UNIVERSIDAD DEL MAR

METALES TRAZA EN SEDIMENTOS RECIENTES DE LOS RÍOS VERDE Y SAN FRANCISCO, Y EL SISTEMA LAGUNAR ESTUARINO CHACAHUA-PASTORÍA, OAXACA

TESIS PRESENTADA A LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSTGRADO DE LA UNIVERSIDAD DEL MAR, COMO REQUISITO NECESARIO PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRÍA EN CIENCIAS, CON ESPECIALIDAD EN ECOLOGÍA MARINA

Ocean. Flor Elisa del Rosario Arcega Cabrera

Agosto del 2001

Con todo mi amor para

Jorge, Rosa María, Jose Ignacio, Nacho, Fanny, Elo, Cuquis, Elisa, Mayis, Axel, Lili, Sra. Elena, Ceci, Charlie, Aidé, Edmundo, Claudia, Tiara, Juan Carlos, Adriana, Tania, Leo, Memo, Karlita, Nayeli y Octavio.

Mil gracias por su amor, fuerza, apoyo y confianza.

Agradecimientos

A la Universidad del Mar, por el apoyo económico otorgado para la realización del presente trabajo y los conocimientos impartidos en la Maestría en Ciencias con Especialidad en Ecología Marina, que ahora me permiten culminar este objetivo en mi vida académica.

Al Dr. Saúl Rogelio Guerrero Galván por la dirección del presente trabajo y todas sus enseñanzas.

Al M. en C. Julio Villaescusa Celaya por sus invaluables aportaciones, consejos y correcciones durante el desarrollo del presente trabajo.

Al M. en C. Noé Ruiz García por su enorme apoyo, consejos y correcciones que incentivaron la culminación de este trabajo.

Al Dr. Oliverio González Alafita y el M. en C. Miguel Angel Curiel Olivera por sus revisiones y apoyo para la presentación de este trabajo.

A Paty, Roberto, Victor, Mirna, Ronsón, Charlie, Ivonne, Esmeralda, Shaín, Lupita B., Samantha y Tania, por su amistad, enorme apoyo y motivación durante la realización del presente trabajo.

Al personal de administración, mantenimiento, almacén, logístico y secretarias por su apoyo y ayuda durante mi estancia en esta Universidad.

Este trabajo se realizó bajo la dirección del Dr. Saúl Rogelio Guerrero Galván en el Instituto de Ecología de la Universidad del Mar, con apoyo interno a través del proyecto "Biogeoquímica de los ríos Verde y San Francisco y del sistema lagunar Chacahua-Pastoría".

RESUMEN

El estudio de la contaminación por metales en los sistemas lóticos y lagunas costeras es de vital importancia. La industrialización y el desarrollo en la zona costera, promueven el incremento de concentración de metales, que puede llegar a ser un serio problema con consecuencias adversas sobre los recursos abióticos y bióticos de uso humano. En el presente trabajo se obtienen por primera vez las concentraciones de Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn y Li en sedimentos recientes ($z<5$ cm) del lecho de los ríos Verde y San Francisco, y el Sistema Lagunar Estuarino Chacahua-Pastoría (SLECh-P). Las concentraciones de metales encontradas en estos sistemas acuáticos se ubican dentro de los intervalos establecidos por la Environmental Protección Agency (EPA) para sistemas prístinos/poco contaminados. Este resultado indica la presencia de un "reservorio concentrador" previo a la zona de estudio. Las variaciones espaciales de los metales en las zonas estuarinas de los ríos muestran un incremento en concentración de metales, porcentajes de sedimentos finos y materia orgánica, e indica que estas zonas funcionan como trampas del material acarreado por los ríos. La geoquímica de los metales en los sedimentos recientes de la zona de estudio está definida por las interacciones inter-metálicas, porcentajes de materia orgánica y carbonatos. Los factores fisicoquímicos juegan un papel importante en la geoquímica de los metales de la interfase agua-sedimento. Los Factores de Enriquecimiento de los metales anteriormente mencionados definen que el Co es enriquecido en la zona del río Verde posiblemente por aportes antropogénicos. El análisis de empate de razones de los metales presentes en los ríos Verde y San Francisco, y el SLECh-P indican la presencia de fuentes minerales naturales (metales acarreados en conjunto con sedimentos y movilizados por procesos de lixiviación y escorrientía de la cuenca hidrológica) y fuentes orgánicas (metales posiblemente alóctonos transportados en el material particulado suspendido que deposita en zonas con mayor salinidad y/o menor velocidad de corriente).

INTRODUCCIÓN: 1

I METALES Y METALOIDES 1
1.1Clasificación *1*
1.2 Características *1*
1.3 Procedencia *3*
1.4 Transporte y movilización *5*
1.5 Fisicoquímica y Biogeoquímica. *8*
1.6 Factores de enriquecimiento. *15*
1.7 Toxicología *16*

II CARACTERÍSTICAS DE LOS SISTEMAS LÓTICOS Y LAGUNAS COSTERAS: **23**

III JUSTIFICACIÓN **26**

IV OBJETIVOS **26**

4.1 GENERALES: 26
4.2 PARTICULARES: 26

V ZONA DE ESTUDIO **27**

LAGUNAS COSTERAS 27
5.1 Sistema Lagunar Chacahua-Pastoría (SLECh-P) *27*
RÍOS 29
5.2 Ríos San Francisco y Verde *29*
5.3 Geología y Geomorfología *30*

VI MATERIALES Y MÉTODOS: **31**

MUESTRAS 31
6.1 Colecta y almacenamiento de Muestras *31*
6.2 Procesamiento de muestras *33*
METALES 33
6.3 Cuantificación de metales: Métodos analíticos *33*
DATOS 34
6.4 Tratamiento de datos *34*

VII RESULTADOS Y DISCUSIONES **35**

ANÁLISIS TEXTURAL 35
VALIDACIÓN DE LAS TÉCNICAS ANALÍTICAS 42
NORMALIZACIÓN DE LAS CONCENTRACIONES DE METALES 43
COMPORTAMIENTO DE LOS METALES 45
ANÁLISIS DE CORRELACIÓN DE METALES Y VARIABLES FISICO-QUÍMICAS 49
ANÁLISIS DE COMPONENTES PRINCIPALES Y FACTORES 54
FACTORES DE ENRIQUECIMIENTO 67

VIII CONCLUSIONES **72**

IX ANEXO 1 CONCENTRACIÓN DE METALES Y VARIABLES FISICOQUÍMICAS EN LA ZONA DE ESTUDIO **73**

ANEXO II CONCENTRACIÓN NORMALIZADA EN MG KG^{-1} DE METALES EN LA ZONA DE ESTUDIO. **74**

X BIBLIOGRAFÍA: **75**

Indice de Tablas

Tabla 1 Tipos de cationes metálicos. Tomado de McEldowney et al., 1993. 3
Tabla 2 Actividades humanas que han provocado un incremento en la concentración de metales en el medio ambiente y sus efectos Tomado de McEldowney et al., 1993. 5
Tabla 3 Relación de la movilidad de los metales con respecto al pH. Tomado de Kennish, 1992. 7
Tabla 4. Concentraciones (µg g-1) de Metales en sedimentos Contaminados y No Contaminados. Tomada de Kennish, 1992. 17
Tabla 5. Factores de Enriquecimiento promedio para diferentes áreas en Estados Unidos. Tomado de Kennish, 1992. 17
Tabla 6. Toxicología del As, Pb y Hg en humanos 18
Tabla 7. Toxicidad comparativa de metales. Tomado de McEldowney *et al.*, 1993. 19
Tabla 8. Clasificación de los elementos de acuerdo a su toxicidad y disponibilidad. Tomado de Kennish, 1992. 20
Tabla 9. Factores que influyen en la toxicidad de los metales pesados en solución. Tomado de Libes, 1992. ..21
Tabla 10. Concentración de metales (media geométrica) en fauna marina en ppm peso húmedo (+) y ppm peso seco. Tomado de Kennish, 1992. 22
Tabla 11. Elementos tóxicos de importancia en la Contaminación Marina basados en el abastecimiento potencial y la toxicidad, listados en orden de toxicidad decreciente. Tomado de Kennish, 1992. 24
Tabla 12. Hábitats y comunidades mayores de los ecosistemas lóticos. Tomado de Kennish, 1992. 25
Tabla 13. Nombre y localización de estaciones en el área de estudio 32
Tabla 14 Técnicas analíticas 34
Tabla 15 Medias y Desviaciones estándar de las concentraciones de metales en del Material de Referencia reportados por la NRC y los obtenidos en laboratorio. 42
Tabla 16 Límites de detección de los metales analizados. 43
Tabla 17. Determinación de metales (mg/Kg) en agua desionizada, HCl, HNO_3 y HF 43
Tabla 18. Coeficiente de variación de las técnicas analíticas de %M.O. y %$CaCO_3$. 43
Tabla 19. Concentraciones de metales (µg g^{-1}) reportadas en sedimentos de diversos cuerpos de agua. 46
Tabla 20. Matriz de correlación entre variables del grupo Dulce. 49
Tabla 21. Matriz de correlación entre variables del grupo Estuarino. 51
Tabla 22 Análisis de componentes principales para el grupo Dulce. 55
Tabla 23 Análisis de Componentes Principales en el grupo Estuarino. 55
Tabla 24 Análisis de Factores para el grupo Dulce. 56
Tabla 25 Análisis de Factores para el Grupo Estuarino. 57
Tabla 26 Prueba de t de Student para los coeficientes de correlación obtenidos de las concentraciones de metales en el río Verde. 62
Tabla 27 Prueba de t de Student para los coeficientes de correlación obtenidos de los parámetros fisico-químicos en el río Verde. 66
Tabla 28. Factores de Enriquecimiento en los grupos Río, Río2, El Azufre, Ch-P y Ch-P2. 71

Indice de Figuras

Figura 1 Tabla Periódica de los elementos. Metales!, Metaloides•, Metales pesados en base a su densidad (gcm^{-3}) ∈ y no Metales √ Tomada de McEldowney *et al.*, 1993. 2
Figura 2 Fuentes y rutas de metales en el medio ambiente. Tomado de Kennish, 1994 4
Figura 3. Solubilidad teórica de los metales en función del pH. Tomado de McEldowney *et al.*, 1993. 8
Figura 4 Tipos de especies metálicas presentes en el agua. A= En solución verdadera. B= Dialisables. C= Filtrable en membrana. D= Filtrable y/o asociados con coloides y material particulado suspendido (McEldowney *et al.*, 1993). 11
Figura 5 Modelo conceptual del comportamiento de metales en la frontera redox. Tomado de Balistrieri *et al.* (1992) 13
Fig. 6 Ciclo biogeoquímico del Mn. Tomado de Carlton y Kelly, 1988 14
Fig. 7 Area de estudio 28
Figura 8 (a) Distribución de tamaño de grano ≥ 3 ϕ de las muestras estudiadas. 37
Figura 9 Dendograma de distribución de tamaño de grano en el río Verde 41
Figura 10 Dendograma de distribución de tamaño de grano en el río San Francisco 41
Figura 11 Dendograma de distribución de tamaño de grano en el SLECh-P 41
Figura 12 Dendograma de datos crudos de concentración de metales y variables fisicoquímicas en la zona de estudio 44
Figura 13. Diagrama esquemático de los factores observados en el grupo Dulce. 59
Figura 14. Diagrama esquemático de los factores del grupo Estuarino 59
Figura 15 Dendograma de estaciones de la zona de estudio, utilizando como base la matriz de similitudes. 61
Figura 16 Variación espacial de a) Cobalto, b) Cobre, c) Manganeso, d) Niquel e) Plomo, f) Zinc y g) Litio en el río Verde. 64
Figura 17. Variación espacial de parámetros fisico-químicos a)O_2 disuelto, b)S°/oo, c)T°C y d)pH en el río Verde 65
Figura 18 Variación espacial de a) Cobalto, b) Cobre, c) Manganeso y d) Níquel en sedimentos recientes del SLECh-P 68
Figura 19 Variación espacial de a) Oxígeno disuelto, b) pH, c) Temperatura, d) salinidad, e) %MO y f) % $CaCO_3$ del SLECh-P. 70

Introducción:

I Metales y metaloides

1.1Clasificación

Del total de elementos conocidos, por sus propiedades y características, 108 son considerados metales verdaderos (por ejemplo Cu, Pb, Zn) y 7 como semi-metales o metaloides (por ejemplo As, Se, Te). Estos últimos presentan las mismas propiedades físicas de los metales, pero químicamente se comportan como elementos no metálicos (Fig. 1).

El término metales pesados se refiere a los elementos metálicos localizados en la parte baja de la Tabla Periódica, con pesos atómicos altos (>100) o con una densidad relativa >5 g cm^{-3}. Ya que en el presente trabajo se analizaron elementos del grupo de metales pesados (Co, Cu, Mn, Ni, Pb y Zn) y el Li del grupo de metales, se utiliza el término metales como una generalidad.

Los metales pueden ser divididos, de acuerdo a su riqueza porcentual en la corteza terrestre, como abundantes (>0.1%) por ejemplo Al, Mn, Mg, Cr, Fe, y en escasos (<0.1%) por ejemplo Cu, Pb, Zn, Ni, Mo, Ag, As, Sb, Cd, Co y Hg (Skinner, 1974).

1.2 Características

Las características de un metal verdadero son: buen conductor de electricidad, maleable, dúctil, con apariencia brillante, alta conductividad térmica y tienden a reaccionar como cationes cargados positivamente (Skinner, 1974; McEldowney *et al.*, 1993). Su posición en la tabla periódica (Tabla 1) se relaciona con sus propiedades químicas (Sección 1.4), toxicidad (Sección 1.5) y situación en el ambiente (Sección 1.3). Los metales son elementos transicionales capaces de formar compuestos coordinados estables con un amplio rango de ligandos orgánicos e inorgánicos.

Las características químicas de los metales están relacionadas con su habilidad para comportarse como ácidos de Lewis (aceptores de electrones), y la coordinación metálica se dará con una base de Lewis (elementos o compuestos que donen electrones) que generalmente contienen Oxígeno (OH), Nitrógeno (NH) y Azufre (SH).

Per	Ia	IIa	IIIa	Iva	Va	Via	VIIa	VIIIa			Ib	IIb	IIIb	IVb	Vb	VIb	VII b	0
1	^{1}H √																	^{2}He √
2	^{3}Li !	^{4}Be !											^{5}B √	^{6}C √	^{7}N √	^{8}O √	^{9}F √	^{10}Ne √
3	^{11}Na !	^{12}Mg !											^{13}Al !	^{14}Si •	^{15}P √	^{16}S √	^{17}Cl √	^{18}Ar √
4	^{19}K !	^{20}Ca !	^{21}Sc !	^{22}Ti !	^{23}V ∈	^{24}Cr ∈	^{25}Mn ∈	^{26}Fe ∈	^{27}Co ∈	^{28}Ni ∈	^{29}Cu ∈	^{30}Zn ∈	^{31}Ga ∈	^{32}Ge •	^{33}As •	^{34}Se •	^{35}Br √	^{36}Kr √
5	^{37}Rb !	^{38}Sr !	^{39}Y !	^{40}Zr ∈	^{41}Nb ∈	^{42}Mo ∈	^{43}Te ∈	^{44}Ru ∈	^{45}Rh ∈	^{46}Pd ∈	^{47}Ag ∈	^{48}Cd ∈	^{49}In ∈	^{50}Sn ∈	^{51}Sb •	^{52}Te •	^{53}I √	^{54}Xe √
6	^{55}Cs !	^{56}Ba !	^{57}La ∈	^{72}Hf ∈	^{73}Ta ∈	^{74}W ∈	^{75}Re ∈	^{76}Os ∈	^{77}Ir ∈	^{78}Pt ∈	^{79}Au ∈	^{80}Hg ∈	^{81}Tl ∈	^{82}Pb ∈	^{83}Bi ∈	^{84}Po ∈	^{85}At √	^{86}Rn √
7	^{87}Fr !	^{88}Ra !	^{89}Ac !	^{104}Rf !														

Elementos de transición interna.

^{58}Ce ∈	^{59}Pr ∈	^{60}Nd ∈	^{61}Pm !	^{62}Sm ∈	^{63}Eu ∈	^{64}Gd !	^{65}Tb ∈	^{66}Dy ∈	^{67}Ho ∈	^{68}Er ∈	^{69}Tm ∈	^{70}Yb ∈	^{71}Lu ∈
^{90}Th ∈	^{91}Pa ∈	^{92}U ∈	^{93}Np ∈	^{94}Pu ∈	^{95}Am ∈	^{96}Cm !	^{97}Bk !	^{98}Cf !	^{99}Es !	^{100}Fm !	^{101}Md !	^{102}No !	^{103}Lr !

Figura 1 Tabla Periódica de los elementos. Metales!, Metaloides•, Metales pesados en base a su densidad (gcm^{-3}) ∈ y no Metales √ Tomada de McEldowney *et al.*, 1993.

Tabla 1 Tipos de cationes metálicos. Tomado de McEldowney et al., 1993.

CATIONES METÁLICOS DEL TIPO A	CATIONES METÁLICOS DE TRANSICIÓN	CATIONES METÁLICOS DEL TIPO B
Configuración electrónica de gas inerte, baja polaribilidad "esferas duras", (H^+), Li^+, Na^+, K^+, Be^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Sc^{3+}, La^{3+}, Si^{4+}, Ti^{4+}, Zi^{4+}.	De uno a nueve electrones en la capa externa, esféricamente asimétricos V^{2+}, Cr^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Ti^{3+}, V^{3+}, Cr^{3+}, Mn^{3+}, Fe^{3+}, Co^{3+}.	Su número electrónico corresponde al $N_1{}^0$, Pd^0 y Pt^0 (10 o 12 electrones en la capa externa), baja electronegatividad, alta polaribilidad, "esferas suaves", Cu^+, Ag^+, Au^+, Tl^+, Ga^+, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}, Pb^{2+}, Sn^{2+}, Tl^{2+}, Au^{3+}, In^{3+}, Bi^{3+}.

Los elementos metálicos tienen energías de ionización bajas, los electrones de la capa externa se pierden fácilmente y da como resultado la formación de un ion positivo, que ocasiona un desbalance de carga. Esto lleva a los electrones exteriores a replegarse hacia el núcleo, lo que reduce el radio atómico y afecta la densidad de carga o energía electrostática (McEldowney *et al.*, 1993).

Las energías de ionización se distribuyen en la Tabla Periódica, encontrándose la mayor en el primer Periodo de la Familia VII B (F) y la menor en el séptimo Periodo de la Familia I A (Fr).

1.3 Procedencia

Los metales en forma natural se encuentran en los minerales y es a través de la intemperización y la erosión que llegan al medio ambiente acuático. El incremento de la contaminación por metales en los sistemas lóticos y lacustres costeros, es atribuible en forma directa a la industrialización y el desarrollo en la zona costera (Kennish, 1992).

Una fracción significativa de los metales en algunos estuarios proviene de los desechos domésticos (por ejemplo el Cu, Pb y Zn son liberados de las cañerías y tanques de los sistemas domésticos) e industriales (por ejemplo el Ni, Zn y Co son producto de actividades mineras, acabado de metales y su manufactura, y est{an presentes en tintes, pinturas y textiles) (Kennish, 1992) (Fig. 2).

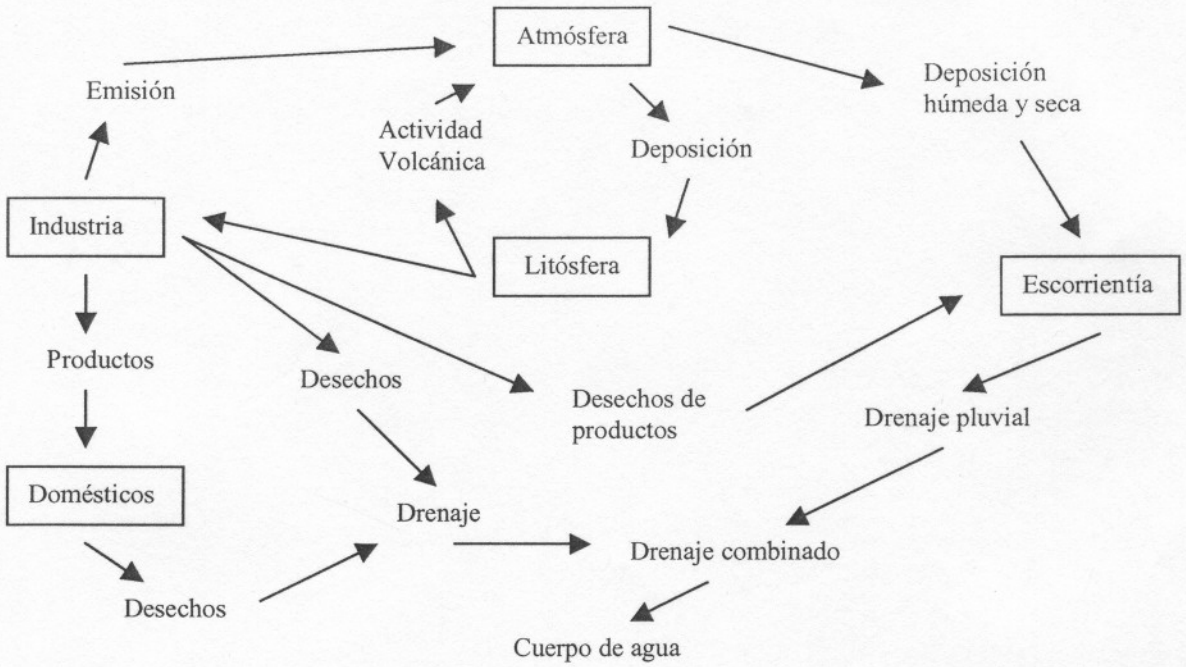


Figura 2 Fuentes y rutas de metales en el medio ambiente. Tomado de Kennish, 1994.

Los metales son liberados al medio ambiente por el uso de combustibles fósiles, por el uso de pinturas anti-incrustantes, por los efluentes de estaciones eléctricas, lodos activos, cenizas, dragados, emisiones de automóviles, efluentes de refinerías de petróleo, entre otras (Kennish, 1992; Libes, 1992; Kennish, 1994).

Así también los agroquímicos y algunos alimentos balanceados para animales contienen metales tales como Co, Cd, Mo, Zn, Mn y Cu entre otros (Irwin *et al.*, 1997, Izaguirre *et al.*, 1992).

No sólo la producción industrial ha incrementado la concentración de metales en el medio ambiente, también existe una contribución por actividades humanas realizadas en la zona costera, por ejemplo, promover la resuspensión de metales atrapados en el sedimento o la acumulación de sedimentos contaminados en los medios ambientes acuáticos –Tabla 2– (Salomons, 1980).

Tabla 2 Actividades humanas que han provocado un incremento en la concentración de metales en el medio ambiente y sus efectos Tomado de McEldowney et al., 1993.

Forma	Efecto
Directa	Desviación y regulación del flujo del río
	Destrucción del hábitat
	Alteración de las condiciones ambientales generales: temperatura, sólidos suspendidos, pH, carga orgánica, tóxicos, radionúclidos, eutroficación, etc.
	Alteración de las tramas tróficas
Indirecta	Prácticas de deforestación (erosión, mayor cantidad de sólidos)
	Incendios
	Construcción de carreteras
	Extracción de agua
	Contaminación atmosférica
	Prácticas agrícolas
	Insolación
	Régimen de temperatura en el agua
	Dinámica de nutrientes
	Entrada de detritus alóctono
	Dinámica de los sedimentos
	Morfología de canales

1.4 Transporte y movilización

La mayoría de los estudios sobre el transporte de metales a través de los estuarios y lagunas se han realizado en su mayoría en sistemas lóticos mayores, principalmente de latitudes templadas. Por lo general, estos sistemas incluyen varias zonas climáticas, biomas y regímenes de intemperización, lo que dificulta el evaluar la influencia de la cuenca de drenaje en la química estuarina y lacustre (Stallard y Edmond, 1983 en Windom *et al.*, 1988).

La mayoría de los metales que alcanzan la zona costera son descargados por los sistemas lóticos, transportándose en la materia particulada suspendida, que tiende a depositarse rápidamente en los estuarios (McEldowney *et al.*, 1993). La movilización de metales puede llevarse a cabo por lixiviación, procesos biológicos y actividades humanas (Mee, 1979). El suministro de materiales disueltos y particulados a una laguna costera depende del reservorio externo de cada material y del mecanismo de transporte que los moviliza hacia la laguna. Durante el transporte de metales, puede darse un almacenamiento

temporal o permanente en el material sedimentario de las aguas de escurrimiento, lagunas costeras, estuarios y finalmente océanos. Además, existe un transporte atmosférico, con una posterior depositación húmeda o seca (Libes, 1992; Kennish, 1992).

De acuerdo con Duinker (en Kennish, 1992) y Elliot (en Osuna-López *et al.*, 1989), las formas que los metales adquieren al ser transportados en los ríos son:

1) En solución como ion inorgánico y como complejos orgánicos e inorgánicos.
2) Adsorbidos a superficies.
3) Adsorbidos en partículas orgánicas.
4) Recubriendo las partículas detritales tras la coprecipitación y sorción con óxidos de Fe y Mn principalmente.
5) En el arreglo cristalino del material detrital.
6) Precipitados como fase pura, posiblemente en partículas detritales.

El aporte de metales a los cuerpos receptores por fuentes puntuales (origen único bien definido) o difusas (origen múltiple o no definido) puede ser regular o irregular, y su flujo entre los diferentes compartimentos del sistema se ve favorecido por las mareas, difusión y corrientes (Byrd *et al.*, 1990).

Cuando la fuente de los metales es puntual, generalmente la distribución que presentan es: altas concentraciones en la zona cercana al aporte, una disminución gradual al alejarse de esta. Cuando la fuente es difusa, por lo general no se encuentra un gradiente de concentración y en ocasiones las concentraciones son comúnmente bajas (McEldowney *et al.*, 1993).

Mediante el análisis de la distribución horizontal y vertical de los metales en sedimentos, se pueden determinar las fuentes locales de contaminación y estimar los niveles base, así como también las variaciones del metal en el tiempo (Förstner, 1980).

La movilización se define como el traslado de los metales dentro del sedimento, a través de la reducción y solubilización de los metales en estratos profundos del sedimento, seguido de la difusión de los metales en solución hacia la superficie. En caso de no existir una barrera redox entre sedimento/columna de agua, se establece un intercambio de metales entre la columna de agua y los sedimentos (Kennish, 1992; McEldowney *et al.*, 1993).

La movilización de los metales está regida por diversos factores fisicoquímicos y biológicos del sedimento y agua supradyacente (Förstner, 1980). Estos factores son: pH (Tabla 3), capacidad de intercambio catiónico e incluso tipo y abundancia de poblaciones microbianas (Sholkovitz, 1978; Gerringa, 1990; Balistieri *et al.*,1992b; McEldowney *et al.*, 1993).

Tabla 3 Relación de la movilidad de los metales con respecto al pH. Tomado de Kennish, 1992.

Movilidad	**PH 4.2-6.6 (cuerpos acuáticos ácidos)**	**pH 6.7-8.8 (cuerpos acuáticos neutros-básicos)**
Relativamente móvil	Cd, Hg, Ni y Zn	As y Cr
Moderadamente móvil	As, Be y Cr	Be, Cd, Hg y Zn
Poco móvil	Cu, Pb y Se	Cu, Pb y Ni

El incremento en la movilidad y biodisponibilidad de los metales en el sedimento se debe a cinco factores que son:

1) Disminución de pH (Fig. 3): el decremento en el pH de los sedimentos ocurre por la reducción bacteriana del SO_4 y el Fe, particularmente en aquellos sedimentos con poca capacidad de amortiguación.
2) Incremento en la concentración de sales: el incremento en iones establece competencia por sitios de adsorción y formación de complejos clorometálicos solubles, que favorecen la liberación de metales.
3) Concentraciones elevadas de agentes complejantes naturales o sintéticos: la adsorción natural de los metales a las partículas se reduce por altas concentraciones de complejantes.
4) Condiciones reductoras: potenciales Redox muy bajos pueden darse en la columna de agua supradyacente a los sedimentos, que permite la disolución de metales en forma iónica; sin embargo, en condiciones fuertemente reductoras la sulfato reducción propicia la precipitación de sulfuros metálicos.
5) Competencia intermetálica por sitios de adsorción: la habilidad un metal para desplazar a otro de los sitios de adsorción sigue la siguiente secuencia Pb>Cu>Zn≥Cd, y en sedimentos orgánicos tenemos Pb>Cu>Cd>Zn (Gerringa, 1990).

1.5 Fisicoquímica y Biogeoquímica.

El comportamiento fisicoquímico y biogeoquímico de los metales en los sistemas lóticos y lacustres es muy variable (GESAMP, 1987 en Elbaz *et al.*, 1996). Los metales en aguas naturales pueden estar presentes en: a) forma disuelta, en especies iónicas hidratadas, solubles o insolubles que presenta las menores concentraciones (Fig. 4); b) forma coloidal particulada, o c) formando complejos con ligandos orgánicos e inorgánicos, mediante uniones electrostáticas o de coordinación.

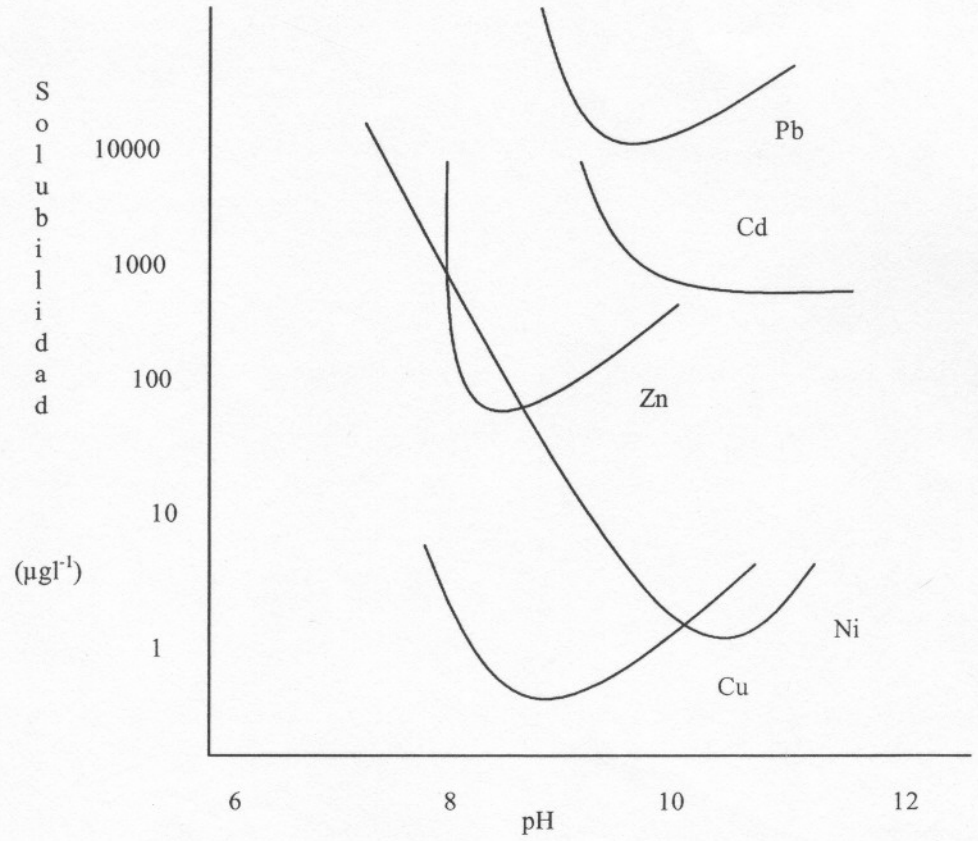


Figura 3. Solubilidad teórica de los metales en función del pH. Tomado de McEldowney *et al.*, 1993.

También, los metales en el medio ambiente pueden encontrarse formando minerales (Skinner, 1974), por ejemplo en minerales refractarios de sílice como la albita ($NaAlSi_3O_8$),

anortita ($CaAl_2Si_2O_8$), olivino (Mg_2SiO_4) o minerales menos refractarios como la magnetita (Fe_3O_4), la goetita ($HFeO_2$), la siderita ($FeCO_3$) y magnesita ($MgCO_3$).

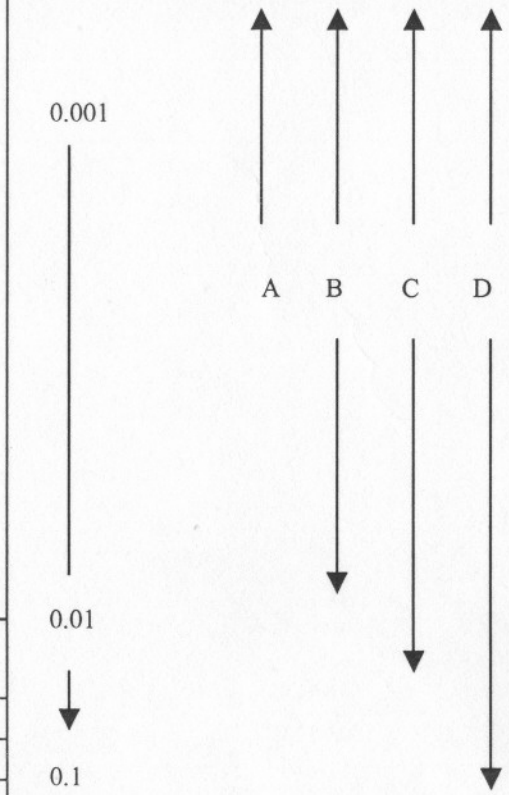
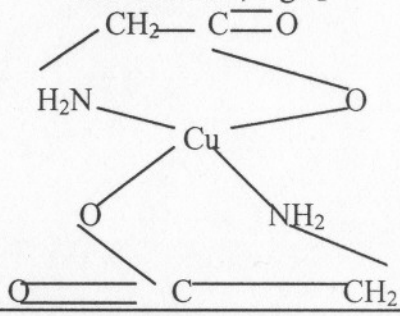
Los metales disueltos en el medio acuático se reciclan, aunque la mayoría de ellos son finalmente depositados en el sedimento. El reciclaje involucra la remoción de los elementos en solución, por coprecipitación con materia particulada o adsorción en las superficies de partículas, deposición y redisolución (Kennish, 1992; De la Lanza y Cazares, 1994).

El ciclo biogeoquímico de los metales está determinado, en gran medida, por las interacciones con los sedimentos, ya que los metales depositados se retienen por largo tiempo en el humus y sedimento (McEldowney *et al.*, 1993; Krumgalz *et al.*; 1992; Libes,1992).

Las interacciones metal-sedimento dependen del tamaño de grano; los metales se asocian principalmente con la fracción limo/arcilla (partículas con un tamaño de grano <0.063 mm) debido a su gran área superficial relativa y a las fuertes propiedades adsorptivas que presentan (Coker, 1995 y Krumgalz *et al*, 1992).

Como se mencionó anteriormente la biogeoquímica de los metales depende en gran medida del pH y de acuerdo con Hem (en De la Lanza, 1994) y Byrd *et al.* (1990), las variaciones de pH influyen de las siguientes maneras:

a) Formación de complejos insolubles: el pH determina el tipo de complejo insoluble que se forma, por ejemplo el Al disuelto a un pH <6 forma AlF_3 y a mayor pH forma $Al(OH)_3$ (Gerringa, 1990).
b) Estado de oxidación: el pH determina el estado de oxidación de algunos metales, por ejemplo Cu^{2+} a pH >6.y Cu^{1+} a pH <6.
c) Solubilidad: el pH determina la solubilidad de algunos metales, por ejemplo la precipitación de Fe y Mn es mayor a pH alto.
d) Movilidad: la trasferencia de metales hacia el agua intersticial y sedimentos, se incrementa a pH bajos (Förstner *et al*, 1989; Balistieri *et al.*, 1992a).

Especies metálicas	Rango de diámetro (µm)	Ejemplos
Iones libres en agua Entidades iónicas complejas Iones apareados y complejos inorgánicos. Complejos orgánicos, quelatos y compuestos.		$Fe(H_2O)_6^{3+}$, $Cu(H_2O)_6^{2+}$ AsO_4^{3-}, UO_2^{2+} ,Vo_3^- $CuOH^+$, $CuCO_3^0$, $Pb(CO_2)_2^{2-}$ $AgSH^0$, $CdCl^+$, $Zn(OH)^{3-}$ $Me\text{-}OOCR^{n+}$, HgR_2 
Metales unidos a material orgánico de alto peso molecular.		
Coloides altamente dispersados		Polímeros de Me-ácido húmico/fúlvico
Metales adsorbidos en coloides		FeOOH, hidróxidos de Mn(IV)
Precipitados, partículas minerales y orgánicas.		$Me.aq^{n+}$, $Me_n(OH)_y$, $MeCO_3$, etc. En arcillas FeOOH, orgánicos $ZnSiO_3$, $CuCO_3$, CdS en FeS, PbS.
Metales presentes en biota viva y muerta.		Metales en algas.

*Me= Metal

Figura 4 Tipos de especies metálicas presentes en el agua. A= En solución verdadera. B= Dialisables. C= Filtrable en membrana. D= Filtrable y/o asociados con coloides y material particulado suspendido (McEldowney *et al.*, 1993).

Por otro lado, las reacciones de los metales con la materia orgánica son de quelación y complejación, en las que los grupos funcionales (carboxilos, hidroxilos, aminos, quinonas, etc.) juegan un papel importante (Rashid y Leonard, 1973; Gerringa, 1990; Kennish, 1992; McEldowney *et al.*, 1993).

Las limitantes de estas reacciones son la disponibilidad de ligandos orgánicos y la reactividad de los diferentes metales. En ausencia de ligandos orgánicos el Co, Mn y Cd existen principalmente como cationes libres, el Cu, Pb y Fe forman complejos con oxhidróxidos y sulfuros y el Zn y Ni tienen un comportamiento intermedio entre estos grupos (McEldowney *et al.*, 1993).

La disponibilidad de sitios de complejamiento depende de la cantidad y tipo de materia orgánica, que a su vez depende de la actividad microbiana. Cuando los suelos se encuentran prístinos la microbiota representa el 90% de la biomasa y lleva a cabo el 90% de la descomposición de la materia orgánica; si esta actividad es interrumpida, la capacidad de los suelos a acumular y retener metales se modifica dependiendo de las características propias del sistema en cuestión (McEldowney *et al.*, 1993).

Durante la degradación de la materia orgánica en condiciones aeróbicas, la fuerza de unión del Cu disminuye y se facilita la liberación hacia el agua, por lo que existe una relación directa entre la degradación de la materia orgánica y la concentración de Cu (Skrabal *et al.*, 1999 y Gerringa, 1990).

Los suelos arcillosos poseen un alto contenido de materia orgánica, que es abundante en sitios de intercambio catiónico y ligandos orgánicos capaces de complejar iones metálicos, lo que permite la acumulación de grandes cantidades de metales (Kennish, 1992; McEldowney *et al.*, 1993). El sedimento actúa como un subsistema con regulación propia y su metabolismo está gobernado por la relación inversa entre el aporte de materia orgánica y disponibilidad de oxígeno, que conjuntamente con otros compartimentos del ecosistema, aumenta el tiempo de residencia de ciertos metales en el sistema en general.

La materia orgánica está compuesta en mayor proporción por ácidos húmicos y fúlvicos, que son productos de la degradación de materia orgánica de origen vegetal (Kennish, 1992). Carbohidratos, aminoácidos y fenoles (polímeros solubles) son constituyentes de los ácidos húmicos y fúlvicos (De la Lanza y Cazares, 1994), que forman

compuestos organometálicos estables bajo la secuencia Irwing-Williams (Buffle, 1990) Ba<Sr<Ca<Mg<Mn<Fe<Co<Ni<Cu<Zn. En este complejo metal-materia orgánica, los metales no manifiestan sus propiedades catiónicas (Kennish, 1992) y bajo condiciones reductoras, los materiales húmicos son trampas para metales, al igual que los limos y arcillas con recubrimientos orgánicos (Coker, 1995).

Cuando los metales se complejan con ácidos húmicos, ya no reaccionan con sulfuros, hidróxidos y carbonatos. Estos tienden a formar sales insolubles, por lo que los aniones de estas sales permanecen en solución (Rashid y Leonard, 1973).

Las concentraciones de materia orgánica y oxígeno establecen la formación de la frontera redox (Fig. 5), que crean diferencias en las especies químicas y perfiles de concentración de los elementos, particularmente los sensibles a la diferentes condiciones redox (Balistieri 1992a). Por ejemplo, la reducción de óxido de Fe ocurre en el sedimento reductor, el Fe reducido se difunde hacia la interfase sedimento agua donde es inmediatamente oxidado.

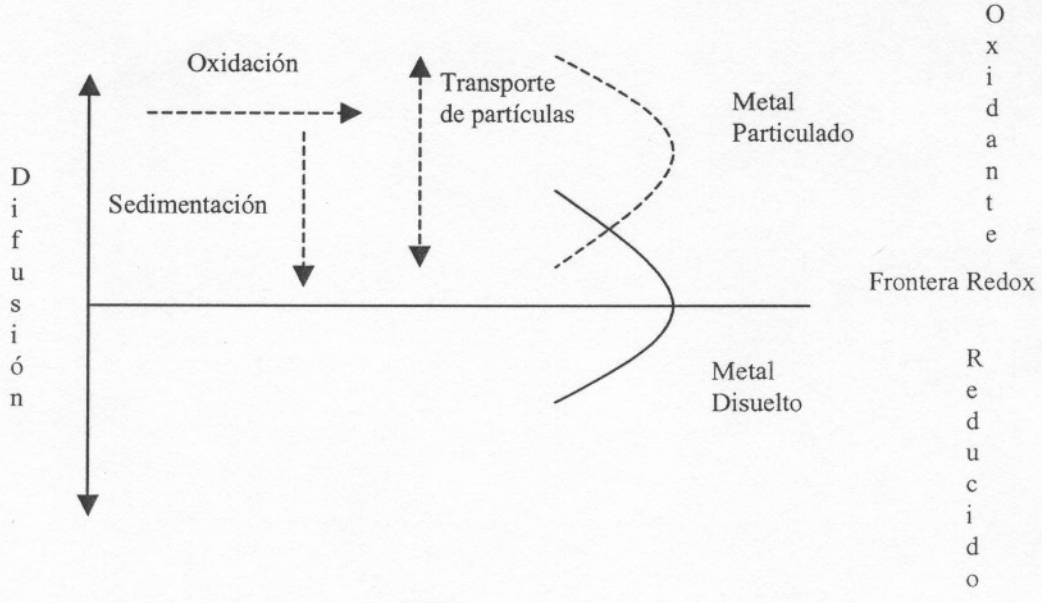


Figura 5 Modelo conceptual del comportamiento de metales en la frontera redox. Tomado de Balistrieri *et al.* (1992).

Como podemos observar en la figura 6, el flujo de Mn entre agua y sedimento es bidireccional, la remoción al sedimento y liberación al agua son procesos independientes que pueden estar desacoplados en espacio y tiempo.

El Mn disuelto es reactivo con partículas y materia orgánica y los cambios en cantidad o calidad, de estos últimos, modifican la velocidad a la que el Mn se asocia. La depositación del Mn puede ser pasiva, por asentamiento gravitacional, o activa, a través de la actividad de organismos bentónicos filtradores.

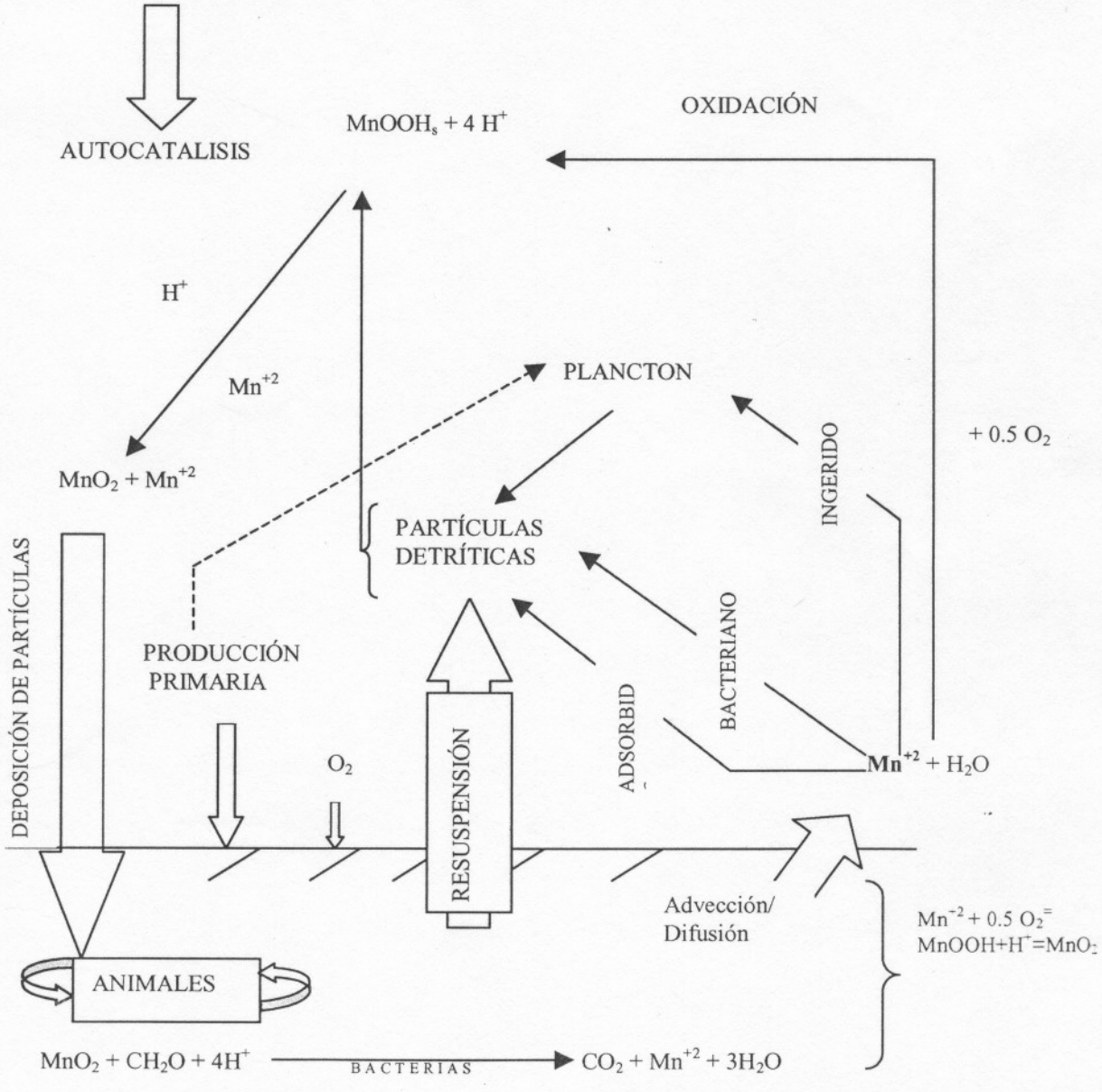


Fig. 6 Ciclo biogeoquímico del Mn. Tomado de Carlton y Kelly, 1988.

Una vez que el Mn se ha incorporado al sedimento, sus óxidos en la fase sólida pueden reducirse durante la descomposición de la materia orgánica; el Mn reducido regresa a la columna de agua por procesos de difusión y advección entre el sedimento y el agua si no existe una barrera redos entre ambos (Carlton y Kelly, 1988).

El cambio de fuerza iónica determina la biogeoquímica de metales durante el mezclado de las aguas continentales y marinas (Sholkovitz, 1978). El Fe en los ríos existe principalmente como coloides orgánicos e inorgánicos, los que desestabilizan y floculan al contacto con agua marina, formando flóculos (típicamente >0.4µm) que en función de la fuerza hidráulica sedimentan en los estuarios (Mayer, 1999).

Con un incremento de salinidad >5 ‰ los cationes son desadsorbidos por el incremento de Na, Mg y K que compiten con mayor afinidad por los sitios de intercambio. Finalmente la mayor parte de la floculación se completa a una salinidad de 15 ‰ (Libes, 1992).

La remoción durante el mezclado estuarino a gran escala de Fe disuelto(80-100%) es dibido a la floculación de un pequeño porcentaje (5-10%) de materia orgánica disuelta, mientras que la desorción del Cd es debida a la complejación con cloruros y sulfuros por los efectos del incremento de la fuerza iónica (Elbaz *et al.*, 1996).

Sholkovitz (1978) propone el siguiente modelo para predecir la reactividad de los metales en los estuarios:

1) En el agua de río, existe una fracción de metales traza disueltos, en asociación fisicoquímica con ácidos húmicos e hidróxidos de Fe.
2) La remoción de metales traza resulta de la floculación de coloides y/o de su absorción en los flóculos de ácidos húmicos e hidróxidos de Fe.
3) La remoción de los metales en función de la salinidad durante el mezclado estuarino, está determinada en agua salobre por la afinidad relativa de los metales por aniones y ácidos húmicos e hidróxidos de Fe/Mn en presencia de cationes.

1.6 Factores de enriquecimiento.

Factor de enriquecimiento se define como el incremento en concentración de un elemento sobre sus niveles naturales o sobre un nivel de referencia. El registro histórico y los factores de enriquecimiento de los metales en un ecosistema se determinan mediante el

análisis de sus concentraciones en sedimentos (Salomons, 1980; Förstner y Witman, 1981; Förstner, 1989; Horowitz, 1991 en Villaescusa, 1996; Giordano, *et al.*, 1992; Evans, 1995).

El Factor de enriquecimiento se puede calcular comparando la composición entre sedimentos modernos y anteriores a la industrialización a gran escala. Esto se basa en que los sedimentos depositados en un estuario contienen un registro del estado de contaminación en el momento de depositación y la secuencia sedimentaria permite definir estratos.

En caso de carecer de información sobre los niveles de concentración de los metales en núcleo sedimentario se pueden utilizar como valores referencia los obtenidos en otras zonas similares (Loring y Rantala, 1992).

Los metales presentes en sedimentos recientes pueden dividirse en 2 categorías de acuerdo con su fuente de origen predominante en: 1) litogénicos, el zirconio, rubidio y estroncio que derivan de procesos de lixiviación de rocas y 2) antropogénicos metales cuya concentración se ha enriquecido en su mayoría como resultado de las actividades humanas (Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Hg y Pb entre otros) –Tabla 4— (Villaescusa, 1996).

En la tabla 5 se muestran factores de enriquecimiento de metales en diversas áreas de estudio (Kennish, 1992).

1.7 Toxicología

Los eventos históricos asociados con la toxicidad de los metales se remontan hasta 3,000 a.C. con la invención de la metalurgia por el hombre. Por ejemplo, intoxicación con Pb se considera fue la causante del decaimiento del Imperio Romano, cuyo consumo *per capita* era de aproximadamente 20 mg Pb $día^{-1}$ a través del vino. Esta concentración afecta al sistema nervioso y reproductivo del ser humano. El caso que probablemente es más conocido a nivel mundial es, sin duda, la Bahía de Minamata (1960), donde se dio el envenenamiento de los pobladores por ingestión de productos contaminados con metil mercurio, con un total de 3,500 víctimas (McEldowney *et al.*, 1993).

Tabla 4. Concentraciones (µg g-1) de Metales en sedimentos Contaminados y No Contaminados. Tomada de Kennish, 1992.

Sedimento	Ag	As	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Hg	Mn	Ni	Pb	Sn	V	Zn
Escocia área de control (media)	<0.2	8	3.4	34	64	37	5.3 *10^4	0.1	1100	50	86	19	250	160
Lodos activados (máx.)	5	24	7	40	310	210	6.1 *10^4	2.2	1000	70	320	100	400	830
California área de control (mediana)	0.2	-	0.33	-	22	8.3	-	0.043	-	9.7	6.1	-	-	43
Los Angeles aguas residuales (máx.)	27	-	66	-	1500	940	-	5.4	-	130	580	-	-	2900
Inglaterra estuario Humber (máx.)	-	-	-	30	200	160	9.2 *10^4	-	1100	63	220	-	2000	430
Inglaterra estuario de control (típicas)	0.1	13	0.3	10	37	19	1.9 *10^4	0.12	420	28	39	28	-	98
Desperdicio de minería (Máx.)	4.1	2500	1.2	22	37	2500	5.8 *10^4	0.22	560	35	290	1700	-	3500
Tasmania Estuario-Refinería (máx)	-	-	860	140	200	>400	16 *10^4	100	8900	42	1000	-	-	>10 *10^4
Noruega smelting (máx)	190	-	850	-	-	12000	-	-	-	-	31000	1350	-	12 *10^3
Océano Pacífico arcilla pelágica (máx.)	-	-	-	150	-	1200	7.5 *10^4	-	38 *10^3	1300	-	-	-	390

Tabla 5. Factores de Enriquecimiento promedio para diferentes áreas en Estados Unidos. Tomado de Kennish, 1992.

Area	Cr	Mn	Ni	Cu	Zn	Pb
Bahía Chesapeake	1	2	1	1	5	5
Superior (0-75km)	1	3-6	-	2	6-8	4-7
Medio (75-200 km)	1	1	-	1	4-6	3-4
Bajo (200-300 km)	1	<1	-	1	2-4	2-4
Puerto de Baltimore	4	1	1	-	8	-
Hampton Roads	1	1	1	2-4	5-10	7-21
Río Susquehanna	0.6	6	3	2	8	7
Boca de la Bahía de Chesapeake	0.7	0.8	0.6	0.2	2	3
Bahía Delaware	3	-	12	2	10	16
Bahía de San Francisco	-	<1	2	2	2	-

Tabla 6. Toxicología del As, Pb y Hg en humanos.

Elemento	Forma de entrada al cuerpo	Vía de absorción	Distribución	Organos blanco	Metabolismo	Eliminación
As	Sales de arsénico inorgánico	Gastrointestinal, piel vías respiratorias.	Eritrocitos, hígado, pulmones, riñones, pared de las vías gastrointestinales, bazo, músculo, tejido nervioso, piel cabello y huesos (años).	Aumenta la permeabilidad vascular lo que origina vasodilatación y colapso vascular. No hay acoplamiento de la fosforilazión oxidativa, metabolismo celular alterado.	Se fija a los grupos sulfhidrilo de enzimas para formar compuestos tioarsenicales cíclicos estables. Sustitutos para el P inor. en la síntesis de ATP.	Principalmente renal, sudor, y heces en menor medida.
Hg	Mercurio elemental	Vías respiratorias	SNC, riñones.	SNC neuropsiquiátrica por Hg^0 y Hg^{2+}. Riñones convierten el Hg^0 a Hg^{2+}.	Hg^0 es convertido a Hg^{2+}	Orina en mayor medida y heces en menor medida.
	Inorgánico Hg^+ y Hg^{2+}	Gastrointestinal, piel	Riñones, sangre, encéfalo	Riñones, gastrointestinal	Hg^{2+} mas R-SH convertidos a Hg^+-S-R, $Hg(S\text{-}R)_2$	Orina
	Orgánico: alquilo, arilo, alcoxialquilo	Gastrointestinal, piel	Riñones, encéfalo, sangre	SNC	$R\text{-}H^+$ convertido a Hg^{2+}	Orina
Pb	Oxidos y sales de plomo inorgánico	Gastrointestinal, respiratoria, piel	Hueco, dientes, cabello, sangre, hígado, riñones.	Tejidos hematopoyéticos e hígado, SNC, riñones, unión neuromuscular	Disociación y fijación del plomo a los grupos sulfhidrilo tisulares fundamentales	Orina y heces en mayor medida, sudor en menor.
	Orgánico (tetraetil plomo)	Piel, gastrointestinal	Hígado	SNC	Desalquilación hepática, trialquilmetabolitos y disociación del Pb	Orina y heces en mayor medida, sudor en menor

*SNC= Sistema Nervioso Central

En 1972 al Norte de Irán se dio un envenenamiento por el exceso de fungicidas mercuriales durante la preservación de semillas de consumo humano. Las semillas contaminadas fueron desechadas en los ríos y lagunas de la zona, envenenando el agua y los peces; murieron 50,000 personas, y aproximadamente 100,000 más sufren de inhabilitación permanente (Förstner y Witman, 1981; Freedman, 1989 en McEldowney *et al.*, 1993).

Los efectos tóxicos reportados en humanos, por envenenamiento con algunos metales se muestran en la tabla 6.

La toxicidad de los metales decrece con el incremento de estabilidad en la configuración electrónica, la toxicidad aumenta a la par de la electropositividad. Por ejemplo, en los iones metálicos altamente electropositivos que componen a las familias IA y IIA (presentes en los sistemas biológicos como cationes libres) y los de las sub-familias IB, IIB, IIIA, la toxicidad aumenta con el número atómico. La toxicidad de los metales se presenta en la tabla 7.

En términos generales tenemos que los metales de las Familias A son menos tóxicos que las del tipo B.

Tabla 7. Toxicidad comparativa de metales. Tomado de McEldowney *et al.*, 1993.

FAMILIA	TOXICICIDAD
IA	Na<K<Rb=Cs
IIA	Mg<Ca<Sr<Ba
IB	Cu<Ag<Au
IIB	Zn<Cd<Hg
IIA	Al<Ga<In<Tl

Los metales dependiendo de la concentración en la que se encuentren pueden ser o no tóxicos para la biota. Algunos metales son esenciales para los organismos marinos y estuarinos (Co, Cu, Fe, Mn, Mo, V, Sr y Zn), pero otros son considerados a nivel mundial como contaminantes (Cd, Cr, Hg, Pb, Se, As y Sb) (Kennish, 1992) (Tabla 8).

De acuerdo con Förstner y Whittman (1981) los metales se dividen en dos grupos:

1.Esenciales (Fe, Co, Cu, Mn) requeridos por la biota a bajas concentraciones pero tóxicos a mayores concentraciones.

2. No esenciales (Hg, Pb, Se, As) no son requeridos por la biota y son tóxicos incluso a concentraciones traza.

Tabla 8. Clasificación de los elementos de acuerdo a su toxicidad y disponibilidad. Tomado de Kennish, 1992.

No Críticos			Tóxicos pero muy insolubles o raros		Muy tóxicos y relativamente accesibles		
Na	C	F	Ti	Ga	Be	As	Au
K	P	Li	Hf	La	Co	Se	Hg
Mg	Fe	Rb	Zr	Os	Ni	Te	Tl
Ca	S	Sr	W	Rh	Cu	Pd	Pb
H	Cl	Al	Nb	Ir	Zn	Ag	Sb
O	Br	Si	Ta	Ru	Sn	Cd	Bi
N			Re	Ba		Pt	

Como ejemplo de la ambivalencia para la biota entre requerimiento y toxicidad de un metal, se encuentra el Cr que es un micronutriente (elemento esencial para el metabolismo de plantas y animales). Sin embargo, cuando alcanza concentraciones altas genera enfermedades, y a concentraciones elevadas es letal (Francoise y Boury, 1991).

En general, el grado de toxicidad de algunos metales es Hg > Cd > Cu > Zn > Ni > Pb > Cr > Al > Co, y depende de las características fisicoquímicas del ambiente (Tabla 9), como el. potencial redox, transporte advectivo, mezclado, oxígeno disuelto, materia orgánica, etc. (Kennish, 1992). En general el impacto de los metales depende de su toxicidad, concentración, tiempo de exposición del organismo, biodisponibilidad y bioacumulación (McEldowney *et al.,* 1993).

Son particularmente tóxicos a nivel celular los metales que se encuentran en formas análogas a los nutrientes, como el Pb en la sangre que mimetiza al Fe. La acumulación a nivel celular, de metales no esenciales, se lleva a cabo por difusión pasiva a través de la membrana celular en dos pasos: 1) los metales se unen a la pared celular externa y 2) por el gradiente de concentración que se forma, penetran la membrana (McEldowney *et al.*, 1993). Esto en algunos casos puede no ser tan simple debido a la particular impermeabilidad de la membrana.

Tabla 9. Factores que influyen en la toxicidad de los metales pesados en solución. Tomado de Libes, 1992.

Forma del metal en el agua	Inorgánica Orgánica	Soluble Particulado	Ion
			Ion complejado
			Ion quelado
			Molécula
			Coloidal
			Precipitado
			Adsorbido
Presencia de otros metales o contaminantes		Sinergia	
		No hay interacción	
		Antagonismo	
Factores ambientales		Temperatura	
		PH	
		Concentración de oxígeno disuelto	
		Intensidad luminosa	
		Salinidad	
Organismo		Estadío (huevo, larva)	
		Cambios en su ciclo de vida (reproducción, desove)	
		Edad y tamaño	
		Sexo	
		Nivel nutricional	
		Actividad	
		Protección adicional (conchas)	
		Adaptación a los metales	
		Cambios en comportamiento	

La homeostasis de cationes metálicos en los organismos, se lleva a cabo en los lisosomas y está fuertemente ligada a la complejación, principalmente por moléculas que contienen sulfuros tales como aminoácidos, péptidos y proteínas, en particular las proteínas ricas en azufre (metalotioneínas), tienen gran afinidad por los metales (Kennish, 1992).

Las repuestas de los organismos a los efectos tóxicos de los diferentes metales son muy variables y se dan a nivel fisiológico por alteración de consumo de oxígeno, metabolismo, eficiencia digestiva, inflamación de tejidos; nivel reproductivo: porcambios en el comportamiento y mutación; y en el desarrollo por inhibición del crecimiento y degeneración de tejidos (Kennish, 1992).

El mecanismo de detoxificación es muy variable. Este puede ocurrir por almacenamiento de metales en estructura ósea, concreciones o matriz intracelular, liberación de metales a través de heces, huevos, productos extracelulares, etc. (Kennish, 1992).

Diversos trabajos de investigación han comprobado la presencia de metales en mamíferos, crustáceos, moluscos, anélidos y algas (Tabla 10).

Tabla 10. Concentración de metales (media geométrica) en fauna marina en ppm peso húmedo (+) y ppm peso seco. Tomado de Kennish, 1992.

Metal	Fitoplán cton	Algas	Mejillón	Ostiones	Gasteró podos	Crustáceos	Peces	Mamíferos
As	-	20	15	10	20	30	10	-
Cd	2	0.5	2	10	6	1	0.2	2.2-11.6(+)
Cu	7	15	10	100	60	70	3	14.5-386 (m)
Pb	4	4	5	3	5	1	3	0.3-34.2 (s)
Hg	0.17	0.15	0.4	0.4	0.2	0.4	0.4	0.1-700(s)
Ni	3	3	3	1	2	2	1	-
Ag	0.2	0.2	0.3	-	1	1	0.1	-
Zn	38	90	100	1700	200	200	80	-

(m)= mamíferos, (s)= focas.

La biodisponibilidad de los metales es determinada en gran medida por la formación de compuestos organometálicos (unión de metales con aminoácidos o ácidos húmicos) (McEldowney *et al.*, 1993) (Tabla 11).

La biodisponibilidad de los metales asociados a oxhidróxidos Mn, es mayor comparada con los metales asociados con óxhidróxidos de Fe lo que provoca que la biota bentónica de lagunas con sedimentos a pH neutro, esté expuesta a una mayor disponibilidad de metales que en las lagunas con pH ácido lo que favorece la precipitación de compuestos metalorgánicos, en lugar de oxhidróxidos de Mn (Bendell y Harvey, 1992).

La acumulación de metales por los organismos (bioacumulación) está en función de la actividad del ion metálico libre en el agua, más que de su concentración total. Sin embargo, con exepción del metil mercrio, donde se ha encontrado una elevada bioacumulación, hay poca biomagnificación (incremento de concentración del metal a la par de su ascenso en la cadena trófica), y las mayores concentraciones de metales se encuentran en individuos cercanos a la fuente (Kennish, 1992, Kennish, 1994).

II Características de los sistemas lóticos y lagunas costeras:

Las lagunas costeras son definidas como una depresión en la zona costera por debajo del nivel medio del mar, con una comunicación permanente o estacional con el océano, pero protegida por algún tipo de barrera. Las lagunas costeras ocupan aproximadamente el 13% de las líneas costeras mundiales (Lankford, 1977).

Actualmente se utilizan como puertos y áreas recreativas, donde se explotan sus recursos minerales y pesqueros (Mee, 1979). La zona costera en general y las lagunas costeras en particular, juegan un papel importante en los ciclos biogeoquímicos de los materiales ya que recibe entradas masivas de materia orgánica terrestre y nutrientes, que intercambia con el océano abierto (Gatuso *et al.*, 1998).

Los sistemas lóticos y lagunas costeras son muy sensibles a la contaminación, en especial por hidrocarburos y metales, debido a que el tiempo de residencia (τ) de estos materiales es grande y resulta en la retención a largo plazo de los contaminantes (Mee, 1979).

Los estuarios y lagunas costeras son sistemas extremadamente dinámicos usualmente caracterizados por fuertes gradientes físicos y químicos, aumentados por la actividad biológica y la intensa sedimentación y resuspensión (Ketchum, 1983 en Gatuso, *et al.*,1998). En estos sistemas se llevan a cabo grandes cambios en la especiación de compuestos orgánicos e inorgánicos (Gatuso *et al.*, 1998). Por ejemplo, los cuerpos de agua costeros tienen mayor tendencia que el océano abierto a la formación de sustancias húmicas por los grandes aportes de celulosa y lignina (Hem, 1972, en De la Lanza, 1994).

En las lagunas costeras, la erosión, el transporte y sedimentación de partículas minerales dependerá de la morfología de la laguna, las corrientes dominantes, los procesos internos, las cantidades relativas de sedimentos orgánicos e inorgánicos y los cambios en las velocidades de sedimentación (Coker, 1995). Una gran fracción de la carga particulada transportada por los ríos puede acumularse en estuarios y lagunas, donde queda atrapada y nunca alcanza la plataforma continental (Gatuso *et al.*, 1998).

Tabla 11. Elementos tóxicos de importancia en la Contaminación Marina basados en el abastecimiento potencial y la toxicidad, listados en orden de toxicidad decreciente. Tomado de Kennish, 1992.

Elemento	Velocidad de movilización (10^9 g $año^{-1}$)			Toxicidad	Indice de peligrosidad relativa ($Km^3 año^{-1}$)	
	(A)Antropogénico combustibles fósiles	(B)Natural flujo lótico	(C)Total	(D)$\mu g l^{-1}$	A/D	C/D
Hg	1.6	2.5	4.1	0.1	16000	41000
Cd	0.35	?	3.0	0.2	1750	15000
Ag	0.07	11	11.1	1	70	11100
Ni	3.7	169	164	2	1350	82000
Se	0.45	7.2	7.7	5	90	1540
Pb	3.6	110	113.6	10	360	11360
Cu	2.1	250	252.1	10	210	25210
Cr	1.5	200	201.5	10	150	20150
As	0.7	72	72.7	10	70	7270
Zn	7	720	727	20	330	36350
Mn	7.0	250	257	20	350	12850

En las aguas dulces la sedimentación es abundante, con valores típicos de 0.1 a 0.5 mm año^{1-}, por que la producción primaria es muy elevada, en general son someras y existe una mezcla de una fracción relativamente más importante de material inorgánico con la materia orgánica.

Este material inorgánico que sedimenta se puede clasificar en 4 grupos principales:

1) Evaporitas
2) Arcillas y calizas no afectadas directamente por los organismos
3) Minerales diversos y elementos metálicos poco afectados por los organismos
4) Minerales y elementos metálicos muy afectados por los organismos por consumo y regeneración, o por cambios ocasionados por los mismos en pH y condiciones redox.

El material suspendido se caracteriza por poseer una heterogeneidad espacio-temporal con variaciones entre épocas de lluvias y secas (Prat y Ward, 1994).

Las comunidades bióticas en los sistemas lóticos y lagunas costeras son variables y dependen del sistema, pero su forma general se presenta en la tabla 12.

Tabla 12. Hábitats y comunidades mayores de los ecosistemas lóticos. Tomado de Kennish, 1992.

Compartimento	Hábitat	Tipo de comunidad	Subcomunidad
Interfase agua-aire	Kinal	Kinon	Pleuston y Necton
Interfase sustrato-agua	Béntico	Biofilm	Epilithon, epipelon, epixylon y epiphyton
	Béntico	Macrofita	Haptofiton y rizofiton
	Béntico	Zoobentos	Haptobentos, herpobentos y hyporheos
	Béntico	Peces bentónicos	Rheofilous y limnofilous
Agua	Columna de agua	Plancton	Fitoplancton y Zooplancton
	Columna de agua	Necton	Peces e invertebrados pelágicos

Las características de los sistemas lóticos y lagunares presentadas aquí son una generalización, ya que cada sistema cuenta con características propias que lo definen y tienen usos particulares por el hombre (Prat y Ward, 1994).

III Justificación

La evaluación de la concentración de metales y el cálculo de factores de enriquecimiento en los cuerpos de agua estudiados, permitieron establecer los niveles basales y de contaminación, así como la toxicidad potencial de los metales estudiados.

En los ríos Verde, San Francisco y el SLECh-P no existen antecedentes de trabajos de este tipo.

La determinación de las concentraciones de metales en el sedimento de los ríos Verde y San Francisco y el SLECh-P, permitirá, bajo ciertas reservas, asumir la calidad de los recursos bióticos y abióticos que los pobladores de las zonas aledañas consumen y utilizan *de facto* o potencialmente.

IV Objetivos

4.1 Generales:

1. Determinar qué factores tienen mayor peso en la geoquímica de los metales en los ríos Verde y San Francisco, y el sistema lagunar-estuarino Chacahua-Pastoría.
2. Evaluar el estado actual de contaminación por metales en los ríos Verde, San Francisco y el sistema lagunar-estuarino Chacahua-Pastoría
3. Calcular los factores de enriquecimiento de metales para los ríos Verde, San Francisco y el sistema lagunar estuarino Chacahua-Pastoría.
4. Conocer las variaciones espaciales de concentración de metales en los ríos Verde, San Francisco y el sistema lagunar-estuarino Chacahua-Pastoría.

4.2 Particulares:

1. Evaluar los niveles de concentración de Co, Cu, Li, Mn, Ni, Pb y Zn en sedimentos recientes de los ríos Verde, San Francisco y el SLECh-P.

2. Determinar el porcentaje de materia orgánica y carbonatos en los sedimentos recientes
3. Medir *in situ* pH, oxígeno disuelto, salinidad y temperatura del agua supradyacente.
4. Relacionar los niveles de concentración de Co, Cu, Mn, Ni, Pb y Zn obtenida con los porcentajes de materia orgánica, carbonatos y la concentración de Li.
5. Determinar la variación espacial de Co, Cu, Li, Mn, Ni, Pb y Zn en los ríos Verde y San Francisco.
6. Determinar el grado de contaminación por metales en los ríos Verde, San Francisco y el sistema lagunar-estuarino Chacahua-Pastoría.

V Zona de Estudio
Lagunas Costeras

5.1 Sistema Lagunar Chacahua-Pastoría (SLECh-P)

El SLECh-P se encuentra localizado dentro del Parque Nacional "Lagunas de Chacahua" decretado, por el entonces Presidente Gral. Lázaro Cárdenas, como zona de reserva natural en el año de 1937 por su gran diversidad de especies tanto acuáticas como terrestres (Fig. 7).

El SLECh-P se encuentra localizado en la costa del Pacífico sudoeste mexicano en la parte central del estado de Oaxaca, entre 16°01'N 97°32'W y 15°57'N 97°42'W, y está compuesto por las lagunas Chacahua y Pastoría con 6.5 km^2 y 22.5 km^2 de superficie respectivamente. Las lagunas se encuentran comunicadas por un canal natural somero de 2.5 km de largo con 20 metros de ancho y con una profundidad promedio de 2 m, a través del cual existe intercambio de agua entre las lagunas. El sistema tiene conexión con el mar por dos bocas de 200 m y 170 m de ancho en Pastoría y Chacahua, respectivamente.

La cuenca de drenaje del sistema lagunar abarca aproximadamente 2,000 km^2 y la comparte con los ríos Grande, Chacalapa y San Francisco, estos últimos desembocan en la cabeza lagunar de Pastoría.

En la cuenca de drenaje de este sistema se llevan a cabo fundamentalmente actividades agrícolas y ganaderas. Dentro de los principales cultivos se encuentran pastizales, limón y papaya en las zonas aledañas a la laguna.

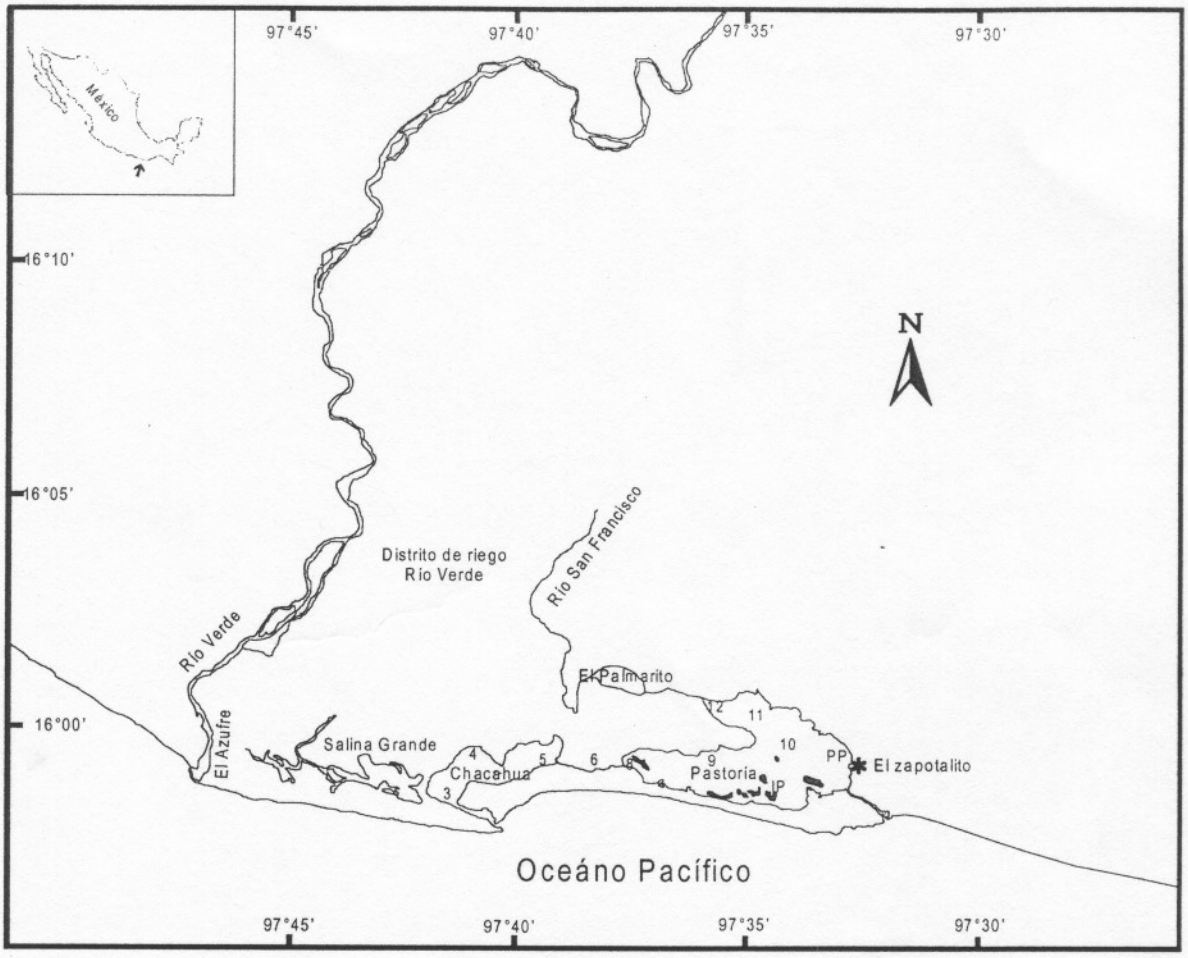


Fig. 7 Area de estudio

Las lagunas de Chacahua y Pastoría se clasifican de acuerdo con Lankford (1977) como III-A (III-B) y III-A, respectivamente, es decir su eje mayor es paralelo a línea de costa y se encuentran separadas del mar por una barrera arenosa, el aporte de ríos es escaso o muy localizado y su forma y batimetría están modificados por la acción de la marea.

El clima de la región esta clasificado como AW2 y AW0 (García, 1988) que corresponde a cálido húmedo, la temperatura media es superior a 17.5°C, las temperaturas extremas son de 32.6 y 13.7 en mayo y enero respectivamente. Con estación de lluvias entre junio y octubre y secas el resto del año con lluvias esporádicas.

La laguna de Chacahua ha experimentado un deterioro constante de sus condiciones ambientales debido al cierre de su boca por azolve natural en el año de 1985. Este cierre se relaciona con la disminución del aporte de agua dulce al sistema lagunar y la apertura de

manera artificial en 1972, por cuestiones de pesca, de la boca en la laguna de Pastoría. Sin embargo, el huracán Paulina en 1997, reabrió nuevamente la boca de Chacahua restableciendo en cierta medida las condiciones ambientales de la laguna (Sanay, 1997).

La población asentada en la zona del parque nacional fue en el año de 1992 (SEDESOL, 1992) de 1,858 habitantes, la cual depende de la pesca artesanal fundamentalmente.

Ríos

5.2 Ríos San Francisco y Verde

El río San Francisco nace en la Sierra Madre del Sur aproximadamente en los 16°13'N-97°28'W. Este río es de carácter intermitente, en sus inmediaciones en la zona alta de la sierra se siembra limón y pastizales y en las zonas cercanas a su desembocadura en la laguna de Pastoría se lleva a cabo el cultivo de papaya y cítricos, principalmente limón. El río atraviesa los poblados de San Pedro Tututepec y Sta. María Tututepec, en estos poblados la actividad principal es la agricultura de temporal de roza tumba y quema.

El agua del río San Francisco es utilizada para riego en la parte de píe de monte, por lo que el flujo de agua dulce hacia la laguna de Pastoría se ha disminuido de manera importante.

La cuenca del río Verde es una de las más importantes en el estado de Oaxaca, su área es de aproximadamente 18,000 km^2 y en el se encuentran los siguientes ríos: Nochixtlán, Cuamama, Peñoles, Etla, Tlacolula, Putla, Zapote, Sordo, Sola y Atoyac. Estos ríos confluyen para dar origen al mencionado río Verde que tiene un afluente permanente, que desemboca directamente al Pacífico Mexicano en 15°59 N-97°47' W, aproximadamente a 15 kilómetros del SLECh-P.

Por las dimensiones de la cuenca de drenaje del río Verde y los ríos que confluyen en su cauce, el agua de éste conjunta descargas urbanas, agrícolas, industriales y de extracción de minerales.

El río Verde suministra agua al distrito de riego con el mismo nombre que tiene una extensión aproximada de 196 km^2, encontrándose que el cultivo principal es de papaya y cítricos, particularmente limón.

Los estudios previos en el área son realmente pocos y se reducen a un estudio del Banco Mundial (SEDESOL, 1992) y algunas prácticas de biología de campo de la Universidad Nacional Autónoma México, sin encontrarse referencias bibliográficas en la literatura especializada sobre el tema de contaminación por metales.

5.3 Geología y Geomorfología

Las rocas ígneas y metamórficas, y en menor medida las sedimentarias, presentes en el área de estudio pertenecen a la Provincia Geológica de la Sierra Madre del Sur en su porción Oaxaqueña. Este complejo Oaxaqueño ha sido interpretado por Ortega (1981) como cinturón metamórfico de baja presión y alta temperatura, característico de la zona orogénica circumpacífica, que se expresa como el límite de placas convergentes.

En el área de estudio existen llanuras, formas lagunares, depósitos de playa, relieves montañosos, fallas y fracturas, que condicionan la red hidrográfica. Los dos grandes ambientes de sedimentación presentes son la llanura aluvial de los ríos Verde, San Francisco y Chacalapa y la morfología litoral que comprende al SLECh-P.

Los esquistos y los gneisses presentes en el área datan del Precámbrico. La roca padre del Gneiss son los granitos, sionitas, dioritas, bagros, feldespatos, areniscas y conglomerados. El Gneiss cuenta con minerales como feldespatos, cuarzo, biotita, horblenda, almandina, corinda y estaurolita, y los minerales asociados son la andalucita, apatita, cordierita, monacita y titanio (Chesterman, 1979).

Los minerales que presentan Co son la Cobaltita (CoAsS), Skuterudita ($CoNiFeAs_3$) y Linaeita (Co_3S_4); con Cu son Chalcosita (Cu_2S), Bornita (Cu_5FeS_4) y la Calcopirita ($CuFeS_2$); con Mn son Pirolusita (MnO_2), Manganita (MnO(OH)), y Rodocrosita ($MnCO_3$); con Ni son la Milerita (NiS), Pentlondita ((Fe,Ni)S) y Garnierita ($(Ni,Mg)SiO_3$); con Pb son Galena (PbS), Cerusita ($PbCO_3$) y Anglesita ($PbSO_4$); con Zn son Esfalerita (ZnS), Esmithsonita ($ZnCO_3$) y Hemimorfita ($Zn_4SI_2O_7(OH)_2$) y con Li son Tripilita ($LiFePO_4$), Ambligonita ($Li(AlF)PO_4$) y Espodumeno ($LiAlSi_2O_6$). Todos estos minerales ocurren en el granito y se asocian con turmalina, albita y lepidolita (Dana, 1952).

Los materiales de depósitos lacustres, aluvión y caliche presentes corresponden a la era Cenozóica del periodo Cuaternario hasta el reciente. En la llanura costera se presentan fenómenos de erosión que influyen en el azolvamiento de las lagunas costeras. El aluvión

está compuesto por material arenoso mal graduado y poco consolidado, depositado en las depresiones o partes bajas por acarreo desde la sierra y la desintegración del granito *in situ*.

La distribución del aluvión abarca desde los valles intermontanos hasta las márgenes de los ríos, presentándose bajo la forma de terrazas fluviales acumulativas o erosivas, que dependen de los materiales de depósito, drenaje, exposición de inundaciones, cauces abandonados, pendientes, proceso erosivo y acumulación, y patrón de escurrimiento del río.

El área de estudio se ubica en el área de Jamiltepec, y se caracteriza por estar formada por material de acarreo constituido por arenas, gravas y sedimentos limo-arcillosos.

VI Materiales y Métodos:
Muestras

6.1 Colecta y almacenamiento de Muestras

El muestreo de sedimentos recientes en cada una de las estaciones, se realizó en las siguientes áreas:

Estaciones fluviales: para el Río Verde se localizan desde "Paso de la Reina" hasta las proximidades de su desembocadura al Océano Pacífico.

Para el Río San Francisco, desde el pié de monte de la Sierra Madre del Sur, en la zona donde la cantidad de agua en el cauce permitió la toma de la muestra de agua, hasta su desembocadura a la Laguna "Palmarito", donde la salinidad medida por conductimetría fue superior a la promedio del río.

En el Río Chacalapa solo se tomó una muestra localizada en la zona donde el río cruza la carretera Panamericana.

La denominación de las estaciones y su localización se muestran en la Tabla 13.

Estaciones estuarinas: fueron realizadas en las zonas del "Azufre" y "Palmarito"; en el Azufre se tomaron 6 muestras en un punto equidistante entre la boca barra y la última estación fluvial, ya que no se encontraron variaciones en salinidad (Fig. 7).

En la laguna Palmarito se tomó una muestra en el centro del cuerpo lagunar y en la zona cercana a la desembocadura del río San Francisco.

Tabla 13. Nombre y localización de estaciones en el área de estudio.

OBSERVACIÓN	NOMBRE	Distancia (Km.) al mar
Inmediaciones de Paso Reyna	V1	58
Inmediaciones de Paso Reyna	V2	58
Margen Izquierda río Verde	V3	50
Margen Izquierda río Verde	V4	50
Margen Izquierda río Verde	V5	40
Margen Izquierda río Verde	V6	40
Margen Izquierda río Verde	V7	21
Río Verde Bajo Puente carretera Panamericana	V8	21
Presa Ricardo Flores Magón	V9	18
Dren Agrícola junto Limonera	D2	15
Dren Agrícola junto Limonera	D1	15
Margen Derecha río Verde	V10	10
Margen Derecha río Verde	V11	10
El Azufre.	EA1-EA6	1
Mezcla El Azufre	MEA	1
Barra El Azufre	BEA	0
Margen Izquierda río San Francisco	SF3	38.6
Margen Izquierda río San Francisco	SF2	35.6
Margen Izquierda río San Francisco	SF1	24.6
Río San Francisco Bajo Puente carretera Panamericana	SFP	20.6
Centro cuerpo lagunar Palmarito	PAL1	6.5
Desembocadura río San Francisco en Palmarito	PAL2	8.6
Río Chacalapa Bajo Puente carretera Panamericana	Chac	20.5
3 Chacahua	Ch3	Localización en Fig. 7
4 Chacahua	Ch4	Localización en Fig. 7
5 Chacahua	Ch5	Localización en Fig. 7
6 Chacahua-Pastoría (canal)	Canal	Localización en Fig. 7
8 Pastoría	P8	Localización en Fig. 7
9 Pastoría	P9	Localización en Fig. 7
10 Pastoría	P10	Localización en Fig. 7
11 Pastoría	P11	Localización en Fig. 7
12 Pastoría	P12	Localización en Fig. 7
Islas Pastoría	IP	Localización en Fig. 7
Pastoría	PP	Localización en Fig. 7

Estaciones lagunares: la localización de las estaciones de muestreo se observa en la figura 7. Estas estaciones fueron establecidas en base a datos de temperatura, salinidad, oxígeno disuelto y batimetría de las lagunas, con el objetivo de tener una descripción representativa de la laguna y minimizar el número de estaciones.

Los sedimentos fueron colectados con una draga de caja que contenía un nucleador de acrílico transparente, las muestras fueron seccionadas *in situ* colectando los primeros 5 centímetros. Se almacenaron en bolsas de plástico previamente lavadas con HNO_3 y HCl 1 N y se guardaron en una hielera para su transporte al laboratorio.

Se realizaron las siguientes mediciones *in situ*:

Se determinó temperatura, salinidad, pH oxígeno disuelto y profundidad con el Hydrolab Modelo H20 calibrado como lo indica el manual de operación.

6.2 Procesamiento de muestras

Para la eliminación de materia orgánica, se colocaron aproximadamente 150 g de muestra en un vaso de precipitados de 2 L, se le agregó 50 mL de peróxido de hidrógeno (grado técnico) y se dejó reaccionar por 1 hr. Posteriormente se agregaron 200 ml más de H_2O_2 y se colocó la muestra en planchas de calentamiento para acelerar la reacción de oxidación de la materia orgánica presente en la muestra (Loring y Rantala, 1992).

Una vez que la muestra ya no presentó reacción con el H_2O_2 se consideró que se había eliminado la materia orgánica, y se enjuagó varias veces permitiendo el asentamiento del sedimento entre lavados y se secaron a 80°C. Estas muestras fueron utilizadas en el análisis granulométrico, con tamices metálicos de $-0.5 < \phi < 4$. Mediante los pesos obtenidos de cada fracción se calculó el porcentaje de cada uno de los tamaños presentes en las muestras.

Para las muestras que presentaron un porcentaje de 4 ϕ mayor al 5% se les realizó análisis por pipeta para obtener el porcentaje de 4 a 11 ϕ.

Aparte se tomaron aproximadamente 100g de cada muestra y se secaron a 80°C. Una vez secas, las muestras fueron homogeneizadas en un mortero de ágata hasta obtener un tamaño de grano de aproximadamente 0.062 mm. Estos homogenados fueron utilizados en la determinación del porcentaje de materia orgánica (%MO), porcentaje de carbonatos ($\%CaCO_3$) y concentración de metales.

La determinación de %MO y $\%CaCO_3$ en los sedimentos se realizó de acuerdo con el método propuesto por Loring y Rantala (1992).

Metales

6.3 Cuantificación de metales: Métodos analíticos

En la tabla 14 se presentan las características generales de las técnicas analíticas que se emplearon en el presente trabajo, como lo son el principio de la técnica y el método de conservación de la muestra.

Tabla 14 Técnicas analíticas

Parámetro	Técnica analítica	Conservación	Fuente
Carbonatos	Gravimétrico	Congelación	(1)
Materia orgánica	Titulación	Congelación	(1)
Metales	Absorción atómica	HCl/HNO_3	(1, 2)

Fuentes: (1) Loring y Rantala, 1992 y (2) Páez Osuna *et al.* , 1990

La determinación de metales en las muestras de sedimentos recientes se realizó por espectroscopía de absorción atómica, como lo describen Loring y Rantala (1992), en un espectro Buck Scientific modelo 400 A.

Para el análisis de metales en sedimentos, las muestras fueron digeridas de acuerdo con Loring y Rantala (1992) utilizando HF y agua regia. La determinación de la concentración se realizó por absorción atómica para los siguientes metales: Co, Cu, Li, Mn, Ni, Pb y Zn.

Datos

6.4 Tratamiento de datos

La concentración de metales están dadas en mg Kg^{-1}, en las concentraciones de los materiales de referencia y en los sedimentos recientes. Los datos de materia orgánica y carbonatos están reportados en porcentaje.

Para determinar la entrada antropogénica de metales, los resultados obtenidos fueron comparados con los reportados por diversos autores (RAIS, 2000) para zonas "prístinas", obteniendo así el grado de contaminación de las zonas de estudio, utilizando el índice de geoacumulación propuesto por Muller (1979) (en Loring y Rantala, 1992).

Para la normalización de las concentraciones de metales obtenidas se creó la matriz de correlación de las concentraciones obtenidas y de los siguientes parámetros: %MO, $\%CaCO_3$, concentración de litio y tamaño de grano. Se tomó la variable que presentó una $r \geq 0.95$ y se realizó la normalización matemática mediante una regresión con un comportamiento $y = mx$. Se detectaron los valores anómalos (outliers), seleccionados como aquellos $> 2.5\sigma$.

Una vez normalizados los datos se procedió al análisis de agrupamiento "cluster", y los grupos formados fueron analizados por análisis de factores y componentes principales obteniendo así la(s) variable(s) que influyen en el comportamiento de los metales y las relaciones lineales.

Posteriormente se analizaron las variaciones espaciales de los metales en los ríos Verde y San Francisco, y se realizó el ajuste de tendencia en las gráficas generadas.

Se utilizaron métodos geoestadísticos (Krigin) para llevar a cabo el análisis de la variación espacial de los metales en el SLECh-P.

Se obtuvieron los valores de los factores de enriquecimiento mediante la siguiente fórmula:

F.E.= (([Me] corr./[Me] ref.) –1) *100

Donde:

F.E.= factor de enriquecimiento (en porcentaje).

[Me]corr. = concentración del metal normalizada o corregida por litio o % MO.

[Me]ref. = concentración del metal en zona prístina.

Para conocer la distribución espacial de la contaminación por metales en los sedimentos recientes, se utilizó una aproximación estadística conocida como empate de razones "ratio-matching" (Anders, 1972; Poulton, 1989), que permitió clasificar a los sedimentos de acuerdo a las posibles fuentes de metales.

VII Resultados y Discusiones

Análisis textural

En la fig. 8a se presentan las muestras cuya distribución de tamaño de grano presentó un mayor porcentaje de granos gruesos ($\geq 3\phi$). En la fig. 8b y 8c se presentan las muestras cuya distribución estuvo dividida entre tamaños finos y gruesos (de $-0.5\ \phi$ a $\leq 4\ \phi$), se presentan los resultados para análisis granulométrico y por pipeta. En la fig. 8d tenemos las muestras con un porcentaje mayor de granos finos ($\leq 4\phi$).

Como se puede observar, existe una gran variabilidad textural en las muestras, ya que la zona de estudio abarca ríos y lagunas costeras. En los ríos se encontró menor cantidad de sedimentos finos, probablemente por las características hidráulicas, mayor pendiente y velocidad de corriente. El transporte de partículas finas ($<4\phi$) es mayor en

ambientes con pendientes elevadas y flujos de agua >1.5 m s^{-1} (Berner y Berner, 1996), que impiden la depositación del material fino. De acuerdo con los datos del BANDAS (1997) el río Verde transporta un volumen de agua de 8,891.190 x 10^3 m^3 $año^{-1}$ y el porcentaje promedio de acarreo de material suspendido por volumen de agua es del 0.17 %.

A los resultados texturales de las muestras colectadas en el río Verde se les realizó un análisis de agrupamiento (Fig. 9) que resultó en la formación de dos grupos que se les denominó Río Superior e Inferior. El Río Superior comprende aquellas estaciones con un porcentaje bajo de finos (<15%) y el Río Inferior consta de aquellas con porcentaje de granos finos > al 15%.

La distribución del tamaño de grano puede explicarse a partir de las pendientes y flujos de agua, ya que en la zona denominada Superior la pendiente es mayor que la zona Inferior y el flujo de agua posee una mayor velocidad e impide la sedimentación de los granos finos.

En contraste, en la zona Inferior, por la disminución de pendiente y al ensanchamiento del río, éste pierde fuerza de acarreo, y se forman remansos o embalses en los meandros, como en las zonas aledañas a Charco Redondo y El Azufre.

El análisis de agrupamiento para el río San Francisco (Fig. 10) dio como resultado la formación de dos grupos. El primero está constituido por el río San Francisco que se comporta como un sistema continuo de características texturales similares a lo largo de todo su cauce, con excepción de la estación SF2, que presenta la distancia de unión más grande, probablemente porque esta zona esta perturbada por una pequeña represa que disminuye la velocidad del flujo y el acarreo, lo que permite la sedimentación de los sedimentos finos. El segundo grupo lo constituye la zona estuarina del río en la laguna Palmarito, que por el ensanchamiento y disminución de la pendiente, hay un marcado descenso en la velocidad del flujo con asentamiento de granos finos. Además, como se puede observar en ANEXO 1 existe incremento de salinidad, lo que de acuerdo con Duinker *et al.* (1979) y Sholkovitz (1976) propicia un incremento en la tasa de depositación de partículas finas, especialmente aquellas asociadas a materia orgánica.

Para el SLECh-P en el análisis de agrupamiento (Fig. 11), las distancias de unión son pequeñas ya que no existe una variación textural marcada en el sistema.

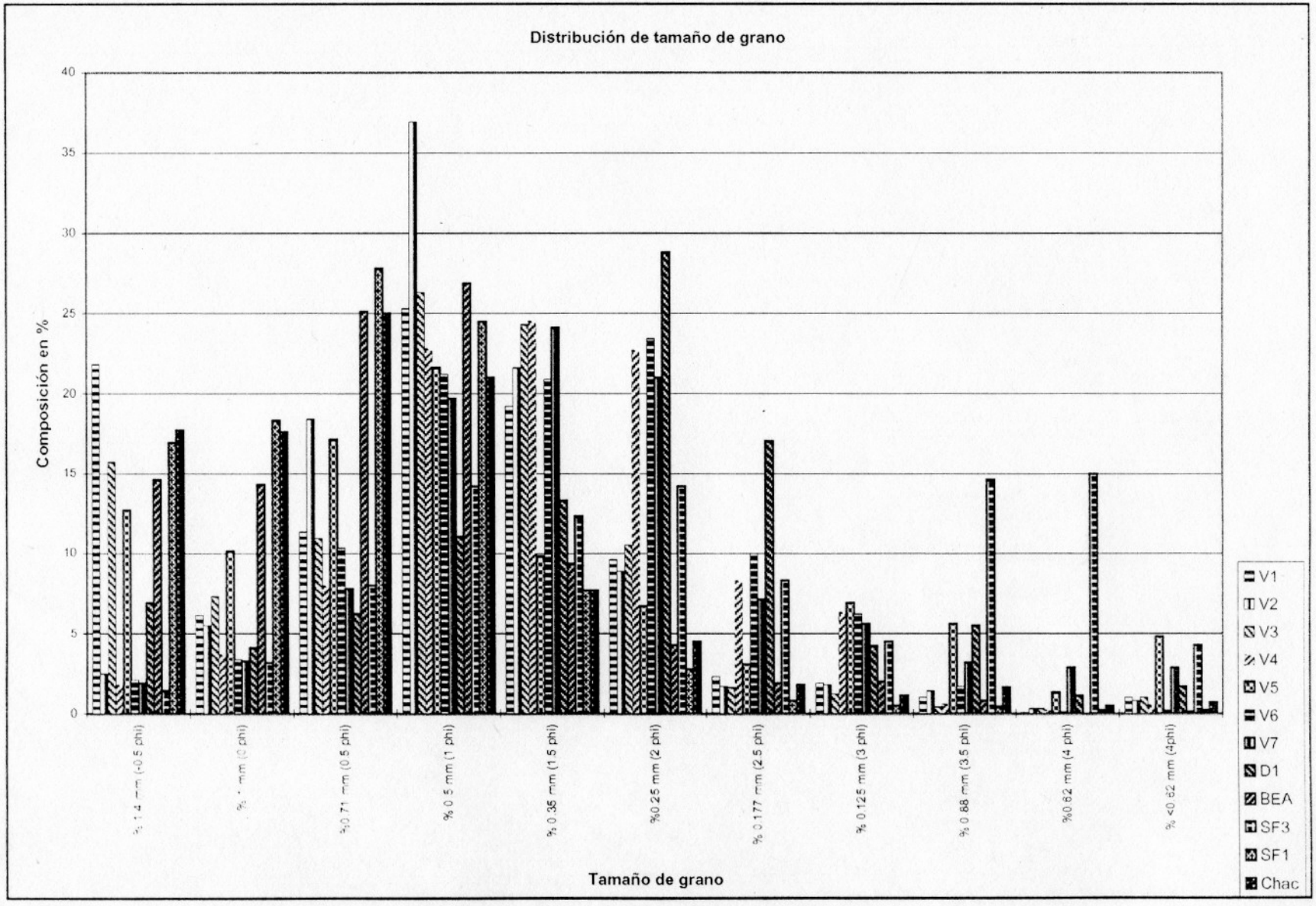


Figura 8 (a) Distribución de Tamaño de grano > 3 ϕ de las muestras estudiadas

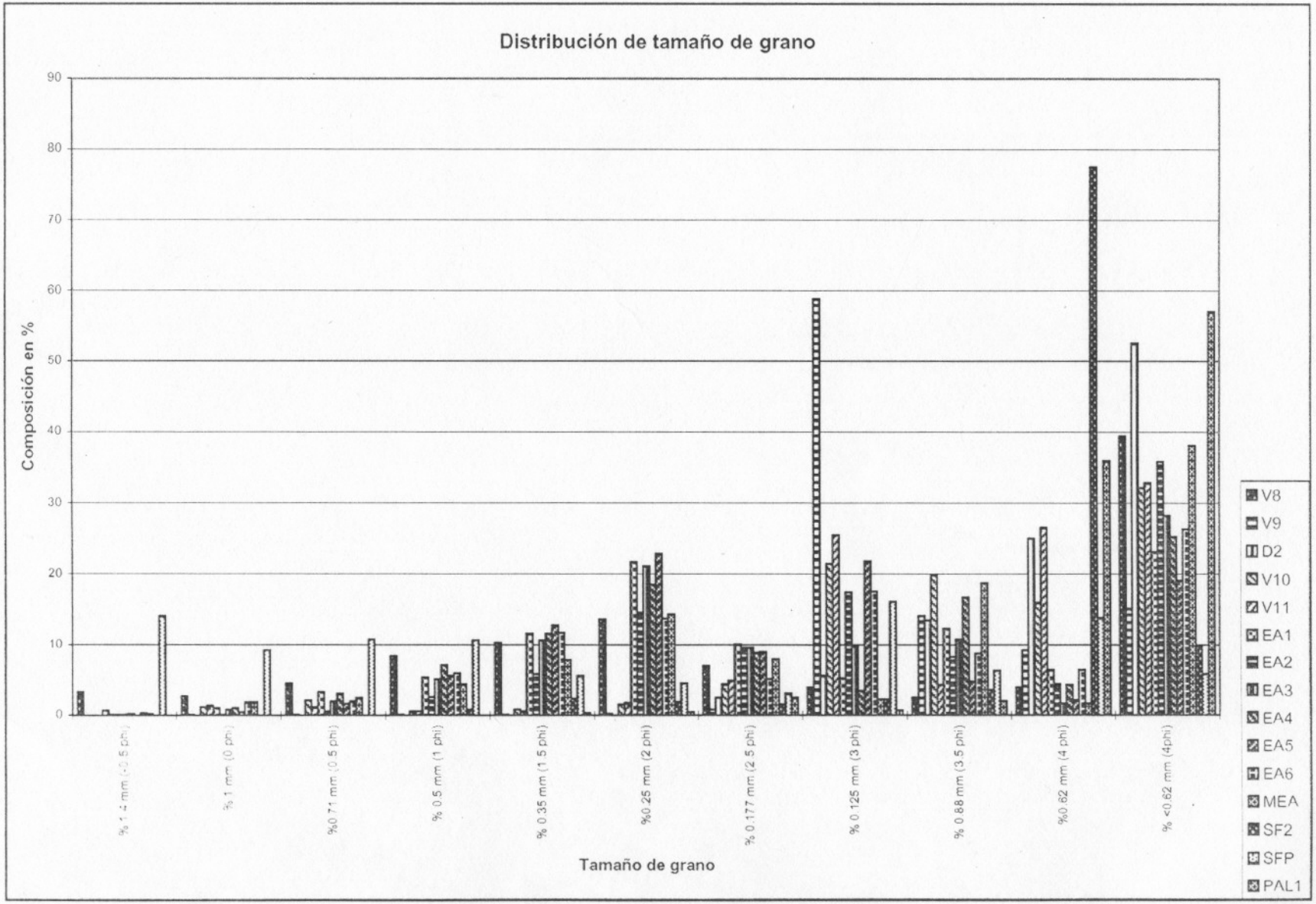


Figura 8 (b) Distribución de tamaño de grano de -0.5 ϕ a > 4 ϕ de las muestras estudiadas

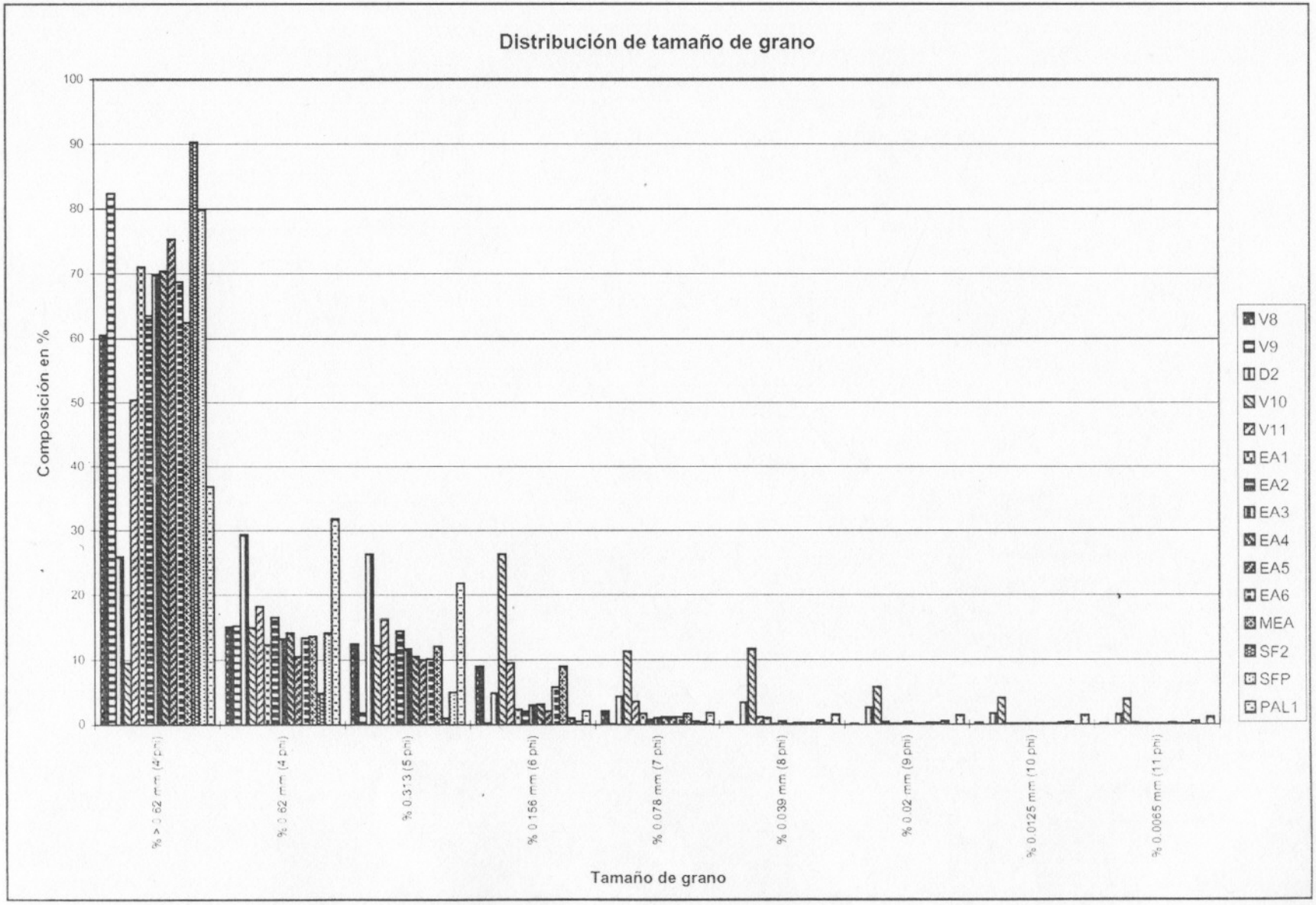


Figura 8 (c) Distribución de tamaño de grano de 4 ϕ a > 11 ϕ de las muestras estudiadas

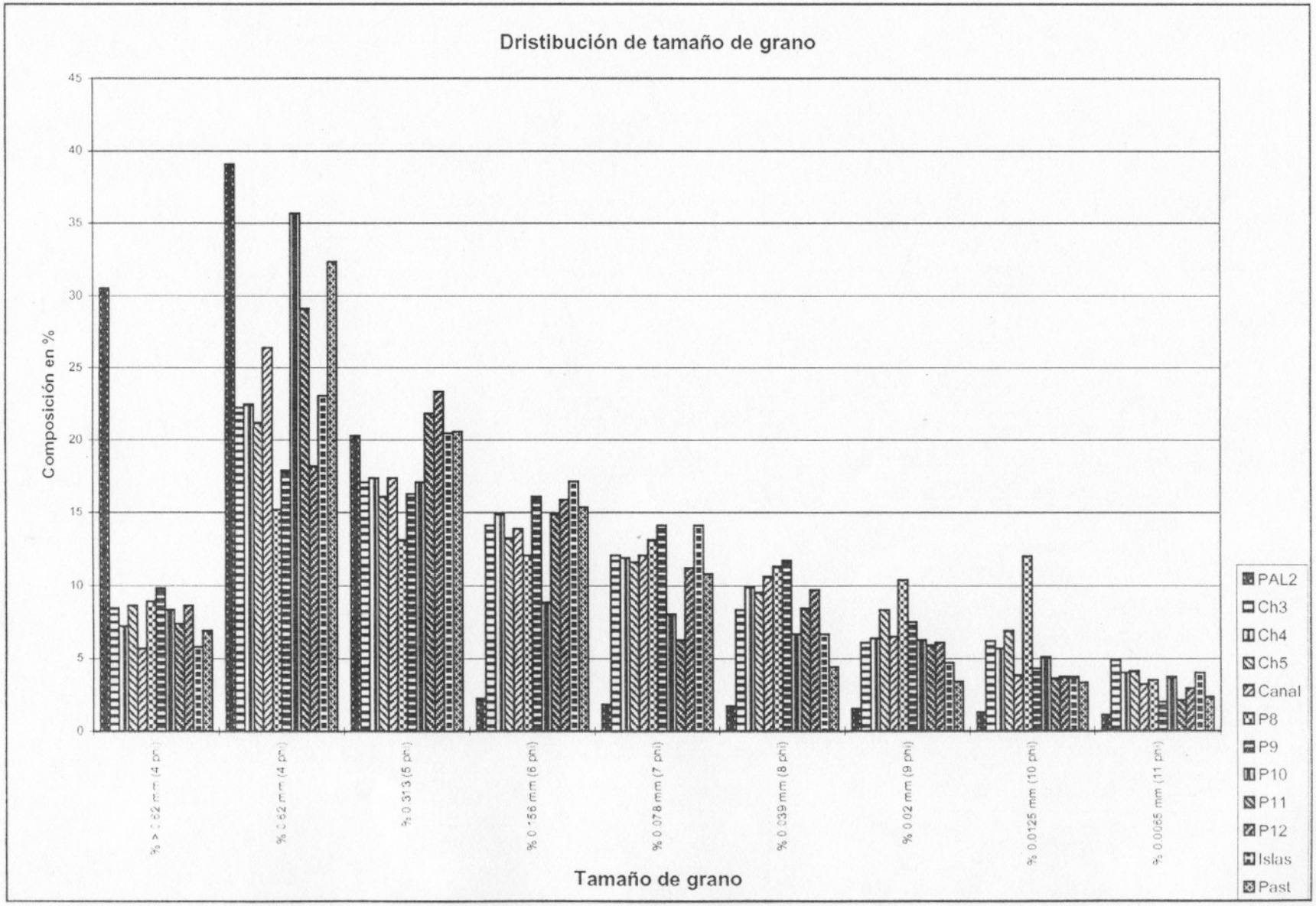


Figura 8 (d) Distribución de tamaño de grano de 4 ϕ a > 11 ϕ de las muestras estudiadas

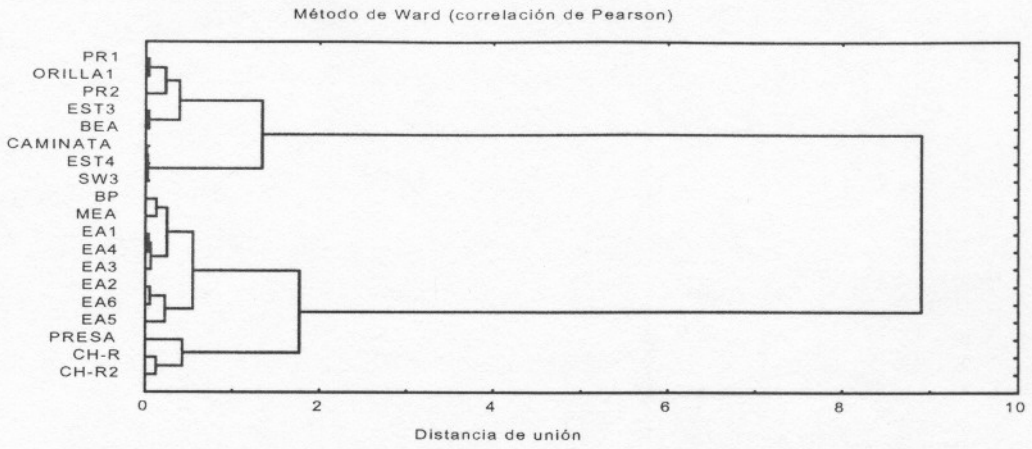


Fig. 9 Dendograma de distribución de tamaño de grano para el Río Verde.

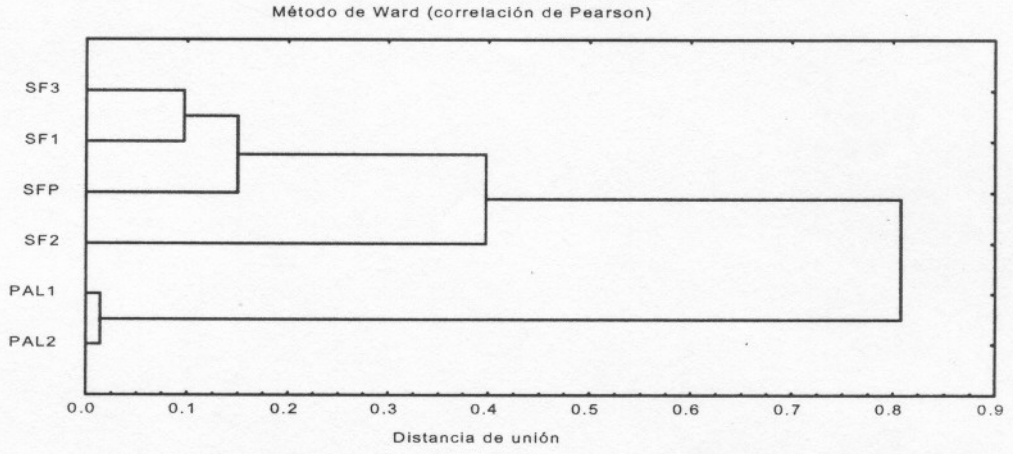


Fig. 10 Dendograma de distribución de tamaño de grano para el Río San Francisco.

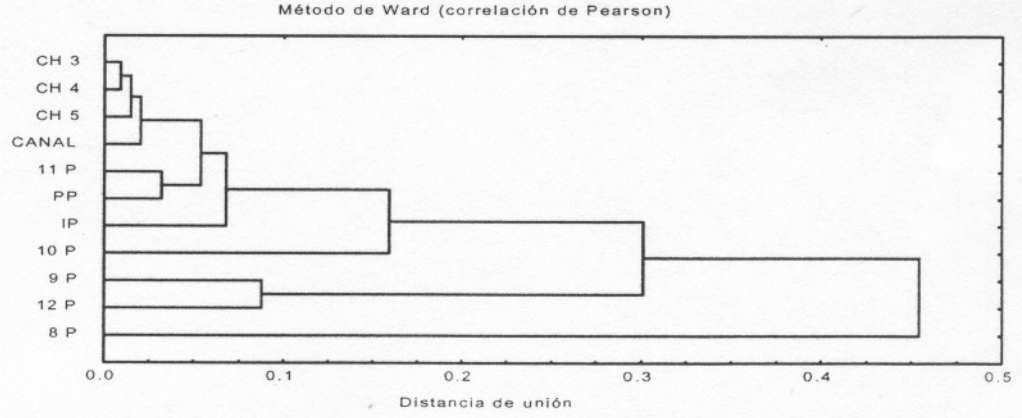


Fig. 11 Dendograma de distribución de tamaño de grano para el SLECh-P.

La estación 8 P es la más alejada, posiblemente se debe que se localiza en la salida del canal (Fig. 7), donde la dinámica permite el asentamiento de las partículas muy finas (10 y 11 ϕ).

Validación de las técnicas analíticas

La representatividad de las muestras de sedimento tomadas se evaluó con la toma simultánea de 6 muestras (EA1-EA6) a lo ancho del río Verde en la zona aledaña al Azufre. No se encontraron diferencias significativas entre ellas (ANEXO II) y con una mezcla de las mismas (MEA).

Como control de calidad en el análisis de metales en los sedimentos de manera simultánea se procesaron las muestras y sedimento de referencia. Se utilizó sedimento cerificado MESS-1 del National Research Council of Canada. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 15.

Tabla 15 Medias y Desviaciones estándar de las concentraciones de metales en del Material de Referencia reportados por la NRC y los obtenidos en laboratorio.

Metal	[MESS-1] mg/kg	[MMR]* mg/kg
Co	14.4 ± 2.0	15.92 ± 0.17
Cu	33.9 ± 1.6	33.76 ± 3.14
Mn	324 ± 12	321.33 ± 5.51
Ni	46.9 ± 2.2	46.62 ± 0.34
Pb	21.1 ± 0.7	21.52 ± 4.78
Zn	159 ± 8	151.19 ± 23.71
Li	73.6 ± 5.2	74.83 ± 1.72

[MESS-1] = Concentración de metales en material de referencia.

* [MMR] = Concentración de metales determinada en laboratorio.

Los límites de detección obtenidos para los diferentes metales analizados se muestran en la tabla 16.

Como podemos observar los límite de detección del Cu y Pb son altos. Posiblemente por a) contaminación de los insumos utilizados en laboratorio o b) bajo desempeño del equipo de detección.

En caso del Cu la hipótesis a) es la más probable, ya que el desionizador de agua empleado posee partes de Cu en la entrada y salida del cartucho de la resina de intercambio, y se detectó presencia de Cu en el agua utilizada (Tabla 17) con concentraciones por encima del L.D. En el caso del Pb no se encontraron fuentes de contaminación en los insumos,

además, la determinación de este metal en muestras ambientales se recomienda se lleve a cabo mediante horno de grafito, por lo que es probable que la hipótesis b) sea correcta.

Tabla 16 Límites de detección de los metales analizados.

Metal	Límite de Detección mg/kg
Co	0.35
Cu	2.97
Mn	0.42
Ni	0.40
Pb	3.52
Zn	1.40
Li	2.35

Tabla 17. Determinación de metales (mg/Kg) en agua desionizada, HCl, HNO_3 y HF.

Matriz/Metal	Co μ de n=6	Cu μ de n=6	Mn μ de n=6	Ni μ de n=6	Pb μ den=6	Zn μ de n=6	Li μ de n=6
H_2O des.	N.D.	0.902	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
HCl	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
HNO_3	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
HF	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.

μ= media aritmética; N.D. = No Detectado

Se establecieron las características de las técnicas de determinación de %M.O. y $\%CaCO_3$ dando como resultado la Tabla 18:

Tabla 18. Coeficiente de variación de las técnicas analíticas de %M.O. y $\%CaCO_3$.

Determinación	Media	Desviación Estándar	Coeficiente deVariación
%M.O.	40.17	0.79	2.0
%CaCO3	0.10	0.01	10.0

Normalización de las concentraciones de metales

Las concentraciones de metales, los parámetros fisico-químicos, %M.O. y $\%CaCO_3$ (ANEXO I), fueron utilizadas para realizar un análisis de agrupamiento de las muestras. Los grupos formados se presentan en la Fig. 12. El agrupamiento en conjunto con las características texturales, anteriormente discutidas, se formaron 6 grupos, que se tomaron como base para realizar la corrección matemática de las concentraciones de metales en cada uno de ellos. La corrección matemática se lleva a cabo por la variable con la que exista una correlación >95% con las concentraciones de metales (Loring y Rantala, 1992).

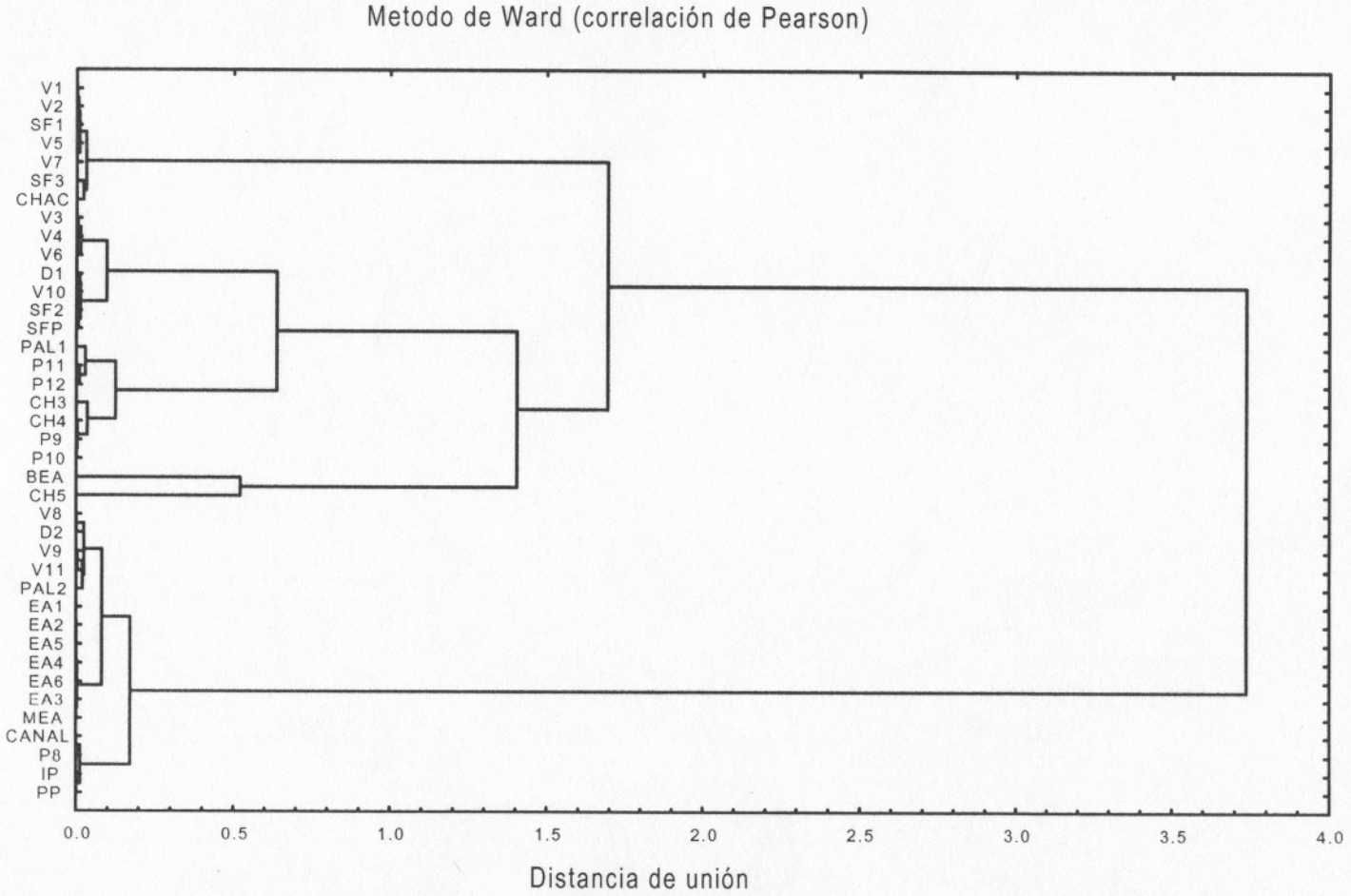


Fig. 12 Dendograma de datos crudos de concentración de metales y variables fisicoquímicas en la zona de estudio.

En el grupo "Río" están las estaciones de los ríos Verde (V1 a V7), San Francisco (SF3 a SFP) y Chacalapa (Chac). La corrección matemática se realizó por %MO. En este grupo D1 y V10 se presentaron como "outliers", por lo que se cambiaron al grupo "Río 2" en el que no se presentaron como tales.

El grupo Río 2 contiene las estaciones del río Verde (V8 a V11, D1 y D2), y la estuarina del río San Francisco (PAL2). La corrección matemática se realizó por Li para Co, Cu y Mn, y por %MO para Ni, Pb y Zn.

El grupo "El Azufre" está integrado por las estaciones en la zona estuarina del río Verde, (EA1 a EA6 y MEA). La corrección matemática fue realizada por %MO

El grupo "Ch-P" está integrado por la estación estuarina del San Francisco (PAL1) y 6 estaciones del SLECh-P (3Ch, 4Ch, 9P, 10P, 11P y 12P). La corrección matemática se realizó por tamaño de grano (4ϕ).

El grupo "Ch-P2" contiene las estaciones del SLECh-P (6canal, 8P, IP y PP) y la corrección matemática se realizó por %M.O.

Los resultados de las correcciones matemáticas se observan en el ANEXO II. Es importante mencionar que las estaciones BEA y 5Ch fueron excluidas de todos los análisis posteriores ya que formaron un grupo aparte, imposible de analizar matemáticamente.

Comportamiento de los metales

Las concentraciones de los metales, con excepción del Li, en los ríos Verde, San Francisco y el SLECh-P, son menores o iguales a las obtenidas por otros autores en diversos cuerpos de agua (Tabla 19 y ANEXO II), y de acuerdo con la clasificación de Irwin *et al.* (1997) se encuentra en el intervalo de prístino a poco contaminado. Este resultado es sorprendente, ya que como se mencionó anteriormente (Sección V), las descargas de aguas urbanas e industriales de las Ciudades de Puebla y Oaxaca, y las de agua de riego de la cuenca de drenaje son vertidas en el río Verde, por lo que se esperaría una mayor concentración de metales a lo largo del cauce.

Las concentraciones encontradas cumplen con el comportamiento propuesto por Sholkovitz (1976) y Langston *et al.* (1999), que señalan que las concentraciones de metales disueltos disminuyen de las aguas dulces hacia los estuarios y el mar. Este comportamiento se explica por la movilización de los metales de la fase disuelta a la

particulada/sedimentada, por lo que las concentraciones de metales en esta última, incrementan de las aguas dulces hacia los estuarios y el mar.

Tabla 19. Concentraciones de metales ($\mu g\ g^{-1}$) reportadas en sedimentos de diversos cuerpos de agua.

	Co	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn
Costa Baja California, México (Villaescusa, 1996)	N.D.	12.8	889	25.3	13.6	68.3
Laguna Pom-Atasta, Golfo de México (Vázquez, *et al.*, 1999)	0.11	3.8	N.D.	58	8.2	46.4
Fiordo Saguenay, Canada (Saulnier y Mucci, 2000)	N.D.	N.D.	908	N.D.	N.D.	N.D.
Laguna Salada, El Llano y La Mancha, Veracruz, Mex. (Rodríguez, 1994)	30.56/ 20.78/ 28.8	75.87/ 69.67/ 84.83	437.39/5 43.51/66 8.79	13.25/ 25.54/ 49.12	N.D.	124.57/1 08.88/11 0.48
Rios de Wisconsin, E.U.A. (Shafer *et al.*,1998)	N.D.	104	N.D.	N.D.	221	719
Estuarios de Glasgow, R.U. (Turner, 1999)	N.D.	18.5	N.D.	N.D.	21	74.3
Rio Blanco, Veracruz, Mex. (Alvarez *et al.*, 1986)	19.9	11	696	18.6	18.2	64.2

Las bajas concentraciones encontradas en los sedimentos del río Verde pueden explicarse basándose en las siguientes hipótesis: 1) De acuerdo con Benoit y Rozan (1999) existe un "Resevorio Concentrador", es decir, una zona en el cauce del río anterior al área de estudio, donde por variaciones hidrológicas y/o geográficas, se da una depositación del material particulado y a menos que ocurra un cambio en las condiciones (por ejemplo incremento en el flujo y velocidad del río en época de lluvias), el reservorio concentrador acumula los materiales de acarreo junto con los metales adsorbidos a ellos y se evita su transporte hacia el resto del cauce. Hipótesis que se apoya en el hecho de que en la época de muestreo (secas) el promedio de sólidos suspendidos totales fue de 4.04 mg l^{-1} (Ramírez, 2001) mientras que el promedio mundial es de 20 mg l^{-1}, lo que evidencía un bajo acarreo en el río Verde, en la zona de estudio.

2) De acuerdo con Sholkovitz (1976), Guieu *et al.* (1988), Shafer *et al.* (1998), entre otros, los metales tienden a adsorberse a los recubrimientos orgánicos de los granos finos e incluso a los minerales como los aluminosilicatos, esto los hace vulnerables al consumo por microorganismos (Eisma, 1986). Probablemente en el cauce del río Verde se da este consumo, y resulta en la disminución de concentración de metales en el material particulado suspendido, que es la mayor fuente de metales hacia los sedimentos. Hipótesis que se apoya en que en la zona estuarina del área de estudio, se da la sedimentación de partículas finas con sus metales adsorbidos, y se esperarían concentraciones muy elevadas, pero esto no se observa; las concentraciones a pesar de incrementarse no alcanzan valores altos.

3) De acuerdo con Villaescusa (1996) e Irwin *et al.* (1997) las bajas concentraciones de metales en sedimentos superficiales pueden explicarse por el aporte reducido de metales por control y/o tratamiento de las fuentes de descarga; esta hipótesis es inaplicable por que no hay plantas de tratamiento, no hay control de los efluentes en la cuenca de drenaje.

Por lo anteriormente mencionado las hipótesis del reservorio concentrador y del consumo por la biota a lo largo del cauce, parecen ser las más viables para explicar las bajas concentraciones de metales encontradas en el río Verde.

En el río San Francisco las concentraciones de metales son menores a las del río Verde. Los resultados obtenidos son esperados, ya que el cauce del río San Francisco está libre de aportes industriales, y los municipales y agrícolas son pequeños. En su zona estuarina existe un incremento, y puede ser por las siguientes causas: 1) sedimentación de partículas finas y metales adsorbidos a ellas, 2) fuentes atmosféricas de metales en especial para el Pb y el Ni, 3) el efluente de extractoras de aceites esenciales de limón, que aportan Cu y Zn, 4) uso de alimentos balanceados para animales que aportan Mn y 5) uso de agroquímicos que contienen Co, Cu, Mn y Zn.

En el SLECh-P se encontraron las concentraciones más altas en todos los metales. La existencia de concentraciones altas en las zonas estuarinas en relación a sus respectivas fluviales se explica por que la materia orgánica al entrar en contacto con agua marina, sufre diversos procesos que promueven su sedimentación conjuntamente con los metales adsorbidos a ella y concuerda con lo observado por Duinker *et al.* (1979), Alvarez *et al.*,(1986), Osuna_López *et al.* (1989), Landing *et al.* (1991), Rodríguez (1994), Riedel *et*

al. (1997), Guieu *et al.* (1998), Gerritse *et al.* (1998), Vázquez *et al.* (1999), Turner (1999), Thomas y Bendell-Young (1999), Skrabal *et al.* (1999), Canuel y Zimmerman (1999), Saulnier y Mucci (2000) y Turner (2000), entre otros.

En el SLECh-P se encontró la concentración más alta en todos los metales. Este comportamiento se puede explicar por la influencia del mangle en la cantidad y calidad de materia orgánica (Rashid y Leonard, 1973; Förstner y Whittmann, 1981; Osuna_López *et al.* 1989). El manglar contribuye con sustancias húmicas que tienen una gran capacidad de unión con metales, el SLECh-P se encuentra rodeado por un bosque de mangle, con alto %MO. En el SLECh-P existe un incremento en el %MO, e indica una mayor cantidad de materia orgánica en el sistema, a la que se adsorben los metales, sedimentando posteriormente. Esta explicación puede hacerse extensiva al Palmarito. Además, cabe mencionar la existencia de "parches" en los sedimentos como los reportados por Guieu *et al.* (1998), en los que se dan condiciones fuertemente reductoras y bajo pH, que provocan la disolución de metales con un flujo al agua, al encontrarse los metales con un pH mayor y materia orgánica sedimentan nuevamente en el área circundante (Saulnier y Mucci, 2000). La MO también se origina por decaimiento de organismos planctónicos, que producen ligandos como son exudados bacteriales, sulfuros, polisulfuros, metabolitos microbianos (Skrabal *et* al., 1999).

La MO particulada está constituida por gránulos de minerales recubiertos de MO y flóculos fuertemente unidos (Eisma, 1986), que adsorben metales con posterior depositación. Hedges *et al.* (1986) mencionan que la MO de lagunas costeras es predominantemente autóctona y cuando está compuesta principalmente de material húmico, en especial lignina, está fuertemente asociada con minerales finos.

En el Azufre el incremento de concentración de metales en sedimentos no puede explicarse por mezclado estuarino, ya que la salinidad en la zona presenta los valores típicos del río; tampoco por incremento en la materia orgánica, por que el %MO presenta valores similares al río, sin embargo, puede explicarse por el incremento en la fracción fina de los sedimentos que como se mencionó anteriormente, poseen mayor cantidad de sitios de adsorción que la fracción gruesa.

Análisis de correlación de metales y variables fisico-químicas

Para establecer las correlaciones entre las concentraciones de metales y variables fisicoquímicas, en el área de estudio, se agruparon los datos basados en la salinidad, en "Dulce"(S‰ < 5) y "Estuarino" (S‰ > 5). El grupo Dulce contiene las estaciones fluviales de los ríos Verde (V1 a V11) y San Francisco (SF3 a SFP), y en las estuarinas de ambos (EA1-MEA y PAL2, respectivamente). El grupo Estuarino contiene las estaciones del SLECh-P (3Ch a PP) y Palmarito (PAL1).

A cada grupo se le realizó un análisis de correlación entre todas las variables y los resultados se presentan en la tabla 20.

En la tabla 20 se puede observar que existen correlaciones altamente significativas (>95%) entre el Cu y Mn, Ni y Zn, entre Mn y Ni, y Zn, entre Ni y Zn y entre Li y Pb. Correlaciones significativas (>40%) entre el Co y Mn, Ni, Pb, Zn, Li, %M.O., S‰ y pH; entre el Cu y Pb, Li, Z(m) y T°C; entre el Mn y Pb, Li, Z(m) y T°C; entre Ni y Pb, Li y T°C; entre Pb y Zn, %M.O., Z(m), S‰, T°C y pH; entre el Zn y Li, Z(m), y T°C; entre el Li y el % M.O., Z(m), S‰ y pH; entre el %M.O. y la Z(m), S‰ y pH; entre la Z(m) y la S‰ y pH; entre el O_2 y la T° y pH y entre la S‰ y el pH. En las correlaciones con pH el valor es significativo e inverso en todos los casos excepto con el O_2.

Tabla 20. Matriz de correlación entre variables del grupo Dulce.

Var	Co	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn	Li	%MO	%CaC	Z	O_2	S‰
Cu	**0.48**											
Mn	**0.41**	**0.95**										
Ni	0.35	**0.95**	**1.00**									
Pb	**0.67**	**0.86**	**0.91**	**0.88**								
Zn	**0.42**	**0.95**	**1.00**	**0.99**	**0.92**							
Li	**0.66**	**0.80**	**0.83**	**0.8**	**0.98**	**0.86**						
%MO	**0.69**	0.31	0.37	0.31	**0.67**	**0.39**	**0.71**					
%CaC	0.14	-0.09	-0.15	-0.16	-0.09	0.16	-0.1	0.03				
Z (m)	0.24	0.22	**0.41**	0.37	**0.54**	**0.41**	**0.51**	**0.53**	-0.04			
O_2	-0.13	**0.41**	0.35	0.38	0.13	0.34	0.09	-0.24	-0.28	-0.14		
S‰	**0.49**	0.25	0.33	0.29	**0.5**	0.33	**0.48**	**0.57**	0.05	**0.46**	-0.3	
T° C	0.21	**0.5**	**0.53**	**0.53**	**0.43**	**0.51**	0.34	0.26	0.14	0.28	**0.46**	0.31
PH	**-0.42**	-0.14	-0.26	-0.22	**-0.43**	-0.26	**-0.41**	-0.55	-0.13	**-0.47**	**0.49**	**-0.81**

Los números en negrillas señalan correlaciones significativas > 95%.

Las correlaciones encontradas entre los metales son similares a las reportadas por Benoit *et al.* (1999) e indican que los metales mantienen razones constantes entre ellos, lo que se puede explicar por una fuente común que aporta metales al sistema en forma paralela. La fuente común y el aporte paralelo provienen del reservorio concentrador.

Las correlaciones significativas y positivas entre Co, Pb, Zn y Li con el %MO concuerdan con lo esperado. Alvarez *et al.* (1986), Hedges *et al.* (1986), Osuna-López *et al.* (1989), Irwin *et al.* (1997), Velde y Church (1999), Mayer (1999), Turner (2000), entre otros, mencionan que existe una fuerte relación entre el %MO y la concentración de metales por presencia de sitios activos en las partículas 100% orgánicas y en las minerales recubiertas de material orgánico (Davison *et al.*, 1997 y Mayer, 1999), que con un pequeño incremento en salinidad (0.1 ‰) precipitan (Sholkovitz, 1976). Estas correlaciones se esperarían para el Cu, Mn y Ni, pero no sucede así. De acuerdo con Guieu *et al.* (1998) el Cu presenta una relación significativa con la MO particulada suspendida, y en la época de muestreo el porcentaje orgánico de los sólidos suspendidos totales fue de 5.7 (Ramírez, 2001). Probablemente el Cu en los ríos esté asociado en su mayoría a la MO suspendida y no a los sedimentos. Además, en el grupo Dulce, los sedimentos óxicos impiden la formación de complejos metal-azufre evitando la precipitación de metales (Riedel *et al.*, 1997). Hipótesis que comprueba la correlación entre Cu y O_2.

La falta de correlación entre el Mn y la MO se explica por las correlaciones significativas entre el Mn, T°C y Z(m); de acuerdo con Zafiriou (1977, en Guieu *et al.*, 1998) el Mn sufre procesos de fotoreducción que lo solubiliza cambiándolo de la fase sedimentada y/o particulada a la disuelta en zonas de baja profundidad y alta exposición al sol (alta temperatura), que evita la formación de complejos con la MO del sedimento. Así también, al igual que para el Cu, se determinó en laboratorio que el Mn es complejado en un 50% del total por la materia orgánica coloidal (Guieu *et al.*, 1998).

En el caso del Ni no hay datos reportados con respecto a su complejación con la materia orgánica coloidal, sin embargo, las correlaciones obtenidas para Cu, Mn y Ni con %MO son similares lo que indica que los tres metales son afectados por los mismos procesos.

La correlación directa de Z(m) con %MO indica que a mayor masa de agua supradyacente a los sedimentos hay mayor sedimentación, esto explica las correlación de Z(m) con Pb, Zn y Li. Este comportamiento se refuerza con la correlación significativa entre estos metales y el %MO.

La correlación de la T°C con los metales, excepto con Co, puede explicarse por degradación, por microorganismos, de MO a la que están adsorbidos los metales, en sedimentos y material particulado, que disminuye el %MO, y concentra los metales. Por lo anterior a mayor T°C existe una mayor concentración de metales.

Las correlaciones encontradas entre pH y metales, algunas no significativas, son negativas que confirma, en términos generales, lo propuesto por McEldowney (1993) y Libes (1997), pH ácido promueve la liberación de metales hacia la columna de agua, pH básico promueve la precipitación de metales hacia el sedimento.

Para el grupo Estuarino existen correlaciones significativas fuertes (>95%) entre el Co, Cu y Pb; entre Cu, Ni y Pb; entre Mn y Zn y entre Ni, Pb y Zn, y correlaciones significativas (>58%) entre el Co, Mn, Ni, Zn, Li, Z(m) y O_2; entre Cu, Mn, Zn, Li, Z(m), O_2 y T°C; entre Mn, Ni, Pb, %M.O., Z(m), O_2 y T°C; entre Ni y Li, %M.O., Z(m), O_2, y T°C; entre Pb y Zn, Li, Z(m) y O_2; entre Zn y %M.O., Z(m), y T°C; entre %M.O. y Z(m); pH y O_2 y entre Z(m) y T°C. Las correlaciones con O_2 en todos los casos son negativas (Tabla 21).

Tabla 21. Matriz de correlación entre variables del grupo Estuarino.

Var	Co	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn	Li	MO	CaC	Z	O_2	S‰
Cu	**0.99**											
Mn	**0.77**	**0.85**										
Ni	**0.94**	**0.98**	**0.93**									
Pb	**1.00**	**0.99**	**0.79**	**0.96**								
Zn	**0.86**	**0.92**	**0.98**	**0.98**	**0.88**							
Li	**0.87**	**0.78**	0.35	**0.65**	**0.84**	0.48						
%MO	0.40	0.51	**0.78**	**0.63**	0.43	**0.74**	-0.04					
%CaC	-0.39	-0.38	-0.17	-0.34	-0.39	-0.29	-0.38	-0.14				
Z (m)	**0.59**	**0.68**	**0.82**	**0.75**	**0.62**	**0.81**	0.22	**0.82**	-0.19			
O_2	**-0.64**	**-0.68**	**-0.69**	**-0.70**	**-0.65**	**-0.69**	-0.42	**-0.67**	0.07	**-0.60**		
S‰	-0.23	-0.17	0.03	-0.10	-0.21	-0.01	-0.37	0.24	0.23	0.00	0.06	
T° C	-0.58	**-0.61**	**-0.63**	**-0.63**	**-0.59**	**-0.62**	-0.38	-0.31	-0.12	**-0.61**	0.36	0.29
PH	-0.13	-0.28	-0.17	-0.11	-0.19	0.01	-0.29	**-0.63**	-0.13	0.52	0.22	0.32

Los metales están correlacionados significativamente entre sí lo que se explica, nuevamente con la hipótesis de fuente común, que indica que los ríos Verde y San Francisco son las fuentes de metales a sus zonas estuarinas.

Es importante notar que los únicos metales no correlacionados con Li son Mn y Zn, de acuerdo con Saulnier y Mucci (2000) el Mn no presenta unión electrostática con los minerales arcillosos, y su origen en su mayoría se deba a procesos de removilización en el cuerpo de agua (Mn autigénico) y no al aporte del río. No se encontró información bibliográfica sobre Zn autigénico, sin embargo, la magnitud y signo de la correlación entre Li con Zn y Mn indica que los afectan procesos similares.

El Mn juega fundamental en la geoquímica estuarina de metales, ya que por la formación de oxihidróxidos que atrapan y depositan metales inespecíficamente, incrementan sus concentraciones en sedimentos, la reducción del Mn libera los metales anteriormente atrapados en sedimentos (Duinker *et al.,* 1979; Saulnier y Mucci, 2000; Turner, 2000), lo que explica la correlación del Mn con el resto de los metales.

La correlación entre MO y Mn, Ni y Zn en agua estuarina concuerda con lo observado por Turner (1999), Saulnier y Mucci (2000) y Turner (2000). La precipitación de Mn y Zn oxidados está en función de la salinidad, ya que se establece una competencia de los iones disueltos por los sitios de adsorción del material particulado, y complejación del metal con aniones disueltos. Para el Ni no se encontró información específica, pero la magnitud y signo de correlación son similares a las de Mn y Zn, e indican que sufre el mismo proceso.

La falta de correlación del %MO con Co, Cu y Pb es difícil de explicar ya que el comportamiento común es el contrario (Iwin *et al.,* 1997). La concentración de estos metales depende del %MO; sin embargo, el Cu en sedimentos semi-reductores y con biota escasa presenta flujo neto del sedimento hacia el agua supradyacente (Riedel *et al.,* 1997), en forma de $Cu(HS)_n^{2-n}$, $CuS(HS)_n^{-n}$, $Cu(HS)_n^{1-n}$, CuS^- y polisulfuros (Cu_xS_y) (Skrabal *et al.*, 1999). Además, Turner (2000) reporta que la MO es un reservorio importante de Cu en estuarios, pero en ambientes donde hay sulfuros, en presencia de Fe disuelto, el Cu se adsorbe fácilmente a oxhidróxidos de Fe, aún incluso cuando otras fases adsorbentes (carbonatos, sulfuros, MO) estén más abundantes. En los sedimentos del área de estudio la biota es

escasa, los sedimentos son semi-óxicos con tendencia reductora y la concentración de sulfuros en el agua suprayacente es de 3.7-32 mg l^{-1} (Bello, 2001).

El mecanismo más importante para la depositación de Pb en estuarios es a través de la formación de precipitados con azufre, que se combinan con él formando sales muy insolubles ($PbSO_4$, $Pb_3(SO_4)_2$ y PbS), que precipitan hacia los sedimentos. Por otro lado, si los sedimentos son óxicos-semióxicos el mecanismo más importante es la coprecipitación con oxhidróxidos de Mn (Irwin *et al.,* 1997a). El Co también posee mayor afinidad por oxhidróxidos de Mn que por MO (Guieu *et al.,* 1998). Sin embargo, tomando en cuenta la robusta correlación entre el Mn, Co y Pb, es posible que la coprecipitación con oxhidróxidos sea el mecanismo que determine su geoquímica en el área de estudio.

La falta de correlación del %MO con Li probablemente se debe a que en el grupo estuario existen fuentes alóctonas y autóctonas de MO, esta última, probablemente la más abundante (Hedges *et al.,* 1986), proviene del mangle y forma flóculos 100% orgánicos que no se asocian a sedimentos finos (Eisma, 1986), y da como resultado que el Li no presente una asociación con el %MO.

Es importante notar que aún cuando la correlación entre el $\%CaCO_3$ y los metales no es significativa, mantiene una magnitud similar y signo negativo en todos los casos, que concuerda con lo encontrado por otros autores (Loring y Rantala, 1992, Villaescusa, 1996 y Saulnier y Mucci, 2000;), el comportamiento de los metales no está significativamente correlacionado con $\%CaCO_3$ aunque siempre es inversamente proporcional, lo que indica que el $CaCO_3$.actúa como diluyente de la concentración de metales.

La Z(m) mantiene correlaciones significativas con todos los metales y el %MO, aunque de magnitudes distintas, que indica, de acuerdo con Turner (1999), una tasa de sedimentación diferencial, consecuencia de las características químicas del material particulado y la interacción de partículas de origen marino y fluvial.

El O_2 presenta correlaciones significativas y negativas con todos los metales, esto refuerza la suposición de que el comportamiento de los metales en el grupo estuarino está regido principalmente por sulfuros, y oxhidróxidos, ya que en sedimentos con poco oxígeno las bacterias sulfato reductoras producen HS^-, que se une a los metales para formar sales insolubles que precipitan (McEldowney, 1993; Libes, 1997, Riedel *et al.,* 1997; entre otros).

Correlaciones significativas negativas del O_2 con %MO, de acuerdo con Eisma (1986) y Libes (1997), se debe al proceso de oxidación bacteriana de la MO, a mayor concentración de MO, mayor consumo de O_2. La correlación significativa y negativa del O_2 con la Z(m), se debe a la estratificación de las aguas y al consumo del O_2 para la oxidación de MO (Margalef, 1983; Berner y Berner, 1996).

La correlación de los metales con respecto a la S‰ aunque no es significativa refleja, de acuerdo con Skrabal *et al.* (1999), la competencia por sitios de adsorción en la MO y sedimentos, lo que provoca bajo condiciones reductoras, la liberación de metales adsorbidos a la matriz sedimentaria.

La correlación de la T°C y los metales (significativa >95% y negativa), con excepción del Co (significativa >90% y negativa), se puede explicar, de acuerdo con McEldowney (1993), Irwin *et al.* (1997 a, b y c), Riedel *et al.* (1997) y Skrabal *et al.* (1999), por la degradación de la MO por microorganismos presentes en el sedimento, que en función directa con la temperatura da como resultado, una disminución en la concentración de metales adsorbidos a los sedimentos por reacciones de metilación en ambientes reductores.

Las correlaciones entre pH y metales (no significativas y negativas), indican la poca influencia del pH en la geoquímica de los metales en el área de estudio, y confirman en términos generales, lo propuesto por McEldowney (1993) y Libes (1997), pH ácido promueve el escape de metales hacia la columna de agua, pH básico promueve la precipitación de los metales hacia el sedimento.

Análisis de Componentes Principales y Factores

Para definir que variables poseen mayor influencia en la geoquímica de los metales, se realizaron análisis de componentes principales y factores con todas las variables, con las estaciones agrupadas en Dulce y Estuarino. Los resultados obtenidos muestran que sólo %MO y $\%CaCO_3$ tienen influencia significativa, que indica que el comportamiento de los metales, en ambos grupos, no es afectado por procesos relacionados con la S‰, O_2, pH, T°C y Z(m); de acuerdo con Benoit *et al.* (1999), probablemente se debe a que el tiempo de residencia de los metales en los sistemas sea largo.

Las correlaciones anteriormente encontradas en el grupo Dulce y Estuarino, indican que el pH, O_2, S‰ y T°C afectan la geoquímica de los metales en la interfase sedimento-agua, pero es probable que la geoquímica de los metales en el sedimento (de 5 cm de profundidad) esté definida principalmente por las relaciones con %M.O., %$CaCO_3$, y relaciones intermetálicas.

En la tabla 22 se muestra el análisis de componentes principales en el grupo Dulce, y se encontraron 3 componentes que explican el 94.8 % de la varianza. La tabla 23 muestra el análisis de componentes en el grupo Estuarino y da como resultado 3 componentes que explican el 98.3 % de la varianza.

El análisis de componentes principales, a través de combinaciones lineales, ordena los datos de acuerdo a su habilidad para explicar la variabilidad del proceso que se está llevando a cabo. Este análisis explica más del 94% de la varianza total y comprueba que la concentración de metales en sedimentos está regida por relaciones inter-metálicas, %MO y %$CaCO_3$, dejando el resto de la varianza (aproximadament 6% del total) a las interacciones entre variables fisicoquímicas y metales.

Tabla 22 Análisis de componentes principales para el grupo Dulce.

Eigenvalores grupo Dulce				
Extracción: Componentes Principales				
		% Total	Eigenvalor.	%
	Eigenvalor	Varianza	Acumulado	Acumulado
1	6.1878	68.7534	6.1878	68.7534
2	1.4401	16.0001	7.6278	84.7536
3	.9098	10.1089	8.5376	94.8625

Tabla 23 Análisis de Componentes Principales en el grupo Estuarino.

Eigenvalores grupo Estuarino				
Extracción: Componentes Principales				
		% Total	Eigenvalor	%
	Eigenvalor	Varianza	Acumulado	Acumulado
1	6.6054	73.3939	6.6054	73.3939
2	1.4457	16.0636	8.0511	89.4576
3	0.7986	8.8743	8.8498	98.3319

Se realizó análisis de factores para definir el agrupamiento de variables y su importancia en la geoquímica de los metales.

Los resultados del análisis de factores para los grupos Dulce y Estuarino se muestran en las Tablas 24 y 25, respectivamente.

En los resultados del análisis de factores del grupo Dulce se observa que el primer componente, el Factor "Metales", asocia al Cu, Mn, Ni, Pb, Zn y Li, explicando el 50% de la varianza. El segundo componente, Factor "Orgánicos" asocia al Co y %M.O, y explica el 25% de la varianza. El tercer componente, Factor "Carbonatos" tiene como única variable al $\%CaCO_3$ y explica el 10% de la varianza.

El Factor Metales presenta una fuerte correlación entre Cu, Mn, Ni y Zn y una correlación significativa para el Pb y Li. De acuerdo con McEldowney (1993), Irwin (1997), Libes (1997), entre otros, una de las principales fuentes de metales a los cuerpos de agua son las descargas directas de drenajes municipales, industriales y agrícolas. Sin embargo, la relación que existe entre los metales y el Li nos indica que los metales no son aportados antropogénicamente, sino a través de transporte fluvial, adsorbidos al material particulado que sedimenta. Es probable que los metales presentes en el grupo Dulce, sean resultado de procesos de escorrientía y lixiviado del suelo de la cuenca hidrológica, mas que de descargas directas al río. Estos argumentos apoyan la hipótesis del Reservorio Concentrador anteriormente discutida.

Tabla 24 Análisis de Factores para el grupo Dulce.

Carga de los Factores / Normalización Varimax Grupo Dulce			
Cargas significativas a > **.700000**			
	Factor	Factor	Factor
Variable	1	2	3
Co	0.2513	**0.8511**	-0.1583
Cu	**0.9498**	0.2072	-0.0101
Mn	**0.9690**	0.2141	0.0725
Ni	**0.9817**	0.1477	0.0803
Pb	**0.8021**	0.5830	0.0547
Zn	**0.9652**	0.2406	0.0808
Li	**0.7270**	0.6356	0.0761
%MO	0.1558	**0.9278**	0.0424
$\%CaCO_3$	-0.0970	0.0563	**-0.9883**
Var. Expl.	5.0056	2.5011	1.0308
Prp.Totl	0.5561	0.2779	0.1145

Así también, de acuerdo con Benoit *et al.* (1999) y Turner (2000) entre otros, los sedimentos arcillosos y los aluminosilicatos poseen sitios activos de intercambio donde pueden adsorberse metales, probablemente los metales están adsorbidos a los sedimentos procedentes de la erosión del material geológico (Gneiss) presente en la cuenca hidrológica.

En el Factor Orgánicos están relacionados Co y %MO, y aunque no en forma significativa, también se encuentra Li. Esto indica que probablemente el Co sea el único metal en esa zona presente por procesos locales distintos a los de los otros metales, que permite suponer una fuente antropogénica (agroquímicos ver Sección 1.3), ya que aunque existe una relación (baja) con el Li, esta puede deberse a una relación indirecta con % MO, por recubrimientos en las partículas de sedimento, que entra al sistema arrastrado por lixiviación o escorrientía.

El Factor de carga de Carbonatos tiene una relación inversa con respecto al resto de las variables, tal como se esperaba de acuerdo a lo anteriormente discutido.

Tabla 25 Análisis de Factores para el Grupo Estuarino.

Carga de Factores/Normalización Varimax Estuarino			
Extracción: Componentes Principales			
Cargas significativas a > **.7000**			
	Factor	Factor	Factor
	1	2	3
Co	**0.8960**	0.4097	0.1677
Cu	**0.8275**	0.5397	0.1540
Mn	0.4630	**0.8693**	-0.0034
Ni	**0.7219**	0.6765	0.1333
Pb	**0.8784**	0.4482	0.1642
Zn	0.5698	**0.8077**	0.1038
Li	**0.9663**	-0.0870	0.1837
%MO	-0.0158	**0.9573**	0.0800
$\%CaCO_3$	-0.2214	-0.0780	**-0.9711**
Var. Expl.	4.3030	3.4561	1.0906
Prp.Totl	0.4781	0.3840	0.1211

En el grupo Estuarino el primer componente, Factor "Metales" asocia Co, Cu, Ni, Pb y Li, explica el 43% de la varianza; el segundo componente, Factor "Orgánicos" está

integrado por Mn, Zn y %MO, explica el 34.5 % de la varianza; el tercer componente, Factor "Carbonatos" compuesto por $\%CaCO_3$, explica el 10.9 % de la varianza.

En el Factor Metales existe una relación significativa entre el Co, Cu, Ni, Pb con Li, lo que indica que la mayoría de los metales aportados al sistema estuarino están adsorbidos a los alumino-silicatos y granos finos. El Co cambia de fase de adsorción con respecto al grupo Dulce, probablemente se debe al consumo de MO por organismos, que resulta en una concentración de metales en sedimento bajo condiciones semioxidantes-oxidantes.

El Factor Orgánicos nos indica en primer lugar, que para el Mn y el Zn existe un cambio de fase adsorptiva con respecto al grupo Dulce. El Mn y el Zn son metales esenciales para los organismos y el decaimiento de dichos organismos es un insumo de Mn y Zn hacia los sedimentos, probablemente el Mn y Zn en sedimentos del grupo Estuarino sean principalmente biogénicos (Duinker *et al.,* 1979; Irwin, 1997).

El Factor Carbonatos presenta relación inversa con el resto de las variables; sin embargo, su importancia en explicar la geoquímica de los metales debe ser mayor que en el grupo Dulce, ya que existe una abundancia de organismos formadores de conchas en la zona correspondiente al grupo Estuarino.

Como se observa en la fig. 13, la relación entre los Factores Metales y Orgánicos en el grupo Dulce es alta (>0.95), e indica que la correlación entre las combinaciones lineales de ambos factores es cercana al máximo, y comprueba que las relaciones intermetálicas y el %MO definen el comportamiento geoquímico de los metales. La correlación entre los Factores Orgánicos y Carbonatos es no significativa, e indica que no existe relación entre ambos. El Factor Carbonatos presenta una baja correlación (<0.5) con el Factor Metales, e indica que el $CaCO_3$ aunque influye en la geoquímica de los metales, no lo hace en la misma magnitud que el %MO y relaciones intermetálicas.

En el grupo Estuarino (Fig. 14) se observa una correlación fuerte entre los Factores Metales y Orgánicos, similar al grupo Dulce; el Factor Carbonatos tiene una influencia significativa, en la geoquímica de los metales, probablemente por que la abundancia de organismos bivalvos (productores de $CaCO_3$), es mayor.

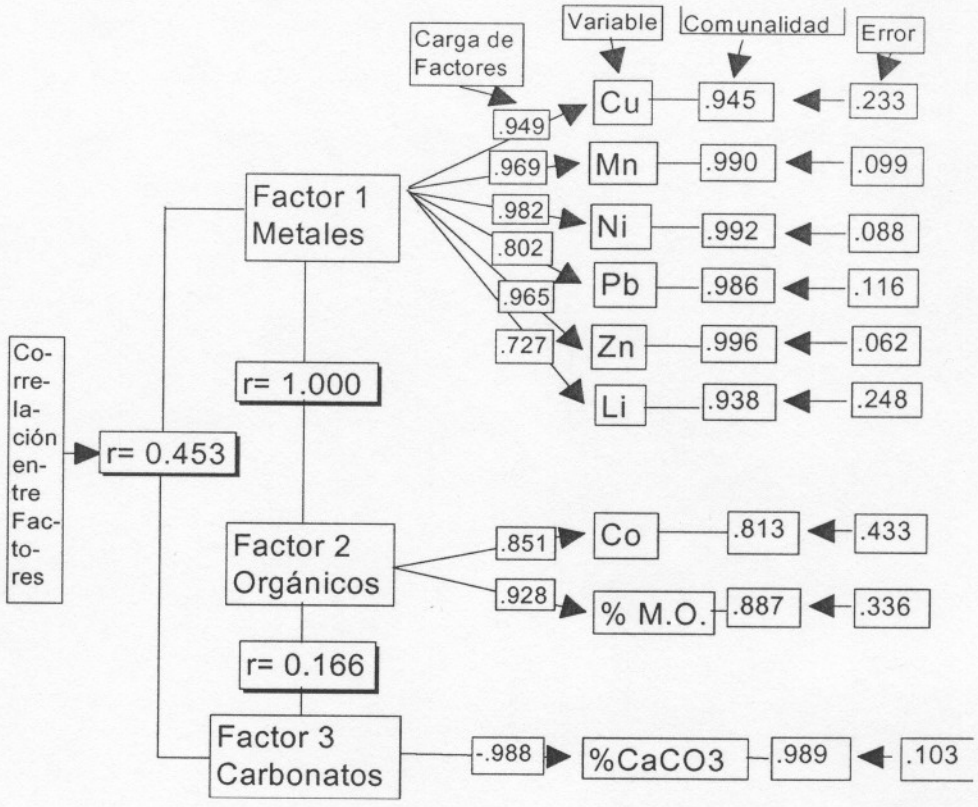


Figura 13. Diagrama esquemático de los factores observados en el grupo Dulce.

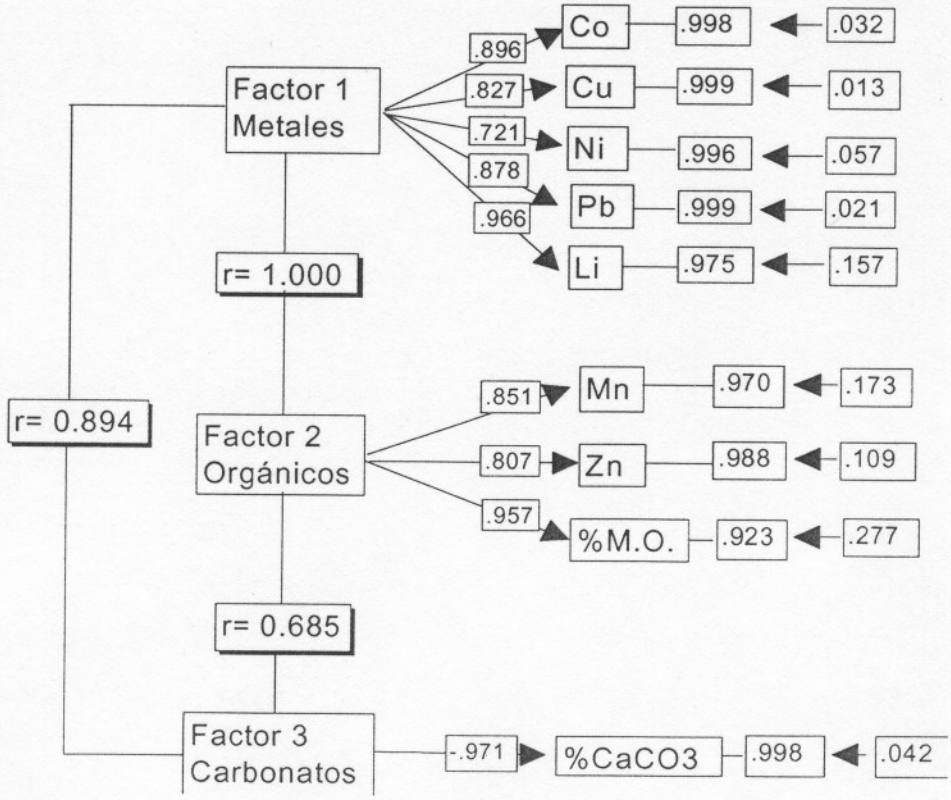


Figura 14. Diagrama esquemático de los factores del grupo Estuarino

Para clasificar los sedimentos del área de estudio en función de sus razones intermetálicas se llevó a cabo un análisis de agrupamiento (Fig. 15) utilizando como entrada la matriz de similitudes calculada con la razón de empates (Anders, 1972; Poulton, 1989).

Esta prueba permite que las muestras de sedimento de origen similar se asocien en un grupo, mientras que aquellas afectadas por patrones de transporte de sedimento o proximidad a fuentes puntuales de contaminación se separan en grupos independientes.

El resultado obtenido del análisis de empate de razones define dos fuentes de metales en la zona de estudio. La primera mineral donde las concentraciones de metales en los sedimentos recientes de las estaciones V1, V2, V3, V4, V5, V6, V7, V10, D1, SF· , SF2, SF1, SFP, Chac, PAL1, Ch4, P12,Ch3, P9, P10 y P11 obedecen a procesos geológicos, y representan el estado del sistema en un periodo de tiempo largo (Anders, 1972; Villaescusa, 1996).

La segunda fuente es la depositación del material particulado y/o MO suspendida (flóculos) hacia los sedimentos recientes de las estaciones V8, V9, V11, D2, PAL2, y las estaciones del Azufre, es decir, la concentración de metales obedece a procesos físicos y químicos a corto plazo (Anders, 1972). Finalmente, las estaciones Canal, P8, IP y PP se encuentran entre ambos grupos lo que indica que la concentración de metales obedece a procesos, geológicos, químicos y físicos.

La variación espacial de los metales en el río Verde, se muestra en la Fig. 16 (a, b, c, d, e, f y g). En esta se observa un incremento de concentración en todos los metales con respecto a la distancia a la costa. Este incremento, puede deberse a procesos químicos (oxhidróxidos de Mn y MO floculada) o físicos (disminución en la velocidad de corriente e incremento en la velocidad de depositación de las partículas) y concuerdan con lo propuesto por Edmond *et al.* (1985), Byrd *et al.* (1990), Berner y Berner (1996), Benoit *et al.* (1999), entre otros.

El cambio en la velocidad del flujo del río, permite que exista un mayor asentamiento del material particulado suspendido, y de los metales adsorbidos a este. De acuerdo con Berner y Berner (1996) los factores naturales que controlan la carga y depositación del material suspendido son: 1) pendiente de cuenca hidrológica, 2) área de la

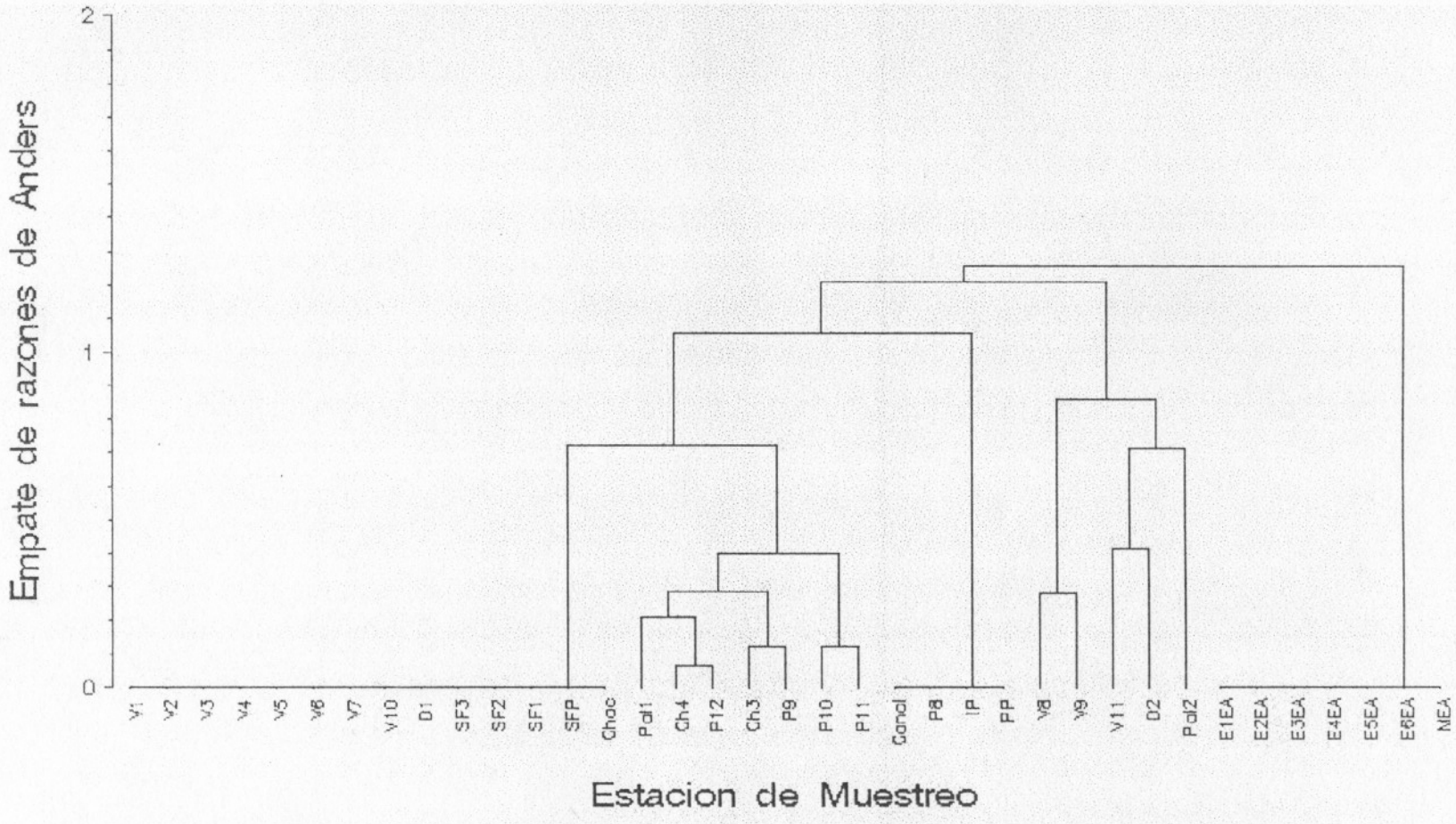


Fig. 16 Dendograma de estaciones de la zona de estudio, utilizando como base la matriz de similitudes.

cuenca hidrológica, 3) descarga de agua, 4) clima, 5)geología de cuenca hidrológica y 6) remansos y lagunas.

El río Verde se puede dividir de acuerdo con la clasificación de Milliman y Syvitski (en Berner y Berner, 1996) en zona de tierra alta (500-1,000 msnm) que incluye a las estaciones V1-V7; tierra baja (100-500 msnm) V8-V11; y planicie costera (< 100 msnm) El Azufre.

En las zonas bajas y planicie costera se incrementa la depositación y hay mayor cantidad de partículas finas (Fig. 8 b y c). La granulometría de las muestras de estas zonas es de limo-arenoso a limo arcilloso, los que de acuerdo con Loring y Rantala (1992) son tamaños de partícula a los que se adsorbe mayor cantidad de metales. La velocidad de depositación del material suspendido está indicada por el exponente de las ecuaciones exponenciales de cada metal.

Para probar la validez del comportamiento exponencial encontrado, los coeficientes de correlación obtenidos fueron analizados por la prueba estadística t de Student para determinar su significancia (Tabla 26).

Como se observa en todos los casos, el coeficiente de correlación obtenido fue significativo, y comprueba que el modelo exponencial utilizado describe correctamente la dinámica espacial de los metales.

Tabla 26 Prueba de t de Student para los coeficientes de correlación obtenidos de las concentraciones de metales en el río Verde.

Metal	Pendiente	p al 95%	Correlación	p al 95%
Co	-0.1121	$3.81 * 10^{-6}$	0.7464	0.004
Cu	-0.1236	$1.11 * 10^{-8}$	0.7584	$2.65 * 10^{-6}$
Mn	-0.1293	$1.99 * 10^{-9}$	0.9004	$5.70 * 10^{-7}$
Ni	-0.1293	$1.36 * 10^{-9}$	0.9049	$2.5 * 10^{-7}$
Pb	-0.1166	$9.71 * 10^{-9}$	0.8787	$1.6 * 10^{-7}$
Zn	-0.1251	$1.78 * 10^{-9}$	0.9018	$3.21 * 10^{-7}$
Li	-0.1082	$1.31 * 10^{-8}$	0.8741	$2.15 * 10^{-6}$

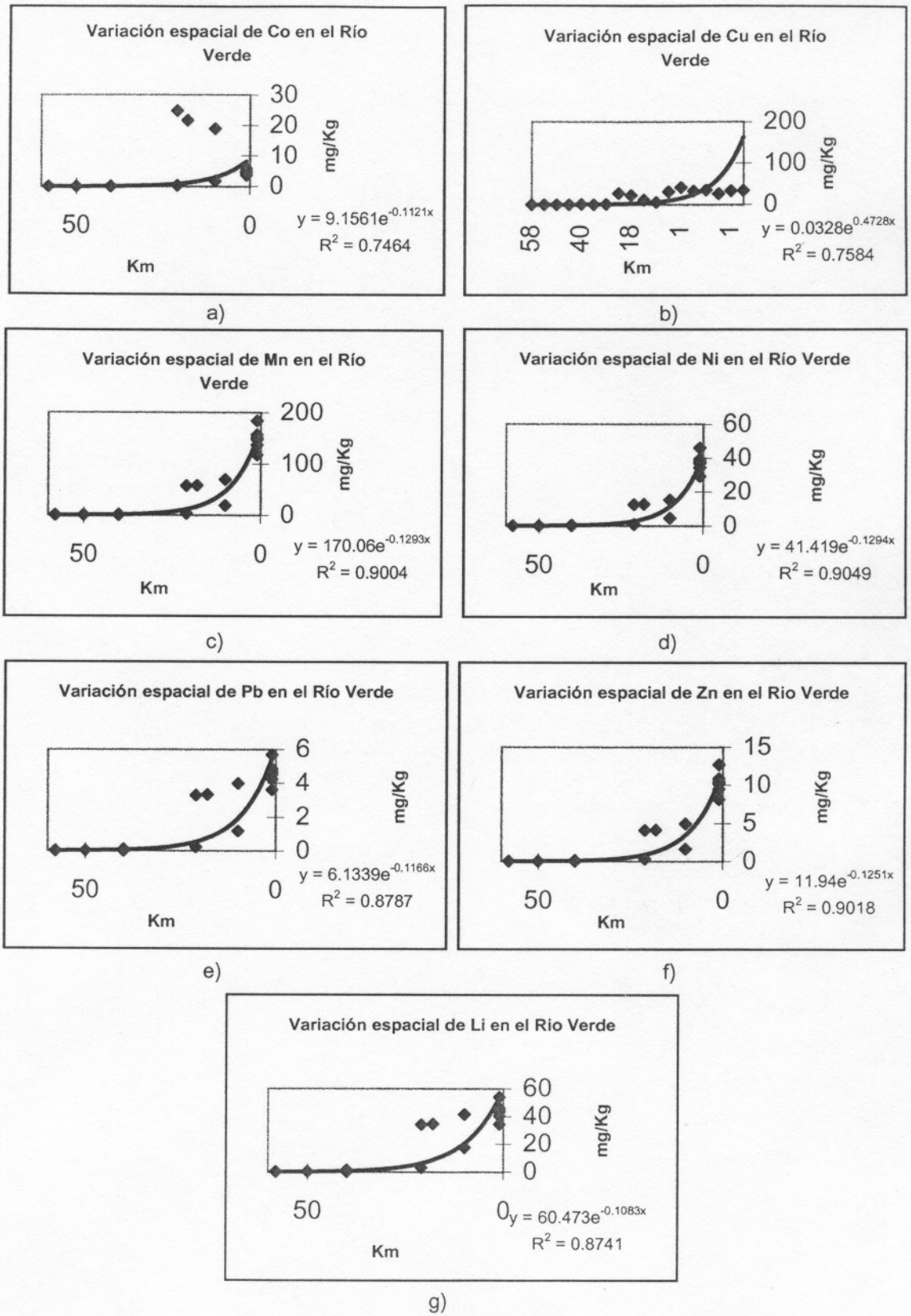


Fig. 16 Variación espacial de a) Co, b) Cu, c) Mn, d) Ni, e) Pb, f) Zn y g) Li en el río Verde.

De acuerdo con Balls *et al.* (1996) los ríos generalmente poseen una concentración de O_2 mayor que sus zonas estuarinas; sin embargo, por procesos de turbulencia y oxidación de MO esta concentración puede disminuir considerablemente. Probablemente ambos procesos se den en forma acoplada en el río Verde y provocan el comportamiento observado.

La S‰ no presenta gran incremento *vs.* distancia a la boca y no hay mezclado estuarino, probablemente porque en época de secas (periodo de muestreo), el río Verde posee un volumen hasta 8 veces menor que en los meses de lluvia (BANDAS, 1997), e impide la ruptura por presión hidrostática de la barra en la boca, y evita la entrada de agua marina al sistema.

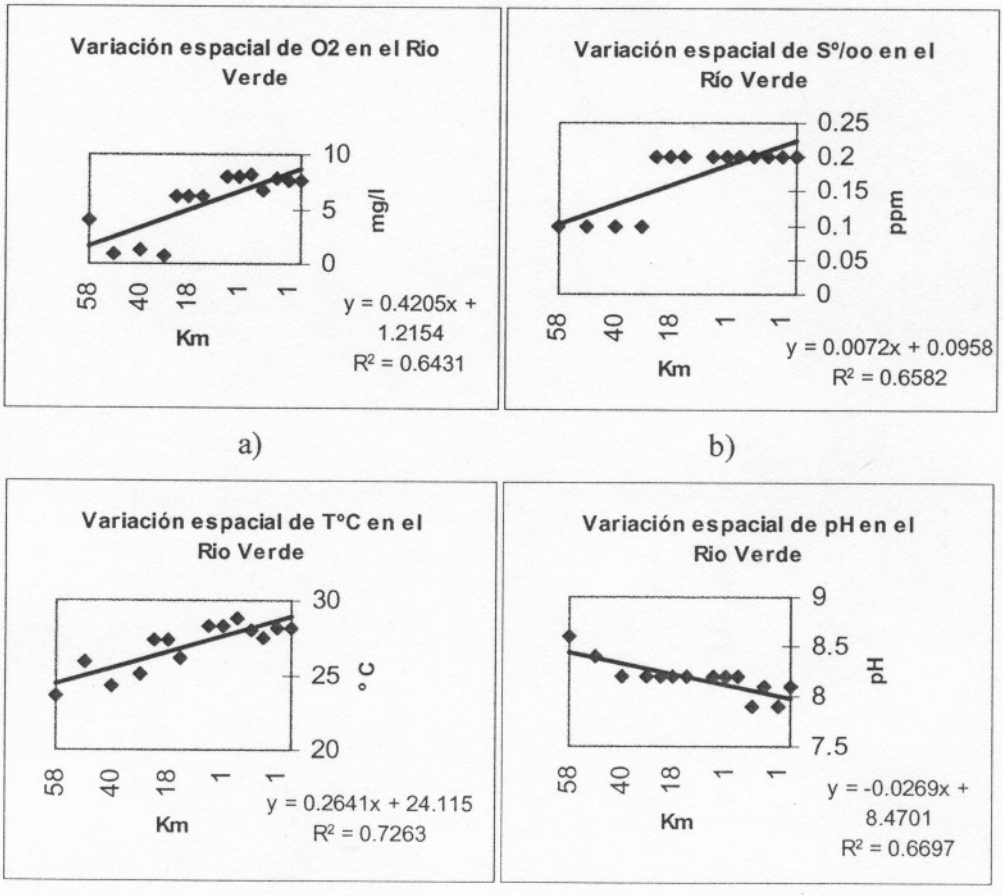


Figura 17. Variación espacial de parámetros fisico-químicos a)O_2 disuelto, b)S°/oo, c)T°C y d)pH en el río Verde.

La T°C es mayor en la zona de El Azufre lo que de acuerdo con Balls *et al.* (1996), se debe a que en las zonas altas de los ríos existe una gran cobertura vegetal que impide el paso de la luz solar (menor temperatura), y esta cobertura disminuye *vs* distancia a la boca (mayor temperatura).

El pH presenta un comportamiento común; de acuerdo con Berner y Berner (1996), en las zonas estuarinas de los ríos incrementa la cantidad de MO presente y disminuye el O_2 disuelto, permitiendo sulfatoreducción que produce HS^- y disminuye el pH.

Para probar la validez del comportamiento lineal de las variables fisicoquímicas, los coeficientes de correlación obtenidos fueron analizados por la prueba estadística t de Student (Tabla 27).

Como se muestra en todos los casos, el coeficiente de correlación obtenido es significativo y comprueba que el modelo lineal utilizado describe correctamente la dinámica espacial de las variables fisicoquímicas.

Tabla 27 Prueba de t de Student para los coeficientes de correlación obtenidos de los parámetros fisico-químicos en el río Verde.

Variable	Pendiente	p al 95%	Correlación	p al 95%
O2	-0.0124	0.2212	0.6431	0.0039
S‰	-0.0071	0.0591	0.6582	0.0029
T°C	-0.0016	0.0238	0.7263	0.0006
PH	-0.005	0.0169	0.6697	0.0023

En el río San Francisco no se pudo realizar este tipo de análisis debido a las grandes variaciones que dieron como resultado la ausencia de patrones de comportamiento en la zona.

En el SLECh-P el comportamiento de los metales (Fig. 18 a, b, c, d, e, f y g) y las variables fisicoquímicas (Fig. 19 a, b, c, d, e y f) se graficó por el método geoestadístico Krigin utilizando anisotropía de 10.

Los metales en el SLECH-P se comportan de manera similar. La estación 6 (canal) es la que presenta los valores más altos en todos los metales, seguida por la estación 8, IP y PP. Probablemente en la zona del canal hay una fuerte depositación de material particulado, hipótesis que comprueba el porcentaje de grano fino y su correspondencia con %MO, e

indica que la concentración de metales, en esta zona, responde a los patrones de circulación dentro de la laguna (Ahumada *et al.,* 1996; Sanay, 1997). Esta misma hipótesis se asume para las estaciones 8, IP y PP.

El %MO en el SLECH-P es superior a los reportados por Hedges *et al.* (1986) y Turner (2000), y al compararlos con %MO del río San Francisco, indica una fuerte generación de MO *in situ*.

El % de $CaCO_3$ es mayor en Chacahua que en Pastoría. De acuerdo con Barrientos (en Ahumada *et al.,* 1996) la cobertura de bivalvos vivos es mayor en Pastoría que en Chacahua; pero menciona que en Chacahua la proporción de organismos muertos es mayor que en Pastoría, lo que explica el resultado obtenido.

En generla, los resultados de las variables fisicoquímicas son similares a los reportados por Ahumada *et al.,*(1996) y Sanay, (1997). El O_2 disuelto es inversamente proporcional al %MO. El pH presenta poca variación espacial (±0.5), con el menor valor en la estación 6 canal, por el alto %MO que provoca la disminución de O_2 y el incremento de HS^-, que disminuye el pH.

La T°C se corresponde con la S‰, probablemente por la siguiente relación: una columna de agua pequeña (poca Z(m)) recibe mayor insolación por m^2 (mayor T°C) y se evapora, lo que incrementa la cantidad de iones por litro de agua.

Factores de Enriquecimiento

Los Factores de Enriquecimiento (F.E.) obtenidos por metal, en los grupos del área de estudio se muestran en la Tabla 28. Estos F. E. se obtienen utilizando como concentración de referencia los valores naturales (Gneiss y suelo orgánico= %MO>5), del Risk Assesment Information System (RAIS, 2000). Como se muestra, en la zona Río Superior solo el Li presenta un factor de enriquecimiento positivo, esto concuerda con las hipótesis de lixiviado, erosión y escorrentía en la cuenca hidrológica, y el reservorio concentrador por lo que el orígen probablemente sea mineral. En Río Inferior el Co presenta un F.E. positivo, que puede relacionarse con el lavado del material orgánico y Co adsorbido del Dren Agrícola localizado en esta zona, ya que muchos de los fungicidas utilizados en el cultivo de papaya y limón tienen como elemento activo Co; también, se presenta evidencia de lixiviado de la cuenca hidrológica por el valor de F.E. del Li.

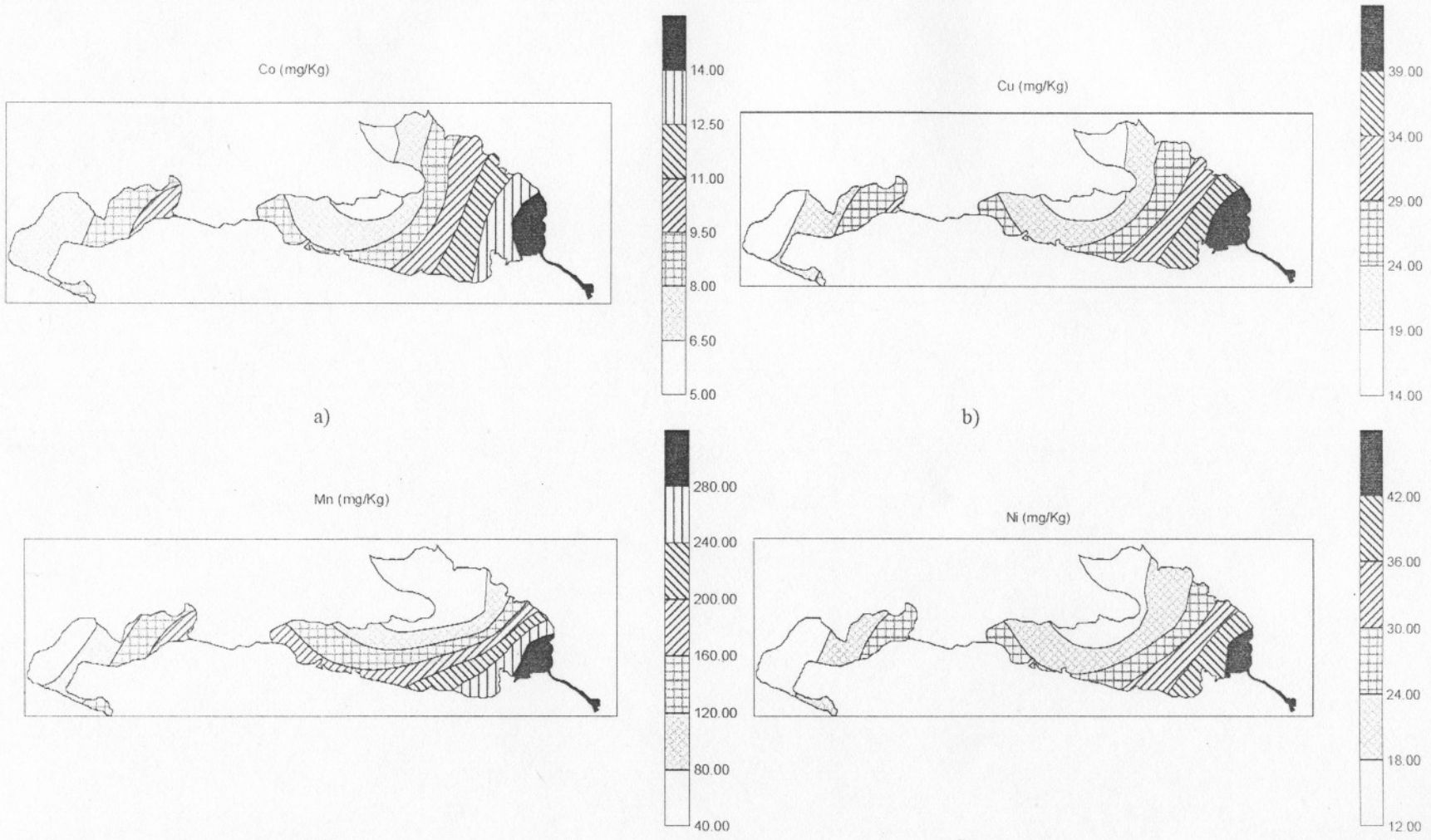


Fig. 18 Variación espacial de a)Co, b)Cu, c)Mn y d) Ni en sedimentos recientes del SLECh-P.

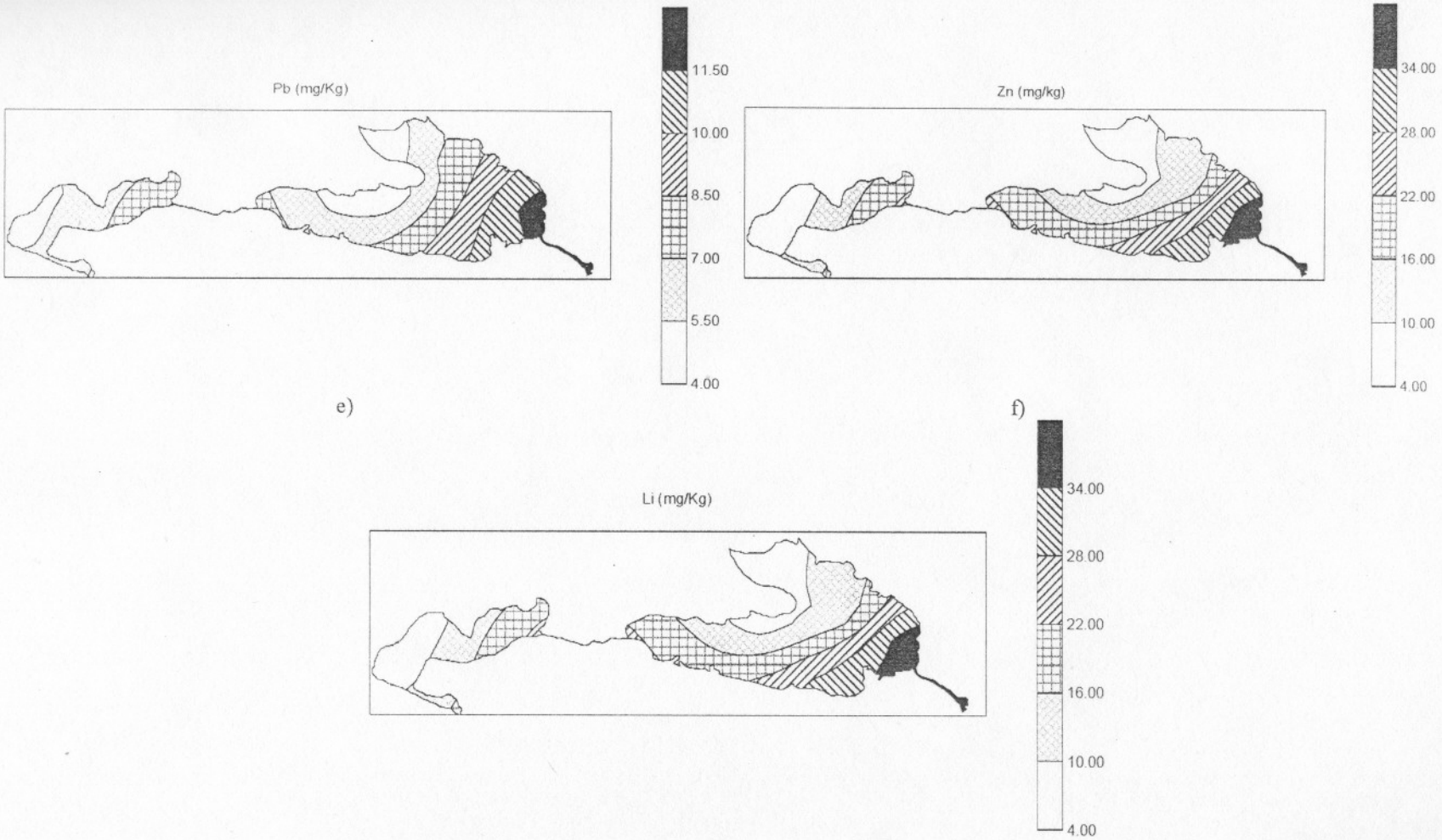
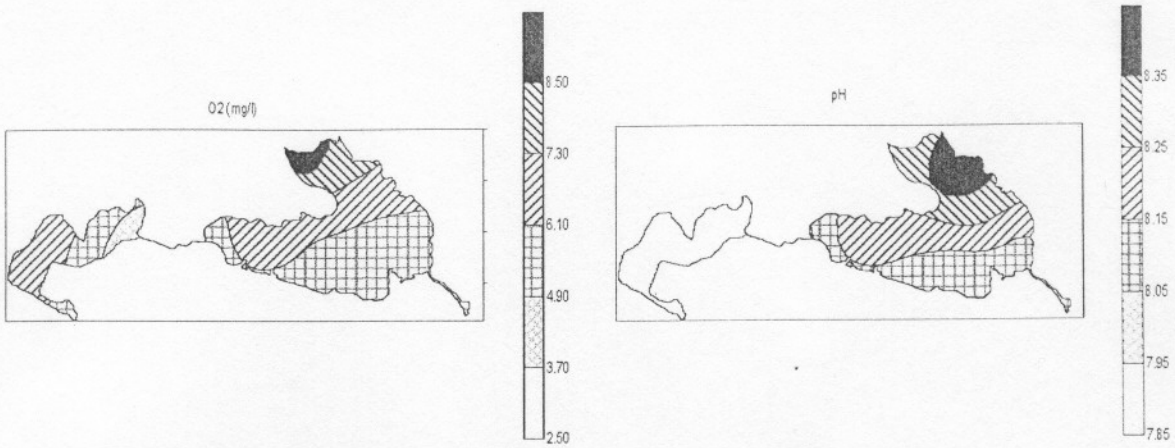
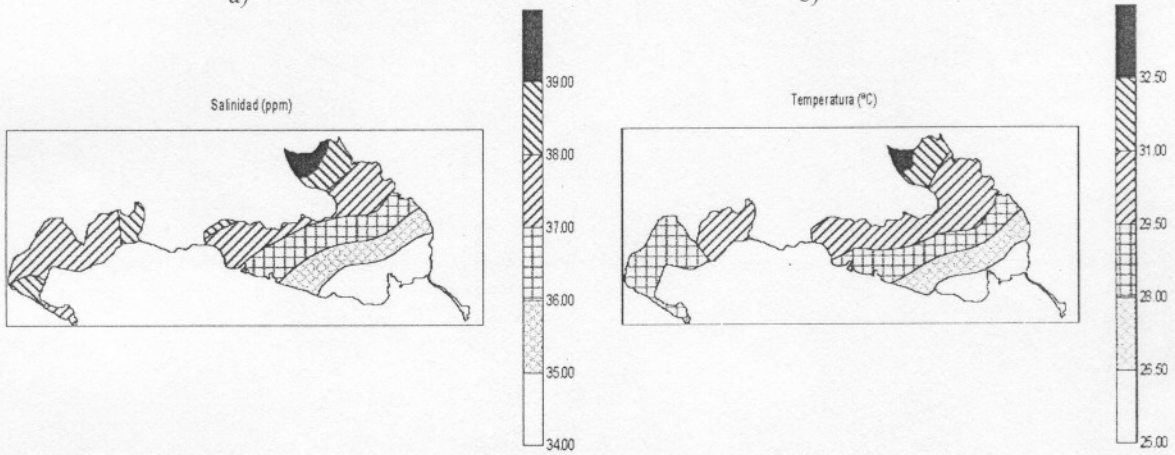


Fig. 18 Variación espacial de a)Ni, b)Pb y c)Zn en sedimentos recientes del SLECh-P



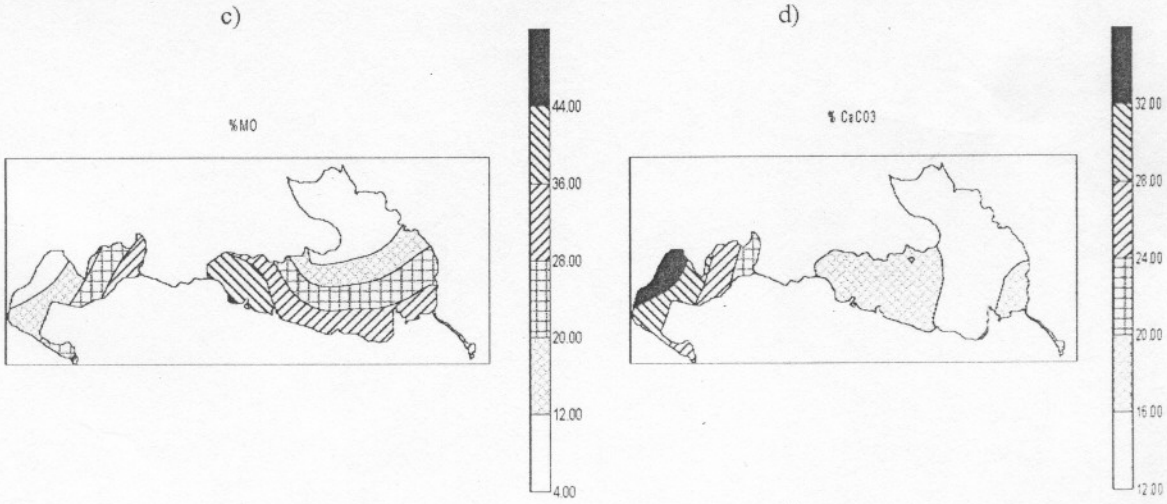
a)

b)



c)

d)



e)

f)

Fig. 19 Variación espacial de a)Oxígeno disuelto, b)pH, c)Temperatura, d)Salinidad, e)%MO y f)%$CaCO_3$ en el SLECh-P.

Tabla 28. Factores de Enriquecimiento en los grupos Río, Río2, El Azufre, Ch-P y Ch-P2.

Metal	% F. E. Rio	% F.E. Rio2	% F.E. El Azufre	% F.E. Ch-P	% F.E. Ch-P2
Co	-81.13	**176.22**	-21.26	**32.44**	**86.66**
Cu	-85.28	-31.49	**39.56**	**37.24**	**118.71**
Mn	-97.82	-87.70	-72.43	-74.49	-13.65
Ni	-84.31	-21.10	**101.68**	**42.59**	**177.78**
Pb	-96.43	-81.73	-78.09	-74.15	-62.37
Zn	-98.62	-93.52	-85.97	-72.84	-18.74
Li	**344.88**	**1530.51**	**1652.30**	**299.66**	**317.17**

Los valores en negrillas corresponden a F.E. positivo e indican enriquecimiento por procesos locales o posible aporte antropogénico.

En el Azufre el acarreo y depósito de sedimentos continúa y alcanza su máximo, evidencia de esto es el F.E. positivo del Li, e indica que el Azufre es una trampa para sedimentos del río Verde. Así también, encontramos un F.E. positivo para el Cu y el Mn, en el caso del Cu, como anteriormente se discutió, el incremento en concentración se debe a su gran afinidad por las partículas con recubrimientos orgánicos, las que se depositan en ésta zona, evidencia de esto es el porcentaje de grano fino. Probablemente, el Mn con el aumento de oxígeno forme oxhidróxidos los que precipitan hacia los sedimentos.

Respecto al grupo Ch-P se observa, que el acarreo de sedimentos del río San Francisco es menor que el del río Verde, por que la zona El Palmarito, anterior a las lagunas, sirve como trampa; sin embargo, los F.E. positivos del Co, Cu y Ni indican que no todo el material se deposita en Palmarito, parte de éste, probablemente el suspendido, llega a Chacahua y Pastoría donde es depositado, lo que resulta en el incremento de la concentración de metales en sedimento.

En Ch-P2 encontramos F.E. positivos para los mismos metales mayores que en el grupo Ch-P, lo que evidencía la preferencia de Co, Cu y Ni, por las partículas finas con recubrimientos orgánicos, de depositación lenta. Además las estaciones pertenecientes a esta zona presentan las velocidades de corriente menores, lo que permite un mayor asentamiento de flóculos orgánicos con sus metales adsorbidos.

VIII Conclusiones

1. La geoquímica de los metales en sedimentos recientes de la zona de estudio está en función de las relaciones intermetálicas, %MO y $\%CaCO_3$.
2. La geoquímica de los metales en la interfase sedimento-agua depende de los parámetros fisicoquímicos del agua supradyacente.
3. Los niveles de Co, Cu, Mn, Ni, Pb y Zn determinados en sedimentos recientes de los ríos Verde, San Francisco y el SLECh-P se encuentran dentro de los rangos asignados para zonas prístinas/poco contaminadas.
4. Los Factores de Enriquecimiento obtenidos demuestran que las zonas estuarinas de ambos ríos funcionan como trampas de sedimento de origen terrestre y de los materiales asociados a éste, y que existe una fuente "antropogénica" de Co en el río Verde.
5. Los %MO y $\%CaCO_3$ en sedimentos recientes de los ríos Verde y San Francisco están en función del tamaño de grano, aporte por escorrientía y transporte fluvial.
6. Los %MO y $\%CaCO_3$ en sedimentos recientes de las zonas estuarinas de los ríos y el SLCh-P están en función de parámetros fisico-químicos tales como S‰, velocidad de corriente y fuentes autóctonas de MO y en el caso específico del $CaCO_3$ por abundancia de restos de organismos en la zona.
7. Las variables fisicoquímicas del agua suprayacente de la zona de estudio se comportan de acuerdo a lo esperado, con excepción del oxígeno en el río Verde.
8. Las variaciones espaciales de concentración de metales en sedimentos recientes de los ríos están en función del %MO, lixiviado y escorrientía de la cuenca hidrológica.
9. Las variaciones espaciales de concentración de metales en sedimentos recientes de las zonas estuarinas de los ríos y el SLECh-P, están en función de la velocidad de depositación de las partículas, calidad y cantidad de materia orgánica.
10. Existen dos fuentes de origen de metales en la zona de estudio, una fuente mineral natural y una fuente orgánica posiblemente con un componente "antropogénico".

Estación	Co	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn	Li	%M.O.	% CaCO3	Peso real (g	Z(m)	O2	S°/oo	°C	pH
V1	1.48	11.71	28.07	6.74	0.79	2.37	77.04	0.65	6.75	0.93	0.1	3.93	0.1	23.6	8.6
V2	1.60	11.16	28.18	6.16	0.69	2.17	77.14	0.65	6.24	0.93	0.1	7.6	0.2	25.3	8.6
V3	3.19	23.03	57.73	16.24	3.53	6.22	68.11	3.32	25.77	0.71	0.1	0.82	0.1	25.8	8.2
V4	2.70	24.09	59.38	16.52	3.56	5.71	67.58	3.18	1.69	0.95	0.1	6.53	0.2	26.3	8.2
V5	1.85	13.36	29.45	8.40	1.49	3.50	75.84	0.95	8.17	0.91	0.1	1.24	0	24.3	8.1
V6	3.13	21.82	50.19	14.84	2.63	5.47	70.99	2.79	7.19	0.90	0.1	6.33	0.2	29.5	8.1
V7	1.65	13.24	29.09	7.66	0.89	2.82	76.24	0.81	17.38	0.82	0.1	0.8	0.1	25.1	8.2
D1	9.52	20.97	69.27	5.54	0.38	1.19	57.08	0.36	17.04	0.83	0.1	0.72	0.6	26.6	7.5
V10	10.29	21.79	71.59	6.57	0.88	2.49	72.30	0.65	10.93	0.88	0.1	0.73	0.1	23.4	8.2
SF3	2.37	12.40	45.08	4.73	1.14	2.59	77.21	1.08	8.41	0.91	0.5	6.1	0.2	26	8.2
SF2	6.34	20.99	75.87	6.80	5.07	6.69	64.45	5.17	8.26	0.87	0.1	6.1	0.2	25.3	8.2
SF1	1.66	9.63	34.67	4.20	1.33	1.98	79.27	0.26	13.25	0.86	0.1	6.6	0.2	25.2	7.9
SFP	4.69	19.65	66.95	5.95	5.06	6.42	66.43	4.26	16.78	0.79	0.1	6.3	0.2	27.3	8.2
Chac	0.37	6.37	28.46	3.68	0.71	0.92	64.66	0.29	21.45	0.78	0.1	6.7	0.1	29.8	8
V8	12.46	36.79	218.82	31.23	5.14	5.28	72.69	3.48	10.83	0.86	0.1	6.2	0.2	27.3	8.2
V9	10.90	31.16	142.24	25.50	3.58	4.23	67.95	2.88	30.91	0.66	0.1	6.1	0.2	27.3	8.4
V11	13.27	37.98	182.46	38.49	6.84	5.34	79.67	3.70	5.30	0.91	0.1	6.16	0.2	26.1	8.2
PAL2	11.30	30.19	135.65	9.88	7.30	15.24	60.28	9.20	13.27	0.78	1.2	0.7	0.6	28.5	7.18
D2	14.57	38.52	233.72	40.23	10.54	6.46	69.60	6.88	12.62	0.81	0.1	0.2	0.6	27.2	7.1
EA1	4.76	32.25	154.30	37.29	5.86	11.09	44.50	1.90	11.01	0.87	0.3	8	0.2	28.3	8.2
EA2	4.82	34.30	153.78	37.98	4.73	11.15	43.71	1.89	10.19	0.88	0.2	8	0.3	28.3	8.2
EA3	4.32	33.13	143.22	36.52	4.57	9.99	45.98	1.90	12.14	0.86	0.2	8.1	0.2	28.8	8.2
EA4	4.93	33.43	146.95	37.29	4.15	9.58	41.67	1.90	11.33	0.87	0.3	6.8	0.2	28	7.9
EA5	4.98	33.82	153.41	37.10	4.63	10.75	45.00	1.92	11.74	0.86	0.2	7.8	0.2	27.5	8.1
EA6	5.30	37.99	174.32	40.91	4.30	10.91	47.84	1.90	1.97	0.96	0.2	7.6	0.2	28.1	8.2
MEA	4.51	33.04	133.10	37.98	4.59	9.86	43.29	1.91	11.51	0.87	0.2	7.7	0.2	28.2	8.1
PAL1	8.41	23.99	72.02	7.35	5.45	7.44	63.53	5.41	13.71	0.81	1.1	6.4	18	29	8
Ch3	8.26	24.89	151.07	15.16	7.42	8.89	58.19	15.50	30.29	0.54	1	6.86	38.2	28.9	7.9
Ch4	5.65	20.21	106.75	9.04	6.34	9.49	62.91	8.14	34.24	0.58	1	6.8	37.1	29.2	7.9
P9	8.12	20.11	122.95	10.47	7.38	10.50	75.02	10.42	20.64	0.69	1.3	6.3	36.8	30.7	8.21
P10	8.70	22.07	125.46	12.52	7.16	12.61	77.52	11.28	11.91	0.77	1.5	6.1	37	30.5	8.3
P11	7.78	19.66	95.46	6.99	6.21	9.00	73.27	6.52	12.41	0.81	0.8	7.4	37.7	30	8.42
P12	7.57	18.35	93.46	6.66	5.71	8.74	89.18	6.48	14.40	0.79	0.3	8.91	39.5	32.9	8.29
P6	13.10	42.51	282.64	47.09	11.88	34.04	50.09	47.09	16.36	0.37	2	2.7	38.3	30.4	7.87
P8	12.65	38.84	262.75	42.38	10.15	32.47	54.81	41.50	16.16	0.42	2.5	7.04	37.2	29.6	8.23
IP	11.66	32.65	213.38	30.67	8.85	27.61	66.88	29.94	15.05	0.55	2	5.45	34.5	26.3	8.08
PP	10.84	28.61	211.21	26.31	8.09	25.57	58.95	27.05	16.90	0.56	2.5	5.66	34.7	26.5	8.15

ANEXO I. concentración de metales y variables fisicoquímicas en la zona de estudio.

Estación	Co	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn	Li
V1	0.01	0.02	0.06	0.01	0.00	0.01	0.05
V2	0.03	0.10	0.35	0.09	0.02	0.03	0.33
V3	0.03	0.10	0.35	0.09	0.02	0.03	0.33
V4	0.02	0.07	0.23	0.06	0.01	0.02	0.22
V5	0.15	0.45	1.51	0.37	0.10	0.13	1.42
V6	0.01	0.02	0.08	0.02	0.01	0.01	0.08
V7	0.32	1.01	3.37	0.83	0.21	0.29	3.18
D1	0.12	0.38	1.28	0.31	0.08	0.11	1.21
V10	1.77	5.53	18.45	4.55	1.17	1.60	17.43
SF3	1.67	5.22	17.41	4.29	1.11	1.50	16.44
SF2	8.65	26.97	89.94	22.17	5.72	7.77	84.94
SF1	0.02	0.07	0.23	0.06	0.01	0.02	0.22
SFP	1.54	4.80	16.02	3.95	1.02	1.38	15.13
Chaca	0.05	0.16	0.52	0.13	0.03	0.05	0.49
V8	24.74	26.88	57.16	12.50	3.29	4.06	34.25
V9	21.63	22.77	57.92	12.66	3.33	4.12	34.71
V11	18.89	11.43	69.35	15.16	3.99	4.93	41.56
PAL2	19.94	19.95	149.00	32.58	8.57	10.59	89.28
D2	28.92	28.15	111.65	24.41	6.42	7.94	66.90
EA1	4.35	30.81	136.94	34.32	4.23	9.48	40.30
EA2	5.83	41.33	183.70	46.04	5.68	12.72	54.06
EA3	4.66	33.07	146.96	36.83	4.54	10.18	43.25
EA4	4.98	35.32	156.98	39.34	4.85	10.87	46.19
EA5	3.71	26.30	116.90	29.30	3.61	8.10	34.40
EA6	4.73	33.57	149.19	37.39	4.61	10.33	43.90
MEA	4.80	34.07	151.41	37.95	4.68	10.49	44.56
PAL1	9.97	25.82	75.00	21.46	7.78	11.58	65.16
Ch3	6.99	18.10	77.47	15.05	5.46	8.12	45.69
Ch4	7.05	18.27	67.44	15.18	5.51	8.19	46.10
P9	5.61	14.53	69.64	12.08	4.38	6.52	36.68
P10	11.19	28.98	71.25	24.09	8.73	13.00	73.15
P11	9.12	23.62	51.86	19.64	7.12	10.60	59.62
P12	5.70	14.78	51.57	12.28	4.45	6.63	37.29
P6	12.18	35.68	244.17	36.25	9.82	30.05	58.98
P8	7.01	20.54	140.58	20.87	5.66	17.30	33.96
IP	10.66	31.22	213.65	31.72	8.59	26.29	51.61
PP	14.95	43.79	299.67	44.49	12.05	36.88	72.38

ANEXO II. Concentración normalizada (mg/Kg) de metales en la zona de estudio.

X Bibliografía:

- Ahumada, M., F. Becerril, F. Staines, S. Serrano, G. González, E. Rodríguez, N. Barrientos, D. Audelo y G. Sandoval, 1996. "Caracterización ambiental y aprovechamiento de los recursos naturales de los sistemas lagunares Chacahua-Pastoría y Corralero-Alotengo. Reporte Técnico y Científico." *Insituto de Recursos*. UMar. 520 pp.
- Alvarez, R., L. Rosales y A. Carranza, 1986. "Heavy metals in Blanco River sediments Veracruz, México." *An. Inst. M. Limnol.* UNAM 13(2):1-10
- Anders, O., 1972. "Ratio matching: a statistical aid for discovering generic relationships among samples. " *Anal. Chem.* 44:1930-1933.
- Balistrieri, L; Murray, J y Paul, B., 1992, a. "The biogeochemical cycling of trace metals in the water column of Lake Sammamish, Washington: Response to seasonally anoxic conditions." *Limnol. Oceanogr.*, 37(3): 529-548
- Balistrieri, L; Murray, J y Paul, B., 1992, b. "The cycling of iron and manganese in the water column of Lake Sammamish, Washington." *Limnol. Oceanogr.*, 37(3): 510-528.
- Balls, P., N. Brockie, J. Dobson y W. Johnston, 1996. "Dissolved oxigen and nitrification in the upper forth estuary during summer (1982-92): Patterns and trends." *Est. Coast. Sh. Sc.* 42:117-134.
- BANDAS "Banco Nacional de Datos de Aguas Superficiales", 1997. *IMTA-CNA* CD-rom 1 y 6.
- Bello, I. P., 2001. "Calidad de agua y Biogeoquímica del sistema lagunar-estuarino Chacahua-Pastoría". Tesis de Maestría. *UMar.* 2001.
- Bendell, L y H. Harvey, 1992. "Geochemistry of Mn and Fe in lake sediments in relation to lake acidity." *Limnol. Oceanogr.*, 37 (3): 603-613.
- Benoit, G. Y T. Rozan, 1999. "The influence of size distribution on the particle concentration effect and trace metal partitioning in rivers." *Geochim. Cosmochim. Acta,* 63 (1):113-127.
- Benoit, G., W. Nieder, M. Levandowsky y V. Breslin, 1999. "Sources and History of Heavy Metal Contamination and sediment deposition in Tivoli South Bay, Hudson River,

New York." *Est.*, 22 (2A): 167-178

- Berner, E. y R. Berner, 1996. "Global Environment: water, air and geochemical cycles." *Prentice Hall*, New Jersey. 376 pp.
- Buffle, J., 1990. "Complexation reactions in aquatic systems. An Analytical Approach". Ed. Ellis Horwood. New York. 692 pp.
- Byrd, J., K. Lee, D. Lee y R. Smith, 1990. "The behaviour of trace metals in the Geum Estuary, Korea." *Est.*, 13 (1): 8-13.
- Canuel, E. y A. Zimmerman, 1999. "Composition of particulate organic matter in the southern Chesapeake Bay: sources and reactivity." *Est.*, 22 (4):980-994.
- Carlton, D y J. Kelly, 1988. "Manganese cycling in coastal regions: Response to eutrophication." *Est. Coast. Sh. Sc.*, 26: 527-558.
- Clark, P., 1986. "Marine Pollution." *CRC Press*, Florida USA 175 pp
- Coker, W., 1995. "Processes effecting mercury and associated metals in lake sediment columns." *Canadian Mercury Network Workshop*. Proceedings of 1995.
- Chesterman, C. 1979. "The Audubon Society Field Guide to North American Rocks and Minerals." *Chanticleer Press*, New York. 850 pp.
- Dana, E. 1952. "Dana´s manual of mineralogy." 16th Ed. *John Wiley and Sons*. E.U.A. 530 pp.
- Davison, W., G. Fones y G. Grime, 1997. "Disolved metals in surface sediment and microbial mat at 100-µm resolution." Nat. 387:885-888
- De la Lanza, G. y C. Cazares, 1994. "Química de las Lagunas Costeras y el Litoral Mexicano." *UABC*, La Paz BCS 525 pp
- Duinker, J., R. Wollast y G. Billen, 1979. "Behaviour of manganese in the Rhine and Scheldt Estuaries." *Est. Co. Mar. Sc.* 9:727-738.
- Edmond, J., A. Spivack, B. Grant, H. Ming-Hui, Z. Chen, S. Chen, S y X. Zeng, 1985. "Chemical dynamics of the Changjiang Estuary." *Cont. Sh. Res.*, 4 (1/2):17-36
- Elbaz-Poulichet, F; J. Garnier, D. Ming, J. Martin, y A. Thomas, 1996. "The conservative behaviour of trace metals (Cd, Cu, Ni y Pb) and As in the surface plume of stratified estuaries: Example of the Rhone River (France)." *Est. Coast. Sh. Sc.* 42: 289-310.

- Evans, R., 1995. "Utility of sediment core profiles to distinguish berween anthropogenic and natural inputs of mercury." *Canadian Mercury Network Workshop*. Proceedings of 1995.
- Eisma, D. 1986. "Flocculation and de-flocculation of suspended matter in estuaries." *Nether. J. Sea Res.*, 20(2/3):183-199.
- Förstner, U; W. Ahlf, y W. Calmano, 1989. "Studies on the transfer of heavy metals between sedimntary phases with a multi-chamber device: combined effects of salinity and redox variation." *Mar. Chem.*, 28:145-158.
- Förstner, V y C. Wittman, 1981. "Metal pollution in the aquatic environment." *Springer-Verlag*, Berlín. 120 pp.
- Förstner, V., 1980. "Trace metal analysis on polluted sediments. Assesment of sources and intersites." *Envirom. Tech. Lett.*, 1: 494-505.
- Francoise, R y A. Boury, 1991. "Aqueos geochemistry of Cr: a Review." *Wat. Res.*, 25 (7): 807-816.
- Freedman, B., 1989. "Environmental Ecology. The Impacts of Pollution and other stresses on Ecosystem Structure and Function." *Academic Press*, San Diego. 186 pp.
- Gatuso, J., M. Frankignoulle y R. Wollast, 1998. "Carbon and carbonate metabolism in coastal aquatic ecosystems." *Annu. Rev. Ecol. Syst.*, 29:405-434.
- Gerringa, L., 1990. "Aerobic degradation of organic matter and the mobility of Cu, Cd, Ni, Pb, Zn, Fe y Mn in marine sediments." *Mar. Chem.*, 29: 355-374.
- Giordano, R; L. Musmeri, L. Ciaralli, J. Vernillo, M. Chirico, A. Piccioni y S. Costantini, 1992. "Total contents and sequential extractions of Hg, Cd y Pb in Coastal Sediments". *Mar. Poll. Bull.*, 24(7):350-357.
- Guieu, C., J. Martin, S. Tankeré, F. Mousty, P. Trincherini, M. Bazot y M. Dai, 1988. "On trace metal geochemistry in the Danube River and Western Black Sea." *Est. Co. Sh. Sc.*, 47:471-485.
- Hedges, J., W. Clark, P. Quay, J. Richey, A. Devol y U. Santos, 1986. "Compositions and fluxes of particulate organic material in the Amazon River." *Limnol. Oceanogr.*, 31(4):717-738.
- Irwin, R., M. VanMouwerick, L. Stevens, M. Seese y W. Bashman, 1997.

"Environmental Contaminants Encyclopedia." a) Cu, b) Pb, c) Zn y d) Ni. National Park Service. *Water Resources Division*, Fort Collins Colorado.

- Izaguirre, F., F. Páez y J. Ozuna, 1992. "Metales pesados en peces del Valle de Culiacán, Sinaloa, México." *Cien. Mar.* 18(3):143-151.
- Kennish, M., 1992. "Ecology of Estuaries: Anthropogenic Effects." *CRC Press Inc.* Florida, USA pp 263-302
- Kennish, M., 1994. "Practical Handbook of Marine Science." *CRC Press Inc.* Florida, USA pp 417-520.
- Krumgalz, B; G. Fairshtein y A. Cohen, 1992. "Grain size effect on anthropogenic trace metal and organic matter distribution in marine sediments." *Sc. Tot. Environ.*, 116: 15-30.
- Lankford, R.A, 1977. "Coastal Lagoons of México: Their origin and clasification." En Wiley M, (Ed) Estuarine processes. *Academic Press*. 11 pp. 183-215
- Langston, W., G. Burt y N. Pope, 1999. "Bioavailability of metals in sediments of the Dogger Bank (Central North Sea): A mesocosm study." *Est. Coast. Sh. Sc.* 48:519-540.
- Libes, S., 1992. "An Introduction to Marine Biogeochemistry." *John Wiley and Sons, Inc.* New York. 734 pp.
- Loring, D. Y Rantala, R., 1992. "Manual for geochemical analysis of marine sediments and suspended particulate matter". *Earth Sci. Rev.* 32:235-283.
- Margalef, R., 1983. "Limonología". Ed. *Omega* S.A., Barcelona, España. pp 39-75.
- Mayer, L. M., 1999. "Extent of coverage of mineral surfaces by organic matter in marine sediments." *Geochim. Cosmochim. Ac.*, 63 (2): 207-215
- McEldowney, Sh; D. Hardman y S. White, 1993. "Pollution, Ecology and Biotreatment." *Longman Scientific & Technical*. U.K. 189 pp
- Mee, L., 1979. "Coastal Lagoons." En Riley, J y Chester, R (Eds) *Chemical Oceanography*. Vol. 7 pp 441-490
- Mucci, A., 1988. "Manganese uptake during calcite precipitation from seawater: conditions leading to the tranformation of a pseudokutnahorite." *Geochim. Cosmochim. Ac.*, 41:1859-1868.
- Mucci, A. Y H. Edenborn, 1992. "Influence of anorganic poor landslide deposit on the

early digenesis of iron and manganese in a coastal marine sediment." *Geochim. Cosmochim. Ac.*, 56:3909-3921.

- Ortega G., T. Anderson y L. Silver, 1977. "Lithologies and Geochronology of the Precambrian craton of southern México. *Geol. Soc. Amer. Abstr. Prog.*, 9:1121-1122.
- Osuna-López, J; F. Páez-Osuna, C. Marmolejo y P. Ortega, 1989. "Metales Pesados disueltos y particulados en el Puerto de Mazatlán." *An. Inst. Cienc. M. Limnol.*, UNAM 16 (2): 307-320.
- Páez-Osuna, F y J. Osuna-López, 1990a. "Aspectos genéticos de los sedimentos marinos de la Boca del Golfo de California evidenciado por la geoquímica de los metales pesados." *Geof. Int.*, 29:47-58
- Páez-Osuna, F y J. Osuna-López, 1990b. "Heavy Metals distribution in geochimical fraction of surface sediments from the lower Gulf of California." *An. Inst. Cien. M. Limnol.*, UNAM. 17 (2):287-289
- Páez-Osuna, F., Y. Montaño-Ley y H. Bojorquez-Leyva, 1990. "Intercambio de agua, fósforo y material suspendido entre el sistema lagunar Puerto de Mazatlán y las aguas costeras adyacentes." *Rev. Int. Ambient.* 6:19-32.
- Páez-Osuna, F; D. Valdés, H. Alexander, H. Fernández y J. Osuna, 1987. "Niquel y Plomo en las fracciones disueltas y particulada del sistema fluvio-lagunar de la Laguna Términos, México." *An. Inst. Cienc. M. Limnol.*, UNAM, 14(1): 79-86.
- Poulton, J.D., 1989. "Statistical zonation of sediments samples using ratio matching and cluster analysis". *Environ. Monitor. Assess.*, 12:379-404.
- Prat, N y J. Ward, 1994. "The tamed river en Limnology Now: A paradigm of planetary problems." Margalef, R (ed). *Elsevier Science* B.V., 356 pp.
- Ramírez, J., 2001. "Biogeoquímica de los ríos Verde y San Francisco y zonas estuarinas asociadas." Tesis de Maestría. *UMar.* 2001.
- Risk Assessment Information System (RAIS), 2000. "General soil background values". http://www.risk.lsd.ornl.gov
- Rashid, M y J. Leonard, 1973. "Modifications in the solubility and precipitation behaviour of various metals as a result of their interaction with sedimentary humic acid." *Chem. Geol.*, 11: 89-97.

- Riedel, G., J. Sanders y R. Osman, 1997. "Biogeochemical control on the flux of trace elements from estuarine sediments:water column oxigen concentrations and benthic infauna." *Est. Coas. Sh. Sc.*, 44: 23-38
- Rodríguez, C., 1994. "Evaluación de metales en sedimentos, agua y biota de las Lagunas Saladas, El Llano y La Mancha, Veracruz, México." Tesis de Licenciatura. *Facultad de Ciencias Marinas*, UNAM. 87pp.
- Salomons, W., 1980. "Trace metal analysis on polluted sediments: Evaluation of Environmental Impact." *Envirom. Tech. Lett.* 1: 506-517.
- Sanay, R., 1997. "Simulación de la circulación en el sistema lagunar Chacahua-Pastoría, Oaxaca." Tesis de Maestría. *ICMyL*. UNAM. 107 pp.
- Saulnier, I. Y A. Mucci, 2000. "Trace metal remobilization following the resuspensión of estuarine sediments: Saguenay Fjord, Canada." *App. Geochem.* 15:203-222.
- Shafer, M., J. Overdier, H. Phillips, D. Webb, j. Sullivan y D. Armstrong, 1998. "Trace metals levels and paritioning in Wisconsin rivers." *Wat. A. S. Poll.*, 110: 273-311
- Sholkovitz, E., 1976. "Flocculation of dissolved organic and inorganic matter during the mixing of river water and seawater". *Geochim. Cosmochim. Ac.*, 40:831-845
- Sholkovitz, E., 1978. "The flocculation of dissolved Fe, Mn, Al, Cu, Ni, Co and Cd during estuarine mixing." *E. Planet. Sc. Lett.*, 41:77-86.
- Skinner, B., 1974. "Los recursos de la Tierra." Ed. *Omega*. Barcelona, España.
- Skrabal, S., J. Donalt y D. Burdige, 1999. "Porewater distribution of disolved Copper and Copper complexing ligands in estuarine and coastal marine sediments." *Geochim. Cosmochim. Ac.*, 64 11:1843-1857.
- Stallard, R. y J. Edmond, 1983. "Geochemistry of the Amazon: The influence of geology and weathering environment on the disolved load." *J. Geophys. Res.*, 88 (C14):9671-9688.
- Strickland, J y T. Parsons, 1972. "A manual for sea water analysis." *Fish. Res. Bo. Can. Bull.*, Vol. 167
- Thomas, C. y L. Bendell-Young, 1999. "The significance of diagenesis versus riverine input in contributing to the sediment geochemical matrix of iron and manganese in an intertidal region." *Est. Coast. Sh. Sc.*, 48:635-647.

- Turner, A. 1999. "Diagnosis of chemical reactivity and pollution sources from particulate trace metal destributions in estuaries." *Est. Coast. Sh. Sc.*, 48: 177-191
- Turner, A. 2000. "Trace metal contamination in sediments from U.K. estuaries: an empirical evaluation of the role of hydrous iron and manganese oxides." *Est. Coast. Sh. Sc.*, 50: 355-371
- Van Der Weijden, C. y J. Middelburg, 1989. "Hydrogeochemistry of the River Rhine: long therme and seasonal variability, elemental budgets, base levels and pollution." *Wat. Res.*, 23 (10):1247-1266.
- Vázquez, G., G. Enciso, J. Sharma, S. Nisch y G. Domingo, 1999. "Metal ions in water and sediments of the Pom-Astata Lagoon, México." *Env. Int.*, 25(5):599-604.
- Velde, B. y T. Church, 1999. "Rapid clay transformation in Delaware Salt Marshes. *App. Geochem.*, 14:559-568.
- Villaescusa, J., 1996. "Metales pesados y coprostanol en sedimentos costeros como indicadores de contaminación por aguas residuales en la región fronteriza de Baja California, México.California, E.U.A." Tesis de Maestría, *UABC.* Ensenada, B.C. 87 pp.
- Ward, J., 1994. "The structure and dynamics of lotic ecosystems en Limnology Now: A paradigm of planetary problems." Margalef, R (ed). *Elsevier Science* B.V.
- Windom, H; R. Smith y C. Rawlison, 1988. "Trace Metal Transport in a Tropical Estuary." *Mar. Chem.*, 24: 293-305.
- Zafiriou, O. 1977. "Marine organic photochemistry previewed." *Mar. Chem.* 5:497-522.