

## FRACCIONES GEOQUÍMICAS DE Cd, Cu y Pb EN SEDIMENTOS COSTEROS SUPERFICIALES DE ZONAS OSTRÍCOLAS DEL ESTADO DE SONORA, MÉXICO

Leticia GARCÍA-RICO<sup>1</sup>, María Sonia SOTO-CRUZ<sup>1</sup>, Martín E. JARA-MARINI<sup>1</sup> y Agustín GÓMEZ-ÁLVAREZ<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Centro de Investigación en Alimentación y Desarrollo, A.C., Apartado Postal 1735, Hermosillo 83000 Sonora, México. Correo electrónico: lgarciar@cascabel.ciad.mx

<sup>2</sup> Universidad de Sonora, Departamento de Ingeniería Química y Metalurgia. Rosales y Niños Héroes, Hermosillo, Sonora, México

*(Recibido julio 2003, aceptado junio 2004)*

Palabras claves: fracciones geoquímicas, metales, sedimento, áreas ostrícolas, Golfo de California

### RESUMEN

El objetivo del presente estudio fue determinar la distribución de Cd, Cu y Pb en cinco fracciones geoquímicas de sedimentos costeros superficiales procedentes de las zonas ostrícolas de Puerto Peñasco, Caborca, Hermosillo y Guaymas, Sonora, México. El análisis químico de Cd, Cu y Pb se llevó a cabo utilizando el método de extracción secuencial y por espectrofotometría de absorción atómica por llama. Las concentraciones de Cd y Pb se incrementaron de norte a sur, las de Cu fueron semejantes en Puerto Peñasco, Caborca y Hermosillo y en Guaymas la relación de Cu fue de 2:1 con respecto al resto de las zonas. En la fracción de metal intercambiable se presentaron los valores menores de Cd, cobre y Pb (< LD, 0.08, 0.13 µg/g, respectivamente) y en la fracción residual de la zona ostrícola de Guaymas se detectaron los mayores niveles de cadmio 5.62, cobre 14.85 y plomo 46.55 µg/g. La fracción de óxidos/hidróxidos de hierro y manganeso resultó la de mayor significancia ( $p < 0.05$ ) debido a que en ésta se detectaron los mayores niveles de metales no residuales, lo que indica que los sedimentos evaluados pudieron estar unidos a óxidos e hidróxidos de hierro y manganeso por su carácter de excelentes secuestradores de metales.

Key words: geochemical fractions, metals, sediment, oyster areas, Gulf of California

### ABSTRACT

The aim of this study was to determine Cd, Cu, and Pb distribution in five geochemical fractions of sediments localized in Puerto Peñasco, Caborca, Hermosillo, and Guaymas, Sonora, México. The chemical analyses of Cd, Cu, and Pb were done by sequential extraction method and flame atomic absorption spectroscopy. Cd and Pb concentrations increased from north to south, the concentrations of Cu in Puerto Peñasco, Caborca and Hermosillo were similar and Cu in Guaymas was higher 2:1. The exchangeable metal fraction showed the lower values of Cd, Cu, and Pb (< LD, 0.08, 0.13 µg/g, respectively) and the residual fraction had the highest levels of Cd 5.62, Cu 14.85, and Pb 46.55 µg/g in the oyster zone of Guaymas. The iron-manganese oxides and hydroxides fraction resulted the most important; in this fraction the highest levels of non residual metals were detected, which indicated that evaluated sediments could be related with iron-manganese oxides and hydroxides.

## INTRODUCCIÓN

En los sistemas marinos los metales pesados son fijados al sedimento por procesos como adsorción y coprecipitación por hidróxidos y óxidos de hierro y manganeso, adsorción en arcillas minerales, precipitación con materia orgánica, reacciones hidrolíticas tanto de iones como de complejos disueltos y por otros mecanismos naturales relacionados con las características fisicoquímicas de los sedimentos (Bruder-Hubscher *et al.* 2002, Sutherland y Tack 2002).

Los sedimentos marinos actúan como integradores y concentradores de metales (De Gregori *et al.* 1996, González *et al.* 1998). Dependiendo de la forma química y física de los metales, estos pueden movilizarse y ser transportados a través de las membranas biológicas de las diferentes especies marinas (De Gregori *et al.* 1996, Kong *et al.* 1998). Por esta razón, además de monitorear los cambios en concentración de metales pesados en sedimentos, es importante determinar la fracción no residual.

Los metales que se ubican en la fracción no residual son aquellos que se encuentran unidos a materiales que son componentes comunes del sedimento, como minerales de arcillas, óxidos e hidróxidos de hierro y manganeso y materia orgánica (Everaarts y SaralaDevi 1996, Ramos *et al.* 1999). Desde el punto de vista toxicológico los metales no residuales son importantes, ya que sólo especies metálicas reactivas se relacionan con su bioacumulación y toxicidad en los sistemas acuáticos (Sutherland y Tack 2002). Metales a nivel traza como cadmio (Cd), cobre (Cu) y plomo (Pb) producen un gran espectro de efectos tóxicos, especialmente en la etapa larvaria (Everaarts y SaralaDevi 1996, Villar *et al.* 2000). En cambio, la fracción residual está compuesta principalmente de los minerales primarios y secundarios, que poseen metales dentro de su estructura cristalina. El metal en esta fracción se considera inerte y no se encuentra disponible para los organismos de los ecosistemas marinos (Tessier *et al.* 1979).

En estudios previos (García-Rico *et al.* 2001, 2003) realizados en agua, sedimento y ostión de los sistemas costeros de los principales centros ostrícolas del estado de Sonora se determinaron los niveles de un grupo de metales. En términos ecotoxicológicos algunas muestras puntuales de ostión presentaron concentraciones de Cd (1.4 µg/g) mayores al límite de tolerancia (1 µg/g) establecido en la Norma Oficial Mexicana NOM-031-SSA1-1993. En sedimento algunas muestras puntuales presentaron concentraciones de Cd (2.51 µg/g) y Cu (27 µg/g) superiores o cercanas a los niveles naturales o basales reportados para zonas no contaminadas. Además, al comparar los resultados anteriores con los criterios de toxicidad para metales en

sedimentos, citados por Ramos *et al.* (1999), se observó que el Cd fue el único metal encontrado por arriba del nivel más bajo con efecto observable (LEL).

El estado de Sonora cuenta con un marco geológico muy complejo, con una gran diversidad litológica, con edades que van del Precámbrico al Reciente. Los afloramientos que predominan son las rocas ígneas intrusivas del tipo ácido intermedio (granito-granodiorita), seguido por las rocas sedimentarias de origen continental y marino. Los sedimentos más recientes están conformados por aluviones, distribuidos sobre la porción oeste del estado denominada Llanura Sonorense. La llanura costera sonorense, localizada en la porción occidental del estado, limita al este con la Sierra Madre Occidental, al oeste con el Golfo de California y al sur con Ciudad Obregón. Se caracteriza por grandes extensiones de planicie interrumpidas por lomeríos y sierras aisladas como Seri, El Viejo, La Gloria y El Pinacate (Consejo de Recursos Minerales 1992).

Las actividades económicas más importantes desarrolladas en el estado de Sonora son la minería (que ocupa los primeros lugares en la extracción de productos metálicos como cobre, oro, hierro, plata, zinc y plomo), la agricultura tecnificada, la ganadería intensiva de bovino y porcino, la pesca (captura y enlatado de sardina y captura y cultivo de camarón de exportación), la industria maquiladora (electrónica, textil, metal-mecánica y plásticos) y el turismo.

La actividad ostrícola en el estado de Sonora posee especial importancia al constituirse entre los principales productores de ostión en el ámbito nacional, debido a la capacidad de adaptación de este organismo y la aceptación del producto en el mercado nacional. Las costas sonorenses, comprendidas dentro de un litoral de 1,250 km, se caracterizan por una gran diversidad de especies marinas y por la elevada producción de camarón y moluscos como el ostión de cultivo *Crassostrea gigas*. Por lo anterior, son necesarios la generación de conocimientos sobre los aspectos que fortalezcan la producción.

En 1998 y 1999, una mortandad alta de ostión afectó a las zonas ostrícolas del noroeste de México. Este fenómeno se observó durante los eventos climatológicos de "El Niño" y "La Niña" en el Golfo de California (García-Rico *et al.* 2003) que pueden tener la capacidad de modificar las condiciones fisicoquímicas, la concentración y la especiación de los metales. Falta claridad en las relaciones causales de estos fenómenos naturales sobre la mortalidad del ostión y, especialmente, respecto a las interacciones fundamentales que controlan la movilidad de metales en sedimento y su consecuente bioacumulación en este organismo. En caso de presentarse variaciones físicas y químicas como cambios en el pH, salinidad, condiciones de óxi-

do-reducción, presencia de agentes complejantes, entre otros, los metales pueden pasar a la columna de agua en formas disponibles provocando efectos tóxicos a la biota. El propósito del presente estudio fue determinar la concentración de Cd, Cu y Pb en las fracciones geoquímicas de los sedimentos de las zonas ostrícolas del estado de Sonora con el objeto de generar información sobre niveles de referencia de metales biodisponibles, su distribución e interacción en los sedimentos y en el ostión.

## MATERIALES Y MÉTODOS

### Área de estudio

Se localiza en las regiones norte y centro del estado de Sonora, México, entre los  $26^{\circ} 16'$  y  $32^{\circ} 28'$  N y los  $108^{\circ} 35'$  y  $115^{\circ} 04'$  O (Fig. 1). El estudio se realizó en siete zonas ostrícolas localizadas en los municipios de Puerto Peñasco (Morúa, La Pinta, Almejas), Caborca (Bahía Salinas, Los Tanques), Hermosillo (La Cruz) y Guaymas (Bacochibampo). Las localidades costeras de mayor concentración poblacional cercanas a los centros ostrícolas son Guaymas (130,329 habitantes), Puerto Peñasco (31,167 habitantes), poblado Miguel Alemán (22,505 habitantes) y Caborca (69,516 habitantes). El clima predominante en la llanura costera es seco árido y las lluvias se concentran en el verano (317 mm).

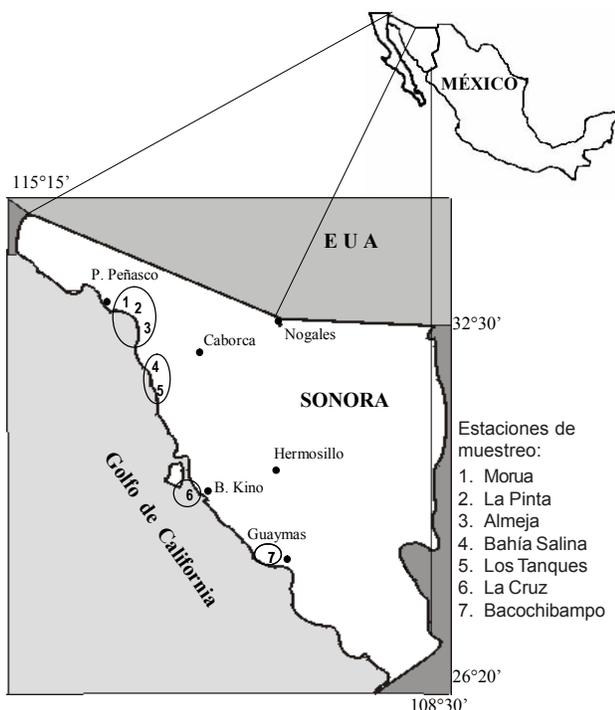


Fig. 1. Localización de la zona de estudio y estaciones de muestreo

Como fuentes de contaminación en los esteros Morúa, La Pinta y Almejas se encuentran la ciudad de Puerto Peñasco, las áreas turísticas (que reciben anualmente alrededor de 1.7 millones de turistas), los campamentos de las sociedades cooperativas y la pesca por embarcaciones menores. En Bahía Salinas y Los Tanques se consideran como fuentes de contaminación las zonas ejidales dedicadas a la agricultura no tecnificada (cultivo de algodón, cártamo, aceituna y semilla de girasol), pesca y acuicultura y al acopio de ganado, al igual que la ciudad de Caborca. En el estero La Cruz se pueden considerar factores de contaminación a los campamentos ostrícolas, los poblados de Kino Viejo (3,100 habitantes) y Kino Nuevo (1,800 habitantes), residencias turísticas (aproximadamente 250 casas), embarcaciones menores y la zona agrícola tecnificada (a 23 km del área ostrícola) dedicada al cultivo y a la exportación de uva de mesa, sandía, calabaza, melón, entre otros productos agrícolas. Las posibles fuentes de contaminación en Bahía de Bacochibampo son la ciudad y el puerto de Guaymas, la zona residencial y la turística (970,882 turistas), los dos centros educativos y de investigación, los campamentos pesqueros y un varadero de embarcaciones menores. En la agricultura y ganadería sonorenses los plaguicidas a base de metales más utilizados son fungicidas como oxiclورو de cobre e hidróxido de cobre y fertilizantes como sulfato de zinc, sulfato ferroso, sulfato de manganeso y quelatos de zinc, de manganeso y de hierro.

### Muestreo

Cada zona ostrícola se muestreó en el periodo comprendido de febrero a agosto de 1999, se obtuvieron 26 muestras de Puerto Peñasco, 18 de Caborca, 14 de Hermosillo y 13 de Guaymas, lo que dió un total de 71 muestras de sedimento costero superficial (0 a 5 cm). La selección del número de muestras por municipio se realizó con base en la cantidad de cooperativas ostrícolas y en cuanto a los sitios de muestreo, se consideró su proximidad a posibles fuentes de contaminación. Durante la marea baja se recolectaron manualmente muestras de 1 kg utilizando una cuchara de polietileno (previamente lavada con ácido nítrico). Para asegurar la representatividad de las muestras, se recolectaron varias porciones de sedimento en cada estación de muestreo a una distancia de un metro. Se almacenaron las muestras en recipientes de polietileno y se transportaron en hielera al laboratorio. Posteriormente, se secaron a  $55^{\circ}\text{C}$  por 24 h.

### Extracción secuencial y cuantificación de Cd, Cu y Pb

La extracción de metales se realizó de acuerdo con el método modificado de extracción secuencial de

Tessier *et al.* (1979), obteniendo 5 fracciones: intercambiable, ligada a carbonatos, ligada a óxidos de hierro (Fe) y manganeso (Mn), ligada a materia orgánica y sulfuros, y residual. Debido a las bajas concentraciones de los tres metales detectadas previamente en los sedimentos de estudio, fue necesario incrementar el peso de la muestra, sin modificar el volumen de las soluciones extractantes. El procedimiento de extracción se resume a continuación. Fracción intercambiable: a 3 g de sedimento seco se le adicionaron 10 mL de una solución de cloruro de magnesio ( $\text{MgCl}_2$ ) (pH 7), agitando a 75 rpm durante 10 min a temperatura ambiente. Fracción de carbonatos: al residuo de la fracción anterior se le agregaron 10 mL de acetato de sodio ( $\text{CH}_3\text{COONa}$ ) 1M (pH 5), agitando a 75 rpm durante 5 h a temperatura ambiente. Fracción de óxidos de Fe y Mn: al residuo de la fracción anterior se le añadieron 10 mL de hidroxilamina acidificada ( $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ ) 0.04M, agitando a 75 rpm durante 6 h a 96 °C. Fracción de materia orgánica y sulfuros: al residuo de la fracción anterior se le aplicaron 10 mL de peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) (pH 2), agitando a 75 rpm durante 5 h a 85 °C. Al precipitado se le adicionaron 10 mL de acetato de amonio 3.2M ( $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ), agitando a 75 rpm durante 5 h a temperatura ambiente. Una vez concluido el tiempo de extracción en cada una de las fracciones, se procedió a centrifugar, filtrar y cuantificar el contenido de cada metal.

La determinación de la fracción residual se realizó por medio del método de Littau (1996). Se empleó el sistema de digestión por microondas en dos etapas para lo cual se pesó 0.5 g del residuo de la fracción de materia orgánica y sulfuros. En la primera etapa se adicionaron 2 mL de ácido fluorhídrico (HF), 2 mL de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) y 0.5 mL de ácido clorhídrico (HCl) y se digirió por 10 y 15 min al 100 y 95 % de poder, respectivamente. En la segunda etapa se agregaron 12.6 mL de ácido bórico ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) al 4 % v/v y se digirió por 10 y 20 min al 100 y 90 % de poder, respectivamente. La solución se transfirió a un matraz volumétrico de 50 mL, se aforó con agua bidestilada y se procedió a la cuantificación de metales.

La cuantificación de Cd, Cu y Pb en las cinco fracciones se realizó por medio de espectrofotometría de absorción atómica por llama, igualando matrices en cada caso. La determinación de la concentración total de metales se efectuó sumando la concentración obtenida en cada una de las fracciones no residual y residual. Aquellas muestras que presentaron valores no detectables (<LD) al analizárseles por llama, también resultaron negativas por horno de grafito.

Los análisis se llevaron a cabo por duplicado incluyendo un blanco reactivo. La exactitud se determinó a través de un estándar certificado (sedimento de estuario SRM-1646a) con excepción de Cd, para el cual

se adicionó una concentración conocida del mismo analito. Los porcentajes de recuperación fueron: 90.8 % para Cd, 103.4 % para Cu y 95.7 % para Pb, mientras que para materia orgánica y carbonatos fue de 97.4 y 88.9 %. Los límites de detección (LD) ( $\mu\text{g/g}$ ) de cada metal por fracción fueron los siguientes. Fracción intercambiable: Cd 0.05, Cu 0.02, Pb 0.05; fracción de carbonatos: Cd 0.04, Cu 0.05, Pb 0.03; fracción de óxidos de Fe y Mn: Cd 0.03, Cu 0.01, Pb 0.01; fracción de materia orgánica y sulfuros: Cd 0.04, Cu 0.01, Pb 0.02; fracción residual: Cd 0.05, Cu 0.01, Pb 0.02. Todo el material utilizado durante el estudio se lavó con una solución de Pierce 20 % v/v, agua bidestilada,  $\text{HNO}_3$  20% v/v y nuevamente con agua bidestilada (García-Rico *et al.* 2001).

El contenido de materia orgánica se determinó por oxidación con dicromato de potasio y titulación con sulfato ferroso (Gaudette *et al.* 1974) y la detección de carbonatos se hizo por titulación ácida (AOAC 1990).

#### Análisis estadístico

Se realizaron un análisis de varianza lineal y una prueba de comparación de medias de Fisher de diferencia mínima significativa ( $\alpha = 0.05$ ) (NCSS 1996). Para el análisis estadístico se utilizaron los valores del LD en los casos en los que las muestras presentaron valores no detectables.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las características físicas y químicas de los sedimentos de estudio se presentan en la **tabla I**. Los sedimentos de las cuatro zonas se caracterizan por un alto porcentaje de arena (86 al 100%), con bajo contenido de materia orgánica y carbonatos, con excepción de los sedimentos de la zona de Guaymas en donde la concentración de carbonatos fue del 44.6%. De acuerdo con la coloración (café a gris) de los sedimentos de dichas zonas se deduce que estos se encuentran en un ambiente oxidante a ligeramente reducido, ausentes de ácido sulfhídrico. Sólo en Caborca y en Guaymas se observaron afluentes naturales durante la época de lluvia, para el resto de las zonas no se observó ningún tipo de descarga hacia las áreas de cultivo.

Garbarino *et al.* (1995) clasifica a los sedimentos de acuerdo con su contenido de metales en: no contaminados ( $\text{Cu} < 25$ ,  $\text{Pb} < 40 \mu\text{g/g}$ ), moderadamente contaminados ( $\text{Cu} 25\text{-}50$ ,  $\text{Pb} 40\text{-}60 \mu\text{g/g}$ ) y muy contaminados ( $\text{Cd} > 6$ ,  $\text{Cu} > 50$ ,  $\text{Pb} > 60 \mu\text{g/g}$ ). Al comparar la concentración promedio de metales detectada en el presente estudio (**Tabla II**) con la clasificación de Garbarino *et al.* (1995), se observa que los niveles de Cu corresponden a sedimentos no contaminados, mien-

**TABLA I.** CARACTERÍSTICAS FÍSICAS Y QUÍMICAS DE LOS SEDIMENTOS COSTEROS EN LAS ZONAS DE ESTUDIO

Zona	% de Arena (> + 63 µm)	% Materia Orgánica ± DE	% Carbonatos ± DE
Puerto Peñasco	91	1.3 ± 0.3	7.8 ± 5.1
Caborca	86	0.9 ± 0.5	4.0 ± 4.1
Hermosillo	97	1.0 ± 0.5	7.0 ± 10
Guaymas	100	1.4 ± 0.4	44.6 ± 4.5

tras que el Pb resultó ligeramente mayor (46.55 µg/g) únicamente en el municipio de Guaymas. En esta clasificación no se incluyen valores de referencia para Cd en sedimentos no contaminados y moderadamente contaminados, sin embargo dado que el intervalo detectado fue de 2.57 a 5.67 µg/g (Tabla II) es evidente que los sedimentos de estudio no se encuentran muy contaminados. Al comparar la concentración total de metales entre zonas (Tabla II), se observa que los niveles de Cd y Pb se incrementan de norte a sur. Los niveles de Cu en Puerto Peñasco, Caborca y Hermosillo fueron semejantes, aunque ligeramente mayores en Puerto Peñasco. En los sedimentos procedentes de Guaymas la relación de Cu respecto al resto de las zonas fue del orden de 2:1. La mayor concentración total de Cd (5.62 µg/g), Cu (14.85 µg/g) y Pb (46.55 µg/g) se detectó en la zona ostrícola del municipio de Guaymas.

Páez-Osuna y Osuna-López (1990, 1992) señalan una asociación directa entre las concentraciones elevadas de Cd y las descargas de aguas residuales, además de altos contenidos de sulfuros (escalerita y wurtzita, pirrotita, calcopirita y galena) en la cuenca hidrotermal de Guaymas. Según los autores, el Cd es fijado por el fitoplancton en la columna de agua y depositado en el fondo marino, en donde posteriormente puede ocurrir la degradación del detritus orgánico y liberarlo. Estos procesos junto con los hidrotermales, pueden afectar la partición química de los metales. La actividad hidrotermal en el Valle de Guaymas afecta la cuenca hidrológica de la zona, sin embargo no existe información del contenido de Cd en los pozos cercanos al área de estudio (Rodríguez *et al.* 1985, Consejo de Recursos Minerales 1992). Además, de las dos fallas geológicas identificadas una de ellas atraviesa la Bahía de Bacohibampo (Vega *et al.* 2000).

Las concentraciones de metales en la fracción de metales intercambiables fueron: Cd < LD, Cu 0.08 µg/g y Pb 0.24 µg/g. En esta fracción se encuentran los metales libres y/o débilmente unidos a complejos orgánicos e inorgánicos del sedimento (Carapeto y Purchase 2000), los cuales dependiendo de los cambios iónicos del agua pueden ser movilizados con relativa facilidad.

Toxicológicamente, la fracción intercambiable es la de mayor importancia debido a que los metales libres pueden ser absorbidos por los organismos marinos y provocar un amplio espectro de efectos tóxicos, especialmente en la etapa larvaria de especies meno-

**TABLA II.** CONCENTRACIÓN DE Cd, Cu, Y Pb (µg/g ± DESVIACIÓN ESTÁNDAR)<sup>1</sup> EN LAS FRACCIONES GEOQUÍMICAS DE SEDIMENTOS MARINOS EN LAS ZONAS DE ESTUDIO

Fracción	Puerto Peñasco (N=26) <sup>2</sup>	Caborca (N=18) <sup>2</sup>	Hermosillo (N=14) <sup>2</sup>	Guaymas (N=13) <sup>2</sup>
Cd-Intercambiable	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
Cd-Carbonatos	0.09 ± 0.03 <sup>a</sup>	0.09 ± 0.03 <sup>a</sup>	0.09 ± 0.03 <sup>a</sup>	0.11 ± 0.04 <sup>b</sup>
Cd-Óxidos Fe y Mn	0.40 ± 0.23 <sup>b</sup>	0.25 ± 0.21 <sup>a</sup>	0.34 ± 0.36 <sup>a</sup>	1.29 ± 0.38 <sup>c</sup>
Cd-Materia orgánica	0.08 ± 0.00 <sup>a</sup>	0.08 ± 0.00 <sup>a</sup>	0.08 ± 0.00 <sup>a</sup>	0.25 ± 0.16 <sup>b</sup>
Cd-Residual	2.00 ± 0.02 <sup>a</sup>	2.26 ± 0.68 <sup>ab</sup>	2.74 ± 0.99 <sup>b</sup>	4.02 ± 1.39 <sup>c</sup>
<b>Cadmio Total</b>	<b>2.57 ± 0.58</b>	<b>2.68 ± 1.09</b>	<b>3.26 ± 1.39</b>	<b>5.62 ± 1.57</b>
Cu-Intercambiable	0.08 ± 0.00 <sup>a</sup>	0.08 ± 0.00 <sup>a</sup>	0.08 ± 0.00 <sup>a</sup>	0.17 ± 0.00 <sup>b</sup>
Cu-Carbonatos	0.10 ± 0.03 <sup>b</sup>	0.08 ± 0.00 <sup>a</sup>	0.08 ± 0.00 <sup>a</sup>	0.12 ± 0.05 <sup>c</sup>
Cu-Óxidos Fe y Mn	0.44 ± 0.28 <sup>a</sup>	0.30 ± 0.27 <sup>a</sup>	0.50 ± 0.59 <sup>a</sup>	2.16 ± 0.44 <sup>b</sup>
Cu-Materia orgánica	0.24 ± 0.09 <sup>a</sup>	0.28 ± 0.13 <sup>ab</sup>	0.33 ± 0.22 <sup>b</sup>	0.60 ± 0.22 <sup>c</sup>
Cu-Residual	5.94 ± 5.90 <sup>a</sup>	5.02 ± 2.33 <sup>a</sup>	5.02 ± 1.49 <sup>a</sup>	11.97 ± 2.50 <sup>b</sup>
<b>Cobre Total</b>	<b>6.71 ± 6.04</b>	<b>5.69 ± 2.42</b>	<b>5.93 ± 1.63</b>	<b>14.85 ± 2.52</b>
Pb-Intercambiable	<0.05	0.27 ± 0.09 <sup>c</sup>	0.13 ± 0.06 <sup>b</sup>	0.23 ± 0.08 <sup>c</sup>
Pb-Carbonatos	1.20 ± 1.62 <sup>a</sup>	1.00 ± 1.72 <sup>a</sup>	1.67 ± 3.10 <sup>b</sup>	2.83 ± 4.27 <sup>c</sup>
Pb-Óxidos Fe y Mn	3.26 ± 2.46 <sup>b</sup>	1.94 ± 1.66 <sup>a</sup>	3.47 ± 2.20 <sup>b</sup>	10.58 ± 4.35 <sup>c</sup>
Pb-Materia orgánica	1.56 ± 1.55 <sup>b</sup>	0.49 ± 0.26 <sup>a</sup>	0.67 ± 0.34 <sup>a</sup>	2.16 ± 1.34 <sup>c</sup>
Pb-Residual	19.47 ± 7.33 <sup>a</sup>	25.03 ± 11.74 <sup>b</sup>	28.07 ± 11.05 <sup>bc</sup>	31.50 ± 9.12 <sup>c</sup>
<b>Plomo Total</b>	<b>25.49 ± 7.11</b>	<b>28.46 ± 11.27</b>	<b>33.87 ± 11.15</b>	<b>46.55 ± 9.67</b>

<sup>1</sup> Medias por fila con letras iguales, no son estadísticamente diferentes (á = 0.05)

<sup>2</sup> Número de muestras analizadas

res (González *et al.* 1998, Carapeto y Purchase 2000). Soto-Jiménez *et al.* (2001) señalan que la presencia de metales en la fracción intercambiable se debe a actividades antrópicas, principalmente de tipo industrial. Con los resultados del presente estudio se corrobora que las actividades que se desarrollan alrededor de las zonas de estudio son de bajo impacto ambiental. En esta fracción, los niveles de Cu en Guaymas y Pb en Caborca y Guaymas fueron significativamente mayores ( $p < 0.05$ ) al resto de las zonas.

En la fracción de metales ligados a carbonatos, la concentración de Cd y Cu (0.08 a 0.10  $\mu\text{g/g}$ ) fueron similares en las zonas de Puerto Peñasco, Caborca y Hermosillo, mientras que para el Pb se observaron pequeñas variaciones entre estas zonas (1.00 a 1.67  $\mu\text{g/g}$ ). En la zona de Guaymas se detectaron los mayores niveles de los tres metales, siendo Pb el elemento con la mayor concentración (2.83  $\mu\text{g/g}$ ), representando el 6 % de la concentración total. El carbonato de calcio en los sistemas marinos actúa como absorbente de metales, formando especies lábiles (Villalobos y Leckie 2000). La importancia toxicológica de los metales ligados a carbonatos radica en que su biodisponibilidad en los organismos marinos es favorecida por el pH ácido del sistema digestivo.

Los niveles bajos de metales asociados a carbonatos en las tres primeras zonas de estudio fueron acordes al reducido contenido de carbonatos en sedimentos (4 a 7.8 %), mientras que en Guaymas los niveles de carbonatos fueron altos (44.6 %). Bajo ciertas condiciones propicias algunos metales asociados a los sedimentos (por ejemplo, los unidos a los carbonatos) pueden ser retornados a las aguas superficiales (fase acuosa), lo cual puede ser considerado como una fuente significativa de metales. La disminución del pH conduce a la disolución de carbonatos e hidróxidos, liberando los metales por un incremento en la desadsorción de iones metálicos debido a la competencia con los iones hidróxidos (Förstner 1979, 1986, Morrison 1986). En esta fracción resultaron significativamente mayores ( $p < 0.05$ ) las concentraciones de Cd en Guaymas, Cu en Puerto Peñasco y Guaymas, así como Pb en Hermosillo y Guaymas, con respecto al resto de las zonas, indicando un origen natural común (Consejo de Recursos Minerales 1992).

Las concentraciones de Cd, Cu y Pb en la fracción correspondiente a los metales ligados a óxidos de Fe y Mn, presentaron un comportamiento similar por zona: concentraciones altas en Puerto Peñasco, ligero descenso en Caborca para incrementarse nuevamente en Hermosillo, alcanzando la mayor concentración de Cd 1.29, Cu 2.16 y Pb 10.58  $\mu\text{g/g}$  en Guaymas, representando el 23, 15 y 22 % de la concentración total, respectivamente. En esta fracción las concentraciones de metales se incrementaron respecto a las fraccio-

nes anteriores. Las condiciones oxidantes favorecen el secuestro de metales por óxidos de Fe y Mn, este proceso ocurre por coprecipitación y adsorción (Elder 1988, Cidu *et al.* 1997), en cambio bajo condiciones reductoras, los metales se disuelven (Elder 1988, Mat *et al.* 1994). Al comparar la concentración de metales por zona resultaron significativamente mayores ( $p < 0.05$ ) Cd en Puerto Peñasco y Guaymas, Cu en Guaymas y Pb en Puerto Peñasco, Hermosillo y Guaymas. La distribución de plomo en esta fracción al igual que las de Cd y Cu puede ocurrir en vías de oxidación/reducción, donde los óxidos de Fe y Mn actúan como secuestrantes (Tessier *et al.* 1980, Soto-Jiménez *et al.* 2001).

Los suelos de las zonas de Puerto Peñasco, Caborca y Hermosillo son depósitos aluviales de talud y eólicos, predominando arcillas, feldespatos y cuarzos, mientras que los del municipio de Guaymas son de tipo volcánico (andesitas basálticas) lo cual puede estar relacionado con la presencia de sulfuros y óxidos y con formaciones de tipo ferromagnésiana (Consejo de Recursos Minerales 1992) que pueden explicar la presencia de metales unidos a óxidos de Fe y Mn. Otra fuente de metales en el municipio de Guaymas es la existencia de yacimientos minerales de Au, Ag, Cu, Pb y Mn a menos de 100 km (Consejo de Recursos Minerales 1992).

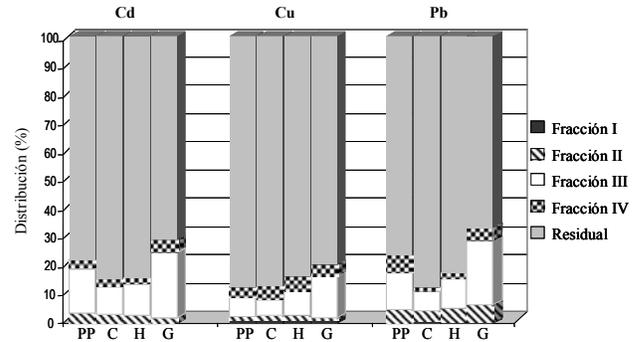
Las concentraciones de Cd en la fracción ligada a la materia orgánica y/o sulfuros, fueron iguales (0.08  $\mu\text{g/g}$ ) para las zonas de Puerto Peñasco, Caborca y Hermosillo, mientras que en Guaymas fue de 0.25  $\mu\text{g/g}$ , representando aproximadamente el 3 y 5 % de las concentraciones totales de los tres primeros y Guaymas, respectivamente. Los niveles de Cu en las cuatro zonas tuvieron variaciones de 0.24 a 0.60  $\mu\text{g/g}$ , representando del 4 al 6 % de la concentración total por zona. El Pb mostró mayor variación (0.49 a 2.16  $\mu\text{g/g}$ ) que el Cu, estando las mayores concentraciones en Puerto Peñasco y Guaymas.

Un aspecto importante relacionado con la presencia de metales en la fracción ligada a materia orgánica y/o sulfuros, es el contenido de materia orgánica. La concentración de materia orgánica en Caborca y Hermosillo fue de 0.93 y 1.0 %, respectivamente, mientras que en Puerto Peñasco y Guaymas fue donde se detectaron los niveles mayores (1.3 y 1.4 %, respectivamente). En esta fracción las concentraciones de metales por zona, que resultaron significativamente mayores ( $p < 0.05$ ) fueron: Cd en Guaymas, Cu en Hermosillo y Guaymas y Pb en Puerto Peñasco y Guaymas. Las interacciones de los metales en esta fracción se dan principalmente a través de complejación con sustancias húmicas que conforman la materia orgánica y abarcan los ácidos húmicos, fúlvicos, huminas y ácidos orgánicos (Elder 1988,

Bruder-Hubscher *et al.* 2002). Tessier *et al.* (1980) observaron un orden similar entre Cu y Pb en esta fracción, indicando formas complejas de metales con componentes orgánicos.

La fracción residual contiene los metales litógenos que son inertes y se encuentran dentro de la red cristalina de silicatos, por lo que las condiciones ambientales no afectan sus enlaces químicos (Tessier *et al.* 1979, Giordano *et al.* 1992). En esta fracción se manifestaron los mayores niveles de los tres metales, comportamiento similar al reportado por Giordano *et al.* (1992). Además, las concentraciones de metales encontradas en esta fracción representaron porcentajes  $\geq 68\%$  de las concentraciones totales, lo que indica que menos del 40 % de la concentración de metales se encuentra distribuida en las primeras cuatro fracciones. Soto-Jiménez *et al.* (2001) y Soto-Jiménez y Páez-Osuna (2001), describieron las mayores concentraciones de Cu y Pb en la fracción residual, en cambio más del 60 % del Cd se detectó en la fracción intercambiable. Sin embargo, los autores señalan que los sedimentos de grano fino son fácilmente oxidados durante el muestreo y extracción de las fracciones geoquímicas. El mismo comportamiento se observó en los sedimentos superficiales de la parte centro y sur del Golfo de California al detectar del 61 al 73 % del zinc asociado a la fracción residual y el resto a los óxidos de hierro y manganeso (Páez-Osuna y Osuna López 1990).

La **figura 2** muestra la distribución de metal residual y no residual (no litógena). Los porcentajes de los tres metales en la fracción no litógena variaron del 13 al 34 %, siendo en Puerto Peñasco y Guaymas donde se detectaron los mayores porcentajes de Cd y Pb. En Caborca y Hermosillo la distribución de los tres metales fue semejante. La fracción de óxidos/hidróxidos de Fe y Mn en las cuatro zonas fue la de mayor relevancia, debido a que aquí se concentraron más del 40 % del total de metales no litógenos. Otra fracción geoquímica importante fue la ligada a la materia orgánica, correspondiéndole más del 11 % de los metales no litógenos, sin embargo los complejos formados en esta última fase son más estables, sobre todo los unidos a ácidos húmicos y fúlvicos. También, se observa que en algunas zonas los niveles de metales en la fracción de carbonatos y de materia orgánica fueron semejantes, con excepción del Pb el cual en algunos casos fue mayor en la fracción de carbonatos. Este comportamiento indica que el Pb en los sedimentos tiende a formar principalmente complejos de carbonatos. Se sabe que los metales asociados a compuestos lábiles como los carbonatos representan un riesgo potencial, ya que cambios ambientales pueden incrementar su biodisponibilidad. Por ejemplo, una disminución en el pH puede conducir a la disolución de carbonatos y por



**Fig. 2.** Distribución de metales en la fracción no-residual y residual, en las zonas de estudio (PP: Puerto Peñasco, C: Caborca, H: Hermosillo, G: Guaymas)

lo tanto contribuir a la liberación de metales (Morrison 1986).

En la fracción no litógena se encuentran los metales libres o ligados por interacciones iónicas, puentes de hidrógeno y enlaces covalentes (Lee 1975) y se obtiene de sumar la concentración de metales en las primeras cuatro fracciones (Mat *et al.* 1994). La fracción no litógena resulta potencialmente biodisponible (Mat *et al.* 1994, González *et al.* 1998). La movilidad y el enriquecimiento de los metales en esta fracción es favorecida por ligeros cambios fisicoquímicos en el ambiente (De Gregori *et al.* 1996) representando un riesgo potencial para los organismos marinos, especialmente en la etapa larvaria. Debido a lo anterior, es importante establecer medidas preventivas para evitar el incremento de metales en esta fracción.

En México no existe regulación sobre niveles de metales en sedimentos, por lo que los resultados obtenidos se compararon con los criterios de toxicidad citados por Ramos *et al.* (1999). Según esta clasificación, los niveles de Cu y Pb en la fracción no litógena de cada zona resultaron muy por debajo de estos criterios (LEL: Cu 16  $\mu\text{g/g}$ , Pb 31  $\mu\text{g/g}$ ) lo que indica que los sedimentos de este estudio corresponden a áreas no contaminadas y el origen de los metales se debe a condiciones naturales. Sin embargo, las concentraciones de Cd no litógeno en Puerto Peñasco, Caborca y Hermosillo resultaron muy cercanas al nivel más bajo con efecto observable (LEL, 0.6  $\mu\text{g/g}$ ), mientras que en Guaymas fue aproximadamente 2.7 veces mayor. Estos hallazgos concuerdan con los niveles de Cd total detectados previamente en sedimento y ostión de las misma zona de estudio (García-Rico *et al.* 2001, 2003). En razón de la elevada biodisponibilidad de Cd en sedimento, se puede asumir que este metal puede atravesar fácilmente la pared celular de los organismos acuáticos provocando efectos negativos sobre su desarrollo óptimo. Lo anterior significa un foco de atención en el cual se deben centrar investigaciones

posteriores, ya que las áreas de estudio son importantes productoras de ostión.

La información generada en el presente estudio constituye el inicio del establecimiento de niveles de referencia de metales en sedimentos de zonas ostrícolas del estado de Sonora. Además, el conocimiento de la distribución e interacción de metales en los sedimentos de esta zona en conjunto con estudios de otros metales y de mineralogía pueden apoyar al entendimiento del proceso de bioacumulación de Cd en ostión cultivado y el efecto que pueden tener los fenómenos naturales en su movilización y toxicidad. Con todo lo anterior, se estará en posibilidad de establecer medidas atenuantes a la presencia de metales en los moluscos, protegiéndose así el desarrollo del cultivo en la región.

La extracción secuencial resultó una técnica útil, ya que a diferencia de la estimación de la concentración total, proporciona información sobre la distribución de metales en los sedimentos. La fracción de óxidos/hidróxidos de Fe y Mn y la ligada a materia orgánica fueron las de mayor relevancia toxicológica ya que concentraron arriba del 50 y 20 %, respectivamente, del total de metales no litógenos. Los niveles de Cd, Cu y Pb detectados en este estudio correspondieron a los reportados en áreas de bajo impacto antrópico, por lo que su origen se debe principalmente a fuentes naturales. Las concentraciones de Cd no litógeno en Puerto Peñasco, Caborca y Hermosillo resultaron muy cercanas al nivel más bajo con efecto observable, mientras que en Guaymas fue aproximadamente 2.7 veces mayor. Dadas las características de bioacumulación y persistencia de metales en el ambiente y a la inestabilidad de los complejos metal-óxidos/hidróxidos de Fe y Mn, es importante establecer medidas precautorias ya que los metales, como Cd, depositados en esta fracción resultan potencialmente tóxicos debido a los cambios en el ambiente.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a SIMAC y a la Dirección General de Pesca y Acuicultura del estado de Sonora el apoyo económico brindado para la realización del presente estudio.

## REFERENCIAS

- AOAC: Official Methods of Analysis. (1990). Método 955.01. AOAC, Gaithersburg, MD.
- Bruder-Hubscher V., Lagarde F., Leroy M.J.F., Coughanowr C. y Enguehard F. (2002). Application of a sequential extraction procedure to study the release of elements from municipal solid waste incineration bottom ash. *Anal. Chim. Acta*, 451, 285-295.
- Carapeto C. y Purchase D. (2000). Use of sequential extraction procedures for the analysis of cadmium and lead in sediment samples from a constructed wetland. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 64, 51-58.
- Cidu R., Caboi R., Fanfani L. y Frau F. (1997). Acid drainage from sulfides hosting gold mineralization (Furtei, Sardinia). *Environ. Geol.* 30, 231-237.
- Consejo de Recursos Minerales. (1992). *Monografía Geológico-Minera del Estado de Sonora*. Consejo de Recursos Minerales, Hidalgo. Publicación M-8e.
- De Gregori H.I., Pinochet C.H., Arancibia J.M. y Vidal B.A. (1996). Grain size effect on trace metals distribution in sediments from two coastal areas of Chile. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 57, 163-170.
- Elder F.J. (1988). Metal biogeochemistry in surface-water systems. A review of principles and concepts. U.S. Geological survey 1013.
- Everaarts J.M. y SaralaDevi K. (1996). Cadmium distribution in sediment and the lugworm *Arenicola marina* in a low concentration exposure experiment. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 57, 771-778.
- Förstner W. (1979). Metal transfer between solid and aqueous phases. En: *Metal pollution in the aquatic environment* (W. Förstner y G.T.W. Wittmann, Eds.). Springer-Verlag, Berlín, pp. 197-270.
- Förstner W. (1986). Metal speciation in solid wastes-factors affecting mobility. En: *Speciation of metals in water, sediment and soil systems*. Proc. Int. Workshop, Sunne (L. Landner, Ed.). Springer-Verlag, Berlín, pp. 17-42.
- García-Rico L., Ramos-Ruiz R.E. y Vivian J. (2001). Determination of total metals in cultivated oysters (*Crassostrea gigas*) from the Northwest coast of México determined by microwave digestion and atomic absorption spectrometry. *J. AOAC Int.* 84, 1909-1913.
- García-Rico L., Wilson-Cruz S., Frassquillo-Félix M.C. y Jaramarini M.E. (2003). Total metals in intertidal surface sediment of oyster culture areas in Sonora, Mexico. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 70, 1235-1241.
- Gaudette H.E., Wilson R.F., Toner L. y Folger D.W. (1974). An inexpensive titration method for the determination of organic carbon in recent sediments. *J. Sed. Petro.* 44, 249-253.
- Garbarino J.R., Hayes H.C., Roth D.A., Antweiler R.C., Brinton T.I., y Taylor H.E. (1995). Heavy metals in the Mississippi River. En: *Contaminants in the Mississippi River, 1987-92*. U.S. Geological Survey Circular 1133 (R.H. Meade, Ed.). Reston, Virginia.
- Giordano R., Musmeci L., Ciaralli L., Vernillo I., Chirico M., Piccioni A. y Costantini S. (1992). Total contents and sequential extractions of mercury, cadmium, and lead in coastal sediments. *Mar. Poll. Bull.* 24, 350-357.
- González F., Silva M., Schalscha E. y Alay F. (1998). Cadmium and lead in a trophic marine chain. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 60, 112-118.

- Kong I.-C., Lee C.-W. y Kwon Y.-T. (1998). Heavy metal toxicity monitoring in sediments of Jinhae Bay, Korea. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 61, 505-511.
- Lee G.F. (1975). Transport mechanisms: role of hydrous metals oxides in the transport of heavy metals in the environment. En: *Progress in water technology*. Proc. Symp. Transport heavy metals in the environment, Vol. 17, pp. 137-147.
- Littau S.E. (1996). Acid digestión of sediment. En: *Sample preparation report*. (CEM Corporation, Ed). Matthews, North Caroline, pp. 2-3.
- Mat I., Maah M.J. y Johari A. (1994). Trace metal geochemical associations in sediments from the culture-bed of *Anadara granosa*. *Mar. Poll. Bull.* 28, 319-323.
- Morrison G.M.P. (1986). Approaches to metal speciation in natural waters. En: *Speciation of metals in water, sediment and soil systems*. Proc. Int. Workshop, Sunne (L. Landner, Ed.). Springer-Verlag, Berlín, pp. 55-73.
- Páez-Osuna F. y Osuna-López J. (1990). Distribución del zinc en las diferentes fracciones químicas de los sedimentos superficiales del bajo Golfo de California. *Ciencias Marinas* 16, 87-95.
- Páez-Osuna F. y Osuna-López J. (1992). Diagénesis temprana de metales pesados en sedimentos del Pacífico adyacente a la boca del Golfo de California, México. *Geofis. Int.* 31, 289-304.
- Ramos L., González M.J. y Hernández L.M. (1999). Sequential extraction of copper, lead, cadmium, and zinc in sediments from Ebro Riber (Spain): relationship with levels detected in earthworms. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 62, 301-308.
- Rodríguez C.R., Prol L., Durazo J. y Flores M.L. (1985). Estudio tectónico, geoquímico y geotérmico del acuífero del Valle de Guaymas, Sonora. Informe Académico. Secretaría de Agricultura y Recursos Hidráulicos y Universidad Nacional Autónoma de México.
- Soto-Jiménez M., Páez-Osuna F. y Morales-Hernández F. (2001). Selected trace metals in oysters (*Crassostrea iridescens*) and sediments from the discharge zone of the submarine sewage outfall in Mazatlán Bay (southeast Gulf of California): chemical fractions and bioaccumulation factors. *Environ. Pollut.* 114, 257-370.
- Soto-Jiménez M. y Páez-Osuna F. (2001). Cd, Cu, Pb, and Zn in lagoonal sediments from Mazatlán harbor (SE Gulf of California): bioavailability and geochemical fractioning. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 66, 350-356.
- Sutherland R.A. y Tack F.M.G. (2002). Determination of Al, Cu, Fe, Mn, Pb and Zn in certified reference materials using the optimized BCR sequential extraction procedure. *Anal. Chim. Acta.* 454, 249-257.
- Tessier A., Campbell P.G.C. y Bisson M. (1979). Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.* 51, 844-851.
- Tessier A., Campbell P.G.C. y Bisson M. 1980. Trace metal speciation in the Yamaska and St. François Rivers (Quebec). *Can. J. Earth Sci.* 17, 90-105.
- Villalobos M. y Leckie J. (2000). The role of carbonate in trace metal soil pollution. *Rev. Int. Contam. Ambient.* 16, 157-167.
- Villar C.A., Gómez S.E. y Bentos C.A. (2000). Lethal concentration of Cu in the neotropical fish *Cnesterodon decemmaculatus* (Pisces, Cyprinodontiformes). *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 65, 465-469.
- Vega G.R., De la O V.M., Vega G.E., Pérez A.E., Morales M.M., y Araux SE. (2000). Geología Básica. En: *Geología urbana de la ciudad de Guaymas*. Informe académico final. (UNISON). Hermosillo, Sonora, pp. 16-59