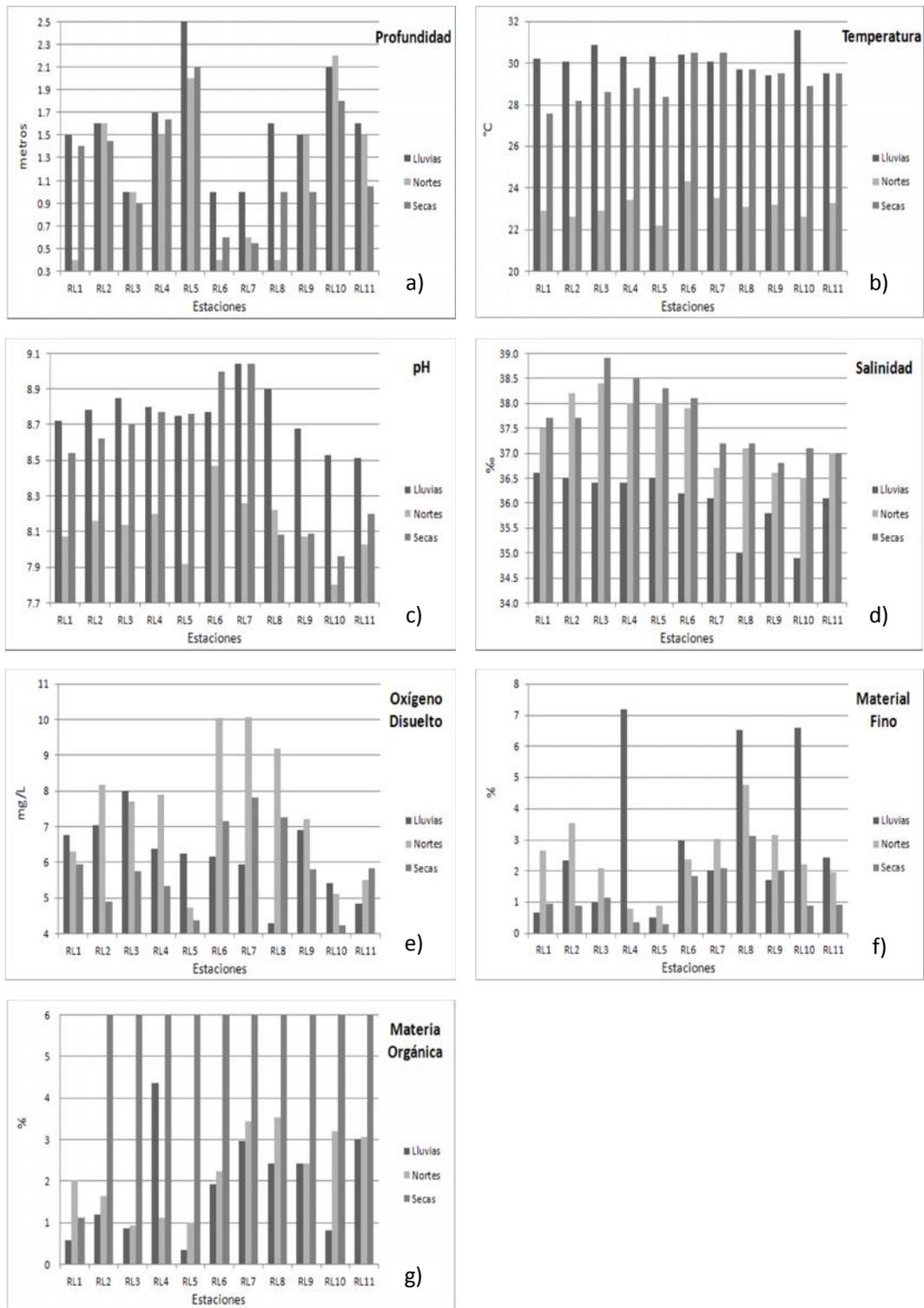


Fig. 14 Variación espacio temporal de parámetros físico-químicos, porcentaje de material fino y de materia orgánica

Tabla 3 Porcentaje de recuperación del método de metales totales

Control de calidad de la cuantificación de metales totales con el Standard Reference Material® 1646a Estuarine Sediment (National Institute of Standards & Technology, 2004)						
Metales	MR (mg Kg ⁻¹)	MR1	MR2	MR3	% Error	% Recobro
Al	2.297 ±0.018 %	2.59	1.81	1.45	±15.11	84.89
As	6.23 ±0.21	4.66	8.06	3.051	±15.62	84.38
Cd	0.148 ±0.007	0.14	0.18	0.141	±5.49	94.51
Cr	40.9 ±1.9	33.37	32.49	37.89	±15.43	84.57
Cu	10.01 ±0.34	21.14	9.82	4.62	±18.51	81.49
Fe	2.008 ±0.039 %	1.92	3.14	1.65	±11.35	88.65
Mn	234.5 ±2.8	271.74	201.54	248.88	±2.66	97.34
Ni	23	30.76	20.02	23.44	±7.56	92.44
Pb	11.7 ±1.2	5.04	23.88	4.856	±3.74	96.26
Sn	1	1.29	1.1	1.2	±19.66	80.34
Zn	48.9 ±1.6	47.32	42.91	54.58	±1.28	98.72

Los valores de las técnicas analíticas reportados en este estudio fueron obtenidos bajo el siguiente control de calidad: para la cuantificación de metales totales por el método de digestión triácida se tiene un grado máximo de error ± 20 % con respecto al material de referencia utilizado (1646^a Estuarine Sediment) (Tabla 3), mientras que para el método de FQS (

Control de calidad de la cuantificación de metales por el método de FQS Standard Reference Material® 1646a Estuarine Sediment (National Institute of Standards & Technology, 2004)							
	MR (mg Kg ⁻¹)	FX1	FX2	FX3	FX4	% Error	% Recuperación
Al	2.297 ±0.018 %	0.132	0.172	0.81	1.452	±11.71	88.29
As	6.23 ±0.21	0.051	0.006	0	4.85	±21.24	78.76
Cd	0.148 ±0.007	0.012	0.023	0.036	0.096	±12.84	87.16
Cr	40.9 ±1.9	1.272	7.666	11.007	24.423	±8.48	91.52
Cu	10.01 ±0.34	1.904	1.198	5.229	3.074	±13.93	86.07

Fe	2.008 ±0.039 %	0.358	0.394	1.043	0.438	±11.20	88.8
Mn	234.5 ±2.8	131.2	108.3	2.671	0.461	±3.49	96.51
Ni	23	2.688	5.302	7.289	11.146	±14.89	85.11
Pb	11.7 ±1.2	0.219	0.312	1.881	8.603	±5.85	94.15
Sn	1	0.195	0.093	0.079	0.671	±3.8	96.2
Zn	48.9 ±1.6	10.91	13.09	8.318	12.793	±7.74	92.26

Tabla 4) se obtuvo un grado de variación de ± 20 %. Por lo tanto, los análisis realizados son confiables (Loring y Rantala, 1992), ya que el intervalo de pérdida o sobreestimación del elemento no sobre pasa ± 20 %.

En la Tabla 5 se observan diferencias significativas temporales y espaciales (ANOVA $p \leq 0.05$) en la concentración total de Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sn y Zn durante los períodos de muestreo (ANEXO II). En el análisis temporal existen diferencias significativas para tres elementos (As, Cr y Zn), lo cual indica una heterogeneidad temporal, probablemente dirigida por las condiciones ambientales específicas de cada época. Por otro lado, en el análisis espacial no se registraron diferencias significativas. Por lo tanto, en términos generales y desde el punto de vista estadístico, la concentración de metales a lo largo de la laguna es homogénea. Sin embargo, algunas de las estaciones presentan concentraciones cuyo comportamiento sale de la media y que serán discutidas en su momento.

Control de calidad de la cuantificación de metales por el método de FQS Standard Reference Material® 1646a Estuarine Sediment (National Institute of Standards & Technology, 2004)							
	MR (mg Kg ⁻¹)	FX1	FX2	FX3	FX4	% Error	% Recuperación
Al	2.297 ±0.018 %	0.132	0.172	0.81	1.452	±11.71	88.29
As	6.23 ±0.21	0.051	0.006	0	4.85	±21.24	78.76
Cd	0.148 ±0.007	0.012	0.023	0.036	0.096	±12.84	87.16
Cr	40.9 ±1.9	1.272	7.666	11.007	24.423	±8.48	91.52
Cu	10.01 ±0.34	1.904	1.198	5.229	3.074	±13.93	86.07
Fe	2.008 ±0.039 %	0.358	0.394	1.043	0.438	±11.20	88.8
Mn	234.5 ±2.8	131.2	108.3	2.671	0.461	±3.49	96.51
Ni	23	2.688	5.302	7.289	11.146	±14.89	85.11
Pb	11.7 ±1.2	0.219	0.312	1.881	8.603	±5.85	94.15
Sn	1	0.195	0.093	0.079	0.671	±3.8	96.2

Zn	48.9 ±1.6	10.91	13.09	8.318	12.793	±7.74	92.26
-----------	--------------	-------	-------	-------	--------	-------	-------

Tabla 4 Porcentaje de recuperación del método de FQS

Tabla 5 Resumen: prueba de ANOVA de la concentración total de metales

Prueba de ANOVA: valor-P de la prueba-F con un nivel de 95 % de confianza de la variación espacio-temporal de la concentración total de metales		
Elemento	Temporal	Espacial
Al	0.40	0.47
As	0	0.99
Cd	0.34	0.19
Cr	0	0.91
Cu	0.14	0.76
Fe	0.57	0.90
Mn	0.24	0.96
Ni	0.99	0.14
Pb	0.23	0.50
Sn	0.82	0.11
Zn	0	0.57

ALUMINIO

El aluminio no presenta diferencias significativas temporales ni espaciales ($p= 0.40$ y 0.47 respectivamente). Sin embargo, su comportamiento no es homogéneo, pues varía desde no detectado (ND) hasta una concentración menor a 1.5 % en la misma estación, lo cual puede deberse a que este elemento esté siendo desorbido de la matriz sedimentaria debido a la competencia por los espacios de adsorción ocupados por los iones y cationes del agua marina o a que el sedimento presente no sea terrígeno, ya que, de acuerdo con Loring y Rantala (1992), el Al está presente en los sedimentos terrestres (de ahí su utilidad como trazador). Es probable, por lo tanto, que los sedimentos presentes sean en su mayoría producto de la erosión de los carbonatos de la plataforma emergida o sedimentos biogénicos. Las estaciones RL1, RL2, RL3 y RL4 de la zona léntica (Fig. 16) presentan concentraciones heterogéneas de Al temporal y espacialmente. Esta variación puede estar reflejando el cambio entre sedimentos marinos y terrígenos, ya que los marinos se presentan en concentraciones del orden de 10^{-9} M, mientras que en sedimento de origen terrígeno la concentración es porcentual con un valor promedio de 8.2 % (Gelado, 1993). Con base en estos datos, podemos suponer que las concentraciones obtenidas en general durante Ll y Nr probablemente se deban al arrastre de material terrígeno hacia la laguna, mientras que en Sc es probable que haya un mayor porcentaje de material biogénico o carbonatado.

En términos generales, las concentraciones obtenidas están por debajo de los niveles reportados en la tabla de referencia de la NOAA (2004) (*Screening Quick Reference Tables, SQUIRTs National Oceanic and Atmospheric Administration*), donde se cita un conjunto de datos, entre los cuales se señala que el valor de la concentración que ocasiona *efecto mínimo evidente* en bioensayos realizados con neonatos es de 1.8 % para el Al (Tabla 6).

Jain (2004), propone el código RAC, en el cual plantea que si las fracciones más móviles (es decir, la intercambiable, la reducible y la oxidable) suman un porcentaje de la concentración total menor al 1 %, se consideran seguras para el medio ambiente (*sin riesgo*). Sin embargo, si estas mismas fracciones representan más del 50 % del total del elemento, son consideradas con potencial de *riesgo muy alto* (Tabla 7), ya que, dependiendo de las condiciones físico-químicas y geoquímicas del sistema, su liberación de los sedimentos hacia la columna de agua y su probable ingreso a la red trófica pueden verse favorecidas. Como se muestra en la Fig. 15, el Al es muy estable, ya que se encuentra ligado a la fase litogénica que se caracteriza por permanecer unido a la red cristalina. Por lo tanto, el ingreso a la red trófica no es factible.

Tabla 6 Concentración mínima de daño evidente SQiRTs NOAATM

Valores de referencia de la NOAA, 2004 (*Screening Quick Reference Tables, SQiRTs National Oceanic and Atmospheric Administration*)

(Unidades $\mu\text{g g}^{-1}$)	TEL	ERL	PEL	ERM	AET
Aluminio					1.8 %
Arsénico	7.24	6.2	41.6	70	35
Cadmio	0.676	1.2	4.21	9.6	3.0
Cromo	52.3	81	160.4	370	62
Cobre	18.7	34	108.2	270	390
Hierro					22 %
Manganeso					260
Níquel	15.9	20.9	42.8	51.6	110
Plomo	30.24	46.7	112.180	218	400
Estaño	0.048				>3.4 como TBT
Zinc	124	150	271	410	410

TEL= efecto mínimo
ERL= efecto bajo
PEL= efecto probable

ERM= mediana del rango de efectos
AET= efecto mínimo evidente

Tabla 7 Código de riesgo

Código de riesgo (RAC) propuesto por Jain (2004)

Categoría	Criterio (%)
<i>Sin riesgo</i>	< 1
<i>Riesgo bajo</i>	1-10
<i>Riesgo moderado</i>	11-30
<i>Riesgo alto</i>	31-50
<i>Riesgo muy alto</i>	>50

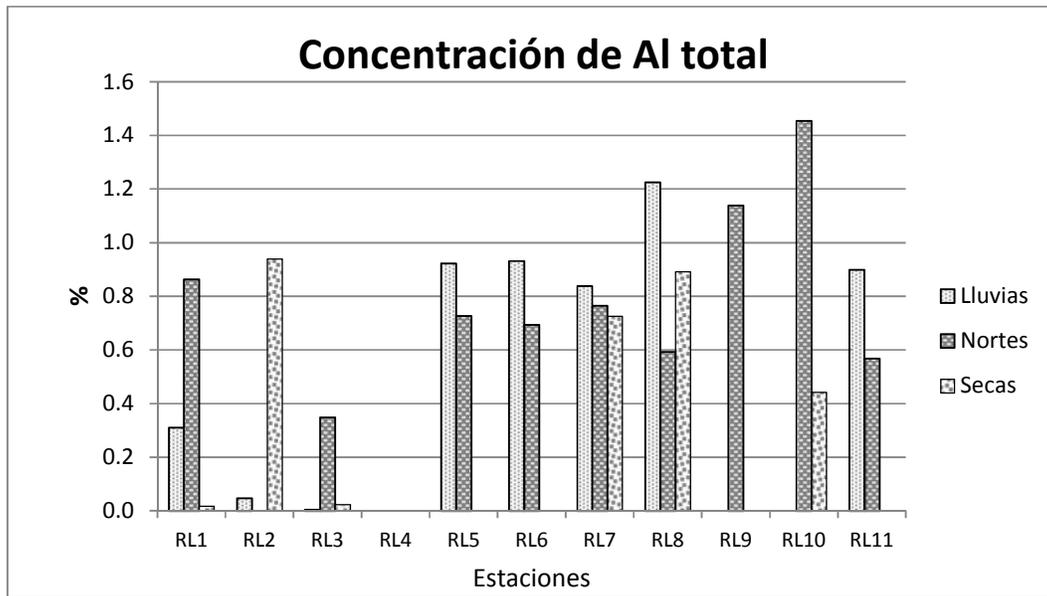


Fig. 16 Concentración de Al total en sedimentos superficiales

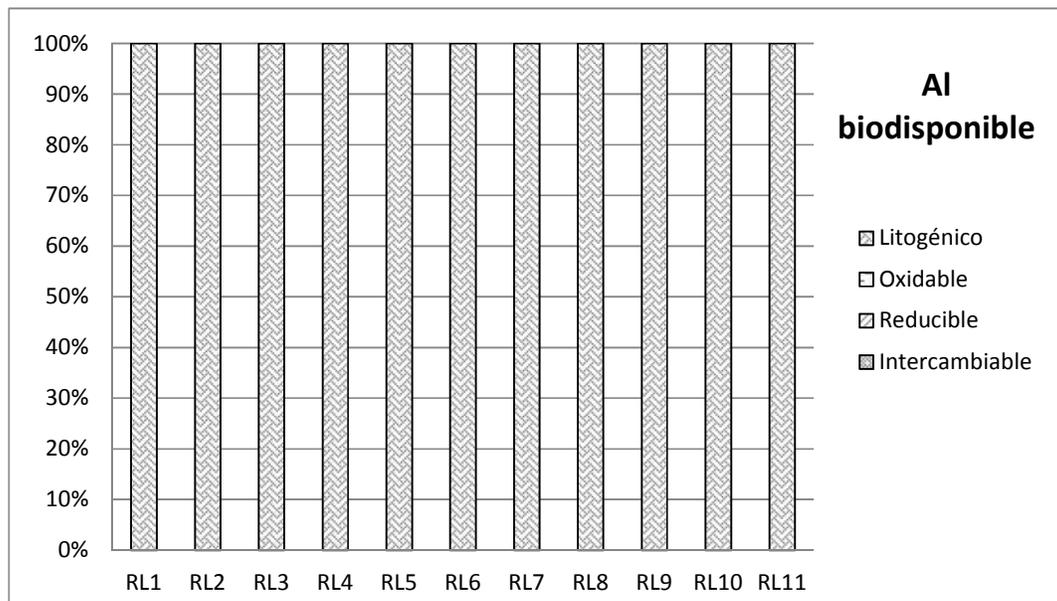


Fig. 15 Concentración de Al biodisponible en sedimentos superficiales

ARSÉNICO

El As no presenta diferencias significativas ($p= 0.99$) espacialmente. La concentración tiene un comportamiento homogéneo a lo largo de la laguna (Tabla 5). Sin embargo, existen diferencias temporales significativas ($p= 0$). Esto nos habla de que la geoquímica del As podría estar controlada por las variaciones climáticas y los cambios físico-químicos o de aporte que se generan en el sistema. Como se observa en la Fig. 17, durante la época de Sc el As total en sedimentos superficiales tiene una concentración media de $77.68 \mu\text{g g}^{-1}$, mientras que durante los períodos de Ll y Nr es de 65.6 y $62.3 \mu\text{g g}^{-1}$ respectivamente. El incremento en Sc posiblemente está asociado con la coprecipitación del As presente en el material particulado, la cual se da cuando este elemento se liga con los recubrimientos orgánicos o con la MO, cuando ocurre la oxidación de sulfuros (generados por la descomposición de la MO), que son capaces de liberar el arsénico de la roca caliza (Molina, 2004), y, probablemente, cuando se presenta el ingreso de sedimentos de origen marino pobres en arsénico.

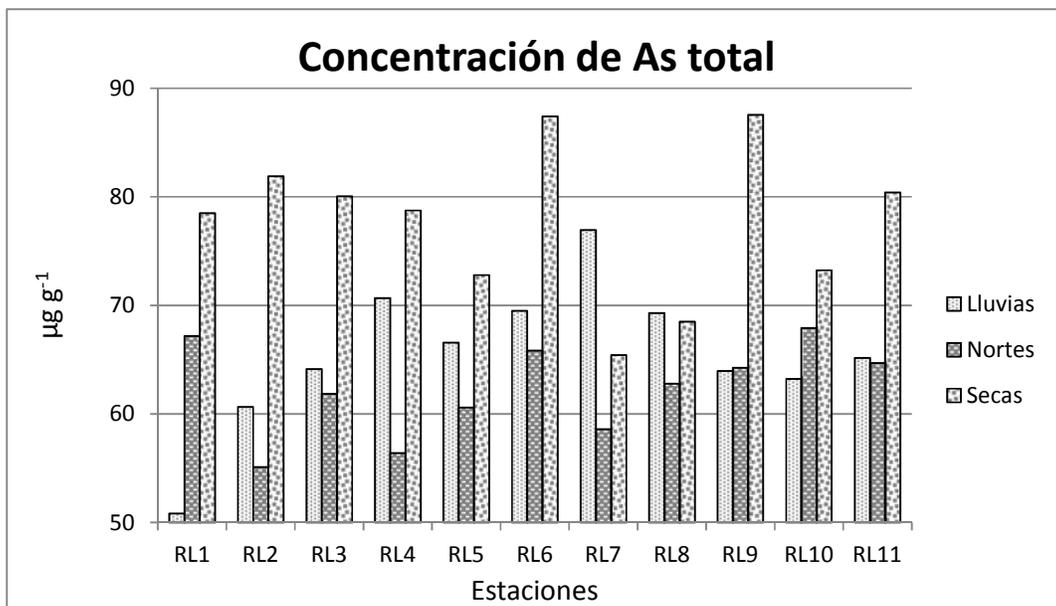


Fig. 17 Concentración de As total en sedimentos superficiales

Las concentraciones obtenidas en este trabajo no rebasan los $90 \mu\text{g g}^{-1}$, por lo que se ubican bajo la clasificación de la NOAA (2004) (Tabla 6) en el intervalo de *efecto medio*, con una concentración sugerida de 70 a $97 \mu\text{g g}^{-1}$. Sin embargo, los bioensayos con bivalvos reportan que la concentración a la que los organismos tienen *efecto mínimo evidente* es a partir de $35 \mu\text{g g}^{-1}$. Por lo tanto, la concentración de As en sedimentos rebasa los niveles sugeridos.

Con respecto al riesgo potencial, las sumas de las fracciones intercambiable, reducible y oxidable presentan niveles de As menores al 10 % (Fig. 18) a lo largo de la laguna, lo cual implica un *riesgo bajo* potencial de estar biodisponible para los organismos presentes en el medio, excepto en el caso de los de hábitos detritívoros (Jain, 2004).

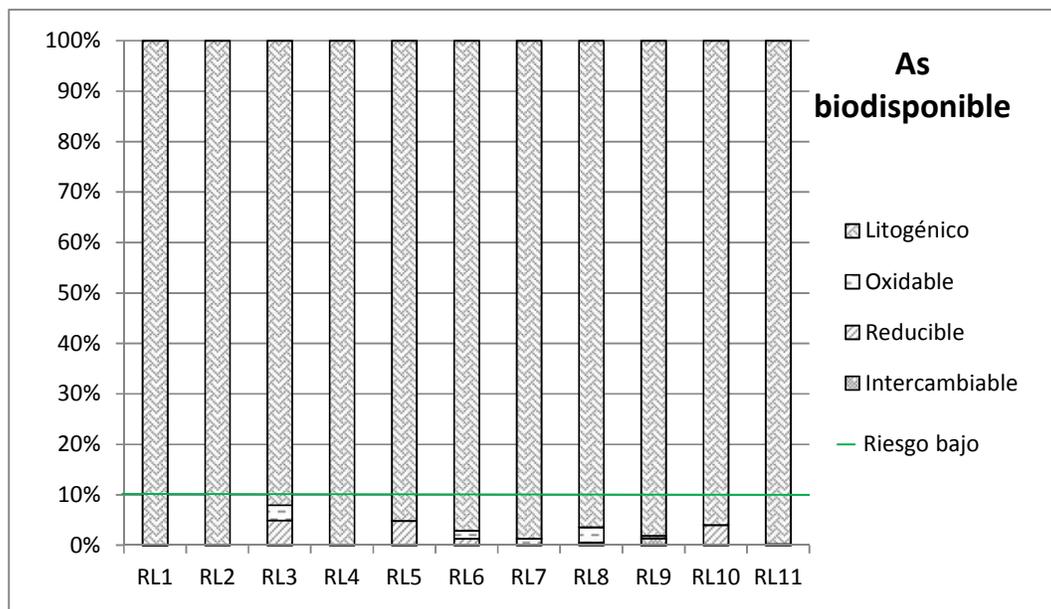


Fig. 18 Concentración de As biodisponible en sedimentos superficiales

CADMIO

En el caso del Cd no existen diferencias significativas temporales ($p=0.34$) ni espaciales ($p=0.19$), por lo que su concentración total tiende a ser homogénea en las tres temporadas, con una media de $0.083 \mu\text{g g}^{-1}$ en Ll, $0.054 \mu\text{g g}^{-1}$ en Nr y $0.033 \mu\text{g g}^{-1}$ en Sc (Tabla 8), lo que indica que probablemente la geoquímica de este metal puede estar dirigida, en magnitudes similares, por las variaciones climáticas y por las fuentes presentes. Sin embargo, hay estaciones de muestreo, principalmente en Ll, que merecen una mayor discusión. El Cd es un componente natural de los sedimentos marinos y está asociado al contenido de MO, con el cual forma complejos (Villanueva y Vázquez, 1992). Cabe resaltar que en las estaciones RL1 y RL3 durante Ll y RL2 en Ll y Nr se alcanzan los niveles máximos espacial y temporalmente (Fig. 19). Por lo tanto, es posible que la alta concentración en estos puntos dependa principalmente de los aportes por agua dulce, probablemente asociados a procesos tales como la infiltración de las aguas negras almacenadas en fosas sépticas o el manejo deficiente de los desechos domésticos (Vázquez y Páez, 1987). Ambas situaciones están presentes en los dos poblados del área de

estudio, donde incluso los pobladores van ganando terreno a la ría utilizando como relleno la basura, a lo que se suman las descargas directas de los drenajes de las viviendas colindantes.

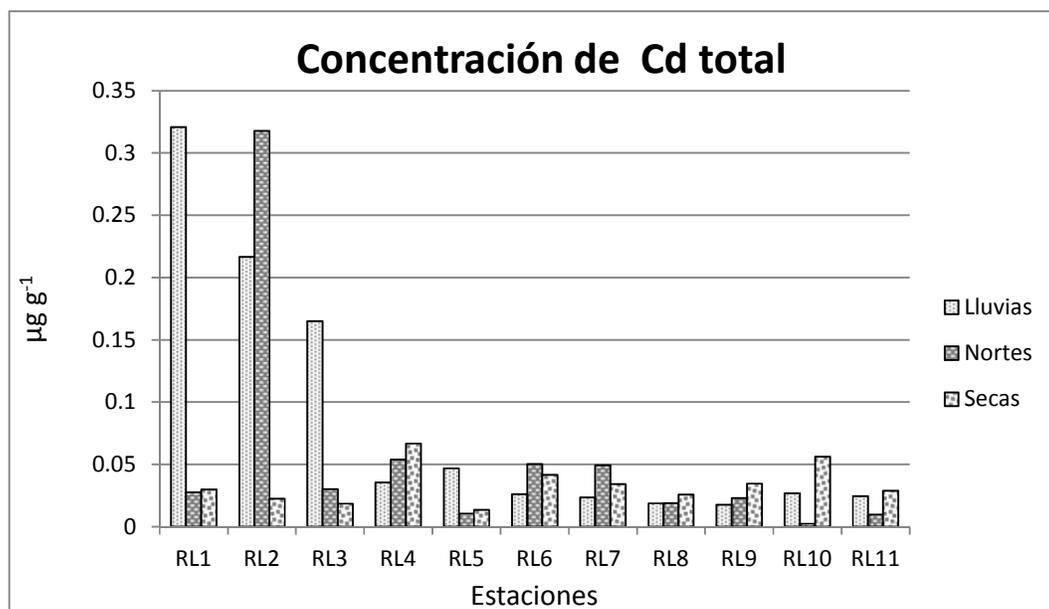


Fig. 19 Concentración de Cd total en sedimentos superficiales

De acuerdo a la clasificación de la NOAA (2004), las concentraciones reportadas en el presente trabajo están dentro de la categoría de *efecto mínimo* (Tabla 6), que registra un intervalo de 0.676 a 1.19 $\mu\text{g g}^{-1}$. Por lo tanto, las altas concentraciones que encontramos no implican un efecto adverso sobre los organismos, ya que en bioensayos con neonatos se reporta que 3 $\mu\text{g g}^{-1}$ es la concentración que causa *efecto mínimo evidente*.

La concentración de Cd potencialmente biodisponible (Fig. 20) obtenida de la suma de las fracciones intercambiable, reducible y oxidable sobrepasa el 50 % de la concentración total. Por lo tanto, se ubica en la categoría de *riesgo muy alto* (Tabla 7). Ésta sería una situación alarmante si la concentración total de Cd fuera superior a 3 $\mu\text{g g}^{-1}$, valor propuesto por la NOAA (2004) (Tabla 6). Sin embargo, el Cd presente, pese a que es potencialmente biodisponible, no tiene un nivel de concentración que represente un riesgo potencial.

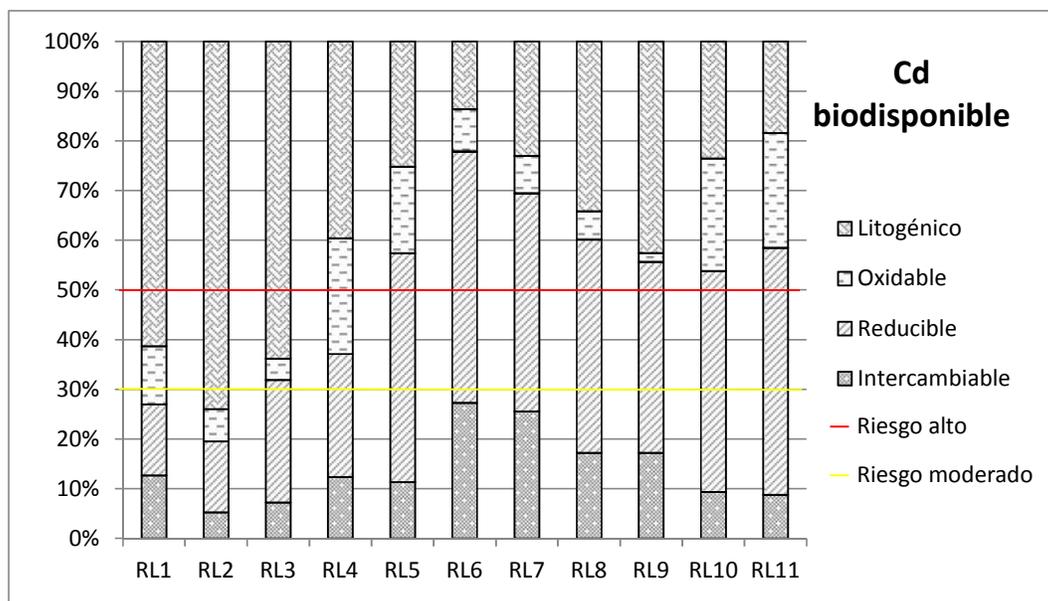


Fig. 20 Concentración de Cd biodisponible en sedimentos superficiales

Tabla 8 Concentración media de metales totales en sedimentos superficiales

Concentración media ($\mu\text{g g}^{-1}$) y desviación estándar por temporada de metales totales en sedimentos superficiales			
Metal	Ll	Nr	Sc
Al	0.64 ± 0.45	0.79 ± 0.32	0.5 ± 0.41
As	65.55 ± 6.6	62.3 ± 4.25	77.68 ± 7.09
Cd	0.083 ± 0.1	0.054 ± 0.08	0.033 ± 0.015
Cr	3.45 ± 1.85	7.99 ± 4.61	9.72 ± 2.89
Cu	2.77 ± 1.88	1.39 ± 1.37	1.5 ± 1.24
Sn	0.23 ± 0.14	0.2 ± 0.08	0.23 ± 0.04
Fe	0.73 ± 0.45	0.64 ± 0.24	0.59 ± 0.21
Mn	17.23 ± 6.8	23.04 ± 6.86	20.13 ± 9.88
Ni	1.68 ± 0.38	1.67 ± 0.75	1.69 ± 0.87
Pb	0.66 ± 0.43	0.37 ± 0.22	0.64 ± 0.49
Zn	40.14 ± 8.25	32.32 ± 10.48	20.57 ± 5.93

Ll= lluvias; Nr= nortes; Sc= secas

CROMO

La concentración total de Cr en sedimentos no presenta variación espacial significativa espacial ($p=0.91$), pero sí presenta una variación temporal significativa ($p=0$) (Tabla 5), con una media en LI de 3.45, en Nr de 7.99 y en Sc de 9.72 $\mu\text{g g}^{-1}$ (Tabla 8). De acuerdo con Villanueva y Vázquez (1992), la concentración de dicho elemento es directamente proporcional al contenido de MO (Fig. 14 g); es decir que si el contenido de MO es pobre, va a existir una baja concentración del elemento. En este caso, en Sc hay una concentración mayor que la promedio de Cr, la cual puede estar asociada al contenido de MO, que es superior al 5%. Por otra parte, durante LI (Fig. 21) se presenta una concentración menor con respecto a las otras temporadas, que puede ser causada por el bajo contenido de MO (1 a 4%) o por la resuspensión de sedimentos finos por incremento en la turbulencia en el agua de la LC durante esta temporada. De igual forma, la presencia de Cr en el sistema se explica a través de las prácticas de relleno con basura y lixiviados provenientes de fosas sépticas, pero también es probable que haya Cr presente asociado a descargas urbanas y marítimo-portuarias directas, como las originadas por los astilleros, donde se usa este elemento en algunos líquidos anticorrosivos para lavar las lanchas, y por las empacadoras de pescado, que utilizan compuestos con Cr para la preservación del producto.

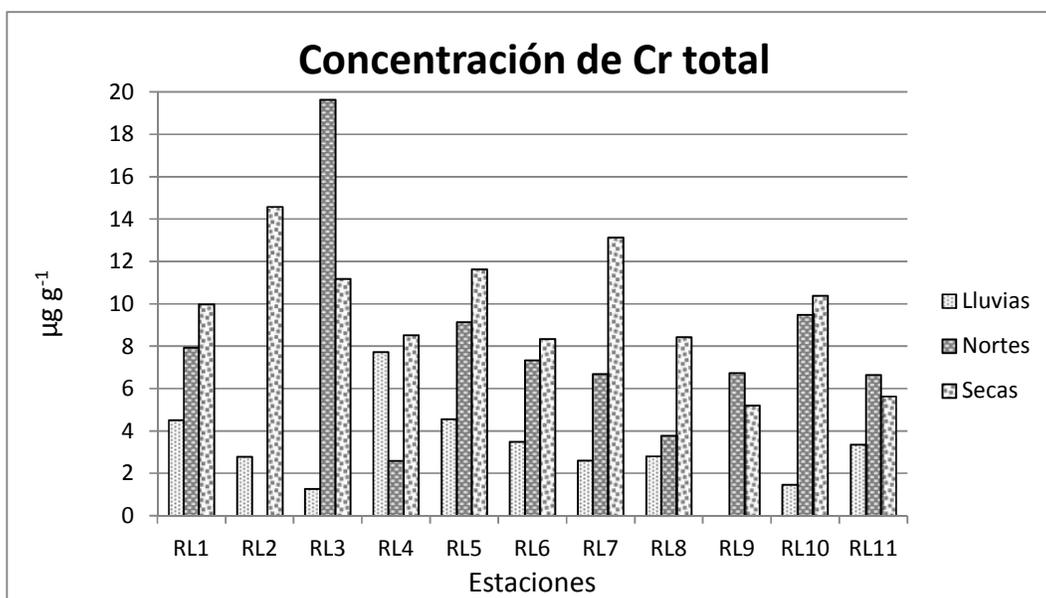


Fig. 21 Concentración de Cr total en sedimentos superficiales

Según la categoría propuesta por la NOAA (2004) (Tabla 6), el Cr presente en los sedimentos superficiales de la laguna no entra en el nivel de *efecto mínimo*, que registra una concentración de 52.3-80.99 $\mu\text{g g}^{-1}$, siendo 62 $\mu\text{g g}^{-1}$ la concentración mínima donde se observa

un efecto mínimo evidente en bioensayos con neonatos. El valor máximo de este estudio es menor a los $20 \mu\text{g g}^{-1}$, por lo que la concentración de Cr aún no representa ningún tipo de riesgo para los organismos.

La fraccionación del Cr bajo el código de riesgo de Jain (2004) (Tabla 7) ubica las estaciones RL3, RL5, RL6, RL7 y RL11 en la categoría de *riesgo muy alto*, ya que las fracciones más móviles suman una concentración que es superior al 50 %. Dos estaciones (RL6 y RL7) pertenecen a la zona de acumulación. Sin embargo, la concentración biodisponible más elevada está presente en la estación RL11 (zona de transición), por lo que es probable que el Cr sea de origen continental, quizá asociado a actividades marítimo-portuarias. Las estaciones RL1, RL2 y RL8 se encuentran en la categoría de *riesgo alto*, mientras que las estaciones RL4 y RL9 son las que poseen los valores más bajos de biodisponibilidad (Fig. 22), lo cual las coloca en la categoría de *riesgo moderado*. Desde esta perspectiva, estos resultados son alarmantes, pero, dado que la concentración total de Cr en sedimentos superficiales es relativamente baja, es probable que no exista un riesgo real para el sistema durante el período de muestreo analizado (Sc).

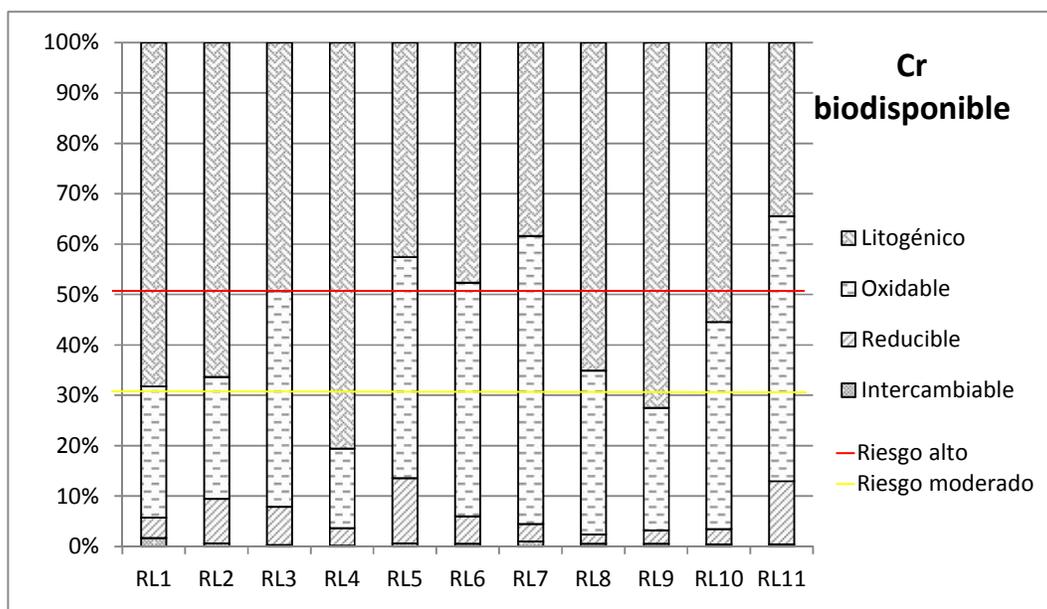


Fig. 22 Concentración de Cr biodisponible en sedimentos superficiales

COBRE

Este elemento no tiene diferencias temporales o espaciales significativas ($P=0.14$ y 0.76) (Tabla 5). Presenta concentraciones promedio de 2.77 , 1.39 y $1.5 \mu\text{g g}^{-1}$ para los períodos de Ll, Nr y Sc

respectivamente (Tabla 8), obteniendo una mayor concentración en época de LI a lo largo de la laguna. Se sugiere que probablemente el Cu en dicha temporada está siendo transportado por efecto de lavado de materiales terrígenos y resuspendido en la columna de agua por efectos físico-químicos del medio en Nr y Sc (es decir, principalmente por la competencia de los espacios de adsorción del MF entre los metales y las sales del agua de mar).

Las concentraciones obtenidas en Nr y Sc en general son menores que en LI (Fig. 23) y se presentan principalmente en la zona de azolve, por lo que es probable que la concentración de Cu en LI esté relacionada con aportes continentales (proceso de escorrentía). En el caso particular de RL11 no se presenta concentración de este elemento en Nr y Sc, lo cual se puede deber a que esté siendo desorbido de los sedimentos y reincorporando a la columna de agua, ya que en dichos períodos la salinidad aumenta y se da un proceso de intercompetencia catiónica; además, el hecho de que las sales tengan más afinidad con los espacios de adsorción del MF y la MO promueve que los metales sean desplazados de los sedimentos y vuelvan a la columna de agua.

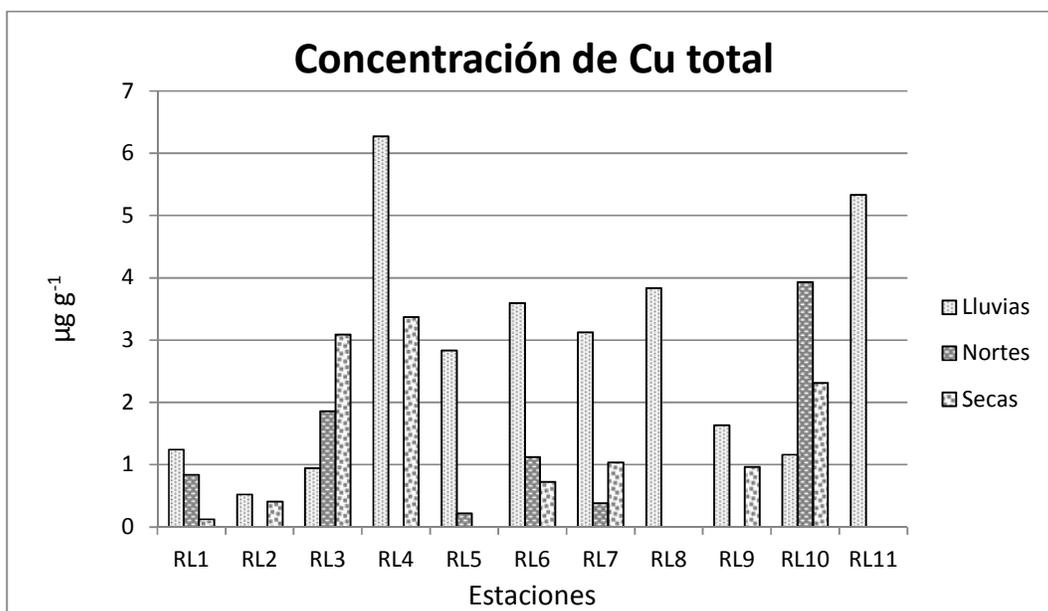


Fig. 23 Concentración de Cu total en sedimentos superficiales

De acuerdo con lo reportado por la NOAATM SQUIRTs, los niveles máximos ($< 7 \mu\text{g g}^{-1}$) obtenidos en este estudio están muy por debajo de la concentración mínima registrada como nivel de *efecto mínimo*, que tiene un valor de $18.7 \mu\text{g g}^{-1}$ (Tabla 6). Por otra parte, los bioensayos con larvas de ostiones registran que los niveles con *efecto mínimo evidente* corresponden a una concentración de $390 \mu\text{g g}^{-1}$. Por lo tanto, en general la concentración de Cu en sedimentos superficiales de RL es muy baja.

De acuerdo con el código propuesto por Jain (2004), el Cu se encuentra en la categoría de *riesgo muy alto* (Tabla 7), ya que es potencialmente biodisponible (Fig. 24), pues más del 50 % corresponde a las fracciones intercambiable, reducible y oxidable. Lo que indica que este metal se adsorbe a las fracciones más móviles y puede ingresar a la cadena trófica; sin embargo, su concentración total es baja y, por lo tanto, no implica un riesgo real para el sistema.

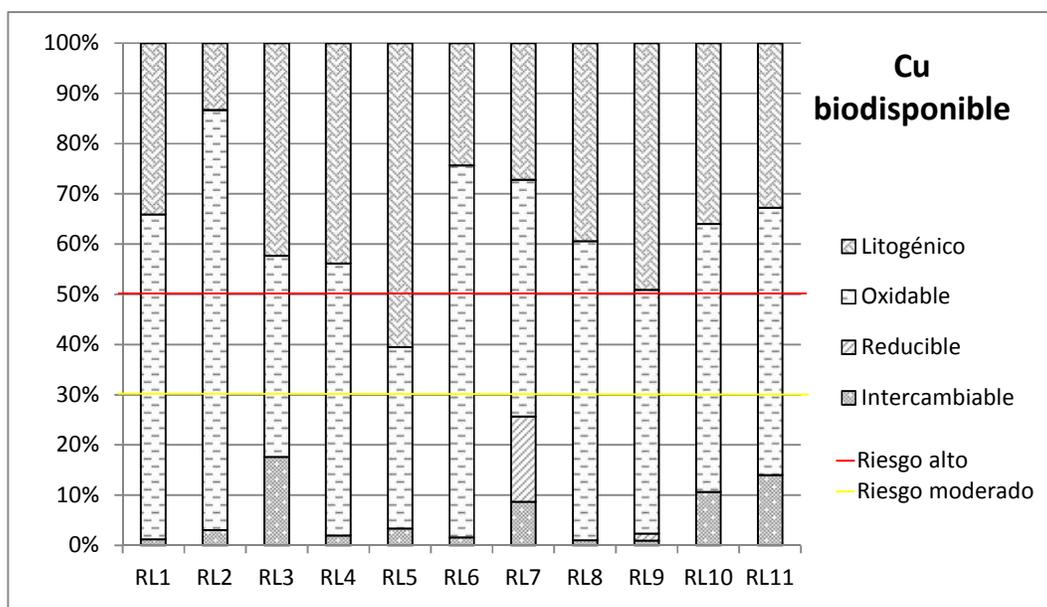


Fig. 24 Concentración de Cu biodisponible en sedimentos superficiales

HIERRO

El Fe no presenta diferencias espaciales ni temporales significativas ($p= 0.90$ y $p= 0.57$ respectivamente) (Tabla 5) y tiene concentraciones medias de 0.73 , 0.64 , $0.59 \mu\text{g g}^{-1}$ en LI, Nr y Sc (Tabla 8). Sin embargo, la estación RL9 en LI y RL2 en Nr presentan las concentraciones más bajas del sistema, lo cual puede deberse a la resuspensión de los sedimentos por la fuerza del viento sobre la columna de agua en dichos sitios; esto significa que el Fe sedimentado pasa a la columna de agua cotransportado en el material fino. Durante la época de LI (Fig. 25) en las estaciones RL1, RL3, RL9 y RL10 se presenta una concentración menor que en Nr y Sc, lo cual probablemente sea propiciado por un proceso de resuspensión de sedimentos a los cuales está asociado el Fe, o a que hay un bajo porcentaje de MO ($> 2.5\%$) y un bajo porcentaje de MF, lo que corrobora la hipótesis antes señalada de que es probable que en estos sitios el Fe esté pasando a la columna de agua como material particulado.

De acuerdo con la concentración reportada por la NOAATM SQuIRTs (Tabla 6) en bioensayos con neonatos, debido a que el Fe es un elemento esencial para los seres vivos, su concentración con *efecto mínimo evidente* es de 22 %, mientras que la concentración máxima en sedimentos obtenida en este estudio es inferior a 1.6 %. Por lo tanto, el Fe presente en la laguna está siendo principalmente ingresado por procesos de escorrentía (es decir, el lavado del suelo continental durante el período de LI).

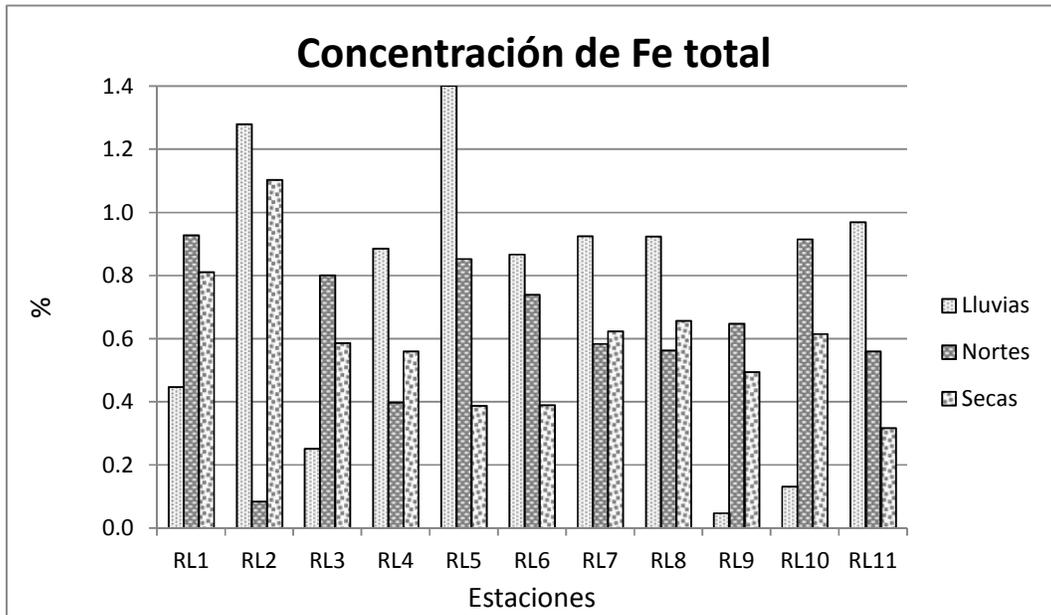


Fig. 25 Concentración de Fe total en sedimentos superficiales

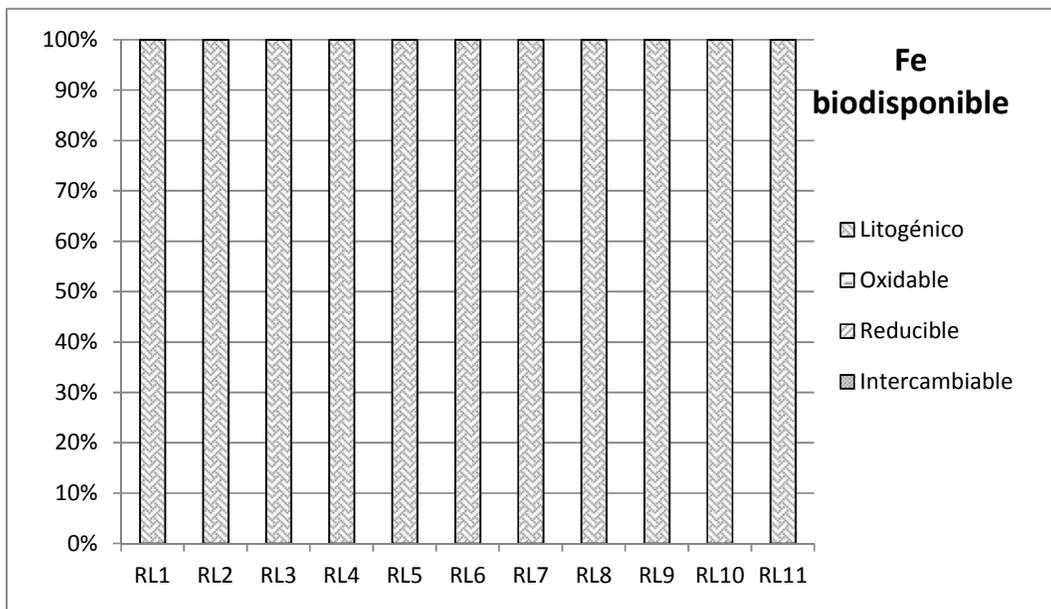


Fig. 26 Concentración de Fe biodisponible es sedimentos superficiales

Por otra parte, este elemento es muy estable de acuerdo con el código de riesgo de Jain (2004), ya que el 100 % de las concentraciones a lo largo de la laguna forman parte de la fracción litogénica (Fig. 26), por lo cual el Fe está en la categoría *sin riesgo*.

MANGANESO

El manganeso no presenta diferencias significativas temporal ($p=0.24$) ni espacialmente ($p=0.96$) (Tabla 5), pues tiene medias temporales de 17.23, 23.04 y 20.13 $\mu\text{g g}^{-1}$ en Ll, Nr y Sc respectivamente (Tabla 8). El Mn es abundante de forma natural en la corteza terrestre (1400 mg g^{-1}) y en el ambiente marino (Lenntech, 2011); por lo tanto, no es considerado un metal altamente contaminante. Principalmente se encuentra en forma de óxido o hidróxidos insolubles y está muy relacionado con diversas actividades antropogénicas, por lo que en los sistemas naturales se espera que su geoquímica esté dirigida por las variaciones físico-químicas del sistema, así como por las fuentes contaminantes presentes. Las estaciones RL1, RL5, RL6, RL9 y RL10, en época de Nr (Fig. 27), presentan una concentración elevada, probablemente por aporte de manganeso en los sedimentos del mar adyacente. En Sc los puntos RL2 y RL3 presentan una acumulación de Mn con valores de 31.5 y 44 $\mu\text{g g}^{-1}$, los cuales sobrepasan la media de 20.13 $\mu\text{g g}^{-1}$. Esto puede deberse a la precipitación de oxi-hidróxidos de manganeso o del Mn asociado a partículas orgánicas o inorgánicas (Clark, 1986).

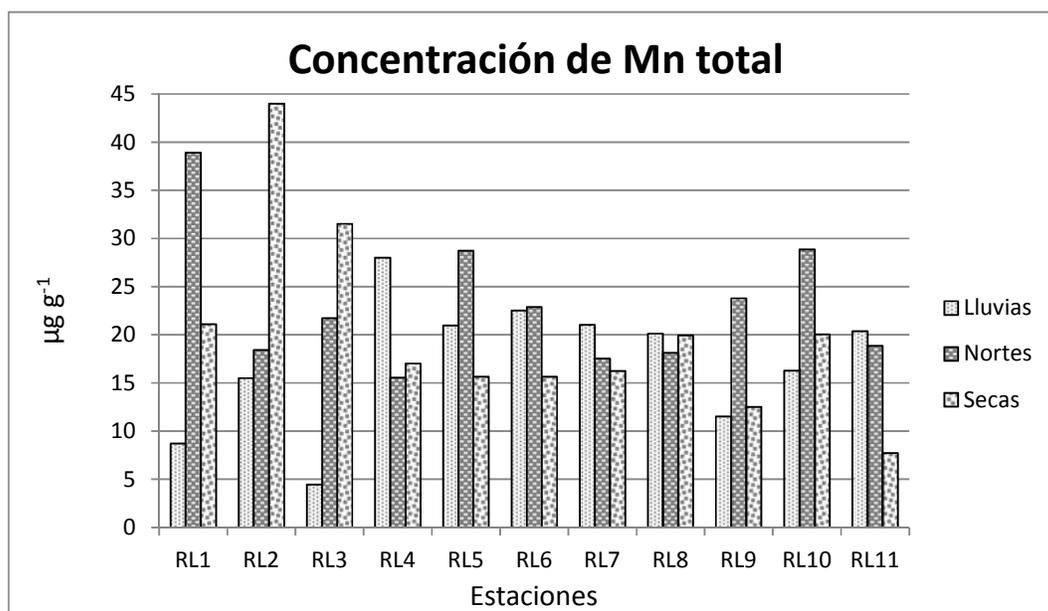


Fig. 27 Concentración de Mn total en sedimentos superficiales

De acuerdo con la categoría propuesta por la NOAATM SQuIRTs (Tabla 6), el Mn presente en los sedimentos superficiales de la laguna no rebasa el nivel de *efecto mínimo evidente*, que establece una concentración de $260 \mu\text{g g}^{-1}$ en bioensayos con neonatos, mientras que la concentración máxima obtenida en este estudio tiene un valor menor a $45 \mu\text{g g}^{-1}$. Por lo tanto, la concentración de este elemento a lo largo de la LC en las temporadas de muestreo no representa un riesgo para la biota.

Bajo el criterio del código de riesgo (Tabla 7), el Mn potencialmente biodisponible, resultado de la suma de las fracciones intercambiable, reducible y oxidable, rebasa el 50 % de la concentración total, por lo que se considera de riesgo potencial *muy alto* (Fig. 28). Sin embargo, la disponibilidad de este metal es fundamental, ya que es un elemento esencial para los organismos; además, cuando se presenta en estado coloidal tiene gran capacidad de adsorción de otras especies metálicas, induciendo el proceso de sedimentación (Barcelo *et al.*, 2002), dando como resultado el secuestro de metales en los sedimentos.

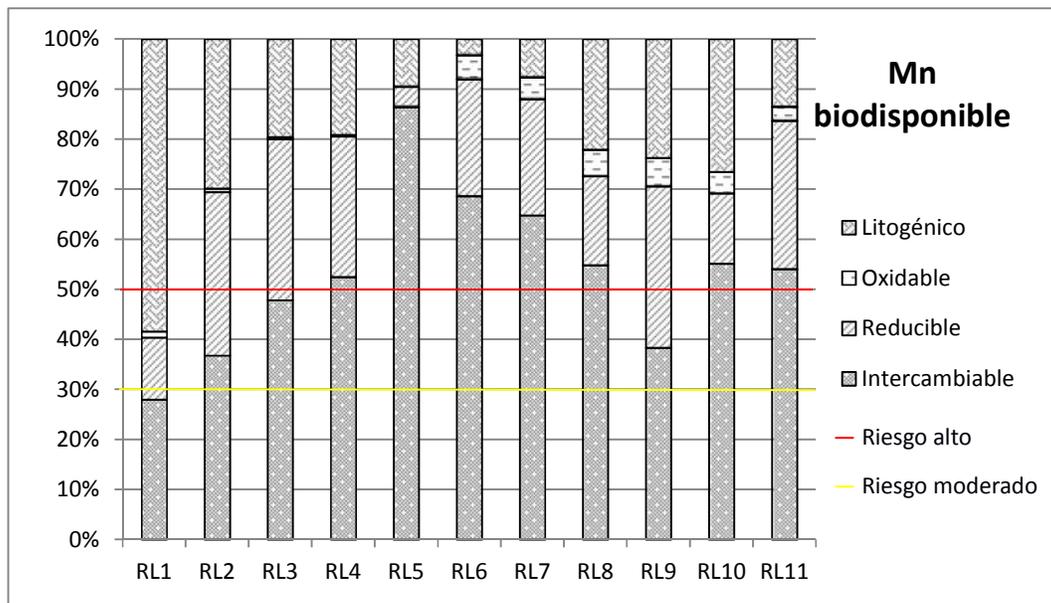


Fig. 28 Concentración de Mn biodisponible es sedimentos superficiales

NÍQUEL

La variación espacial y temporal de Ni no es significativa, pues los valores para este elemento son $p=0.14$ y 0.99 respectivamente (Tabla 5), con medias temporales de $1.68 \mu\text{g g}^{-1}$ en Ll, $1.67 \mu\text{g g}^{-1}$ en Nr y $1.69 \mu\text{g g}^{-1}$ en Sc, lo cual indica que el Ni tiene un comportamiento homogéneo en la LC. Esto probablemente se deba a su fuerte relación con el contenido de MO y MF de los sedimentos, lo cual promueve su estabilidad, o la poca variación en el aporte de Ni por fuentes

autóctonas y alóctonas al sistema. En la Fig. 29 se observa que las estaciones RL3, RL9 y RL10 presentan una importante acumulación de Ni en los sedimentos, la cual varía estacionalmente, ya que el incremento en RL3 se da en la época de Sc, fenómeno que podría deberse a la coprecipitación del elemento con material orgánico, ya que el contenido de MF es bajo (< 2 %), o a la entrada continua de los lixiviados de los tiraderos y rellenos urbanos cercanos a la zona. En las estaciones RL10 y RL11 se presenta un incremento del metal en época de Nr, lo cual podría ser causado por la liberación de Ni por las actividades antropogénicas cercanas a estos puntos (como las descargas de aguas domésticas y las actividades marítimo-portuarias) y da lugar a su posterior acumulación en sedimentos.

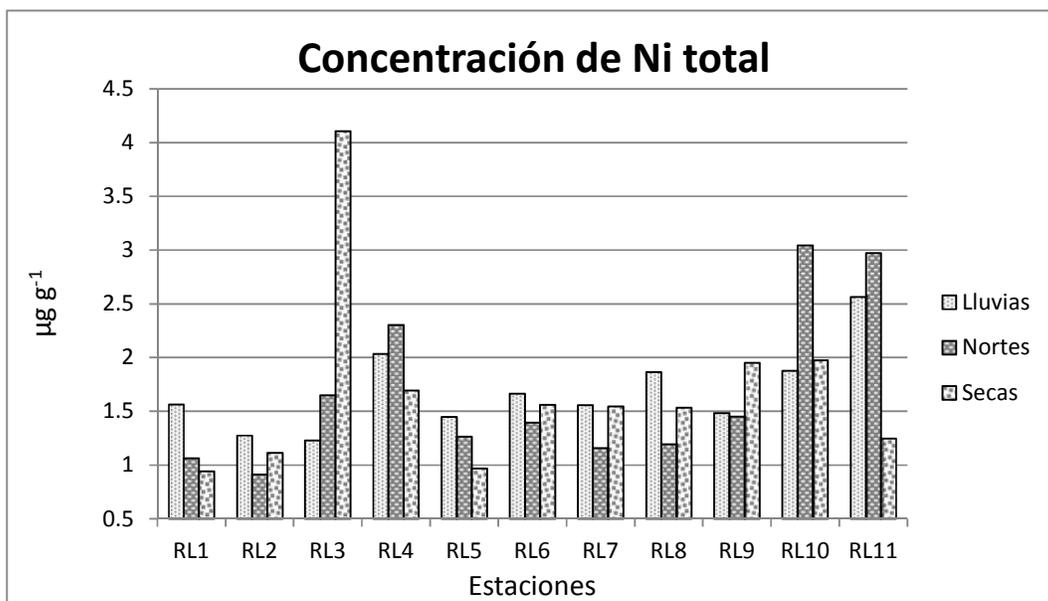


Fig. 29 Concentración de Ni total en sedimentos superficiales

Por otro lado, de acuerdo con lo propuesto por la NOAATM SQuiRTs (Tabla 6), el Ni presente en el sedimento de la laguna no rebasa el nivel de *efecto mínimo*, pues tiene un valor de $15.9 \mu\text{g g}^{-1}$, mientras que el valor de *efecto mínimo evidente* que se obtiene en bioensayos con larvas de equinodermos es de $110 \mu\text{g g}^{-1}$. Por lo tanto, las concentraciones obtenidas en los análisis de sedimentos de RL no presentan un riesgo para la biota.

La concentración de Ni potencialmente biodisponible (Fig. 30) obtenida de la suma de las fracciones intercambiable, reducible y oxidable tiene en este caso particular una variación espacial no significativa (Tabla 5), pues las estaciones RL1 y RL2 se encuentran bajo la categoría de *riesgo bajo*, lo que indica que el Ni no se encuentra en formas geoquímicas biodisponibles. En RL3, RL4, RL9 y RL11 este metal se ubica en la categoría de *riesgo alto*, ya que probablemente es liberado de las fuentes contaminantes presentes en el área, por lo que está

asociado a las fracciones biodisponibles, como la MO. En las estaciones RL5, RL6, RL7 y RL8 el Ni representa un *riesgo muy alto*; esto puede deberse a que dichas localidades están en una área de azolve, por lo que es de esperarse que en esta zona exista una mayor concentración y este elemento se encuentre adsorbido al material particulado sedimentado (tanto orgánico como inorgánico).

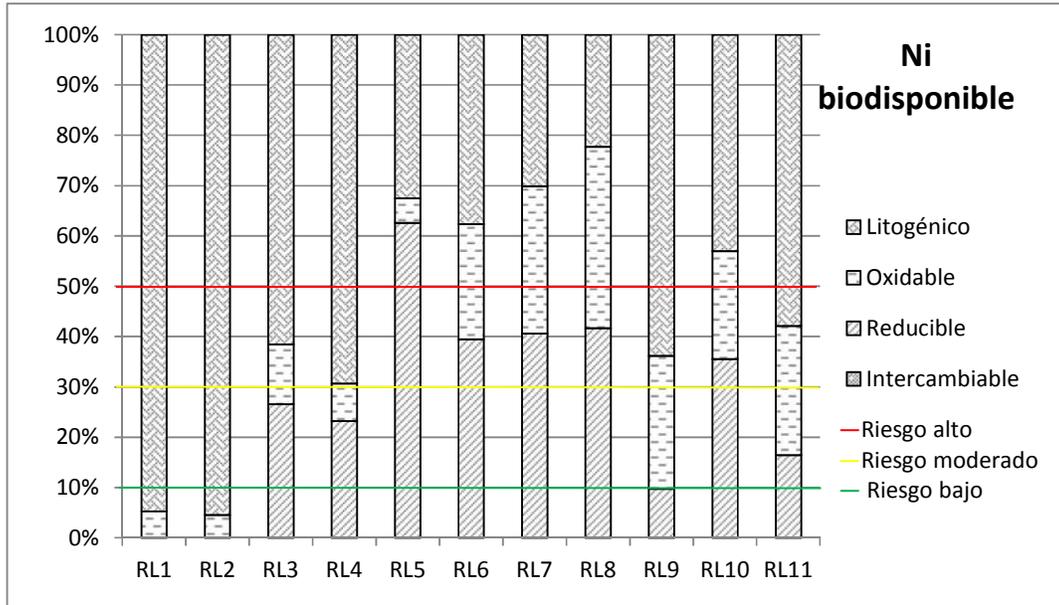


Fig. 30 Concentración de Ni biodisponible en sedimentos superficiales

PLOMO

La variación espacio-temporal del Pb es no significativa, pues muestra una probabilidad espacial de 0.50 y una probabilidad temporal de 0.23 (Tabla 5). Las medias temporales presentan valores de 0.66, 0.37 y 0.64 $\mu\text{g g}^{-1}$ durante LI, Nr y Sc respectivamente, con una concentración mayor en las zonas con actividades antropogénicas. Aparentemente, el Pb es acarreado durante la época de LI desde tierra adentro hacia la ría (Fig. 31), mientras que en Nr se presenta una disminución de la concentración, posiblemente por la resuspensión del material fino al cual puede estar adsorbido. Durante Sc se observa un ligero incremento con respecto a LI, lo cual corrobora la hipótesis mencionada de la adsorción del Pb al material fino con su posterior coprecipitación. Por otra parte, se puede ver que no está relacionado con el contenido de MO, que en Sc es mayor al 5 %, este alto porcentaje está relacionado con la muerte y degradación de los organismos presentes en la LC. Por lo tanto, se puede sugerir que el Pb no está ingresando a la red trófica, ya que aproximadamente el 75 % del Pb presente en sedimento lagunar está unido a los carbonatos (cerusita) y existen reportes acerca de que en

dicho estado químico este elemento disminuye su potencial tóxico (Arcega-Cabrera *et al.*, 2009), así como sobre el riesgo que podría representar para la biota costera (Ponce y Vázquez, 1992). Por lo tanto, la naturaleza kárstica del sitio podría estar impidiendo que los niveles de Pb aumenten en los organismos.

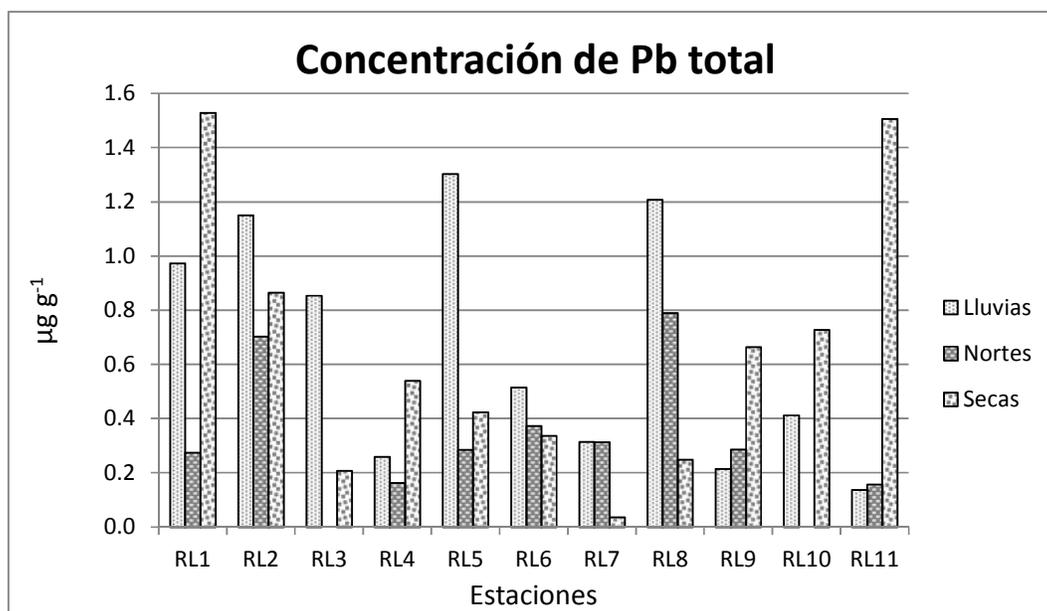


Fig. 31 Concentración de Pb total en sedimentos superficiales

Según la categoría propuesta por la NOAATM SQiRTs (Tabla 6), la concentración máxima de Pb presente en sedimentos superficiales de RL ($< 1.6 \mu\text{g g}^{-1}$) está muy por debajo del nivel de *efecto mínimo*, cuyo valor corresponde a $30.24 \mu\text{g g}^{-1}$. Además, se registra una baja concentración de *efecto mínimo evidente* de $400 \mu\text{g g}^{-1}$ en bioensayos con bivalvo, por lo que el Pb presente en la laguna no pone en riesgo el sistema.

De acuerdo al código de riesgo, como se muestra en la Fig. 32, el Pb entra en la categoría *sin riesgo*, porque su valor es menor a 1 %, lo cual no representa ningún riesgo para la biota (Tabla 7), excepto en la estación RL7, donde se cuantificó que más del 30 % del metal total pertenece a la fracción intercambiable, de manera que dicha estación se coloca en la categoría de *alto riesgo*. No hay una razón evidente para este comportamiento, ya que no hay fuentes contaminantes cercanas, por lo que se requiere mayor investigación al respecto.

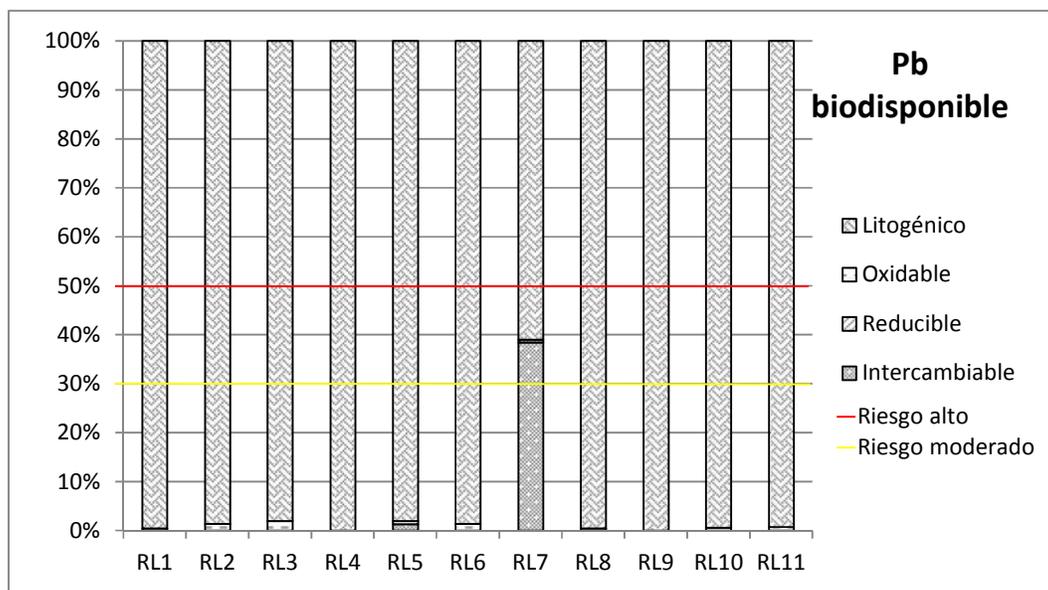


Fig. 32 Concentración de Pb biodisponible en sedimentos superficiales

ESTAÑO

Estadísticamente, el Sn no presenta diferencias espaciales o temporales significativas ($p= 0.11$ y 0.82) (Tabla 5), pues las medias son homogéneas, con valores de 0.23 , 0.2 y $0.23 \mu\text{g g}^{-1}$ para Ll, Nr y Sc respectivamente. Sin embargo, en la Fig. 34 se observa que en el extremo oeste de la LC las estaciones RL1 a RL4 (zona léntica) presentan durante la época de Ll una mayor acumulación de dicho elemento. Una de las causas de este fenómeno puede ser la cercanía de estas estaciones a las zonas de los basureros informales, a los desechos domésticos y principalmente a las actividades marítimo-portuarias, ya que utilizan compuestos *organoestañados* como antifáunico para las embarcaciones. Los desechos generados por estas actividades probablemente son transportados y acumulados al ser adsorbidos a los materiales finos y a la materia orgánica; éstas son variables de comprobada influencia en la distribución espacial de metales (Macías *et al.*, 1995).

La concentración reportada por la NOAATM SQUIRTs (Tabla 6) como nivel de *efecto mínimo* es de $0.048 \mu\text{g g}^{-1}$, mientras que el *efecto mínimo evidente* en bioensayos con neonatos reporta una concentración mayor a $3.4 \mu\text{g g}^{-1}$ como *tributil de estaño*. Las concentraciones obtenidas en este estudio no superan las registradas como causantes de daños a los organismos. Sin embargo, la concentración supera el nivel de *efecto mínimo*, por lo que la situación actual podría generar un problema en el futuro.

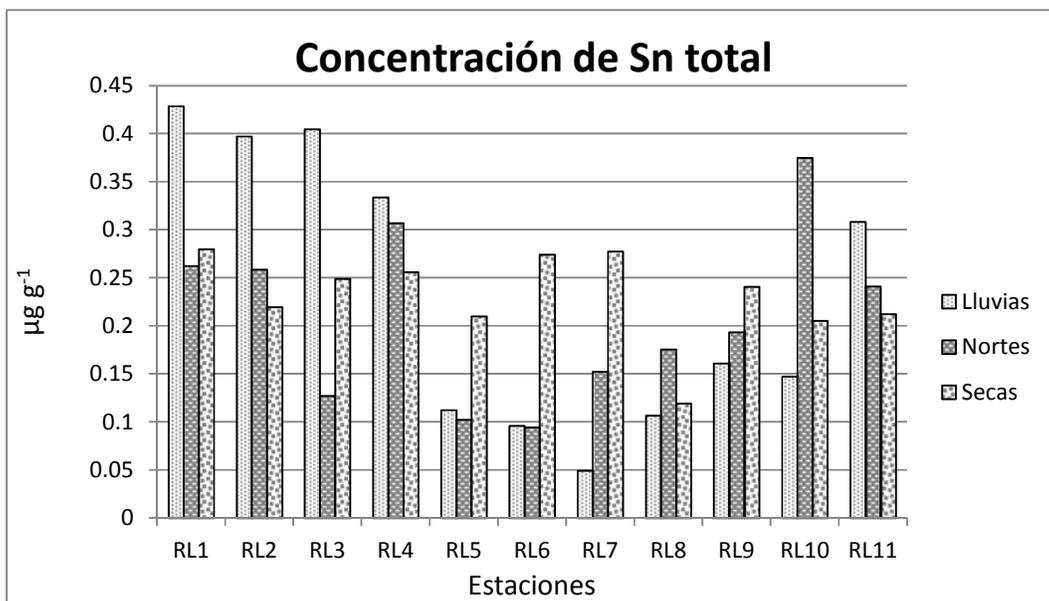


Fig. 34 Concentración de Sn total en sedimentos superficiales

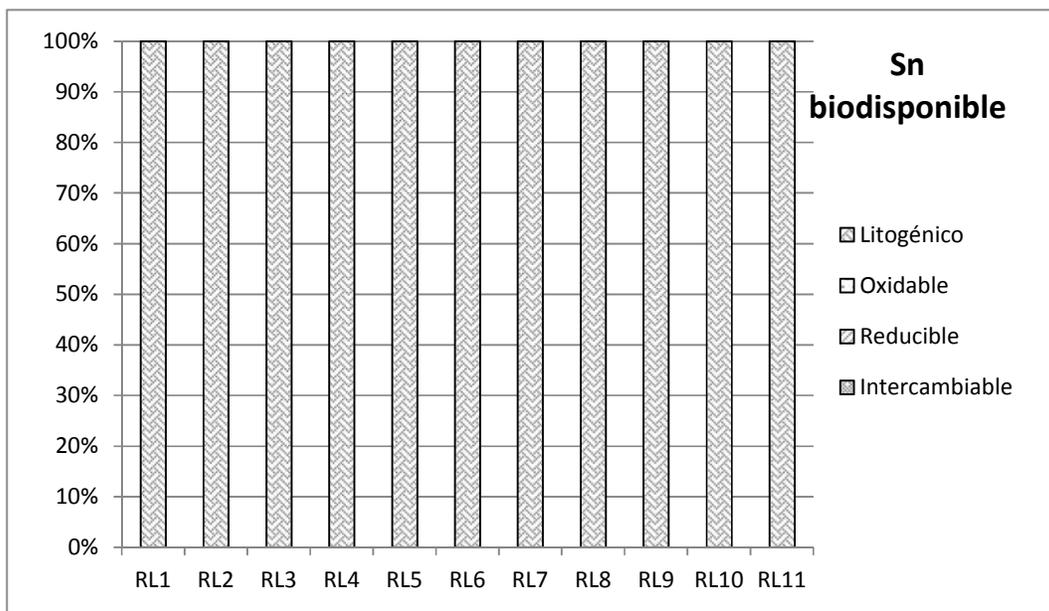


Fig. 33 Concentración de Sn biodisponible en sedimentos superficiales

Mediante el método de FQS en sedimentos superficiales de la temporada de Sc se cuantificó que el 100 % de Sn pertenece a la fracción residual (Fig. 33). Por lo tanto, bajo el código de riesgo de Jain (2004), este elemento se ubica en la categoría *sin riesgo*, además, es un metal muy estable en el medio, ya que está ligado a la fase mineralógica del sedimento, lo cual hará difícil su ingreso a la columna de agua. Sin embargo, debe tomarse en cuenta la

probable ingesta o contacto del material sedimentario por los organismos bentónicos o detritívoros, lo que podría ponerlos en riesgo.

ZINC

El Zn en sedimentos recientes presenta diferencias temporales significativas ($p=0$), pero no espaciales ($p=0.57$) (Tabla 5). Las medias en cada temporada son 40.14, 32.32 y 20.57 $\mu\text{g g}^{-1}$ en Ll, Nr y Sc respectivamente, lo que puede indicar que su dinámica está principalmente dirigida por las variaciones físico-químicas del sistema, debidas a los cambios estacionales periódicos predominantes (Ll, Nr y Sc), más que a las fuentes contaminantes presentes en la LC. Las concentraciones de Zn y el gradiente de salinidad (Fig. 36 y Fig. 14 d) del área de estudio en las diferentes épocas tienen un comportamiento inversamente proporcional. Por otra parte, hay una relación directa entre la concentración del elemento y el porcentaje de MF tal y como lo reportan Villanueva y Vázquez (1992). Esto se debe a que los materiales finos, como las arcillas, tienen gran capacidad de intercambio, por lo que estas zonas están sometidas a una competencia entre los cationes y aniones del agua marina y el zinc. Por ello, en época de Sc, cuando incrementa la salinidad, el Zn es desorbido de los sedimentos hacia la columna de agua.

Las concentraciones obtenidas de Zn en este estudio no rebasan los 60 $\mu\text{g g}^{-1}$, por lo que este elemento no entra en el nivel de *efecto mínimo* de la clasificación de la NOAATM SQiRTs, que indica una concentración mínima de 124 $\mu\text{g g}^{-1}$. Por otra parte, para que se observe *efecto mínimo evidente* en la comunidad bentónica se reporta una concentración mínima de 410 $\mu\text{g g}^{-1}$. Por lo tanto, se puede suponer que la biota de RL no está en riesgo por la presencia de Zn en sedimentos superficiales.

Con respecto al código de riesgo, la suma de las fracciones móviles (intercambiable, reducible y oxidable) excede el 50 % de la concentración total del Zn en todos los puntos de muestreo durante la época de Sc. Por lo tanto, es un elemento que representa un *riesgo muy alto* (Fig. 35). En este caso, sin embargo, debido a las bajas concentraciones totales presentes, no existe un riesgo potencial; además de ser un macronutriente.

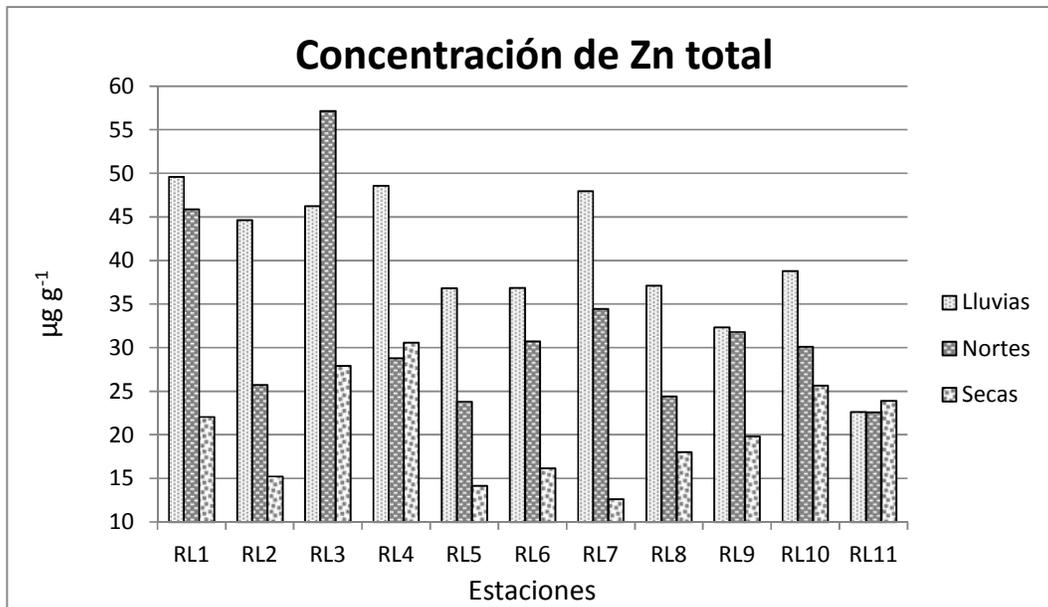


Fig. 36 Concentración de Zn total en sedimentos superficiales

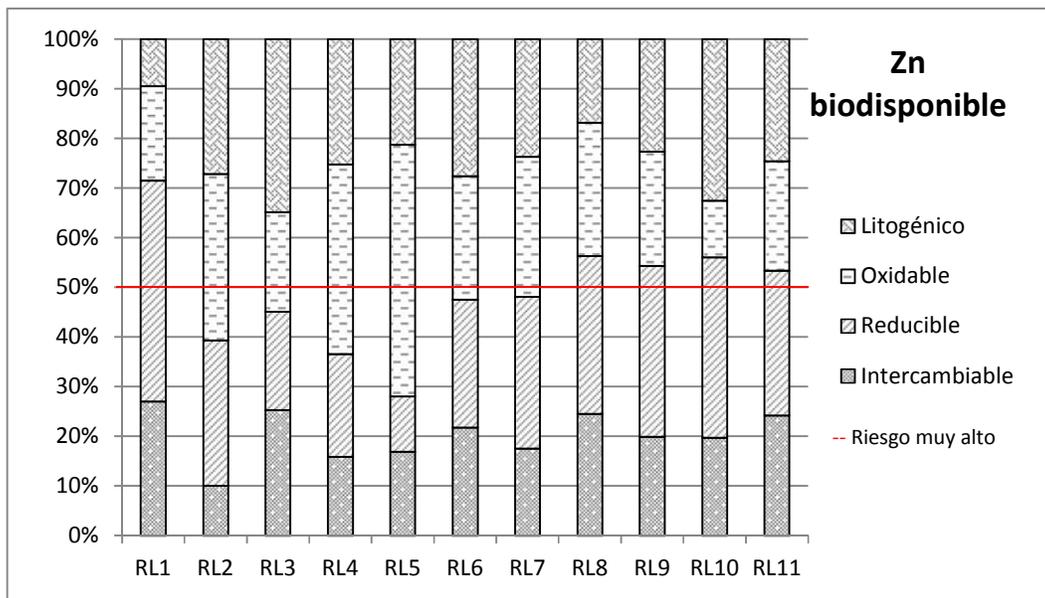


Fig. 35 Concentración de Zn biodisponible en sedimentos superficiales

CONCLUSIONES

Los parámetros físicos y químicos no presentan cambios espaciales significativos. Existen variaciones de temperatura, OD, salinidad, pH y MO significativamente diferentes entre las temporadas climatológicas (LI, Nr y Sc). Las diferencias temporales físico-químicas juegan un papel muy importante en las variaciones de la concentración y biodisponibilidad potencial de los metales de los sedimentos superficiales.

La localización de las fuentes puntuales permitió identificar de forma general el probable origen de los metales presentes. Se requiere de mayor análisis tanto en las fuentes puntuales como en el sistema para poder concluir al respecto.

La concentración total promedio de metales durante las tres épocas del año se presentó de la siguiente manera: Fe(0.65 %) > Al(0.64 %) > As(68.51 $\mu\text{g g}^{-1}$) > Zn(31.01 $\mu\text{g g}^{-1}$) > Mn (20.13 $\mu\text{g g}^{-1}$) > Cr(7.05 $\mu\text{g g}^{-1}$) > Cu(1.88 $\mu\text{g g}^{-1}$) > Ni(1.68 $\mu\text{g g}^{-1}$) > Pb(0.556 $\mu\text{g g}^{-1}$) > Sn(0.22 $\mu\text{g g}^{-1}$) > Cd(0.05 $\mu\text{g g}^{-1}$). La concentración de As es superior a los límites recomendados de la NOAA SQuIRTS. Con la FQS se concluye que la probabilidad de que este metal sea liberado de los sedimentos hacia la columna de agua es baja, ya que más del 90 % de la concentración total se encuentra secuestrada en la fracción litogénica.

El Cd, el Cr, el Cu, el Mn, el Ni y el Zn tienen una concentración superior al 50 % de su concentración total en las fracciones móviles (intercambiable, reducible y oxidable), por lo que son metales con alta biodisponibilidad, los cuales podrían resultar potencialmente tóxicos. La concentración total de dichos elementos no rebasa las concentraciones propuestas por la NOAA SQuIRTS. Por lo tanto, el riesgo que representan no es real en términos de biodisponibilidad.

Las concentraciones de Al, Fe, Pb y Sn no sobrepasan los niveles propuestos por la NOAA SQuIRTS. La concentración cuantificada para cada metal está centralizada en la fracción residual, por lo que no representan ningún riesgo potencial.

Durante la realización del presente estudio no se detectaron niveles de metales que representarían un riesgo para el sistema. Los contaminantes de origen antropogénico repercutirán invariablemente sobre el sistema, causando el deterioro de los recursos naturales y eventualmente perjudicando al sistema socioeconómico del lugar. Es de suma importancia que, de continuar con el desarrollo urbano, industrial y turístico de la zona, se implementen los servicios requeridos para el tratamiento de los residuos, realizando programas efectivos de monitoreo y control de estos.

BIBLIOGRAFÍA

- Acosta, Vanessa; Lodeiros, César; Senior, William; Martínez, Gregorio. "Niveles de Metales Pesados en Sedimentos Superficiales en tres Zonas Litorales de Venezuela". Caracas: *Interciencia*, 2002. Vol. 27: 686-690.
- Arcega-Cabrera, Flor; Armienta, María Aurora.; Castillo-Blum, S.E.; Daesslé, L.W; O. Talavera; A. Dótor. "Variations of Pb in a mine-impacted tropical river, Taxco, México: Use of geochemical, isotopic and statistical tools". *Applied Geochemistry*, 2009. Vol. 24: 162-171.
- Arcega-Cabrera, Flor; S.E. Castillo-Blum, Armienta M.A. "Tetraethyl lead release from sediments in a mine-impacted tropical river". *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 2010. Vol. 2: 119-127.
- Armienta, María Aurora y Segovia, N. "Arsenic and fluoride in the groundwater of Mexico". *Environ Geochem Health*, 2008. Vol. 30: 345-353.
- Bautista Zúñiga, Francisco (1999). *Introducción al estudio de la contaminación del suelo por metales pesado*. Mérida, Yucatán: UADY. Vol. 1: 31-37
http://books.google.com.mx/books?id=ywZn3-HeMEkC&source=gsb_similarbooks
(acceso: 12 abril, 2011)
- Barcelo Quintal, Icela; Avila Pérez, P; Solís Correa, H.; González Cortés, C.; Bussy Beaurain A. L.; Rodríguez S., A. (2002) "Repartición Geoquímica de Metales Pesados en Sedimento Superficial de la Presa A.J. Alzate en el Edo. de México, México". XXVIII Congreso Americano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental. Cancún, México. 1-11.
- Byers C., Sheila *et al.* "A comparison of methods of determining organic carbon in marine sediments, with suggestions for a standard method". Nova Scotia: *Hydrobiologia*, 1978, Vol. 58. 43-47.
- Buchman, M. F., 1999. "NOAA Screening Quick Reference Tables, NOAA HAZMAT Report 99-1", Seattle WA, Coastal Protection and Restoration Division, National Oceanic and Atmospheric Administration, 12 pp.
- Canto Maza, Walter Gabriel (2007). *Distribución, parámetros ecológicos y hábitos en las poblaciones de Guérridos de la laguna de Ría Lagartos*. Mérida, Yucatán: CINVESTAV.
- Chang, Raymon y Collage, Williams (2002). *Química*. Traducción: Ramírez Medeles, Ma. Del Carmen y Zugazagoltia Herranz, Rosa. Ed. MCGRAW-HILL. México. 889-217.
- Chapman M., Peter (2012). "Management of coastal lagoons under climate change". *Estuarine, Coastal and Shelf Science*. Artículo en impresión. 1-4.
- Chi Espínola, Ariel Adriano (2010). *Distribución y función trófica del botete Spherooides testudineus (Pisces: Tetraodontidae) en el sistema lagunar de Ría Lagartos, Yucatán*. Mérida, Yucaatán: CINVESTAV.
- Clark, Robert Bernard (1986). *Marine Pollution*. Oxford: Oxford University Press. 103-110.
- CONANP (2007). *Programa de Conservación y Manejo, Reserva de la Biosfera Ría Lagartos, México*. México : Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales.
- Departamento de Salud y Servicios Humanos de los EE.UU. Servicio de Salud Pública (2005). *Resumen de Salud Pública: Estaño y Compuestos de Estaño*. Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades (ATSRD).

- Florence, T.M. y Batley, G. E.. "Determination of the chemical forms of trace metals in natural waters with special referencice to cooper, lead, cadmiun and zinc". New South Wales, Australia: Talanta, 1979, Vol. 24: 151-158.
- Försten, Ulrich (1990). "*Roof: A source of Pollutants in Urban Drainage Systems*". Osaka: Proceedings of Fifth International Conference on Urban Storm Drainage, Suita, Japón. Vol. 1: 496-474.
- Gelado Caballero, María Dolores (1992). *Determinación electroquímica del aluminio en agua de mar: una aproximación al ciclo biogeoquímico*. Las Palmas de Gran Canaria : Universidad de las Palmas de Gran Canaria.
- Gibbs, Ronaldo J. "*Mechanisms of Trace Metal Transport in Rivers*". Illinois: Science, 1973, Vol. 180. 71-73.
- Gómez, Alonso y Verduzco, Robledo (1992). *Convención internacional sobre lucha contra la contaminación por hidrocarburos y protocolos de enmienda sobre responsabilidad civil nacida de daños debidos a contaminación por hidrocarburos de 1984 y 1992*. Montengo Bay, Jamaica: Convención contra la contaminación. Protocolo de enmiendas.
<http://www.juridicas.unam.mx/publica/librev/rev/revdpriv/cont/18/tci/tci5.pdf>
(acceso: 21 de abril del 2011)
- INE. "Metales pesados". 17 de agosto 2009.
<http://www.ine.gob.mx/sqre-temas/763-agre-metales> (acceso: 25 de Abril de 2011)
- Jain, C. K. "*Metal fractionation study on bed sediments of river Yamuna, India*". India: *Water Research*, 2004, Vol. 38. 569-578.
- Kjerfver, Björn (1994). *Coastal Lagoon Processes*. Ámsterdam: Elsevier Science B.V. 157-209.
<http://books.google.com.mx/books?hl=es&lr=&id=MrwTtP0mLjUC&oi=fnd&pg=PP2&dq=Coastal+Lagoon+Processes.+%C3%81msterdam:+Elsevier+Science&ots=IRAFGNHZi7&sig=gnwqyym3dfiz5gtvYJtqzQpaUA#v=onepage&q=Coastal%20Lagoon%20Processes.%20%C3%81msterdam%3A%20Elsevier%20Science&f=false> (acceso: 14 de marzo de 2011)
- Largerwerff, J. V. "Micronutrientents in agriculture". Madison, Wisconsin: *Soil Sci. Soc.*, 1972. 67 pp.
- Law, C.S.; A. D., Rees y N. J. P. Owens. "Temporal variability of denitrification in estuarine sediments". The Hoe, Plymouth: *Estuar Coast Shelf Sci.*, 1991, Vol. 33: 37-56.
- Lenntech. *Water treament solutions*. [En línea] 1998-2011.
<http://www.lenntech.es/periodica/tabla-periodica.htm> (acceso: 25 de Junio de 2011).
- Loring, D.H. y R. T. T. Rantala. "Manual for the geochemical analyses of marine sediments and suspended particulate matter". *Dartmouth, N.S., Canada: Earth-Science Reviews*, 1992, Vol. 32: 235-283.
- Luque, C. Castellanos E., Castillo, J, González, M, González, V. Y Figueroa, M. "Distribución de metales pesados en sedimentos de las marismas del Odiel". Huelva: *Cuaternario y Geomorfología*, 1998. Vol. 12. 75-85.
- Macías Carranza, Víctor A.; Macías Zamora, José Vinicio; Villaescusa Celaya, Julio A.. "Compuestos organoestañosos en agua y sedimenos marinos del puerto de ensenada, Baja California, México". Ensenada, Baja California: *Ciencias Marinas*, 1995, Vol. 23: 377-394.

- Mackay, D. J. "Metal organic complexes in sea water. An investigation of naturally-occurring complexes of Cu, Zn, Fe, Mn, Ni, Mg and Cd using high performance liquid chromatography atomic fluorescence detection". Cronulla, Australia: *Mar. Chem.*, 1983, Vol. 13. 169-180.
- Medina González, Roger; Zetina Miguel, Carlos; Comas Bolio, Manuel y Pat Canul Roberto. "Concentración de Cd, Cr, Cu y Pb en sedimentos en tres especies de pepino de mar (clase holothuroidea) de las costas del Estado de Yucatán, México". México: *Ingeniería*, 2004, Vol. 8: 7-19.
- Molina, Mario A. (2004) *Estudio hidrogeoquímico en la Comarca Lagunera, México*. México: Posgrado en Ciencias de la Tierra, UNAM.
- Morton Bermea, Ofelia. "Contenido de metales pesados en suelos superficiales de la ciudad de México". México: *TIP Revista Especializada en Ciencias Químico-Biológicas*, 2006, Vol. 9. 45-47.
- National Institute of Standards y Technology Certificate of Analysis, 2004: "Standard Reference Material® 1646a Estuarine Sediment". Department of Commerce, United States of America.
- Nelmes, A. J.; Buxton, R.; Fairweather, S. J. y A. E. Martín. (1974). *The implication of the transfer of trace metals from sewage sludge to man*. Columbia, Missouri: University of Missouri Press.
- Nemati, Keivan; Abu Bakar, Nor Kartini; Sobhazadeh, Elham y Abas, Mhd Radzi. "A modification of the BCR sequential extraction procedure to investigate the potential mobility of copper and zinc in shrimp aquaculture sludge". Malaya (U.M.): *Microchemical Journal*, 2009, Vol. 92. 165-169.
- NOAA, 2004. Actualization of NOAA Screening Quick Reference Tables, NOAA HAZMAT Report 99-1, Seattle WA, Coastal Protection and Restoration Division, National Oceanic and Atmospheric Administration, 12 pages.
- Nordberg, Gunnar (1998). "Metales: Propiedades químicas y tóxicas" Enciclopedia de Salud y Seguridad en el Trabajo. Directora de la publicación, Mager Stellman, Jeanne. Gestión editorial, Dufresne, Chantal. Organización Internacional del Trabajo.
<http://www.facmed.unam.mx/deptos/salud/censenanza/spivst/spiv/vol%202.htm>
(acceso: 27 de febrero de 2012).
- Olmestad, I. y Durán, R. (1993). "Problemas ecológicos de la península de Yucatán". En *Memorias del curso-taller Conservación de los Recursos Naturales y Desarrollo Sustentable*. México: SEDESOL-PNUD-Universidad Autónoma de Juárez Tabasco.
- Pacheco Ávila, Julia; Cabrera Sansores, Armando; Pérez Ceballos, Rosela (2004). "Diagnóstico de la calidad del agua subterránea en los sistemas municipales de abastecimiento en el estado de Yucatán, México". México: Ingeniería, Revista Académica Universidad Autónoma de Yucatán, Mérida. Vol. 8: 165-179
- Peña Nuñez, Norma Lisette (2006). *Determinación de elementos traza (Ni, Cu, Pb, Cd, As y Hg) en el seno de Reloncaví, 2006*. Valdivia: Universidad Austral de Chile.
- Ponce Vélez, G. y Vázquez Botello, Alfonso. "Aspectos geoquímicos y de contaminación por metales pesados en la laguna de Términos, Campeche". México: *Hidrobiológica*, 1992, Vol. 1 : 1-10.

- Programa de Intercalibración de Análisis de Suelos y Plantas. 1994. "Manual de Procedimientos Analíticos para Análisis de Suelos y Plantas del Laboratorio de Fertilidad de Suelos IRENAT-Colegio de Postgraduados. Ed. Colegio de Postgraduados y la Sociedad Mexicana de la ciencia del Suelo, A. C.
- Rainbow, Philip S. "Ecophysiology of Trace Metal Uptake in Crustaceans". *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 1997. Vol. 44. 169-175.
- Rainbow, Philip S. "Trace metal concentrations in aquatic invertebrates: why and so what?". Londres. UK: *Environmental Pollution*, 2002, Vol. 120. 497-507.
- Ritcey, G. "Tailings management problems and solutions in the mining industry". Nueva York: *Elsevier Science*, 1989. 970.
- Rosas García, Alejandro (2008). *Simulación de metales pesados presentes en el lago del bosque de San Juan de Aragón*. México: UNAM, Facultad de Química.
- Rubio, R. y Ure, A.. "Approaches to sampling and sample pretreatments for metal speciation in soils and sediments". Barcelona: *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 1993, Vol. 51. 205-217.
- Sadiq, Muhammad. (1992). *Toxic metal chemistry in marine environments*. Nueva York: Marcel Dekker. 390.
- Salomons, Wille, y Förstner, Ulrich (1984). *Metals in the hydrologic cycle*. Berlín. Springer Verlag. 349.
- Tessier, A. y Campbell, P.G.. "Partitioning of trace metals in sediments relationships with bioavailability". Netherlands: *Hydrobiologia*, 1987, Vol. 149. 43-52.
- Ure M., Allan; Ph. Quevauviller; Muntau, Herbert; Griepink, Bernard. "Speciation of heavy metals in soils and sediments. An Account of the Improvement and Harmonization of Extraction Techniques Undertaken Under the Auspices of the BCR of the Commission of the European Communities ". *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 1993, Vol. 51. 131-151.
- Urrutia, Roberto; Yevenes, M. y Barra, Ricardo. "Determinación de los niveles basales de metales traza en sedimentos de tres lagos andinos de Chile: lagos Chungará, Laja y Castor". Chile : *Bol. Sco. Chil. Quím.*, 2002, Vol. 47. 457-467.
- Valdés, David y Real, Elizabeth. "Nitrogen and phosphorus in water and sediments at Ria Lagartos coastal lagoon, Yucatan, Gulf of Mexico". Yucatán: *Journal of Marine Sciences*, 2004, Vol. 33: 338-435.
- Vázquez Botello, Alfonso y Páez Osuna, Federico (1987). "El problema crucial: La contaminación". En Alejandro Toledo (ed.). *Evaluación de los impactos ambientales y sociales de la industria petrolera en el sureste y Golfo de México*. México: Centro de Ecodesarrollo.
- Vázquez Botello, Alonso; Hicks E. y Mendelli E. F. (1976). "Estudios preliminares obre los niveles de algunos contaminantes en la laguna de Términos, Camp., México". *Simposio sobre adelantos en las investigaciones marinas en el Caribe y regiones adyacentes*. Caracas 12-16 de julio, 1876. FAO, 267-280.
- Viarengo, A. "Heavy Metals in Marine Invertebrates; Mechanisms of Regulation and Toxicity at Cellular Level". *CRC crit Rev. Aquat. Sci.*, 1989. Vol. 1. 295-317.
- Villanueva F., Susana y Vázquez Botello, Alfonso. "Metales pesados en la zona costera del Golfo de México y Caribe mexicano: Una revisión". México : *Rev. Int. Contam. Ambient.*, 1992, Vol. 8: 47- 61.

- Walkley, Allan. y Black Amstrong, Ian. "An examination of the Degtjareff method for determining organic carbon in soil: Effect of variations in digestion conditions and of organic soil constituents". *Soil Science*, 1934, Vol. 63. 251-263.
- Whitfield, M., Turner D.R. y Dickinson A. G. *Speciation of dissolved constituents in estuaries. In River inputs to ocean systems*. Nueva York: UNEP/ UNESCO, 1981. 132-148.

ANEXO I

Prueba estadística ANOVA para los parámetros físico-químico
STATGRAPHICS Centurion XVI Versión de prueba 16.1.17

Tabla ANOVA para Profundidad por Estación

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
Entre grupos	7.47812	10	0.747812	6.92	0.0001
Intra grupos	2.37607	22	0.108003		
Total (Corr.)	9.85419	32			

Tabla ANOVA para Profundidad por Temporada

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
Entre grupos	0.88437	2	0.442185	1.48	0.2440
Intra grupos	8.96982	30	0.298994		
Total (Corr.)	9.85419	32			

Tabla ANOVA para Temperatura por Estación

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
Entre grupos	6.24061	10	0.624061	0.04	1.0000
Intra grupos	333.44	22	15.1564		
Total (Corr.)	339.681	32			

Tabla ANOVA para Temperatura por Temporada

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
Entre grupos	324.121	2	162.06	312.46	0.0000
Intra grupos	15.56	30	0.518667		
Total (Corr.)	339.681	32			

Tabla ANOVA para OD por Estación

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
Entre grupos	30.2016	10	3.02016	1.46	0.2207
Intra grupos	45.5826	22	2.07194		
Total (Corr.)	75.7842	32			

Tabla ANOVA para OD por Temporada

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
Entre grupos	15.6551	2	7.82755	3.91	0.0311
Intra grupos	60.1291	30	2.0043		
Total (Corr.)	75.7842	32			

Tabla ANOVA para Salinidad por Estación

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
Entre grupos	10.6806	10	1.06806	1.20	0.3416
Intra grupos	19.54	22	0.888182		
Total (Corr.)	30.2206	32			

Tabla ANOVA para Salinidad por Temporada

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
Entre grupos	17.2097	2	8.60485	19.84	0.0000
Intra grupos	13.0109	30	0.433697		
Total (Corr.)	30.2206	32			

Tabla ANOVA para pH por Estación

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
Entre grupos	1.28761	10	0.128761	0.95	0.5122
Intra grupos	2.9908	22	0.135945		
Total (Corr.)	4.27841	32			

Tabla ANOVA para pH por Temporada

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
Entre grupos	2.27277	2	1.13638	17.00	0.0000
Intra grupos	2.00564	30	0.0668545		
Total (Corr.)	4.27841	32			

Tabla ANOVA para % Material Fino por Estación

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
Entre grupos	36.7435	10	3.67435	1.28	0.3013
Intra grupos	63.2899	22	2.87681		
Total (Corr.)	100.033	32			

Tabla ANOVA para % Material Fino por Temporada

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
Entre grupos	17.9317	2	8.96585	3.28	0.0517
Intra grupos	82.1017	30	2.73672		
Total (Corr.)	100.033	32			

Tabla ANOVA para % MO por Estación

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
Entre grupos	22.7757	10	2.27757	0.44	0.9099
Intra grupos	113.74	22	5.16998		
Total (Corr.)	136.515	32			

Tabla ANOVA para % MO por Temporada

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
Entre grupos	89.3497	2	44.6748	28.42	0.0000
Intra grupos	47.1655	30	1.57218		
Total (Corr.)	136.515	32			

ANEXO II

Prueba estadística ANOVA para 11 metales
STATGRAPHICS Centurion XVI Versión de prueba 16.1.17

Tabla ANOVA para Al por Estación

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
Entre grupos	2.07555	10	0.207555	1.01	0.4691
Intra grupos	4.54252	22	0.206478		
Total (Corr.)	6.61807	32			

Tabla ANOVA para Al por Temporada

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
Entre grupos	0.768833	2	0.384416	1.97	0.1569
Intra grupos	5.84924	30	0.194975		
Total (Corr.)	6.61807	32			

Tabla ANOVA para As por Estación

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
Entre grupos	214.715	10	21.4715	0.20	0.9940
Intra grupos	2352.76	22	106.944		
Total (Corr.)	2567.47	32			

Tabla ANOVA para As por Temporada

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
Entre grupos	1446.42	2	723.209	19.35	0.0000
Intra grupos	1121.05	30	37.3685		
Total (Corr.)	2567.47	32			

Tabla ANOVA para Cd por Estación

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
Entre grupos	0.0833756	10	0.00833756	1.54	0.1906
Intra grupos	0.119003	22	0.00540923		
Total (Corr.)	0.202379	32			

Tabla ANOVA para Cd por Temporada

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
Entre grupos	0.0139347	2	0.00696736	1.11	0.3430
Intra grupos	0.188444	30	0.00628147		
Total (Corr.)	0.202379	32			

Tabla ANOVA para Cr por Estación

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
Entre grupos	101.891	10	10.1891	0.43	0.9139
Intra grupos	516.723	22	23.4874		
Total (Corr.)	618.614	32			

Tabla ANOVA para Cr por Temporada

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
Entre grupos	243.708	2	121.854	9.75	0.0005
Intra grupos	374.906	30	12.4969		
Total (Corr.)	618.614	32			

Tabla ANOVA para Cu por Estación

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
Entre grupos	20.7953	10	2.07953	0.65	0.7587
Intra grupos	70.6932	22	3.21333		
Total (Corr.)	91.4885	32			

Tabla ANOVA para Cu por Temporada

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
Entre grupos	25.561	2	12.7805	5.82	0.0073
Intra grupos	65.9275	30	2.19758		
Total (Corr.)	91.4885	32			

Tabla ANOVA para Fe por Estación

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
Entre grupos	0.549054	10	0.0549054	0.44	0.9095
Intra grupos	2.73758	22	0.124436		
Total (Corr.)	3.28664	32			

Tabla ANOVA para Fe por Temporada

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
Entre grupos	0.118544	2	0.059272	0.56	0.5764
Intra grupos	3.16809	30	0.105603		
Total (Corr.)	3.28664	32			

Tabla ANOVA para Mn por Estación

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
Entre grupos	268.482	10	26.8482	0.32	0.9659
Intra grupos	1828.14	22	83.0971		
Total (Corr.)	2096.62	32			

Tabla ANOVA para Mn por Temporada

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
Entre grupos	186.056	2	93.0279	1.46	0.2481
Intra grupos	1910.56	30	63.6854		
Total (Corr.)	2096.62	32			

Tabla ANOVA para Ni por Estación

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
Entre grupos	6.44095	10	0.644095	1.69	0.1474
Intra grupos	8.40291	22	0.38195		
Total (Corr.)	14.8439	32			

Tabla ANOVA para Ni por Temporada

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
Entre grupos	0.00253204	2	0.00126602	0.00	0.9974
Intra grupos	14.8413	30	0.494711		
Total (Corr.)	14.8439	32			

Tabla ANOVA para Pb por Estación

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
Entre grupos	1.79169	10	0.179169	0.96	0.5048
Intra grupos	4.11916	22	0.187235		
Total (Corr.)	5.91085	32			

Tabla ANOVA para Pb por Temporada

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
Entre grupos	0.909836	2	0.454918	2.73	0.0815
Intra grupos	5.00101	30	0.1667		
Total (Corr.)	5.91085	32			

Tabla ANOVA para Sn por Estación

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
Entre grupos	0.141535	10	0.0141535	1.84	0.1125
Intra grupos	0.169385	22	0.0076993		
Total (Corr.)	0.310919	32			

Tabla ANOVA para Sn por Temporada

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
Entre grupos	0.00395395	2	0.00197697	0.19	0.8253
Intra grupos	0.306965	30	0.0102322		
Total (Corr.)	0.310919	32			

Tabla ANOVA para Zn por Estación

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
Entre grupos	1202.88	10	120.288	0.86	0.5785
Intra grupos	3066.56	22	139.389		
Total (Corr.)	4269.45	32			

Tabla ANOVA para Zn por Temporada

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
Entre grupos	2136.36	2	1068.18	15.02	0.0000
Intra grupos	2133.08	30	71.1028		
Total (Corr.)	4269.45	32			