

## UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIAS DEL MAR Y LIMNOLOGÍA

(QUÍMICA ACUÁTICA)

INFLUENCIA DE LAS VARIABLES FISICOQUÍMICAS Y GEOQUÍMICAS EN LA CONCENTRACIÓN DE METALES EN SEDIMENTOS Y AGUA DE LA LAGUNA DE CELESTÚN, YUCATÁN.

## **T E S I S** QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE: MAESTRA EN CIENCIAS

### PRESENTA: ADRIANA ZÚÑIGA ONTIVEROS

TUTOR: DRA. FLOR ARCEGA CABRERA Unidad de Química Sisal, Facultad de Química, UNAM

Comité tutoral:

Dr. Alfonso Vázquez Botello. Posgrado de Ciencias del Mar y Limnología
M. en C. Santiago Capella Vizcaíno. Posgrado de Ciencias del Mar y Limnología
Dr. David Sergio Valdés Lozano. Posgrado de Ciencias del Mar y Limnología
Dr. Jorge Herrera Silveira. Posgrado de Ciencias del Mar y Limnología

SISAL, YUC. ENERO 2015



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.

## AGRADECIMIENTOS

Agradezco a la Universidad Nacional Autónoma de México, al Posgrado de Ciencias del Mar y Limnología, a la Unidad de Química de Sisal de la UAS y a la Facultad de Química por abrirme las puertas y formarme como Química en Alímentos y Maestra en Ciencias.

Agradezco a CONACYT, por la beca otorgada para la realización de mi tesis dentro del marco del proyecto "Geoquímica de metales en lagunas costeras: factores directrices y modelado" con clave 101720 Ciencia Básica y al departamento de Becas y Apoyos económicos del PCMYL por darme la oportunidad con ello de alcanzar y concluir con otra etapa de mi vida profesional y académica.

Deseo dar un especial agradecimiento a la Dra. Flor Árcega Cabrera por darme la oportunidad de colaborar dentro de este proyecto, por la confianza y por sus valiosos consejos.

Agradezco a mí comité: M. en C. Santíago Capella Vízcaíno, Dr. David Sergio Valdés Lozano, Dr. Jorge Herrera Sílveira y al Dr. Alfonso Vázquez Botello por las aportaciones que mejoraron enormemente este documento y que coadyuvaron sígnificativamente a mí formación.

Agradezco a tod@s mis colegas del Laboratorio de Química de calidad ambiental de Sisal, a la Dra. Elsa Noreña Barroso y al I.Q. Ismael Oceguera Vargas por su apoyo técnico en el trabajo de laboratorio y a Fernando Mex Esquível por su apoyo en campo.

Agradezco a mí compa, amigo, confidente, camarada "Mariquechí" (Marco A. Hernández L.) por compartír sueños, por su gran apoyo y paciencia, por sus agujas relajantes, y por su enorme amor que en conjunto le dieron sentido a la culminación de esta tesis.

Agradezco a todas esas personitas que me impulsan. A las que han dejado legados encapsulados en mí y que se presentan en los momentos necesarios para escalar los retos. Gracías a Rafel Zúñiga, a Gracíela Ontíveros, a Pablo Zúñiga, a Ana García, a Aidé Iturria, a Martha mi terapeuta y coaching, a Ariana Olívares, a l@s teceltícan@s, etc...

"The method of science is a tool tried and true. It is not perfect, it's just the best we have. It is corrects itself, is always evolving and can be applied to everything. With this method we conquer the impossible."

"El m é todo de la ciencia es una herramienta probada y verdadera. No es perfecto, es simplemente lo mejor que tenemos. Se corrige por s í mismo, siempre est á evolucionando y se puede aplicar a todo. Con este m é todo conquistamos lo imposible."

Carl Sagan

# ÍNDICE

TABLAS	VI
FIGURASV	ΊΙ
ABREVIATURASX	II
1. INTRODUCCIÓN	1
2. JUSTIFICACIÓN Y PLANTEAMIENTO	3
2.1 Diseño de experimento	3
3. HIPÓTESIS	4
4. OBJETIVOS	5
4.1 Objetivo general	5
4.2 Objetivos específicos	5
5. MARCO TEÓRICO	6
5.1 Generalidades de metales	6
5.2 Fuentes de metales en zonas costeras	9
5.3 Efecto de los parámetros fisicoquímicos en sistemas lagunares	9
5.4 Laguna de Celestún ubicación, características e importancia	11
6. MATERIALES Y MÉTODOS 1	15
6.1 Área de estudio, sitios y temporalidad de muestreo (Primera etapa)	16
6.2 Recolecta de muestras, medición de parámetros fisicoquímicos y almacenamiento (segunda	
etapa)	18
6.3 Procedimientos experimentales (tercera etapa)	19
6.3.1 Análisis de columna de agua2	22
6.3.1.1 Metales Particulados y Disueltos2	22
6.3.1.2 Sólidos Suspendidos Totales y Materia Orgánica en agua2	23
6.3.2 Análisis de sedimentos2	23
6.3.2.1 Granulometría2	23
6.3.2.2 Determinación de materia orgánica2	24
6.3.2.3 Digestión ácida asistida con microondas2	24
6.3.2.4 Cuantificación de metales2	25

7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	
7.1 Parámetros Fisicoquímicos (PF)	30
7.1.1 Temperatura (T)	30
7.1.2 Potencial de Hidrógeno (pH)	32
7.1.3 Oxígeno Disuelto (OD)	34
7.1.4 Salinidad (S)	36
7.1.5 Conductividad (C)	38
7.1.6 Potencial de Óxido Reducción (ORP)	40
7.2 Parámetros Geoquímicos (PG)	42
7.2.1 Sedimentos Finos (SF)	42
7.2.2 Materia Orgánica en Sedimento (MO-S)	43
7.2.3 Sólidos Suspendidos Totales (SST)	46
7.2.4 Materia Orgánica en Sólidos Suspendidos Totales (MO-SST)	48
7.3 Metales en Sedimentos y Agua	50
7.3.1 Aluminio (Al)	50
7.3.2 Arsénico (As)	54
7.3.3 Cadmio (Cd)	58
7.3.4 Cromo (Cr)	62
7.3.5 Níquel (Ni)	65
7.3.6 Plomo (Pb)	69
7.3.7 Mercurio (Hg)	72
7.4 Análisis multivariado	76
7.4.1 Análisis multivariado en agua	81
7.4.2 Análisis multivariado en sedimentos	86
8. CONCLUSIONES	
9. RECOMENDACIONES FINALES	
10. ANEXOS	
11. BIBLIOGRAFÍA	

# TABLAS

Tabla 1. Localización de los sitios de muestreo.	17
Tabla 2. Absorbancias (nm) esperadas y observadas con su coeficiente de correlación en las curvas	s de
calibrado	27
Tabla 3. Control de calidad de la cuantificación de metales totales en agua con el material de	
referencia Natural Water 1640ª (NIST, 2004)	27
Tabla 4. Control de calidad de la cuantificación de metales totales en sedimento con el material de	?
referencia Estuarine Sediment 1646ª (NIST, 1998)	28
<b>Tabla 5</b> . Análisis global de factores que explica el 58% de la variabilidad observada a través de 5	
factores	80
Tabla 6. Análisis de factores en agua que explica el 65% de la variabilidad observada a través de 4	l
factores	85
Tabla 7. Análisis de factores de metales obtenidos en sedimento, que explica el 57% de la variabilio	dad
observada a través de 3 factores	88
Tabla 8. Valores de metales en sedimentos como criterios de calidad de acuerdo a normas	
internacionales	91
Tabla 9. Valores de metales en columna de agua como criterios de calidad de acuerdo a normas	
internacionales	91
Tabla 10. Limites máximos permisibles (LMP) de acuerdo a normas mexicanas de algunos paráme	etros
fisicoquímicos y geoquímicos  en columna de agua	92
Tabla 11. Base de datos parámetros fisicoquímicos y geoquímicos	96
Tabla 12. Base de datos metales en sedimentos y metales en agua	97

# FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Mapa de ubicación general del área de estudio12
<b>Figura 2.</b> Fotos tomadas durante la salida de muestreo10
<b>Figura 3.</b> Mapa de la zona de estudio y señalados los sitios de muestreo así como los ojos de agua
localizados en la Laguna20
Figura 4. Diagrama de flujo del procedimiento seguido en el laboratorio
<b>Figura 5.</b> Llenado de cubetas en el auto-muestreador del equipo
Figura 6. Variación espacio-temporal de temperatura en Celestún (2010-2012)
<b>Figura 7.</b> Comparación de la distribución espacial (a) y temporal (b), de la temperatura en Celestún
(2010-2012). Valores anómalos en a) corresponden a Nortes del 2010
Figura 8. Variación espacio-temporal de pH en Celestún (2010-2012)
<b>Figura 9.</b> Comparación de la distribución espacial (a) y temporal (b) de pH en Celestún (2010-2012).
<b>Figura 10.</b> Variación espacio-temporal de oxígeno disuelto en Celestún (2010-2012) y el intervalo del criterio ecológico
<b>Figura 11.</b> Comparación de la distribución espacial (a) y temporal (b) de oxígeno disuelto en Celestún (2010-2012)
Figura 12. Variación espacio-temporal de salinidad en Celestún (2010-2012)
<b>Figura 13.</b> Comparación de la distribución espacial (a) y temporal (b) de salinidad en Celestún (2010- 2012)
Figura 14. Variación espacio-temporal de conductividad en Celestún (2010-2012)
<b>Figura 15.</b> Comparación de la distribución espacial (a) y temporal (b) de conductividad en Celestún (2010-2012)
<b>Figura 16.</b> Relación positiva entre salinidad y conductividad en función de la temperatura en Celestún A mayor temperatura ambos parámetros aumentan su valor
<b>Figura 17.</b> Variación espacio-temporal de óxido reducción en Celestún (2010-2012)40
<b>Figura 18.</b> Comparación de la distribución espacial (a) y temporal (b) de óxido reducción en Celestún (2010-2012)41
<b>Figura 19.</b> Relación positiva del potencial de óxido reducción en función del oxígeno disuelto en la laguna de Celestún (2010-2012)
<b>Figura 20.</b> Variación espacio-temporal de % sedimentos finos en Celestún (2010-2012)42

Figura 21. Comparación de la distribución espacial (a) y temporal (b) de sedimentos finos en Celestún
(2010-2012)
Figura 22. Variación espacio-temporal de % materia orgánica en sedimentos <0.5 mm en Celestún
(2010-2012)
<b>Figura 23.</b> Comparación de la distribución espacial (a) y temporal (b) % materia orgánica en
sedimentos <0.05 mm en Celestún (2010-2012)4
Figura 24. Variación espacio-temporal de % sólidos suspendidos totales en Celestún (2010-2012) y el
LMP de acuerdo a la NOM-001-ECOL-199640
Figura 25. Comparación de la distribución espacial (a) y temporal (b) de sólidos suspendidos totales
en Celestún (2010-2012)
Figura 26. Variación espacio-temporal del % de materia orgánica cuantificada en sólidos suspendidos
en agua de Celestún (2010-2012)48
Figura 27. Comparación de la distribución espacial (a) y temporal (b) del % de materia orgánica
cuantificada en sólidos suspendidos totales en Celestún (2010-2012)49
Figura 28. Variación espacio-temporal de Al obtenidas en sedimento reciente durante tres épocas de
dos ciclos anuales de Celestún (2010-2012) y el intervalo común de 0.2 a 2% en sedimentos de
ambientes acuáticos (NOAA, 1999)5
Figura 29. Comparación de la distribución espacial (a) y temporal (b) de Al en sedimento reciente,
señalando casos atípicos y extremos de Celestún (2010-2012)5
Figura 30. Variación espacio-temporal de concentraciones medidas de Al en muestras de agua,
durante tres épocas de dos ciclos anuales de Celestún (2010-2012) y el límite como criterio ecológico.
Figura 31. Comparación la distribución espacial (a) y temporal (b) de Al en agua, señalando casos
atípicos de Celestún (2010-2012)5.
Figura 32. Variación espacio-temporal de concentraciones de As obtenidas en sedimento reciente
durante tres épocas de dos ciclos anuales de Celestún (2010-2012) y el límite establecido en el presente
trabajo como criterio ecológico referido a ET&C (2000)5.
<b>Figura 33.</b> Comparación de la distribución espacial (a) y temporal (b) de As ( $\mu g g^{-1}$ ) en sedimentos
recientes de Celestún (2010-2012)50
<b>Figura 34.</b> Variación espacio-temporal de concentraciones medidas de As ( $\mu$ g L-1) en muestras de
agua, durante tres épocas de dos ciclos anuales y el límite establecido en el presente trabajo como
criterio ecológico de Celestún (2010-2012)5

<b>Figura 35.</b> Comparación de la distribución espacial (α) y temporal (b), de As (μg L-1) en agua
superficial de Celestún (2010-2012)57
Figura 36. Variación espacio-temporal de concentraciones de Cd obtenidas en sedimento reciente
durante tres épocas de dos ciclos anuales y el límite establecido en el presente trabajo como criterio
ecológico de Celestún (2010-2012)
<b>Figura 37.</b> Comparación de la distribución espacial (a) y temporal (b) de Cd en sedimentos recientes
de Celestún (2010-2012)
Figura 38. Variación espacio-temporal de concentraciones medidas de Cd en muestras de agua,
durante tres épocas de dos ciclos anuales y el límite establecido en el presente trabajo como criterio
ecológico de Celestún (2010-2012)61
<b>Figura 39.</b> Comparación la distribución espacial (a) y temporal (b) de Cd en agua, señalando casos
atípicos y extremos de Celestún (2010-2012)61
Figura 40. Variación espacio-temporal de concentraciones de Cr obtenidas en sedimento reciente tres
épocas de dos ciclos anuales y el límite establecido en el presente trabajo como criterio ecológico de
Celestún (2010-2012)
<b>Figura 41.</b> Comparación de la distribución espacial (α) y temporal (b), de Cr (μg g-1) en sedimentos
recientes de Celestún (2010-2012)63
<b>Figura 42.</b> Variación espacio-temporal de concentraciones medidas de Cr en muestras de agua,
durante tres épocas de dos ciclos anuales y el límite establecido en el presente trabajo como criterio
ecológico de Celestún (2010-2012)64
<b>Figura 43.</b> Comparación la distribución espacial (a) y temporal (b) de Cr (μg L-1) en agua, señalando
casos atípicos de Celestún (2010-2012)65
<b>Figura 44.</b> Variación espacio-temporal de concentraciones de Ni (μg g-1) obtenidas en sedimento
reciente durante tres épocas de dos ciclos anuales y el límite establecido en el presente trabajo como
criterio ecológico de Celestún (2010-2012)66
<b>Figura 45.</b> Comparación de la distribución espacial (α) y temporal (b) de Ni (μg g-1) en sedimentos
recientes de Celestún (2010-2012)66
Figura 46. Variación espacio-temporal de concentraciones medidas de Ni en muestras de agua,
durante tres épocas de dos ciclos anuales y el límite establecido en el presente trabajo como criterio
ecológico de Celestún (2010-2012)67
<b>Figura 47.</b> Comparación la distribución espacial (α) y temporal (b) de Ni (μg L-1) en agua, señalando

Figura 48. Variación espacio-temporal de concentraciones de Pb obtenidas en sedimento reciente
durante tres épocas de dos ciclos anuales y el límite establecido en el presente trabajo como criterio
ecológico de Celestún (2010-2012)69
<b>Figura 49</b> . Comparación de la distribución espacial (a) y temporal (b) de Pb ( $\mu$ g g <sup>-1</sup> ) en sedimentos
recientes de Celestún (2010-2012)70
<b>Figura 50.</b> Variación espacio-temporal de concentraciones medidas de Pb ( $\mu$ g L-1) en muestras de
agua, durante tres épocas de dos ciclos anuales y el límite establecido en el presente trabajo como
criterio ecológico de Celestún (2010-2012)71
<b>Figura 51.</b> Comparación la distribución espacial (a) y temporal (b) de Pb (μg L <sup>.</sup> ) en agua, señalando
casos atípicos y extremos de Celestún (2010-2012)71
<b>Figura 52.</b> Variación espacio-temporal de concentraciones de Hg ( $\mu$ g g <sup>-1</sup> ) obtenidas en sedimento
reciente durante tres épocas de dos ciclos anuales y el límite establecido en el presente trabajo como
criterio ecológico de Celestún (2010-2012)73
<b>Figura 53.</b> Comparación de la distribución espacial (a) y temporal (b) de Hg ( $\mu$ g g <sup>-1</sup> ) en sedimentos
recientes de Celestún (2010-2012)73
<b>Figura 54</b> . Variación espacio-temporal de concentraciones medidas de Hg ( $\mu$ g L-1)en muestras de
agua, durante tres épocas de dos ciclos anuales y el límite establecido en el presente trabajo como
criterio ecológico de Celestún (2010-2012)75
<b>Figura 55.</b> Comparación la distribución espacial (α) y temporal (b) de Hg (μg L-1) en agua, señalando
casos atípicos de Celestún (2010-2012)75
Figura 56. Análisis de agrupamiento para todas las variables del estudio bi-anual77
Figura 57. Análisis de agrupamiento por sitio y temporada de muestreo tomando en cuenta todas las
variables del estudio78
Figura 58. Proyección en dos planos del componente 1 vs componente 2 que explican el 32% de la
variabilidad observada de todas las variables en estudio durante dos años
Figura 59. Análisis de agrupamiento de los metales en agua con los parámetros fisicoquímicos y
geoquímicos
Figura 60. Análisis de agrupamiento por sitio y temporada de muestreo tomando en cuenta todas las
variables del estudio83
Figura 61. Proyección en dos planos del componente 1 vs componente 2 que explican el 40% de la
variabilidad observada de todas las variables en estudio durante dos años84
Figura 62. Análisis de agrupamiento en sedimentos86

<i>Figura 63.</i> Proyección en dos planos del componente 1 vs componente 2 que explican el 57% de la	
variabilidad observada de todas las variables en estudio durante dos años	87
Figura 64. Análisis de agrupamiento para salinidad en Celestún	92
Figura 65. Análisis de agrupamiento para mediciones de conductividad en Celestún	93
Figura 66. Análisis de agrupamiento para la concentración de Cd-S en Celestún	94
Figura 67. Análisis de agrupamiento para la concentración de Cr-S en Celestún	95

# ABREVIATURAS

ABREV.	SIGNIFICADO	ABREV.	SIGNIFICADO
R:	Época Iluvias	NW-SR:	Estándar de referencia en agua natural
Pr:	Época de Nortes	AI-S:	Aluminio en sedimentos
D:	Época de secas	AI-W:	Aluminio en agua
Т:	Temperatura	As-S:	Arsénico en sedimentos
pH:	Potencial de hidrógeno	As-W:	Arsénico en agua
S:	Salinidad	Cd-S:	Cadmio en sedimentos
C:	Conductividad	Cd-W:	Cadmio en agua
ORP:	Potencial de óxido reducción	Cr-S:	Cromo en sedimentos
OD:	Oxígeno disuelto	Cr-W:	Cromo en agua
SST:	Sólidos suspendidos totales	Ni-S:	Níquel en sedimentos
SF:	Sedimentos finos	Ni-W:	Níquel en agua
MO-S:	Materia orgánica en sedimentos	Pb-S:	Plomo en sedimentos
MO- SST:	Materia orgánica en sólidos suspendidos	Pb-W	Plomo en agua
PF:	Parámetros fisicoquímicos	Hg-S:	Mercurio en sedimentos
PG:	Parámetros geoquímicos	Hg-W:	Mercurio en agua
EAA:	Espectro de absorción atómica	NOAA:	National Oceanic and Atmospheric Administration
THGA:	Espectro de absorción atómica con horno de grafito	EPA:	Environmental Protection Agency
FIAS:	Espectro de absorción atómica con vapor frío y generación de hidruros	ET&C:	Environmental Toxicology and Chemistry
MR-SE:	Material de referencia estándar de sedimentos estuarinos	CEQGs:	Canadian Environmental Quality Guidelines

## 1. INTRODUCCIÓN

Las lagunas costeras con desembocadura al mar, son sistemas extremadamente dinámicos que pueden presentar condiciones variables en lapsos de tiempos relativamente cortos. Gran parte de los procesos intercambio se encuentran modificados por factores fisicoquímicos, geoquímicos, y biológicos, además por cambios climáticos así como los diversos tipos de residuos producidos por actividades humanas (Betancourt, Suárez, & Toledo, 2009; Valdés Lozano, Trejo Peña, & Real de León, 1994). La laguna costera de Celestún es también un sistema de manglar, por lo que es una zona importante en México en el aspecto económico y ecosistémico, ya que en ella se encuentra un alto porcentaje de especies endémicas. Presenta una gran biodiversidad vegetal y de fauna acuática, destacando en especial la amplia diversidad ornitológica, sobre todo en aves de costa y manglares, como garzas, patos, gaviotas, numerosas aves migratorias, provenientes de Estados Unidos y Canadá, además del flamenco rosado, una especie protegida en peligro de extinción que anida y se alimenta en esta zona (SEDESOL, 1993). La población económicamente activa en su mayoría se dedica a la pesca mediante chinchorros, a la ganadería porcina y bovina, cosechan maíz y henequén, además existe en el municipio granjas avícolas para el consumo interno (SEDUMA, 2009).

Por otra parte el turismo es otro sector fuertemente explotado en la zona por poseer el atractivo de sus playas y ser reserva ecológica (SEDESOL, 1993). Sin embargo la laguna de Celestún es afectada por vertimientos urbanos, turísticos y/o municipales, los cuales pueden incorporar sustancias contaminantes, entre los que destacan los metales (Ponce & Botello, 1992). Celestún por su ubicación al noroccidente de la península de Yucatán, se encuentra expuesta a derrames petroleros provenientes de las terminales de PEMEX en el Golfo de México (SEDESOL, 1993), siendo este una fuente de contaminación marítima de hidrocarburos y metales; por otro lado en el interior del estado la contaminación del manto freático está relacionada con los usos urbanos, aguas residuales industriales, así como de los sectores agrícola y ganadero (Diario de Yucatán, 2007), que liberan al medio ambiente Hg, Pb, Cd, As, Fe, Mn, Zn, Cu, Ni, Cr, Sn entre otros (Ponce & Botello, 1992). La determinación de la concentración de metales en ambientes acuáticos estuarinos es importante, ya que al ser ingeridos y retenidos en altas concentraciones por los organismos provocan trastornos serios e inclusive la muerte. Diversas investigaciones han logrado establecer que los metales presentes en ambientes acuáticos por las condiciones físicas, geológicas y químicas.

De acuerdo a estas, depende en gran medida el potencial tóxico que puede alcanzar el metal o la sustancia contaminante, ya sea que, se encuentren sedimentados en el fondo o disueltos en la columna de agua. Es por ello que el conocimiento de las características fisicoquímicas y geoquímicas del agua de la Laguna de Celestún constituye una herramienta importante para gestionar adecuadamente este recurso. Dentro de los indicadores más importantes que se incluyen en los análisis rutinarios para evaluar los recursos acuáticos están, la temperatura, el potencial redox, el oxígeno disuelto y el pH, ya que estos factores regulan del fenómeno altamente complejo de liberación de metales, materia orgánica y nutrientes desde los sedimentos (Betancourt, Suárez, & Toledo, 2009). La temperatura es un factor abiótico que controla procesos vitales para los organismos, así como también afecta las propiedades químicas y físicas de otros factores en un ecosistema (Betancourt, Suárez, & Toledo, 2009). A su vez, incrementos de este indicador pueden alargar los períodos de estratificación, potenciando el efecto de los contaminantes aportados por la cuenca (Armengol, García, Marcé, & Comerma, 2000). El oxígeno disuelto es importante en los procesos de oxidación-reducción de metales, solubilidad de minerales y la descomposición de materia orgánica. La anoxia puede traer consecuencias negativas sobre la calidad del agua, como es el caso de la liberación de metales desde el fondo (Betancourt, Suárez, & Toledo, 2009). El potencial de óxido reducción y el pH son las variables con mayor influencia en la regulación del comportamiento y movilidad de muchos compuestos químicos presentes en cuerpos de agua naturales. La solubilidad de metales como hierro y manganeso y el estado de oxidación de nutrientes como el nitrógeno, carbono y azufre dependen de las condiciones rodox y pH del medio (Bourg & Loch, 1994). Así, el principal objetivo del presente estudio propuesto, fue conocer el patrón de distribución de los parámetros fisicoquímicos y geoquímicos (temperatura, pH, oxígeno disuelto, salinidad, conductividad, potencial de óxido reducción, sedimentos finos, sólidos suspendidos totales y materia orgánica en agua y sedimentos), en la Laguna de Celestún, y la influencia que éstos tienen en la variación de los metales considerados de relevancia ambiental, Al, As, Cd, Cr, Ni, Pb y Hg a lo largo de un ciclo bi-anual. De esta manera contribuir al estudio y entendimiento del comportamiento de los metales en la zona.

## 2. JUSTIFICACIÓN Y PLANTEAMIENTO

La importancia de Celestún radica en su valor ecosistémico, por lo que es un área protegida a nivel federal y es catalogada como reserva especial de la biosfera. Es poca la información que se tiene sobre la cuantificación y movilización de los metales en la laguna, estos estudios, han indicado una ligera tendencia a la acumulación de metales en sedimentos. Sin embargo las características físicas, geológicas y químicas del medio ambiente influyen en la movilización de los metales. El objetivo de este estudio fue conocer el patrón de distribución de los parámetros fisicoquímicos y geoquímicos (temperatura, pH, oxígeno disuelto, salinidad, conductividad, potencial de óxido reducción, sedimentos finos, sólidos suspendidos totales y materia orgánica en agua y sedimentos) y su influencia en la variaciones espaciales y temporales de metales considerados de relevancia ambiental.

#### 2.1 Diseño de experimento

Para visualizar y abordar el problema inicial, se pueden distinguir los componentes del diseño de experimento de la siguiente manera:

- 14 variables de respuesta, las cuales fueron los metales a analizar, Al, As, Cd, Cr, Ni, Pb y Hg en sedimentos y los mismos que se midieron en agua.
- 10 variables explicativas continuas, seis de índole fisicoquímico (temperatura, potencial de hidrógeno, oxígeno disuelto, salinidad, conductividad y potencial de óxido reducción) y cuatro de geoquímico (sólidos suspendidos totales, sedimentos menores a 0.5 mm, que les llamaremos sedimentos finos, materia orgánica en sedimento fino y materia orgánica en sólidos suspendidos) con las cuales se identificaron las que tienen mayor influencia sobre la concentración de metales en sedimento y/o en agua.
- 3 factores, los cuales son: temporalidad de muestreo, ya que se tienen datos de dos años, en donde se distinguen 3 temporadas climáticas, lluvias (R), Nortes (Pr) y secas (D), además el factor espacial, dado por los 11 sitios de muestreo.

# 3. HIPÓTESIS

Es probable que la concentración de metales en agua y sedimentos de la laguna de Celestún rebase los valores internacionales y nacionales recomendados y de norma (criterio ecológico).

Es probable que las concentraciones que rebasan el criterio ecológico, estén relacionadas con fuentes puntuales en el área.

Es probable que la concentración de metales en agua y sedimento presente diferencias significativas espaciales y temporales.

Es probable que la variación espacio temporal de los metales esté dirigida o relacionada con la variación geoquímica y fisicoquímica de la laguna.

## 4. OBJETIVOS

#### 4.1 Objetivo general

Determinar las variables fisicoquímicas y geoquímicas que tienen mayor influencia sobre la variación espacio-temporal bi-anual de los metales en Celestún, Yucatán.

#### 4.2 Objetivos específicos

- 1. Identificar si la variación espacial y temporal de las características fisicoquímicas y geoquímicas en agua y sedimento es significativa mediante pruebas de distribución.
- Determinar el estado de contaminación de la laguna de Celestún de acuerdo a la concentración de metales en sedimento y agua, considerando el criterio ecológico normas internacionales (EPA, NOAA, CEQGs, ET&C).
- 3. Mostrar las tendencias en el tiempo de las variables (explicativas y de respuesta) por medio de la comparación en la distribución de medianas espacial y temporal.
- 4. Identificar los procesos clave que influyen en la variación espacio temporal de los metales en la laguna de Celestún.
- 5. Identificar los patrones espaciales y temporales que indiquen similitudes entre sitios o épocas en la laguna de Celestún.
- Determinar las relaciones y/o asociaciones más importantes entre las variables explicativas y de respuesta para entender los procesos de movilización de los metales en la laguna de Celestún.

## 5. MARCO TEÓRICO

#### 5.1 Generalidades de metales

Entre los contaminantes más sobresalientes en el ambiente costero están los metales potencialmente tóxicos o también llamados metales pesados que son un grupo de elementos químicos con pesos atómicos desde 63.5 a 200.6 g mol<sup>-1</sup>, con una distribución electrónica externa similar y cuya densidad es superior o igual a 5 g cm<sup>-3</sup> cuando está en forma elemental (Páez-Osuna, 2005; Järup, 2003). Cuando su presencia en la corteza terrestre es inferior a 0.1% y casi siempre menor a 0.01%, se les conoce como metales traza. Junto a estos metales hay otros elementos químicos que aunque son metales ligeros o metaloides se suelen incluir en el mismo grupo por presentar orígenes y comportamientos asociados, éste es el caso del As, B, Ba, y Se (Garrido, 2009). Aunque los mayores avances en el estudio de este tipo de elementos ocurrieron en la decada de 1970 no fue sino hasta principios de 1990 que mejoraron las técnicas de cuantificación y se implementaron metodologías más limpias para la toma de muestras y los análisis, además que el avance tecnológico ayudó a cuantificar con mayor precisión y senscibilidad concentrciones de partes por millón y billón (Furness & Rainbow, 1990; Loring & Rantala, 1992; Skoog, et. al., 1992; Drever, 1997). Hoy en día lejos de declinar el interés vuelve a tomar suma importancia el análisis de estos elementos y se han perfeccionado aparatos con senscibilidad de partes por trillón e incluso el inicio de la nanotecnología a llevado a la cuantificación de la mayoría de los elementos de forma simultánea en un intervalo amplio hasta de doce órdenes de magnitud (10<sup>-12</sup> Kg) resolviendo los problemas de interferencias y con gran exactitud (Wlof, 2013); Los metales son uno de los recursos más explotados en la última década, y con ello son también protagonistas de la degradación de diversos ecosistemas en especial los acuáticos dado al aumento de la interacción de estos elementos con el medio ambiente. Los metales de mayor importancia ecológica, son aquellos que en concentraciones por encima de determinados límites, pueden producir efectos negativos en la salud humana, flora o fauna, como lo son arsénico, cadmio, cobre, cromo, mercurio, níquel, plomo y zinc, entre otros (NOM-MX-001-ECOL-1996).

Los metales de importancia ecológica se subdividen en dos: (1) metales de transición (Ej. Co, Cu, Mn, Fe, Zn) los cuales son esenciales para el metabolismo en bajas concentraciones, pero pueden ser tóxicos en elevadas concentraciones. (2) metales y metaloides (Ej. Pb, Cd, Hg, As, Se, y Sn), los cuales no son requeridos por el metabolismo y son tóxicos incluso a bajas concentraciones (Páez-Osuna, 2005).

Bioquímicamente, los metales que presentan afinidad por los grupos sulfhídrico (-SH), ácido carboxílico (-COOH) y los grupos amino (-NH<sub>2</sub>), afectan el funcionamiento de las enzimas interviniendo en los enlaces de las proteínas estructurales (Baird, 2001). Otra unión de los iones metálicos que conlleva a desenlaces fatales se presenta en las membranas celulares, impidiendo los procesos de transporte a través de la pared celular (Manahan, 2007). Debido a estas interacciones, los organismos tanto acuáticos como terrestres pueden verse severamente afectados por cantidades pequeñas de elementos traza (Garrido, 2009). En algunos casos puede provocar la muerte y en otros desarrollar una serie de problemas fisiológicos y metabólicos (Barid, 2001). Los metales difieren de los compuestos orgánicos tóxicos en que, la mayoría, no son biodegradables, por lo que se acumulan y se ven retenidos por años en los sedimentos o en partículas orgánicas suspendidas en el agua después de ser vertidos en zonas costeras (Barid, 2001). Los sedimentos y el material particulado poseen una cierta capacidad de "captura" que puede inmovilizar sustancias tóxicas, esto se debe en gran medida al tamaño de partícula o a la cantidad de materia orgánica que contienen. Es por ello que los sedimentos y partículas de material orgánico, han sido reconocidos como los últimos sumideros o reservorios de sustancias en especial de los metales (Förstner, Salomons, 1980; Salomons, 1985, Baird, 2001); sin embargo esta condición no dura por siempre. La capacidad de retención e inmovilización de sustancias no es infinita, los contaminantes pueden ser removidos y liberados al ambiente, por cambios en las condiciones del sistema tales como pH, potencial de óxido reducción, aumento en la concentración de iones, etc. De tal manera, que éstos pueden quedar disponibles para los organismos. Incluso esta liberación puede llegar a ser dañina al ambiente, de una manera inesperada y súbita. Cuando el sistema acuático ha llegado a su límite de poder amortiguador los efectos nocivos, que antes se encontraban encubiertos, pueden manifestarse y desencadenar un panorama adverso en el sistema. Stigliani (1991) define este fenómeno como la bomba química de tiempo (CTB: Chemical Time Bombs). Donde la retención de sustancias tóxicas puede protege a la biota, hasta que un cambio en las condiciones fisicoquímicas, provocado, por ejemplo, por las condiciones climáticas, puede afectar esta capacidad de retención y, sin previo aviso causar problemas graves de contaminación (Sigliani et. al., 1991). La biodisponibilidad de los elementos depende no solo de su especiación química, si no también de múltiples parámetros característicos del sistema. Así por ejemplo la cantidad de carbonatos, minerales de arcilla, material orgánico o sedimentos finos y su composición determinan el grado de libertad en que se encuentra un elemento o compuesto, para ser capturado por un organismo, ya sea ingerido o adsorbido (Galán-Huertos, 2008). Cuando el metal está precipitado no se comportará igual si lo hace como carbonato, sulfato o fosfato. Tampoco será lo mismo que el metal se encuentre formando parte de un sulfuro, relativamente oxidable y solubilizable, que de un silicato, prácticamente resistente en todos los medios (Galán-Huertos, 2008).

Los sedimentos se distribuyen en capas de materia finamente dividida que cubren los fondos de ríos, arroyos, lagos estuarios y océanos. Los sedimentos son una mezcla compleja de fases sólidas que pueden incluir bacterias, materia orgánica minerales granulados (como caolinita, marmorillinita, clorita), óxidos metálicos como el oxihidruro de hierro, óxido de manganeso y óxido de aluminio (FeOOH, MnO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), carbonatos, sulfuros y una numerosa cantidad de minerales (Galán-Huertos, 2008). Su composición puede variar de materia mineral pura a materia predominantemente orgánica. En los sedimentos de los cuerpos o reservorios de agua se depositan una variedad de desechos, productos y contaminantes (Galán-Huertos, 2008).

Diversas investigaciones establecen que los contaminantes que se descargan en las aguas escapan a la detección en el análisis del agua si no permanecen disueltos porque se adsorben rápidamente por el material particulado (Lorin & Rantala, 1992; Niencheski, Windom, & Moore, 2007; Ornela-Beltrame, De Marco & Marcovecchio, 2009) Así, el análisis conjunto de los sedimentos y agua es particularmente útil en la detección de las fuentes de contaminación y en la selección de sitios críticos para el muestreo rutinario (Páez-Osuna, 2005).

#### 5.2 Fuentes de metales en zonas costeras

Los metales entran al océano costero a través de diversas rutas, mayoritariamente a través del aporte fluvial y atmosférico o bien, por residuos generados por numerosas actividades antropogénicas locales. La transferencia de los metales hacia la zona costera y marina involucra la transferencia física de cada metal disuelto o particulado por medio del transporte de advección del agua (Páez-Osuna, 2005). Existe una gran variedad de criterios para clasificar las fuentes que suministran o movilizan a los metales en el ambiente marino y costero (Páez-Osuna, 2005). Como lo son considerar a las actividades que involucran o no al hombre, fuentes antropogénicas y naturales; otra son las fuentes que están o no propiamente identificadas, como puntuales y no puntuales; o bien el criterio que considera la movilización o emisión de los metales hacia el ambiente (Montluçon *et. al.,* 2001; Moore, 1999). Por otro lado, también las concentraciones urbanas son fuente de contaminación a través de los efluentes domésticos. El empleo de detergentes provoca riesgos de contaminación por metales (como: As, Fe, Mn, Cr, Co, Zn). Debido a que las aguas de desecho que contienen detergentes se incorporan al sistema de drenaje urbano (Montluçon *et. al.,* 2001; Moore, 2009; Páez-Osuna, 2005).

# 5.3 Efecto de los parámetros fisicoquímicos en sistemas lagunares

Tal vez la forma más sencilla de identificar las variaciones composicionales tanto espaciales como temporales en los ambientes marinos y costeros es la medición de parámetros físicoquímicos como: pH, temperatura, conductividad, oxígeno disuelto, salinidad y potencial oxidoreducción (Yokota & Matranga, 2006; Manahan, 2007). En general es aceptado que ejercen una influencia notable sobre los procesos químicos y biológicos que ocurren en los sistemas acuáticos. Además, son útiles para determinar el grado de contaminación tanto orgánica como inorgánica (Manahan, 2007). Se hace relevante el estudio de la variación climática de los parámetros fisicoquímicos, debido a que tales variaciones pueden originar eutrofización de los cuerpos acuáticos y con ello la degradación del ecosistema (Kharroubi, *et. al.* 2012; Okoro, *et. al.* 2013). La química del sistema acuoso regula las tasas de adsorción-desorción en el sistema aguasedimento. La adsorción remueve el metal de la columna de agua; la desorción lo incorpora nuevamente a ésta. Los parámetros que regulan con mayor fuerza el sistema son: la salinidad, el potencial de óxido-reducción y el pH (Bourg & Loch, 1994; Garrido, 2009; 2009; Okoro, et. al. 2013). Un incremento en la salinidad, puede incrementar la movilización de metales y su retención por dos mecanismos. Primeramente promovido por una competencia, entre metales traza y metales de los grupos I y II, por los sitios de unión o de intercambio catiónico, lo que se traduce en la expulsión de los metales, y su reincorporación a la columna de agua. En una segunda fase, los aniones cloruro y sulfato pueden formar compuestos más estables con metales como Pb, Zn, Cu y Hg, precipitándose estos compuestos en el sedimento (Galán-Huertos, 2008; Garrido, 2009; Okoro, et. al. 2013). Un incremento en el potencial redox genera la inestabilidad de los compuestos reducidos poniendo el metal en solución nuevamente (Garrido, 2009). La combinación de temperatura y salinidad rige, entre otras cosas, los procesos fundamentales de la mecánica marina, como son: la aportación de elementos nutritivos, la dispersión de poblaciones y la variación estacional de la productividad primaria (Romero & Paredes, 1990).

El pH, es un parámetro importante para definir la movilidad del metal catiónico. Por ejemplo en medios de pH moderadamente alto se produce la precipitación como hidróxidos, incluso en medios muy alcalinos se forman complejos con la materia orgánica que pueden o no precipitar al fondo de los sistemas lagunares y formar parte de los sedimentos, mientras que en caso contrario el decremento del pH favorece la solubilidad de la mayoría de los metales, a excepción de As, Mo, Se, y Cr (Galán-Huertos, 2008; Brown, 1994).

El potencial de oxidación-reducción es responsable de que el metal se encuentre en su forma oxidada o bien reducida. De esta manera afecta directamente la valencia de ciertos metales, además las condiciones redox pueden afectar indirectamente la movilidad de metales (Brown, 1994). Los diagramas de Eh-pH se han utilizado para mostrar la estabilidad de los compuestos metálicos y proporcionan un método fácil para predecir el comportamiento de los metales pesados frente a un cambio de las condiciones ambientales, debido a que se puede visualizar la especie química que es más factible bajo esas condiciones (Drever J., Heavy Metals and Metalloids, 1997; Galán-Huertos, 2008). La variación de oxígeno disuelto está determinada por varios factores. Uno de los más importantes es el contenido de materia orgánica en las lagunas costeras, ya que la materia orgánica requiere de oxígeno para su descomposición. En aguas superficiales la alta concentración de oxígeno en las aguas determina la capacidad productiva

que presenta el ecosistema, con base en el fenómeno de fotosíntesis (Romero & Paredes, 1990).

### 5.4 Laguna de Celestún ubicación, características e importancia

El área de estudio es la Laguna de Celestún (Fig. 1) ubicada al noroccidente de la Península de Yucatán a 85 km al oeste de la Ciudad de Mérida. Su porción norte forma parte del Municipio de Celestún, Estado de Yucatán, y la porción sur del Municipio de Kalkiní, Estado de Campeche. Está localizada entre los paralelos 20° 45′ y 20° 58′ latitud N y al meridiano 90° 25′de longitud Oeste (Cauich, 1990). En general las características de Celestún son: una barrera bordeada por la superficie de la tierra en su margen interno y protegida del mar por varias barreras de arena producidas por el oleaje. Debido a esto la batimetría es típicamente somera, excepto en los canales erosionados, debido a los procesos de la zona litoral incluyendo vientos, actividad de huracanes y localización de los sedimentos terrígenos (Herrera-Silveira, 1988). El sistema de la Laguna de Celestún es comúnmente llamado estero, estuario, marisma, bocana, ciénega, humedal, ría, etc. Sin embargo, estos términos son poco precisos, generando confusión. Herrera-Silveira (1988) afirma que Celestún al ser una masa de agua parcialmente encerrada en la que se mezcla agua marina y agua dulce puede ser considerada como una verdadera laguna costera, dado a la falta de ríos en la zona.



Figura 1. Mapa de ubicación general del área de estudio (Zúñiga-Ontiveros, 2012).

Por otro lado, Lankford (1977), basado en un origen geológico, a estos sistemas los clasifica como zonas de depresión costera por debajo del nivel medio de las mareas más altas (MHHW) y la ubica en el grupo III-A (Herrera-Silveira, 1988, Lankford, 1977).

En cuanto a su forma básica, Celestún presenta su eje mayor paralelo a la costa, aunque se ve modificado por la acción de las mareas, oleajes fuertes, tormentas de arena y localmente por corrientes, las cuales tienden en ocasiones a segmentar la laguna. Los canales profundos se presentan adyacentes a la barra de la laguna (Herrera-Silveira, 1988).

La comunicación de la laguna con el Golfo de México es a través de una boca cuyo ancho es de 0.46 km situada en la parte sur de la misma su forma es rectangular con orientación norestesuroeste. La laguna cuenta con un canal de marea que lo recorre a todo lo largo con profundidades que van de 3.5 m en la boca, a los 0.5 m en la zona interna. Dicho canal es la zona navegable (Herrera-Silveira, 1988). El clima de la región es del tipo cálido semi-seco con régimen de lluvias en verano y escasas el resto del año. La temperatura promedio anual es de 26.2° C siendo la más cálida de 29° C en el mes de mayo y la más baja de 23° C en el mes de enero, la precipitación anual es de 794.7 mm, presentándose las precipitaciones medias más altas en los meses de junio a agosto con 153-180 mm, mientras que la precipitación media más baja es de 0-4 mm en los meses de febrero a abril. De noviembre a febrero se presentan fuertes precipitaciones y vientos de 50-80 km h<sup>-1</sup> asociados a frentes polares y conocidos como "Nortes" (Herrera-Silveira, 1988).

El suelo de la península es de características calizo-cárstico de gran permeabilidad, con terrenos pobres para las actividades agrícolas. El suelo arenoso de la playa es clasificado como regosol-calcárico con más de 90% de CaCO<sub>3</sub> dado por lo elementos coralinos, mientras que cerca de la laguna los suelos tienen alto contenido de arcilla y materia orgánica. Este tipo de suelo hace que la región tenga ciertas características como terreno laxo, de rápido filtrado de aguas fluviales hacia el manto freático, con consecuencia de formación de cenotes (Herrera-Silveira, 1988).

La vegetación de la zona es florísticamente compleja, muy diferente a la del resto del Golfo de México, esto debido en gran medida al clima semiárido. La zona presenta variedad de especies de matorral y manglares; así como vegetación de dunas y extensos bosques de manglar hacia tierra adentro (Herrera-Silveira, 1988).

El sistema de manglar de Celestún constituye, a la vez, una trampa de sedimento y un constructor de suelo que favorece la sucesión ecológica. Su potencial de explotación y productividad es elevado amplio y variado, como resultado de cuatro características fundamentales: el aporte de nutrientes del manto freático, la penetración de organismos por el mar, el suministro de materia orgánica por los manglares y un subsidio energético considerable proveniente de los procesos ecológicos (INE, 2006). La energía disponible es claramente mayor comparada con la de otros ecosistemas acuáticos. La explotación de la parte emergida, sirve para producción de sustancias químicas y farmacológicas derivadas de los taninos de su corteza, y como recurso maderero. La parte sumergida es empleada como lugar de protección y cría de especies marinas de interés comercial como; camarón, ostión, mejillón, pata de lisa y mojarra entre otras (Herrera-Silveira, 2006).

Las cuatro especies características de mangle de la zona son: *Rhizophora mangle* (mangle rojo), *Lagunculariaracemosa* (mangle blanco), *Avicenniagerminans* (mangle negro) y *Conocarpuserectus* (mangle botoncillo) (Herrera-Silveira, 2006).

La Laguna de Celestún es un típico sistema estuarino en el que el intercambio se lleva a cabo por agua marina introducida por una boca que siempre permanece abierta y el agua dulce que proviene principalmente de manantiales que afloran en la Laguna durante todo el año y en

13

forma secundaria en la precipitación pluvial en época de lluvias. Por lo anterior el sistema presenta salinidades variables (Valdés-Lozano, et. al., 1988). De acuerdo a los parámetros fisicoquímicos la Laguan se puede dividir en tres zonas: la primera zona exterior, de comportamiento homogéneo en parámetros hidrológicos con influencia marcadamente marina; la segunda zona es la intermedia que es una mezcla de aguas marinas y dulceacuícolas, siendo ésta muy dinámica y con fuerte flujo de agua; por último la tercera zona que corresponde a la parte interna, con características oligohalinas y afloramientos del manto freático (Herrera-Silveira, 1988; Cauich, 1990; Gold-Bouchot, 2009; Almaral, 2009).

La importancia de la Laguna de Celestún principalmente es ecológica, debido a que en 1993 fue considerada como área natural protegida y clasificada como Reserva Especial de la Biosfera (SEDESOL, 1993). Dado que se inscribe en la región neo-tropical, dentro de la provincia yucateca es una zona con alto porcentaje de endemismo para los ecosistemas subhúmedos o semiáridos. Tiene importantes humedales de especial valor para mantener la diversidad biológica. En esta reserva se encuentran numerosas aves residentes y migratorias (SEDESOL, 1993).

## 6. MATERIALES Y MÉTODOS

La metodología que se empleó para el análisis de sedimentos y agua se pueden dividir en cuatro etapas de investigación fundamentales:

(1) La primera constó en el trabajo previo de investigación y organización con lo cual se determinó la localización de las estaciones de muestreo por geo-posicionamiento, temporalidad de muestreo y zonas potencialmente contaminadas.

(2) La segunda abarcó lo referente a las salidas de campo: la colecta de muestras de agua y sedimentos, y medición de parámetros fisicoquímicos *in situ* durante los muestreos.

(3) La tercera parte constó del análisis de laboratorio: filtración y preparación de las muestras de agua, granulometría y obtención de % de grano finos de los sedimentos, cuantificación de la materia orgánica en sedimentos y agua, % de sólidos suspendidos, digestión ácida de muestras en horno de microondas, y la determinación de la concentración de metales en sedimento y agua, por espectroscopía de absorción atómica de llama para AI, THGA para Cd, Cr, Ni y Pb, y FIAS para As y Hg.

(4) Por último el trabajo de gabinete para la obtención de los resultados: Elaboración de una base de datos en Excel (que se presenta en la tabla 11 y 12), donde se capturaron solo los promedios sin sus intervalos de confianza), procesamiento de datos, elaboración de gráficos y obtención de análisis multivariado con el programa Statistica 7.1 (2005). Esta etapa se tratará a la par en la sección de resultados junto con la discusión de los mismos. Que consiste en la interpretación de los resultados en función de los procesos geoquímicos conocidos teóricos, y la comparación con otros estudios similares.

# 6.1 Área de estudio, sitios y temporalidad de muestreo (Primera etapa).

El área de estudio abarcó la longitud de la Laguna de Celestún entre las coordenadas 20°56′51.2" N, 90°20′27.9 O (zona interna) y 20°46′09.1" N, 90°24′53.7" O (zona externa). La localización de las estaciones de muestreo (Fig. 3) se estableció tomando en cuenta el comportamiento hidrodinámico previamente reportado, donde se diferencian tres zonas (Cauich, 1990): la interna, de características oligohalinas con mayor afloramiento y recepción de aguas subterráneas; la media, que presenta mezcla de aguas marinas y subterráneas; y la externa, de comportamiento homogéneo marcadamente marino. Otros factores importantes que se tomaron en cuenta para determinar los puntos de muestreo fueron las características naturales del ambiente y la presencia de fuentes de contaminación cercanas. Las coordenadas se determinaron con ayuda de un mapa satelital y el equipo GPS map 76CS x de marca Garmin el cual es un sistema de posicionamiento global (Global Position System), las coordenadas pueden verse en la siguiente tabla (Tabla 1) y fotos tomadas durante el muestreo en la siguiente imagen (Fig. 2).



Figura 2. Fotos tomadas durante la salida de muestreo. A la izquierda se puede ver el embarcadero con basura el rededor de la lancha, a la derecha la tripulación de muestreo.

Las muestras fueron recolectadas y los parámetros fisicoquímicos medidos *in situ* durante seis muestreos que abarcaron un bi-ciclo anual. El primero se llevó a cabo el 27 de agosto del 2010, el segundo el 5 de noviembre del 2010, el tercero el 24 de marzo del 2011, el cuarto 20 de agosto del 2011, el quinto el 6 de noviembre del 2011 y por último, el 4 de mayo del 2012. Las salidas al campo se programaron de acuerdo con los tres períodos climatológicos predominantes del año en esta zona, lluvias de junio a septiembre, Nortes de octubre a febrero y secas de marzo a mayo (Herrera-Silveira, 1988; Cauich, 1990; Gold-Bouchot, 2009; Almaral, 2009). Los tres muestreos sirvieron para determinar los cambios en concentración total con respecto a las variaciones espacio-temporales.

Tabla 1. Localización de los sitios de muestreo.		
SITIOS DE	LOCALIZACIÓN	
MUESTREO	LATITUD	LONGITUD
CL1	20°57´05.2" N	90°20′01.5" O
CL2	20°56′12.6" N	90°20′25.1" O
CL3	20°55′23.9" N	90°20′42.0" O
CL4	20°54′14.7" N	90°21′01.0" O
CL5	20°52′25.4" N	90°21′39.6" O
CL6	20°51′23.6" N	90°22′53.5" O
CL7	20°49′58.7" N	90°23′12.4" O
CL8	20°49′22.6" N	90°23′55.0" O
CL9	20°48′20.0" N	90°23′57.3" O
CL10	20°47′04.3" N	90°24′26.7" O
CL11	20°46′09.1" N	90°24′53.7" O

# 6.2 Recolecta de muestras, medición de parámetros fisicoquímicos y almacenamiento (segunda etapa).

El acercamiento a los puntos de muestreo se llevó a cabo verificando la posición de la estación de muestreo con el GPS (Global Position System) map 76CSX, con precisión de ±5 m de diámetro. Se ancló la embarcación con el fin de recabar las muestras, evitando el el arrastre por el viento. La recolecta de muestras se realizó siguiendo el método establecido por Nigman y Lim (2000). modificado dentro de especificaciones recomendadas por la agencia de protección ambiental de Estados Unidos (EPA, 2001). Con el fin de perturbar el área de muestreo lo menos posible, primeramente se tomaron las muestras de agua y las características fisicoquímicas in situ de la columna de agua. En cada sitio de muestreo se llenaron dos botellas de polietileno con capacidad de 500 mL y 1L, las cuales fueron previamente lavadas y acidificadas de acuerdo a la NMX-AA-051-SCFI-2001. Se midieron los parámetros fisicoquímicos in situ a 25 cm de profundidad con los equipos multi-paramétricos HACH H40d y YSI 85 Geo Tech. La primera sonda se empleó para medir la conductividad, potencial de óxido reducción, temperatura y pH; la segunda fue, para medir oxígeno disuelto, salinidad, y una segunda lectura de temperatura. En estas lecturas se cuidó el descenso de los equipos para evitar burbujas y facilitar con ello la estabilidad de las lecturas. Una vez estabilizadas las lecturas, los valores numéricos fueron registrados en la bitácora de campo. Se tomaron muestras de los primeros 5 cm de sedimentos utilizando una pala recubierta de teflón y bolsas de plástico con cierre tipo Ziploc<sub>TM</sub>. Las muestras recién colectadas fueron puestas en hielo durante su transporte al laboratorio. En el laboratorio las muestras de agua fueron almacenadas bajo refrigeración de 18 °C y tratadas dentro de los primeros 4 días (ver metodología para agua). Mientras que las muestras de sedimentos, fueron divididas en dos partes, a la primera mitad se le retiró el exceso de agua por decantación. Con el sedimento húmedo obtenido se llenaron moldes de plástico para cubos de hielo previamente rotulados. Las charolas llenas fueron almacenadas a -70°C en equipo de ultra-congelación Thermo Scientific por 24 hrs. Posteriormente las muestras de sedimentos fueron secadas mediante proceso de liofilizado en un equipo Labcono de vacío y enfriamiento para muestras múltiples. Finalmente la muestras secas fueron pesadas y tamizadas con una malla de 0.5 mm de diámetro para ser almacenadas en bolsas de cierre tipo Ziploc<sub>TM</sub>, en un lugar fresco y al resguardo de la luz hasta su análisis (ver continuación análisis de metales en sedimentos). La otra porción de los sedimentos, se utilizó para el análisis granulométrico. Las muestras se dejaron secar en charolas extendidas de aluminio a una temperatura de 40 °C en estufa con ventilación Binder M 53-720, y fueron removidas cada cuatro o cinco horas, para evitar el efecto de fraguado (Folk, 1974; Belkin, 1993).

#### 6.3 Procedimientos experimentales (tercera etapa).

Los análisis fueron realizados en el laboratorio de Biogeoquímica y Calidad Ambiental de la Unidad de Química-Sisal de la Facultad de Química de la UNAM, Yucatán, México. El uso del material empleado en toda el área de química de metales fue exclusivo para los procedimientos y se siguieron especificaciones de limpieza de acuerdo a la NMX-AA-051-SCFI-2001, donde el material es tratado con ácido nítrico al 10 % y enjuagado con agua destilada tipo 1. En la Fig. 4 se muestra un esquema general de los procedimientos experimentales utilizados, los cuales se describen en los siguientes incisos.



Figura 3. Mapa de la zona de estudio y señalados los sitios de muestreo así como los ojos de agua localizados en la Laguna (Zúñiga-Ontiveros, 2012).



Figura 4. Diagrama de flujo del procedimiento seguido en el laboratorio

#### 6.3.1 Análisis de columna de agua

#### 6.3.1.1 Metales Particulados y Disueltos

Para las botellas de agua se siguió lo fundamentos establecidos en la NMX-AA-034-SCFI-2001, donde las muestras fueron filtradas dentro de los primeros 4 días a su recepción. El contenido de las botellas de 500 mL fue destinado para obtener metales en material particulado y metales disueltos. El líquido de las botellas fue homogenizado por agitación manual por 1 minuto. Posteriormente se filtró, a través de una membrana de nitrocelulosa previamente pesada y dispuesta a peso constante. Una vez terminada la filtración, el filtro fue lavado tres veces con agua destilada para eliminar cristalización de sales. El material particulado es la porción de sólido remanente en la membrana. Una vez perfectamente seco, este material junto con el filtro fueron digeridos con la misma metodología empleada para la digestión total de los sedimentos (ver digestión ácida asistida con microondas), para su análisis EAA, utilizando el método particular para cada elemento medido (THGA, FIAS y Flama). En este caso es importante mencionar que los blancos de cada corrida, fueron digeridos con un filtro de nitrocelulosa limpio además de los reactivos empleados.

Por otra parte, para la obtención de metales disueltos se tomaron 30 mL del líquido difundido, al cual se adicionó 2 mL HNO<sub>3</sub> concentrado para acidificar la muestra y asegurarse de esta manera que los metales se encontraran en disolución y no precipitados y/o adsorbidos a las paredes del recipiente. Se hicieron las determinaciones analíticas por separado, pero finalmente fueron sumadas las concentraciones medidas en metales particulados y metales disueltos. Los resultados fueron entonces tomados como total de metales en agua.

#### 6.3.1.2 Sólidos Suspendidos Totales y Materia Orgánica en agua

Las muestras de 1 L fueron filtradas a través de una membrana de fibra de vidrio con poro de 0.045 mm (Whatman grado 934AH) previamente pesado, lavado con ácido nítrico (1%) y enjuagado con agua tipo I antes de utilizarse (NMX-AA-051-SCFI-2001). Estas muestras fueron destinadas para obtener el contenido de sólidos suspendidos totales (SST) y el de materia orgánica en estos mismos (MO-SST). De acuerdo a la NMX-AA-034-SCFI-2000 los SST se reportan en mg L<sup>-1</sup> mientras que su contenido en materia orgánica se reporta en porcentaje. La cantidad de materia orgánica se obtiene por diferencia de peso, al calcinar el filtro de vidrio en una mufla a 600 °C por 20 min.

#### 6.3.2 Análisis de sedimentos

#### 6.3.2.1 Granulometría

Las muestras secas en estufa se emplearon para efectuar granulometría siguiendo el método de tamizado para separar en clases el material sedimentario según el manual de Folk (1974), empleando un juego de tamices de marca Fieldmaster de los siguientes tamaños de luz de malla: 2 mm, 0.5 mm, y 0.063 mm, las primeras dos con el fin de separar el material conchífero y quitar el resto de caracoles de pequeña dimensión. La última fracción se tomó especial cuidado ya que de acuerdo con diversos autores (Förstner, 1980; Ritcey, 1989; Rubio & Ure, 1993), es la fracción de limos y arcillas menores a 0.063 mm a la cual se adsorben de manera preferencial los metales y partículas mayoritarias de los sedimentos como la materia orgánica. Cada fracción se pesó con balanza de marca Ohaus de precisión  $\pm$  0.01 g y se almacenó en bolsas de plástico.
#### 6.3.2.2 Determinación de materia orgánica

Se empleó la metodología para la determinación de carbón orgánico total (COT) por el método de oxidación húmeda con dicromato de potasio ( $K_2Cr_2O_7$ ) y titulación con sulfato ferroso (FeSO<sub>4</sub>) de Walkley con modificaciones de Byers (Walkley & Black, 1934; Byers, *et al.*, 1978).

Se pesaron 0.5 g con balanza Ohaus del sedimento liofilizado y tamizado a través de la malla de 0.5 mm, que de acuerdo con la metodología empleada por Byers (1978) la cantidad adecuada de sedimento solamente puede ser estimada a partir de prueba y error. Por lo anterior, se comenzó para todas las muestras con 0.5 g, y dependiendo del gasto en la primera titulación con se cambiaron los gramos valorados. Los reactivos empleados fueron de grado analítico. La calidad de agua que se utilizó fue de tipo 1 (filtrada y procesada a través de un equipo *Thermo Scientific Barnsteadeasy-pure*).

#### 6.3.2.3 Digestión ácida asistida con microondas

La extracción de metales totales en el sedimento se realizó de acuerdo a Loring y Rantala (1992) con modificaciones (Arcega-Cabrera, *et al.*, 2009) Este método se basa en la descomposición ácida de muestras de sedimento con horno de microondas, se considera un método rápido y multi-elemental (Loring & Rantala, 1992). Se pesaron 0.5 g de sedimento fino, menor a 0.5 mm de diámetro, así como el material de referencia y se transfirieron a tubos de digestión de 20mL, a cada muestra se le agregaron: 9mL de HNO<sub>3</sub>, 1mL de HCl y 3mL de HF lentamente, la bomba se cerró herméticamente y la muestra se colocó en un horno de microondas MRS, *Synthos* 3000, *Anton Paar*. En la digestión se empleó el método de la EPA 3052, el extracto se transfirió a tubos de centrífuga graduados y se llevó a un volumen final de 50 mL. Resguardado en lugar fresco para su análisis en EAA.

### 6.3.2.4 Cuantificación de metales

Las muestras fueron cuantificadas en el espectrofotómetro de absorción atómica (EAA) *Perkin Elmer Analyst* 800 con horno de grafito (Cd, Cr, Ni, Pb), con llama óxido nitroso/acetileno para Al y con generador de hidruros (FIAS 400) para Hg y As (Foster, 1993).

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 avalado por la NIST (1998 y 2004). Para agua se empleó Natural Water 1640<sup>a</sup> y para sedimentos Esturine Sediment 1646a, además de un blanco por cada lote de muestras. A cada lote se le realizó el mismo procedimiento dependiendo el método utilizado (THGA, FIAS o Flama N<sub>2</sub>O/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>). Una vez teniendo las absorbancias por el equipo, se procedió a realizar los cálculos para la obtención de las concentraciones en razón de µg g<sup>-1</sup> para sedimentos y para aguas µg L<sup>-1</sup>. Con excepción en los dos casos para el Al, los cuales fueron valorados en %, dada a la abundancia de este elemento en la naturaleza, en comparación con los demás elementos de estudio (Loring & Rantala, 1992; Windom & Schopp, 1989).

Para los cálculos primero se realizó la corrección de blancos de reactivos para cada lote y posteriormente se precedió al cálculo del material de referencia para hacer la comparación correspondiente, además de obtener el porciento de error y el porcentaje de recuperación. Para este trabajo se tomó como válido un error menor a 19 %.



Figura 5. Llenado de cubetas en el auto-muestreador del equipo.

En la tabla 2 se muestran las condiciones de trabajo utilizadas para las cuantificaciones en el equipo de absorción atómica Perkin Elmer Aanalyst 800. Se pueden visualizar las concentraciones del estándar de cada metal, así como las absorbancias esperadas a estas concentraciones de acuerdo a recomendaciones del equipo, conforme a esto se comparan las absorbancias obtenidas durante el análisis, así como los coeficientes de correlación obtenidos en las curvas de calibrado. Los coeficientes de correlación se consideran altos, por lo que son apropiados para el análisis.

Tabla 2. Absorbancias (nm) esperadas y observadas con su coeficiente							
de correlación en las curvas de calibrado.							
Metal	Longitud de onda (nm)	Conc. (µg L <sup>-1</sup> )	Abs del Esperado (nm)	Abs del Observado (nm)	Coef. de correlación		
Al	394.4	50	0.15	0.172	0.9889		
As	193.7	50	0.11	0.1342	0.9987		
Cd	228.8	2	0.13	0.1187	0.9901		
Cr	357.9	10	0.16	0.1485	0.9983		
Ni	232	50	0.22	0.1877	0.9901		
Pb	283.3	50	0.15	0.1522	0.9995		
Hg	253.7	10	0.074	0.068	0.9889		

Para validar los resultados del análisis de metales en agua en la tabla 3 se muestran los controles de calidad para la cuantificación de metales en agua. Se puede ver los valores certificados del meterial de referencia Natural Water 1640<sup>a</sup>-NIST, los valores que se obtuvieron en el equipo, así como los porcientos de recuperación y error. De igual manera en la tabla 4 se muestran los controles, pero en este caso para la cuantificación de metales en sedimentos con el material de referencia Estuarine Sediment 1646<sup>a</sup>-NIST.

Tabla 3. Control de calidad de la cuantificación de metales totales en agua con el								
material de referencia Natural Water 1640ª (NIST, 2004).								
Elemento	MR Cert. (µg L⁻¹)	MR 1	MR 2	MR 3	Recobro	Error		
					(%)	(%)		
Al	52.6 ± 1.8	102.80	99.33	104.20	196.25	98.25		
As	8.010 ± 0.067	8.89	7.66	8.74	105.97	5.97		
Cd	3.961 ± 0.072	4.03	4.00	4.06	103.29	3.29		
Cr	40.22 ± 0.28	37.39	39.50	39.90	95.52	4.48		
Ni	25.12 ± 0.12	24.93	25.06	25.56	100.59	0.59		
Pb	12.005 ± 0.040	12.32	11.47	11.88	97.46	2.54		
Hg	n.c.	0.72	0.79	0.76				
n.c.* = No certificado; MR = Material de referencia								

Tabla 4. Control de calidad de la cuantificación de metales totales en sedimento							
con el material de referencia Estuarine Sediment 1646ª (NIST, 1998).							
Elemento	MR Cert. (µg g⁻¹)	MR 1	MR 2	MR 3	Recobro	Error	
					(%)	(%)	
Al	2.30±0.02 %	1.97	1.95	1.92	84.74	15.25	
As	6.23±0.21	6.777	6.285	6.773	106.12	6.13	
Cd	0.148±0.01	0.169	0.171	0.136	107.25	7.21	
Cr	40.9±1.9	41.060	41.711	40.788	100.701	0.70	
Ni	23*	21.571	21.487	20.721	92.43	7.57	
Pb	11.7±1.2	10.546	10.409	9.889	89.58	10.42	
Hg	0.04*	0.044	0.042	0.049	112.56	12.56	
n.c.* = No certificado; MR = Material de referencia							

# 7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Esta sección se abordará en dos partes. La primera parte consta de un análisis de los datos empleando técnicas estadísticas descriptivas, que son útiles para el entendimiento de cada variable del sistema, además la interpretación de estos resultados en función de los procesos geoquímicos conocidos y la comparación con estudios en otros sistemas costeros. La segunda parte se encuentra descrita al final de este capítulo. Consiste un análisis multivariado que integra las tendencias obtenidas y ayuda a concluir de acuerdo con el conocimiento adquirido sobre el sistema. Con el fin de conocer el comportamiento y la naturaleza de los datos, se hizo un análisis exploratorio de todas las variables. Primero se obtuvieron los valores descriptivos básicos de cada una, después se hicieron los pruebas de contrastes de normalidad de Kolmogorov-Smirnov & Lilieforce, necesario, para ver de qué manera se tratarían los datos (Ruelas-Inzunza, 2000; Fernandes, 2008). En los casos que presentaron normalidad se realizó prueba de *t-student*, en los que no la prueba no paramétrica de Kruskal Wallis con valor crítico en ambos casos de p<0.05, para evaluar las diferencias significativas tanto espaciales como temporales (Ruelas-Inzunza, 2000; Fernandes, 2008). Finalmente se hicieron dos tipos de gráficos para ayudar a integrar la información. En el primero se graficaron las variaciones espacio-temporales en continuo y separadas por sitios de muestreo pretendiendo con esto visualizar fácilmente el sitio, la fecha y el valor medido de cada parámetro. Incluso de esta manera es posible notar la falta de valores registrados para CL1-Nov-2011 en todos los casos. Esta falta de datos se debió a la imposibilidad de tomas de muestras y datos in situ por no poder acceder a la estación de muestreo debido a la poca profundidad que desfavoreció la navegación.

Con el segundo tipo de gráficos se llevó a cabo una comparación de la distribución de medianas, de cajas y bigotes, las cuales contribuyen a distinguir la tendencia central del conjunto de datos, la dispersión de los mismos y la presencia de valores atípicos. A continuación se discutirán cada grupo de variables (parámetros fisicoquímicos, parámetros geoquímicos y metales en sedimento y agua) por separado.

# 7.1 Parámetros Fisicoquímicos (PF)

Las variaciones espacio-temporales de los parámetros fisicoquímicos (temperatura, potencial de hidrógeno, oxígeno disuelto, salinidad, conductividad y potencial de óxido reducción) registrados *in situ* se muestran en las figuras: 6, 8, 10, 12, 14, 17.

### 7.1.1 Temperatura (T)

La variación espacio-temporal de temperatura (Fig. 6) no presentó diferencias espaciales (p<0.05). Sin embargo, si presentó diferencia significativa para la temporada de Nortes con (p=0.0048) (Fig. 7-b). Se puede observar a lo largo de la laguna hay fluctuaciones similares, entre 27 y 32°C, lo que sugiere equilibrio térmico, debido a que la mezcla de agua, marina y subterránea se ve favorecida por la baja profundidad (entre 0.3-1.9 m). Lo que concuerda con ambientes de aguas tropicales (Barnes, 1980; Alongi, 1992), sin embargo pueden verse los casos atípicos que corresponden a valores registrados en época de Nortes (Pr) del 2010. Este comportamiento se ve reflejado en la distribución temporal, donde justamente es en esta época, en donde se observa la tendencia hacia valores bajos de temperatura entre 22.3 y 23.1°C, debido a la influencia de vientos y corrientes provenientes del norte, así como a la mayor precipitación de 250 mm (CONAGUA, 2013), Se hace lo mismo para comparar las temperaturas registradas en el primer ciclo (2010-2011) contra las del segundo ciclo (2011-2012) se observa que el primer año se encuentra sesgado hacia temperaturas bajas y el segundo ciclo sesgado hacia temperaturas más altas. Lo que nos indica que la temperatura de la época de Nortes del primer año fue más fría que la del segundo.



Figura 6. Variación espacio-temporal de temperatura en Celestún (2010-2012)



Figura 7. Comparación de la distribución espacial (a) y temporal (b), de la temperatura en Celestún (2010-2012). Valores anómalos en a) corresponden a Nortes del 2010.

### 7.1.2 Potencial de Hidrógeno (pH)

La variación espacio-temporal del pH (Fig. 8) presentó diferencias significativas espaciales. En los sitios CL2, CL3 y CL4 (p=0.03, p=0.0045 y p= 0.0026) donde sus medias se encuentran sesgadas hacia carácter más básico que el resto de la laguna, incluso en la comparación de medianas de cajas y bigotes (Fig. 9-a) el valor más alto marcado como anómalo, fue de 9.18 en CL3-Ago-2011. Este comportamiento apunta a la presencia de agua dulce carbonatada al interior de la laguna. Donde el agua dulce aporta al sistema lagunar bicarbonatos y carbonatos provenientes del subsuelo calcáreo lo cual eleva la determinación de pH (Kay H. et. al. 1999; Bourg & Loch, 1994). La laguna presentó diferencia significativa de pH temporal (p=0.017) para la época de secas, donde se registró el valor más bajo de 7.07 en CL9-May-2012 (también marcado como anómalo en la Fig. 9-b). Es durante esta temporada que el olor a azufre se intensifica sobre todo en las partes más someras de la laguna, producto de la descomposición de la materia orgánica de los manglares, lo que podría explicar la ligera variación hacia la acidez en la medición del pH (Allen, 1995; Bourg & Loch, 1994). Sin embargo, la Laguna de Celestún presenta un pH de carácter básico a lo largo de toda la laguna, con promedio de 8.15 ± 0.3. Debido a este carácter básico se espera la floculación de los metales hacia los sedimentos, ya que tienden a precipitar en sistemas con pH elevados y con ello depositarse en el sedimento reciente (Fergusson, 1990; Bourg & Loch, 1994) Se sabe que a valores de pH entre 7 y 9 la especie iónica predominante en el agua es el ión bicarbonato (HCO<sub>3</sub>) por lo que mantiene a la laguna en equilibrio aparente, es decir que el sistema se encuentra amortiguado, ya que el ion bicarbonato funciona en los dos sentidos, tanto como aceptor de protones  $(H^{+})$ para formar ácido carbónico ( $H_2CO_3$ ) y como aceptor de un par electrónico para formar agua  $(H_2O)$  y dióxido de carbono  $(CO_2)$  (Bourg & Loch, 1994). De esta manera el HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> amortigua los cambios de pH en el sistema. Es importante señalar que todos los muestreos se llevaron a cabo entre 10 am y 2 pm, lo que nos da una regularidad de los datos. Se sabe que en la mañana se pueden presentar los valores más bajos de pH, debido a la fuerte actividad fotosintética de la biota y por la noche el medio tiende a estar más alcalino (Bourg & Loch, 1994).



Figura 8. Variación espacio-temporal de pH en Celestún (2010-2012).



Figura 9. Comparación de la distribución espacial (a) y temporal (b) de pH en Celestún (2010-2012).

# 7.1.3 Oxígeno Disuelto (OD)

La variación espacio-temporal (Fig. 10) de oxígeno disuelto presentó diferencia significativa espacial (p<0.05), los niveles de OD presentaron el mismo comportamiento que el pH, donde los valores mayores se dieron entre el interior a la zona media y en el exterior de la Laguna, en los sitios CL2, CL3, CL4, CL5 (interior) y CL11 (boca) con 10.1, 6.9, 10.3, 9.08 y 7.06 mg L<sup>-1</sup> respectivamente. Este comportamiento tiene dos probables razones. Una es que el crecimiento de pastos marinos y plantas subacuáticas (Vega-Cendejas, 2004) características de esta zona, estén generando mayor actividad fotosintética al interior de la laguna. Cabe señalar que estos valores máximos fueron registrados en temporada de Nortes, por lo que la segunda razón es que el intercambio gaseoso en la superficie de la Laguna esté siendo promovido por la turbulencia que genera la incidencia del viento en estas zonas. En general se conscidera benefico para un cuerpo acuático que se encuantre bien oxigenado para el desarrollo y crecimiento de especies. Sin embargo las concentraciones de OD elevadas (> 9.5 mg L<sup>-1</sup>) también pueden interferir en el buen desarrollo de los ecosistemas acuáticos, sobre todo en las etapas iniciales de la vida (Alabaster & Lloyd, 1982). Mientras que valores bajos (<4 mg L<sup>-1</sup>), comunes en ambientes eutrofizados, provocan el deterioro de las especias aeróbicas (Alabaster & Lloyd, 1982, EPA, 1976 y 1986). Por lo anterior es relevante que las concentraciones de OD leídas en lluvias y secas del primer año (2010) están por debajo de dicho límite, lo que pudiera indicar que en estas temporadas hubo una demanda de oxígeno mayor a la que el sistema fotosintético generó. El sitio CL1 fue donde se obtuvo los valores más reducidos en oxígeno con 2 y 2.2 mg  $L^{-1}$  en temporada de lluvias de ambos años.

En cuanto a la variabilidad temporal presentó diferencia significativa (p= 0.006) en Nortes (Pr), donde se obtuvieron los mayores índices, incluso la lectura más elevada, valor atípico (Fig. 10-b), fue de 10.3 mg L<sup>-1</sup> tomada en CL4-Nov-2011.



Figura 10. Variación espacio-temporal de oxígeno disuelto en Celestún (2010-2012) y el intervalo del criterio ecológico



Figura 11. Comparación de la distribución espacial (a) y temporal (b) de oxígeno disuelto en Celestún (2010-2012).

### 7.1.4 Salinidad (S)

La variación de la salinidad (Fig. 12) presentó diferencia significativa espacial y temporal (p<0.05). Al graficar sus medianas (Fig. 13-a) se puedo observar que espacialmente el gradiente de salinidad disminuyó notablemente de la boca hacia la cabeza de la laguna, lo que indica, que existen aportes con mayor descarga de agua dulce en el interior en comparación con los aportes del resto de la laguna. Estas contribuciones de agua dulce en su mayoría proveniente del manto acuífero. Esto es consistente con estudios anteriores (Herrera-Silveira, 1988; Amabilis-Marin, 1990; Burgos-León, *et. al.* 2012), donde se menciona que la laguna se puede dividir en tres zonas interna, media y externa en cuanto a su gradiente de salinidad (la formación de los tres grupos se puede observar en los anexos Fig. 64). Para este estudio de tomó la convención de UNESCO 1983, por lo que se expresa sin unidades físicas.

La diferencia temporal se apreció en secas, donde se obtuvo el intervalo intercuartílico de salinidad más elevado, entre 15.3 y 33.6 con una mediana de 24.3 (Fig. 13-b) mientras que en época de lluvias y Nortes los valores fueron notablemente menores, entre 2.10 y 31.2 con las medianas de 12.15 y 9.10 respectivamente. También durante esta temporada se midieron las profundidades más someras. Estos dos aspectos reflejan las altas tazas de evaporación y los bajos eventos pluviales característicos de la temporada. Debido a la fuerte exposición de la radiación solar y a las escasas lluvias la concentración de sales aumenta, con ello aumenta también la fuerza iónica en la laguna lo que pudiera llevar a una mayor liberación de los metales del sedimento y/o material particulado hacia la columna de agua (Valdés-Lozano, *et al.* 1988).



Figura 12. Variación espacio-temporal de salinidad en Celestún (2010-2012).



Figura 13. Comparación de la distribución espacial (a) y temporal (b) de salinidad en Celestún (2010-2012).

### 7.1.5 Conductividad (C)

La conductividad (Fig. 14) presentó diferencia significativa (p<0.05) espacial y temporal. Al igual que la salinidad, existe un gradiente de conductividad, que va de menor a mayor desde la zona interna de la laguna, hacia la boca con conexión al mar. Si se hace un análisis de agrupamiento (la relación se puede ver en los anexos Fig. 65) espacial a lo largo de la laguna, se diferencian las tres zonas mencionadas en estudios anteriores (Herrera-Silveira, 1988; Amabilis-Marin, 1990): zona interna con características oligonalinas (sitios CL1, CL2, CL3 y CL4), zona media con características mesohalina (sitios CL5, CL6, CL7, CL8) y zona externa con característica mixohalina dada a la fuerte influencia marina (CL9, CL10 y CL11). Lo que revela el aporte de agua dulce proveniente de manantiales internos. Durante la temporada de secas (D), la conductividad presentó sus mayores valores (Fig.15-b). El promedio fue de 40.86 ± 8.32, seguido de la temporada de Nortes (Pr) con un promedio de 24.42 ± 14.01 y finalmente las más bajas en temporada de lluvias (R) con 20.27 ± 12.04, donde el valor más bajo fue de 5.16 mS cm<sup>-1</sup> en época de agosto del 2010, y los más altos 54.1 y 51.7 en marzo del 2011. La conductividad es un parámetro que está fuertemente ligado a la cantidad de iones presentes (salinidad), por ello el comportamiento de ambos parámetros es similar, además ambas tienen una relación positiva con la temperatura donde al incrementarse la temperatura aumentan estos dos parámetros (Fig. 16).



Figura 14. Variación espacio-temporal de conductividad en Celestún (2010-2012).



Figura 15. Comparación de la distribución espacial (a) y temporal (b) de conductividad en Celestún (2010-2012).



Figura 16. Relación positiva entre salinidad y conductividad en función de la temperatura en Celestún. A mayor temperatura ambos parámetros aumentan su valor.

### 7.1.6 Potencial de Óxido Reducción (ORP)

El potencial de óxido reducción (Fig. 17) no presentó diferencia significativa espacial (p<0.05), sin embargo se registraron valores negativos atípicos desde -80 hasta -101 mV en los sitios CL5, CL6, CL9 y CL10 en época de lluvias del 2010 (Fig. 18-a). Éstos sitios se encuentran cercanos a ojos de agua, lo que pudiera estar dando el carácter determinantemente reductor, dado a la baja concentración de oxígeno (Burgos-León, 2012). A diferencia los sitios CL1, CL2 y CL3 donde aunque también se registraron valores negativos (-72 a -73 mV) éste comportamiento se encuentra asociado a niveles reductores dados a la cantidad excesiva de materia orgánica oxidable o en descomposición durante la época de secas 2012. En ambos casos la falta de OD pudiera estar dando el carácter reductor al sistema, dado a que en ambientes acuáticos el ORP depende de la cantidad de OD presente. Al graficar los datos de ORP contra OD se puede observar esta relación en la laguna (Fig. 19). En cuanto a la diferencia temporal, si presentó diferencia significativa (p=0.003), para la época de Nortes, donde se midieron los valores más altos de 164 a 205 mV en noviembre de 2010. Lo que indica una influencia climática sobre el la variación de ORP, con mayor hincapié en Nortes. Dado a que en esta época se presentan vientos y corrientes fuertes provenientes del norte, que agitan el sistema lagunar, ayudando de ésta manera a introducir y disolver oxígeno al interior del cuerpo de agua. Lo que se piensa beneficioso para el sistema lagunar en este caso. De esta manera la laguna puede mantener niveles de potencial redox positivos que favorezcan el desarrollo de organismos aerobios (Betancourt, et al., 2009).



Figura 17. Variación espacio-temporal de óxido reducción en Celestún (2010-2012).



Figura 18. Comparación de la distribución espacial (a) y temporal (b) de óxido reducción en Celestún (2010-2012)



Figura 19. Relación positiva del potencial de óxido reducción en función del oxígeno disuelto en la laguna de Celestún (2010-2012).

# 7.2 Parámetros Geoquímicos (PG)

### 7.2.1 Sedimentos Finos (SF)

El porcentaje de sedimentos finos (Fig. 20) presentó diferencia espacial (p<0.05), para el sitio CL1 y CL10, sesgados hacia menor cantidad de SF. Este sesgo está dado por diferentes razones. El sitio CL1, tiene un alto contenido de MO y material conchífero proveniente de los organismos. Mientras que para el sitio CL10, se encuentra ubicado en la zona de mezcla. Por lo que existe mayor flujo y movimiento lo que pudiera estar evitando la deposición del SF en el fondo. La distribución temporal y anual no presentó diferencias significativas.



Figura 20. Variación espacio-temporal de % sedimentos finos en Celestún (2010-2012).



Figura 21. Comparación de la distribución espacial (a) y temporal (b) de sedimentos finos en Celestún (2010-2012).

### 7.2.2 Materia Orgánica en Sedimento (MO-S)

La materia orgánica en sedimentos (Fig. 22) presentó diferencia significativa espacial en el sitio CL1, donde se registraron las mayores cantidades de 3.8 a 5.7 % (Fig. 23-a). Esto probablemente se debe a una alta producción de biomasa y productividad biológica en la cabeza de la laguna, cabe resaltar que aunque se esperaba que el aporte de MO-S estuviera relacionado con la cantidad de SF, en este sitio, ocurre lo contrario. Probablemente debido a que, si bien el material es muy fino y arcilloso, también se presenta un gran desarrollo de organismos de mayor dimensión como caracoles y crustáceos pequeños, que fueron recogidos junto con el sedimento, lo que finalmente evidencia un porcentaje menor de SF al compararlo

con el resto de las fracciones, sin ser de todo cierto. Sin embargo la alta capacidad de retención de sustancias orgánicas por los SF, ya sean limos y/o arcillas en este sitio, se ve reflejado al comparar con el resto de la Laguna. También presentó una alta variabilidad en el sitio CL10 en comparación con los demás sitios. De 1.1 hasta 5 %, probablemente inducida por los procesos de resuspensión y precipitación del material orgánico, debido a que este sitio funciona como una zona de mezcla. Presentó diferencia temporal (p<0.05) para la época de lluvias entre los meses de junio-octubre. Con los niveles más altos (5.6 %). Una fuente importante de material orgánico en los ambientes acuáticos, ha venido siendo, el aporte fluvial. Es a través del acarreo por escorrentías superficiales que el material orgánico, como hojarasca y sustancias húmicas, llega al interior de las lagunas. El cual se ve incrementado en época de lluvias (Ahumada 1991). La península de Yucatán no cuenta con ríos superficiales, que desemboquen en la laguna de Celestún, sin embargo, el acarreo de sustancias orgánicas se ve evidenciado por descargas difusas de agua subterránea proveniente del manto freático o por pequeñas escorrentías que llegan a ser significativas cuando la lluvia es intensa. Otros factores, que determinan la cantidad de MO-S, son actividades antrópicas ricas en nitratos, la producción fotosintética, la producción de biomasa, así como desechos urbanos (Herrera-Silveira, 1988; Herrera-Silveira, 2006; Valdés Lozano, et al., 1994).

En época de Nortes presenta casos atípicos (Fig. 23-b) en los sitios CL9 y CL0. Esto posiblemente se deba a descargas puntuales de agua con material orgánico, provenientes de ojos de agua pequeños, los cuales fueron hallados en la zona durante el muestreo. Estas brotes de agua no presentan significado Que aunque no tenga significado a de manera global en la laguna, pudiera estar presentando estos picos en aumento por descargas puntuales. Otra explicación que pudiera pudiera ser que dada por estarse dando que en esta temporada es característico que el mar arroja gran cantidad de algas marinas material orgánico por los llamados "sargazo".



*Figura 22. Variación espacio-temporal de % materia orgánica en sedimentos <0.5 mm en Celestún (2010-2012).* 



Figura 23. Comparación de la distribución espacial (a) y temporal (b) % materia orgánica en sedimentos <0.05 mm en Celestún (2010-2012).

### 7.2.3 Sólidos Suspendidos Totales (SST)

Los niveles de sólidos suspendidos totales (Fig. 24) no presentaron diferencias significativas espaciales, pero si diferencia temporal (p<0.05). Esta diferencia tuvo mayor presencia en la época de secas (Fig. 25-a), donde incluso se presentaron casos atípicos de 234 y 188 mg L<sup>-1</sup> y extremos de 334 mg L<sup>-1</sup> hasta 340 mg L<sup>-1</sup>, al interior de la laguna, que superaron 2 y casi 3 veces el LMP de descargas de aguas residuales de 125 mg L<sup>-1</sup>. Se utilizó éste índice que corresponden a la NOM-MX-001-ECOL-1996, como comparativo. Sin embargo niveles máximos similares (302.0 mg L-1 en Ria Lagartos; 375 mg L-1 en el Cuyo) fueron registrados en investigaciones anteriores (Valdés-Lozano, 1996), en lagunas costeras aledañas a Celestún, con la misma tendencia de incrementar entre los meses de marzo a mayo, por lo que este parámetro está siendo definido por la variación climática en la zona. Esto pudiera reflejar una fuerte descarga proveniente de los manantiales con material suspendido, sumado a la fuerte evaporación de esta zona y con ella la concentración de dicho material en el agua. Mientras que los casos atípicos de 70.6 y 140.2 mg L<sup>-1</sup> (CL6, CL8), y el valor extremo de 350.2 mg L<sup>-1</sup> (en CL11) para la época de Nortes pudiera deberse a la resuspensión de sólidos en el agua por turbulencia característica de la temporada climática.



Figura 24. Variación espacio-temporal de % sólidos suspendidos totales en Celestún (2010-2012) y el LMP de acuerdo a la NOM-001-ECOL-1996



Figura 25. Comparación de la distribución espacial (a) y temporal (b) de sólidos suspendidos totales en Celestún (2010-2012).

#### 7.2.4 Materia Orgánica en Sólidos Suspendidos Totales (MO-SST)

La MO-SST (Fig. 26) presentó diferencia espacial (p<0.05), la cual muestra 2 grupos: uno corresponde claramente a la primera mitad de la laguna, con valores más altos los sitios implicados son CL1, CL2, CL3, CL4, CL5 y CL6. Con un promedio de 45 ± 17.7 % y con la variabilidad dado a que los valores fueron desde 5.8 % hasta 77.8 % de MO-SST. Mientras que la otra mitad presentó menor variabilidad y niveles más bajos de este parámetro. Estos sitios ubicados con dirección a la boca de la laguna, es decir CL7, CL8, CL9, CL10 y CL11. Por lo que la tendencia que presenta es de disminución de la MO-SST de la cabeza hacia la boca, lo que apunta a dos probables explicaciones: 1) una interpretación podría ser que la cabeza de la laguna es más somera, los sedimentos en esta zona son más finos y arcillosos por lo que la resuspensión de estos por viento y turbulencia en la columna de agua podrían estar favoreciendo el registro de mayores concentraciones y 2) la MO está siendo producida principalmente en la cabeza de la laguna probablemente por el mangle, producción de biomasa y vegetación subacuática (pastos marinos). Este parámetro es importante, el cual puede estar implicado en el co-transporte de metales en especial del As, Cd y Ni debido a que son metales que pueden ser adsorbidos al material orgánico y movilizados con éste a través de la columna de agua. De esta manera la laguna pudiera estar exportando MO desde el interior y de ahí al mar adyacente, especialmente cuando la fuerza de la marea reduce (Libes, 2009).



Figura 26. Variación espacio-temporal del % de materia orgánica cuantificada en sólidos suspendidos en agua de Celestún (2010-2012).



Figura 27. Comparación de la distribución espacial (a) y temporal (b) del % de materia orgánica cuantificada en sólidos suspendidos totales en Celestún (2010-2012).

## 7.3 Metales en Sedimentos y Agua

En la siguiente sección se presentan los resultados obtenidos y la discusión de cuales son las probables causas del comportamiento o tendencias que estén tomando estos. En la medida que sea posible se intentará integrar los resultados con los parámetros tanto fisicoquímicos como geoquímicos, ya que no se debe olvidar que el sistema es complejo y son múltiples los factores que pueden estar interviniendo en los metales totales analizados en sedimento y en agua. Cabe mencionar que las cantidades de metales en agua están dados por la suma del metal analizado en material particulado y el metal disuelto en agua (ver metodología). Dado a la relación que existe en los procesos de sedimentación y disolución de los metales en el ambiente acuático, la interpretación de cada metal se aborda en ambos sentidos. A continuación se presentará la discusión y resultados.

### 7.3.1 Aluminio (Al)

El Al en sedimento (Al-S) presentó diferencia espacial (p <0.05) para los sitios CL1 y CL7. Donde se observa la mayor variabilidad y concentración de este elemento (Fig. 29-a). Los promedios fueron de 0.19 y 0.27 % respectivamente y sus concentraciones máximas de 0.27 %, para el estación CL1 mientras que para la estación CL7 fue de 0.82 % las cuales fueron registradas en temporada de secas del 2011. A diferencia de las demás estaciones, donde se presentó menor concentración y variabilidad con promedios que oscilan entre 0.082 y 0.18 %. Este elemento mostró diferencia temporal (p= 0.0032) para secas del 2011 (Fig. 28-b). Esto sugiere que en marzo del 2011 hubo un mayor aporte de terrígeno. No obstante, como se puede ver en la Fig. 28 estos valores se encuentran dentro del intervalo comúnmente reportado en ambientes acuáticos de acuerdo a la *National Oceanic and Atmospheric Administration* (NOAA, 1999), el cual es de 0.26 a 2%.



Figura 28. Variación espacio-temporal de Al obtenidas en sedimento reciente durante tres épocas de dos ciclos anuales de Celestún (2010-2012) y el intervalo común de 0.2 a 2% en sedimentos de ambientes acuáticos (NOAA, 1999).



Figura 29. Comparación de la distribución espacial (a) y temporal (b) de Al en sedimento reciente, señalando casos atípicos y extremos de Celestún (2010-2012).

El Al medido en agua (Al-W) no presentó diferencia significativa espacial con p<0.05, pero si temporal, donde se puede diferenciar cada época climática. Al colocar tales concentraciones en orden decreciente se tiene que el Al medido en época de lluvias fue mayor que el medido en Nortes y a su vez mayor que el medido en secas (AI-WR> AI-WPr >AI-WD) donde sus medianas fueron de 0.92%, 0.58% y 0.19% respectivamente. Si se hace lo mismo para las concentraciones de Al medidas en sedimentos y se comparan estos dos ordenamientos, se obtiene el complemento. Dado que el Al en sedimentos en la temporada de secas, es mayor que la de Nortes y mayor a la de lluvias (Al-SD> Al-SPr> Al-SR), con los valores 0.19%, 0.11% y 0.05% respectivamente. Esto pudiera estar indicando la deposición del Al en el sedimento durante la época de estiaje. Mientras que en temporada de lluvias el metal se asocia al material particulado generado por mayor presencia de materia orgánica. Dado que el Al es un metal conservativo y el tercer elemento en abundancia en la naturaleza (8.07%) no es considerado como un elemento dañino para los seres vivos y los ecosistemas, con excepción de la formación de lluvia ácida, la exposición directa a limadura de aluminio y/o sobrepasar dosis letales (ATSDR, 2008). Sin embargo para el análisis de este estudio y con énfasis en el cuidado del medio ambiente, se tomó como criterio de calidad del agua el valor más pequeño que hay entre las normas internacionales.

El valor sugerido por la EPA (1995), de 0.87% donde menciona que puede llegar a afectar los ambientes acuáticos en caso de ser persistente tal concentración y tener un efecto crónico en la biota. En época de lluvias y en la zona interna de la laguna durante Nortes del primer año (2010), fué rebasado tal límite (Fig. 30). Esto sugiere un mayor acarreo del metal hacia la laguna por escorrentías superficiales o bien por descargas de agua del manto freático.



Figura 30. Variación espacio-temporal de concentraciones medidas de Al en muestras de agua, durante tres épocas de dos ciclos anuales de Celestún (2010-2012) y el límite como criterio ecológico.



Figura 31. Comparación la distribución espacial (a) y temporal (b) de Al en agua, señalando casos atípicos de Celestún (2010-2012).

### 7.3.2 Arsénico (As)

La variación espacio-temporal de As en sedimentos (Fig. 32) no presentó diferencia significativas estacional ni tampoco temporal con p<0.05, sin embargo, en el gráfico de comparación de medianas (Fig. 33-a) se puede distinguir una ligera tendencia a incrementar su presencia al acercarse a la boca de la laguna, al igual que la salinidad y la conductividad. Lo que hace pensar que la concentración de As-S pudiera estar controlada por la presencia de iones mayoritarios (Na<sup>+</sup> y Cl<sup>-</sup>). Mientras que temporalmente, en la época de lluvias se tiene la mayor variabilidad, ya que presenta sesgo del cuartil superior en dicha estación climática (Fig. 33-b).

Se puede descartar que en la zona exista una fuente puntual de As-S, ya que en el sitio cercano a la fuente, se esperaría un incremento significativo de As-S, pero esto no es así. Lo que se percibe es una distribución generalizada a lo largo de toda la laguna, lo que podría estar indicando es una fuente difusa, la cual podría constituir el sistema de ojos de agua a lo largo de la zona de estudio. Por otro lado la presencia de As llama la atención, debido a que este elemento podría ser alóctono al sistema y ser transportado desde los diversos sitios de producción o liberación a través del sistema de fracturas y conductos del acuífero de Yucatán hasta la zona costera. Una vez que el As alcanza la laguna se pudiera estar depositando en los sedimentos. Cabe mencionar que el As carece de funciones biológicas conocidas por lo que es probable que las concentraciones observadas se deban a la ausencia de procesos de degradación/transporte mediados biológicamente.

Por otro lado la distribución que presenta el As-S en la laguna toma un primordial significado cuando se compara con límites ecológicos de daño a la biota. Dado a que el As es un metaloide que en elevadas concentraciones puede desencadenar eventos desfavorables para el ambiente acuático y causar daño a la salud pública. De acuerdo a la *Environmental Toxicology and Chemistry* (ET&C, 2000), la concentración promedio de As-S de 9.5 µg g<sup>-1</sup> en Celestún está 62% por arriba del límite ecológico, de 5.9 µg g<sup>-1</sup> (ET&C, 2000).

Además es nueve veces mayor al valor que propone la NOAA como nivel común en ambientes acuáticos, de 1.1 µg g<sup>-1</sup>, sin daño aparente a la biota. La presencia de As en ambientes costeros se asocia a actividades humanas tales como la limpieza de embarcaciones y recubrimiento con pinturas antincrstantes, además de uso de pesticidas y fertilizantes (Baris, 2001; Manahan, 2007; Shumilin, et al. 2009).

54

Sin embargo la mayoría de las actividades no se llevan acabo en la zona con excepción de la ganadería y la agricultura. Los pesticidas, agroquímicos y alimento para el ganado contienen cantidades razonables de este elemento. Por lo tanto, el As lixiviado alcanza el acuífero y es descargado a la laguna, donde se deposita y concentra en los sedimentos.



Figura 32. Variación espacio-temporal de concentraciones de As obtenidas en sedimento reciente durante tres épocas de dos ciclos anuales de Celestún (2010-2012) y el límite establecido en el presente trabajo como criterio ecológico referido a ET&C (2000).



Figura 33. Comparación de la distribución espacial (a) y temporal (b) de As (μg g<sup>-1</sup>) en sedimentos recientes de Celestún (2010-2012).

El As-W (Fig. 34) no presentó diferencias significativas espaciales, pero si temporales para la época de Nortes (p= 0.023), donde se obtuvieron las menores concentraciones. Esto podría indicar que en Nortes el As se esté depositado en los sedimentos. El As-W tuvo sus máximos en lluvias y secas, al interior de la laguna y en la cabeza de la laguna. Se encontraron sitios con concentraciones muy bajas, incluso no detectadas. Sin embargo hubo valores cúspides que rebasan hasta 6 veces el límite máximo de concentración considerado como de riesgo a la biota de 5  $\mu$ g L<sup>-1</sup> de acuerdo a Canadian Environmental Quality Guidlines (NOAA, 1999). Este elemento pareciera estar representando un problema de contaminación en la laguna, dado a que, tanto en sedimentos como en agua, superan los límites internacionales.



Figura 34. Variación espacio-temporal de concentraciones medidas de As (μg L<sup>-1</sup>) en muestras de agua, durante tres épocas de dos ciclos anuales y el límite establecido en el presente trabajo como criterio ecológico de Celestún (2010-2012).



Figura 35. Comparación de la distribución espacial (a) y temporal (b), de As (µg L<sup>-1</sup>) en agua superficial de Celestún (2010-2012).

### 7.3.3 Cadmio (Cd)

En el caso del Cd-S (Fig. 36), no presentó diferencia significativa temporal (p<0.05), por lo que probablemente su distribución no está siendo controlada por la variación climática. Sin embargo a lo la largo de la laguna si presentó diferencia espacial. Dado a que la distribución presenta una tendencia sigmoidal (Fig. 37-a). Los niveles bajos se registraron en los sitios internos, CL1, CL2 y CL3, con un promedio de 0.029  $\mu$ g g<sup>-1</sup> y con el menor valor de 0.025  $\mu$ g g<sup>-1</sup> en secas del 2012. Mientras que los valores cúspides se obtuvieron, en general, hacia la boca de la laguna. Entre las estaciones CL8 a CL11, con un promedio de 0.299 µg g<sup>-1</sup> y con valor máximo, de 0.555 µg g<sup>-1</sup> en secas del 2011 (marcado como anómalo en Fig. 37-a). Al comparar este comportamiento con el de la salinidad y la conductividad, se puede notar que las tendencias son similares (Fig. 13 y 15), además al efectuar el análisis de agrupamiento, este también evidenció la división de las tres zonas (interna, media y externa), por lo que es presumible que la concentración de Cd-S esté siendo dirigida por la presencia de iones marinos (ver análisis de agrupamiento Fig. 66 en anexos). De tal manera que el Cd tiene menor oportunidad de permanecer adherido entre los espacios intersticiales de las partículas suspendidas en la columna de agua, conforme la concentración de iones mayoritariamente marinos aumenta. En consecuencia el Cd se transfiere de la columna de agua, hacia los sedimentos. Sin embargo, no se puede descartar que para los sitios con mayor aporte de agua dulce, pueda existir una movilización de Cd de los sedimentos hacia la columna de agua.

Mientras que para los lugares con recepción de agua dulce, el Cd pareciera tener menor posibilidad de abandonar el sedimento. Con excepción del sitio CL1 en agosto del 2010, época de lluvias (Fig. 36). Es probable que la elevada concentración en este punto dependa principalmente del aporte de agua dulce de la descarga subterránea. Este aporte se ve incrementado normalmente en época de lluvias, además de acuerdo a (González-Fierro & Vazquez-Botello, 1994; Páez-Osuna, 1989) estas descargas están asociadas a procesos tales como la infiltración de aguas negras almacenadas en fosas sépticas o el manejo deficiente de desechos domésticos.



Figura 36. Variación espacio-temporal de concentraciones de Cd obtenidas en sedimento reciente durante tres épocas de dos ciclos anuales y el límite establecido en el presente trabajo como criterio ecológico de Celestún (2010-2012).



Figura 37. Comparación de la distribución espacial (a) y temporal (b) de Cd en sedimentos recientes de Celestún (2010-2012).
Lo anterior se vuelve evidente en la distribución del Cd-W (Fig. 38 y 39-a) donde se aprecia lo contrario. El Cd se hace presente en la columna de agua en la zona interna de la laguna y conforme nos vamos acercando a la boca de la laguna esta presencia disminuye en general. A pesar de la evidencia, en los sitios CL8 y CL11, en temporada de Nortes, no sucede tal distribución. Incluso en ambos casos superaron el límite ecológico. Lo que sugiere que en la temporada de Nortes es posible que la agitación del agua provocada por el clima esté favoreciendo la liberación del Cd ya sea desde los sedimentos o bien del material orgánico. Se sabe que el Cd es un elemento que está asociado al contenido de materia orgánica, con la cual forma complejos, esto pudiera ayudarnos a explicar tales casos (Páez-Osuna, 1998; González-Fierro & Vazquez-Botello, 1994; Schulin, Geiger, & Furrer, 1995).

En general la laguna no se encuentra en niveles críticos de Cd-S, con excepción del sitio CL8 (valor máximo de 0.555  $\mu$  g g<sup>-1</sup>, ver Fig. 36), donde alcanza el límite ecológico sugerido por la EPA (1995), de 0.55 µg g<sup>-1</sup>. La presencia de Cd en este sitio, probablemente se debe a la morfología de la laguna de la zona, como se puede ver en el mapa (Fig. 3), el punto 8 está ubicado en una entrada estrecha de la laguna en la barrera cercana al pueblo, lo que sugiere un aporte de Cd proveniente de Celestún por lixiviación a través del subsuelo. La Península de Yucatán no presenta aportes naturales de Cd y en general así sucede con toda la plataforma continental, por lo que su presencia debe ser causada por actividades humanas (Saenz, 2005). Sin embargo algunas concentraciones de Cd-W del primer año superan el criterio de calidad de agua, emitido por la EPA (1995) de 0.66 µg L-1. Lo que hace pensar que las lluvias y descargas de agua acarrearon mayor contenido de Cd al interior de la Laguna en 2010. De acuerdo a la CONABIO (2013) la mayor precipitación anual fue en 2010 en el período comprendido de 2009 a 2012. Mientras que en la temporada de secas, las concentraciones en CL1 en marzo del 2011 y mayo del 2012 superaron el criterio de calidad 5 y 7 veces, lo que hace peligroso para la biota este sitio durante esta temporada. Esto seguramente se debe a los altos índices de exposición solar y con ello la evaporación aumenta concentrando las sustancias en el medio.



Figura 38. Variación espacio-temporal de concentraciones medidas de Cd en muestras de agua, durante tres épocas de dos ciclos anuales y el límite establecido en el presente trabajo como criterio ecológico de Celestún (2010-2012).



Figura 39. Comparación la distribución espacial (a) y temporal (b) de Cd en agua, señalando casos atípicos y extremos de Celestún (2010-2012).

#### 7.3.4 Cromo (Cr)

La variación espacio-temporal del Cr en sedimentos (Fig. 40) presentó diferencia espacial (p<0.05). Si se hace un análisis de agrupamiento se puede ver que se conforman tres grupos (corte en = 0.5); en el primero CL2, CL3, CL4 y CL5, en otro CL1, CL6 y CL7 y por último CL8, CL9, CL10 y CL11, lo que concuerda con la tendencia de los parámetros fisicoquímicos de salinidad y conductividad (ver análisis de agrupamiento Fig. 66) en anexos), al igual que el As-S y el Cd-S (Fig. 65). En donde las zonas de mayor salinidad y conductividad dado a la presencia de iones marinos, pudiera estar controlando su depósito y concentración en el sedimento. El promedio asociado al primer grupo es de 6.99  $\mu$ g g<sup>-1</sup> con el menor nivel de 0.09  $\mu$ g g<sup>-1</sup>en CL2-Nov-2010, seguido del segundo grupo de 11.61  $\mu$ g g<sup>-1</sup> y el tercer pegado a la boca de la laguna 19.78  $\mu$ g g<sup>-1</sup>, con el mayor nivel de 61.63  $\mu$ g g<sup>-1</sup> medido en CL8-Mar-2011 a diferencia del tercer grupo. La distribución temporal de la concentración de Cr-S presentó diferencia para la época de Nortes (p= 0.0059), donde se obtuvieron las menores concentraciones. Esto sugiere que la concentración de Cr-S es afectada por los vientos intensos que se presentan en esta temporada y con mayor interferencia en la zona somera de la laguna.

La presencia de Cr en los ambientes acuáticos se asocia al impacto de actividades humanas (Pasos-Capeáns, 2007), probablemente en este caso vía el acuífero. De acuerdo a las condiciones fisicoquímicas y geoquímicas que se encuentra la laguna, la presencia de este elemento puede manifestarse como tóxico o no, dependiendo de su biodisponibilidad.

El Cr-S, presentó una concentración elevada en las estaciones CL8 con 61.6  $\mu$ g g<sup>-1</sup> y CL11 con 40.7  $\mu$ g g<sup>-1</sup> en época de secas, sobrepasando el nivel indicado como riesgo para las zonas costeras de acuerdo a la sociedad de toxicología y química del medioambiente (ET&C, 2002), el cual es de 34  $\mu$ g g<sup>-1</sup>. Sin embargo el Cr por su gran distribución en la naturaleza y sus múltiples formas químicas en las que se presenta, los niveles en general aún se encuentran dentro de los valores que se consideran aptos para el desarrollo del ecosistema, y con un carácter de seguimiento o monitoreo con el fin de detectar acumulación. El promedio de Cr-S fue de 12  $\mu$ g g<sup>-1</sup>.



Figura 40. Variación espacio-temporal de concentraciones de Cr obtenidas en sedimento reciente tres épocas de dos ciclos anuales y el límite establecido en el presente trabajo como criterio ecológico de Celestún (2010-2012).



Figura 41. Comparación de la distribución espacial (a) y temporal (b), de Cr (μg g<sup>-1</sup>) en sedimentos recientes de Celestún (2010-2012).

El Cr-W no presentó diferencia espacial (p<0.05) con excepción de CL1, donde se encuentran niveles más altos que el resto de la laguna. Las variación temporal tuvo significancia para época de secas con (p= 0.0136), donde se presenta ligeramente cargado hacia niveles más altos que en las otras épocas climáticas.



Figura 42. Variación espacio-temporal de concentraciones medidas de Cr en muestras de agua, durante tres épocas de dos ciclos anuales y el límite establecido en el presente trabajo como criterio ecológico de Celestún (2010-2012).



Figura 43. Comparación la distribución espacial (a) y temporal (b) de Cr (μg L<sup>-1</sup>) en agua, señalando casos atípicos de Celestún (2010-2012).

#### 7.3.5 Níquel (Ni)

En el caso del Ni-S presentó diferencias significativas espaciales (p<0.05). Los mayores niveles se obtuvieron en la cabeza y la zona media de la laguna, con un promedio de 5.3  $\mu$ g g<sup>-1</sup>, y un máximo de 10.9  $\mu$ g g<sup>-1</sup> en CL3. Mientras que los valores más bajos estuvieron situados en la zona externa con un promedio de 3.7  $\mu$ g g<sup>-1</sup> y un valor mínimo de 1.5  $\mu$ g g<sup>-1</sup> en CL10. Aunque la variación temporal no fue significativa, llama la atención que en la zona interna de la laguna (Fig. 44), este elemento tiene mayor presencia durante la época de secas. Durante los meses de marzo y abril, las tasas de evaporación tienen sus máximos. En consecuencia las concentraciones pudieran incrementarse en los sitios más someros, como lo son CL1, CL2, CL3 y CL4. Aunado a esto la presencia de MO influye en la movilidad del Ni, ya que tiene una fuerte afinidad con ésta (Ponce-Vélez & Botello-Vázquez,1992).



Figura 44. Variación espacio-temporal de concentraciones de Ni (μg g<sup>-1</sup>) obtenidas en sedimento reciente durante tres épocas de dos ciclos anuales y el límite establecido en el presente trabajo como criterio ecológico de Celestún (2010-2012).



Figura 45. Comparación de la distribución espacial (a) y temporal (b) de Ni (μg g<sup>-1</sup>) en sedimentos recientes de Celestún (2010-2012).

El Ni-W no presentó diferencias significativa espacial (p<0.05), pero si temporal, donde se tiene que lluvias es más elevado y diferente de secas (p= 0.013). Destaca la zona media de la laguna, sitios CL5, CL6 y CL7, donde sus concentraciones superan la norma ecológica de 87.7  $\mu$ g L<sup>-1</sup> (EPA, 1995). Si embargo en general las concentraciones de Ni no muestran un riesgo ecológico para el ecosistema, dado a que los promedios de Ni en sedimentos (4.5  $\mu$ g g<sup>-1</sup>) y en agua (11.7  $\mu$ g L<sup>-1</sup>) se mantienen en niveles aptos para el desarrollo biológico. Al comparar las concentraciones con otras investigaciones en zonas costeras mexicanas, los valores son menores, por ejemplo, en la Laguna de Términos Campeche se obtuvo promedios en sedimentos de 45.5  $\mu$ g g<sup>-1</sup>, en Bojorquez Q. R. de 87.3  $\mu$ g g<sup>-1</sup> mientras que en Tonalá, Ver de 98.4  $\mu$ g g<sup>-1</sup> de acuerdo a un estudio comparativo de la zonas costeras mexicanas, (Ponce & Botello, 1992) por lo que las concentraciones en esta zona no sobresalen.



Figura 46. Variación espacio-temporal de concentraciones medidas de Ni en muestras de agua, durante tres épocas de dos ciclos anuales y el límite establecido en el presente trabajo como criterio ecológico de Celestún (2010-2012).



Figura 47. Comparación la distribución espacial (a) y temporal (b) de Ni (µg L<sup>-1</sup>) en agua, señalando casos atípicos de Celestún (2010-2012).

#### 7.3.6 Plomo (Pb)

Las concentraciones de Pb en sedimentos y en agua no presentaron diferencias significativas espaciales (p<0.05), pero si mostraron diferencias temporales. La tendencia en ambos casos, mostró concentraciones mayores de Pb en temporada de lluvias. A diferencia de Nortes, donde se obtuvieron las menores concentraciones (Fig. 49-b y 51-b). Los estudios de contaminación por metales pesados en zonas costeras muestran que en general, durante la época de lluvias la concentración de Pb y otros contaminantes aumenta debido a un crecimiento en las escorrentías (Saenz, 2005; Páez-Ozuna, 2005) por lo que no sorprende el incremento del Pb en lluvias con respecto a las otras dos épocas. Probablemente el Pb proveniente de vertederos al aire libre esté siendo transportado o lixiviado hacia la laguna. El Pb puede estar presente en diversos materiales y desechos humanos, como perdigones de caza, restos de pintura, aparatos electrónicos y combustibles entre otros (Saldivar, 1997; Páez-Osuna, 2005; Arcega-Cabrera *et al.*, 2014).

Sin embargo, en general, el presente estudio no rebasa los criterios ecológicos sobre las concentraciones de Pb en la laguna. En sedimentos de ambientes acuáticos el intervalo promedio de Pb comúnmente hallado, es de 4 a 7  $\mu$ g g<sup>-1</sup> de acuerdo a la administración atmosférica de E.U., la NOAA (1999), por lo que las concentraciones se encontraron por dentro de este criterio (Fig. 48). Esta misma tendencia (Fig. 50) se ve para las concentraciones de Pb-W donde sólo es en CL8-Ago-2010 que sobrepasa el intervalo permitido de acuerdo a las guías de calidad canadienses, el cual es de 1 a 7  $\mu$ g L<sup>-1</sup> (Tabla 8).



Figura 48. Variación espacio-temporal de concentraciones de Pb obtenidas en sedimento reciente durante tres épocas de dos ciclos anuales y el límite establecido en el presente trabajo como criterio ecológico de Celestún (2010-2012).



Figura 49. Comparación de la distribución espacial (a) y temporal (b) de Pb (μg g<sup>-1</sup>) en sedimentos recientes de Celestún (2010-2012).

Estudios previos Golfo de México, han estimado concentraciones de Pb superiores a los niveles que pudieran ser dañinos para el ecosistema. En La Laguna de Sontecomapan, Veracruz, se registraron valores de 48  $\mu$ g g<sup>-1</sup> (González-Fierro, 1994) y en La Laguna de Términos, Campeche, se evaluaron niveles máximos de hasta 42.5  $\mu$ g g<sup>-1</sup> (Ponce-Velez & Vázquez-Botello, 1992). A pesar de la cercanía con el Golfo de México, la Laguna de Celestún se encuentra con niveles de Pb fuera de riesgo para la biota. Las costas yucatecas en general presentan concentraciones menores que el resto de los estados costeros. En un estudio donde evaluaron y compararon las concentraciones de Pb en diferentes lagunas de Yucatán (Echevarría & Gold-Bouchot, 2013), obtuvieron como promedio 15.69  $\mu$ g g<sup>-1</sup> con los valores más bajos en la boca de Celestún. Otros estudio de metales en Yucatán, encontraron un promedio de 19.7  $\mu$ g g<sup>-1</sup> con sus valores menores también en Celestún de 2.4  $\mu$ g g<sup>-1</sup> (Medina *et al,* 2004).



Figura 50. Variación espacio-temporal de concentraciones medidas de Pb (μg L<sup>-1</sup>) en muestras de agua, durante tres épocas de dos ciclos anuales y el límite establecido en el presente trabajo como criterio ecológico de Celestún (2010-2012).



Figura 51. Comparación la distribución espacial (a) y temporal (b) de Pb (μg L<sup>-1</sup>) en agua, señalando casos atípicos y extremos de Celestún (2010-2012).

#### 7.3.7 Mercurio (Hg)

La variación espacio temporal de Hg-S (Fig. 52) presentó diferencia significativa espacial (p<0.05), para cada sitio. Este comportamiento se puede deber principalmente a dos causas: 1) por la presencia del Hg que está siendo afectada por procesos de origen biológico; la movilización del Hg en zonas acuáticas se debe en gran medida a que algunas bacterias anaerobias y organismos bentónicos forman compuestos organometálicos metilados, los cuales hacen que el Hg inorgánico sin uso biológico sea altamente biodisponible (Riley J. 1989; Páez-Osuna, 2005; Manahan, 2007). 2) los parámetros fisicoquímicos y/o geoquímicos pudieran contribuir a la movilización del Hg desde el sedimento al agua y viceversa. El Hg presentó una relación positiva con la MO en sedimentos y en MO-SST lo que pudiese indicar que este elemento tiene gran afinidad con este material. En el ambiente acuático, el Hg normalmente está asociado a las partículas suspendidas, esencialmente a las de origen orgánico y natural. Estas partículas cuando se presentan en el agua, mas tarde son depositadas en a superficie del sedimento (Cairrão E. et al., 2007). También destacó la correlación positiva del Hg con la salinidad. El aumento en la salinidad puede incrementar la movilización del Hg y su retención por dos mecanismos. Primeramente, los cationes Na<sup>+</sup> y K<sup>+</sup> pueden remplazar al Hg en lugares de intercambio catiónico. En una segunda fase, los aniones cloruro y sulfato pueden formar compuestos más estables (Galán-Huertos & Romero-Baena, 2008).

En cuanto a la diferencia temporal, la época de secas se distingue por mostrar mayores concentraciones y variabilidad (52 y 53-b). El promedio en esta temporada fue de 0.43  $\mu$ g g<sup>-1</sup> con un máximo de 1.6  $\mu$ g g<sup>-1</sup> en CL9 en mayo 2012. En contraste con Nortes, donde se obtuvieron las menores concentraciones con un promedio de 0.24  $\mu$ g g<sup>-1</sup> y un máximo de 0.62  $\mu$ g g<sup>-1</sup>. Este comportamiento probablemente esté asociado a la formación y precipitación consecuente de compuestos altamente estables de Hg con el material orgánico durante la temporada de secas y a la re-suspensión provocada por agitación del sedimento durante la temporada de Nortes. En ambientes altos en sulfuros, nitratos y otras sustancias orgánicas, el Hg inorgánico (Hg<sup>2+</sup>) puede formar diferentes compuestos de diferentes solubilidades (Barid-Colin, 2001). El sulfuro de mercurio (II), es sin duda la sal mercúrica más estable y por consecuencia insoluble en agua, por lo que se precipita en ambientes acuáticos (Barid-Colin, 2001).



Figura 52. Variación espacio-temporal de concentraciones de Hg (μg g<sup>-1</sup>) obtenidas en sedimento reciente durante tres épocas de dos ciclos anuales y el límite establecido en el presente trabajo como criterio ecológico de Celestún (2010-2012).



Figura 53. Comparación de la distribución espacial (a) y temporal (b) de Hg (μg g<sup>-1</sup>) en sedimentos recientes de Celestún (2010-2012).

La variación espacio-temporal del Hg-W (Fig. 54) presentó diferencia espacial y temporal (p<0.05). Los sitios que destacaron por sus elevadas concentraciones fueron CL1, CL5, CL6, CL8 y CL9 con valores de 1.02, 0.72, 0.86, 0.53 y 0.50  $\mu$ g L<sup>-1</sup> respectivamente, cabe señalar que estas concentraciones se registraron para la época de lluvias del primer año, el cual registró también sus mayores niveles de precipitación (CONABIO, 2014), pudiendo incrementar con ello los flujos en el sistema del acuífero y por ende los aportes de los ojos de agua hacia la laguna.

Esta tendencia se puede ver en la Fig. 55-b, donde la mediana en lluvias se haya sesgada hacia concentraciones mayores. El Hg ha sido considerado uno de los metales con mayor afectación en las zonas costeras, su presencia se relaciona con descargas antropogénicas, así como la deposición atmosférica vía pluvial (Cairrão E. *et al.*, 2007), dado a que este metal es altamente volátil el transporte de Hg primordialmente es a través de la atmósfera (Barid Colin, 2001).

Las concentraciones de Hg obtenidas para sedimentos y agua sobrepasan en ambos casos los criterios ecológicos de evaluación con daño a la biota. Para el caso del Hg-S tan sólo su valor promedio, de 0.3  $\mu$ g g<sup>-1</sup>, superó tres veces la norma. De acuerdo a la base de datos ECOTOX (1996), 0.1  $\mu$ g g<sup>-1</sup> es un valor de efecto mínimo de alteración a los organismos. Mientras que para Hg-W, el promedio de la concentración obtenida en lluvias también superó tres veces el criterio, en este caso la EPA (1995) define este valor, 0.1  $\mu$ g L<sup>-1</sup> como de efecto crónico.

Las fuentes principales de contaminación por Hg son los desechos domésticos, la industria eléctrica, la agricultura, la quema de baterías, termómetros rotos, amalgamas dentales y anteriormente, fungicidas para el césped y productos farmacéuticos. Cada una de estas fuentes, tomada individualmente, puede no contribuir mucho al balance total de metal tóxico, pero el efecto global puede ser sustancial. (Manahan, 2007; Barid, 2001; Cairrão *et al.*, 2007).

Sin embargo los datos de concentración no necesariamente se pueden trasladar a impacto en la biota acuática. Cada potencial de contaminante para producir daño depende en gran medida de las condiciones del medio ambiente, incluso la presencia de otros contaminantes, el contenido de materia orgánica, la salinidad, y el pH (Cairrão E. et al. 2007).



Figura 54. Variación espacio-temporal de concentraciones medidas de Hg (μg L<sup>-1</sup>)en muestras de agua, durante tres épocas de dos ciclos anuales y el límite establecido en el presente trabajo como criterio ecológico de Celestún (2010-2012).



Figura 55. Comparación la distribución espacial (a) y temporal (b) de Hg (µg L<sup>-1</sup>) en agua, señalando casos atípicos de Celestún (2010-2012).

#### 7.4 Análisis multivariado

Con el objetivo de profundizar en los procesos ambientales que afectan la variación de metales en la laguna, se llevó a cabo un análisis multivariado el cual involucró análisis de agrupamiento para determinar la similitud entre variables y sitios, análisis de componentes principales para establecer la relación entre las variables del sistema y finalmente un análisis de factores que nos permite determinar el peso que cada variable significativa tiene dentro de un proceso en particular. Con estos tres análisis se puede entender en términos generales los procesos particulares que pueden estar afectando el comportamiento de los metales espacial y temporalmente (Arcega-Cabrera, et al., 2009; Arcega-Cabrera, et al., 2014; Oyeyola, 2013).

Como aproximación inicial se utilizaron todas las variables del sistema sedimentos y agua para los dos años. Esta aproximación tiene como objetivo identificar robustamente los procesos que pudieran estar presentes entre ambos sistemas en tiempo y espacio, posteriormente se realiza el mismo análisis por sistema, es decir separando las variables fisicoquímicas con los metales en agua, y por otro lado las variables geoquímicas con los metales en sedimentos. Esto último permite desglosar de manera particular los procesos presentes en cada sub-sistema de la laguna. Por ende las discusiones en esta sección irán de procesos generales entre el sistema sedimentario y la columna de agua, hasta los procesos particulares de cada sistema (Oyeyola, 2013).

En la Fig. 56 se observa el análisis de agrupamiento, utilizando el método de Ward y correlación de Pearson, de todas las variables de estudio para ambos años. Se observa la formación de 4 grupos. El primero integrado por el Cr, Cd y Al en sedimentos en conjunto con la salinidad (S) y conductividad (C), esto puede estar indicando un proceso de competencia catiónica en la mezcla de agua dulce de la cabeza con el agua salada de la boca (Herrera-Silveira, 1988; Amabilis-Marin, 1990) es decir desorción de los metales adsorbidos al material en suspensión o sedimentos. El segundo grupo incluye a la MO en sedimentos y en agua, los SST, Hg, Al, Cd y Cr en agua y el Hg-S, este grupo puede estar indicando depósito del material particulado suspendido y metales asociados (Alloway & Ayres, 1993, Baird, 2001). El tercer grupo involucra el sedimentos finos (SF) con el Ni-W, el ORP y OD, esto puede estar indicando que la presencia de Ni en columna de agua está relacionada con los cambios redox del sistema, probablemente se esté oxidando y esté formando complejos con carbonatos o cloruros (Allen, 1995). Finalmente el cuarto grupo está integrado por el Pb y As en agua y sedimentos, el Ni-S, pH y T.

Este grupo puede estar indicando que el pH y la T pueden estar dirigiendo la variación entre sub-sistemas del Pb, As y Ni, probablemente relacionado con la formación de complejos con carbonatos (Sadiq, 1992, Allen, 1995).



Figura 56. Análisis de agrupamiento para todas las variables del estudio bi-anual.

En la Fig. 57 tenemos el mismo análisis de agrupamiento pero por sitios y se observa la formación de dos grupos, estando el grupo de la derecha integrado por casi todos los sitios de muestreo de la época de secas del 2012 y la mitad de los sitios de lluvias del 2010, lo que indica que estas épocas tiene un comportamiento diferente al resto de las épocas muestreadas en por lo menos la mitad de la laguna. Esto puede estar indicando una variación hidrológica atípica (probablemente relacionada con variación en el aporte de agua del acuífero o pluvial, variación en los forzamientos por marea o viento, etc.) para la zona de la cabeza en 2010 y la boca en 2012. Sin embargo se requiere una temporalidad de muestreo corta (mensual) para poder asegurar esto.



Figura 57. Análisis de agrupamiento por sitio y temporada de muestreo tomando en cuenta todas las variables del estudio.

Como se mencionó anteriormente, el análisis de agrupamiento nos permite identificar a aquellas variables que pueden estar relacionadas en algún proceso, pero tiene como limitante el que no da información sobre la relación entre las variables o la formación de factores que expliquen procesos. Para lo primero utilizamos un análisis de componentes principales, que nos indica la relación (directa o inversa) presente entre las variables de estudio. En la Fig. 58 podemos observar la proyección en dos planos de los dos componentes principales (explican el 32% de la variabilidad observada). Se puede observar que los metales en agua (con excepción del As y Ni) están relacionados entre sí y con la materia orgánica en agua y sedimento, lo que apoya la hipótesis previa de que la variación de metales en agua está dirigida por procesos de depósito con partículas orgánicas. En el caso del As y Ni en agua o sedimento este proceso de depósito podría estar dado por adsorción a partículas inorgánicas, probablemente a través de la formación de complejos con carbonatos u óxidos que se evidencia por la relación inversa con el OD.



Figura 58. Proyección en dos planos del componente 1 vs componente 2 que explican el 32% de la variabilidad observada de todas las variables en estudio durante dos años.

El Al, Cd y Cr en sedimentos tienen una relación directa con el material particulado suspendido y la S y C, lo que apoya lo previamente hipotetizado de la formación de complejos insolubles con cloruros de estos metales con su posterior precipitación a los sedimentos. Para poder determinar el peso que cada variable tiene dentro de un proceso en particular se realizó un análisis de factores, el cual tiene como fortaleza poder analizar de manera no lineal las relaciones entre variables (evita co-linealidad) y su agrupamiento que define procesos particulares dentro del sistema. En la tabla 5 se explica el 58% de la variabilidad del fenómeno observado a través de 5 factores. El primer factor está integrado por la salinidad y conductividad, el Al, Hg y materia orgánica en agua en forma inversa lo cual puede estar indicando un proceso de formación de fases sólidas suspendidas orgánicas (sitios de adsorción de la materia orgánica) e inorgánicas (silicatos de aluminio o cloruros), a las cuales se puede estar adsorbiendo el Hg.

Tabla 5. Análisis global de factores que explica el 58% de la variabilidad						
observada a través de 5 factores.						
Variable	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4	Factor 5	Factor 6
т	0.120	-0.003	0.108	0.714	-0.122	0.016
OD	0.149	-0.780	-0.220	-0.008	-0.032	0.050
С	0.830	0.209	0.398	0.113	-0.018	-0.116
S	0.812	0.215	0.431	0.015	-0.022	-0.134
рН	-0.198	-0.701	-0.335	0.012	-0.055	-0.127
ORP	0.286	-0.658	0.018	-0.001	0.095	0.382
AI S	0.069	-0.076	0.790	0.086	-0.212	0.001
As-S	0.505	-0.050	-0.336	0.018	0.016	0.258
Cd-S	0.284	0.154	0.779	-0.134	0.055	0.196
Cr-S	0.220	0.116	0.878	0.048	-0.122	0.095
Ni-S	0.090	0.067	-0.265	0.783	0.035	-0.008
Pb-S	-0.202	0.060	0.013	-0.099	0.029	0.033
Hg-S	0.112	0.650	-0.237	-0.042	0.219	-0.146
AI-W	-0.776	0.206	0.020	-0.308	0.112	0.064
As-W	0.074	-0.072	0.197	0.795	0.022	0.005
Cd-W	-0.367	-0.008	0.085	0.006	0.488	-0.444
Cr-W	0.146	0.086	-0.203	0.156	0.149	-0.853
Ni-W	-0.093	-0.193	-0.101	-0.025	-0.107	0.010
Pb-W	-0.156	0.002	0.029	0.154	0.067	-0.061
Hg-W	-0.731	0.145	0.028	-0.020	0.069	0.069
TSS-W	0.343	0.196	-0.039	-0.276	-0.092	-0.704
MO-SST	-0.663	0.144	-0.348	0.001	-0.016	0.069
SF-S	-0.005	-0.197	0.060	0.160	-0.771	-0.031
MO-S	-0.056	-0.035	-0.198	0.142	0.743	-0.071
Expl. Var	3.859	2.314	3.028	2.077	1.594	1.781
Prp. Totl	0.160	0.096	0.126	0.086	0.066	0.074
Factor Loadings (Varimax normalized) Extraction: Principal components (Marked loadings are >0.65						

En el factor 2 tenemos asociados el oxígeno disuelto, pH y ORP en forma inversa con el Hg en sedimentos, lo cual puede estar indicando la dependencia del Hg con respecto a los cambios redox del agua suprayacente, a menor pH y ORP en el agua se dará un proceso de extracción de Hg de los sedimentos hacia la columna suprayacente (Sadiq, 1992).

El factor 3 está integrado por el Al, Cd y Cr en sedimentos, lo cual puede estar indicando que la movilidad de estos metales depende de la variación de los materiales silicatados en los cuales está presente el aluminio como componente mineral de éstos.

En el factor 4 tenemos asociados la temperatura, él Ni en sedimentos y el As en agua, esto puede estar indicando que su incremento podría estar relacionado a un proceso de concentración por temperaturas elevadas que favorecen la evaporación en la laguna. Sin embargo, este proceso se esperaría que afectara de igual forma al resto de los metales y no sucede así, por lo que esta relación debe ser estudiada más a fondo en futuros proyectos.

El factor 5 asocia al los SF con la cantidad de MO-S, pero de forma inversa, esto contrario a lo que la literatura menciona que es más comúnmente ver en este tipo de ambientes, pudiera estar indicando que el material fino está constituido en su mayoría por fases inorgánicas como minerales lixiviados del karst (Langer, 2001).

El factor 6 asocia al Cr en agua con los sólidos suspendidos, lo que puede estar indicando que las variaciones de Cr se deben a procesos de co-transporte con el material particulado suspendido (Alloway & Ayres, 1993; Allen, 1995).

#### 7.4.1 Análisis multivariado en agua

Con respecto al agua tenemos que el análisis de agrupamiento muestra la formación de 2 grupos (Fig. 59), el primero agrupa al Pb, MO, Hg, Al, Ni con el pH, ORP y el OD, lo cual puede estar indicando que estos metales son los más influenciados por los cambios en esas variables fisicoquímicas. El otro grupo abarca al Cd, Cr y As con los sólidos suspendidos, la C, S y T, de igual forma puede estar indicando a esas variables como las directrices de las variaciones espacio-temporales.



Figura 59. Análisis de agrupamiento de los metales en agua con los parámetros fisicoquímicos y geoquímicos

Respecto a la agrupación temporal (Fig. 60) podemos observar que secas del 2012 y lluvias del 2010 son diferentes del resto de las temporadas para la mayoría de las estaciones. En secas la zona entre la boca y la parte media y en lluvias la zona de la cabeza son las que se señalan como diferentes al resto de las estaciones en el tiempo muestreado. Esto puede estar indicando que para esas particulares épocas, existieron procesos ambientales que determinaron diferencias en el comportamiento de los metales en agua.



Figura 60. Análisis de agrupamiento por sitio y temporada de muestreo tomando en cuenta todas las variables del estudio.

La proyección de los componentes principales explica casi un 40% de la variabilidad observada (Fig. 61). En términos generales se observa que los parámetros redox (ORP, pH y OD) son inversos a la mayoría de los metales en agua así como al material suspendido, lo que las señala como las variables con mayor influencia sobre la variación de metales en agua, probablemente a través de procesos de desorción de los sedimentos hacia la columna de agua (Hrowitz, 1985; Allen, 1995; Manahan, 2007).



Figura 61. Proyección en dos planos del componente 1 vs componente 2 que explican el 40% de la variabilidad observada de todas las variables en estudio durante dos años.

El análisis de factores explica casi un 65% de la variabilidad observada a través de 4 factores (Tabla 6). El primero asocia a la C, S, de forma inversa con el Al, Hg y MO. Esto puede estar indicando un proceso de competencia catiónica por los sitios de adsorción a los cuales está adsorbido el Hg o un proceso de incremento del tamaño de las partículas aluminosilicatadas por adición a sus sitios de adsorción de sales. El segundo factor asocia al OD con el pH, y el ORP es casi significativo lo que apoya lo anteriormente hipotetizado con respecto a la influencia de dichas variables en la variación de metales en agua. El tercer factor asocia a la T con el As lo cual pueda estar evidenciando un proceso de concentración del As asociado a un proceso de evaporación. El cuarto factor asocia al Cr y los SST, lo que puede estar indicando que el Cr está directamente asociado con el material particulado en suspensión y que su variabilidad estará dirigida por los procesos que afecten a los sólidos suspendidos.

Tabla 6. Análisis de factores en agua que explica el				
65% de la variabilidad observada a través de 4 factores.				
Variable	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4
т	0.106	0.091	0.9057	-0.017
Od	0.077	0.847	-0.174	-0.154
С	0.909	-0.225	0.18	0.008
S	0.908	-0.256	0.068	0.023
рН	-0.378	0.746	0.229	0.164
ORP	0.279	0.563	-0.273	-0.543
AI-W	-0.743	-0.408	-0.25	-0.064
As-W	0.191	0.062	0.6	-0.173
Cd-W	-0.272	-0.021	-0.16	0.528
Cr-W	0.162	0.068	0.132	0.844
Ni-W	-0.012	0.162	-0.464	-0.264
Pb-W	-0.24	-0.177	0.361	-0.053
Hg-W	-0.713	-0.323	0.034	-0.082
TSS-W	0.433	-0.168	-0.332	0.605
MO-SST	-0.764	0.013	0.099	0.149
Expl Var	3.922	2.085	1.95	1.841
Prp Totl	0.261	0.139	0.13	0.122
Factor Loadings (Varimax normalized) Extraction: Principal components (Marked loadings are >0.65				

Tras este análisis se puede concluir que las variables fisicoquímicas que tienen mayor influencia en la variabilidad espacio-temporal de los metales son el OD, pH, ORP, C, S y la MO-SST a través de procesos como desorción de los sedimentos hacia el agua suprayacente y competencia catiónica por los sitios de adsorción del material orgánico.

#### 7.4.2 Análisis multivariado en sedimentos

El análisis de agrupamiento de los sedimentos (Fig. 62) nos da la formación de dos grupos, el primero asocia al grano fino y la MO con Ni, Hg, Pb y As. Esto probablemente debido a la adsorción de dichos metales en los recubrimientos orgánicos del grano fino (Alloway & Ayres, 1993; Allen, 1995). El Cr y Cd se asocian al Al, el cual es considerado un trazador de corteza terrestre, por lo que es probable que el Cr y Cd estén asociados a partículas aluminosilicatadas derivadas de la lixiviación del karst (Langer, 2001).



Figura 62. Análisis de agrupamiento en sedimentos.

Respecto al análisis de componentes principales tenemos que la proyección de los dos primeros explica un 45% de la variabilidad observada (Fig. 63). En esta gráfica se observa que la cantidad de material fino es inversa al resto de las variables con excepción del Ni, lo cual puede estar indicando que los metales en sedimentos están adsorbidos en mayor medida al material orgánico y no al inorgánico. El caso del Ni es al contrario.



Figura 63. Proyección en dos planos del componente 1 vs componente 2 que explican el 57% de la variabilidad observada de todas las variables en estudio durante dos años

El análisis de factores explica un 57% de la variabilidad observada mediante tres factores (Tabla 7). El primero asocia al Al, Cd y Cr, lo que ya se había presentado en los análisis anteriores y que puede estar indicando que la presencia de Cd y Cr en sedimentos de Celestún se debe a los mismos procesos que colocan al Al, siendo el más probable la lixiviación del karst (Langer, 2001).

El factor 2 asocia al Hg directamente con la materia orgánica e indirectamente con el grano fino, lo que indica que este metal está adsorbido a las partículas orgánicas, las cuales no necesariamente se encuentran como recubrimientos del material inorgánico.

El factor 3 asocia al As con el Pb, pero no presentan una relación con el material fino o la materia orgánica lo cual es contrario a lo esperado (Alloway & Ayres, 1993; Allen, 1995). Como vimos en los análisis anteriores estos dos metales estaban relacionados con la y salinidad, por lo que es probable que su presencia en sedimentos sea formando cloruros o fases sólidas con las sales presentes y no con el SF ni la MO.

Tabla 7. Análisis de factores de metales obtenidos en					
sedimento, que explica el 57% de la variabilidad observada					
	a través de 3 factores.				
Variable	Factor 1	Factor 2	Factor 3		
AI-S	0.769	0.24	-0.212		
As-S	-0.171	0.056	0.768		
Cd-S	0.832	0.056	0.096		
Cr-S	0.918	0.171	0.109		
Ni-S	-0.415	0.213	0.185		
Pb-S	0.103	-0.182	0.711		
Hg-S	-0.016	-0.629	0.145		
FG-S	-0.028	0.814	-0.047		
MO-S	-0.254	-0.618	-0.076		
Expl. Var	2.407	1.613	1.227		
Prp Totl	0.267	0.179	0.136		
Factor Loadings (Varimax normalized) Extraction: Principal components (Marked loadings are >0.65					

En conclusión, la variación de metales en sedimentos está dirigida para el caso del Cd y el Cr por la lixiviación y co-transporte con el material kárstico, para el Hg por su asociación a partículas orgánicas y para el As y Pb probablemente por la formación de cloruros o fases sólidas con las sales presentes.

### 8. CONCLUSIONES

La anterior discusión permiten concluir que:

1. La variación fisicoquímica y geoquímica de la laguna determina su separación en dos épocas hidrológicas principales, secas y la agrupación de lluvias y Nortes.

2. Las variables fisicoquímicas y geoquímicas determinan la variación espacio-temporal de metales en agua y sedimentos de la laguna de Celestún.

3. Los análisis gráficos y el análisis multivariado para metales en agua mostraron que los parámetros fisicoquímicos de conductividad, salinidad y potencial de óxido reducción tienen mayor influencia en la movilidad de metales hacia los sedimentos y viceversa, así como su distribución a lo largo de la laguna de Celestún, en especial con la distribución de As, Cd y Cr.

4. Así también el análisis multivariado indicó que la materia orgánica, la cantidad de grano fino y la competencia catiónica determinan la movilidad de los metales en sedimentos.

5. Las comparaciones de metales en sedimentos y en agua contra los criterios ecológicos internacionales (EPA, NOAA, ET&C y ECOTOX) sugieren que la laguna de Celestún se encuentra, en buen estado de salud con excepción del As y Hg al presentar elevadas concentraciones, que sobrepasan los índices de calidad para el desarrollo oportuno del ecosistema. En el caso del As-S la mediana de 8.5  $\mu$ g g<sup>-1</sup> rebasó 44% el criterio ecológico, mientras que para el As-W con una mediana de 6.6  $\mu$ g L<sup>-1</sup> superó 32% el límite establecido por la EPA (1995). Atribuyendo su presencia en la laguna a las actividades agropecuarias del interior de la península. Por su parte el Hg-S, tuvo una mediana de 0.2  $\mu$ g g<sup>-1</sup>, lo que rebasa dos veces el criterio de ECOTOX (1996); mientras que para el Hg-W si bien hubo muchos sitios donde no se pudo determinar el valor, existieron muchos otros que sobrepasaron el límite de 0.1  $\mu$ g L<sup>-1</sup>, establecido por la EPA (1995), incluso con un máximo de 1.018  $\mu$ g L<sup>-1</sup>

7. Existe un incremento en el tiempo de los metales en agua y en sedimento, lo que indica que la laguna de Celestún, podría eventualmente, presentar niveles de metales que puedan afectar a la fauna y flora del sistema.

## 9. RECOMENDACIONES FINALES

Con base en lo obaservado, para la disminución y control de los niveles de metales en Celestún, se recomienda llevar a cabo acciones a nivel local en términos de manejo correcto de residuos sólidos y líquidos.

De igual forma, se recomienda llevar a cabo estas mismas acciones a nivel regional, ya que una de las principales fuentes de metales al sistema lagunar, es el agua del acuífero.

# **10. ANEXOS**

Tabla 8. Valores de metales en sedimentos como criterios de calidad de acuerdo a normas internacionales.				
Metal	Nivel común en ambiente acuático NOAA (1999) en SQUIRTS	Efecto mínimo en manantiales EPA (1996) en SQUIRTS	Efecto mínimo en manantiales ET&C (2000) en SQUIRTS	Efecto mínimo en mar ECOTOX (1996) en SQUIRTS
AI-S (%)	0.26 - 2	2.55		
As-S (ug g-1)	1.1	10.8	5.9	7.24
Cd-S (ug g-1)	0.1 - 0.3	0.55	0.6	0.68
Cr-S (ug g-1)	7 - 13	36.29	37.3	52.3
Ni-S (ug g-1)	9.9	19.51	18	15.9
Pb-S (ug g-1)	4 - 17	37	35	30.2
Hg-S (ug g-1)	0.004 - 0.051		0.17	0.13

Tabla 9. Valores de metales en columna de agua como criterios de calidad de acuerdo a normas internacionales				
Metal	Ground Water NOAA (1999) en SQUIRTS	Criterio de calidad de agua de E.U. Efecto agudo EPA (1995) en ESV	Criterio de calidad de agua de E.U. Efecto crónico EPA (1995) en ESV	Criterio de calidad de agua de Canadá CEQGs(1998) en ESV
Al-W (%)	0.50 - 2.0	7.5	0.87	0.05 - 1
As-W (ug L <sup>-1</sup> )	10			5
Cd-W (ug L <sup>-1</sup> )	5	1.79	0.66	
Cr-W (ug L-1)	100			20
Ni-W (ug L-1)	20	789	87.7	25 - 150
Pb-W (ug L-1)	15	33.8	1.3	1-7
Hg-W (ug L-1)	2	2.4	0.1	1

Tabla 10. Limites máximos permisibles (LMP) de acuerdo a normas mexicanas de algunos parámetros fisicoquímicos y geoquímicos en columna de agua.				
Parámetro	LMP en aguas residuales (NOM-031-ECOL-1993)	LMP en descargas de aguas residuales en aguas costeras (NOM-001-SEMARNAT-1996)		
T (°C)	40	40		
pН	6 a 9	6 a 9		
SST (ug L <sup>-1</sup> )		125		
C (mS cm <sup>-1</sup> )	8			



Figura 64. Análisis de agrupamiento para salinidad en Celestún.

Dónde se puede ver que la salinidad presenta tres grupos. Con un corte en 0.3 de la distancia de ligamiento. En el primer grupo, asociado a la zona interna de la laguna, se tienen los sitios de muestreo CL1, CL2, CL3; mientras que en el segundo grupo, correspondiente a la zona media, lo conforman CL4, CL5, CL6, CL7, CL8 y CL9; y por último en el tercer grupo, se encuentran los sitios CL10 y CL11, los cuales se encuentran en la zona externa de la laguna.



Figura 65. Análisis de agrupamiento para mediciones de conductividad en Celestún.

Dónde al igual que la salinidad, se puede ver que la conductividad presenta tres grupos. Con un corte en 0.3 de la distancia de ligamiento. En el primer grupo, asociado a la zona interna de la laguna, se tienen los sitios de muestreo CL1, CL2, CL3; mientras que en el segundo grupo, correspondiente a la zona media, lo conforman CL4, CL5, CL6, CL7 y CL8; y por último en el tercer grupo, se encuentran los sitios CL10 y CL11, los cuales se encuentran en la zona externa de la laguna.



Figura 66. Análisis de agrupamiento para la concentración de Cd-S en Celestún.

Dónde se puede ver que la concentración de Cd-S presenta tres grupos. Con un corte en 1.0 de la distancia de ligamiento. En el primer grupo, asociado a la zona interna de la laguna, se tienen los sitios de muestreo CL1, CL2, CL3 y CL4; mientras que en el segundo grupo, correspondiente a la zona media, lo conforman CL5, CL6, CL7 y CL11, aunque este último llama la atención, debido a que se encuentra ubicado en el exterior de la laguna, donde el agua es prácticamente marina, lo que podría estar indicando una mezcla con agua natural instantánea. Por último en el tercer grupo, se encuentran los sitios CL8, CL9 y CL10, los cuales se encuentran en la zona externa de la laguna.



Figura 67. Análisis de agrupamiento para la concentración de Cr-S en Celestún.

Dónde se puede ver que la concentración de Cr-S presenta tres grupos. Con un corte en 0.4 de la distancia de ligamiento. En el primer grupo, asociado a la zona interna de la laguna, se tienen los sitios de muestreo CL2, CL3, CL4 y CL5; mientras que en el segundo grupo, lo conforman CL1, CL6, CL7, en este caso llama la atención que CL1 se encuentra asociado a la zona media, cunado se esperaba se asociara a la zona interna, sin embargo si se ve con mayor detalle, las condiciones en este sitio sobresalen a los demás sitios, sobre todo por su alta cantidad de materia orgánica lo que podría estar interviniendo en el proceso de movilización del metal. Por último en el tercer grupo, se agruparon los sitios CL8, CL9, CL10 y CL11, los cuales se encuentran en la zona externa de la laguna.
Sitio	Hora de muestreo (24brs)	Profundidad relativa	т	Ox	С	S	рН	ORP	SSTW	OMW	SFS	OMS
CL1R2010	12:11:00 p.m.	1	27.8	2.18	9.8	5.2	7.8	-78	8.0	73.2	22.2	5.2
CL2R2010	12:01:00 p.m.	1.2	29.8	2.95	7.9	3.9	8.2	-90.5	6.7	76.5	23.4	1.4
CL3R2010	11:51:00 a.m.	1	29.9	3.4	8.5	4.3	8.3	-80	5.3	77.8	39.4	1.9
CL4R2010	11:41:00 a.m.	1.2	30.8	4.17	8.5	4.2	8.4	111.5	17.6	27.8	36.9	1.8
CL5R2010	11:25:00 a.m.	1	29.8	3.51	5.2	2.5	8.2	-93.4	6.2	67.7	27.8	1.6
CL6R2010	11:12:00 a.m.	1	29.8	3.12	9.3	4.7	8.3	-101.7	7.8	67.5	36.6	2.1
CL7R2010	10:49:00 a.m.	1	29.5	2.0	8.9	4.5	8.2	-00.0	12.5	45.3	32.3	1.9
CL9R2010	10:36:00 a.m.	22	29.6	3.09	14.7	7.2	83	98.9	40.6	23.2	17.8	2.6
CL10R2010	10:29:00 a.m.	1.8	30.0	2.71	18.9	10	8.3	103.5	9.2	46.8	5.7	5.0
CL11R2010	9:59:00 a.m.	1	29.9	3.41	23.4	11	8.2	96.2	17.6	37.2	20.6	1.2
CL1Pr2010	2:46:00 p.m.	0.6	22.7	6.07	12.2	7.3	8.1	167	7.6	65.8	21.9	3.8
CL2Pr2010	2:22:00 p.m.	0.8	22.6	5.89	10.6	6.6	8.1	164	11.6	40.7	30.4	2.6
CL3Pr2010	2:09:00 p.m.	0.6	22.4	6.84	8.9	5.2	8.3	194	6.1	61.3	24.1	3.3
CL4Pr2010	1:21:00 p.m.	0.8	23.1	7.55	8.7 13.4	5 8 1	8.4	195	8.4 10.2	51.2	20.5	3.2
CL6Pr2010	12:53:00 p.m.	0.3	23.1	6.63	15.7	9.2	8.1	170	140.2	14.4	30.8	3.7
CL7Pr2010	12:35:00 p.m.	1.5	22.5	5.85	21.6	13.4	8.0	205	31.4	25.0	38.9	3.4
CL8Pr2010	12:18:00 p.m.	0.3	24.9	5.06	29.4	19.2	7.9	194	70.6	21.1	31.1	2.9
CL9Pr2010	11:57:00 a.m.	1.7	22.6	5.23	26.2	20.5	7.9	192	27.6	30.5	32.1	2.7
CL10Pr2010	11:34:00 a.m.	1	22.9	5.63	41.0	27.6	7.9	139	56.7	19.7	13.2	2.2
CL11Pr2010	10:47:00 a.m.	0.5	22.3	7.06	50.0	35.1	8.0	178	350.3	19.2	25.0	1.3
CL1D2011	2:21:00 p.m.	0.2	31.8	5.40	31.4	16.4	8.1	128	35.4	40.8	10.6	3.1
CL3D2011	1:51:00 p.m.	0.7	31.6	5.38	32.7	17.8	8.1	151	32.6	35.6	47.9	1.7
CL4D2011	1:33:00 p.m.	0.6	31.5	5.10	37.1	20.5	8.1	124	36.7	25.1	41.2	1.8
CL5D2011	1:03:00 p.m.	0.6	32.5	6.07	42.2	23.2	8.3	128	27.3	62.9	17.8	1.5
CL6D2011	12:20:00 p.m.	0.7	30.1	5.03	45.8	26.6	7.9	123	64.0	25.9	45.3	2.3
CL7D2011	12:08:00 p.m.	0.8	29.6	3.94	48.8	28.9	7.8	119	65.4	5.1	30.7	1.6
CL8D2011	11:55:00 a.m.	0.8	29.5	4.70	51.7	30.9	7.9	114	77.8	21.9	41.2	2.1
CL10D2011	11:19:00 a.m.	1.7	29.4	5.56	48.0	27.6	7. <del>5</del> 8.1	87	39.2	23.5	48.1	2.7
CL11D2011	10:40:00 a.m.	1	29.4	5.60	54.0	32.6	8.2	96	41.3	23.0	30.2	1.3
CL1R2011	11:43:00 a.m.	0.8	32.6	2	35.6	19.2	8.0	96	24.8	31.5	17.9	5.3
CL2R2011	12:12:00 p.m.	0.7	30.5	7.01	29.4	16.1	8.5	175	15.2	39.5	40.7	2.4
CL3R2011	12:27:00 p.m.	1	31.0	5.19	27.9	15.2	9.2	173	10.0	36.0	34.3	2.1
CL4R2011	12:43:00 p.m.	1	30.9	6.89	24.7	13.3	8.5	150	12.4	35.5	29.6	2.4
CL5R2011	1:35:00 p.m.	0.8	32.1	6.57	26.6	19.3	8.0	109	21.5	50.5	36.5	23
CL7R2011	2:02:00 p.m.	1	32.7	6.2	39.4	21.4	8.2	99	30.8	16.2	41.9	4.3
CL8R2011	2:24:00 p.m.	0.7	32.7	6.68	39.7	22.6	8.4	102	38.8	19.1	19.1	4.6
CL9R2011	2:41:00 p.m.	1.7	31.5	5.07	43.4	24.3	8.2	105	23.2	21.6	17.1	3.5
CL10R2011	4:08:00 p.m.	0.8	32.0	5.6	48.8	27.4	8.2	162	26.2	24.4	25.3	4.1
CL11R2011	3:24:00 p.m.	0.6	31.2	5.5	55.1	31.3	8.2	187	26.0	23.1	18.2	3.9
CL2PT2011	1:06:00 p.m.	1	29.4	6.65	11.4	6.1	87	85.5	5.2	57.7	14.8	2.0
CL4Pr2011	1:50:00 p.m.	0.8	28.8	10.27	12.7	6.7	8.7	120.6	9.2	60.9	26.9	2.7
CL5Pr2011	12:22:00 p.m.	0.3	30.8	9.08	17.4	9.1	8.3	63.8	11.6	46.6	36.7	3.0
CL6Pr2011	9:30:00 a.m.	0.3	27.4	4.27	16.3	9.1	8.2	105.5	3.6	55.6	30.8	3.5
CL7Pr2011	9:55:00 a.m.	0.3	27.7	4.16	20.5	10.8	8.1	56.7	8.0	45.0	19.6	3.4
CL6Pr2011	10:35:00 a.m.	U.3 1 75	27.0 27.5	3.1Z 4.2	9.2 31 G	0.5 18 0	8.U 8.1	142 5	13.0	38.5 46 9	31.1	3.4 1.6
CL10Pr2011	11:00:00 a.m.	0.35	27.6	4.22	38.0	22.7	8.1	82.4	33.3	36.0	25.4	1.3
CL11Pr2011	11:10:00 a.m.	0.8	28.1	5	40.6	24.3	8.2	138.3	23.2	33.6	41.9	1.2
CL1D2012	11:43:00 a.m.	0.3	28.4	4.03	40.0	23.7	8.3	-72	188.0	39.4	5.9	5.7
CL2D2012	12:12:00 p.m.	0.65	27.7	3.85	34.5	20.5	8.2	-72	234.0	30.8	36.6	2.7
CL3D2012	12:27:00 p.m.	0.7	27.8	3.7	35.7	21.2	8.3	-73	334.0	38.9	28.3	2.6
CL4D2012	12:43:00 p.m.	0.7	28.0	3.51	30.0	17.5	7.9	51	340.0	25.9	38.4	2.8
CL6D2012	1:35:00 p.m.	0,6	28.0	4.82	32.7	19.1	8.1	60	53.6	33.6	12.8	3,0
CL7D2012	2:02:00 p.m.	0.9	27.9	3.21	39.9	23.9	7.8	40	83.5	24.6	16.2	2.3
CL8D2012	2:24:00 p.m.	0.8	26.6	3.11	38.0	23.3	7.8	-44	43.0	20.9	13.5	2.1
CL9D2012	2:41:00 p.m.	1.2	27.9	2.81	49.6	30.4	7.1	-47	98.0	38.8	16.5	1.9
CL1D2012	4:08:00 p.m.	0.8	27.3	2.7	52.5	32.9	7.8	-46	70.0	41.9	20.9	2.3
CLIID2012	3:24:00 p.m.	0.9	27.3	3.02	52.9	33.6	7.9	49	97.0	23.7	67.9	1.6
MAX	0.4	2.2	33.4	2.0 10.3	5.2	∠.⊃ 35.1	9.2	205.0	350.3	5.1 77.8	5.7 67.9	5.7
PROM	0.5	0.9	28.5	5.0	29.0	17.0	8.1	88.4	51.1	37.4	28.4	2.6
SD	0.1	0.4	3.0	1.8	14.9	9.3	0.3	88.6	76.4	16.9	12.2	1.1
MEDIANA	0.5	0.8	29.2	5.1	30.0	17.8	8.2	105.0	27.2	36.0	28.3	2.6

Tabla 11. Base de datos parámetros fisicoquímicos y geoquímicos

Sitio	AIS	AsS	CdS	CrS	NiS	PbS	HgS	Al-FW	AsW	CdW	CrW	NiW	PbW	HgW
CL1R2010	0.275	6.783	0.224	7.921	3.279	1.507	0.312	2.033	3.226	0.997	6.865	0.098	2.514	1.018
CL2R2010	0.047	9.448	0.041	10.952	3.296	1.610	0.181	1.898	11.341	1.187	7.564	0.329	2.396	0.047
CL3R2010	0.048	8.284	0.044	11.153	1.902	1.725	0.594	1.154	3.462	1.480	3.439	0.045	0.678	0.019
CL4R2010	0.080	8.830	0.128	10.749	4.739	1.388	ND	1.271	8.220	0.936	4.325	0.261	0.634	0.407
CL5R2010	0.076	8.912	0.124	17.661	4.901	1.761	0.001	0.978	5.256	1.281	3.874	0.115	0.708	0.723
CL6R2010	0.053	8.547	0.203	9.890	6.509	2.149	0.652	1.447	6.740	1.227	7.050	5.128	1.203	0.866
CL7R2010	0.473	7.408	0.072	11.043	5.493	1.426	0.336	1.502	6.908	1.098	6.136	4.589	0.773	0.303
CL8R2010	0.049	8.350	0.339	19.456	2.683	1.837	0.187	1.680	12.773	0.633	22.990	29.533	9.605	0.534
CL9R2010	0.052	8.002	0.212	17.212	2.698	3.249	0.364	1.458	5.108	0.579	5.887	2.064	0.862	0.502
CL10R2010	0.090	6.170	0.262	11.301	3.028	0.674	0.469	1.371	5.642	0.426	4.661	1.009	0.685	0.168
CL11R2010	0.070	8.240	0.281	14.745	3.840	1.886	0.109	1.4/8	6.161	0.309	5.603	0.109	0.8/3	0.1/3
CL1Pr2010	0.056	7.799	0.034	0.778	3.143	0.587	0.420	1.381	12.088	0.134	8.719	1.987	0.116	0.192
CL2Pr2010	0.054	0.914	0.028	0.090	2.447	0.613	0.1/5	1.339	8.308	0.096	5.30U	0.953	1.024	0.122
CL3P12010	0.039	0.545 7.205	0.029	1.705	2.039	0.759	0.305	1.170	2.690	0.505	3.011	0.718	1.009	0.111
CL4P12010	0.044	7.505	0.054	2 401	2 240	0.650	0.205	0.444	0.414	0.100	5.6/4	0.101	0.621	0.040
CL3F12010	0.030	0.542	0.081	3,491	4 606	0.377	0.237	0.924	5 022	0.150	6 998	100 776	0.021	0.270
CL0112010	0.100	6 977	0.245	4 891	4.000	0.930	ND	0.896	2 217	0.045	5.656	113 462	0.024	0.102
CI 8Pr2010	0.000	7 322	0.315	12 276	3 619	0.624	0.015	0.873	1 032	1 314	6 908	10 592	0.190	0.151
CI9Pr2010	0.099	7.062	0.322	15 415	4 328	1 002	0.274	0.873	0.462	0 342	8 209	9 917	0.010	0.130
CL10Pr2010	0.073	7.378	0.246	12.920	3.615	0.983	0.012	0.811	1.614	0.165	6.784	8.069	0.013	0.120
CL11Pr2010	0.008	7.971	0.347	11.725	2.639	0.691	0.140	0.712	6.558	1.367	5.680	0.980	0.635	0.005
CL1D2011	0.271	8.921	0.055	12.706	9.646	0.543	0.108	0.165	41.423	2.840	22.346	8.648	0.159	ND
CL2D2011	0.193	7.858	0.100	12.128	7.910	0.797	0.080	0.162	26.289	0.089	11.017	33.228	0.097	0.116
CL3D2011	0.133	7.004	0.124	11.982	10.901	0.717	0.179	0.143	16.592	0.148	12.793	48.833	1.039	0.082
CL4D2011	0.302	7.953	0.100	13.017	8.318	0.799	0.238	0.134	10.464	0.212	10.801	32.909	6.515	ND
CL5D2011	0.425	7.780	0.147	14.708	4.132	1.031	0.118	0.125	8.016	0.036	6.681	22.957	0.080	ND
CL6D2011	0.711	8.385	0.261	16.060	3.241	0.868	0.195	0.102	18.003	0.234	8.570	12.822	0.016	ND
CL7D2011	0.821	7.969	0.380	25.724	4.019	1.093	0.497	0.067	6.560	0.280	7.066	9.938	0.151	ND
CL8D2011	0.721	7.110	0.555	61.636	3.002	1.749	0.020	0.078	9.710	0.231	7.187	8.831	0.014	ND
CL9D2011	0.657	7.780	0.253	35.065	1.836	0.858	0.111	0.118	7.326	0.164	6.610	6.506	0.051	ND
CL10D2011	0.907	7.941	0.416	33.932	1.516	0.607	0.160	0.026	8.684	0.011	6.690	7.112	0.013	ND
CL11D2011	0.846	8.353	0.407	40.779	1.926	1.019	0.088	0.092	14.424	0.004	7.532	6.388	0.064	ND
CL1R2011	0.164	10.265	0.046	7.962	5.634	1.406	0.277	0.107	13.545	ND	9.094	3.095	0.324	0.3/1
CL2R2011	0.062	9.723	0.027	4.072	3.934	0.641	0.208	0.023	12.558	ND 0.105	11.997	2.290	0.130	0.307
CL3R2011	0.010	19.502	0.052	0.250 E 460	5.762	0.757	0.396	0.022	4.919 E 946	0.105	2 200	1.034	2 970	0.027
CL4R2011	0.017	2 718	0.038	3.409 8.651	1 0/3	0.737	0.227 ND	0.022	12 604	0.309	10 387	5 701	2.879	0.082 ND
CL6R2011	0.036	3,837	0.143	8 553	5 401	1 229	0.847	0.025	14 511	0.305	9 598	11 402	0.058	ND
CL7R2011	0.088	13.575	0.255	14.523	6.287	1.142	0.234	0.203	41.424	0.060	14.068	7.115	0.057	ND
CL8R2011	0.080	11.650	0.239	15.064	5.666	1.481	ND	0.053	5.304	ND	11.684	3.039	0.022	ND
CL9R2011	0.034	14.799	0.259	14.929	4.411	1.019	0.475	ND	3.204	0.123	10.360	1.908	0.314	ND
CL10R2011	0.026	13.204	0.362	19.764	5.349	1.180	0.216	0.027	7.524	ND	11.087	2.628	2.209	ND
CL11R2011	0.042	19.473	0.281	16.335	5.768	0.399	ND	0.171	24.717	0.014	11.947	4.264	7.046	0.059
CL2Pr2011	0.080	14.281	0.025	3.863	3.916	0.357	0.090	ND	2.484	0.711	10.318	4.676	0.595	0.024
CL3Pr2011	0.082	10.148	0.036	3.618	3.666	0.677	0.243	0.119	1.164	0.766	10.818	3.770	0.276	ND
CL4Pr2011	0.075	9.861	0.060	4.625	4.479	0.927	0.082	0.049	0.838	0.601	10.319	3.638	0.180	0.303
CL5Pr2011	0.079	8.109	0.163	5.501	4.750	2.239	0.341	0.150	9.266	0.780	9.596	5.030	0.114	ND
CL6Pr2011	0.088	10.736	0.170	9.814	5.759	1.080	ND	0.105	6.684	0.372	10.880	2.688	0.027	ND
CL7Pr2011	0.092	7.069	0.287	14.337	6.381	1.744	0.540	0.160	7.764	0.546	10.721	2.497	0.026	ND
CL8Pr2011	0.090	8.524	0.296	13.983	5.508	1.557	ND 0.C24	0.139	7.104	1.590	10.686	1.959	0.053	0.003
CL9PF2011	0.085	12.740	0.225	12.310	4.221	0.007	0.024	0.223	5.312	0.214	13./54	1./34	1 714	ND
CL10F12011	0.005	14.050	0.247	12.005	4.078	0.433	0.137 ND	0.307	2 240	0.175	7 2/2	2.308	0.020	ND
CI1D2012	0.001	6 773	0.205	4 462	4.555	1 542	1 344	0.145	5.856	4 401	48 167	5 979	0.625	0.073
CL2D2012	0.055	6 531	0.025	6 331	4 473	0.618	ND	0.242	0.816	0.468	47 368	13 776	0.308	0.005
CL3D2012	0.023	8.945	0.038	3.088	4.064	1.096	0.803	0.285	0.840	0.126	49.380	5.519	0.089	ND
CL4D2012	0.051	10.370	0.050	3.742	4.100	0.681	0.389	0.217	4.112	0.281	13.898	6.611	0.221	ND
CL5D2012	0.042	11.099	0.080	3.503	4.317	0.756	0.069	0.275	0.128	0.114	9.429	4.325	0.050	ND
CL6D2012	0.071	12.133	0.123	6.850	5.934	1.658	0.439	0.220	0.108	0.331	10.851	3.705	0.093	0.004
CL7D2012	0.067	10.695	0.248	14.435	5.657	1.649	0.753	0.384	2.456	0.252	10.599	4.869	0.509	0.005
CL8D2012	0.078	12.071	0.250	15.565	6.332	1.935	0.100	0.181	0.126	0.248	8.894	1.773	0.063	ND
CL9D2012	0.056	12.540	0.208	17.085	4.221	0.616	1.606	0.259	8.772	0.157	8.854	2.981	0.077	ND
CL1D2012	0.052	11.485	0.294	19.317	4.215	1.239	1.245	0.296	7.129	0.004	8.444	3.281	0.026	ND
CL11D2012	0.074	9.525	0.285	19.259	3.536	0.562	ND	0.171	11.909	0.065	6.240	3.870	0.202	0.002
MIN	0.008	2.718	0.025	0.090	1.516	0.357	0.001	0.008	0.108	0.004	3.439	0.045	0.010	0.002
MAX	0.907	19.502	0.555	61.636	10.901	5.307	1.606	2.033	41.424	4.401	49.380	131.521	9.605	1.018
PKUM	0.2	9.5 2 1	0.2	12.0	4.5	1.2	0.3	0.5	8.U 0 1	0.5	10.9	11./	0.8	0.2
MEDIANA	0.2	85	0.1	11.0	4.7	1.0	0.3	0.0	6.6	0.7	89	43	0.2	0.1
		2.0				2.0				2.0	2.5			

Tabla 12. Base de datos metales en sedimentos y metales en agua

## **11. BIBLIOGRAFÍA**

**Alabaster J. S. & Lloyd (1982).** Water Quality Criteria for Fresh Water Fish [Informe] // 2<sup>a</sup>. Ed. ONU para la Alimentación y Agricultura de Butterworth, Londres, págs. 361

Allen, H. (1995). Metal Contaminated Aquatic Sediment. [Libro] // Ann Arbor Press Michigan, USA, págs. 292.

**Alloway B. J. y Ayres D. C. (1993).** Chemical Principles of Environmental Pollution [Libro] // London, Melbourne, Blakie Academic & Professional : Chapman & Hall, págs. 291.

**Almaral Mendivil A. (2009).** Efecto de la heterogeinidad del hábitat sobre los patrones de distribución las posflarvas plánticas de camarones (farfarlepenaeus litopenaeus) en la Laguna de Celestún, Yucatán [Tesis] // Mérida, Yuc. México : CINVESTAV, págs. 92.

**Amabilis-Marin M. M. (1990).** Impacto del huracán Gilberto sobre las concentraciones de metales pesados en sedimentos marinos de tres sistemas lagunares de la Península de Yucatán [Tesis]. - Yucatán, México : UADY

**Arcega-Cabrera F. et. al. (2009).** Variations of Pb in a mine-impacted tropical river, Taxco, México: Use of geochemical, isotopic and statistical tools [Revista] // Applied Geochemestry. Vol.24, Issue 1, págs. 162-171.

**Arcega-Cabrera, F., Noreña-Barroso, E., & Oceguera-Vargas, I. (2014).** Lead from hunting activities and its potential environmental threat to wildlife in a protected wetland in Yucatan, Mexico. Elsevier, Vol. 100, págs. 251–257.

ATSDR. (2008). Agency for Toxic Sustances & Disease Regestry. [En linea] // Recuperado el 15deDiciembrede2014,deToxicsubstancesportal:http://www.atsdr.cdc.gov/substances/toxsubstance.asp?toxid=34.

Armengol, J., García, J., Marcé, R., & Comerma, M. (2000). Limnology of foix reservoir, Barcelona, Spain. [Revista] // Limnética , Vol. 19, págs. 175-191.

Armienta M. A., Dotor A., Arcega-Cabrera F., Talavera O., Aguayo, A., Ceniceros N., Cruz O. (2007). Assessing water-sediment processes for metals in rivers polluted by mining to predict environmental impacts in developing countries. [Revista] // IAHS-AISH publication , Vol. 314, págs. 155-162.

**Baird Colin (2001).** Metales Tóxicos Pesados [Sección del libro] // Química ambiental. -Barcelona, España : Reverté, págs. 390-423.

**Belkin H. E. & Spark H. M. (1993).** Mercury, arsenic, antimony and selenium contents of sedimnet from the Kuskokwin river, Bethel, Alaska, USA. [Revista] // Environmental Geology. Vol. 22, págs. 106-110.

**Betancourt C. Suárez R. y Toledo L. (2009).** Temporal distribution patterns of some physical and chemical variables in the Paso Bonito reservior, Cienfuegos, Cuba. [Revista] // Limnetica. Vol. 28(1), págs. 23-34.

**Brown J. A. (1994).** Ocean chemestry and deep-sea sediments [Libro] // The Open University/Pergamon : Press Oxford, págs. 102.

**Bourg, A.C.M.; Loch, J.P.G. (1994).** Mobilization of Heavy Metals as Affected by pH and Redox Conditions [Sección del libro] // Biogeodynamics of pollutants in soil and sediments (Risk Assessment of Delayed and Non-Linear Responses) / aut. libro Salomons, W. & Stigliani, W. M. Germany: Springer-Verlag, págs. 87-102.

**Burgos-León A, Valdés-Lozano D, Vega M. E. & Defeo O. (2012).** Spatial structuring of submerged aquatic vegetation in an estuarine habitat of the Gulf of México [Revista] // Journal of the Marine Biological Association of the United Kingdom, págs. 1-12.

**Byers S., Mills E., & Stewart P. (1978).** A comparison of methods of determining organic carbon in marine sediments, with suggestions for a standard method. Hydrobiologia. Vol. 58, issue 1, págs. 43.47.

**Cauich Chin (1990).** Estudio de las características físicas y químicas de los sedimentos en la laguna de Celestún, Yucatán. [Tesis]. Mérida, Yuc. : UADY, págs. 21-47.

**Cairrao, E., Pereira, J., Pastorinho, R., Morgado, F., Soares, M., & Guilhermino, L. (2007).** Fucus spp. as a Mercury Contamination Bioindicator in Costal Areas (Northwestern Portugal) . [Revista] // Bull Environ Contam Toxicol . Vol. 79, págs. 388-395.

**CONABIO (2013).** Reportes anuales de la Comisión Nacional para el Conocimiento y Uso de la Biodiversidad Recuperado el 2014 de Noviembre de 2014, de Presipitaciones anuales de la península de Yucatán : http://:www.conabio.gob.mx

CONAGUA (2013). Anuario estadistico 2012. [Informe]. Mérida, Yuc. : SAYF, XVI.

**Drever J. (1997).** Heavy Metals and Metalloids [Sección del libro] // The geochemistry of natural waters surface and grounwater enveroments . New Jersey : Prentice-Hall, 3ra edición, págs 175-196.

**ECOTOX** (1996).Thersholds for water, sediment and soil at the environment [Revista] // EPA. U.S. : United States Environmental Protection Agency. Vol. 5 (4), págs. 253-271.

**ET&C (2002).** Predicting amphipod toxicity from sediment chemistry using logistic regression models [Revista] // Envionmental toxicology & Chemestry, págs. 21(9):1993-2005.

**EPA (1976).** Quality Criteria for Water. EPA-440/9-76-023. [Normas] // Environmental Protection Agency. U.S.

**EPA (1986).** Ambient Water Quality Criteria for Dissolved Oxygen. EPA 440/586-003. [Normas] // Environmental Protection Agency. U.S., Washington D.C.

**EPA (2001).** Methods for Collection, Storage and Manipulation of Sediments for Chemical and Toxicological Analyses. EPA 823-B01-002. [Technical Manual] // Environmental Protection Agency. U.S., págs. 205.

**Fergusson, J. E. (1990).** The heavy elements: Chemistry, Environmental Impact & Health Efects. [Librol] // Chemistry Departament, University of Canterbury Ed. Pergamon Press. U.K., págs. 614.

**Folk Robert L. (1974).** Petrology of sedimentary rocks [Libro]. Austin, Texas : Hemphill Publish Company, págs. 15-24.

**Förstner U. & Salomons W. (1980).** Trece metal analysis on polluted sediments. Part II: Evaluation of environmental impact [Revista] // Environmental Technology Letters. Vol. 1, págs. 506-517.

**Foster R.D. y Howe A. (1993).** Arevised procedure for the determination of arsenic and inorganic compounds of arsenic in air using hydride generation and atomic absortion spectroscopy [En línea] // Health and Saftey Executive, Sheffied, United Kindom 20 de septiembre de 2011. http://www.hse.gov.uk/aboutus/index.htm.

**Galán-Huertos E. &. Romero-Baena A. (2008).** Contaminación de suelos por metales pesados. [Conferencia] // A cargo del departamento de cristalografía mineralogía y química. Sevilla, España: Universidad de Sevilla, págs. 48-60.

**Garrido Daniel (2009).** Determinación de metales disueltos en agua de la sonda de campeche 2007 [Tesis]. México D.F. : UNAM, págs. 97.

**González-Fierro A. y Vazquez-Botello A. (1994).** Presencia de metales en sedimentos recientes y organismos de la laguna de Sontecomapan, Veracruz, México. [Revista] // Hidrobiologíca: Universidad Autónoma Metropolitana. México. Vol. 4 (1-2), págs. 35-43.

**Herrera-Silveira J. (2006).** Lagunas costeras de Yucatán (se México): Investigación, diagnóstico y manejo [Revista] // ECOTROPICOS. Vol. 19 (2), págs. 94-108.

**Herrera-Silveira J. (1988).** Productividad primaria fitoplanctónica de la laguna de Celestún, Yucatán. [Tesis]. Mérida, Yuc. : CINVESTAV, págs. 12-16.

**Hrowitz A.J. (1985).** A primer on trace metal-sediment chemistry [Revista] // Geological Survey, Water-Supply Papper 2277. - U.S., págs. 67.

**Instituto Nacional de Ecología -INE- (2006).** La calidad del agua en los ecosistemas costeros de México [Informe] // México D.F : SEMARNAT.

**Järup L. (2003).** Hazards of heavy metal contamination [Revista] // British Medical Bulletin. London : [s.n.], Vol. 68, págs. 167-182.

**Kay, H. T., Kuhn, A., Pelletier, M., & Helmstter, A. (1999).** pH dependent toxity of five metals to three marine organisms [Revista] // P. Agency, Ed. U.S.: Ecological Effects Research Laboratory. Vol. 14, págs. 235-240.

**Kharroubi, A., Gzam, M., & Jedoui, Y. (2012).** Anthropogenic and natural effect on the water and sediments qualities of coastal lagoons: case of the Boughrara Lagoon. [Revista] // Environmental Earth Scince. Vol. 67, págs.1061-1067.

Lankford R. R. (1977). Coastal lagoons of Mexico: Their origin and classification [Sección del libro] // Estuarine processes / aut. libro Wiley M. Edit. Academic Press. New York.

**Libes, S. (2009).** Introduction to Marine Biogeochemistry [Libro] // College of Natural and Applied Sciences Coastal Carolina University. South Carolina, U.S.: Academic Press. Secon Edition, págs. 909.

Loring D. H. & Rantala R. T. (1992). Manual for geochemecal analyses of marine sediments and suspended particulate matter [Revista] // Earth-Science Reviews. Amsterdam : Elsevier Science Publishes B.V. Vol. 32, págs. 235-283.

**Manahan, S. E. (2007).** Introducción a la Química Ambiental. [Libro] // Barcelona. España: Reverté. págs. 146-157.

**Medina, E., Ceja-Moreno, G. Gold-Bouchot. (2002).** Lead contaminationin the Mexican Caribbean Recorded by the coral Montastraea annularis (Ellis and Solander). [Revista] // Marine Pollution Bulletin , Vol. 44 (5), págs. 421-423.

**Montluçon D, Sanudo-Wilhelmy (2001).** Influence of net groundwater discharge on the chemical composition of a coastal environment: Flanders Bay, Long Island, New York. [Revista] // Environ Sci Technol. Vol. 35, págs. 480-486.

**Moore, W. (1999).** The subterranean estuary: a reaction zone of ground water and sea water. [Revista] // Marine Chemistry , Vol. 65, págs. 111-125.

Niencheski, L., Windom, H., & Moore, W. J. (2007). Submarine groundwater discharge of nutrients to the ocean along a coastal lagoon barrier, Southern Brazil. [Revista] // Marine Chemistry . Vol. 106, págs. 546–561.

**NIST (1998).** Certificate of Standars Analysis. Standard reference material 1646a [Informe]. Gaithersburg, USA : NIST.

**NMX-AA-034-SCFI-2001.** Análisis de agua. Determinaciíon de sólidos y sales disueltas en aguas naturales, residuales y tratadas [Norma] // México D.F : Secretaría de de Comercio y Fomento Industrial.

**NMX-AA-051-SCFI-2001.** Norma mexicana que esdtablece análisis de agua para la determinación de metales por absorción atómica en aguas naturales, potables, residuales y residuales tratadas [Norma] // México : Secretaria de Economía.

**NOM-001-ECOL-1996.** Norma oficial mexicanana. Que establece los límites máximos permitidos de contaminantes en las descargas de aguas residuales y en agua y bienes raíceses. [Norma] // Secretaria del Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT), México D.F.

**NOAA** (1999). Report screening quick reference tables of National Oceanic Atmospheric Administration [Normas] // Seatle, WA : Costal protection and Restoration Division.

**Okoro, H., Fatoki, O., Adekola, F., Ximba, B., & Snyman, R. (2013).** Physico-chemical characteristics and 1-year monitoring of heavy metal pollution and its seasonal variation in seawater of cape Town Harbour, South Africa. [Revista] // Fresenius Environmental Bulletin. Vol. 22 (10), págs. 2855-2866.

**Ornela-Beltrame, De Marco S. & Marcovecchio J. (2009).** Dissolved and particulate heavy metals distribution in coastal lagoons. A case study from Mar Chiquita Lagoon, Argentina. [Revista] // Journal Estuarine Coastal and Shelf Sience. Vol. 85 (1), págs. 45-56.

**Oyeyola, A., Davidson, C., Olayinka, K., Oluseyi, T., & Alo, B. (2013).** Multivariate analysis of potentially toxic metals in sediments of tropical coastal lagoon. . [Revista] // Environ Monit Asses.: S. Science, Ed. Vol. 185, págs. 2167-2177.

**Páez-Osuna F. (1989).** Metales pesados disueltos y particulados en el puerto de Mazatlán [Revista] // Anales del Institutos de Ciencias del Mar y Limnología. Vol. 1 (666), págs.1-10.

**Páez-Osuna F. (2005).** Efectos de los metales [Sección del libro] // Golfo de México Contaminación e impacto ambiental: Diagnóstico y tendencias / aut. libro Vázquez-Botello A., et al. México, D.F. : UNAM.

**Páez-Osuna F (2005).** Fuentes de Metales en la Zona Costera Marina [Sección del libro] // Golfo de México Contaminación impacto ambiental: Diagnostico y Tendencias / aut. libro Vázquez-Botello A., et al. México, D.F. : UNAM.

**Pazos-Capeans Paula (2007).** Biodisponibilidad de Cromo en sedimentos marinos de la ria de Arousa [Informe]. - Santiago de Compostela : Universidad de Santiago de Compostela.

**Ponce-Vélez G. y Botello-Vázquez A. (1992).** Aspectos geoquímicos y de contaminación por metales pesados en la laguna de términos, Campeche. [Revista] // Hidrobiologica: Universidad Autónoma Metropolitana, Iztapalapa. Vol. 1. (002), págs. 1-10.

**Riley J. y Chester R. (1989).** Introducción a la Química Marina [Libro] // México : AGT Editor, S.A., págs. 13-23.

**Ritcey G. M. (1989).** Tailings Managment [Revista] // Elveiser Science Pub. Co. Inc.. New York. USA : Elsevier Science Pub, pág. 1000.

**Romero G. & I. Paredes (1990).** Comportamiento de parámetros hidrográficos y de productividad orgánica primaria en un sistema lagunar del Estado de Sonora [Libro]. - México D.F. : UAM, págs. 105-135.

**Rubio R. y Ure A. (1993).** Approaches to sampling and sample pretreatments for metal speciation in soils and sediments [Revista] // Intern. J. Environ. Anal. Chem. Vol. 51, págs. 205-217.

Sadiq, Muhammad (1992). Toxic Metal Chemestry in Marine Environments (Environmental Science & Pollution). New York, USA.: Marcel Dekker, Inc, págs. 218.

**Saenz Job V. (2005).** Determinación de metales pesados en Thalassia Testudinum en dos zonas de la peninsula de Yucatán [Informe]. México D.F. : UNAM.

Saldivar L., Tovar A. y Guerrero D. (1997). Contaminantes inorgánicos: Plomo [Sección del libro] // Introducción a la toxicología ambiental / aut. libro Palacios A. y L. América. - Metepec, México. : ECO.

**Salomons, W. (1985).** Sediments and water quality . [Revista] //Journal Environmental Technology , Vol. 6 (1-11), págs. 315-326.

Shumilin, E., Páez-Osuna, Green-Ruiz, C., Sapozhnikov, D., Rodríguez-Meza, G., & Godinez-Orta, L. (2001). Arsenic, Antimony, Selenium and other Trace Elements in Sediments of the La Paz Lagoon, Peninsula of Baja California, Mexico. Revista] // Marine Pollution Bulletin , Vol. 42 (3), págs. 174-178.

Schulin R., Geiger G. & Furrer G. (1995). Heavy metal retention by soil organic matter under changing enveromental conditions [Sección del libro] // Biogeodynamics of pollutans in soil and sediments: risck assessment of delayed and non-linear responses / aut. libro Salomons W. & W. M. Stigliani. Springer-Verlag, Berlin. Germany, págs. 352.

**SEDESOL (20 de enero de 1993).** Reserva ecológica de Celestún. [En línea] // Recuperado el 23 de octubre de 2010. Secretaría de Desarrollo Social: www.sedesol.gob.mx.

**SEDUMA (Noviembre de 2009).** Municipio de Celestún [En línea] // Recuperado el 01 de Agosto de 2011. Secretaría de Desarrollo Urbano y Medio Ambiente: http://www.seduma.yucatan.gob.mx/desarrollo-urbano/documentos/carta-urbana-Celestun.pdf.

**Skoog D., Holer F. y Nieman T. (1992).** Principio de análisis instrumental [Libro] // Madrid, España : Mc Graw Hill, 5ta edición, págs. 299.

**Stigliani W. M. (1991).** Chemical time bombs. Predicting the unpredictable [Revista] // Environment. New York : Cambridge University Press, Vol. 33 (4), págs. 4-30.

Valdés-Lozano, D., Trejo-Peña, J., & Real de León, E. (1988). Estudio hidrológico de la laguna de Celestún Yucatán, México, durante 1985. [Revista] // Ciencias Marinas . Vol. 14 (2), 45-68.

Valdés-Lozano D., Trejo-Peña J. y Real de León E. (1994). Descripción de la hidrología en la laguna de Celestún, Yucatán. [Revista] // Oceanología. Vol. 2, págs. 77-100.

**Vázquez-Botello A. (2005).** Golfo de México. Contaminación e impacto ambiental: diagnóstico y tendencias [Libro] // México D.F. : UNAM, págs. 329-340.

**Vega-Cendejas M. E. (2004).** Ictiofauna de la Reserva de la Biosfera Celestún, Yucatán: una contribución al conocimiento de su biodiversidad. [Revista] // Anales del Instituto de Biología, Universidad Nacional Autónoma de México, Serie Zoología. Vol. 75(1), págs.193-206.

**Walkley, A. & Black, I. (1934).** An examination of the method for determining organic carbon in soils: Effect of variations in digestion conditions and of inorganic soil constituents. Soil Science . Vol. 63, p. 251-263.

**Wlof, R. E. (Agosto de 2013).** Crustal Geophysics and Geochemistry Science Center. [En línea] // Recuperado el 20 de Enero de 2015, de USGS Science for a changing world: http://crustal.usgs.gov/laboratories/icpms/intro.html

Windom, H.; Schopp, S.; Calder, F.; Ryan, J.; Smith, R. (1989). Natural trace metal concentrations in estuarine and coastal marine sediments of the southeastern United . [Revista] // States Environ. Sci. Technol. Vol. 23, págs.314- 320.

**Yokota, Y., & Matranga, V. (2006).** Physical and chemical impacts on marine organisms. [Revista] // Marine Biology. Vol. 149, págs.1-5.

**Zúñiga-Ontiveros, A. (2012).** Dinámica y toxicidad potencial de metales en la Laguna de Celestún, Yucatán, México [Tesis] // Facultad de Química Cuidad Universitaria, México D.F. : UNAM, págs. 111.