



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**ESPECIACIÓN QUÍMICA DE METALES EN SEDIMENTOS SUPERFICIALES DE LA
ZONA COSTERA DE VERACRUZ, MÉXICO.**

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERA QUÍMICA METALÚRGICA**

P R E S E N T A:

ROCIO MARTÍNEZ BONILLA



MÉXICO, D.F. 2014



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: **Profesor: Adela Castillejos Salazar**

VOCAL: **Profesor: Ciro Eliseo Márquez Herrera**

SECRETARIO: **Profesor: María Tomasa Leticia Rosales Hoz**

1er. SUPLENTE: **Profesor: Claudia Paola Gómez Tagle Chávez**

2° SUPLENTE: **Profesor: Karla Mercedes Díaz Gutiérrez**

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA: INSTITUTO DE CIENCIAS DEL MAR
Y LIMNOLOGÍA.**

ASESOR DEL TEMA:

Dra. María Tomasa Leticia Rosales Hoz _____

SUPERVISOR TÉCNICO:

Q. F. B. Susana Santiago Pérez _____

SUSTENTANTE:

Rocio Martínez Bonilla _____

Esta tesis como parte del proyecto "Evaluación Ambiental de la Porción Norte del SAV y Zona Marítima Adyacente de la Plataforma Continental Somera del Estado de Veracruz, México" y que como tema principal es la especiación química de metales traza, me permitió aplicar los conocimientos adquiridos a lo largo de mis estudios de licenciatura y adquirir experiencia en el manejo del material de laboratorio (micro-escala), en la implementación de una técnica analítica evaluando su exactitud, en el manejo de equipos de espectrofotometría de absorción atómica utilizando el método de flama y horno de grafito, en el análisis, integración e interpretación de los resultados obtenidos.

El tema del presente trabajo está aplicado a sedimentos marinos, sin embargo, estudios similares se pueden aplicar en la industria minero-metalúrgica y los métodos analíticos utilizados son una herramienta muy útil en los estudios de metalurgia. La especiación química tiene aplicación dentro de la metalurgia extractiva, sin embargo, las condiciones para el fraccionamiento geoquímico tendrá que ver con las características del suelo, así como el tipo de mineral de proceso y reactivos utilizados.

Conocimientos básicos de química general y química analítica fueron indispensables para hacer el trabajo de laboratorio y obtener e interpretar los resultados finales.

El desarrollo de esta tesis me deja la satisfacción de que la formación académica que me ha brindado la Universidad Nacional Autónoma de México a través de sus planteles: Escuela Nacional Preparatoria #1 "Gabino Barreda", Facultad de Química e Instituto de Ciencias del Mar y Limnología, han sido la directriz de mi aprendizaje.

Indices

| Índice | Pág. |
|--|------|
| 1 Introducción..... | 10 |
| 1.1 Objetivo General..... | 11 |
| 1.2 Objetivos Particulares..... | 11 |
| 2 Antecedentes..... | 13 |
| 2.1 Sedimento..... | 13 |
| 2.2 Clasificación de los Sedimentos..... | 13 |
| 2.3 Metales Traza..... | 13 |
| 2.4 Fraccionamiento Geoquímico..... | 14 |
| 2.5 Técnicas de Análisis Químicos..... | 15 |
| 2.5.1 Técnica de Absorción Atómica..... | 15 |
| 2.5.2 Absorción Atómica por Flama..... | 15 |
| 2.5.3 Absorción Atómica por Horno de Grafito..... | 16 |
| 2.6 Trabajos Previos de Extracción Secuencial..... | 17 |
| 2.7 Trabajos Realizados en el Área de Estudio..... | 19 |
| 3 Área de Estudio..... | 22 |
| 3.1 Ubicación del Área de Estudio..... | 22 |
| 3.2 Hidrología..... | 23 |
| 3.3 Batimetría..... | 24 |
| 3.4 Origen y Tipo de Sedimento..... | 24 |
| 3.5 Litología..... | 24 |
| 3.6 Industrias..... | 25 |
| 3.7 Selección de Sitios para Estudios de Especiación..... | 25 |
| 4 Metodología..... | 27 |
| 4.1 Trabajo de Campo..... | 27 |

| | | |
|--------------|---|----|
| 4.2 | Trabajo de Laboratorio..... | 28 |
| 4.3 | Preparación de la Muestra..... | 29 |
| 4.3.1 | Lavado de Material..... | 29 |
| 4.3.2 | Procesamiento de Muestra..... | 30 |
| 4.3.3 | Proceso de Digestión Total y Fracción Residual..... | 31 |
| 4.4 | Análisis de Muestra..... | 31 |
| 4.5 | Cálculos..... | 34 |
| 4.5.1 | Cálculo del límite de detección..... | 34 |
| 4.6 | Validación de resultados..... | 34 |
| 5 | Resultados y discusión..... | 37 |
| 5.1 | Zona costera adyacente a la desembocadura del Rio Jamapa..... | 37 |
| 5.1.1 | Análisis de la especiación química de los metales traza del área de Jamapa..... | 39 |
| 5.2 | Zona costera adyacente a la desembocadura del Rio La Antigua..... | 41 |
| 5.2.1 | Análisis de la especiación química de los metales traza del área de La Antigua..... | 42 |
| 5.3 | Talud Continental..... | 44 |
| 5.3.1 | Análisis de la especiación química de metales traza de Talud Continental..... | 45 |
| 6 | Conclusiones..... | 49 |
| 7 | Bibliografía..... | 51 |
| 8 | Mesografía..... | 54 |

Introducción

1. Introducción

Las zonas costeras de nuestro planeta tienen una enorme importancia; 1) científica, por su amplia biodiversidad y su potencial biotecnológico, ya que diversos organismos marinos pueden ser fuente de nuevos productos con fines medicinales, industriales, etc; y 2) económica: I) el turismo es una fuente importante de ingresos. II) los recursos renovables: son fuente de alimentos ya que alberga el 70% de la pesca y se lleva a cabo el 25 % de la actividad primaria global (Rosales, 2004) y III) los recursos no renovables tales como los materiales de construcción, el gas y petróleo son un recurso fundamental en la economía de los países costeros. Sin embargo las zonas costeras están cada día más amenazadas por problemas de contaminación al concentrar a más del 40% de la población a nivel mundial y recibir enormes cantidades de las descargas continentales de desechos agrícolas, urbanos e industriales sin tratamientos previos que tienen como destino final a los océanos (Okoro H., 2012).

Existe una gran variedad de sustancias generadas por las distintas actividades humanas, entre éstas, los metales son uno de los contaminantes que pueden causar daño severo al ambiente por su persistencia, alta toxicidad, abundancia y fácil acumulación en los organismos vivos. La movilidad de los metales en el ambiente acuático, dependerá de los cambios fisicoquímicos (salinidad, temperatura, pH y Eh) que puedan ocurrir en el agua de mar o de los ríos y la dinámica de estos sistemas.

Los metales se pueden encontrar en los diferentes compartimentos de los sistemas acuáticos: agua, material suspendido, biota, sedimentos. El contenido de metales en los sedimentos es de enorme importancia debido a su función como sumideros de distintos tipos de sustancias tóxicas (Selvaraj, 2004). Los metales presentes en los sedimentos se pueden encontrar en diferentes formas químicas y dependiendo de éstas será el grado de peligrosidad que la concentración del metal represente.

Para poder enfrentar, evaluar y determinar la problemática de riesgo ecológico por metales, se realizan estudios de especiación química que involucra un proceso de extracción secuencial con reactivos que ayudan a aislar, cuantificar y determinar a los metales que se encuentren en las diferentes fracciones presentes en los sedimentos, las cuales son: 1) fracción fácilmente intercambiable, 2) fracción asociada a los carbonatos, 3) fracción asociada a los oxihidróxidos de Fe y Mn, 4) fracción asociada a la materia orgánica y 5) fracción residual.

1.1 Objetivo General.

Determinar por medio de análisis químicos, en qué fracción geoquímica se presentan los elementos traza contenidos en los sedimentos superficiales localizados en la zona costera adyacente a la desembocadura de los ríos Jamapa y Antigua ubicados en la parte central del estado de Veracruz y en la zona del talud continental adyacente a esta área. Con base al porcentaje de cada metal en las diferentes fracciones evaluar el impacto potencial de metales a la biota.

1.2 Objetivos particulares.

Determinar la exactitud del método analítico empleado en la extracción secuencial.

Evaluar las concentraciones en que se encuentran los metales traza Cu, Zn, V, Ni, Cr, Pb, Fe, Mn y As en las fracciones geoquímicas: fácilmente intercambiable (Fracción I), asociados a carbonatos (fracción II), asociados a los oxihidróxidos de Fe y Mn (Fracción III), asociados a la materia orgánica (Fracción IV), asociados a la fracción residual (Fracción V), en el área costera adyacente a la desembocadura del Río Jamapa.

Evaluar las concentraciones en que se encuentran los metales traza Cu, Zn, V, Ni, Cr, Pb, Fe, Mn y As en las fracciones geoquímicas: fácilmente intercambiable (Fracción I), asociados a carbonatos (fracción II), asociados a los oxihidróxidos de Fe y Mn (Fracción III), asociados a la materia orgánica (Fracción IV), asociados a la fracción residual (Fracción V), en el área costera adyacente a la desembocadura del Río La Antigua.

Evaluar las concentraciones en que se encuentran los metales traza Cu, Zn, V, Ni, Cr, Pb, Fe, Mn y As en las fracciones geoquímicas: fácilmente intercambiable (Fracción I), asociados a carbonatos (fracción II), asociados a los oxihidróxidos de Fe y Mn (Fracción III), asociados a la materia orgánica (Fracción IV), asociados a la fracción residual (Fracción V), en el área de talud continental adyacente a las zonas costeras estudiadas.

Antecedentes

2. Antecedentes.

2.1 Sedimento

El sedimento se define como el material sólido fragmentado que se origina del intemperismo de las rocas y que pueden ser depositados en diferentes cuerpos de agua como son ríos, lagos y océanos. Son el hogar de diferentes tipos de organismos tales como corales, moluscos, peces, etc., que se encuentran en distintos compartimentos del medio acuático.

El hombre ha utilizado los sedimentos como indicadores de calidad ambiental donde se puede observar el reflejo de los procesos físicos y químicos que se llevan a cabo dentro de la columna de agua (Figaruelo et al., 2001); también, son considerados como sumideros o fuente de contaminantes dependiendo de las condiciones ambientales y fisicoquímicas (pH, Eh, T, etc.) del medio acuático (Selvaraj, 2004).

2.2 Clasificación de los sedimentos

Existen diferentes formas de clasificar a los sedimentos, algunos los agrupan de acuerdo a su origen: litogénico (origen en la corteza terrestre), biogénicos (origen a partir de organismos), cosmogénicos (origen fuera del planeta tierra), hidrogénicos (origen en procesos que se llevan a cabo en la columna de agua), vulcanogénicos (origen en procesos volcánicos) (Chester, 2000); otros por la zona en que son depositados, por ejemplo en el mar profundo y zona costera y son divididos en dos grupos: no pelágicos (sedimentos de la zona costera) y pelágicos (sedimentos de mar profundo) (Riley y Chester 1989).

2.3 Metales traza

Metales son todos aquellos elementos que poseen una configuración electrónica específica y una serie de propiedades características, entre las más importantes su conductividad eléctrica y transferencia de calor, tienen un brillo característico y son sólidos a temperatura ambiente. Se encuentran generalmente en el ambiente en cantidades de mg kg⁻¹ en sustancias sólidas o mg L⁻¹ en sustancias líquidas.

Estos elementos pueden proceder de fuentes naturales como las rocas y minerales que se encuentran en la corteza continental (Figaruelo et al., 2001); o por fuentes artificiales como son las actividades humanas (procesos industriales, agrícolas, etc.), siendo éste último el más perjudicial para el ambiente porque se pueden encontrar en formas químicas que pudieran afectar al desarrollo de los organismos y por ende al ser humano.

La distribución espacial de los metales en cualquier tipo de sedimento no solo depende de factores fisicoquímicos, sino también de factores geológicos, como son la litología del área de origen, la dinámica del área de depósito, de las corrientes costeras, entre otros; los

cuales en conjunto, permiten una mayor o menor interacción y distribución de los metales con los sedimentos.

En los estudios de concentración de metales en sedimentos es importante poder diferenciar si los metales presentes en los sedimentos son de origen natural o antrópico. La mayoría de los estudios determinan la concentración total de metales que se encuentran en los sedimentos, dificultando la interpretación de datos y la toma de decisiones sobre el manejo ambiental de una zona natural.

2.4 Fraccionamiento geoquímico

Para tratar de discernir la facilidad del metal de reincorporarse a la fase soluble y el posible efecto tóxico hacia la biota, se han desarrollado distintos métodos analíticos conocidos comúnmente como métodos de extracción secuencial, que permiten obtener información confiable de la forma química en que se encuentra el metal unido a el sedimento, esto permite evaluar el posible origen de los metales (si son de origen natural o antrópico), las fuentes de contaminación, la movilidad y biodisponibilidad de los metales traza presentes en los sedimentos (Filgueiras et al., 2002). Uno de los métodos analíticos más usado actualmente a nivel mundial para evaluar el fraccionamiento geoquímico de metales es el método de Tessier (1979).

El método original desarrollado por Tessier et. al., (1979) comprende un método de extracción secuencial selectiva para metales traza, en formas químicas que puedan ser liberadas bajo distintas condiciones ambientales; los metales traza que fueron estudiados son Fe, Mn, Cd, Co, Cu, Ni, Pb y Zn, con las excepciones de Fe y Mn que son elementos mayores (%), los demás metales se encuentran en los sedimentos en concentraciones del orden de mg/kg. Las muestras de sedimento fueron recolectadas de dos estaciones de muestreo, que fueron Saint-Marcel y Pierreville, localizadas en los ríos de Yamaska y Saint-Francois, respectivamente en Quebec Canadá. En conclusión Tessier mencionó que la principal ventaja de los métodos de extracción secuencial, es que simulan las condiciones ambientales a las cuales un sedimento puede estar sujeto.

El esquema de extracción secuencial permite la liberación de los metales traza presentes dentro de las diferentes fracciones geoquímicas que se encuentran en los sedimentos, sometiendo a estos últimos a diferentes condiciones de sustancias químicas, temperatura y pH. Este procedimiento sostiene que los metales más móviles o más biodisponibles se encuentran en la primera fracción, mientras que los que se encuentren en las otras fracciones, tienen menos biodisponibilidad.

Las fracciones geoquímicas que en general comprenden los esquemas de extracción secuencial son (Tessier, 1979):

Fracción I (fácilmente intercambiable), consiste en la separación de los iones metálicos que se encuentren adsorbidos en los sedimentos por interacciones electrostáticas.

Fracción II (carbonatos), se basa en la reacción de todos aquellos minerales que sean sensibles a cambios ligeros de pH.

Fracción III (oxihidróxidos de hierro y manganeso), se basa en la reacción de minerales que sean sensibles a condiciones reductoras

Fracción IV (sulfuros y materia orgánica), se fundamenta en la reacción de las sustancias sensibles a condiciones oxidantes.

Fracción V (Fracción residual), la cual ataca a todas aquellas sustancias que fueron resistentes a las condiciones establecidas en las cuatro primeras etapas, como son el caso de los aluminosilicatos entre otros.

2.5 Técnicas de análisis químicos.

Las concentraciones que se pueden encontrar en este tipo de matrices pueden ir del orden de mg/L y $\mu\text{g/L}$ requiriéndose el uso de una técnica de análisis químico.

Actualmente existen diferentes técnicas de análisis tal como absorción atómica entre otros (ICP, XRD, SEM, etc.,).

2.5.1 Técnica de absorción atómica

La espectroscopia de absorción atómica es un método que permite cuantificar especies químicas en solución acuosa midiendo la absorción de luz, la cual corresponde a la longitud de onda característica de cada átomo en estado basal.

El estado basal de los átomos presentes en las muestras se logra por atomización de la muestra ya sea por la técnica de flama u horno de grafito. La cantidad de luz absorbida es proporcional al número de átomos presentes en la muestra. (Ley de Beer y Lambert).

2.5.2 Absorción atómica por flama

En el proceso de atomización por flama la muestra es aspirada por un capilar hasta llegar a una esfera de impacto para generar la formación de una niebla que se mezcla con los gases de la llama y forma un flujo laminar, el cual entra al quemador. El calor de la llama hace que el solvente de las gotas se vaya evaporando conforme van pasando hasta que la alta temperatura de la llama logra que los átomos del analito lleguen a su estado basal. Posteriormente una luz con una cierta longitud de onda característica del elemento

analizado pasa por la llama que es generada por el quemador, por lo que una parte de la luz es absorbida por los átomos que se desean cuantificar.

Posteriormente un haz de luz es emitido por una lámpara de cátodo hueco y que está perpendicular al quemador y que llega hasta el detector en donde la luz que llega es menor a la emitida (por la absorción de átomos).

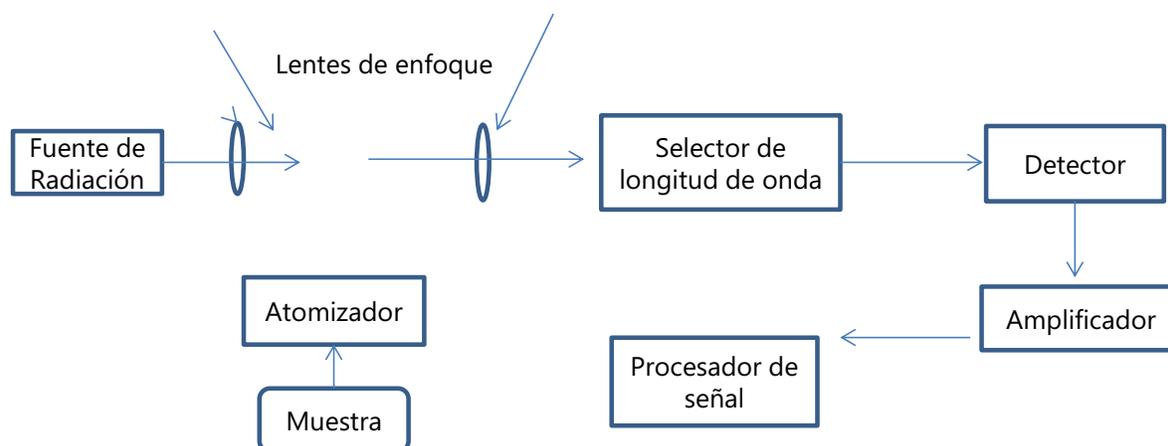
Ventajas: se puede analizar hasta 68 elementos, es sencillo, rápido y económico.

2.5.3 Absorción atómica por horno de grafito

El proceso de atomización por horno de grafito consta de un tubo de grafito colocado axialmente al paso óptico de la fuente de luz. La muestra es introducida a través de un capilar y depositada sobre la pared interna del tubo y en la sección central del tubo se reducen los átomos a su estado basal. Este proceso consta de tres etapas principales: 1. Secado que elimina los solventes de la muestra 2. Calcinado que deja a la muestra libre de materia orgánica e inorgánica y 3. Atomizado.

Para disminuir las interferencias que pueden existir en esta técnica se debe hacer uso de un modificador (Pd) además de que permite que la temperatura de calcinación sea mayor y también desplaza ligeramente la temperatura de atomización. Un aspecto importante de este modificador es que debe ser previamente reducido a su forma metálica lo cual se logra con la mezcla de gases Ar- H₂ (95.5%), la presencia del H₂ durante el proceso reduce al paladio.

Ventajas: se puede detectar ppb, el volumen de muestra es del orden de μL , eficiencia de atomización.



Esquema general de absorción atómica. En absorción atómica por flama se utiliza un quemador para la atomización y en absorción atómica por horno de grafito se utiliza un tubo de grafito.

2.6 Trabajos previos de extracción secuencial

Lorraine H. et al., 1979. Determinaron la distribución de Fe, Mn, Cr, Cu y Zn en las distintas fracciones geoquímicas en sedimento superficial de diferente tamaño de partícula (arenas, limos o arcillas) de la Bahía Little Traverse, en el lago Michigan; encontrando que la distribución de la mayoría de los metales en las fracciones geoquímicas se debe a factores como la fuente del material, los procesos de intemperismo, transporte del sedimento y a la cinética de las reacciones de disolución y redox que se llevan a cabo en el ambiente lacustre.

Giordano R. et al., 1992. Determinaron la concentración total de mercurio, plomo y cadmio en 36 muestras de sedimento cercanos a las costas italianas y mar profundo aplicando el método de Tessier (1979), encontrando concentraciones totales promedio de 0.23 mg kg^{-1} de Hg, 0.16 mg kg^{-1} Cd y 41.1 mg kg^{-1} Pb; él destaca que los niveles de metales donde no hay mucha actividad portuaria son menores a los comparados con los lugares donde si hay mayor actividad y fue en la fracción residual donde encontró la mayor proporción del contenido de metales en los sedimentos; esta diferenciación permitió contrastar los valores naturales con datos anómalos causados por la actividad humana.

Zerbe J. et al., 1999. Determinaron la especiación de metales (Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb y Zn) en sedimentos de fondo del lago Goreckie, situado en Wielkopolski national al oeste de Polonia, por medio de la aplicación y modificación de la técnica de extracción secuencial propuesta por Tessier, 1979. En este trabajo encontraron concentraciones de 9150 mg kg^{-1} de Fe, 350 mg kg^{-1} de Mn, 64 mg kg^{-1} de Zn, 13 mg kg^{-1} de Ni, 12 mg kg^{-1} de Cu, 47.5 mg kg^{-1} de Pb, 3.4 mg kg^{-1} de Cd, 9.7 mg kg^{-1} de Cr; encontrando biodisponible solamente Mn, Fe, Pb y Zn debido a que se encontraron en la fracción I, mientras que el resto no estaba biodisponible para los organismos al encontrarse distribuidos en el resto de las fracciones. Los autores mencionan que considerando que en el lago no se encuentran fuentes puntuales de contaminación por metales y a que el área se encuentra protegida de contaminación antropogénica, se puede asumir que los metales encontrados en el lago son de origen natural, por lo que los resultados obtenidos pueden ser usados como referencia para investigar contenido de metales pesados y especiación de sedimentos de otros lagos.

Chandra K. et al., 2003. El propósito de este estudio fue el de evaluar los patrones de acumulación de metales pesados en sedimentos superficiales y peces del lago Kolleru en Andhra Pradesh, India; el cual se caracteriza por tener muchas fuentes de contaminación de origen antropogénico en sus alrededores. Para cumplir con sus objetivos, determinaron la concentración total de Zn, Cu, Cd, Pb, Cr, Ni y Co en muestras de sedimento y peces; además de realizar análisis de fraccionamiento geoquímico en los sedimentos superficiales. Los resultados de este trabajo mostraron que las concentraciones totales de metales en

los sedimentos del lago fueron mayores que las encontradas en los peces analizados y en los valores de fondo de la zona de estudio; por otro lado, Zn, Cu y Cd fueron asociados a la fracción móvil, coincidiendo con los metales más bioacumulados por los organismos, mientras que Ni y Co se encontraron en fracciones menos móviles, por lo tanto llegaron a la conclusión que los peces del lago no son aptos para consumo humano.

Pagnanelli F. et al., 2004. Realizaron un estudio en muestras de lodo rojo y sedimentos de río que se encuentran en una mina de pirita abandonada en Italia con la finalidad de comparar las concentraciones totales y la especiación de metales pesados (Fe, Cu, Mn, Zn, Pb y As). Los resultados obtenidos por las digestiones totales arrojó que fue en los sedimentos de río donde se encontraron las más altas concentraciones de metales pesados, mientras que los resultados de los análisis de extracción secuencial, indicaron que estos metales se encontraron en mayor proporción en las primeras fracciones geoquímicas, sugiriendo ésto que los metales se encuentran significativamente enlazados por mecanismos de absorción superficial.

Sundaray S.K. et al., 2011. Estudiaron la movilidad y dinámica de metales pesados (Cu, Zn, Ni, Co, Pb, Cr y Mn) en las diferentes fracciones geoquímicas de los sedimentos de la cuenca del río Mahanadi, India; con el propósito de identificar si estos elementos se encontraban biodisponibles para los organismos del ambiente acuático; además de evaluar el riesgo ecológico sobre la biota utilizando los índices de calidad de los sedimentos (SQG). Los resultados mostraron que elementos como Cu, Ni, Co y Pb representan un riesgo ambiental a la zona, debido a que se encontraron en la fracción fácilmente intercambiable, lo que genera que sean altamente biodisponibles; por otro lado también se encontraron asociados a la fracción de carbonatos además de Cd y Mn, ya que algunos de estos elementos presentan afinidad con los carbonatos y coprecipitan al formarse este mineral; ahora, la interpretación obtenida utilizando los índices de calidad de los sedimentos sugirió que Ni, Pb y Cd pueden ser asociados a efectos biológicos adversos.

Abdallah, M. A. M. 2012. Determinó las cantidades de Pb y V de origen natural y antropogénico en sedimentos superficiales del delta del río Nilo, Egipto, a través del uso de una técnica de extracción secuencial, además de evaluar los riesgos ambientales en la zona costera utilizando el índice de contaminación individual, el factor de contaminación global y el código de evaluación de riesgo (RAC). Los resultados indicaron que en promedio el 52.4 % y 33.7 % de la concentración total de Pb y V respectivamente en los sedimentos es de origen antropogénico debido a que se encontraron en las tres primeras fracciones y que el 47.6% y 66.3% restante es de origen natural al estar en la fracción residual; y también sugieren que fluctuaciones en el pH o salinidad en el delta, podrían remover los metales atrapados en los sedimentos y reincorporarlos a la columna de agua.

2.7 Trabajos realizados en el área de estudio

La zona costera del estado de Veracruz comprende el Sistema Arrecifal Veracruzano, el cual está conformado por 23 arrecifes coralinos y representa el sistema arrecifal de mayor tamaño en la región centro del Golfo de México, (Jiménez et al, 2007).

La mayoría de los trabajos de investigación hechos en la zona corresponden a trabajos biológicos, ocupando el 77.7 % de la información generada, mientras que áreas como física, geología y geografía ocupan el 6.4%, 8.9% y 6.9% del total, lo cual destaca la necesidad de generar más información en estos campos del conocimiento (Granados, 2007).

Los trabajos de química hechos en el área, han sido acerca de la determinación de metales traza total en agua de mar y especies de corales (Rivera, 2007), agua de mar, material suspendido y sedimento (Cerón, 2008) y sedimento (Celis, 2006).

Celis (2009) determinó la concentración total de V, Cr, Ni, Zn, Cu y Pb en agua de mar y sedimento superficial en la zona de Bahía Vergara, Veracruz, además de su biodisponibilidad en los sedimentos; los resultados obtenidos en este trabajo mostraron que la concentración de elementos traza en el agua de mar se encontraron por debajo de los niveles máximos permitidos por la NOM-001-ECOL-1996, los niveles de metales en los sedimentos utilizando distintos índices de calidad de sedimento sugirieron que los sedimentos analizados no se podían considerar enriquecidos ni contaminados por estos metales y que no se encontraban biodisponibles a los organismos al encontrarse asociados a los minerales aportados por el continente (terrágenos).

Celis O. et al., (2013) llevaron a cabo un trabajo de investigación en los sedimentos depositados en la zona costera y parte del talud continental adyacentes a las desembocaduras de los ríos Jamapa y Antigua, ubicados en el estado de Veracruz México, evaluaron la influencia de las descargas continentales y los factores que caracterizaron la distribución espacial de los metales en los sedimentos. Por medio de análisis estadísticos de parámetros geológicos como la textura y químicos como la concentración de carbonatos, materia orgánica, elementos mayores (Si, Al, Fe, Ti, Mn, Ca, P₂, Na, K, Mg) y traza (Cu, Zn, Ni, V, Cr, Co, Cd, Pb y As); evaluaron la concentración de metales en el área además de inferir el impacto de los metales sobre los organismos bentónicos a través del uso de distintos índices de contaminación y de calidad de los sedimentos, como son el factor de enriquecimiento, factor de contaminación, factor de contaminación modificado y el índice de geoacumulación.

Los resultados de Celis et al., (2013) mostraron que en general los principales factores que determinan la distribución de los metales en los sedimentos de cada área fueron la textura, la composición mineralógica (carbonatos, minerales arcillosos, minerales pesados) y

aportes antropogénicos; por otro lado, los datos de los distintos índices de calidad del sedimento mostraron enriquecimiento de As, Cu, Zn, Cr y V en la zona de la desembocadura del río Antigua; por As, Cu y Cr en la de desembocadura del río Jamapa y por As, Zn y Pb en el área del talud continental y elementos como Ni, As, Cu y Cr podrían generar un efecto adverso sobre los organismos de esta zona costera. Por lo que se consideró importante evaluar la especiación química de metales, en las áreas donde se encontró un enriquecimiento de los mismos.

Área de Estudio

3. Área de Estudio

3.1 Ubicación del área de estudio

El área de estudio se encuentra dividida en tres regiones ubicadas en la parte central del estado de Veracruz que son: 1) la zona costera inmediata a la desembocadura del río Jamapa localizada en las coordenadas 19.16° y 19.08° latitud norte y 96.10° y 96.01° longitud oeste (Figura 1), 2) la zona costera inmediata a la desembocadura del río Antigua se localiza entre las coordenadas 19.44° y 19.25° latitud norte y 96.32° y 96.14° longitud oeste (Figura 2) y 3) la parte del talud continental localizada enfrente de las dos zona anteriores, en las coordenadas 19.6° y 18.6° latitud norte y 96.2° y 95.2° longitud oeste (Figura 3).

Los ríos Jamapa y Antigua se encuentran aproximadamente a 12 y 20 km al sur y al norte del puerto de Veracruz respectivamente, entre estas dos cuencas se encuentran las ciudades de Veracruz-Boca del Río y la Antigua, así como también la parte norte de la reserva natural Sistema Arrecifal Veracruzano (SAV) la cual está conformada por 11 estructuras arrecifales (Punta Gorga, La Gallega, Galleguilla, Anegada de adentro, La Blanquilla, Isla Verde, Sacrificios, Pájaros, Hornos e Ingenieros) ubicados frente a Veracruz-Boca del Río (Vargas *et al.*, 1993).

El Sistema Arrecifal Veracruzano (SAV), fue decretado como reserva natural en el año de 1992 por el gobierno de México (D.O.F., 1992), así como Reserva de la Biosfera por la UNESCO en 2006 (UNESCO, 2006).

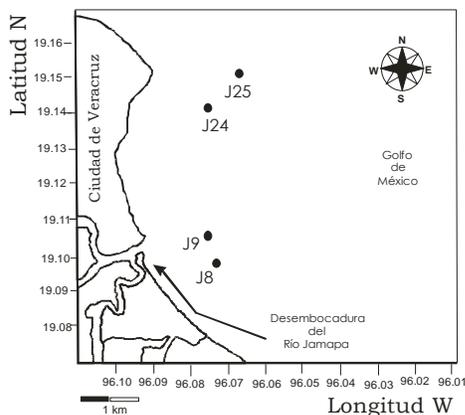


Fig.1 Desembocadura del río Jamapa

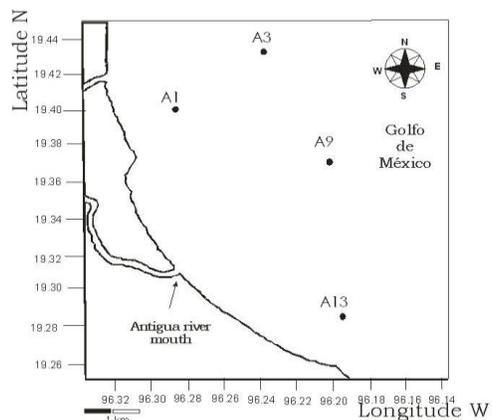


Fig. 2 Desembocadura del río Antigua

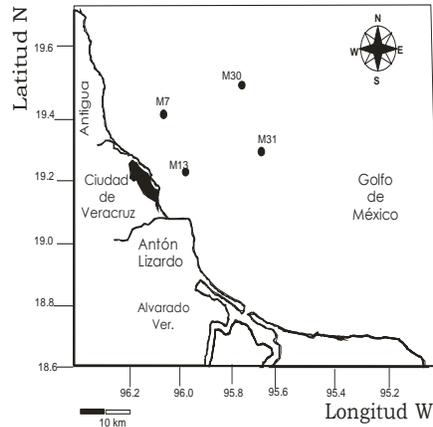


Fig. 3 Talud continental

3.2 Hidrología

Dentro de esta área descargan sus aguas los ríos Jamapa y Antigua, siendo estos pertenecientes a la región hidrográfica centro. El Río Jamapa nace en las faldas del Pico de Orizaba, en el estado de Puebla donde recibe los aportes de los ríos Chavaxtla y Boca del Monte, al adentrarse en el estado de Veracruz se une en la parte final de su camino con el río Cotaxtla o Atoyac, para desembocar finalmente en la zona conocida como Boca del Río, el área de su cuenca es de 3,350 km² y su escurrimiento promedio anual es de 1,895 millones de metros cúbicos (Tamayo, 2001), sobre el cauce del río se encuentran las presas Alfredo V. Bonfil, Santa Anita, El Chiquihuite, Mata de gallo, Los limos, Hermanos Calderón, La Oaxaquilla, El Tejar, lo cual genera una disminución en su caudal y por lo tanto, en el aporte de sedimentos.

El Río La Antigua, nace en el estado de Puebla, entre el cofre de Perote y el Pico de Orizaba, atraviesa la zona veracruzana de Coatepec y Teocelo, desembocando al norte del Puerto de Veracruz en la barra de Antigua; el área de su cuenca de drenaje es de 2,280 km² con un flujo anual promedio de 2,820 millones de metros cúbicos de agua (Tamayo, 2001); sobre el cauce del río se encuentran solo dos presas, la Antigua y el Carrizal, lo cual explica que a pesar de ser una cuenca más pequeña comparada con la de la cuenca del río Jamapa, su caudal sea mayor.

3.3 Batimetría

Las regiones estudiadas comprenden profundidades de 16 a 22 m, 24 a 40 m y de 45 a 1000 m y corresponden a Jamapa, Antigua y Talud respectivamente, siendo la primera la más somera por encontrarse aproximadamente a 2 km de distancia del continente (Celis, 2013).

3.4 Origen y tipo de sedimento

El origen del sedimento en las tres áreas es principalmente litogénico, procedente principalmente de la erosión de las rocas del continente donde atraviesan los ríos Jamapa y Antigua, además que por efecto de las corrientes costeras, provengan sedimentos aportados por otros ríos como son el Papaloapan al sur y Cazones al norte, entre otros; también hay sedimento de origen biogénico procedentes de los corales que pertenecen al Sistema Arrecifal Veracruzano y se encuentran cerca de las áreas de estudio, influyendo también en los sedimentos; por otro lado, el tipo de sedimento predominante en la desembocadura del río Jamapa es de arena y arena limosa, en la desembocadura del río Antigua es de limo-arcilloso, limo arenoso y arenas, mientras que en el Talud continental es de limo arenoso, limo arcilloso y arenas.

3.5 Litología

Las cuencas de los ríos Jamapa y Antigua están dominadas por suelos de la edad del cuaternario y por rocas sedimentarias e ígneas. Las rocas sedimentarias están constituidas por conglomerados y limonitas las cuales son anteriores al terciario. Las rocas ígneas extrusivas pertenecen a la edad del cretáceo superior. (Carta geológica, SGM. 2005).

Composición química promedio de los principales tipos de rocas ígneas y sedimentarias.

| % | Rocas ígneas | | | | Rocas sedimentarias | | | | | | |
|--------------------------------|--------------|---------------|------------------|-----------------|---------------------|------------|---------|----------|---------|-------|----------|
| | Peridotita | Gabro-Basalto | Diorita-andesita | Granito-Riolita | areniscas | Graywackes | Lutitas | Tillitas | Calizas | Chert | Arcillas |
| SiO ₂ | 43.5 | 48.4 | 54.5 | 72 | 74.3 | 66.7 | 54.8 | 58.9 | 8.2 | 89.9 | 54.9 |
| TiO ₂ | 0.8 | 1.3 | 1.5 | 0.4 | 0.4 | 0.6 | 0.8 | 0.8 | - | 0.2 | 0.8 |
| Al ₂ O ₃ | 4 | 16.8 | 16.4 | 13.9 | 6.5 | 13.5 | 15.9 | 15.9 | 2.2 | 3.7 | 16.6 |
| Fe ₂ O ₃ | 2.5 | 2.6 | 3.3 | 0.9 | 1.8 | 1.6 | 3.6 | 3.3 | 1 | 2.3 | 7.7 |
| FeO | 9.8 | 7.9 | 5.2 | 1.7 | 0.9 | 3.5 | 2.9 | 3.7 | 0.7 | - | 2.0 |
| MnO | 0.2 | 0.2 | 0.1 | 0.1 | 0.05 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 3.4 |
| MgO | 34 | 8.1 | 3.8 | 0.5 | 1.5 | 2.1 | 2.9 | 3.3 | 7.7 | 0.5 | 0.7 |
| CaO | 3.5 | 11.1 | 6.5 | 1.3 | 4.9 | 2.5 | 4.7 | 3.2 | 40.5 | 0.3 | 1.3 |
| Na ₂ O | 0.6 | 2.3 | 4.2 | 3.1 | 0.5 | 2.9 | 1.2 | 2.1 | - | 0.7 | 2.7 |
| K ₂ O | 0.2 | 0.6 | 3.2 | 5.5 | 1.7 | 2.0 | 3.5 | 3.9 | - | 0.7 | 9.2 |
| P ₂ O ₅ | 0.05 | 0.2 | 0.3 | 0.2 | 0.1 | 0.2 | 0.15 | 0.2 | 0.1 | 0.9 | 0.7 |

Félix González Bonorino.

3.6 Industrias

En general, los dos ríos atraviesan grandes extensiones de tierras dedicadas a la agricultura y pastoreo, encontrándose en su camino con centros urbanos e industriales de distinto tamaño e importancia, como por ejemplo, en la zona norte se encuentra la planta nuclear de laguna verde; en la parte central del área, está el puerto de Veracruz, el cual es considerado como uno de los más grandes del país debido al tamaño de carga anual que maneja (15,163,353–16,747,839 Ton) (API, 2005); además dentro de la zona urbana y alrededores de la ciudad de Veracruz se encuentran industrias metalúrgicas, farmacéuticas, azucareras, eléctricas, manufactureras, hoteleras etc.; entre otros centros urbanos que se encuentran tierra adentro y son atravesados por los ríos antes mencionados.

3.7 Selección de sitios para estudios de especiación

Celis et.al., (2013) reporta valores de enriquecimiento en La Antigua de hasta 5.5 para Cu, 2.3 para Zn, y 2,71 para Cr, en Jamapa valores de enriquecimiento de hasta 4.37 para Cu, y 2.1 para Zn, y en la zona del talud continental se reportaron enriquecimientos de hasta 1.93 para Zn, 1.83 para Pb y 1.40 para Cd. Con base a los datos anteriores se seleccionaron una serie de estaciones en cada área donde los valores de enriquecimiento fueran más altos. Los sitios estudiados fueron: La Antigua: estaciones A1, A3, A9 y A13, Jamapa: estaciones J8, J9, J24 y J25, Talud Continental: estaciones M7, M13, M30 y M31.

Metodología

4. Metodología

Esta tesis es parte del proyecto "Evaluación ambiental de la porción norte del SAV y zona marítima adyacente de la plataforma continental somera del estado de Veracruz, México", durante la cual, en el mes de agosto de 2008 se realizó un crucero oceanográfico a bordo del B/O Justo Sierra de la UNAM.

Para poder observar la influencia de los ríos Jamapa y Antigua y determinar el grado de impacto ambiental de las actividades humanas realizadas en el continente, se decidió dividir el área en tres regiones donde se desplegaron en cada una de estas secciones una cuadrícula lo más equidistante posible una de otra, con la finalidad de cubrir la máxima extensión de agua; las primeras dos subzonas se ubicaron en las desembocaduras de los ríos Jamapa (16 estaciones) y Antigua (15 estaciones), mientras que la última sección corresponde a la zona del talud continental (15 estaciones).

Se dividieron las actividades hechas en este trabajo en dos partes, que correspondieron al trabajo de campo y de laboratorio.

4.1 Trabajo de Campo:

Se realizó de forma rutinaria la localización de las estaciones a través del GPS del barco, una vez posicionados en el sitio de muestreo se registró en hojas de control la hora, profundidad, latitud y longitud del lugar donde se tomó la muestra, se evaluó la profundidad del punto con la ecosonda del barco; una vez hecho todo lo anterior, se recolectó con una espátula de plástico el primer centímetro del sedimento con una draga tipo Smith; las muestras fueron almacenados en bolsas de plástico a 4°C hasta la realización de los análisis, como se presenta en la figura 4.

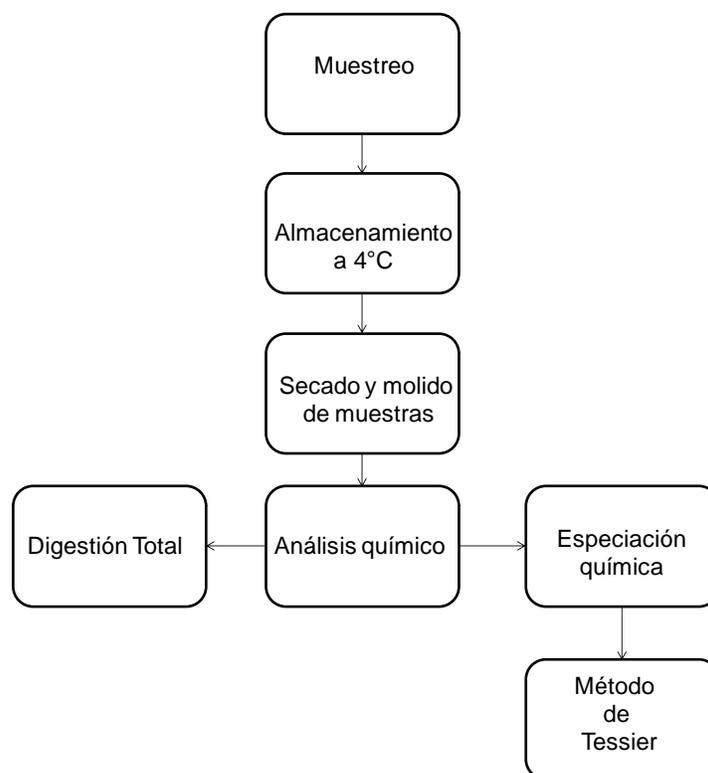


Figura 4. Diagrama general del proyecto

4.2 Trabajo de Laboratorio:

Se dividió cada muestra en dos partes para poder realizar a cada una los análisis químicos y geológicos correspondientes. La muestra que fue seleccionada para los análisis químicos fue sometida previamente a un proceso de secado durante 48 horas a una temperatura de 50°C, para lo cual se utilizó una estufa (modelo H-62); para después ser pasadas a un proceso de molienda durante 15 minutos en un molino SPEX 8000 MIXER/MILL con la finalidad de homogeneizar cada muestra de sedimento.

Una vez homogeneizada la muestra se realizaron determinaciones de carbono orgánico, carbonatos, elementos mayores y traza, permitiendo recopilar e interpretar la información que permitió seleccionar de acuerdo a las características geoquímicas de cada área estudiada, las muestras que fueron sometidas al análisis de especiación química la cual permite cumplir el objetivo planteado en esta tesis.

El diagrama 1 muestra de manera general los pasos realizados para el procesamiento de las muestras seleccionadas previamente para el análisis de extracción secuencial y análisis por absorción atómica.

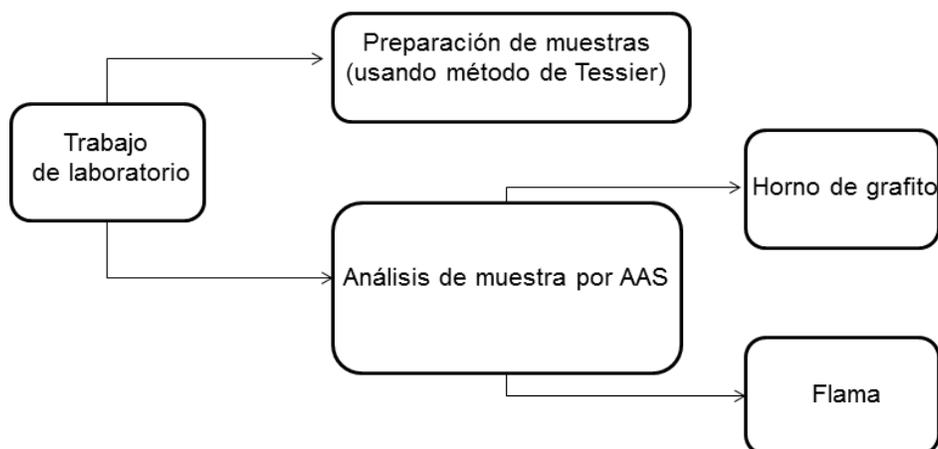


Diagrama 1. Trabajo de Laboratorio.

4.3 Preparación de la muestra.

4.3.1 Lavado de material

Para evitar cualquier tipo de contaminación, se lava adecuadamente todo el material de vidrio o de plástico durante todo el proceso de extracción secuencial y análisis de las muestras, utilizando los pasos siguientes:

1. Lavar con etanol al 20%
2. Enjuagar con agua

En baño ultrasónico y durante 20 minutos en cada paso

3. Lavar con HCl al 30%.
4. Enjuagar en agua bidestilada.
5. Lavar en HNO₃ al 30%.
6. Enjuagar en agua bidestilada.
7. Enjuagar con agua suprapura.

4.3.2 Procesamiento de muestra

En el diagrama se presenta el procedimiento de extracción secuencial de Tessier, 1979

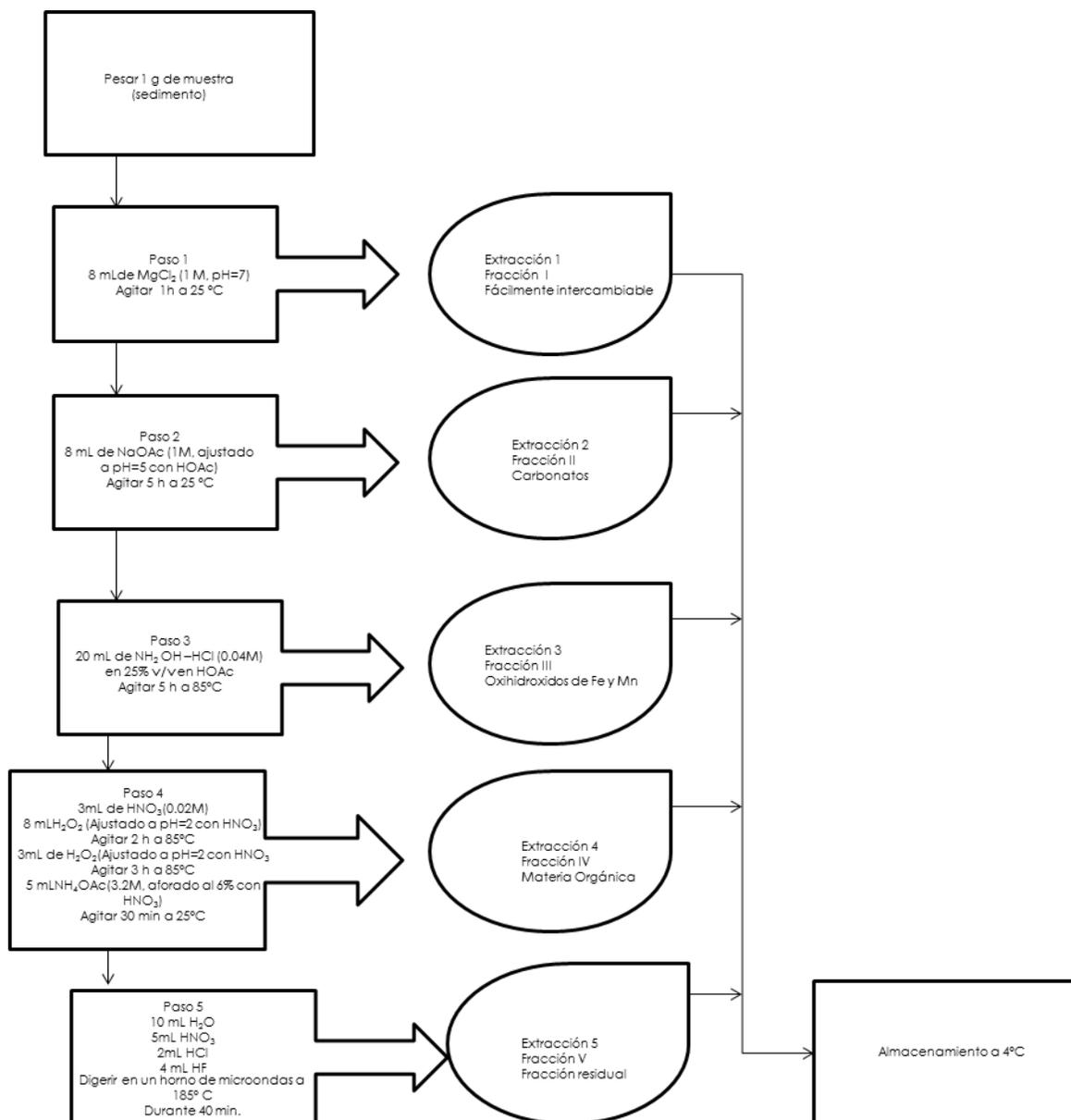


Diagrama 2. Después de cada paso, centrifugar la muestra a 700 rpm durante 10 min., verter el lixiviado a un matraz aforado de 25 mL, enjuagar el sólido con agua suprapura (Tipo I), nuevamente centrifugar y desechar el agua de enjuague, posteriormente adicionar el reactivo del siguiente paso. Notas:1) El paso 5 se modificó utilizando ácido nítrico y clorhídrico, en vez del ácido perclórico utilizado por Tessier para la realización de la digestión residual y total. 2) Después de la digestión enfriar la muestra y vaciar en un matraz aforado de 25 mL con 2 gramos de ácido bórico granular, aforar con agua suprapura y agitar, después centrifugar; por último decantar y almacenar la muestra. 3) En el paso 4 las cantidades de agua oxigenada se deben agregar lentamente dando tiempo a que reaccione con la materia orgánica contenida en el sedimento, ya que si se agrega toda la cantidad indicada en un solo paso la reacción es efervescente, provocando el derramamiento de muestra, además se debe esperar a que termine la reacción para someter la muestra a la temperatura indicada.

4.3.3 Proceso de digestión total y fracción 5

Para realizar la digestión total y fracción V de Tessier de las muestras procesadas, se empleó un microondas MarsXpress marca CEM, con las condiciones presentadas en la tabla 1:

| Etapa | Potencia (%) | Tiempo1 (min) | Temperatura (°C) | Tiempo 2 (min) |
|-------|--------------|---------------|------------------|----------------|
| 1 | 80 | 10 | 180 | 40 |
| 2 | 100 | 10 | 185 | 20 |

Tabla 1. Programa para digestión total y fracción V. La potencia del microondas es de 1600 watts, en esta tabla se indica el porcentaje empleado para este programa de digestión, el tiempo 1 corresponde al tiempo que tarda el equipo en llegar a la temperatura deseada, y el tiempo 2 corresponde al tiempo en que se mantiene las muestras a la temperatura seleccionada.

4.4 Análisis de muestra

Una vez procesadas las muestras, fueron analizadas en un equipo de Absorción atómica de flama (Fe y Mn) y Horno de grafito (Cu, Ni, Pb, V, Cr, Zn y As) y las condiciones de cada equipo se presentan en las tablas 2 y 3.

| | Fe | Mn | Zn |
|---|----------------|----------------|----------------|
| Corriente de lámpara (mA) | 10 | 12 | 10 |
| Longitud de onda (nm) | 248.3 | 403.0 | 213.9 |
| Slit (nm) | 0.2 | 0.2 | 0.2 |
| Rango lineal de trabajo (mgkg ⁻¹) | 1.1-11 | 0.4-4.4 | 0.2-2.2 |
| Gas | Aire-acetileno | Aire-acetileno | Aire-acetileno |

Tabla 2. Condiciones del equipo de AAS para Fe, Mn y Zn

| | Estándar 1 | Estándar 2 | Estándar 3 | Estándar 4 | Estándar 5 | Modelo |
|----|------------|------------|------------|------------|------------|--------|
| Fe | 2 | 4 | 6 | 8 | 10 | Lineal |
| Mn | 1 | 2 | 3 | 4 | - | Lineal |
| Zn | 0.5 | 1 | 1.5 | 2 | - | Lineal |

Tabla 3. Curva de calibración de Fe, Mn y Zn por AAS, las concentraciones de los estándares son de mgkg⁻¹.

| | As |
|---|----------------|
| Corriente de lámpara (mA) | 12 |
| Gas | Aire-acetileno |
| Longitud de onda (nm) | 193.7 |
| Rango lineal de Trabajo (µg kg ⁻¹) | 6.16-61.6 |
| Sensibilidad para 0.1 abs. (µg kg ⁻¹) | 7 |

Tabla 4. Condiciones del espectrofotómetro del generador de hidruros.

| | V | Cr | Ni | Zn | Cu | Pb |
|---|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| Longitud de onda (nm) | 318.5 | 217.0 | 232.0 | 213.9 | 324.8 | 217.0 |
| Ancho de abertura (nm) | 0.2 | 1.0 | 0.2 | 0.2 | 0.5 | 1.0 |
| Corriente de lámpara (mA) | 20 | 7 | 4 | 10 | 4 | 4 |
| Tipo de medición | Área de pico |
| Corrector de fondo | No | Si | Si | Si | Si | Si |
| Modificadores empleados | Pd 1000 mg L ⁻¹ |
| Volumen de modificadores | 10 µL c/u |
| Volumen de muestra (µL) | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| Temperatura máxima de calcinado (°C) | 1000 | 1400 | 1000 | 700 | 2350 | 2150 |
| Temperatura de atomizado (°C) | 2800 | 2600 | 2450 | 1100 | 2350 | 2150 |
| Gas | Mezcla Ar-H ₂ | Mezcla Ar-H ₂ | Ar | Ar | Ar | Mezcla Ar-H ₂ |

Tabla 5. Condiciones del equipo de absorción atómica por horno de grafito.

| Parámetros del horno para V | | | | |
|------------------------------------|----------------|------------|----------------------------------|-------------|
| Paso | Temperatura °C | Tiempo (s) | Flujo de gas L min ⁻¹ | Tipo de gas |
| 1 | 100 | 20.0 | 3.0 | Normal |
| 2 | 120 | 40.0 | 3.0 | Normal |
| 3 | 1800 | 35.0 | 3.0 | Alterno |
| 4 | 2700 | 1.0 | 0.0 | Normal |
| 5 | 2700 | 2.0 | 0.0 | Normal |
| 6 | 2850 | 3.0 | 3.0 | Normal |

Tabla 6. Programa de horno de grafito para analizar V

| Parámetros del horno para Cr | | | | |
|-------------------------------------|----------------|------------|----------------------------------|-------------|
| Paso | Temperatura °C | Tiempo (s) | Flujo de gas L min ⁻¹ | Tipo de gas |
| 1 | 85 | 5.0 | 3.0 | Normal |
| 2 | 95 | 40.0 | 3.0 | Normal |
| 3 | 120 | 0.1 | 3.0 | Normal |
| 4 | 1400 | 20.0 | 3.0 | Alterno |
| 5 | 2750 | 1.2 | 0.0 | Normal |
| 6 | 2750 | 2.0 | 0.0 | Normal |
| 7 | 2750 | 2.0 | 3.0 | Normal |

Tabla 7. Programa de horno de grafito para analizar Cr.

| Parámetros del horno para Ni | | | | |
|-------------------------------------|-----------------------|-------------------|--|--------------------|
| Paso | Temperatura °C | Tiempo (s) | Flujo de gas L min⁻¹ | Tipo de gas |
| 1 | 95.0 | 5.0 | 3.0 | Normal |
| 2 | 95.0 | 40.0 | 3.0 | Normal |
| 3 | 120.0 | 10.0 | 3.0 | Normal |
| 4 | 500.0 | 10.0 | 3.0 | Alterno |
| 5 | 1500.0 | 25.0 | 3.0 | Alterno |
| 6 | 2500.0 | 1.1 | 0.0 | Normal |
| 7 | 2500.0 | 2.0 | 0.0 | Normal |
| 8 | 2600.0 | 3.0 | 3.0 | Normal |

Tabla 8. Programa de horno de grafito para analizar Ni.

| Parámetros del horno para Cu | | | | |
|-------------------------------------|-----------------------|-------------------|--|--------------------|
| Paso | Temperatura °C | Tiempo (s) | Flujo de gas L min⁻¹ | Tipo de gas |
| 1 | 130.0 | 40.0 | 3.0 | Normal |
| 2 | 850.0 | 25.0 | 3.0 | Normal |
| 3 | 1000.0 | 2.0 | 3.0 | Normal |
| 4 | 2350.0 | 0.8 | 0.0 | Normal |
| 5 | 2350.0 | 2.0 | 0.0 | Normal |
| 6 | 2500.0 | 3.0 | 3.0 | Normal |

Tabla 9. Programa de horno de grafito para analizar Cu.

| Parámetros del horno para Pb | | | | |
|-------------------------------------|-----------------------|-------------------|--|--------------------|
| Paso | Temperatura °C | Tiempo (s) | Flujo de gas L min⁻¹ | Tipo de gas |
| 1 | 95.0 | 40.0 | 3.0 | Normal |
| 2 | 120.0 | 10.0 | 3.0 | Normal |
| 3 | 1000.0 | 20.0 | 3.0 | Alterno |
| 4 | 1500.0 | 20.0 | 3.0 | Alterno |
| 5 | 2150.0 | 0.5 | 0.0 | Normal |
| 6 | 2150.0 | 1.5 | 0.0 | Normal |
| 7 | 2150.0 | 2.0 | 3.0 | Normal |

Tabla 10. Programa de horno de grafito para analizar Pb.

4.5 Cálculos

Para obtener la concentración de cada elemento a partir de la concentración obtenida por interpolación en la curva de calibración del equipo, se aplica la siguiente fórmula a cada muestra.

$$M = \frac{(M_{\text{mg L}^{-1}}^*)(\text{aforo}_L)(\text{dilución})}{\text{masa de muestra}_{(g)}}$$

M^* = concentración del elemento en mg L^{-1} obtenida del equipo.

M = concentración del metal en el sedimento mg kg^{-1} .

4.5.1 Cálculo del límite de detección del instrumento.

El límite de detección de cada elemento se obtuvo con la siguiente fórmula:

$$L.D = \frac{3(\sigma)(C)}{\bar{X}}$$

C = concentración mínima detectable de un analito.

σ = Desviación estándar de la absorbancia obtenida por el analito.

\bar{X} = Absorbancia promedio del analito.

4.6 Validación de los resultados

Para asegurar la calidad de los resultados se realizaron blancos de reactivo de cada fracción por triplicado; se corrieron las muestras de sedimento por triplicado y se analizó un estándar certificado de sedimento estuarino NCR-CNRC PACS-2 bajo las mismas condiciones a que fueron sometidas las muestras. Los resultados del estándar certificado obtenidos se presentan en las siguientes tablas 11 y 12:

| PACS-2 | Cu | Ni | Zn | Pb | Cr | V | As |
|-------------------|---------------|--------------|---------------|---------------|--------------|---------------|--------------|
| D.T. | 310.00 | 39.50 | 364.00 | 183.00 | 90.70 | 133.00 | 26.20 |
| Frac. V | 64.47 | 22.89 | 62.70 | 63.80 | 56.93 | 91.11 | 10.14 |
| Frac. IV | 217.21 | 3.99 | 15.32 | 4.35 | 19.40 | 1.83 | 0.67 |
| Frac. III | 15.31 | 6.22 | 114.53 | 77.34 | 6.70 | 30.36 | 4.45 |
| Frac. II | 50.99 | 0.97 | 150.12 | 39.64 | 2.19 | 1.52 | 0.23 |
| Frac. I | 1.00 | 0.58 | 14.83 | N.D | 0.20 | 0.22 | N.D |
| Suma total | 348.98 | 34.65 | 357.50 | 185.13 | 85.42 | 125.04 | 15.49 |
| % Recobro | 112.57 | 87.72 | 98.21 | 101.16 | 94.18 | 94.02 | 59.12 |
| L.D | 0.00052 | 0.0027 | 0.006 | 0.0037 | 0.00052 | 0.00913 | 0.0061 |

Tabla 11. Porcentaje de recuperación para el estándar PACS-2 (Concentración reportada en mg kg^{-1}), Analizado en AAF, GF y HG (para As) (los valores reportados son los promedios).

| PACS-2 | Fe | Mn |
|-------------------|-----------------|---------------|
| D.T. | 40900.00 | 440.00 |
| Frac. V | 30289.22 | 348.56 |
| Frac. IV | 2333.43 | 16.42 |
| Frac. III | 6784.18 | 41.66 |
| Frac. II | 265.44 | 5.44 |
| Frac. I | N.D | 3.25 |
| Suma total | 39672.27 | 415.33 |
| % Recobro | 97.00 | 94.39 |
| L.D | 0.0687 | 0.0132 |

Tabla 12. Porcentaje de recuperación para el estándar PACS-2 (Concentración reportada en mg kg^{-1}), Analizado en AAF (los valores reportados son los promedios).

Resultados y Discusión

5. Resultados y Discusión

Con base en los resultados del estudio realizado por Celis et al., (2013) y tomando en consideración aquellas estaciones donde se encontraron las concentraciones más altas de metales y que se localizaban en diferentes puntos dentro de cada área, se seleccionaron 12 estaciones, cuatro en cada una de las regiones estudiadas. Las estaciones correspondientes a la zona costera adyacente a la desembocadura del Río Jamapa fueron: J8, J9, J24 y J25 (Fig. 1). Las estaciones correspondientes a la zona costera adyacente a la desembocadura del Río La Antigua fueron: A1, A3, A9 y A13 (Fig. 2). Las estaciones correspondientes a la zona del talud continental fueron: M7, M13, M30 y M31 (Fig. 3).

Los resultados obtenidos en los análisis de extracción secuencial son reportados en porcentaje con la finalidad de observar cual es la proporción en que se encuentra cada fracción geoquímica en una muestra, lo cual facilita la visualización de la fracción que puede ser más representativa en cada muestra, además de facilitar la comparación entre las muestras de las distintas estaciones de cada área.

Las operaciones realizadas para obtener el por ciento de cada elemento en cada fracción fueron: primero la suma de las concentraciones (de cada analito) en las cinco fracciones obteniendo así una concentración total. Segundo la división de la concentración en la fracción de interés entre la concentración total y por último multiplicar por cien al resultado de la división. Estas sencillas operaciones se realizaron para cada metal analizado en las diferentes estaciones de las tres áreas de estudio.

5.1 Zona Costera adyacente a la desembocadura del Río Jamapa

Un análisis de las características de las muestras del Río Jamapa (Tabla 13) muestra que las estaciones J8 y J9 son más someras con un contenido más alto de limos y arcillas, los cuales al presentar una mayor abundancia de tamaño fino de partícula, tienen una mayor superficie de contacto donde puede haber una mayor adsorción de metales. En cambio las estaciones J24 y J25 tienen un mayor contenido de arenas las cuales por tener un mayor tamaño de partícula tienden a retener menos metales adsorbidos. Asimismo, J24 y J25 presentan una mayor concentración de carbonatos el cual actúa como dilutor de los metales traza.

La estación J8 presenta los valores más altos de Fe_2O_3 , MnO y TiO_2 lo que sugiere una concentración más alta de minerales pesados. Las estaciones J8 y J9 presentan valores más altos de carbono orgánico, el cual puede actuar como quelatante de los metales traza.

| Parámetro | J8 | J9 | J24 | J25 |
|------------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| Profundidad (m) | 15.5 | 16.2 | 18.24 | 21.38 |
| Arena (%) | 24.74 | 27.94 | 81.14 | 69.96 |
| Limo (%) | 60.5 | 57.00 | 16.04 | 24.29 |
| Arcilla (%) | 14.76 | 15.06 | 2.82 | 5.75 |
| Al ₂ O ₃ (%) | 14.97 | 12.65 | 13.14 | 10.60 |
| SiO ₂ (%) | 51.45 | 54.37 | 51.84 | 56.14 |
| Fe ₂ O ₃ (%) | 6.28 | 5.46 | 5.60 | 4.46 |
| MnO (%) | 0.076 | 0.072 | 0.077 | 0.068 |
| TiO ₂ (%) | 0.95 | 0.91 | 0.87 | 0.623 |
| Na ₂ O (%) | 3.36 | 2.96 | 3.09 | 2.59 |
| K ₂ O (%) | 1.43 | 1.60 | 1.67 | 1.52 |
| MgO (%) | 2.48 | 2.28 | 2.68 | 2.54 |
| CaO (%) | 7.59 | 9.43 | 9.94 | 10.65 |
| P ₂ O ₅ (%) | 0.19 | 0.19 | 0.199 | 0.15 |
| Carbono Org.(%) | 0.94 | 0.69 | 0.41 | 0.37 |
| Carbonatos (%) | 9.54 | 10.44 | 14.7 | 17.14 |

Tabla 13. Características (%) de muestras de sedimento superficial en la zona costera adyacente al Río Jamapa. (Celis 2013).

Las concentraciones totales de metales muestran los valores más altos en las estaciones J8 y J9 (Tabla 14) a excepción del Pb el cual presenta valores más altos en las estaciones J24 y J25 (Tabla 15). En la literatura se ha reportado que el Pb es transportado en las partículas suspendidas de aire y que frecuentemente se encuentra en concentraciones más altas en estaciones localizadas lejos de la costa (Giordano).

| Estación | V | Cr | Ni | Cu | Zn | As | Pb |
|-----------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| | (mgkg ⁻¹) |
| J8 | 119.39 | 102.53 | 32.14 | 23.35 | 84.74 | 7.74 | 8.09 |
| J9 | 154.90 | 98.57 | 30.54 | 23.00 | 100.49 | 5.21 | 6.18 |
| Promedio | 137.15 | 100.55 | 31.34 | 23.18 | 92.62 | 6.48 | 7.14 |

Tabla 14. Concentraciones de elementos traza de la zona sur, Jamapa.

| Estación | V | Cr | Ni | Cu | Zn | As | Pb |
|-----------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| | (mgkg ⁻¹) |
| J24 | 136.47 | 78.26 | 27.27 | 24.65 | 73.81 | 8.36 | 11.75 |
| J25 | 101.59 | 64.79 | 27.90 | 33.52 | 62.19 | 10.68 | 12.70 |
| Promedio | 119.03 | 71.53 | 27.59 | 29.09 | 68.00 | 9.52 | 12.23 |

Tabla 15. Concentraciones de elementos traza de la zona norte, Jamapa.

5.1.1 Análisis de la especiación química de los metales traza del área de Jamapa.

En la tabla 16 se presentan los resultados (%) de la especiación química observado en las cuatro estaciones analizadas en el área de Jamapa. La fracción residual (Fracción V) es la que predomina en todos los elementos estudiados; sugiriendo que una parte de todos los metales son de origen natural procedente de la litología de la cuenca del río Jamapa. Después de la fracción residual la fracción más importante es la de oxihidróxidos de hierro y manganeso (Fracción III) en el caso de Ni, Zn, Pb, V y Fe; una excepción es el Ni en la estación J9 donde la fracción de oxihidróxidos de hierro y manganeso predomina, siendo más alta que la fracción residual. En el caso del Cu, la fracción más importante después de la residual es la fracción de metales asociados a materia orgánica (Fracción IV). En el caso de Ni, Cr, V, As la fracción IV correspondiente a los metales asociados a materia orgánica ocupa un tercer lugar, en el caso de Zn no se observa asociado a materia orgánica. Cu, Ni, Zn Pb, Cr, Fe y Mn presentan cierta proporción de metales asociados a carbonatos (Fracción II), en tanto el As no muestra ninguna asociación. En la fracción fácilmente intercambiable (Fracción I), no se detectaron valores de Cu, Ni, Zn, Pb, Cr, V, As, Fe asociados.

El Mn presenta un comportamiento diferente respecto al resto de los metales, ya que presenta un porcentaje bajo asociado a la fracción residual, concentraciones altas en la fracción asociada a carbonatos, y tiene un porcentaje medible asociado en la fracción intercambiable (Fracción I).

Los resultados anteriores indican que en la región de Jamapa no hay riesgo de algún efecto biológico adverso sobre los organismos que habitan el sedimento. Dado que la mayoría de los metales se encuentran atrapados dentro de las estructuras cristalinas de ciertos minerales así como enlazados químicamente a compuestos orgánicos como son la materia orgánica y no se encuentran adheridos a las partículas finas del sedimento por fuerzas electrostáticas, que es la fracción que representa un mayor peligro para la biota por su disponibilidad a los organismos.

| | Fracción I | Fracción II | Fracción III | Fracción IV | Fracción V |
|-----------|------------|-------------|--------------|-------------|------------|
| Cu | | | | | |
| J8 | 0.0 | 2.2 | 7.3 | 17.2 | 73.3 |
| J9 | 0.0 | 3.4 | 3.0 | 20.0 | 73.6 |
| J24 | 0.0 | 2.5 | 5.2 | 14.5 | 77.9 |
| J25 | 0.0 | 5.3 | 14.1 | 24.6 | 56.0 |
| Ni | | | | | |
| J8 | 0.0 | 3.1 | 36.0 | 8.6 | 52.3 |
| J9 | 0.0 | 2.4 | 49.4 | 11.7 | 36.6 |
| J24 | 0.0 | 2.7 | 23.5 | 11.1 | 62.7 |
| J25 | 0.0 | 1.9 | 26.1 | 12.2 | 59.7 |
| Zn | | | | | |
| J8 | 0.0 | 7.5 | 24.0 | 0.0 | 68.5 |
| J9 | 0.0 | 8.2 | 12.2 | 0.9 | 78.7 |
| J24 | 0.0 | 4.8 | 20.5 | 0.0 | 74.6 |
| J25 | 0.0 | 7.7 | 33.3 | 0.0 | 59.0 |
| Pb | | | | | |
| J8 | 0.0 | 10.0 | 9.6 | 8.9 | 71.5 |
| J9 | 0.0 | 4.7 | 17.3 | 4.8 | 73.1 |
| J24 | 0.0 | 6.1 | 17.2 | 3.6 | 73.1 |
| J25 | 0.0 | 3.9 | 16.8 | 5.9 | 73.4 |
| Cr | | | | | |
| J8 | 0.0 | 0.5 | 2.3 | 1.9 | 95.2 |
| J9 | 0.0 | 0.5 | 2.3 | 2.1 | 95.1 |
| J24 | 0.0 | 1.3 | 4.9 | 2.4 | 91.4 |
| J25 | 0.0 | 2.4 | 7.5 | 1.9 | 88.2 |
| V | | | | | |
| J8 | 0.0 | 0.0 | 19.2 | 3.5 | 77.3 |
| J9 | 0.0 | 0.0 | 9.0 | 1.9 | 89.1 |
| J24 | 0.0 | 0.0 | 8.8 | 2.6 | 88.6 |
| J25 | 0.0 | 0.0 | 5.8 | 0.4 | 93.8 |
| As | | | | | |
| J8 | 0.0 | 0.0 | 2.1 | 0.6 | 97.2 |
| J9 | 0.0 | 0.0 | 2.4 | 0.6 | 97.0 |
| J24 | 0.0 | 0.0 | 2.9 | 1.7 | 95.4 |
| J25 | 0.0 | 0.0 | 3.5 | 3.6 | 92.9 |
| Fe | | | | | |
| J8 | 0.0 | 0.5 | 9.8 | 0.4 | 89.4 |
| J9 | 0.0 | 0.6 | 8.5 | 0.4 | 90.5 |
| J24 | 0.0 | 0.3 | 6.6 | 0.4 | 92.7 |
| J25 | 0.0 | 0.2 | 9.5 | 0.4 | 89.9 |
| Mn | | | | | |
| J8 | 1.1 | 24.9 | 11.3 | 1.1 | 61.6 |
| J9 | 6.1 | 17.5 | 10.8 | 0.8 | 64.8 |
| J24 | 0.5 | 29.3 | 10.2 | 0.6 | 59.4 |
| J25 | 0.5 | 28.5 | 12.3 | 0.3 | 58.4 |

Tabla 16. Porcentaje de metales en muestras de Jamapa en las diferentes fracciones químicas.

5.2 Zona Costera adyacente a la desembocadura del Río La Antigua

Las estaciones A1 y A13 se localizan en zonas someras (22-30 m), pertenecen a un grupo de muestras con características geoquímicas similares ya que presentan menores porcentajes de limos y arcillas y altos contenidos de arenas, TiO_2 , Fe_2O_3 y MnO . Por otro lado las estaciones A3 y A9 se localizan en las zonas más profundas del área costera adyacente a la Antigua (40 m), tienen un alto contenido de limos y arcillas, mayor concentración de carbono orgánico y concentraciones más bajas de TiO_2 , Fe_2O_3 y MnO . Por lo anterior se esperaría observar diferencias en ambos grupos en la distribución del fraccionamiento geoquímico de los metales.

| Parámetro | A1 | A3 | A9 | A13 |
|-----------------|-------|-------|-------|-------|
| Profundidad (m) | 22.22 | 41.71 | 40.40 | 29.98 |
| Arena (%) | 84.33 | 10.41 | 6.74 | 77.43 |
| Limo (%) | 12.14 | 68.87 | 69.21 | 18.31 |
| Arcilla (%) | 3.53 | 20.71 | 24.03 | 4.43 |
| Lodo (%) | 15.67 | 89.58 | 93.24 | 22.74 |
| CO_3 (%) | 16.90 | 17.78 | 17.61 | 15.14 |
| C.O. (%) | 0.35 | 0.69 | 0.64 | 0.49 |
| Al_2O_3 (%) | 11.82 | 13.83 | 13.63 | 13.16 |
| K_2O (%) | 1.73 | 2.32 | 2.22 | 2.0 |
| TiO_2 (%) | 1.31 | 0.78 | 0.77 | 0.89 |
| Fe_2O_3 (%) | 7.40 | 5.30 | 5.22 | 5.79 |
| MnO (%) | 0.11 | 0.06 | 0.07 | 0.08 |
| MgO (%) | 2.95 | 2.25 | 2.21 | 2.61 |
| CaO (%) | 12.60 | 11.80 | 11.95 | 11.1 |

Tabla 17. Características (%) de muestras de sedimento superficial en la zona costera adyacente al Río La Antigua. (Celis 2013).

El contenido de metales traza V y Cr, es mayor en las estaciones cercanas a la costa (A1 y A13) lo que sugiere un aporte de estos metales de las descargas continentales. Ni, As y Pb presentan valores de concentración similares en los dos grupos de muestras analizadas; en tanto las concentraciones de Cu y Zn presentan mayor concentración en las estaciones profundas donde el tamaño fino de partícula atrapa mayor cantidad de metales.

| Estación | V | Cr | Ni | Cu | Zn | As | Pb |
|-----------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| | (mgkg ⁻¹) |
| A1 | 197.52 | 100.00 | 36.52 | 22.39 | 80.36 | 8.76 | 11.96 |
| A13 | 129.07 | 46.00 | 22.60 | 21.03 | 69.59 | 10.76 | 13.59 |
| Promedio | 163.3 | 73.00 | 29.56 | 21.71 | 74.98 | 9.76 | 12.76 |

Tabla 18. Concentraciones de elementos traza.

| Estación | V | Cr | Ni | Cu | Zn | As | Pb |
|-----------------|--------------|--------------|--------------|-------------|---------------|-------------|--------------|
| | (mgkg-1) | (mgkg-1) | (mgkg-1) | (mgkg-1) | (mgkg-1) | (mgkg-1) | (mgkg-1) |
| A3 | 99.50 | 44.53 | 33.22 | 22.5 | 106.25 | 8.34 | 18.64 |
| A9 | 93.04 | 56.60 | 27.09 | 59.89 | 111.99 | 9.63 | 8.30 |
| Promedio | 96.27 | 50.57 | 30.16 | 41.2 | 109.12 | 8.99 | 13.47 |

Tabla 19. Concentraciones de elementos traza del grupo cercano a la costa en la zona de la Antigua.

5.2.1 Análisis de la especiación química de los metales traza en el área de La Antigua.

En la tabla 20 se observa el porcentaje de cada metal en las diferentes fracciones geoquímicas estudiadas. Metales como Cu, Pb, Cr, V, Fe y Mn se encontraron en menor porcentaje en la fracción residual en las muestras A9 y A3 que tienen un alto contenido de lodos (89.58 % y 93.24 %), a lo visto en el grupo constituido por las estaciones A1 y A13 (Tabla 20), corroborando que es en las fracciones con mayor porcentaje de material fino donde se pueden encontrar en mayor cantidad los elementos que estaban disueltos en la columna de agua y que fueron secuestrados por los sedimentos finos en las distintas fracciones geoquímicas a la residual, el hecho de encontrar los porcentajes más altos de las fracciones residuales en el grupo que se caracterizó por tener mayor porcentaje de arenas, refleja el origen natural de estos elementos al estar contenidos en la fracción donde se requiere realizar un ataque químico agresivo para poder liberarlos de las estructuras cristalinas de los minerales resistentes al intemperismo ya sea físico o químico, como son el caso de aluminosilicatos y cuarzo entre otros.

A pesar de haber un porcentaje de lodos en las cuatro estaciones seleccionadas para este análisis, a excepción del Mn, no se detectó ninguno de los demás elementos en la fracción fácilmente intercambiable, lo cual sugiere que dichos metales no pueden ser asimilados fácilmente por los organismos que habitan en el sedimento de la región de la Antigua.

Por otro lado los mecanismos que están capturando a los metales que se encuentran en la columna de agua, son principalmente la precipitación de los oxihidróxidos de hierro y manganeso en los sedimentos, seguido de las reacciones con la materia orgánica y por último la formación de carbonatos, por lo que tendría que haber cambios en las condiciones fisicoquímicas del agua de mar, que liberaran nuevamente a los elementos capturados en el sedimento al ambiente marino.

| | Fracción I | Fracción II | Fracción III | Fracción IV | Fracción V |
|-----------|------------|-------------|--------------|-------------|------------|
| Cu | | | | | |
| A1 | 0.0 | 1.8 | 6.4 | 6.6 | 85.2 |
| A13 | 0.0 | 2.0 | 7.3 | 9.7 | 80.9 |
| A9 | 0.0 | 7.9 | 15.2 | 22.7 | 54.3 |
| A3 | 0.0 | 0.6 | 14.2 | 8.6 | 76.6 |
| Ni | | | | | |
| A1 | 0.0 | 21.8 | 19.8 | 6.6 | 51.8 |
| A13 | 0.0 | 5.8 | 0.4 | 10.9 | 82.9 |
| A9 | 0.0 | 6.2 | 21.6 | 10.9 | 61.3 |
| A3 | 0.0 | 4.4 | 19.6 | 22.9 | 53.1 |
| Zn | | | | | |
| A1 | 0.0 | 3.4 | 18.0 | 0.0 | 78.6 |
| A13 | 0.0 | 3.9 | 25.9 | 0.0 | 70.2 |
| A9 | 0.0 | 12.1 | 34.2 | 1.9 | 51.8 |
| A3 | 0.0 | 2.9 | 24.2 | 0.8 | 72.1 |
| Pb | | | | | |
| A1 | 0.0 | 6.0 | 23.2 | 7.5 | 63.3 |
| A13 | 0.0 | 7.5 | 28.6 | 7.6 | 56.2 |
| A9 | 0.0 | 21.7 | 19.7 | 19.4 | 39.2 |
| A3 | 0.0 | 7.3 | 42.4 | 5.8 | 44.5 |
| Cr | | | | | |
| A1 | 0.0 | 1.0 | 2.6 | 1.3 | 95.1 |
| A13 | 0.0 | 1.5 | 5.5 | 3.3 | 89.6 |
| A9 | 0.0 | 0.4 | 4.9 | 2.6 | 92.1 |
| A3 | 0.0 | 0.5 | 6.1 | 3.4 | 90.0 |
| V | | | | | |
| A1 | 0.0 | 0.0 | 3.2 | 1.4 | 95.4 |
| A13 | 0.0 | 0.0 | 5.0 | 2.8 | 92.2 |
| A9 | 0.0 | 0.0 | 13.7 | 4.7 | 81.7 |
| A3 | 0.0 | 0.0 | 17.1 | 4.7 | 78.2 |
| As | | | | | |
| A1 | 0.0 | 0.0 | 4.8 | 1.3 | 93.9 |
| A13 | 0.0 | 0.0 | 3.6 | 1.2 | 95.2 |
| A9 | 0.0 | 0.0 | 4.9 | 0.9 | 94.1 |
| A3 | 0.0 | 0.0 | 3.9 | 1.0 | 95.2 |
| Fe | | | | | |
| A1 | 0.0 | 0.3 | 6.0 | 0.2 | 93.5 |
| A13 | 0.0 | 0.4 | 7.0 | 0.3 | 92.3 |
| A9 | 0.0 | 0.1 | 12.8 | 0.4 | 86.7 |
| A3 | 0.0 | 0.1 | 13.0 | 0.4 | 86.4 |
| Mn | | | | | |
| A1 | 0.5 | 28.5 | 8.0 | 0.6 | 62.5 |
| A13 | 0.6 | 35.1 | 12.0 | 0.8 | 51.6 |
| A9 | 1.7 | 44.9 | 19.6 | 1.6 | 32.1 |
| A3 | 8.0 | 36.9 | 20.1 | 2.0 | 33.1 |

Tabla 20. Porcentaje de metales en muestras de La Antigua en las diferentes fracciones químicas.

5.3 Talud Continental.

En esta región encontramos que las cuatro estaciones estudiadas (M7, M13, M30, M31) registran mayor porcentaje de contenido de lodos que de arenas.

La estación menos profunda es M13 registra un porcentaje significativo de arenas (29.91%); sin embargo, el contenido de lodos es alto (71.11 %), también es la estación que más contenido de carbonatos presenta y la que registra menos contenido de TiO_2 , Fe_2O_3 y MnO .

La estación M7 con una profundidad mayor a M13, registra un porcentaje de arenas mínimo (2.57 %) y un porcentaje alto de lodos del 97.43%. Es la estación que presenta el menor contenido de carbonatos y carbono orgánico; esta estación es la que mayor contenido de TiO_2 presenta.

La estación M31 está conformada casi en su totalidad de limos y arcillas, con un porcentaje pequeño de arenas (0.39%). El contenido de carbonatos y carbono orgánico es muy similar al de la estación M30. Es la estación que mayor contenido de MnO presenta y contenidos altos de TiO_2 y Fe_2O_3 .

La estación M30 es la más profunda (1301.65 m), al igual que M31 está conformada casi en su totalidad de lodos y un porcentaje de arenas mínimo (0.82%). Esta estación es muy similar a M31 en el contenido de carbono orgánico MnO y Fe_2O_3 .

| Parámetro | M7 | M13 | M30 | M31 |
|-----------------|-------|-------|---------|--------|
| Profundidad (m) | 75.02 | 49.92 | 1301.65 | 276.46 |
| Arena (%) | 2.57 | 29.91 | 0.82 | 0.39 |
| Limo (%) | 75.09 | 54.44 | 74.84 | 69.31 |
| Arcilla (%) | 22.34 | 16.66 | 24.40 | 30.30 |
| Lodo (%) | 97.43 | 71.11 | 99.24 | 99.61 |
| CO_3 (%) | 18.22 | 23.99 | 19.97 | 20.00 |
| C.O. (%) | 0.63 | 0.71 | 0.76 | 0.74 |
| Al_2O_3 (%) | 14.47 | 11.66 | 16.06 | 15.81 |
| K_2O (%) | 2.42 | 1.99 | 2.68 | 2.67 |
| TiO_2 (%) | 0.76 | 0.69 | 0.71 | 0.72 |
| Fe_2O_3 (%) | 5.40 | 4.56 | 6.16 | 6.10 |
| MnO (%) | 0.08 | 0.07 | 0.24 | 0.29 |
| MgO (%) | 2.44 | 2.17 | 30.2 | 2.74 |
| CaO (%) | 11.73 | 15.66 | 12.98 | 10.46 |

Tabla 21. Características (%) de muestras de sedimento superficial en la zona costera adyacente al Talud continental. (Celis 2013).

| Estación | V | Cr | Ni | Cu | Zn | As | Pb |
|-----------------|---------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| | (mgkg-1) | (mgkg-1) | (mgkg-1) | (mgkg-1) | (mgkg-1) | (mgkg-1) | (mgkg-1) |
| M7 | 137.64 | 57.07 | 21.19 | 28.09 | 85.46 | 10.71 | 19.09 |
| M13 | 88.77 | 59.85 | 23.04 | 25.21 | 59.72 | 12.31 | 20.16 |
| Promedio | 113.21 | 58.46 | 22.12 | 26.65 | 72.59 | 11.51 | 19.63 |

Tabla 22. Concentraciones de elementos traza de muestras menos profundas en el Talud Continental.

| Estación | V | Cr | Ni | Cu | Zn | As | Pb |
|-----------------|---------------|--------------|--------------|--------------|---------------|--------------|-------------|
| | (mgkg-1) | (mgkg-1) | (mgkg-1) | (mgkg-1) | (mgkg-1) | (mgkg-1) | (mgkg-1) |
| M30 | 135.20 | 53.57 | 37.59 | 19.00 | 107.43 | 9.97 | 8.22 |
| M31 | 130.22 | 49.57 | 35.59 | 32.04 | 101.98 | 12.76 | 8.41 |
| Promedio | 132.71 | 51.57 | 36.59 | 25.52 | 104.71 | 11.37 | 8.32 |

Tabla 23. Concentraciones de elementos traza de muestras más profundas en el Talud continental.

De las Tablas 22 y 23 se observa que el contenido de metales traza V, Ni y Zn es mayor en las estaciones más alejadas de la costa (M30 y M31), en el caso de Cr, Cu y As los valores son muy similares en las cuatro estaciones reportadas. Únicamente el Pb tiene un valor promedio más alto en las estaciones menos profundas del talud (M7 y M13) lo que sugiere un aporte de este metal por el transporte atmosférico de descargas continentales.

5.3.1 Análisis de la especiación química de los metales traza de Talud Continental.

La distribución de la especie química en que se presentan los metales traza en esta región de talud continental al igual que en las regiones correspondientes a las zonas costeras adyacentes a la desembocadura del Río La Antigua y Río Jamapa no presentan metales en la fracción fácilmente intercambiable y la mayor concentración de metales se encuentra en la fracción residual, en todos los metales estudiados a excepción del Mn.

En la tabla 24 podemos observar que el porcentaje de metales como el Cu, Zn, Pb y Cr en la fracción residual es más alto en las estaciones más profundas, mientras que metales como Ni, V y Fe presentan porcentajes más altos de la fracción residual en las estaciones más someras. En las estaciones más someras dentro de la zona del Talud Continental se presentan porcentajes considerables de Ni, V y Fe asociados a la materia orgánica (Fracción IV) y a los oxihidróxidos de Hierro Manganeso (Fracción III).

| | Fracción I | Fracción II | Fracción III | Fracción IV | Fracción V |
|-----------|------------|-------------|--------------|-------------|------------|
| Cu | | | | | |
| M7 | 0.0 | 0.3 | 16.6 | 5.2 | 77.9 |
| M13 | 0.0 | 1.3 | 11.1 | 9.6 | 78.0 |
| M30 | 0.0 | 0.9 | 4.5 | 3.5 | 91.1 |
| M31 | 0.0 | 4.6 | 9.4 | 6.8 | 79.2 |
| Ni | | | | | |
| M7 | 0.0 | 0.2 | 17.7 | 17.0 | 65.1 |
| M13 | 0.0 | 0.4 | 24.4 | 14.6 | 60.6 |
| M30 | 0.0 | 7.9 | 31.6 | 14.1 | 46.3 |
| M31 | 0.0 | 8.6 | 44.6 | 12.8 | 33.9 |
| Zn | | | | | |
| M7 | 0.0 | 1.2 | 20.5 | 0.0 | 78.2 |
| M13 | 0.0 | 1.3 | 32.9 | 0.0 | 65.8 |
| M30 | 0.0 | 0.6 | 18.4 | 0.0 | 81.0 |
| M31 | 0.0 | 4.3 | 9.2 | 0.0 | 86.5 |
| Pb | | | | | |
| M7 | 0.0 | 10.6 | 35.7 | 11.5 | 42.2 |
| M13 | 0.0 | 6.7 | 42.2 | 7.5 | 43.5 |
| M30 | 0.0 | 3.8 | 16.8 | 25.1 | 54.3 |
| M31 | 0.0 | 8.1 | 26.9 | 10.0 | 55.1 |
| Cr | | | | | |
| M7 | 0.0 | 1.8 | 7.0 | 4.4 | 86.9 |
| M13 | 0.0 | 0.3 | 7.0 | 3.3 | 89.4 |
| M30 | 0.0 | 0.3 | 6.0 | 2.9 | 90.7 |
| M31 | 0.0 | 0.8 | 4.3 | 3.8 | 91.1 |
| V | | | | | |
| M7 | 0.0 | 0.0 | 5.8 | 5.6 | 88.6 |
| M13 | 0.0 | 0.0 | 6.7 | 4.8 | 88.5 |
| M30 | 0.0 | 0.0 | 13.2 | 5.9 | 80.9 |
| M31 | 0.0 | 0.0 | 11.8 | 4.5 | 83.8 |
| As | | | | | |
| M7 | 0.0 | 0.0 | 4.9 | 1.0 | 94.1 |
| M13 | 0.0 | 0.0 | 5.4 | 1.4 | 93.2 |
| M30 | 0.0 | 0.0 | 3.7 | 0.9 | 95.4 |
| M31 | 0.0 | 0.0 | 6.2 | 0.9 | 92.9 |
| Fe | | | | | |
| M7 | 0.0 | 0.0 | 7.6 | 0.4 | 92.0 |
| M13 | 0.0 | 0.0 | 7.6 | 0.3 | 92.1 |
| M30 | 0.0 | 0.0 | 16.5 | 0.3 | 83.2 |
| M31 | 0.0 | 0.0 | 8.5 | 0.4 | 91.1 |
| Mn | | | | | |
| M7 | 2.2 | 52.7 | 17.6 | 2.3 | 25.2 |
| M13 | 0.5 | 21.6 | 13.5 | 1.0 | 63.4 |
| M30 | 7.7 | 27.6 | 13.9 | 3.6 | 47.2 |
| M31 | 1.3 | 17.2 | 22.3 | 6.0 | 53.2 |

Tabla 24. Porcentaje de metales en las diferentes fracciones químicas en muestras del Talud Continental.

El manganeso tiene un comportamiento diferente al resto de metales estudiados, es el único elemento que presenta concentración medible en la fracción fácilmente intercambiable. La fracción más abundante es la residual para las estaciones M13, M30, y M31, pero se encuentra en niveles de concentración más bajos que para los otros metales con porcentajes del 47 al 63 %. La estación M7 presenta el mayor porcentaje en la fracción de carbonatos (Fracción II) (52.7 %) seguido de la fracción residual.

El predominio de concentración de metales presentes en la fracción residual sugiere que estos están asociados a un origen natural. Sin embargo en los casos de Cu, Ni, Zn y Pb el porcentaje de la fracción residual es más bajo y valores de hasta 42 % de Pb se presentan asociados a la fracción de oxihidróxidos de Fe-Mn en la estación M13, y valores de hasta 25.1 % de Pb asociado a carbón orgánico y de 10.6 % de Pb asociado a la fracción de carbonatos, por lo que cambios de condiciones red-ox, pH o procesos diagenéticos pueden producir la reincorporación de estos metales a la fase disuelta.

Conclusiones

6. Conclusiones.

El fraccionamiento geoquímico de metales en los sedimentos del área de estudio muestra que la mayoría de los metales estudiados están asociados principalmente a la fracción residual lo que sugiere un origen litogénico por lo que no se encuentran biodisponibles a la biota que habita el sedimento.

Se necesitarían cambios en las propiedades fisicoquímicas del agua, para reincorporar los metales que se encuentran distribuidos en las fracciones de oxihidróxidos de hierro y manganeso, materia orgánica y carbonatos.

El Pb, Ni y Mn fueron los únicos metales en las tres áreas que puedan presentar una mayor influencia antropogénica al estar contenidos en menor porcentaje en la fracción residual.

El Cr y As pueden considerarse que su influencia es más natural en las tres áreas, al tener porcentajes mayores o iguales al 90% en la fracción residual.

Los cambios texturales no representaron un parámetro importante en la distribución de los metales en las diferentes fracciones químicas presentes en los sedimentos.

La validación del método analítico empleado por medio del uso de un standard certificado dio porcentajes de recobro de ± 10 %. Estos valores se consideran los adecuados. El método de lixiviación como la manipulación de los distintos metales aquí analizados son los adecuados, lo que permite tener porcentajes altos de recuperación, a excepción del As que presentó un porcentaje de recobro de 59 %, lo que indica la presencia de un error que puede ser o no sistemático en el procesamiento del analito lo que genere una posible pérdida del mismo durante el análisis, sugiriendo se debe manipular de forma diferente a los demás elementos estudiados.

Bibliografía

7. Bibliografía.

Celis, O. 2006. Estudio Químico de Sedimentos en el Área Inmediata al Arrecife de la Isla Sacrificios, Veracruz. Tesis de Licenciatura. Facultad de Química. UNAM. 52-54.

Celis, O. 2009. Estudio Químico de Agua y Sedimento en Bahía Vergara Veracruz, México. Tesis de Maestría. Posgrado en Ciencias del Mar y Limnología. UNAM.

Celis, O. 2013. Heavy Metal Enrichment in Surface Sediments from the SW Gulf of Mexico. Environ Monit Assess.

Cerón, J. 2008. Estudio de Metales en Agua, Material Suspendido y Sedimento en los Arrecifes La Gallega y Galleguilla, Veracruz. Tesis de Maestría. Posgrado en ciencias del Mar y Limnología. UNAM. 65-109.

Chester, R. 2000. Marine Geochemistry. Ed. Unwyn Hyman.

Douglas A. Skoog. Análisis Instrumental, México, D. F., Nueva Editorial Interamericana, 2a edición, 1986, 806 pp.

Douglas A. Skoog. Fundamentos de Química Analítica, Thomson, 8a Edición, 2005, 1065 pp

Diario Oficial de la Federación (DOF, 1992) No. 16 6-19pp. 24 de Agosto de 1992.

Félix González-Bonorino. Introducción a la Geoquímica. Secretaría General de la Organización de los Estados Americanos. Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico. Serie de Química. Monografía No. 8. 2a Edición. 1982. pp. 144.

Figaruelo J. Química Física del Medio Ambiente, Ed. Reverté. pp. 286-306.

Granados, A. 2007. Investigaciones Científicas en el Sistema Arrecifal Veracruzano. Ed. Departamento de Difusión y Publicaciones del Centro EPOMEX - Universidad Autónoma de Campeche. pp. 1-13.

Hobart H. Willard. Métodos Instrumentales de Análisis, México, Grupo Editorial Iberoamericana, 1a Edición, 1988, 879 pp.

Kenneth A. Rubinson. Análisis Instrumental, Madrid, Pearson Educación, S. A., 2001, 872 pp.

J. P. Riley y R. Chester. Introducción a la Química Marina. AGT Editor, S. A.

Jiménez Hernández. 2007. Análisis de la Información Científica en el Sistema Arrecifal Veracruzano. pp. 1-16. In: A. Granados Barba, L. G. Abarca Arenas y J. M. Vargas Hernández (Eds.) Investigaciones Científicas en el Sistema Arrecifal Veracruzano. Universidad Autónoma de Campeche. ISBN 968 - 5722 - 53 - 6. pp. 304.

Lucas Hernández Hernández. Introducción al Análisis Instrumental, Barcelona, España, Editorial Ariel, S. A., 1a Edición, 2002, 456

Rivera, F. 2007. Determinación de Metales Traza (Cu, Ni, Pb, V y Fe) en Agua de Mar y en dos Especies de Corales en el Arrecife Sacrificios del Sistema Arrecifal Veracruzano (SAV). Tesis de Maestría. Posgrado en Ciencias del Mar y Limnología. UMAM.

Servicio Geológico Mexicano, 2005, Carta Geológico - Minera del Estado de Veracruz. 1° Edición. Escala 1:500000.

Tamayo, J. 2001. Geografía Moderna de México. Ed. Trillas.

Vargas, H. 1993. Sistema Arrecifal Veracruzano. Biodiversidad Marina y Costera de México. Ed. Conabio- Cigro. pp. 559.575

Mesografía

8. Mesografía:

Abdallah, M. A. M. 2012. Chemical Speciation and Contamination Assessment of Pb and V by Sequential Extraction in Surface Sediment off Nile Delta, Egypt. Arabian Journal of Chemistry. <http://bit.ly/1s9EMha> Consultado el 02 de Abril de 2014.

Administración Portuaria Integral (API), 2005. Estadísticas del Puerto de Veracruz. <http://www.apiver.com>

Chandra, K. 2003. Fractionation Studies and Bioaccumulation of Sediment-Bound Heavy Metals in Kolleru Lake by Edible Fish. Environment International. 29. 1001-1008. <http://bit.ly/1kjTu4f> Consultado el 07 de Abril de 2014.

Filgueiras A. V. 2002. Chemical Sequential Extraction For Metal Partitioning in Environmental Solid Samples. Journal Environmental Monitoring. 823-857. <http://rsc.li/1edL8Tq> Consultado el 02 de Abril de 2014.

Giordano, R.1992. Total Contents and Secuential Extractions of Mercury, Cadmium, and Lead in Coastal Sediments. Marine Pollution Bulletin. Volume 24. N° 7. 350-357. <http://bit.ly/1jCqlhK> Consultado el 02 de Abril de 2014.

Lorraine, H. Filipek. 1979. Geochemical Associations and Grain-Size Partitioning of Heavy Metals in Lacustrine Sediments. Chemical Geology. 26. 105-117. <http://bit.ly/1loioWG> Consultado el 02 de Abril de 2014.

Okoro, K. H. 2012. A Review of Sequential Extraction Procedures for Heavy Metals Speciation in Soils and Sediments. Open Acces Scientific Reports. Volume 1. Issue 3. 1-9. <http://bit.ly/1fNpVAe> Consultado el 02 de Abril de 2014.

Pagnanelli, F. 2004. Sequential Extraction of Heavy Metals in River Sediments of an abandoned pyrite mining area: pollution detection and affinity series. Environmental Pollution. 189-201. <http://bit.ly/1gqdIpc> Consultado el 02 de Abril de 2014.

Selvaraj K, 2004. Evaluation of Metal Contamination in Coastal Sediments of the Bay of Bengal, India: Geochemical and Statistical Approaches. Marine Pollution Bulletin. Vol. 49. N° 3. 174-185. <http://bit.ly/1fNtpTr> Consultado el 02 de Abril de 2014.

Sundaray, S. K. 2011. Geochemical Speciation and risk assessment of heavy metals in the river stuarine sediments. -A Case Study: Mahanadi basin, India. Journal Hazardous Materials. 186. 1837-1846. <http://bit.ly/1k0A8AQ> Consultado el 02 de Abril de 2014.

Tessier, A. 1979. Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals. Analytical Chemistry. Vol. 51. No. 7. 844-850.
<http://bit.ly/QGPzkW> Consultado el 02 de Abril de 2014.

UNESCO (Organización de las Naciones Unidas para la Educación, la Ciencia y la Cultura), 2006. Comunicado de la Prensa No. 2006-130, 27 de Octubre de 2006. UNESCO PRESSE.
<http://bit.ly/1gEAPrJ>

Zerbe, J. 1999. Speciation of Heavy Metals in Bottom Sediments of Lakes. Journal of Environmental Studies. Vol. 8. No. 5. 331-339. . <http://bit.ly/1pPYkoM> Consultado el 02 de Abril de 2014.