



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA
FACULTAD DE CIENCIAS MARINAS
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES OCEANOLÓGICAS

POSGRADO EN OCEANOGRAFÍA COSTERA

**REGISTRO GEOQUÍMICO DE LA CONTAMINACIÓN POR
METALES PESADOS EN CORALES ESCLERACTINIOS:
RECONSTRUCCIÓN AMBIENTAL RECIENTE DEL SUR DEL
GOLFO DE MÉXICO**

TESIS

QUE PARA CUBRIR PARCIALMENTE LOS REQUISITOS NECESARIOS PARA
OBTENER EL GRADO DE DOCTOR EN CIENCIAS

PRESENTA

Guillermo Javier Horta Puga

Ensenada, Baja California, México

2008

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA
FACULTAD DE CIENCIAS MARINAS
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES OCEANOLÓGICAS
POSGRADO EN OCEANOGRAFÍA COSTERA

**REGISTRO GEOQUÍMICO DE LA CONTAMINACIÓN POR
METALES PESADOS EN CORALES ESCLERACTINIOS:
RECONSTRUCCIÓN AMBIENTAL RECIENTE DEL SUR DEL
GOLFO DE MÉXICO**

PRESENTA

Guillermo Javier Horta Puga

APROBADA



Dr. José Domingo Carriquiry Beltrán



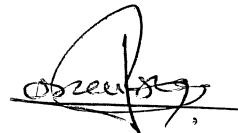
Dr. Eugenio de Jesús Carpizo Ituarte



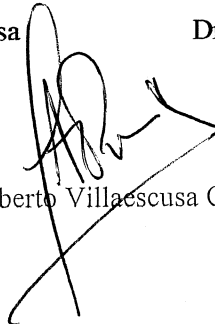
Dr. Luis Walter Daesslé Heuser



Dr. Francisco Delgadillo Hinojosa



Dr. Oscar Sosa Nishizaki



Dr. Julio Alberto Villaescusa Celaya

RESUMEN

El sur del Golfo de México (SGM) se considera una de las áreas geográficas con fuertes problemas de contaminación química por metales pesados (MP) debido al impacto de las actividades humanas a nivel local en la zona costera del golfo como son: la extracción y refinación de petróleo; la industria manufacturera, metalúrgica y química; el aumento poblacional, con la consecuente producción de desechos sólidos, aguas residuales y vapores de los procesos de combustión, principalmente gasolina en los vehículos automotores; y el cambio de uso de suelo por actividades agropecuarias. Además, existen fuentes a nivel regional, como es el consumo de carbón en los hornos industriales, y la extracción y refinación de MP, que potencialmente contribuyen con MP al SGM. Una vez en el medio, los aerosoles y las partículas en suspensión o el material disuelto en columna de agua, que contienen MP, pueden ser transportados desde el área continental (Cánada, EUA y México), vía atmosférica o por corrientes oceánicas y fluviales, hasta el SGM. El Sistema Arrecifal Veracruzano (SAV) se ha desarrollado frente al puerto de Veracruz, formado por más de 20 arrecifes de plataforma y costeros, es el ecosistema arrecifal más importante del Golfo de México. En este ecosistema los corales escleractinios hermatípicos son el grupo ecológicamente más importante, éstos tienen un exoesqueleto de carbonato de calcio, en el que se pueden incorporar diversos MP en una concentración que guarda proporción con su concentración en columna de agua. Dado además que los corales presentan bandas anuales de crecimiento, por lo tanto tienen la capacidad de registrar las variaciones temporales de los niveles ambientales de MP. Así, se utilizó el registro geoquímico contenido en las bandas anuales de crecimiento de los corales hermatípicos *Montastraea faveolata* del SAV y *Montastraea annularis* del Caribe, para llevar a cabo una reconstrucción histórica de la contaminación por MP en el SGM. Se recolectaron cuatro núcleos de tres colonias del coral *M. faveolata* en los arrecifes Anegada de Afuera e Isla Verde, y una colonia completa del coral *M. cavernosa* en el arrecife Isla de Sacrificios, todos del SAV, SGM; tres colonias completas del coral *M. annularis* en Punta Nizuc, Majahual y Xcalak en el Caribe mexicano, y otra más en la Bahía Speyside en la Isla de Tobago, Caribe oriental. Se separaron muestras de cada banda anual de crecimiento de todos los corales recolectados, las que se procesaron para determinar las razones Ni/Ca y Ba/Ca en fracción Ca-sustitutiva y el contenido de Pb total mediante análisis químico instrumental por ICP-AES. Los registros geoquímicos más largos se obtuvieron de un núcleo de *M. faveolata* (MFAD1-B), 168 años (1835-2002) para las razones Ni/Ca y Ba/Ca en fracción Ca-sustitutiva, y 147 años (1855-2001) para Pb total. Del núcleo obtenido de Isla Verde (MFIV) se obtuvo un registro de Ba/Ca de 62 años (1941-2002). De las colonias de *M. annularis* recolectadas en el Caribe se obtuvieron registros de

Ba/Ca en Punta Nizuc (53 años, 1945-1997), Majahual (31 años, 1967-1997), Xcalak (19 años, 1979-1997) y la Bahía Speyside, Tobago (16 años, 1973-1988). En *M. faveolata* el Ba se incorpora preferencialmente en la fracción Ca-sustitutiva, en cambio en *M. annularis* también se incorpora de manera importante en otras fracciones (autigénica, particulada y/o orgánica). Es muy posible que el Pb se incorpore en el esqueleto de *M. faveolata* principalmente en las fracciones no Ca-sustitutivas, por lo que el registro geoquímico de este elemento no puede ser utilizado para hacer una reconstrucción de los niveles ambientales de Pb en el SGM, aunque sí para determinar su tendencia a lo largo del tiempo. Las razones molares coralinas Ba/Ca y Ni/Ca en la fracción Ca-sustitutiva de *M. faveolata* varían en relación a su disponibilidad ambiental ($D \approx 1$), por lo cual su registro geoquímico puede ser utilizado para hacer una reconstrucción histórica de los niveles en columna de agua en el SGM. El registro geoquímico de MP en el SAV (Ba/Ca, Ni/Ca y Pb total) presenta una tendencia progresiva de aumento, lo que implica que los niveles de MP durante el SIGLO XIX, fueron en promedio inferiores a los que se presentaron durante el SIGLO XX, presentándose los niveles más altos durante las décadas de 1980 y 1990. Los niveles registrados de Ni y Pb en el SAV son más altos que los reportados en otras áreas geográficas, debido posiblemente a que existen fuentes locales de MP en el área continental y oceánica aledañas que contribuyen de manera importante a elevar sus niveles ambientales, por lo tanto se considera que el SGM es un área con problemas de contaminación por MP. El patrón de variación temporal en la concentración de Pb total y Ni/Ca en *M. faveolata* del SAV presenta una correlación positiva y alta, en el caso del Pb con la producción de gasolina tetraetilada en México para el periodo 1940-1997 y con la producción de Pb, para el periodo 1900-1940, en las plantas de refinación de minerales en los EUA; y en el caso del Ni con el consumo de carbón en los hornos industriales, para el periodo 1900-2002, lo que sugiere que éstas son fuentes importantes de estos elementos, los que posiblemente se transportan vía atmosférica hacia el SGM. Adicionalmente, se encontró una correlación más alta entre la razón coralina Ni/Ca y la producción de carbón en los EUA, para el periodo 1960-2002, durante la fase positiva del índice de variación climática de Pacífico/Norte-Americano (PNA), que durante su fase negativa (1890-1959), lo que se considera una evidencia que apoya la hipótesis que los aerosoles con MP se puede transportar vía atmosférica desde los EUA hacia el SGM. La razón Ba/Ca del núcleo de *M. faveolata* de Isla Verde (MFIV) mostró una correlación positiva con el volumen de descarga del río Jamapa, lo que sugiere que la fuente principal de Ba en el SGM es el material particulado derivado de los materiales erosionados en la cuenca hidrológica. Considerando que la correlación entre la razón Ba/Ca y la descarga del río Jamapa disminuye notablemente durante los periodos en los cuales se produjo un aumento en el consumo de barita (BaSO_4) en las plataformas marinas de extracción de petróleo en el norte del Golfo de

México, se sugiere que esta es una posible fuente de Ba, el cual podría ser acarreado por la corriente oceánica superficial costera hasta el SGM. Se encontró una correlación alta y positiva, entre las series de tiempo de Ba/Ca en *M. annularis* de Punta Nizuc, Caribe mexicano, y el régimen de precipitación pluvial en el área continental adyacente, para el periodo 1946-1997, lo que indica que el registro geoquímico coralino puede ser utilizado como un *proxy* de precipitación pluvial. Se sugiere que la tasa de crecimiento promedio relativamente baja de *M. cavernosa* del SAV, comparada con las reportadas en otras áreas, es indicativa de un posible efecto fisiológico negativo, que podría ser causado por un ambiente con aguas costeras con una gran cantidad de sólidos en suspensión. Se encontró que la tasa de crecimiento de *M. faveolata* del SAV, al parecer está controlada por la temperatura promedio mensual máxima del agua marina superficial registrada durante el año (TOS_{max}).

DEDICATORIA

Dedicada a:

**EL ALEGRE COMPADRE TSEKUB BALOYAN
(GUILLERMO HORTA-PUGA)**

Por qué perseveré... y alcancé...
(1991-2008)

AGRADECIMIENTOS

Es difícil recordar a todas aquellas personas que de una u otra forma contribuyeron con su granito de arena para que yo pudiera llevar a feliz término esta meta que me propuse hacer mucho, y que por fin (*¡ya era tiempo!*) he logrado cumplir. Así que si olvido algún nombre, de antemano les ofrezco una disculpa, no fue mi intención... **¡Gracias a todos!**

Lo primero es lo primero. Quiero hacerles saber, que el llegar hasta aquí no hubiera sido posible sin la guía y los consejos, pero sobre todo la amistad, del **Dr. José Domingo Carriquiry Beltrán**, quien me abrió las puertas de su laboratorio y me permitió la entrada al maravilloso mundo de la Paleoceanografía, donde aprendí el verdadero significado del quehacer científico. Gracias por la confianza que depositaste en mí, espero no haberte defraudado.

Gracias, pero muchas gracias, a mi buen amigo y compañero el **Dr. Julio Villaescusa Celaya**. Gracias por compartir conmigo tus amplios conocimientos sobre la geoquímica y la química analítica, me facilitaste en mucho el camino.

A los miembros del Comité de Tesis Doctoral: **Dr. Walter Daesslé Heuser**, **Dr. Francisco Delgadillo Hinojosa**, **Dr. Eugenio Carpizo Ituarte** (IIO, UABC) y **Dr. Oscar Sosa Nishizaki** (CICESE). Sus valiosos consejos fueron de mucha ayuda para mí.

A los compañeros del Grupo de Paleoceanografía del IIO, UABC: **Pedro Castro**, **Alberto Sánchez** y **Eduardo Ortiz**, por su amistad y camaradería, y por haber contribuido a hacer más llevadero el trabajo en el laboratorio.

A los compañeros del Lab. de Geoquímica Ambiental del IIO, UABC: **Leslie Aveytua** y **Arturo Siqueiros**, por hacer más agradables los arduos días de trabajo.

A mi segunda familia, la de Ensenada: **Verónica Vizcaíno** (La Sirenita), **Carolina Cavazos** (Carito Love), **Tania Camiro** (Tanita), **Ana Ramírez** (Anita), **Nancy Pérez Morga**, y a mi “Compadre”, “Partner” y excelente amigo **Jushiro Cepeda** (El Chileno **Jushiro**). Gracias amigos, por que ustedes fueron quienes me hicieron sentir que no estaba solo, y que aún lejos de casa, siempre encontramos una **¡Nueva Familia!**

Muchas personas, de una u otra forma, contribuyeron en algún momento en alguna fase de mi trabajo, y por mínima que crean pueda ser su colaboración, quiero que sepan no lo olvido y lo agradezco. Ellos son (espero no olvidar a nadie):

Patricia Dávila, Rafael Lira e Ignacio Peñalosa. FESI, UNAM. Tlalnepantla, Edo. México.

Miguel Román Vives, Manuel Rodríguez, Alberto Ríos, y Alejandra Zorrilla: Acuario de Veracruz, A.C. Veracruz, Ver.

Robert Cudney, Elvira Carvajal, y Selene Cruz: PNSAV, CONANP. Veracruz, Ver.

Alfredo Chee, Héctor Atilano: IIO, UABC.

Eduardo Santamaría y Karina Barba: FCM, UABC. Ensenada, B.C.

Federico Acevedo: Centro de Previsión del Golfo, SMN, CNA, Veracruz, Ver.

María Isela Torres: OCGC, CONAGUA. Xalapa, Ver.

Es importante señalar que este no fue el primer intento, pero soy terco y perseveré, y en aquella ocasión fueron de mucha ayuda las siguientes personas:

Eric Jordán, Guadalupe Ponce y Susana Villanueva. ICMyL, UNAM. México, D.F.

Juan Pablo Carricart, Aurora Beltrán, Norma Ferriz, José Luis Tello, Guadalupe Barba, Luis Sánchez, Rubén Ramírez, René Pérez y Xochitl Hernández: FESI-UNAM. Tlalnepantla, Edo. México.

Alberto Vázquez de la Cerda, Pablo Carrillo y Cornelio Rosas: IIOGCM, SECMAR. Veracruz, Ver.

Alberto Lagrave y la Familia Román Vives: Veracruz, Ver.

Laura Elena Vázquez Maldonado: México D.F.

En especial quiero recordar a algunas personas que fueron importantes colaborando para que yo pudiera llegar a concluir esta etapa de mi vida. En primera instancia, gracias, muchas gracias, al **Dr. Alfonso Vázquez Botello** (ICMyL, UNAM) por que siempre creyó en mí y me apoyo irrestrictamente; *en cierto modo este trabajo en parte se lo dedico a él.* En segundo término al **Dr. Martín Merino Ibarra** (ICMyL, UNAM), quien me hizo poner los pies en la tierra, para que me pudiera dar cuenta de que, las cosas o se hacen bien o mejor no se hacen. Gracias a ambos.

Quiero agradecerle a **mi Familia** todo el apoyo y las muestras de cariño que he recibido a lo largo de todos y cada uno de los caminos que he recorrido. De muchas formas Ustedes me han ayudado, y sin ese apoyo no hubiera logrado nunca nada en la vida. **¡Gracias, Mil Gracias!** Vaya mi agradecimiento y afecto a **Mi Padres: Guillermo Horta y Socorro**

Puga. Mis Hermanos: Guadalupe, Ernesto, Elena, Héctor y Socorro y sus respectivas familias. A **Aurora Mónica Rodríguez Márquez** (gracias...).

Por último, a **Mis Hijos Guillermo Kublai Arturo y Ciara Aurora Yoltzin**, por su paciencia, por su cariño incondicional, por su apoyo, por su comprensión, por su aguante, por ser lo que son. Espero no haberles fallado. Quiero que sepan que **Ustedes** han sido la fuerza que me mantiene en constante movimiento y que me induce a tratar de ser mejor día con día. Espero que este esfuerzo que ahora culmina con la meta cumplida, sea un buen ejemplo para que Ustedes también se aferren a sus metas, y las cumplan, no importando los obstáculos que se les presenten

*¡Nunca cejen en el intento!
¡Más vale tarde... qué nunca...!*

Los estudios de posgrado pudieron culminarse gracias a que se obtuvo una beca dentro del programa PASPA, de la DGAPA, UNAM.

ÍNDICE GENERAL

TÍTULO	1
CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN	2
I.1 Metales Pesados	2
I.2 Corales Escleractinios	2
I.3 Incorporación de metales pesados en esqueleto de Corales Escleractinios	3
I.4 El uso de metales pesados en Corales Escleractinios como indicadores de contaminación	5
I.5 El Sur del Golfo de México	7
I.6 El Sistema Arrecifal Veracruzano	10
I.7 Problemática ambiental en el SGM y en el SAV	11
I.8 Fuentes de MP en el SGM	12
<i>I.8.1 Contaminación en el SGM: aporte fluvial</i>	12
<i>I.8.2 Contaminación en el SGM: aporte vía atmosférica</i>	14
<i>I.8.3 Contaminación en el SGM: aporte vía oceánica</i>	14
<i>I.8.4 Desarrollo histórico del proceso de contaminación</i>	15
I.9 Planteamiento del estudio y objetivos	16
CAPÍTULO II. MATERIALES Y MÉTODOS	18
II.1 Introducción	18
II.2 Recolección de colonias coralinas	18
<i>II.2.1 Núcleos coralinos y colonias del SAV</i>	18
<i>II.2.2 Corales del Caribe</i>	21
II.3 Obtención de muestras de las bandas anuales de crecimiento	23
II.4 Procesamiento de muestras para análisis de MP	25
<i>II.4.1 Contenido total de MP</i>	25

II.4.2 Fracción Ca-sustitutiva	25
II.4.3 Digestión de muestras	26
II.4.4 Preparación de muestras para evaluación de Ba y Ca	27
II.4.5 Preparación de muestras para evaluación de metales traza	27
II.5 Análisis instrumental de MP	27
II.5.1 Cuantificación de la razón Ba/Ca y Ca	27
II.5.2 Cuantificación del contenido total de Pb	29
II.5.3 Cuantificación de Ni en fracción Ca-sustitutiva	31
II.5.4 Control de calidad de resultados analíticos	32
II.5.5 Relación de muestras analizadas	33
II.6 Determinación de la tasa de extensión lineal esquelética	34
II.6.1 Crecimiento en <i>Montastraea faveolata</i>	34
II.6.2 Crecimiento en <i>Montastraea cavernosa</i>	34
II.7 Presentación de resultados	35
CAPÍTULO III. CRECIMIENTO DEL CORAL <i>Montastraea cavernosa</i> EN EL SISTEMA ARRECIFAL VERACRUZANO	36
III.1 Introducción	36
III.2 Materiales y Métodos	37
III.3 Resultados y Discusión	37
CAPÍTULO IV. CRECIMIENTO EN <i>Montastraea faveolata</i>: VARIABILIDAD A LARGO PLAZO EN LA TASA DE EXTENSIÓN LINEAL ASOCIADA A LOS CAMBIOS AMBIENTALES DE TEMPERATURA	44
IV.1 Introducción	44
IV.2 Materiales y Métodos	
IV.3 Resultados y Discusión	46
IV.3.1 El año coral y tiempo de formación de las BAC	46
IV.3.2 Tasa anual de extensión lineal	47

IV.3.3 La TOS como un agente de forzamiento de la TEL	50
IV.3.4 Tendencias de la TEL durante los SIGLOS XIX y XX	57
IV.3.5 Crecimiento coralino y cambio climático global	61
IV.3.6 Conclusiones	62
CAPÍTULO V. HISTORIA RECIENTE DE LA CONTAMINACIÓN POR PLOMO EN EL SUR DEL GOLFO DE MÉXICO OBTENIDA DE LAS BANDAS ANUALES DE CRECIMIENTO DEL CORAL ESCLERACTINIO <i>Montastraea faveolata</i>	64
V.1 Introducción	64
V.2 Materiales y Métodos	65
V.3. Resultados	66
V.4 Discusión	67
V.4.1 Pb en esqueleto de <i>M. faveolata</i>	67
V.4.2 Fuentes locales de Pb en el SGM	72
V.4.3 Registro histórico de los niveles de Pb en carbonatos biogénicos	75
V.4.4 Incremento en los niveles ambientales de Pb por el consumo de gasolinas tetraetiladas	79
V.4.5 La producción de Pb en Norteamérica durante el SIGLO XX	82
V.4.6 El registro histórico de Pb durante el SIGLO XIX	84
V.4.7 Conclusiones	86
CAPÍTULO VI. Ni/Ca CORALINO COMO UN TRAZADOR DE LA CONTAMINACIÓN INDUSTRIAL EN EL SUR DEL GOLFO DE MÉXICO	87
VI.1 Introducción	87
VI. 2 Materiales y Métodos	88
VI.3 Resultados	89
VI.4 Discusión	91
VI.4.1 Contaminación por MP en el SGM	91
VI.4.2 Razón molar Ni/Ca en el SAV	94

<i>VI.4.3 Fuentes locales de Ni en el SAV</i>	95
<i>VI.4.4 Fuentes regionales y globales de Ni en el SGM</i>	98
<i>VI.4.5 Conclusiones</i>	103

IX.5 Transporte a larga distancia de MP: vía oceánica	135
IX.6 Contaminación por MP en el SGM	136
IX.7 Ba/Ca como un indicador de precipitación pluvial	137
IX.8 Crecimiento en <i>M. faveolata</i> y su relación con la temperatura oceánica	137
IX.9 Consideraciones finales	138
CAPÍTULO X. LITERATURA CITADA	139

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 Golfo de México: geomorfología. SAV = Sistema Arrecifal Veracruzano. SGM = Sur del Golfo de México.....	8
Figura 1.2 Golfo de México: corrientes superficiales oceánicas (Nowlin y McLellan 1967).....	9
Figura 1.3 Golfo de México: Sistema de vientos en el SGM.....	9
Figura 1.4 Sistema Arrecifal Veracruzano, Golfo de México.....	10
Figura 1.5 Golfo de México: Ríos principales que desembocan en el SGM.....	13
Figura 2.1 Coral <i>Montastraea faveolata</i> , del arrecife Anegada de Adentro en el Sistema Arrecifal Veracruzano, sur del Golfo de México.....	19
Figura 2.2 Sistema Arrecifal Veracruzano. Localidades de recolecta (*): Anegada de Adentro, Isla Verde e Isla de Sacrificios.....	19
Figura 2.3 Proceso de extracción de núcleos coralinos (fotografía cortesía de José D. Carriquiry, IIO-UABC).....	20
Figura 2.4 <i>Montastraea annularis</i> , SAV.....	20
Figura 2.5 Localidades de recolecta (•) de colonias del coral <i>Montastraea annularis</i> : en el Caribe Mexicano: Punta Nizuc, Majahual y Xcalak.....	22
Figura 2.6 Localidad de recolecta de colonias del coral <i>Montastraea annularis</i> en la Bahía Speyside en la Isla de Tobago.....	23
Figura 2.7 Radiografía de la sección superior del núcleo de <i>Montastraea faveolata</i> (MFAD1-B) del SAV.....	24
Figura 2.8 Proceso de limpieza exhaustiva de muestras de polvo coralino para evaluación de metales pesados en fracción Ca-sustitutiva.....	26
Figura 2.9 Curvas de calibración instrumental ICP-OES, para las razones Ba/Ca, Sr/Ca y Mg/Ca y para Ca elemental. Se muestra el coeficiente de determinación del análisis de regresión lineal de los datos.....	30
Figura 2.10 Curva de calibración instrumental (ICP-AES) para la línea 220.353 de Pb.....	31
Figura 2.11 Curva de calibración instrumental (ICP-AES) para la línea 231.6 de Ni.....	32
Figura 3.1 Positivo de la radiografía de <i>Montastraea cavernosa</i> del SAV mostrando las bandas anuales de crecimiento de alta y baja densidad.....	39
Figura 3.2 Densidad óptica vs. distancia desde el extremo superior, a lo largo del eje	

máximo de crecimiento.....	40
Figura 3.3 Tasa de extensión lineal anual para <i>Montastraea cavernosa</i> del SAV, para el periodo 1923-2001.....	40
Figura 3.4 Anomalías de la TEL para <i>M. cavernosa</i> y la TOS del SAV. Datos filtrados utilizando una media móvil con ventana de 10 años.....	43
Figura 4.1 Núcleo MFAD1-B. Fotocomposición mostrando las bandas anuales de crecimiento y la secuencia de crecimiento de las láminas del núcleo. Los números indican el año de depositación de la banda anual.....	46
Figura 4.2 TEL anuales en <i>M. faveolata</i> del SAV para cada núcleo.....	48
Figura 4.3 Variabilidad en la TEL para cada núcleo en <i>M. faveolata</i> , SAV, SGM. La línea azul representa la media. La línea negra es la mediana. La caja representa los percentiles al 25 y 75%, y las barras los percentiles al 10 y 90%. 1= MFAD1-A. 2= MFAD1-B. 3=MFAD2. 4=MFIV.....	49
Figura 4.4 Gráfico comparativo mostrando la TEL en <i>M. faveolata</i> en cada núcleo para el periodo 1967-2002. La línea negra muestra la tendencia general obtenida de la aplicación una media móvil con una ventana de 10 años.....	51
Figura 4.5 TEL promedio por periodos, calculados a partir de todos los datos de todos los núcleos. La línea azul es la media y la negra la mediana. La caja representa los percentiles al 25 y 75%, y las barras los percentiles al 10 y 90%. 1= 1970. 2= 1980. 3= 1990	52
Figura 4.6 Tendencia general en la TEL para el periodo 1971-2002 (media móvil de 5 años). Línea gris = promedio de todos los núcleos. Línea negra = TOS promedio mensual máxima (ERSSTv2).....	53
Figura 4.7 Análisis de regresión lineal simple entre la TEL y la TOS _{max} para el periodo 1971-1996.....	54
Figura 4.8 Análisis de regresión lineal simple entre la TEL y la TOS _{max} para el periodo 1997-2002.....	55
Figura 4.9 Gráfico comparativo del régimen anual de la TOS para el SAV (línea negra) y para East Flower Garden Bank, Texas (línea gris) (DASILVA MSD94: da Silva <i>et al.</i> 1994).....	56
Figura 4.10 Registro de la TEL del núcleo MFAD1-B, para el periodo 1848-2002. La línea negra muestra la media móvil de 5 años. T1-T6 = tendencias temporales.....	58
Figura 4.11 Gráfico comparativo de la TOS promedio anual (línea negra), y la TOS _{max} (línea gris) para el SAV (ERSSTv2, 19°N, 95°W: Smith y Reynolds 2004).	63
Figura 5.1 Pb total en las bandas anuales de crecimiento de <i>M. faveolata</i> del SAV, SGM.....	67
Figura 5.2 Registro histórico de Pb/Ca en <i>Diploria strigosa</i> de Bermudas (Shen y Boyle 1987).....	76

Figura 5.3 Registro histórico de Pb/Ca en <i>Montastraea annularis</i> de Florida (Shen y Boyle 1987).....	76
Figura 5.4 Registro histórico de Pb/Ca en <i>Montastraea annularis</i> del Caribe mexicano (Medina <i>et al.</i> 2002).....	77
Figura 5.5 Registro histórico de Pb/Ca en <i>Montastraea annularis</i> de Isla Tortuga, Venezuela (Reuer <i>et al.</i> 2003).....	77
Figura 5.6 Registro histórico de Pb en <i>Montastraea faveolata</i> de Isla Mona, Puerto Rico (Desenfant <i>et al.</i> 2006).....	78
Figura 5.7 Registro histórico compuesto de Pb/Ca en el bivalvo <i>Mercenaria mercenaria</i> de Carolina del Norte, EUA (Gillikin <i>et al.</i> 2005).....	78
Figura 5.8 Registro histórico de Pb (línea sólida) en la esclerosponja <i>Ceratoporella nicholsoni</i> de Bahamas (Lazareth <i>et al.</i> 2000). Círculos: Pb en un núcleo de hielo de Groenlandia (Murozomi <i>et al.</i> 1969). Triángulos: Pb/Ca en <i>M. annularis</i> de Florida (Shen y Boyle 1987). Tomado de Lazareth <i>et al.</i> 2000.....	79
Figura 5.9 Series de tiempo para el periodo 1940-1997 de producción de gasolinas con Pb en México (línea negra, datos tomados de las Memorias Anuales de Labores de PEMEX) y Pb total en las bandas anuales de crecimiento de <i>M. faveolata</i> del SAV, SGM.....	80
Figura 5.10 Pb utilizado en la producción de gasolina en México (línea negra) y concentración de Pb en las gasolinas producidas en México (línea gris) durante el SIGLO XX. (Datos tomados de Soto-Jiménez <i>et al.</i> 2006).....	81
Figura 5.11 Producción industrial de Pb en Norteamérica durante el SIGLO XX. Línea negra = Estados Unidos; línea gris = México. Datos tomados de (US Bureau of Mines y US Geological Survey; INEGI).....	83
Figura 5.12 Pb total en las bandas anuales de crecimiento de <i>M. faveolata</i> del SAV, SGM (línea negra), y producción industrial de Pb en Norteamérica durante el SIGLO XX (línea gris).....	84
Figura 6.1 Razón molar Ni/Ca ($\mu\text{mol/mol}$) en las bandas anuales de <i>M. faveolata</i> del SAV.....	90
Figura 6.2 Razón molar Ni/Ca ($\mu\text{mol/mol}$) en las bandas anuales de <i>M. faveolata</i> del SAV. Promedio por periodos.....	91
Figura 6.3 Gráfico comparativo entre las series de tiempo históricas de Ni/Ca en <i>M. faveolata</i> del arrecife Anegada de Adentro, SAV, SGM (línea negra) y el flujo promedio anual del río Jamapa (línea gris).....	98
Figura 6.4 Producción primaria de Ni en el mundo (línea negra) y en los EUA (línea gris) (USGS 2006).....	99
Figura 6.5 Gráfico comparativo entre las series de tiempo históricas de Ni/Ca en <i>M. faveolata</i> del arrecife Anegada de Adentro, SAV, SGM (línea negra) y la producción de carbón fósil en Norteamérica (línea gris) (USGS 2005).....	100

Figura 6.6 Frente frío (línea con triángulos) desplazándose por Norteamérica (Tomado de Lutgens y Tarbuck 2000).....	101
Figura 6.7 Representación gráfica de las fases positiva y negativa del PNA (tomado de http://www.docweather.com).....	102
Figura 7.1 Registro de la razón molar Ba/Ca en FT en <i>Montastraea faveolata</i> del arrecife Anegada de Adentro, SAV.....	108
Figura 7.2 Registro de la razón molar Ba/Ca en FCa en <i>Montastraea faveolata</i> del arrecife Anegada de Adentro, SAV.....	108
Figura 7.3 Registro de la razón molar Ba/Ca en FCa en <i>Montastraea faveolata</i> del arrecife Anegada de Adentro (línea negra) y del arrecife Isla Verde (línea gris), SAV.	109
Figura 7.4 Crecimiento poblacional en el estado de Veracruz y en el SGM (http://www.inegi.gob.mx).....	112
Figura 7.5 Gráfico comparativo entre series históricas de Ba/Ca en FCa de <i>M. faveolata</i> de Isla Verde, SAV, SGM (línea negra) y el flujo promedio anual del río Jamapa (línea gris).....	113
Figura 7.6 Análisis de correlación móvil (ventana de 5 años) entre Ba/Ca en FCa de <i>M. faveolata</i> de Isla Verde, SAV, SGM y el flujo promedio anual del río Jamapa, para el periodo 1956-2002.....	113
Figura 7.7 Consumo en los EUA (línea negra) y producción en México (línea gris) de Barita (BaSO ₄) para el periodo 1952-2002 (USGS, INEGI).....	115
Figura 7.8 Relación entre el volumen de descarga del río Jamapa y la razón Ba/Ca en <i>M. faveolata</i> del SAV, SGM, para el periodo 1957-1974.....	115
Figura 7.9 Patrón de circulación superficial promedio para julio y diciembre, sobre la plataforma continental del Golfo de México Occidental (tomado de Zavala <i>et al.</i> 2003).....	116
Figura 8.1 Registro de la razón molar Ba/Ca en <i>Montastraea annularis</i> de Punta Nizuc, Caribe mexicano. FCa en negro, FT en gris.....	122
Figura 8.2 Registro de la razón molar Ba/Ca en <i>Montastraea annularis</i> de Majahual (línea negra), Xcalak (línea gris) y Tobago (línea negra punteada) en el Caribe.....	122
Figura 8.3 Histograma comparativo del registro Ba/Ca en <i>Montastraea annularis</i> del Caribe. FCa barra negra, FT barras grises.....	123
Figura 8.4 Series de tiempo anuales de Ba/Ca en FT (línea negra) y PP anual (línea gris).....	125
Figura 8.5 Series de tiempo anuales filtradas (media móvil con ventana de 5 años) de Ba/Ca en FT (línea negra) y PP anual (línea gris).....	126
Figura 8.6 PP anual vs. Registro geoquímica de Ba/Ca.....	127

Figura 9.1 Ciclo biogeoquímico del Pb.....	129
Figura 9.2 Ciclo biogeoquímico del Ni.....	129
Figura 9.3 Ciclo biogeoquímico del Ba.....	130

INDICE DE TABLAS

Tabla 2.1 Condiciones de operación instrumental del ICP-AES (TJA IRIS/AP).....	28
Tabla 2.2 Relación de muestras procesadas para análisis de MP.....	33
Table 4.1 Tasas de extensión lineal anuales de <i>M. faveolata</i> , SAV, SGM.....	47
Tabla 4.2 Tasa de crecimiento registradas para <i>Montastraea faveolata</i>	50
Tabla 5.1 Niveles Pb/Ca registrados en esqueleto de Corales Escleractinios (nmol/mol).....	69
Tabla 5.2 Niveles de Pb total registrados en esqueleto de Corales Escleractinios ($\mu\text{g/g}$).....	71
Tabla 5.3 Niveles ambientales de Pb en el área del SGM.....	73
Tabla 6.1 Razones molares (Ni/Ca) promedio ($\mu\text{mol/mol}$) para diferentes periodos en las bandas anuales de <i>M. faveolata</i> del SAV.....	90
Tabla 6.2 Niveles registrados de Ni total en esqueleto de corales escleractinios ($\mu\text{g/g}$).....	93
Tabla 7.1 Razón molar Ba/Ca en <i>M. faveolata</i> del SAV, SGM.....	107

**REGISTRO GEOQUÍMICO DE
LA CONTAMINACIÓN POR
METALES PESADOS EN
CORALES ESCLERACTINIOS:
RECONSTRUCCIÓN
AMBIENTAL RECIENTE DEL
SUR DEL GOLFO DE MÉXICO**

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

I.1 Metales Pesados

El impacto del hombre en su entorno ha sido muy amplio y complejo, y a menudo ha llevado a cambios irreversibles en los ecosistemas. El hombre primitivo interfería muy poco y mantenía una relación estable con su entorno, sin embargo, al paso del tiempo su capacidad creciente para alterar su ambiente y controlar algunos procesos naturales, más adelante ha sido una fuente de cambios drásticos que han alterado el balance natural y el flujo de energía en los ecosistemas. La contaminación ambiental, especialmente por sustancias químicas, es uno de los factores más efectivos de destrucción de los ecosistemas. Así, como consecuencia del continuo desarrollo urbano, industrial, agrícola, minero, etc., una gran variedad de sustancias naturales y sintéticas entran en concentraciones crecientes en el medio marino, destacando entre ellos los metales pesados (MP) (Mandelli 1979). En la literatura sobre contaminación química, se denomina MP a aquellos elementos de apariencia metálica o semimetálica, que potencialmente pueden elevar su concentración ambiental por influencia de la actividad antropogénica, hasta niveles que pueden poner en riesgo la salud humana y ambiental e, incluso, pueden alterar los ciclos biogeoquímicos de otros elementos (Ferguson 1991). El término “metales traza”, identifica un grupo de MP cuya concentración natural en la corteza terrestre es inferior al 0.1%, por ejemplo los metales pertenecientes al grupo de tierras raras (Förtsner y Wittmann 1981). Además, aquellos MP presentes en los seres vivos en cantidades limitadas, también se les conoce como “metales esenciales” ya que son necesarios para un funcionamiento correcto de diversos procesos bioquímicos en los seres vivos, entre estos se encuentran el Co, Cu, Fe, Mn y Zn. Otro grupo el de los metales "no esenciales", incluye al Cr^{6+} , Hg y Pb, los cuales no tienen una función biológica conocida y se incluyen dentro de los contaminantes más importantes en el medio acuático (Purves 1985, Viarengo 1985).

I.2 Corales Escleractinios

Los Corales Escleractinios son uno de los principales organismos constructores de los altamente productivos y diversos ecosistemas tropicales marinos conocidos con el nombre de Arrecifes de Coral. Su habilidad para secretar un exoesqueleto

calcáreo, que al morir el organismo queda depositado en el fondo, permite la acumulación sucesiva conformando los promontorios submarinos que constituyen la estructura física en la cual la comunidad arrecifal prospera (Yonge 1963, Sttoddart 1969). El esqueleto de los corales escleractinios constructores de arrecifes (corales hermatípicos), típicamente está compuesto por carbonato de calcio (CaCO_3) bajo la forma cristalina conocida como aragonita (Swart 1981). También está presente una pequeña cantidad de material orgánico que es secretado por el coral e incorporado durante la esqueletogénesis (Kinchington 1981, Isa y Okasaki 1987). Entre los cristales de CaCO_3 , generalmente quedan espacios libres que son susceptibles de ser ocupados por material particulado (Livingston y Thompson 1971, Glover y Owen 1978, Shen y Boyle 1988). Los corales crecen básicamente por la depositación continua de CaCO_3 , aumentando el grosor de su esqueleto (Barnes y Chalker 1990, Barnes *et al.* 1995, Taylor *et al.* 1995). El proceso de depositación calcárea o calcificación actualmente está más o menos bien conocido y se lleva a cabo en el espacio subepitelial, donde las zooxantelas endosimbiontes brindan la energía necesaria para el proceso, además de favorecer la alcalinización del medio lo que facilita la precipitación (Furla *et al.* 2000). Durante la esqueletogénesis se forman bandas de diferente densidad, perpendiculares con respecto al eje de crecimiento (Figura 2.7, 3.1 y 4.1), como resultado de cambios en la fisiología coralina que condicionan la presencia de bandas de mayor densidad durante la época reproductiva (Dodge y Brass 1984). Cada par de bandas adyacentes de alta y baja densidad, respectivamente, representan un año de crecimiento coralino (Knutson *et al.* 1972, Moore y Krishnaswami 1974, Dodge y Thomson 1974, Buddemeier *et al.* 1974, Barnes y Lough 1989). Considerando que los corales, al igual que todos los seres vivos, responden diferencialmente a las condiciones cambiantes del medio, se ha considerado que las bandas de crecimiento representan un registro retrospectivo del ambiente al momento de su depositación, y esta información puede ser recuperada lo que permite hacer reconstrucciones paleoambientales (Knutson *et al.* 1972).

I.3 Incorporación de metales pesados en esqueleto de Corales Escleractinios

Se ha demostrado la incorporación de más de 40 elementos traza y mayores, incluyendo MP, en tejido y esqueleto de numerosas especies de corales escleractinios (Livingston y Thompson 1971, Howard y Brown 1984, 1987). Dentro del esqueleto, los MP se pueden localizar en cualquiera de las siguientes fracciones químicas:

1. *Intercambiable*: adsorbidos sobre la superficie cristalina aragonítica en sitios de intercambio iónico, por ejemplo Cu y Zn (Kitano *et al.* 1976), U y Mg (Amiel *et al.* 1973, 1973a) y Sr, Ba y Mg (Allison 1996a).
2. *Particulada*: en material particulado atrapado entre el entramado cristalino, tal es el caso de Na y K (Amiel *et al.* 1973) y Al, Fe y Si (Barnard *et al.* 1974).
3. *Orgánica*: en la fracción orgánica esquelética, U (Amiel *et al.* 1973a) y Zn (Glover y Owen 1978).
4. *Autigénica*: En recubrimientos autigénicos como son los óxidos de Al, Fe y Mn (Shen y Boyle 1988, Brown *et al.* 1991) y precipitados biogénicos y/o abiogénicos tales como Ba, Mg y Sr (Allison 1996a); o incorporados en algas endolíticas u otros organismos encostrantes e incrustantes que crecen sobre el esqueleto coralino, Ba (Shashar y Stambler 1992, Allison 1996a).
5. *Ca-sustitutiva*: sustituyendo al Ca en la molécula de carbonato como el Cd, Mn, Pb y Zn (Shen y Boyle 1987, 1988, Shen *et al.* 1987, 1991, Linn *et al.* 1990), Ba (Lea *et al.* 1989), Cu (Linn *et al.* 1990), Mg y Rb (Allison 1996) y Sr (Gregor *et al.* 1997).

Aunque diversos elementos tienen la capacidad de sustituir al Ca en la molécula de carbonato esquelético (p. ej. Ba, Cd, Mg, Mn, Sr, Pb, Zn), los procesos químicos que determinan la tasa de sustitución apenas están siendo dilucidados (Tesoriero y Pankow 1996, Rimstidt *et al.* 1998, Curti 1999, Wang y Xu 2001). Independientemente de lo anterior, el grado de sustitución y/o incorporación depende de las condiciones ambientales oceanográficas al momento de depositación, lo que implica que se puede determinar una relación directa entre la concentración esquelética de diferentes elementos y su concentración en el medio (Shen y Boyle 1987, Shen *et al.* 1987, Shen y Sanford 1990). Las otras fracciones (intercambiable, particulada, orgánica y autigénica) también acumulan MP, de forma tal que su concentración puede ser proporcional a su disponibilidad en columna de agua, lo que permite, en términos generales, utilizar el registro geoquímico de MP contenido en corales escleractinios, independientemente de la fracción a la que están incorporados, como un indicador de la actividad humana en un área determinada (Dodge y Gilbert 1984, Brown *et al.* 1991, David 2003, Fallon *et al.* 2002).

I.4 El uso de metales pesados en Corales Escleractinios como indicadores de contaminación

Con el descubrimiento de las bandas anuales de crecimiento en corales escleractinios (Knutson *et al.* 1972, Moore y Krishnaswami 1974, Dodge y Thomson 1974, Buddemeier *et al.* 1974, Barnes y Lough 1989), se abrió la posibilidad de obtener un registro histórico de los niveles ambientales de distintos MP a lo largo del tiempo, lo que permitió utilizar a los corales escleractinios como una herramienta para la reconstrucción ambiental en el medio oceánico. El trabajo pionero en este campo fue el de Dodge y Gilbert (1984), quienes por primera vez evaluaron la concentración de MP, específicamente Pb, en *Montastrea annularis* de las Islas Vírgenes, y encontraron que los niveles de Pb presentaron una tendencia a incrementarse de 1950-1980, lo cual lo atribuyeron a un aumento global en las emisiones hacia la atmósfera. Trabajos pioneros sobre el tema corresponden a estudios en el área de Ko Phuket en Tailandia, donde se determinó la influencia de una fundidora de estaño (Howard y Brown 1986, 1987), además de encontrarse que *Pocillopora damicornis* desarrolla cierta tolerancia a niveles ambientales altos de MP (Harland y Brown 1989). Es interesante hacer notar que la conclusión general de estos trabajos fue que el registro químico de MP contenido en el esqueleto de corales escleractinios, no podía ser utilizado como un proxy de la contaminación ambiental (Howard y Brown 1984, 1987). Glen Shen y Edward Boyle desarrollaron un técnica de ultralimpieza que permitió eliminar los MP asociados a la diferentes fracciones precipitadas en el esqueleto coralino y así poder cuantificar por separado la fracción Ca-sustitutiva (Shen y Boyle 1988). Utilizando esta técnica, Shen y colaboradores pudieron demostrar que los niveles de Cd (Shen *et al.* 1987) y Pb (Shen y Boyle 1987) en las bandas de crecimiento de *Diploria strigosa* de Bermuda para el periodo 1860-1984, correlacionan muy bien con la producción de estos MP en Norteamérica, y con el consumo de gasolina con Pb, lo que implica flujo eólico desde el continente que lleva consigo estos MP hacia el Atlántico. Esta técnica se aplicó, para determinar la influencia de diversos parámetros oceanográficos como son surgencias y corrientes, con Ba, Mn y Cd (Lea *et al.* 1989, Shen y Sanford 1990, Linn *et al.* 1990, Shen *et al.* 1991, 1992, Delaney *et al.* 1993). También se ha utilizado esta técnica para demostrar la variabilidad estacional en el contenido de U (Shen y Dunbar 1995), y la incorporación de elementos del grupo de tierras raras (Sholkovitz y Shen 1995). Deslarzes *et al.* (1995) no encontraron relación entre el registro de Ba/Ca en *M. annularis* en el noroeste del Golfo de México, durante el siglo XX, y el consumo de barita (BaSO₄) en los lodos de perforación utilizados en la perforación de pozos para la extracción de petróleo. Guzmán y Jarvis (1996)

hicieron un análisis de los niveles de V el periodo 1888-1989 en *Siderastrea siderea*, en el Caribe Panameño, encontrando que a partir de la década de 1960 se produce un aumento significativo, lo se atribuye a la puesta en marcha de una planta petroquímica. Utilizando *Porites astreoides* y *Montastrea annularis* del Parque Nacional Morrocoy en el Caribe Venezolano, Bastidas y García (1997, 1999) consideran que el área ha estado crónicamente contaminada por MP, al menos durante los últimos 50 años. Medina-Elizalde *et al.* (2001) determinaron concentraciones altas de Pb en esqueleto de *Montastraea annularis*, de Cancún, México y determinaron que existe una relación importante entre el Pb coralino y el uso de gasolina tetraetilada (con Pb) en el País. David (2003) analizó *Porites lobata* de Marinduque, Filipinas, en área influenciada por una mina de cobre, registrando niveles altos de Cu, Mn y Zn, para el periodo 1994-2000. Fallon *et al.* (2002) encontraron que los niveles de Pb y otros MP en *Porites* aumentan significativamente en un área influenciada por el efluente de una mina de oro y plata en Nueva Guinea. Alibert *et al.* (2003) correlacionaron los niveles de Ba/Ca en *Porites* de la Gran Barrera, con el flujo de materiales suspendidos de origen fluvial, aunque lo hace de manera indirecta, ya que compara con los cambios en salinidad generados por la descarga del Río Burdekin. McCulloch *et al.* (2003) determinaron que la razón Ba/Ca en *Porites* de la Gran Barrera, aumentó significativamente a partir de 1870 por efecto del cambio de uso de suelo debido al pastoreo de ganado ovino en Queensland, Australia. Reuer *et al.* (2003) registraron una disminución en los niveles de Cd/Ca desde mediados del siglo XX en *M. annularis* del Caribe Venezolano, por efecto de una disminución en la corriente de surgencia en la Cuenca de Cariaco. Inoue *et al.* (2004) registran un aumento en los niveles de Cu y Sn en *Porites*, relacionado con el uso de pinturas antivegetativas en el periodo de 1960-1980 en Micronesia. Desenfant *et al.* (2006) determinan que las variaciones temporales registradas en *Diploria* spp. en Puerto Rico, revelan que la historia de la contaminación por Pb en el Caribe, la cual sigue el desarrollo del uso de gasolina con plomo a nivel regional.

Otros estudios sobre el tema incluyen el reporte de Glynn *et al.* (1989), quienes mencionan niveles altos de Pb y Cu en la Florida. En Hong Kong, Scott (1990), registra niveles altos de Pb, Cu y Cd en *Porites sinensis*, los que atribuye a la contaminación. Brown *et al.* (1991) registraron que los corales de varias especies forman bandas anaranjadas en su esqueleto, como respuesta a niveles inusualmente altos de Fe en el medio. Guzmán y Jiménez (1992) y Guzmán y García (2002) registran para *Siderastrea siderea*, niveles altos de diversos MP en 23 localidades

en el Atlántico tropical de Costa Rica y Panamá, que atribuyen a la influencia de las descargas fluviales en la zona y a la actividad industrial. Scott y Davies (1997) determinaron diversos MP en corales de Indonesia y Las Maldivas, encontrando que la presencia de núcleos urbanos densos contribuye a aumentar su concentración ambiental. Esslemont (1999) registra las concentraciones de MP en corales de dos regiones en Australia y posteriormente Esslemont *et al.* (2000) registran la variabilidad intra- e intercolonial de MP en *Pocillopora damicornis*. Miao *et al.* (2001) determinaron niveles altos de Pb en el área de French Frigate Shoals, Hawai, los cuales atribuyeron a la presencia de baterías de deshecho. En el Sistema Arrecifal Veracruzano (SAV), en el sur del Golfo de México (SGM) Horta-Puga y Ramírez Palacios (1996) reportaron niveles altos $>60 \mu\text{g/g}$ de Pb que atribuyen a la actividad humana en la zona. Zamudio *et al.* (2002) determinaron niveles no detectables de Pb, en corales que fueron usados como material de construcción en la ciudad de Veracruz en los siglos XVI y XVIII.

1.5 El Sur del Golfo de México

El Golfo de México, es una cuenca semicerrada que comunica al océano Atlántico por el este a través del canal de Yucatán y el estrecho de Florida. El sur del Golfo de México (SGM) comprende el área oceánica adyacente a la península de Yucatán y las costas de Tabasco, Veracruz y Tamaulipas. El SGM geomorfológicamente se puede dividir en dos regiones (Figura 1.1). Hacia el este se presenta una plataforma continental amplia frente a la península de Yucatán, región que recibe el nombre de Banco de Campeche, cuyos sedimentos son predominantemente calcáreos, presentando un mínimo aporte fluvial. Hacia el oeste, frente al estado de Veracruz, la plataforma continental es estrecha, recibiendo el aporte de numerosos y caudalosos ríos (p. ej. Grijalva-Usumacinta, Coatzacoalcos, Papaloapan, Jamapa, Antigua, Pánuco), por lo cual los sedimentos que cubren el fondo son terrígenos. El agua oceánica superficial en el Golfo de México proviene de la corriente del Caribe, que al penetrar por el canal de Yucatán forma la corriente de Yucatán (Figura 1.2). De la corriente de Yucatán derivan por un lado la corriente del Lazo de la cual se desprenden remolinos anticiclónicos que propagan hacia el oeste pudiendo llegar hasta los márgenes occidentales, y un sistema complejo de corrientes superficiales, que abarcan todo el golfo, y que finalmente se unen a la corriente de Florida que termina por salir hacia el Atlántico para contribuir a la formación de la corriente del Golfo (Nowlin y McLellan 1967, Martínez-López y Parés-Sierra 1998). Esta

corriente puede distribuir en todo el SGM los contaminantes generados en el Banco de Campeche producto de la producción de petróleo, además de aquellos que se vierten al océano con la descarga de los diversos efluentes en el área. En el SGM los vientos predominantes son los alisios, que modifican su trayectoria por la geomorfología continental, teniendo una componente E-SE (Figura 1.3). En invierno, derivado de los centros de alta presión que se generan en los Estados Unidos y Canadá por la presencia de ondas ciclónicas, se forman masas de aire frío que al entrar al Golfo de México aumentan su fuerza por la interacción con el aire cálido tropical, generando vientos intensos de hasta 120 Km/h, fenómeno que se conoce como “norte”. Los nortes tienen un periodo de duración de varios días y puede haber más de 20 nortes por temporada invernal (Soto y García 1989, Luna-Bauza 1993). Estas masas de aire (nortes), potencialmente pueden acarrear hacia el SGM, desde los EUA y Canadá, aerosoles y contaminantes incorporados en la atmósfera.

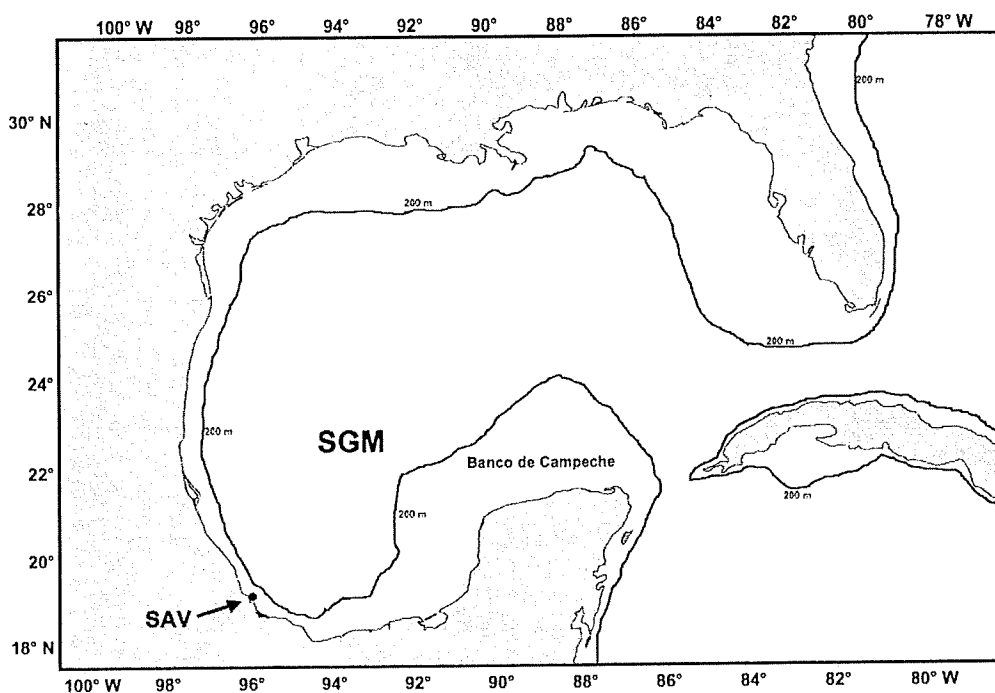


Figura 1.1 Golfo de México: geomorfología. SAV = Sistema Arrecifal Veracruzano. SGM = Sur del Golfo de México.

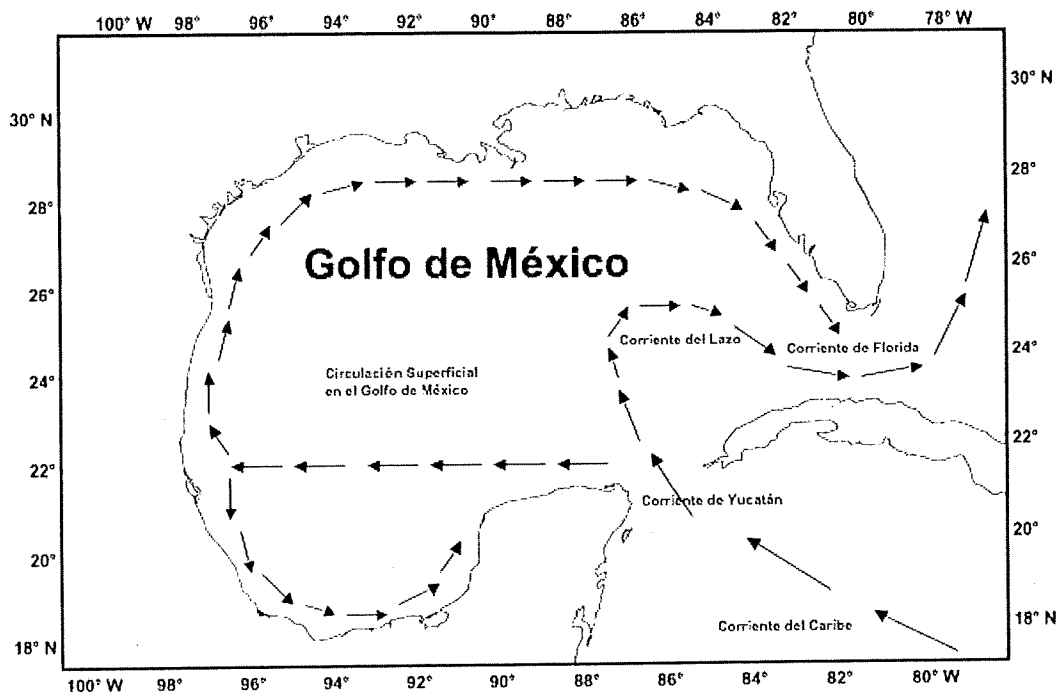


Figura 1.2 Golfo de México: corrientes superficiales oceánicas (Nowlin y McLellan 1967).

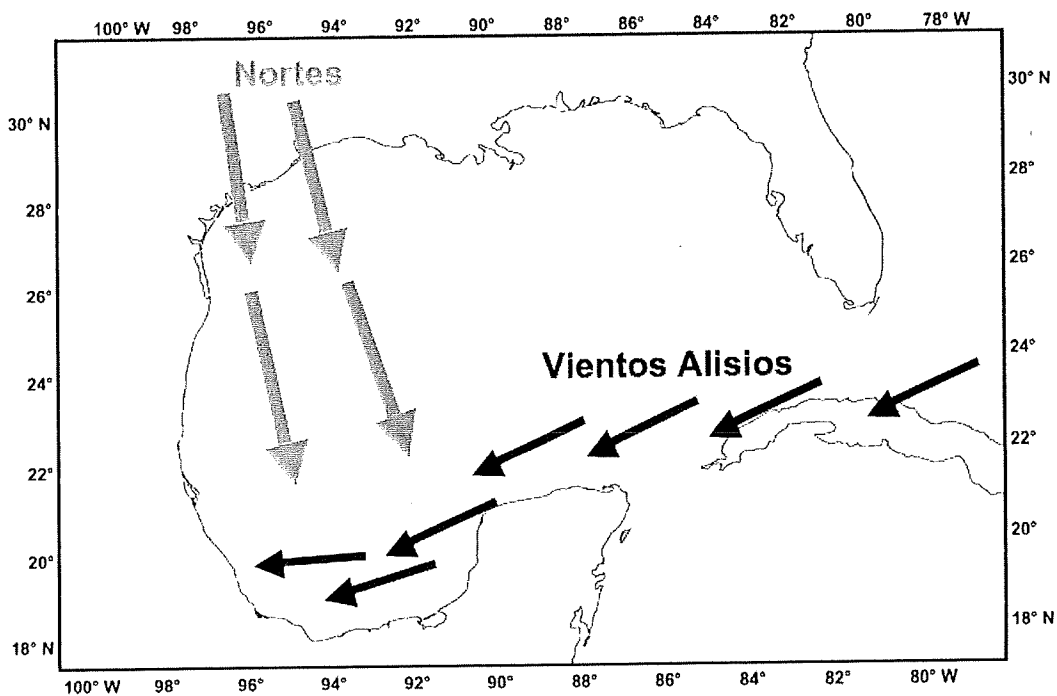


Figura 1.3. Golfo de México: Sistema de vientos en el SGM.

I.6. El Sistema Arrecifal Veracruzano

En el SGM existen arrecifes coralinos bien desarrollados como son Alacrán, Cayo Arenas, Triángulos Oeste y Cayo Arcas en el Banco de Campeche, y los Sistemas Arrecifales Veracruzano y Tuxpan frente a las costas de Veracruz (Ferre-D'Amare 1985, Carricart-Ganivet y Horta-Puga 1993). El Sistema Arrecifal Veracruzano (SAV), es un complejo arrecifal situado frente al puerto de Veracruz y al poblado de Antón Lizardo en el SGM (Figura 1.4). Constituido por más de 20 arrecifes de plataforma y costeros, que se han desarrollado en los últimos 9000-10000 años, durante el Holoceno (Morelock y Koenig 1967, Kühlmann 1975), es el sistema arrecifal más extenso del SGM y representa el límite occidental de distribución de los arrecifes coralinos en el Atlántico tropical (Emery 1963, Tunnell 1988, Carricart-Ganivet y Horta-Puga 1993).

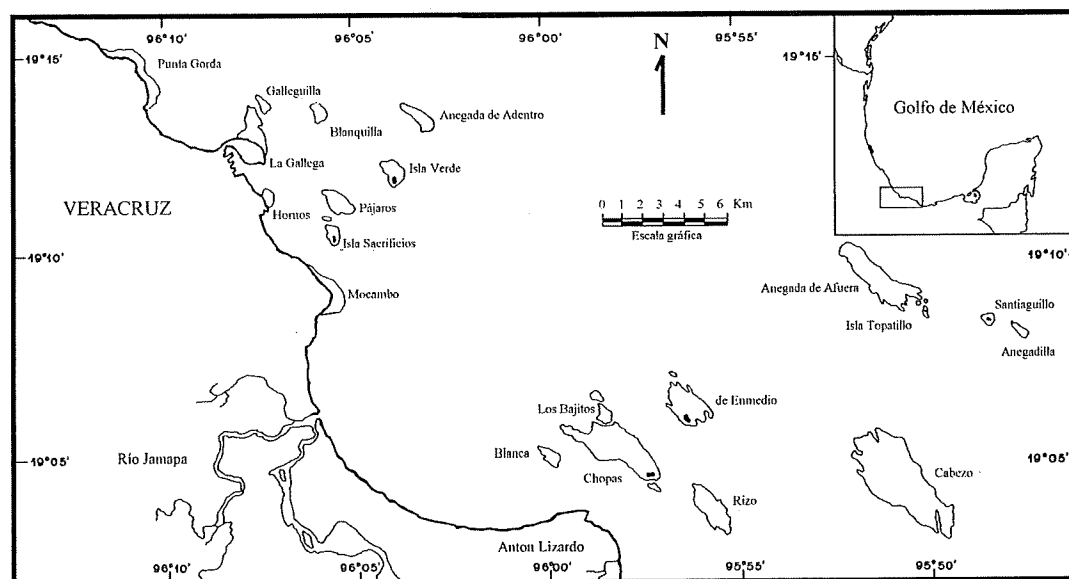


Figura 1.4. Sistema Arrecifal Veracruzano, Golfo de México

Con sólo 36 especies de corales escleractinios hermatípicos (Horta-Puga *et al.* 2007) la mitad del total registrado para el Atlántico tropical, al SAV se le considera un área marginal dentro de la subprovincia biogeográfica del Caribe (Veron 1995), con una esclerofauna relativamente poco diversa. Sin embargo, las especies ahí presentes se han desarrollado exitosamente a pesar de encontrarse en un ambiente de alta sedimentación terrígena, provocado por la presencia de numerosos efluentes, como son los ríos Jamapa, Papaloapan y La Antigua (Horta-Puga y Carricart-Ganivet 1990, Tunnell 1988, 1992, Lang *et al.* 1998), que drenan una superficie

continental extensa de ~49450 km², con un volumen de descarga promedio anual de 44700 hm³ (CNA 2000). Así, aunque se considera que el SAV se ha desarrollado en condiciones consideradas subóptimas para el desarrollo de arrecifes coralinos (Vargas-Hernández *et al.* 1993, Carricart-Ganivet y Horta-Puga 1993, Jordán-Dahlgren y Rodríguez Martínez 2003, Jordán-Dahlgren 2004), esto no ha sido en menoscabo de la capacidad de crecimiento de los corales escleractinios (Carricart-Ganivet, Horta-Puga *et al.* 1994, Carricart-Ganivet y Merino 2001).

I.7 Problemática ambiental en el SGM y en el SAV

El SGM y el área continental colindante se consideran zonas altamente impactadas por la actividad humana (Beltrán *et al.* 2005), y en particular, el SAV es considerado uno de los ecosistemas arrecifales con mayor grado de impacto ambiental, a consecuencia de las actividades humanas, que afectan a escala local y regional el SGM (Tunnell 1992, Vargas-Hernández *et al.* 1993, Lang *et al.* 1998, Jordán-Dahlgren y Rodríguez Martínez 2003, Jordán-Dahlgren 2004). La actividad antropogénica en el área del SAV se inició desde la época prehispánica (López y Polanco 1991, Horta-Puga *et al.* 1997) y ha sido causa de un impacto severo en las condiciones ambientales. La extracción de coral vivo y/o roca coralina para elaborar objetos de ornato y para ser utilizados como bloques de construcción, ha sido una actividad que ha diezmoado fuertemente al SAV; se considera que en poco más de 1000 edificaciones de la ciudad de Veracruz, la piedra de múcar (roca coralina) ha sido el principal elemento de construcción (Lerdo de Tejada 1858, Horta-Puga *et al.* 1997, Palacios-Coria 2001). Otras actividades humanas que se desarrollan en el área, y cuyo grado de impacto no ha sido evaluado, pero que ejercen una fuerte presión ambiental en el SAV, son: la pesca, la extracción ilegal de fauna y arena coralina, el turismo y el buceo recreativo, el encallamiento y anclaje de buques y embarcaciones menores, el dragado de la dársena del puerto, la descarga de aguas de desecho municipales, agrícolas e industriales, y la deforestación en la zona continental adyacente que favorece un aumento de la cantidad de sólidos en suspensión en el agua de los ríos que desembocan en la cercanía del SAV (Tunnell 1992, Vargas-Hernández *et al.* 1993, Lang *et al.* 1998, Jordán-Dahlgren y Rodríguez Martínez 2003, Jordán-Dahlgren 2004, Horta-Puga 2007). Adicionalmente Veracruz es uno de los puertos más importantes de nuestro país y la ciudad y su economía, al igual que el de toda la zona costera del SGM durante las últimas décadas, están creciendo a un ritmo vertiginoso (INEGI: <http://www.inegi.gob.mx>). En el SAV se ha demostrado la existencia de niveles altos

de contaminantes como son hidrocarburos (Baca *et al.* 1982, Echaniz 1988) y metales pesados (Báez *et al.* 1980, Duarte *et al.* 1994, Horta-Puga y Ramírez-Palacios 1996, Rosales-Hoz *et al.* 2007), así como niveles altos de coliformes fecales, que son una clara indicación de contaminación orgánica en el área (Medina y Ruiz 1991, Molina 1992). Por lo antes mencionado, los corales que prosperan en el SAV, se pueden considerar candidatos ideales para estudiar el proceso de la contaminación por MP en el SGM, considerando la capacidad que tiene estos organismos de registrar en sus bandas anuales de crecimiento las condiciones ambientales imperantes al momento de su formación, y así tener una visión retrospectiva de la dinámica de este proceso en el SGM.

I.8 Fuentes de MP en el SGM

I.8.1 Contaminación en el SGM: aporte vía fluvial

El extenso sistema fluvial que descarga hacia el SGM (Figura 1.5), aunado a los escurrimientos pluviales temporales, tiene la capacidad de acarrear materiales, desde su área de origen tierra adentro en el continente, hasta la zona costera. Así todos los materiales y desechos, tanto naturales como antropogénicos, que se generan en la cuenca de captación tendrán una vía de acceso hacia el océano, contribuyendo a incrementar los niveles ambientales de MP en el SGM. El área Golfo, que comprende los estados colindantes del SGM, es una importante zona agropecuaria con cerca de 1.1×10^6 Ha cultivadas para el ciclo primavera-verano 2002 siendo el área importante de producción a nivel nacional de maíz, frijol, arroz, caña, papa, café, cítricos y ganado vacuno (INEGI 1995; <http://www.siea.sagarpa.gob.mx>). En la porción continental que es drenada por los sistemas fluviales de los ríos Papaloapan, Blanco, Jamapa y Actopan, el uso de suelo ha cambiado drásticamente durante el último siglo, incrementándose las áreas cubiertas por pastizales para la cría de ganado y las zonas agrícolas. Esta actividad es generadora de sedimentos (material particulado) producto de la erosión de suelos que han perdido su cobertura vegetal original por el cambio de uso, y desechos orgánicos (p. ej. detritus vegetales y heces fecales), además de favorecer el intemperismo de la matriz rocosa, lo que contribuye a aumentar la concentración riverina de sólidos disueltos, como son Ba, Al, Fe, Si, Mn, Cu, Cr, V, Ni, Zn, Co, Pb, Cd, etc. (Yeats and Bewers 1982, Martin y Whitfield 1983, Chester 2000) y en suspensión como son Si, Al, Fe, Ca, K, Mg, Na, Ti, Mn, Ba, etc. (Martin y Maybeck 1979), que finalmente llegan a la zona costera. Por otro lado, para aumentar el rendimiento agrícola, en el área Golfo se ha incrementado el uso de fertilizantes (abonos naturales, fertilizantes fosfatados, etc.) y pesticidas,

(chlorpyrifos, carbaryl, diazinonas, metil paration, oxicloruros de cobre y DDT). Los fertilizantes fosfatados presentan en diversas concentraciones casi todos los micronutrientes metálicos esenciales (Fe, Mg, Mn, Zn, Cu y Mo) pero son especialmente ricos en Cd por lo que son una fuente importante de este elemento tóxico en el medio (Stenström y Vahter 1974, Pepper *et al.* 1996). Por lo que se refiere a el uso de pesticidas tan sólo en la década de los 70's, la cantidad de pesticidas utilizados, pasó de 10,200 ton en 1969 a 26,700 ton en 1980, y su uso continúa en aumento (Benitez *et al.* 1993). En consecuencia los niveles riverinos y en la zona costera del SGM de algunos de estos pesticidas ha llegado a ser altos (Rosales-Hoz 1979, Rosales Hoz y Álvarez-León 1979). El uso de pesticidas es una fuente importante de Cu, As y Hg en el ambiente.

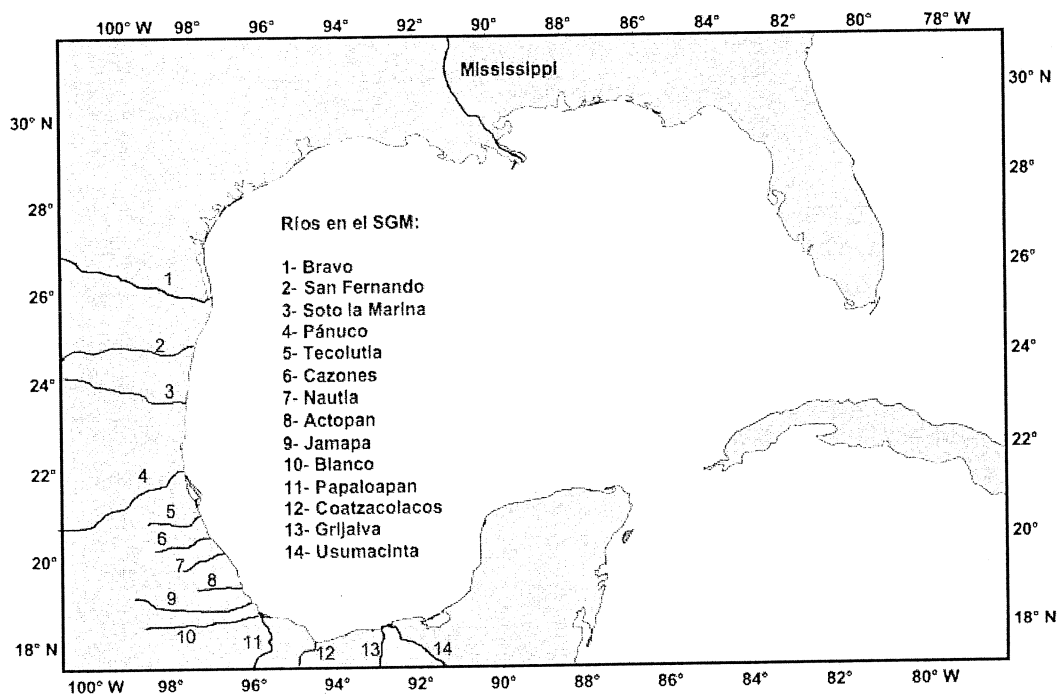


Figura 1.5 Golfo de México: Ríos principales que desembocan en el SGM.

La población conjunta de los estados colindantes del SGM pasó de 1.44×10^6 hab. en 1900 a 13.9×10^6 hab. en el 2000. Las ciudades más importantes en la zona son Matamoros, Tampico-Cd. Madero, Tuxpan, Poza Rica, Xalapa, Córdoba, Orizaba, Veracruz, Coatzacoalcos, Villahermosa, Cd. del Carmen y Campeche (<http://www.inegi.gob.mx/difusion/espanol/fietab.html>). La población humana genera una cantidad importante de desechos sólidos (basura), aguas residuales (residenciales, municipales e industriales) y emanaciones hacia la atmósfera (gases

de combustión) las cuales son una fuente importante de MP en el medio (Förstner y Wittman 1983, Pepper *et al.* 1996). En general la disposición final de desechos sólidos implica tiraderos a cielo abierto, donde encontramos basura de toda índole, lo que contribuye a aumentar los niveles ambientales de MP, que llegan a los efluentes fluviales por acción de las lluvias (Pepper *et al.* 1996). Los efluentes domésticos e industriales, así como las aguas de escorrentía pluvial de las ciudades, son en general, ricos en MP. De acuerdo a Dean *et al.* 1972 y Klein *et al.* 1974 entre los contaminantes metálicos generados por algunos tipos de industria presente en el área Golfo tenemos Textil (Cr); Papelera (Cr, Cu, Hg, Pb, Ni, Zn); Calzado (Cr); Fertilizantes (Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Pb, Ni, Zn); Petroquímica (Cd, Cr, Co, Cu, Fe, Mo, Ni, Pb, V, Zn); Cervecera (Cu, Zn); Refresquera (Cu, Zn), Pinturas y Anilinas (Cd, Cr, Cu, Zn). En general las aguas residuales se vierten a los cuerpos de agua naturales, y aunque existen numerosas plantas de tratamiento, el destino final de los contaminantes es el océano.

1.8.2 Contaminación en el SGM: aporte vía atmosférica

Los vientos son uno de los medios más efectivos de transporte de contaminantes a escala global y regional. Así, por vía atmosférica, los MP que son emitidos por diferentes procesos en la zona continental, pueden llegar al océano, ya sea con la precipitación pluvial o por depositación seca, contribuyendo a aumentar los niveles ambientales de MP en el SGM. Derivado de la combustión de gasolinas y otros combustibles fósiles, se libera Pb, V, Ni y Hg en cantidades importantes (Bertine y Goldberg 1971, Förstner y Wittman 1983). Báez *et al.* (1980) y Albert y Badillo (1991), señalan niveles de hasta 179.7 $\mu\text{g/l}$ de Pb, 7.36 $\mu\text{g/l}$ de Cr, y 0.068 $\mu\text{g/l}$ de Cd, en agua de lluvia en el Pto. de Veracruz, un nivel alto, sólo por debajo de los que se presentan en la Cd. de México y que atribuyen las actividades portuarias, por lo cual se considera a la lluvia, un medio muy importante de transporte de MP al medio costero.

1.8.3 Contaminación en el SGM: aporte vía oceánica

Las actividades humanas que se llevan a cabo en las zonas oceánicas, constituyen una fuente directa de MP al medio marino, donde pueden ser distribuidos en todo el SGM por medio de las corrientes. El SGM es una de las áreas más importantes de extracción de petróleo, tanto en la zona del Banco de Campeche como en el interior del continente en los estados de Tabasco, Chiapas, Veracruz y Tamaulipas. La producción anual de petróleo ha ido aumentando paulatinamente, como ejemplo se puede que en 1990 la producción anual fue de 930×10^6 barriles y en el 2000 se

produjeron 1100×10^6 barriles en los más de 4300 pozos que se están explotando actualmente, de los cuales ~80% corresponden a la producción en plataformas marinas (<http://www.pemex.com>). Para la extracción de petróleo se utilizan los lodos de perforación, los que están constituidos en un 90% por barita (BaSO_4) (Deslarzes *et al.* 1995), lo que representa una fuente importante de Ba directamente en el medio oceánico. La actividad de extracción de petróleo es una fuente significativa de Cd, Cr, Cu, Mn, Pb, Sr, V y Zn (Howard y Brown 1984). Grose *et al.* (1983), con base en el régimen de circulación superficial del Golfo de México, desarrollaron un modelo predictivo de transportación de contaminantes, en el cual se modela la ruta que seguirá el petróleo derramado en aguas del Golfo, el cual tenderá a acumularse en sus costas occidentales, principalmente en el área de Tamaulipas y Veracruz. De hecho en las zonas arrecifales de Veracruz, se ha detectado la presencia de chapopote en las playas, derivado de derrames accidentales en el Banco de Campeche (Tunnell 1992).

En el área de SGM se presenta un tráfico marítimo intenso. En los puertos de Altamira, Tampico, Tuxpan, Veracruz, Coatzacoalcos y Cd. del Carmen, se tuvo un volumen de carga de 7×10^6 ton, durante el 2002, que representa el 52% del total en el País. El Puerto de Veracruz ocupa el primer lugar a nivel nacional con un movimiento de 3.3×10^6 ton para el mismo periodo (<http://www.sct.gob.mx>). Adicionalmente, en el SGM existen miles de embarcaciones de diverso calado, que se utilizan para la pesca y la transportación. Las embarcaciones en su conjunto son fuente de diversos residuos sólidos, así como de aceites, combustibles y aguas de sentinas que, accidentalmente, se vierten directamente. Los cascos de las embarcaciones, generalmente, están recubiertos con pinturas que inhiben la fijación de organismos encostrantes, las cuales se hacen a base de Cd, Cr, Cu, Pb, Sn y/o Zn, por lo cual son una fuente muy importante de estos MP al medio oceánico (Scott y Davies 1997).

1.8.4 Desarrollo histórico del proceso de contaminación en el SGM

A pesar de ser el SGM un área de suma importancia desde el punto de vista económico y poblacional, que ha experimentado un crecimiento importante y sostenido durante el último siglo, desafortunadamente son pocos los estudios sobre contaminación por MP en su área costera. Villanueva y Botello (1992) elaboraron una revisión de los registros de MP en el área, observando que estos se concentran a sedimentos de lagunas costeras y algunos elementos de la biota estuarina, estudios que fueron elaborados básicamente en la década de los 1980's. Así, es notoria la

falta de registros en fechas anteriores, por lo cual existe un desconocimiento de la dinámica del proceso de contaminación y de como el desarrollo económico y poblacional en la región ha influenciado a este a través del tiempo.

I.9 Planteamiento del estudio y objetivos

La población humana ha aumentado ostensiblemente durante el último siglo en el SGM, lo que ha implicado la aparición de numerosos núcleos urbanos e industriales, un incremento en el uso de recursos naturales, y la modificación del paisaje natural por el cambio de uso de suelo debido, principalmente, a actividades agropecuarias. Esta actividad humana conjunta tiene como posible efecto un aumento sostenido en la producción de desechos de todo tipo, los cuales se vierten directa o indirectamente al medio. Además, es posible que los procesos naturales de intemperismo y erosión, favorecidos por el cambio de uso de suelo, contribuyan a aumentar paulatinamente, a través del último siglo, los niveles ambientales de diversos contaminantes químicos, entre ellos los MP. Estos contaminantes son movilizados hacia la zona costera por escurrimiento de aguas continentales o vía atmosférica, donde las corrientes oceánicas contribuyen a una mayor distribución. Considerando lo anterior, esto llevó a plantearse las siguientes preguntas:

Pregunta 1

¿Se han elevado los niveles ambientales de MP durante el último siglo en el SGM como efecto de un incremento en la actividad humana en la región?

Hipótesis 1

Dado que la población y actividad humana ha aumentado considerablemente, por lo tanto, los niveles ambientales de MP en la zona costera del SGM han ido aumentando gradualmente durante el último siglo, situación que debiera estar registrada en las bandas anuales esqueletales de corales escleractinios del SAV.

Pregunta 2

¿Son mayores los niveles ambientales de MP en un área con fuerte actividad humana como lo es el SGM, con respecto a áreas menos impactadas y/o contaminadas?, es decir ¿Podemos considerar al SGM como un área contaminada por MP?

Hipótesis 2

Dado que el nivel de actividad humana es mayor en el SGM con respecto al Caribe Mexicano, por tanto, los niveles de MP en corales procedentes del SAV

comparativamente serán mayores que los que se presentan en corales provenientes de Punta Nizuc, Majahual y Xcalak en el Caribe Mexicano.

Así, se planteó como tema de tesis doctoral: Elaborar una reconstrucción ambiental retrospectiva reciente (>100 años) de la contaminación por MP del SGM, utilizando como proxy el registro geoquímico contenido en las bandas anuales de crecimiento de corales escleractinios del SAV.

Objetivos

1. Determinar los niveles de MP (Ba, Ni y Pb), con una resolución anual, en las bandas de crecimiento del coral *Montastraea* spp. proveniente del SAV, para el último siglo.
2. Determinar la existencia de tendencias en los niveles de MP a lo largo del tiempo.
3. Determinar si existe correlación entre la concentración de MP y diversos factores ambientales naturales y/o antropogénicos (p. ej.: régimen pluvial, descarga fluvial, producción minera, uso de combustibles).
4. Determinar si existen diferencias significativas entre los niveles de MP en corales del SGM, con respecto otras áreas del Caribe Mexicano.

CAPÍTULO II

MATERIALES Y MÉTODOS

II.1 INTRODUCCIÓN

Para cumplir con los objetivos y metas del presente estudio, se procedió a recolectar núcleos y/o colonias completas en el Sistema Arrecifal Veracruzano (SAV). Asimismo se utilizó material previamente recolectado en las costas del estado de Quintana Roo, en el Caribe mexicano (CM), y en Tobago, en el Caribe Oriental, y utilizado en otros estudios de reconstrucción paleoambiental (Risk *et al.* 1992, Medina *et al.* 2002). En todos los casos se utilizaron corales escleractinios hermatípicos del género *Montastraea*, los cuales han sido ampliamente usados en estudios de esta índole. Las especies incluidas son: *M. annularis*, *M. faveolata* y *M. cavernosa*, que son abundantes y de tallas grandes >1 m de altura en el SAV (Horta-Puga 2003). El tener muestras colectadas en diferentes localidades/regiones, permitirá hacer análisis de comparación de resultados y así determinar el grado de impacto ambiental de la contaminación por metales pesados (MP) en el sur del Golfo de México (SGM).

II.2 RECOLECCIÓN DE COLONIAS CORALINAS

II.2.1 Núcleos coralinos y colonias del SAV

En el mes de julio del 2003, se localizaron tres colonias del coral masivo hermatípico *Montastraea faveolata* (Cnidaria, Anthozoa, Scleractinia, Faviidae), en estado saludable con una altura >2 m (Figura 2.1). Dos colonias al NE del arrecife Anegada de Adentro (19°13'45.1"N, 96°03'46.9"O) en la zona del talud posterior (sotavento) a 7 m de profundidad, con una distancia entre colonias de ~2.5 m, etiquetadas MFAD1 y MFAD2 respectivamente (Figura 2.2). La tercer colonia se localizó en la zona del talud frontal, a 7 m de profundidad al SW del arrecife Isla Verde (19°11'51.9"N, 96°04'04.0"O), el cual se etiquetó como MFIV. En cada colonia se determinó el eje longitudinal de máximo crecimiento, a lo largo del cual se extrajo un núcleo cilíndrico ($\varnothing \approx 7$ cm), intentado llegar hasta la base de la colonia, mediante el uso de un nucleador hidráulico submarino (Figura 2.3).

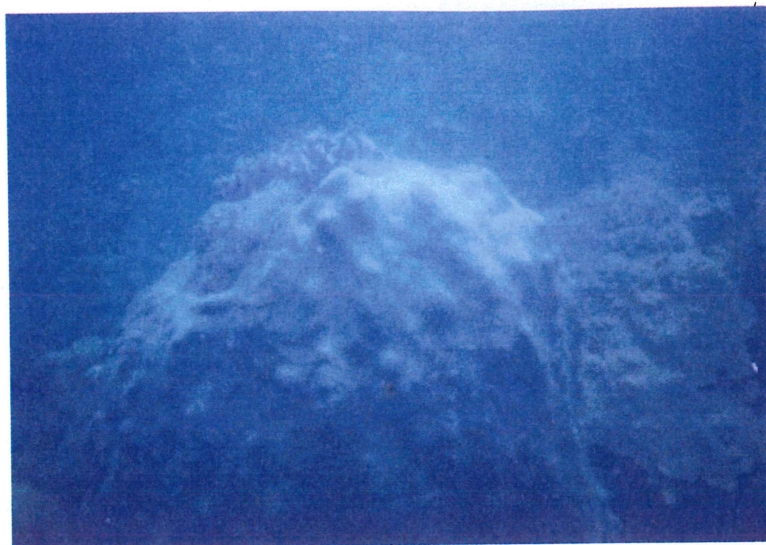


Figura 2.1 Coral *Montastraea faveolata*, del arrecife Anegada de Adentro en el Sistema Arrecifal Veracruzano, sur del Golfo de México.

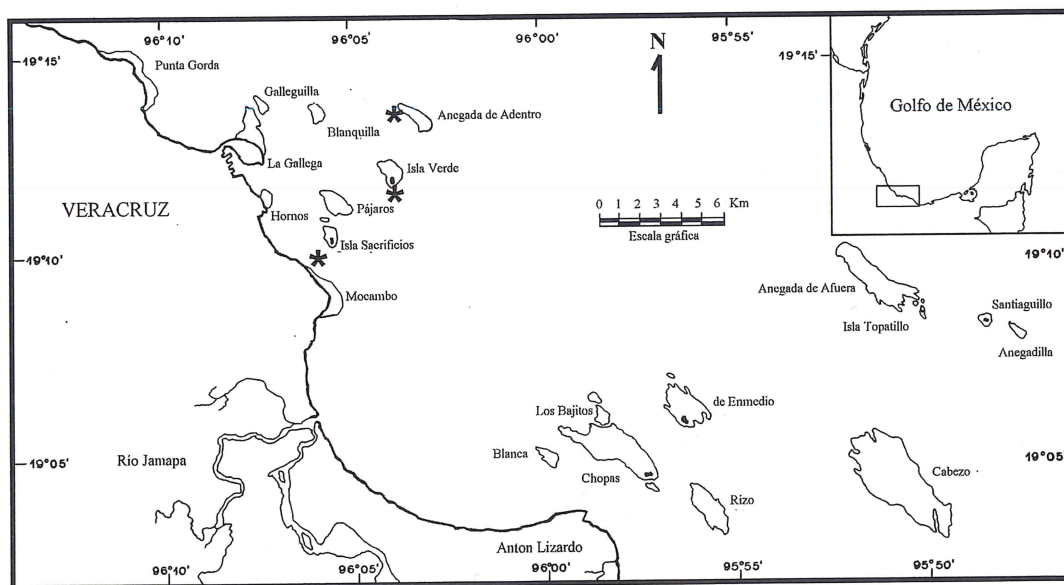


Figura 2.2 Sistema Arrecifal Veracruzano. Localidades de recolecta (*): Anegada de Adentro, Isla Verde e Isla de Sacrificios.

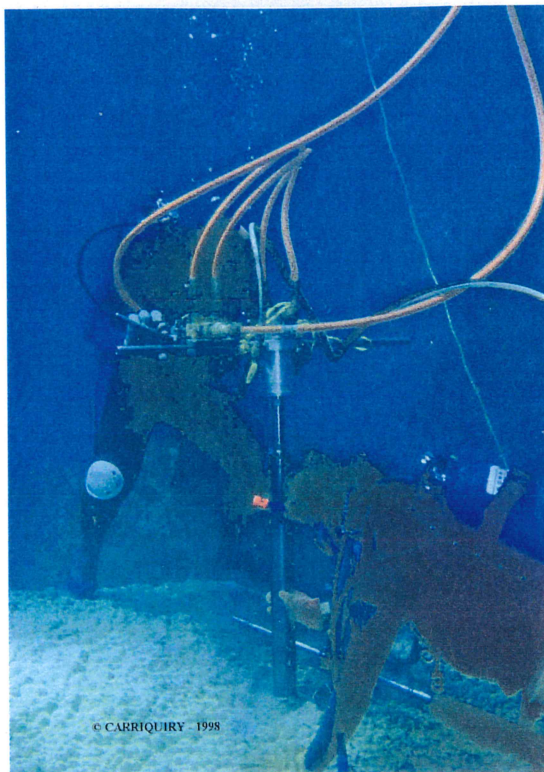


Figura 2.3 Proceso de extracción de núcleos coralinos (fotografía cortesía de José D. Carriquiry, IIO-UABC).



Figura 2.4 *Montastraea annularis*, SAV.

Del coral MFAD1 se obtuvieron dos núcleos el 2/Jul/2003, con una separación aproximada de 50 cm entre sí, cada uno con una longitud total de 120 cm (MFAD1-A) y 200 cm (MFAD1-B) respectivamente. El 3/Jul/2003 se obtuvieron los núcleos de los corales MFIV, de Isla Verde, con una longitud de 80 cm, y MFAD2, de Anegada de Adentro, de 110 cm de largo. Los núcleos obtenidos durante el proceso de recolección fueron inmediatamente marcados, colocados en bolsas de plástico debidamente etiquetadas, dentro de un contenedor para su traslado al laboratorio.

Adicionalmente en noviembre del 2002 se recolectó una colonia completa del coral *Montastraea cavernosa*, de aproximadamente 80 cm de altura, en el talud posterior (sotavento) a ~2.5 m de profundidad del arrecife Isla de Sacrificios (19°10'26"N y 96°05'32"O).

II.2.2 Corales del Caribe

En el Laboratorio de Geoquímica Ambiental del Instituto de Investigaciones Oceanológicas de la Universidad Autónoma de Baja California, fueron depositadas cuatro lajas seccionadas a partir de colonias completas del coral *Montastraea annularis* (Figura 2.4) bajo resguardo del Dr. José Carriquiry. Tres de las colonias fueron recolectadas manualmente por Martín Medina Elizalde (CINVESTAV-IPN, Mérida) entre abril y agosto de 1998 y proceden del Caribe Mexicano en Quintana Roo: una colonia de 52 cm de altura (MAPN) fue recolectada el 13/Ago/1998, en la zona de arrecife frontal a 4 m de profundidad en Punta Nizuc (21°02'N, 86°45'O) [Figura 2.5]; la segunda colonia de 30 cm (MAMJ) el 20/Abr/1998, en la zona de arrecife frontal a 5 m de profundidad en Majahual (18°42'00"N, 87°42'00"O); la tercera colonia de 19 cm (MAXK) el 21/abr/1998, en la zona de cresta arrecifal a 1 m de profundidad en Xcalak (18°16'00"N, 87°50'00"O). Estas colonias fueron utilizadas para llevar a cabo un estudio para determinar los niveles históricos de plomo en el Caribe Mexicano (Medina-Elizalde *et al.* 2002). La última colonia (MAST) fue recolectada manualmente en mayo de 1988 por Michael Risk (McMaster University, Canadá), en Speyside al E de la Isla de Tobago en las Antillas Menores, a 2 m de profundidad (11°18'00"N, 60°32'00"O) [Figura 2.6]. Esta colonia fue utilizada para realizar un estudio sobre la influencia del Río Orinoco en la tasa de crecimiento, sedimentos atrapados y las variaciones de isótopos estables ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$) en la matriz aragonítica de las bandas anuales de crecimiento (Risk *et al.* 1992). Las colonias fueron previamente seccionadas con una sierra de corte de disco de filo diamantado, para obtener lajas de 5-8 mm de espesor, por los mismos recolectores.

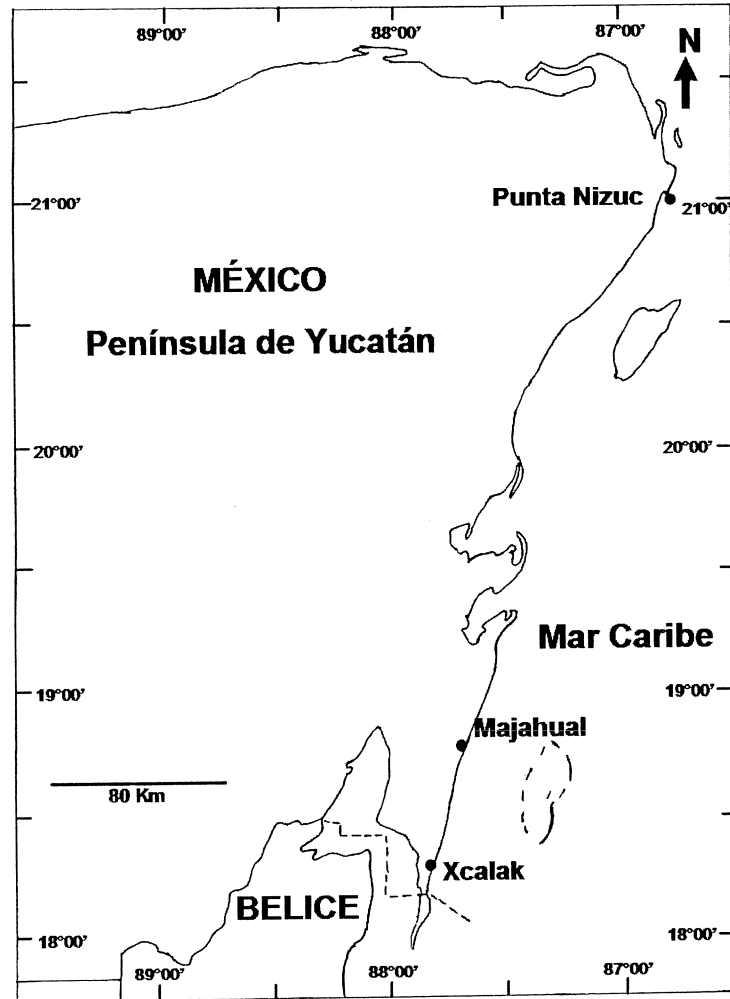


Figura 2.5 Localidades de recolecta (•) de colonias del coral *Montastraea annularis*: en el Caribe Mexicano: Punta Nizuc, Majahual y Xcalak.

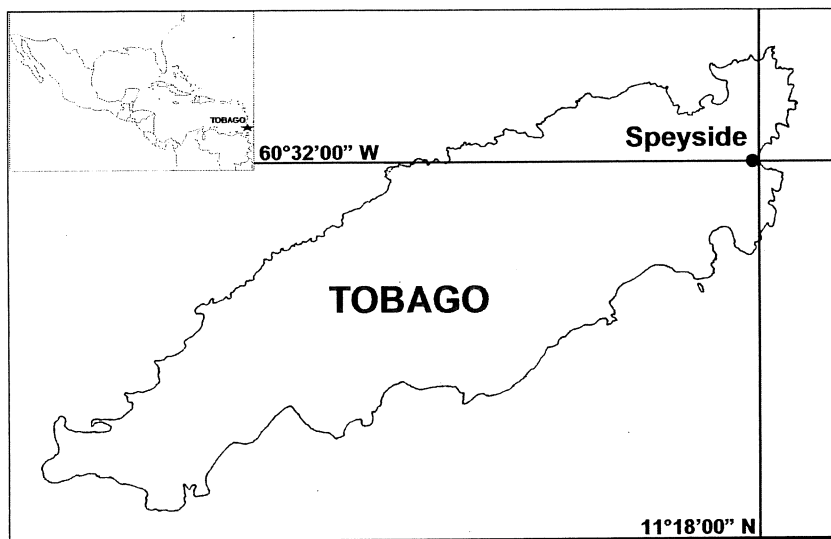


Figura 2.6 Localidad de recolecta de colonias del coral *Montastraea annularis* en la Bahía Speyside en la Isla de Tobago.

II.3 OBTENCIÓN DE MUESTRAS DE LAS BANDAS ANUALES DE CRECIMIENTO

Los núcleos obtenidos de *M. faveolata* y la colonia de *M. cavernosa* del SAV se lavaron con agua corriente y seccionaron longitudinalmente con una sierra circular de doble hoja, con discos de filo diamantado, lubricada con agua corriente para obtener lajas de ~9-10 mm de espesor. De cada núcleo se obtuvieron 5-6 lajas longitudinales, de las cuales se escogieron sólo las centrales para la obtención de muestras. Las lajas, tanto las obtenidas previamente de las colonias completas del Caribe, como de los núcleos del SAV, fueron lavadas abundantemente con agua deionizada (AD) y posteriormente en baño ultrasónico (BUS) con AD por 30 min, para eliminar partículas y fragmentos derivados del proceso de corte contenidos en el entramado esquelético. Una vez secas, de cada laja se obtuvo una radiografía por medio de una unidad de rayos X Picker G850S utilizando las siguientes condiciones de exposición: 0.05s, 200mA y 31-34 KV (Figura 2.7). Las radiografías permiten determinar la posición de las bandas anuales de crecimiento, las que son discernibles por la alternancia de bandas de alta y baja densidad, clara y oscura respectivamente, un par por cada año de crecimiento coralino (Knutson *et al.* 1972).

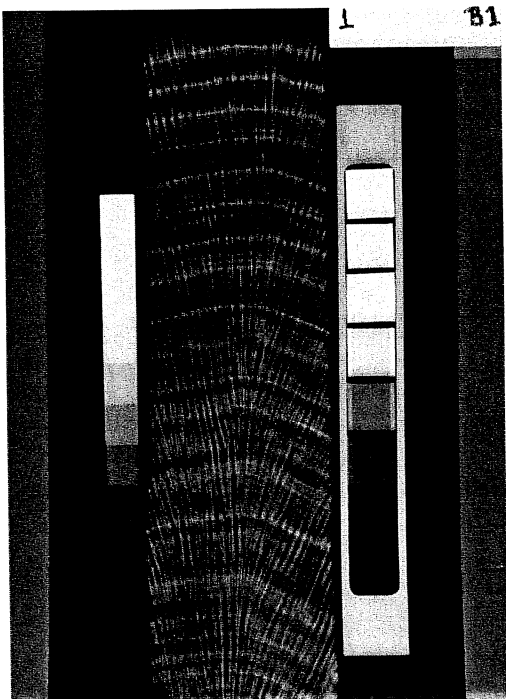


Figura 2.7 Radiografía de la sección superior del núcleo de *Montastraea faveolata* (MFAD1-B) del SAV.

Es importante señalar que no todos los núcleos/colonias fueron procesados para la determinación de MP en las bandas anuales de crecimiento (Tabla 2.4). En el caso del material del SAV, sólo se procesaron los núcleos MFAD1-B y MFIV de los arrecifes Anegada de Adentro e Isla Verde respectivamente. De cada placa radiográfica, de los núcleos seleccionados del SAV y las colonias procedentes del Caribe, se elaboró manualmente una copia en una lámina de acetato transparente que se utilizó como una plantilla, que al ser colocada sobre la laja, permitió determinar con precisión la posición de las bandas anuales de crecimiento. La cronología fue determinada considerando que la última banda anual correspondió al año 2003, año de recolección de los núcleos, y de ahí sucesivamente se asignó la temporalidad de cada banda hacía atrás. En el caso de las colonias del Caribe el año asignado a la última banda depositada fue el de la fecha de recolección.

De cada banda anual se cortó un pequeño bloque de material de tamaño suficiente para obtener 1-2 g de material, utilizando una fresa de carburo de tungsteno de 1.6 mm de diámetro y/o un disco de filo diamantado acoplados a un taladro manual o de banco. Cada bloque (muestra anual) se sometió a un tratamiento primario de limpieza, para eliminar contaminación asociada al proceso de corte haciendo varios lavados con AD y HNO₃ 0.2 M en BUS por 5 min. Después fue macerado en un mortero de ágata y tamizado con mallas de polietileno para retener la fracción de partículas con un tamaño de 280-700 µm (Shen y Boyle 1988, Guzmán

y Jarvis 1966). Al finalizar el proceso las muestras (polvo coralino) fueron colocadas en viales de polietileno de 1.5 mL debidamente etiquetados, para su posterior tratamiento.

II.4 PROCESAMIENTO DE MUESTRAS PARA ANÁLISIS DE MP

II.4.1 Contenido total de MP

Para determinar el contenido total de MP, cada muestra se sometió a un procedimiento simple de limpieza para eliminar MP asociados a la fracción intercambiable y la posible contaminación ocasionada por la colecta y manipulación (Dodge y Gilbert 1984, Shen y Boyle 1987, Linn *et al.* 1990, Delaney *et al.* 1993), siguiendo un protocolo similar al empleado por Guzmán y Jarvis (1996). En resumen, cada muestra (~300 mg) fue lavada 3 veces con AD en BUS por 2 min y posteriormente 3 lavados con HNO₃ 5 mM en BUS por 3 min, centrifugando para separar fases a 14000 rpm por 2 min, y eliminando el sobrenadante mediante sifoneado después de cada lavado. Se finalizó secando las muestras en el interior de una campana de flujo laminar, dentro de un Laboratorio Ultralimpio Clase 100 (libre de aerosoles y polvo). Las muestras quedan listas para el análisis químico instrumental de MP.

II.4.2 Fracción Ca-sustitutiva

Para la determinación de metales en fracción Ca-sustitutiva se requiere llevar a cabo una limpieza exhaustiva de todo material adherido o depositado entre los cristales de aragonita coralina para eliminar los MP asociados a las fracciones intercambiable, autigénica y materia orgánica, según el protocolo desarrollado por Shen y Boyle (1988) y siguiendo las modificaciones propuestas por Linn *et al.* (1990) y Reuer (2002). En resumen esta técnica implica: (1) lavados ultrasónicos con AD y soluciones diluidas de HNO₃, (2) eliminación de materia orgánica con solución oxidante (1:1 en volumen) H₂O₂ 30% y 0.2 M NaOH y (3) eliminación de óxidos e hidróxidos autigénicos con solución de reductora (1:6:3 en volumen) H₂NNH₂ conc., NH₄OH 2M y ácido cítrico 0.3 M. La Figura 2.8 ilustra el procedimiento completo que se llevó a cabo en un Laboratorio Ultralimpio Clase 100. Las muestras quedan listas para el análisis químico instrumental de MP.

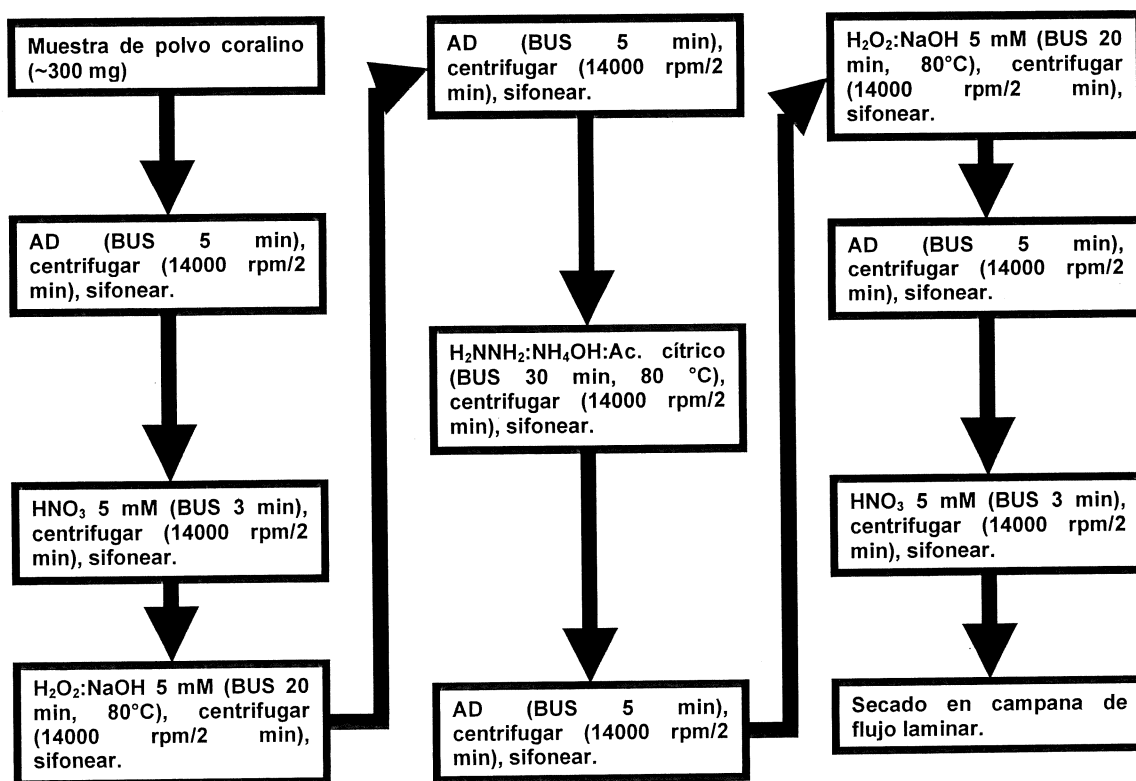


Figura 2.8 Proceso de limpieza exhaustiva de muestras de polvo coralino para evaluación de metales pesados en fracción Ca-sustitutiva.

II.4.3 Digestión de muestras

Cada muestra (contenido total y fracción Ca-sustitutiva) se sometió a un proceso de digestión ácida para solubilizarla. Se pesaron ~200 mg y se colocaron en un tubo de polipropileno de 5 ml. La muestra se llevó a un volumen final añadiendo 2.0 ml de HNO₃ 2.5 M. Se eligió este factor de dilución (~200 mg CaCO_{3coral}/2 ml HNO₃ 2.5M), ya que es el mínimo necesario para poder evaluar elementos traza (Cd, Cu, Pb, etc.) debido a que las concentraciones esperadas de estos elementos son del orden de 1-200 nmol/mol Ca, así la concentración final esperada es de ~1-100 µg/l, que se encuentra dentro de los límites de cuantificación instrumental, ya sea por espectrofotometría de absorción atómica con atomización electrotérmica (GFAAS) y/o espectroscopia de emisión atómica con inducción de plasma acoplado (ICP-OES).

II.4.4 Preparación de muestras para evaluación de Ba y Ca

De cada muestra, previamente digerida (ver sección anterior), se extrajo una alícuota de 10 μl , a la que se agregó HNO_3 2%, para obtener un volumen final de 5 ml, así la concentración de Ca se mantiene aproximadamente constante ($\sim 76 \mu\text{g/ml}$) para evitar interferencias de matriz durante el análisis instrumental por ICP-OES (de Villiers *et al.* 2002).

II.4.5 Preparación de muestras para evaluación de metales traza

Para evitar interferencias de matriz durante el análisis instrumental, es necesario eliminar o por lo menos disminuir ostensiblemente la concentración de Ca. Para tal efecto se utilizó la técnica de coprecipitación con APDC (amino pirrolidín ditiocarbamato) como agente quelante y usando como agente precipitante un exceso de Co, así se extraen selectivamente los elementos del grupo de transición, dejando los elementos alcalinos y alcalino-térreos en solución (Boyle y Edmond 1975, Shen y Boyle 1988). Después de la extracción la muestra se lleva a un volumen final de 5 ml con HNO_3 2%, para la cuantificación de elementos traza por ICP-OES.

II.5 ANÁLISIS INSTRUMENTAL DE MP

La cuantificación analítica de las muestras se llevó a cabo utilizando un ICP-OES con plasma axial (Thermo Jarrell Ash Iris/AP[®]) y detector de estado sólido de inyección de carga (CID), que permite la detección simultánea de prácticamente todas las longitudes de onda de las regiones UV y VIS del espectro electromagnético ($\lambda = 160\text{-}800 \text{ nm}$), por lo que se facilita la cuantificación simultánea de diferentes elementos. Para aumentar los límites de detección instrumental al equipo se le acopló un nebulizador ultrasónico (CETAC U-5000AT+[®]). Se cuantificaron en las muestras de las bandas anuales las razones molares Ba/Ca, Sr/Ca, Mg/Ca y Ni/Ca y la concentración de Ca y Pb.

II.5.1 Cuantificación de la razón Ba/Ca y Ca

El espectro de variación en la razón Ba/Ca en corales escleractinios fluctúa de 3.0-12.0 $\mu\text{mol/mol}$ (Alibert *et al.* 2003, McCulloch *et al.* 2003), lo que significa concentraciones de Ba del orden de 92-370 ng/g (ppb) en el carbonato coralino (peso seco). Sin embargo, considerando el factor de dilución empleado de 0.2 mg CaCO_3/ml , para disminuir los niveles de Ca y así evitar interferencias durante el análisis químico instrumental (ver sección II.4.4), las concentraciones de Ba en la solución teóricamente serían 0.78-3.12 ng/ml, que se encuentran dentro del intervalo de cuantificación instrumental.

La razón Ba/Ca ($\mu\text{mol/mol}$) se cuantificó tanto en las muestras procesadas para determinar el contenido total de MP, como en fracción Ca-sustitutiva. Considerando la necesidad de evaluar simultáneamente las concentraciones de Ba y Ca en cada muestra, para asegurar la mayor precisión analítica posible, se eligió utilizar el método de calibración de razón de intensidades (de Villiers *et al.* 2002). Se ha demostrado que este método se puede utilizar satisfactoriamente para cuantificar, en carbonatos biogénicos, las razones Mg/Ca y Sr/Ca, con una precisión analítica $<0.3\%$, tanto en foraminíferos (de Villiers *et al.* 2002), como en corales escleractinios (Villaescusa-Celaya y Carriquiry 2004), por lo cual se optimizó el método para ser utilizado para la cuantificación de Ba/Ca. Este método implicó calibrar el instrumento utilizando soluciones estándar con razones molares Ba/Ca conocidas, en este caso en el intervalo de 2.5-9.0 $\mu\text{mol/mol}$, para correlacionar estos valores con el cociente de la intensidad (conteo) de las principales líneas de emisión generadas en el plasma por cada elemento.

Adicionalmente, y como un control de la eficiencia analítica, por el mismo método de razón de intensidades también se calibraron y analizaron las razones Sr/Ca y Mg/Ca. Las condiciones estándar de operación del equipo durante las corridas de análisis se presentan en la Tabla 2.1. La calibración se llevó a cabo empleando cinco soluciones estándar de concentraciones crecientes. Durante el transcurso de cada corrida de análisis se empleó alguna (cualquiera) de las soluciones estándar, para determinar la precisión del método y/o hacer las correcciones para minimizar el efecto causado por la deriva instrumental (Schrag 1999).

Tabla 2.1
Condiciones de operación instrumental del ICP-AES (TJA IRIS/AP)

Parámetro	Condición
Flujo de introducción de muestra	1 mL/min
Presión de Ar en el nebulizador	15 psi
Flujo del gas auxiliar	0.5 L/min
Poder de radiofrecuencia	1350 W
Tiempo de enjuague de muestra	20 s
Tiempo de integración (longitudes altas)	5 s
Tiempo de integración (longitudes bajas)	30 s

En la Figura 2.9 se muestra las curvas de calibración típicas para las razones Ba/Ca, Sr/Ca y Mg/Ca, y para Ca elemental que se analizan simultáneamente durante el transcurso de una corrida. La precisión del método (desviación estándar relativa) para Ba/Ca fue $\sim 4.0\%$ (1σ), que se calculó incluyendo durante las corridas de análisis, intercalado cada 5 muestras, una solución estándar de concentraciones conocidas. Las muestras también fueron utilizadas para

determinar la concentración de Ca, dato requerido para determinar las razones metal/Ca, de distintos elementos traza, ya que durante el procedimiento de preparación de muestras para cuantificación de elementos traza, selectivamente se elimina el Ca. En este último caso la precisión del método fue $\sim 1.8\%$ (1σ). La razón Ba/Ca de cada muestra se obtuvo directamente del análisis instrumental. La concentración de Ca fue calculada después de considerar el factor de dilución empleado en cada caso.

II.5.2 Cuantificación del contenido total de Pb

Considerando la capacidad analítica de los ICP-AES equipados con detectores de estado sólido (CID), que permiten la detección simultánea de múltiples líneas de emisión por elemento, se intentó evaluar diversos elementos traza en las mismas muestras en las que se determinó la razón Ba/Ca, aunque sólo en las muestras procesadas para contenido total total. Los MP que se incluyeron fueron: Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Ti, V y Zn, ya sea por que se sabe que su concentración llega a ser alta en esqueleto de corales escleractinios $>1 \mu\text{g/g}$ o porque su cuantificación es posible según las condiciones de operación instrumental (ver Tabla 2.1 y sección anterior). En todos los casos la calibración se llevó a cabo utilizando soluciones estándar de 0.1, 1, 10 y 100 $\mu\text{g/ml}$, en HNO_3 2%. Aunque se logró calibrar el equipo para el análisis de todos los elementos mencionados, la mayoría fueron descartados, excepto Pb, ya que en todas las muestras presentaron niveles no detectables, y/o la lectura de intensidad para las diferentes líneas de emisión presentaba tal cantidad de ruido que no permitía confiar en la exactitud de los resultados. El Pb fue el único elemento cuyas concentraciones se presentaron por arriba del nivel de ruido y fueron claramente diferentes de los blancos (solución cero analito).

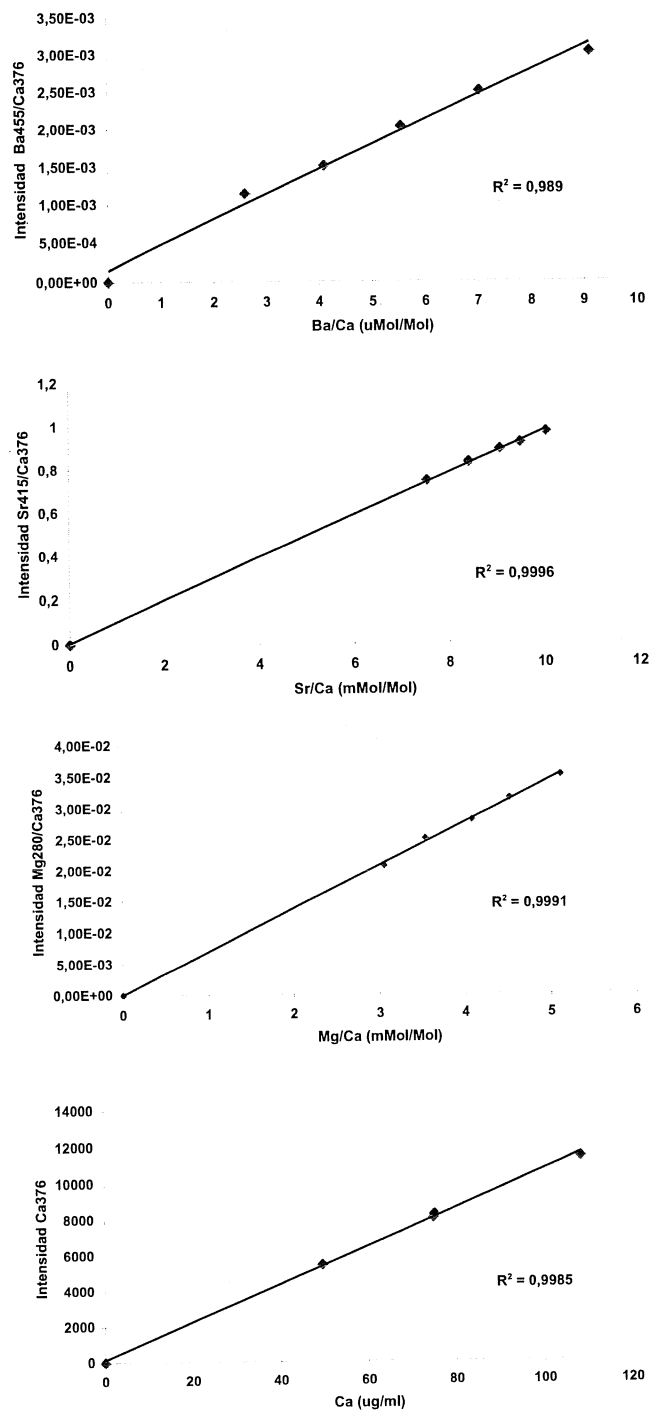


Figura 2.9 Curvas de calibración instrumental ICP-OES, para las razones Ba/Ca, Sr/Ca y Mg/Ca y para Ca elemental. Se muestra el coeficiente de determinación del análisis de regresión lineal de los datos.

La figura 2.10 muestra la curva de calibración típica de la línea 220.353 nm que fue la única que logró ser calibrada durante las corridas. Bajo este conjunto de condiciones instrumentales el límite de detección fue de 3.0 ng/mL, y el límite de cuantificación, la concentración real más baja que se puede cuantificar en la muestra, fue de 13.0 ng/mL, que corresponde a nivel más bajo claramente diferenciable del ruido instrumental. Por tanto, al calcular la concentración de una muestra todos los valores <13.0 ng/mL se consideraron como no detectables.

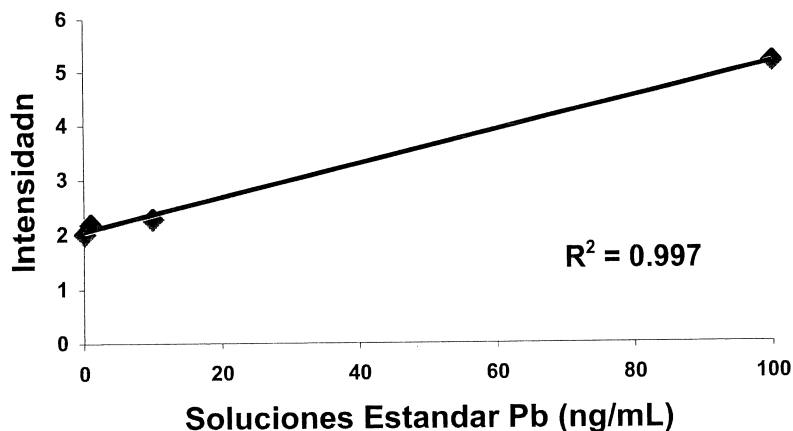


Figura 2.10 Curva de calibración instrumental (ICP-AES) para la línea 220.353 de Pb.

Considerando el factor de dilución empleado, en términos reales la concentración más baja cuantificable fue de 45 $\mu\text{g/g}$ de CaCO_3 coralino. Asimismo, para asegurar la calidad analítica de los datos, a la par se analizó un estándar intercalado cada cinco muestras, para corregir por exactitud (deriva instrumental). Dado que el Pb sólo pudo ser determinado como Pb total, los resultados para este elemento se expresan en unidades de masa ($\mu\text{g/g}$) y no en razones molares (mol Pb/mol Ca), ya que el Pb presente no está asociado, exclusivamente, a la fracción Ca-sustitutiva.

II.5.3 Cuantificación de Ni en fracción Ca-sustitutiva

En las muestras procesadas para elementos traza (ver sección II.4.5) se intentó el análisis simultáneo de diferentes metales al igual que con las muestras preparadas para medir Ba/Ca. Se utilizaron las mismas condiciones de operación instrumental para el ICP-AES (Tabla 2.2), ya que resultaron ser las óptimas cuando se requiere cuantificar a concentraciones <50 ng/ml, y dado que también se utilizó como sistema de introducción de muestra el nebulizador ultrasónico. El único elemento que pudo ser cuantificado fue Ni. En los demás casos (Cr, Cu,

Mn, Pb, Ti, V y Zn) las concentraciones siempre se situaron por debajo del límite de cuantificación (<0.1 ng/ml). Para el análisis se utilizaron dos o más líneas para cada elemento, con respecto al Ni éstas fueron 221.6 y 231.6, siendo la última la que mejor precisión ($\pm 5.9\%$ 1σ) y límite de detección 0.3 ng/ml presentó. La Figura 2.11 muestra una curva típica de calibración que se obtuvo con soluciones estándar de 0.1, 1.0, 10.0, 100.0 y 1000.0 ng/ml en HNO_3 2%. Se utilizaron los datos de concentración de Ca obtenidos en durante el análisis de Ba/Ca (ver sección II.5.1), por lo que los resultados se presentan como razones molares Ni/Ca.

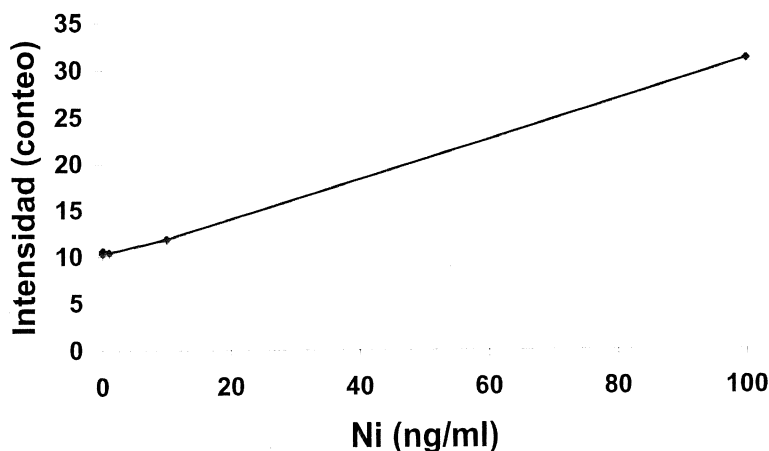


Figura 2.11. Curva de calibración instrumental (ICP-AES) para la línea 231.6 de Ni.

II.5.4 Control de calidad de resultados analíticos

Para asegurar la calidad y por tanto confiabilidad de los resultados se tomarán las siguientes precauciones (ACS 1980, Wu and Boyle 1997): (1) Se acondicionó una sección del Laboratorio de Geoquímica Ambiental del IIO-UABC, para convertirlo en un laboratorio ultralimpio clase 100. Para tal efecto todas las superficies (techo y paredes) fueron cubiertas con láminas delgadas de polietileno (plástico) para evitar la caída de polvo. Se instaló un inyector de aire filtrado con un filtro HEPA[®], para evitar la presencia de aerosoles y crear una atmósfera de presión positiva en el interior, que evite la entrada de partículas del exterior. (2) En todos los casos el procedimiento de preparación de las muestras se llevó a cabo en el interior de una campana de extracción de flujo laminar de polipropileno.

Es importante señalar que no existen materiales de referencia (CaCO_3) disponibles en el mercado con valores certificados de elementos traza, sin embargo se prepararon soluciones de referencia sintéticas, usando soluciones patrón certificadas (Spex CertiPrep®). Las soluciones se prepararon con una concentración constante de Ca ($\sim 76 \mu\text{g/ml}$) y sólo se varió la concentración de elementos traza (0.0, 3.0 y 5.0 ng/ml). Después de seguir el protocolo de coprecitación con CoCl_2 , para eliminar Ca (ver sección II.2.4.5), se determinó el porcentaje de recuperación de cada elemento, analizando las muestras por Espectrofotometría de Absorción Atómica por Atomización Electrotérmica (GFAAS), utilizando un equipo Varian SpectrAA-Zeeman 800 (IIO-UABC). El porcentaje de recuperación para cada elemento fue: Cd 73%, Cu 106-123% y Pb 107%

II.5.5 Relación de muestras analizadas

Se procesaron un total de 571 muestras, de los núcleos del SAV, y las colonias del Caribe Mexicano y Tobago (Tabla 2.4). Algunas colonias y núcleos fueron procesados para evaluar tanto en fracción total, como en fracción Ca-sustitutiva, y otros solamente en fracción total. En la sección de resultados, se presentan los datos obtenidos de los análisis de cada núcleo/colonia.

Tabla 2.4
Relación de muestras procesadas para análisis de MP

Núcleo/Colonia	Localidad	Muestras procesadas		
		# MA	Total	Frac. Ca-sust
MFADI-B	Anegada de Adentro SAV	168	168	168
MFIV	Isla Verde, SAV	63	---	63
MAPN	Punta Nizuc, CM	53	53	53
MAMJ	Majahual, CM	31	31	---
MAXK	Xcalak, CM	19	19	---
MAST	Speyside, Tobago	16	16	---

SAV = Sistema Arrecifal Veracruzano. CM = Caribe Mexicano. MA = muestras anuales.

II.6 DETERMINACIÓN DE LA TASA DE EXTENSIÓN LINEAL ESQUELETAL

II.6.1 Crecimiento en *Montastraea faveolata*

Para la determinación de la tasa de crecimiento o tasa de extensión anual esquelética (TEL), se utilizaron las radiografías de las lajas de cada núcleo. En todos los casos se colocó una lámina de película de acetato transparente, sobre la cual se trazó cuidadosamente el contorno de la laja así como las bandas de densidad con un marcador indeleble de punto delgado. Después de un examen minucioso de cada radiografía, sobre la película de acetato se trazó una línea siguiendo la trayectoria de crecimiento de un solo pólipa que estuviera ubicado sobre el eje de crecimiento máximo y paralelo al mismo. Sobre esta última línea se cuantificó la TEL con un vernier con una precisión ± 0.02 mm (Carricart-Ganivet *et al.* 1994, 2000, 2001). Para efectos de asignación de temporalidad de cada banda anual de crecimiento, se consideró lo siguiente: (1) el año coral se estipuló como la etapa de crecimiento que discurre desde el inicio de la formación de la banda de baja densidad, aproximadamente en octubre, hasta el término de la banda de alta densidad sucesiva temporalmente, en septiembre del siguiente año (Carricart-Ganivet *et al.* 1994, 2000, 2001), (2) la banda en el extremo superior del núcleo, correspondió al último año de crecimiento coralino, es decir el año calendario 2003, fecha en que fueron recolectados los núcleos, y de ahí sucesivamente se asignó la temporalidad de cada banda hacía atrás.

II.6.2 Crecimiento en *Montastraea cavernosa*

Las radiografías obtenidas de la colonia de *M. cavernosa* (ver sección II.3) se digitalizaron en un escáner de transmisión de cama plana, y se convirtieron a imágenes positivas. Para determinar la esclerocronología del espécimen, se escogió la imagen con el mejor contraste, y digitalmente se trazó un transecto rectangular de ~ 4 mm de ancho, siguiendo la trayectoria de crecimiento de una sola coralita, evitando las paredes, desde el extremo superior de la colonia hasta la base. Se determinó la densidad óptica (escala convencional de 256 niveles de gris, 8 bits) para cada píxel a lo largo del transecto. El promedio de densidad óptica de los píxeles ubicados a la misma distancia de la parte superior de la colonia, fue utilizado para elaborar un perfil de densidad óptica (Figura 3.2), mediante el programa de procesamiento de imágenes Scion Beta Image (versión 4.0.02[®]). La TEL fue determinada por la distancia entre dos picos sucesivos en el gráfico de densidad óptica, que corresponden a la posición de las bandas de alta densidad en el coral (Dodge y Brass 1984).

II.7. PRESENTACIÓN DE RESULTADOS

La sección *Resultados* está dividida en capítulos independientes, que tratan los resultados del presente estudio a manera de artículos de investigación individuales. Así, cada capítulo está dividido en las secciones típicas de un trabajo publicable en revista científica, excepto resumen y literatura citada, para evitar ser repetitivos en exceso. Al final se presenta un capítulo denominado *Conclusiones Generales*, que analiza, sintetiza y concluye de manera general sobre los resultados obtenidos. Es importante señalar que también se incluyen dos capítulos de resultados sobre crecimiento en *Montastraea cavernosa* y *M. faveolata*, respectivamente, ya que estos datos se obtuvieron colateralmente al procesar los núcleos y colonias para el análisis químico de las muestras anuales.

CAPÍTULO III

CRECIMIENTO DEL CORAL *Montastraea cavernosa* EN EL SISTEMA ARRECIFAL VERACRUZANO

III.1 INTRODUCCIÓN

Los ecosistemas arrecifales costeros pueden desarrollarse en ambientes donde la cantidad de sólidos suspendidos y la turbidez son altos debido a un aporte excesivo de sedimentos desde el continente que llegan vía descarga fluvial (Rogers 1990). Entre los efectos principales que las altas tasas de sedimentación pueden causar sobre los corales hermatípicos se encuentran: muerte por cubrimiento o enterramiento (Wesseling *et al.* 1999, Nugues y Roberts 2003), disminución en la tasa de reclutamiento (Hogdson 1990, Gilmour 1999), reducción en las tasas de fotosíntesis y crecimiento (Philipp y Fabricius 2003, Nugues y Roberts 2003), y reducción en la densidad del esqueleto (Carricart-Ganivet y Merino 2001). Los arrecifes coralinos del Sistema Arrecifal Veracruzano (SAV), se han desarrollado en un ambiente de aguas turbias influenciado por la descarga del río Jamapa (Morelock y Koenig 1967, Tunnell 1988, Carricart-Ganivet y Horta-Puga 1993). *Montastraea cavernosa* es una especie muy resistente a la presencia de sólidos en suspensión (Bak y Elgerhuizen 1976) debido a su gran capacidad para eliminar materiales particulados, como son arenas y arcillas, por movimientos ciliares de la epidermis (Hubbard y Pocock 1972), lo que la hace una especie sumamente competitiva en ambientes arrecifales turbios, donde llega incluso a ser el coral hermatípico más importante y dominante, como en el arrecife Ponce en Puerto Rico (Acevedo *et al.* 1989). En el SAV su abundancia relativa llega a ser hasta del 40% en las áreas someras [< 12 m] (Horta-Puga 2003), lo que se puede considerar como una evidencia del efecto de una alta concentración de material particulado en columna de agua en la estructura de la comunidad coralina. Aunque existen varios registros sobre la tasa de crecimiento, para esta especie (Weber y White 1977, Berger *et al.* 2002), todos estos fueron obtenidos en áreas no influenciadas por aguas turbias, por lo que el objetivo del presente estudio es presentar el primer registro de las tasas de extensión lineal anual esquelética (TEL) para esta especie en un ambiente de aguas turbias.

III.2 MATERIALES Y MÉTODOS

Se recolectó una colonia completa, viva y de apariencia saludable del coral hermatípico *Montastraea cavernosa*, en octubre del 2002 a una profundidad de ~2.5 m, en la zona del arrecife posterior de Isla de Sacrificios (19°10'26"N y 96°05'32"O), perteneciente al SAV, que se localiza a una distancia de 2 km de la ciudad de Veracruz, México. La colonia fue seccionada con una sierra de corte de roca, equipada con dos discos circulares de filo diamantado, para obtener lajas (secciones) de 9-10 mm de espesor paralelas al eje máximo de crecimiento. De cada laja se obtuvo una radiografía con un equipo de Rayos X Picker G850S, lo que permitió revelar la posición de las bandas de crecimiento. Las condiciones de exposición utilizadas fueron: distancia focal 1 m, 0.05 s, 30 mA y 31-34 KV. Las radiografías fueron digitalizadas en un escáner de transmisión de cama plana, y convertidas a una imagen positiva (Figura 3.1), mediante el programa de procesamiento de imágenes Scion Beta Image 4.0.02[®]. Considerando que las bandas de crecimiento no son fácilmente discernibles visualmente por la tasa de crecimiento relativamente baja (< 4 mm/año), para determinar la esclerocronología del espécimen, se escogió la radiografía con el mejor contraste, sobre la cual se trazó un transecto rectangular de ~4 mm de ancho, siguiendo la trayectoria de crecimiento de una sola corallita, evitando las paredes, desde el extremo superior de la colonia hasta la base. Se determinó la densidad óptica (escala convencional de 256 niveles de gris, 8 bits) para cada píxel a lo largo del transecto. El promedio de densidad óptica de los píxeles ubicados a la misma distancia de la parte superior de la colonia, fue utilizado para elaborar un perfil de densidad óptica (Figura 3.2). La TEL fue determinada por la distancia entre dos picos sucesivos en el gráfico de densidad óptica, que corresponden a la posición de las bandas de alta densidad en el coral (Dodge y Brass 1984).

III.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El modelo de edad de la colonia fue construido asignando el año 2001 al segundo par de valles y picos; el primer par no fue utilizado dado que la posición de la primera banda de alta densidad, en el extremo superior de la colonia, no estaba claramente delimitada, debido a la presencia de tejido remanente. Así, el año de depositación de las bandas de densidad fue sucesivamente asignado hasta el año 1923, al inicio del registro, lo que representa un registro continuo de 79 años de crecimiento. Dado que esta colonia fue

colectada en octubre y que presentaba una banda de alta densidad en su extremo superior, por tanto se asume que *M. cavernosa* del sur del Golfo de México forma esta banda al final del verano, al igual que en las Bermudas (Berger *et al.* 2002). La Figura 3.2 muestra los resultados de densidad óptica vs. distancia, en el transecto seleccionado a lo largo del eje máximo de crecimiento. Los picos muestran una gran variación en altura, como consecuencia de pequeñas diferencias en la densidad esquelética, grosor de la laja, orientación de los elementos esqueléticos y/o de la intensidad de las haces de rayos x (Chalker *et al.* 1985, Hemle *et al.* 2002). La Figura 3.3 muestra las TEL, las cuales varían desde 1.0 mm/año en 1986 a 5.1 mm/año en 1991, con un promedio general de 2.9 ± 0.9 mm/año (1σ). En general la TEL presenta una gran variabilidad lo que se confirma con un coeficiente de variación alto (32.4%). La TEL promedio de *M. cavernosa* en el SAV de 2.9 mm/año, es inferior a la registrada para esta especie en otras áreas geográficas, como Belice, Florida y Panamá con un promedio de 3.2 mm/año, o en Jamaica de 3.5 mm/año (Weber y White 1977). Incluso es más baja que la reportada de 3.1 mm/año, para *M. cavernosa* de las Bermudas, que también mostró un intervalo similar de variación en la tasa anual de crecimiento de 1.7-5.0 mm/año (Pätzold y Wefer 1992). Sin embargo, no existen diferencias estadísticamente significativas entre los distintos registros.

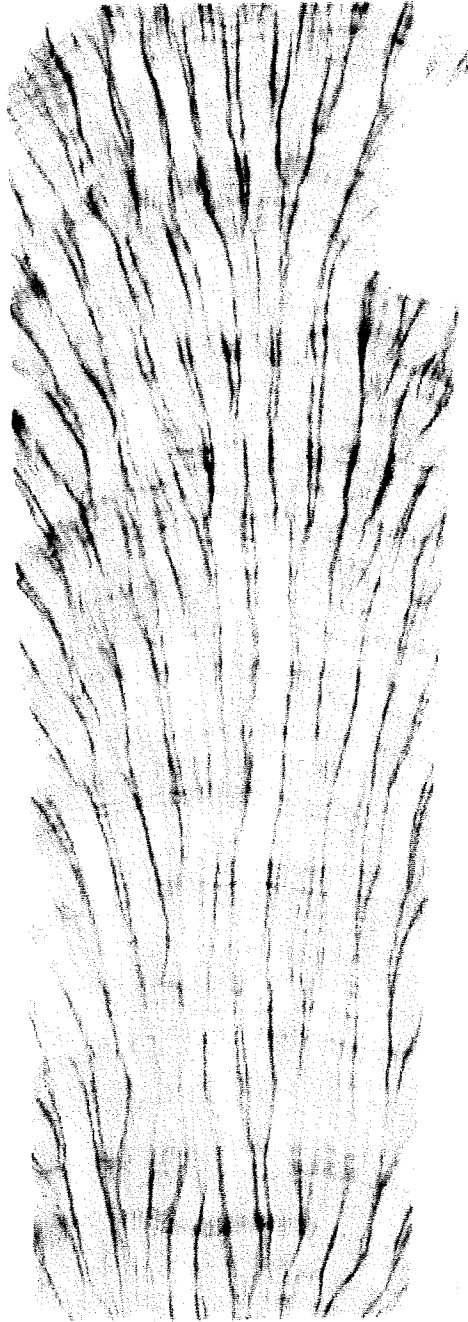


FIGURA 3.1 Positivo de la radiografía de *Montastraea cavernosa* del SAV mostrando las bandas anuales de crecimiento de alta y baja densidad.

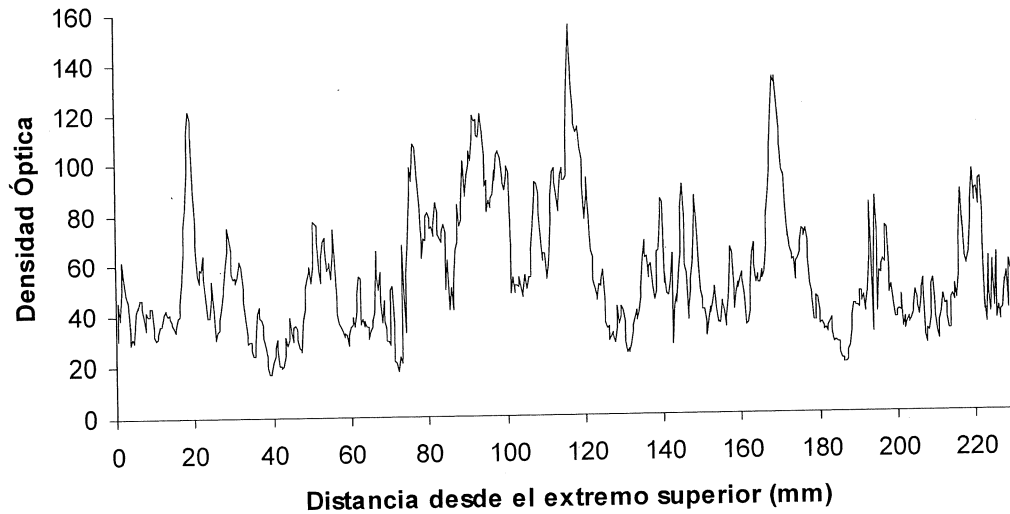


Figura 3.2 Densidad óptica vs. distancia desde el extremo superior, a lo largo del eje máximo de crecimiento.

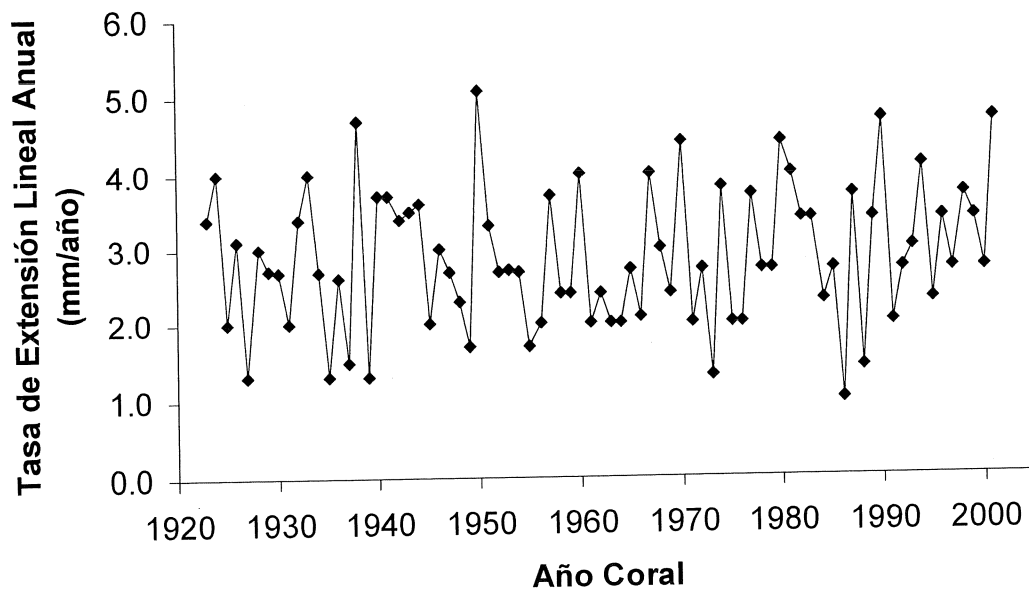


Figura 3.3 Tasa de extensión lineal anual para *Montastraea cavernosa* del SAV, para el periodo 1923-2001.

Tal como fue señalado arriba, la TEL es altamente variable, y sin ninguna tendencia directamente apreciable. Para determinar si existe alguna tendencia se calcularon las anomalías de la TEL (tasa anual menos el promedio general), y los datos fueron

suavizados utilizando un media móvil con ventana de 10 años (considerando los 10 años previos), para eliminar la variabilidad de alta frecuencia (Figura 3.4). En esta gráfica se pueden observar tres periodos en los que la TEL esta por arriba de la media general: 1937-1948, 1977-1986 y 1992-1997, alternando con periodos de crecimiento por debajo del promedio, especialmente 1949-1976, casi 30 años de anomalías negativas. Dado que se ha demostrado que el principal agente de forzamiento de la TEL y tasa de calcificación esquelética en corales escleractinios es la temperatura oceánica superficial [TOS] (Dodge y Lang 1983, Lough y Barnes 1997, 2000, Cohen 2004), se investigó por una posible correlación entre la TOS y la TEL. También en la Figura 3.4 se muestran las anomalías en la TOS con datos filtrados. Los datos de la TOS se obtuvieron para un cuadrante de 2°x2° lat-long, centrado a los 20°N, 96°O (ERSSTv2: Smith y Reynolds 2004). Aunque ambas variables presentan un comportamiento temporal similar, lo que indica una posible covariación, como una serie de anomalías positivas durante las décadas de 1940 y 1990, la correlación estadística entre la TOS y la TEL es muy baja ($r = -0.08$, $p < 0.05$), lo que indica que la TEL posiblemente está respondiendo a otras variables ambientales además de la TOS.

Pätzold y Wefer (1992) examinando un registro de 800 años para *M. cavernosa* de las Bermudas, el más largo reportado para corales escleractinios en el Atlántico, encontraron una relación inversa con la TEL y la temperatura atmosférica, lo cual fue atribuido a la mezcla vertical forzada por el viento, lo que contribuye a disminuir la temperatura, pero también lleva nutrientes a la zona fótica posiblemente favoreciendo el crecimiento coralino. Es notable que la TEL promedio de 3.1 mm/año reportada en las Bermudas es similar a la registrada para el SAV de 2.9 m/año, a pesar de que en las Bermudas la TOS promedio anual de 23.2 °C, es 3.5 °C inferior a la registrada para el SAV de 26.7 °C, ambas calculadas para el periodo 1950-2004 (ERSSTv2, Smith y Reynolds 2004). Incluso la TEL de *M. cavernosa* en el SAV es inferior a la registrada para Jamaica y Belice que presentan TOS promedio anuales más altas. Una posible explicación para una TEL ligeramente más baja de *M. cavernosa*, podría ser que el SAV se desarrolla en un ambiente con un alto grado de turbidez, con una visibilidad baja (<10-12 m) en la capa superficial a través del año (Tunnell 1988). Aunque no existen datos disponibles con respecto a la concentración de sólidos suspendidos en aguas costeras en Veracruz, el SAV está localizado en un área costera en donde el río Jamapa descarga sus aguas todo el año, y está es la causa de la presencia de sedimentos

terrígenos en las áreas inter-arrecifales (Morelock y Koenig 1967). Los corales que habitan en ambientes turbios, están forzados a utilizar una cantidad considerable de sus recursos energéticos para expulsar los sedimentos de su superficie (Hubbard y Pocock 1972); este comportamiento ya ha sido reportado anteriormente para *M. cavernosa* (Bak y Elgerhuizen 1976, Lasker 1980). Datos experimentales disponibles en literatura han demostrado que los corales arrecifales expuestos a una carga alta de sólidos en suspensión, muestran una disminución en la fotosíntesis, debido a una reducción en la intensidad luminosa (Abdel-Salam y Porter 1988). Dado que la fotosíntesis está acoplada al proceso de calcificación en los corales zooxantelados (Furla *et al.* 2000), la consecuencia obvia es un decremento en la TEL, tal y como ha sido reportado para otras especies de coral que se desarrollan en ambientes turbios (Torres y Morelock 2002). Carricart-Ganivet y Merino (2001) analizaron la densidad, la TEL y la tasa de calcificación y encontraron que *M. annularis* en el SAV disminuye su densidad esquelética para poder mantener una TEL alta, lo que significa que la tasa de calcificación también se reduce. Este mecanismo de respuesta no se atribuye suceda en *M. cavernosa*, ya que no se determinó la densidad esquelética.

Así, independientemente de que la TOS promedio es más alta en Veracruz que en las Bermudas, la TEL ahí es inferior, lo que indica que la TOS no es el principal agente de forzamiento del crecimiento para *M. cavernosa*. Quizás, la TEL relativamente baja de esta especie en el SAV pueda ser explicada por un efecto fisiológico adverso debido a la alta concentración de sólidos suspendidos en columna de agua. Esta hipótesis podría ser apoyada por el hecho de que los corales que crecen en aguas prístinas (p. ej. Belice, Florida y Jamaica) muestran tasas más altas de crecimiento (Weber y White 1977). Aunque *M. cavernosa* es una especie dominante en ambientes arrecifales de aguas turbias, debido a su gran capacidad para manejar la lluvia de sedimentos, su éxito ecológico puede depender de la habilidad para direccionar recursos energéticos para la eliminación de sedimentos, en lugar de enfocarlo a otros procesos fisiológicos, tal como el crecimiento. Sin embargo, esta hipótesis de ser adecuadamente abordada en el futuro.

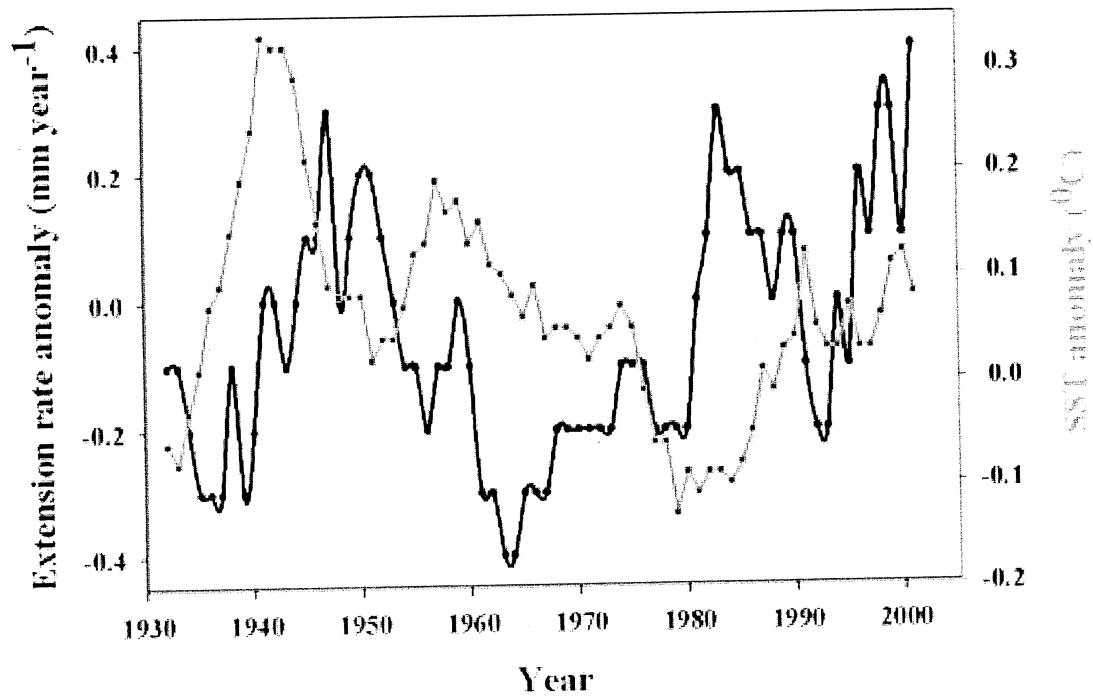


Figura 3.4. Anomalías de la TEL para *M. cavernosa* y la TOS del SAV. Datos filtrados utilizando una media móvil con ventana de 10 años.

CAPÍTULO IV

CRECIMIENTO EN *Montastraea faveolata*: VARIABILIDAD A LARGO PLAZO EN LA TASA DE EXTENSIÓN LINEAL ASOCIADA A LOS CAMBIOS AMBIENTALES DE TEMPERATURA

IV.1 INTRODUCCIÓN

La presencia de bandas anuales de alta y baja densidad en el esqueleto de corales hermatípicos ha permitido la determinación precisa de la edad (Knutson *et al.* 1972, Dodge y Thomson 1974, Hudson *et al.* 1976) y de los parámetros de crecimiento coralino: extensión, densidad y calcificación (Dodge y Brass 1984). Considerando el enorme potencial de los corales escleractinios hermatípicos en la reconstrucción paleoambiental (Druffel 1997, Gagan *et al.* 2000, Cohen y McConnaughey 2003), se ha investigado extensivamente la relación entre el crecimiento y diversos parámetros ambientales tales como temperatura oceánica superficial (TOS), temperatura atmosférica, irradiación solar, intensidad luminosa, precipitación pluvial, nubosidad, y presión atmosférica, intentando determinar una posible relación causa-efecto con la tasa de crecimiento (Dodge y Vaišnys 1980, Lough y Barnes 1997, Berger *et al.* 2000). Independientemente de que otras condiciones y/o parámetros ambientales también ejercen influencia en el crecimiento coralino, entre los que se incluyen: profundidad, zona ecológica arrecifal, distancia de la costa, turbulencia, concentración de sedimentos suspendidos, corrientes de surgencia y/o disponibilidad de nutrientes (Baker y Weber 1975, Glynn 1977, Dodge y Vaisnys 1977, Hudson 1981, Cruz-Piñon *et al.* 2003), se ha demostrado que la TOS es el principal agente de forzamiento sobre la tasa anual de extensión esquelética [TEL] (Weber *et al.* 1975, Dodge y Lang 1983, Lough y Barnes 1997, 2000, Carricart-Ganivet 2004).

El coral escleractinio *Montastraea faveolata* es una especie abundante y ampliamente distribuida en el Atlántico Tropical Occidental (ATO), donde se le considera uno de los constructores arrecifales más importantes, al igual que las demás especies del género: *M. annularis*, *M. franksi* y *M. cavernosa* (Kramer 2003). En el Sistema Arrecifal Veracruzano (SAV), en el Sur del Golfo de México (SGM), estas especies co-ocurren a profundidades >6 m, donde son las especies dominantes y llegan a alcanzar las mayores tallas (Horta-Puga 2003). Existen varios estudios que registran el crecimiento de *M.*

annularis para el SGM (Carricart-Ganivet *et al.* 1984, 2001, Cruz-Piñón, *et al.* 2003, Carricart-Ganivet 2004), sin embargo no se tiene datos sobre crecimiento para esta especie en el SGM. Así, los objetivos del presente estudio incluyen presentar el primer registro sobre crecimiento para esta especie en el SGM, determinando la tasas retrospectivas de extensión lineal y su variabilidad intra- e intercolonial, así como determinar la relación con los factores ambientales o agentes de forzamiento externo que modulan la tasa de crecimiento a largo plazo.

IV.2 MATERIALES Y MÉTODOS

En Julio del 2003 se recolectaron cuatro núcleos de tres colonias saludables de más de 2 m de altura, del coral escleractinio *M. faveolata* del SAV en el SGM, utilizando un equipo hidráulico de perforación submarina (nucleador). En el arrecife Anegada de Adentro, talud NO, a ~7m (19°13'45.1"N, 96°03'46.9"O), se localizaron dos colonias a 3m de distancia entre si, las que se denominaron MFAD1 y MFAD2. De la primera se extrajeron dos núcleos MFAD1-A y MFAD1-B, separados 50 cm. En el arrecife Isla Verde (19°11'51.9"N, 96°04'04.0"W) sobre el talud S, a ~7m, se localizó una tercera colonia: MFIV. Cada colonia fue nucleada siguiendo el eje de crecimiento máximo. Cada núcleo fue seccionado a lo largo con una sierra de corte de doble hoja con discos de filo diamantado para obtener lajas de 9-10 mm de espesor. De cada laja se obtuvo una placa radiográfica (Figura 4.1) utilizando una unidad de rayos X Picker G850S utilizando los siguientes parámetros de exposición: distancia focal 1m, intensidad 200 mA, poder 31-34 Kv, tiempo de exposición 0.05s. Sobre cada placa radiográfica se colocó una lámina de acetato transparente en la cual se dibujo cuidadosamente el contorno de la laja y de cada una de las bandas anuales de crecimiento (**BAC**). Adicionalmente y para evitar el sesgo causado por tasas de crecimiento diferenciales en zonas no ubicadas sobre el eje de crecimiento máximo, se dibujó una línea siguiendo la trayectoria de crecimiento de un solo corallito que estuviera precisamente ubicado en esa zona (Lough 2004). Sobre la línea se ubicó la posición de las BAC, y se midió su extensión con un micrómetro graduado tipo Vernier de 0.02 mm de precisión. A la última banda depositada en la parte superior de cada núcleo se le asignó el año 2003, y así sucesivamente a cada BAC hasta la parte final de cada núcleo (Carricart-Ganivet *et al.* 1994).

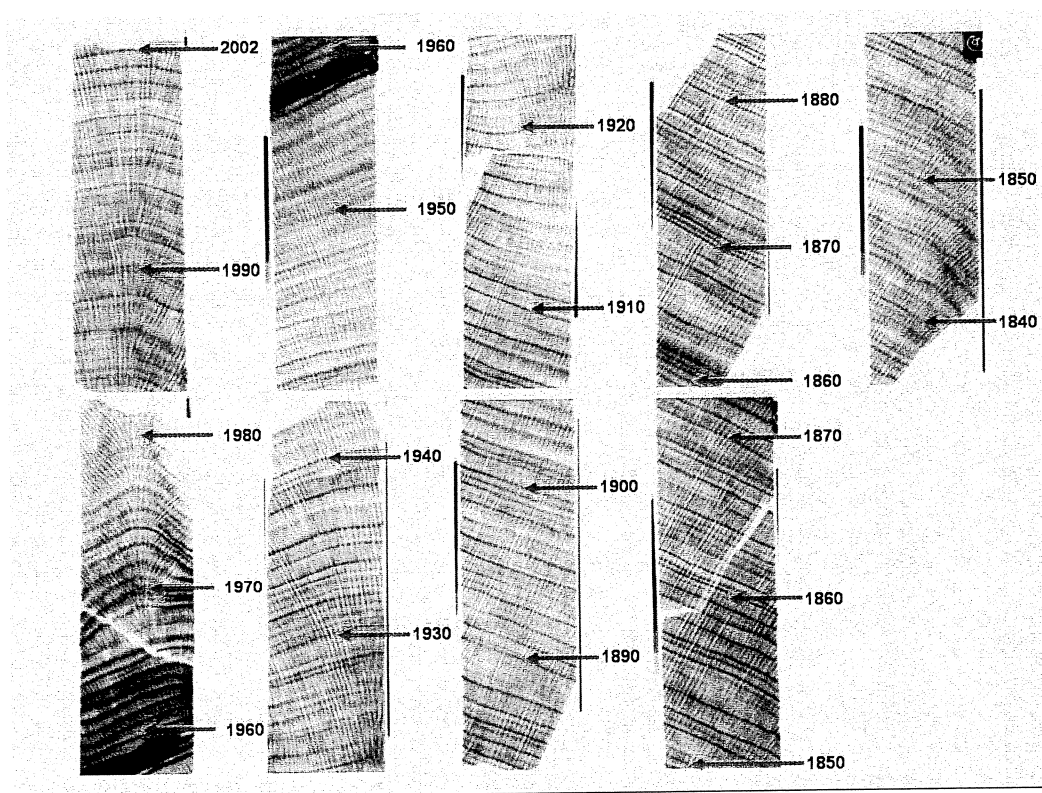


Figura 4.1 Núcleo MFAD1-B. Fotocomposición mostrando las bandas anuales de crecimiento y la secuencia de crecimiento de las lajas del núcleo. Los números indican el año de depositación de la banda anual.

IV.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

IV.3.1 El año coral y tiempo de formación de las BAC

En general en el extremo superior en todos los núcleos se apreció una banda de baja densidad (**BBD**) de extensión similar a las de años anteriores, lo que sugiere que estaría próxima a iniciarse la depositación de la banda de alta densidad (**BAD**). En el caso del núcleo MFIV se observó el inicio de la formación de la BAD, lo que confirma la hipótesis anterior. Así, se considera que la BAD se forma durante el verano boreal de julio a septiembre, y la BBD en el periodo restante de octubre a junio, al igual que en *M. annularis* (Hudson *et al.* 1976, Carricart-Ganivet *et al.* 1974) y *M. faveolata* (Hudson *et al.* 1994), aunque también se ha reportado que *M. faveolata* de Puerto Rico, forma la BAD en primavera (Watanabe *et al.* 2001). Así el “año coral” se considera inicia en octubre y termina en septiembre del año calendario sucesivo.

IV.3.2 Tasa anual de extensión lineal

Los resultados del análisis de las radiografías de cada núcleo, para determinar la TEL en *M. faveolata* se presentan en la Figura 4.2. Los promedios generales de crecimiento, las tasas anuales mínima y máxima registrada, la edad y el número de bandas utilizadas para determinar la TEL para cada colonia y/o núcleo, se presentan en la Tabla 4.1. Todos los núcleos presentan más BAC de las que fueron utilizadas para determinar la TEL, ya que hacia la parte final, en todos los casos, el núcleo ya no se ubicó sobre el eje máximo de crecimiento, lo que impedía obtener datos confiables (Lough 2004). La TEL muestra un intervalo amplio de variación 4.9-19.3 mm/año, con un promedio general de 11.0 mm/año. Para efectos comparativos también se incluye en la Tabla 4.1 la TEL promedio para el periodo 1967-2002, que es de 10.8 mm/año, periodo en el que se cuenta con registro para todos los núcleos. Se considera que esté último valor representa una estimación más confiable de la TEL promedio para esta especie en el SGM. Aunque el valor promedio para cada colonia y/o núcleo puede parecer diferente (Figura 4.3), se encontró que no existen diferencias significativas entre ellos (prueba de rangos de Kruskal-Wallis, $H_{\text{calculada}}=5.42 < H_{(k-1=3, \alpha=0.05)}= 7.81$), lo que implica que no existen diferencias en la TEL a nivel intracolonia (núcleos MFAD1-A y MFAD1-B) e intercolonial.

Table 4.1

Tasas de extensión lineal anuales de <i>M. faveolata</i>, SAV, SGM					
	MFAD1-A	MFAD1-B	MFIV	MFAD2	Total
Edad	94	169	63	50	---
Bandas	77	156	44	37	314
cuantificadas					
TEL Min ^a	4.9	5.5	7.7	7.1	4.9
TEL Max ^a	19.3	18.6	13.4	14.3	19.3
TEL Prom ^a	11.6	11.2	9.7	10.5	11.0
TEL Prom ^{a,b}	11.7	11.5	9.7	10.5	10.8

^a mm/año.

^b TEL Promedio que sólo incluye los último 35 años de crecimiento (1967-2002).

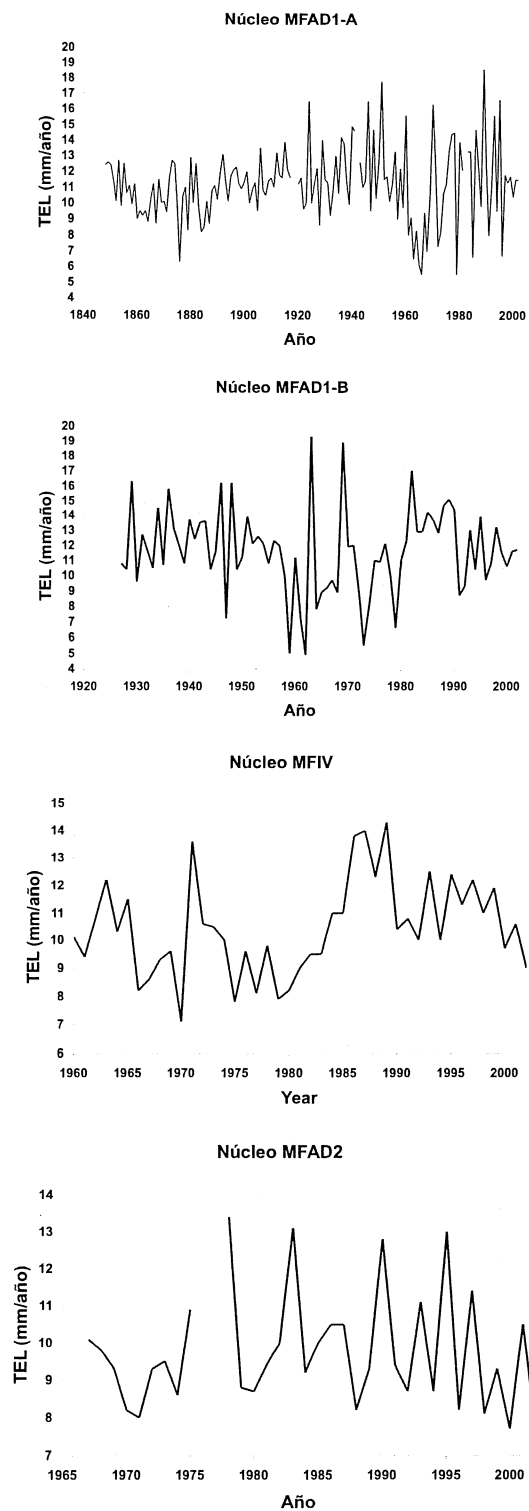


Figura 4.2 TEL anuales en *M. faveolata* del SAV para cada núcleo.

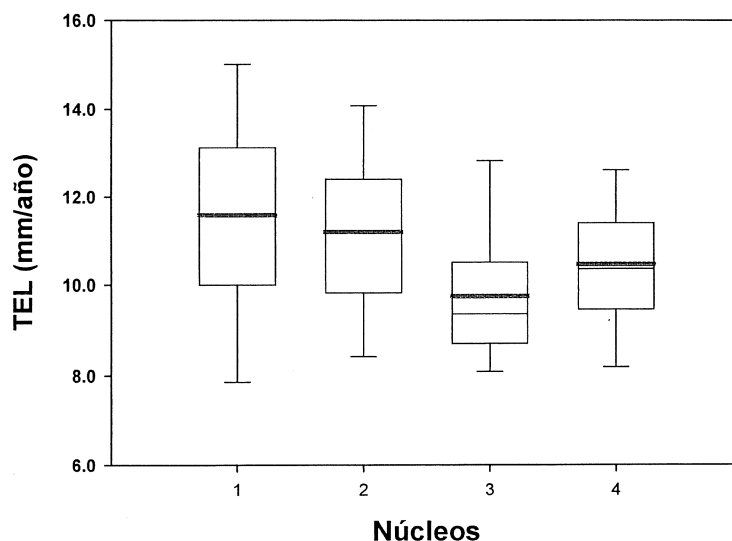


Figura 4.3 Variabilidad en la TEL para cada núcleo en *M. faveolata*, SAV, SGM. La línea azul representa la media. La línea negra es la mediana. La caja representa los percentiles al 25 y 75%, y las barras los percentiles al 10 y 90%. 1= MFAD1-A. 2= MFAD1-B. 3=MFAD2. 4=MFIV.

Montastraea faveolata crece vigorosamente en el SGM si se compara la TEL para el SAV con respecto a las registradas para otras zonas del ATO (Tabla 4.2). La TEL para *M. faveolata* del SAV de 10.8 mm/año, es el segundo registro más alto para esta especie, sólo superado en Curazao con 11.9 mm/año (Van Veghel & Bosscher 1995). Incluso es más alto que los 8.6 mm/año registrados para *M. annularis* su especie hermana en el SAV (Carricart-Ganivet *et al.* 1994) y en general en el ATO (Carricart-Ganivet y Merino 2001).

Es importante destacar que el SGM en general y el SAV en particular, se encuentran ubicados en una zona influenciada por descargas fluviales cuantiosas (Morelock y Koenig 1967), que acarrear volúmenes considerables de sólidos en suspensión, ocasionando que las aguas costeras presenten una alta turbidez (Tunnell 1988, 1992). Bajo este cuadro ambiental se considera al SGM como un área con condiciones subóptimas para el desarrollo arrecifal (Carricart-Ganivet y Horta-Puga 1993), en el cual algunas especies de corales escleractinios han sido afectadas negativamente, al parecer, presentando una tasa de crecimiento más baja, como es el caso de *M. cavernosa* (ver capítulo anterior); o en *M. annularis*, que presenta una tasa de crecimiento similar a

la que se registra en otras localidades del ATO, pero a costa de formar un esqueleto menos denso, para compensar una disminución en la tasa de calcificación (Carricart-Ganivet y Merino 2001).

Tabla 4.2
Tasa de crecimiento registradas para *Montastraea faveolata*

Autor	Localidad	Periodo	Condiciones (aguas)	TEL (mm/año)
Hudson et al. 1994	Florida	Reciente	Claras	8,3
Van Veghel y Boscher 1995	Curazao	Reciente	Claras	11,9
Chiappone et al. 2001	Rep. Dominicana	Reciente	Aguas Claras: 4-10 m	7,6
Cruz-Piñon et al. 2003	Caribe Mexicano	Reciente	Claras	6,0 - 7,2
Villinsky 2003	Cayos de Florida	Reciente	Claras: 3 m	6,1
			Claras: 18 m	3,4
Cuevas et al. 2006	Rep. Dominicana	Holoceno	Turbio	1,3 - 4,5

IV.3.3 La TOS como un agente de forzamiento de la TEL

La Figura 4.4 muestra la TEL para cada uno de los núcleos coralinos del SAV, incluyendo la tendencia temporal obtenida a partir del cálculo de la media móvil de 10 años, durante el periodo en el cual existen datos para todos los núcleos (1967-2002). Si bien los datos de la TEL para cada núcleo tienen una gran variabilidad, visualmente se aprecia una ligera tendencia en todos los registros de incremento de la TEL desde la década de 1970 hasta principios de la década de 1990. Para determinar si existe una tendencia real de aumento en la TEL, se calcularon los promedios aproximadamente decadales, utilizando un registro compuesto de los datos de todos los núcleos (Figura 4.5). Los promedios por década fueron de 10.1 ± 2.6 mm/año para la década de 1970 (1967-1980); para 1980 (1981-1990) el promedio se incrementó a 12.1 ± 2.5 mm/año; y en 1990 (1991-2002) nuevamente bajo hasta 10.7 ± 2.0 mm/año. Si bien la tendencia observada se confirma mediante la diferencia entre los promedios aproximadamente decadales, las diferencias interdecadales no son estadísticamente significativas (prueba de rangos de Kruskal-Wallis, $H_{calculada} = 4.83 < H_{(k-1=2, \alpha=0.05)} = 5.99$), lo cual no resulta inesperado dado que en general las tasas de crecimiento en corales escleractinios presentan una gran variabilidad interanual (Lough y Barnes 1997, Bessat y Buigues 2001).

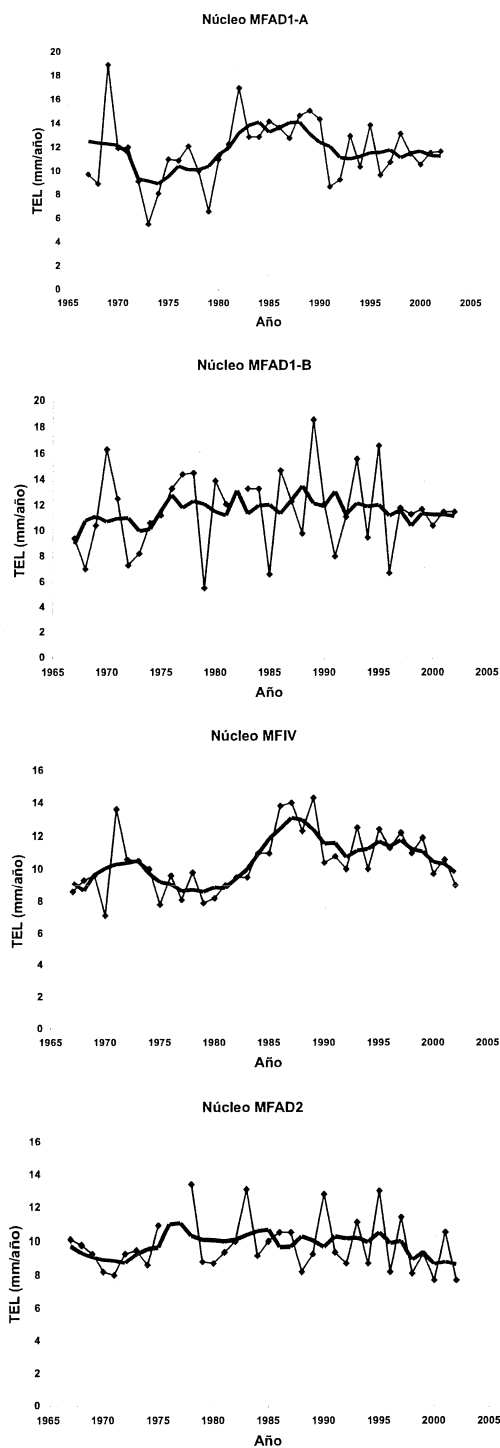


Figura 4.4 Gráfico comparativo mostrando la TEL en *M. faveolata* en cada núcleo para el periodo 1967-2002. La línea negra muestra la tendencia general obtenida de la aplicación una media móvil con una ventana de 10 años.

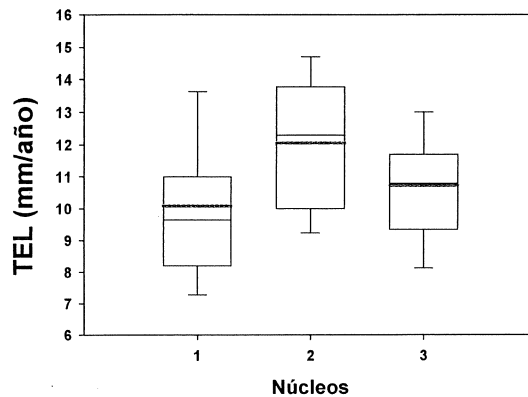


Figura 4.5 TEL promedio por periodos, calculados a partir de todos los datos de todos los núcleos. La línea azul es la media y la negra la mediana. La caja representa los percentiles al 25 y 75%, y las barras los percentiles al 10 y 90%. 1= 1970. 2= 1980. 3= 1990 .

Dado que la TEL presenta un comportamiento temporal similar para todos los núcleos muestreados, en el periodo en que todos los registros coinciden (1967-2002), se consideró la posibilidad de que la tasa de crecimiento coralino, y por tanto las tendencias observadas, estuviera modulada por un agente de forzamiento externo. Así, se investigó la relación que guarda con la TOS, ya que esta variable ambiental es reconocida como el principal agente de forzamiento de la TEL (Dodge y Lang 1983, Lough y Barnes 1997, Carricart-Ganivet 2004). Utilizando los datos de la TOS para el SAV (ERSSTv2, 19°N, 95°W: Smith y Reynolds 2004), se buscó el grado de correlación entre la TEL y diversas variantes de la TOS como son el promedio anual, los promedios estacionales, el promedio mensual mínimo, etc. Asimismo se determinó la correlación entre los datos crudos y/o filtrados usando medias móviles con varias ventanas temporales. Finalmente se encontró que el parámetro que al parecer está modulando la TEL en *M. faveolata*, es la TOS promedio del mes más cálido en el año (TOS_{max}), es decir la TEL está respondiendo a la temperatura promedio mensual máxima que se registre durante cada año, y que usualmente corresponde al mes de agosto o septiembre. La Figura 4.6 muestra las series de datos filtrados (media móvil con ventana de cinco años, los previos al especificado para el año respectivo, de este modo sólo se incluyen datos para el periodo 1971-2002) para el promedio general de la TEL para todos los núcleos y para la TOS_{max} registrada. Como se puede apreciar la TEL y la TOS_{max} presentan tendencias similares a lo largo del tiempo, lo que indica que están covariando. Sin embargo, la

relación se pierde después de 1997, cuando la TOS_{max} alcanza valores ≥ 29.4 °C continuando su tendencia de aumento, mientras que la TEL muestra la tendencia inversa.

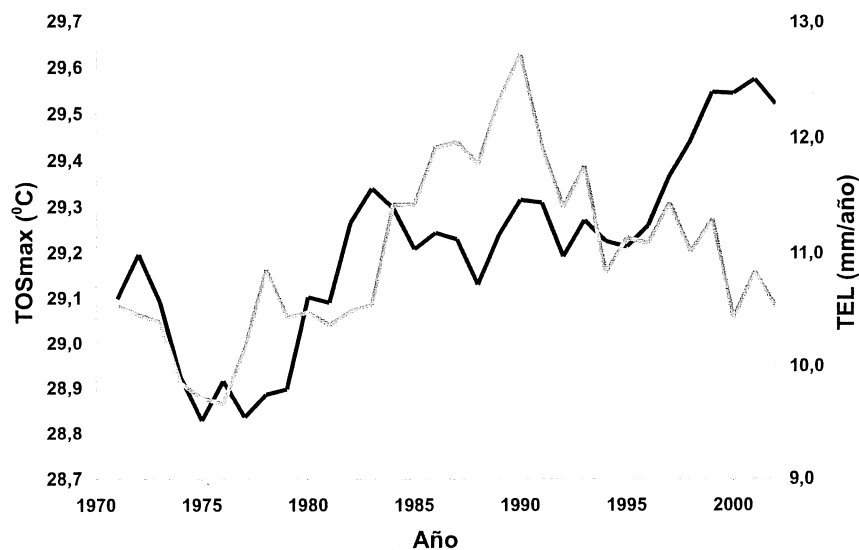


Figura 4.6 Tendencia general en la TEL para el periodo 1971-2002 (media móvil de 5 años). Línea gris = promedio de todos los núcleos. Línea negra = TOS promedio mensual máxima (ERSSTv2).

Un análisis de correlación simple entre las series de datos, para el periodo en el cual ambas variables muestran tendencias similares (1971-1996), mostró una alta correlación ($r= 0.69$, $p < 0.05$); en este periodo la TOS_{max} presentó valores de 28.8-29.3 °C. Asimismo, para el periodo 1997-2002, en los que la TOS_{max} varía de 29.4-29.6 °C, la correlación también es alta sólo que negativa ($r= -0.58$, $p < 0.05$). Un análisis de regresión lineal simple entre las variables muestra que, en el intervalo de temperaturas que se presentan en el periodo 1971-1996 (Fig. 4.7), por cada 0.1 °C de aumento en la TOS_{max} , la TEL se incrementa en ~ 0.4 mm/año. Mientras que para el periodo 1997-2002 (Fig. 4.8), por cada 0.1 °C de aumento en la TOS_{max} , la TEL disminuye en ~ 0.3 mm/año. En síntesis, cuando la TOS_{max} es ≥ 29.4 °C, la TEL en *M. faveolata* disminuye, y la relación tiene cierta capacidad predictiva, ya que la TEL esperada para un año específico, se puede calcular a partir de promediar la TOS_{max} de los últimos cinco años, para después utilizar cualquiera de las dos ecuaciones, según sea la temperatura obtenida.

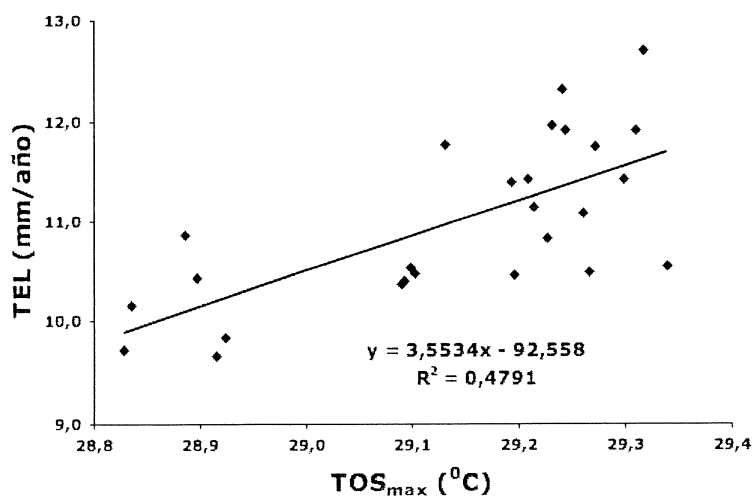


Figura 4.7 Análisis de regresión lineal simple entre la TEL y la TOS_{max} para el periodo 1971-1996.

De los resultados se infiere que la TEL en *M. faveolata* está modulada, a largo plazo, por el régimen de la TOS durante el verano, presentando una relación positiva y acumulativa (la correlación es entre el promedio de los últimos 5 años) con la temperatura mensual promedio más alta que se registre cada año. Sin embargo esta relación se hace negativa si la TOS_{max} es $\geq 29,4$ °C. Por tanto, el hecho de que la TEL esté respondiendo a los cambios de la TOS_{max} en verano, sugiere que el proceso de calcificación está siendo modulado internamente por el cambio de temperatura ambiental.

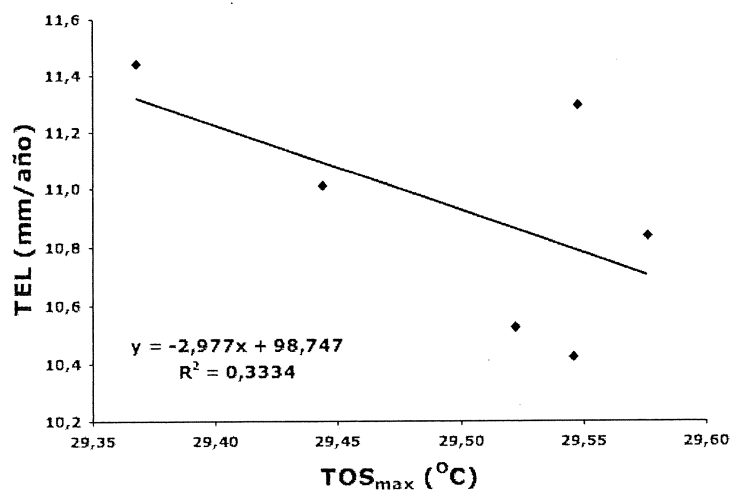


Figura 4.8 Análisis de regresión lineal simple entre la TEL y la TOS_{max} para el periodo 1997-2002.

Es importante hacer notar que ya anteriormente se ha registrado el hecho de que la TEL en corales hermatípicos en el Golfo de México, varía en función de la temperatura ambiental, como es el caso de *M. annularis* de East Flower Garden Bank (EFGB) frente a las costas de Texas, el cual la TEL varía en relación a la temperatura promedio invierno-primavera (Dodge y Lang 1983), que a su vez está asociada a cambios en el régimen de circulación atmosférica que influye a escala interdecadal en el clima del Golfo de México (Slowey y Crowley 1995); y no de la TOS_{max} como en *M. faveolata* del SAV. ¿Cuál es la razón de la diferencia? La Figura 4.9 representa el régimen de variación promedio mensual de la TOS para el SAV [19.5°N, 96.5°W] y para el EFGB [27.5°N, 93.5°W] (DASILVA MSD94: da Silva *et al.* 1994).

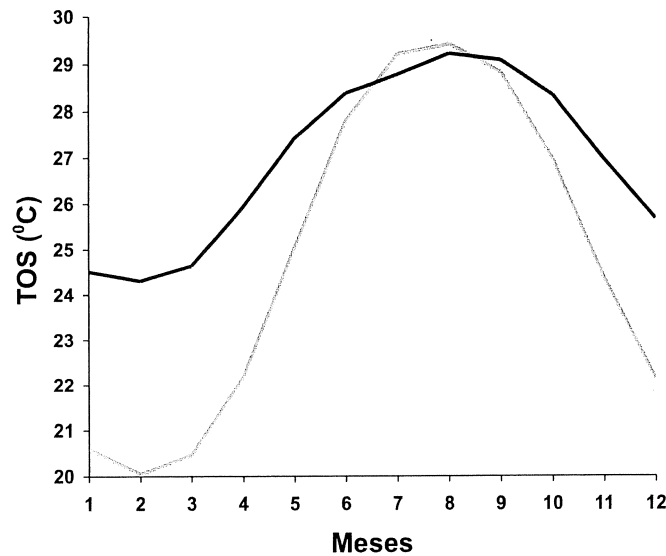


Figura 4.9. Gráfico comparativo del régimen anual de la TOS para el SAV (línea negra) y para East Flower Garden Bank, Texas (línea gris) (DASILVA MSD94: da Silva *et al.* 1994).

Como es posible apreciar, las temperaturas promedio mensuales para el verano son similares en ambos casos $>28^{\circ}\text{C}$. En cambio, la TOS promedio para la temporada de invierno en EFGB es de 20.2°C , y de 24.3°C en el SAV, poco más de 4°C más baja en EFGB. Estas diferencias en el régimen de anual de la TOS, se deben a la posición latitudinal de cada zona arrecifal, ya que mientras el SAV se localiza a los 19°N , el EFGB se localiza a los 27°N . Bajo este conjunto de condiciones climáticas, el ambiente en el EFGB, podría considerarse más adverso durante la época de invierno, con temperaturas bajas cercanas al límite óptimo para el crecimiento coralino, lo cual explicaría la mayor correlación entre la TEL de *M. annularis* en esa zona, con los promedios de temperatura invernales. Así, inviernos más cálidos significan mayores tasas de crecimiento, y viceversa. En cambio, dado que en el SAV las temperaturas promedio siempre están por arriba de los 24°C , no resulta sorprendente que la TEL en *M. faveolata* esté modulada por los máximos de temperatura en verano.

Es ampliamente conocido que en el verano se lleva a cabo la reproducción en muchas especies de corales escleractinios, principalmente en especies masivas como es el caso de *Montastraea* spp. (Szmant 1986, Harrison y Wallace 1990). De hecho, se tiene registrado que *M. faveolata* en el SAV, desova durante el mes de agosto (Beaver *et al.* 2004). Así, es de esperarse que los recursos energéticos disponibles durante el verano

se dirijan principalmente a garantizar el éxito reproductivo, precisamente durante la etapa en la que se está formando la BAD, en lugar de enfocarse hacia el crecimiento (Wellington y Glynn 1983), lo que podría ser la explicación al hecho de la BAD sea menos extensa que la BBD (ver figura 3.1). Sin embargo, dado que el proceso de calcificación, responsable de la depositación del carbonato esquelético, es un proceso químico-fisiológico acoplado y complejo, en el que juegan un papel importante las zooxantelas endosimbiontes presentes en el tejido gastrodérmico (Furla *et al.* 2000, Cohen y McConnaughey 2003), es plausible imaginar que un aumento en la temperatura ambiental durante la época reproductiva (TOS_{max}) por mínimo que esté sea ($0.1\text{ }^{\circ}\text{C}$), favorecerá una actividad metabólica más alta en la zooxantelas, lo que actuará sinérgicamente favoreciendo la calcificación, y por tanto el crecimiento coralino. Finalmente, es importante destacar que si bien la TEL en corales escleractinios se ha intentado utilizar como una herramienta en la reconstrucción paleoclimática, como en el caso de *Porites lutea* en Xisha Yongxing, China (Nie *et al.* 1999), los resultados no han sido los esperados, y son superados, con mucho, por los datos geoquímicos (Sr/Ca, Mg/Ca y $\delta^{18}\text{O}$) contenidos en el mismo esqueleto coralino, los que se consideran un verdadero proxy de la TOS.

IV.3.4 Tendencias de la TEL durante los siglos XIX y XX

Considerando que no existen diferencias significativas entre la TEL mostrada por cada uno de los núcleos, lo que indica que la tendencia/variación en la tasa de crecimiento a lo largo del tiempo probablemente es similar para todos los individuos/colonias en el SAV, se consideró analizar el registro del núcleo MFAD1-B, que es el más largo, abarcando de 1848-2002 (Figura 4.10), para determinar si existen tendencias locales y/o regionales en la tasa de crecimiento de corales escleractinios del Golfo de México durante la segunda mitad del siglo XIX y el siglo XX, comparando con los registros previamente publicados.

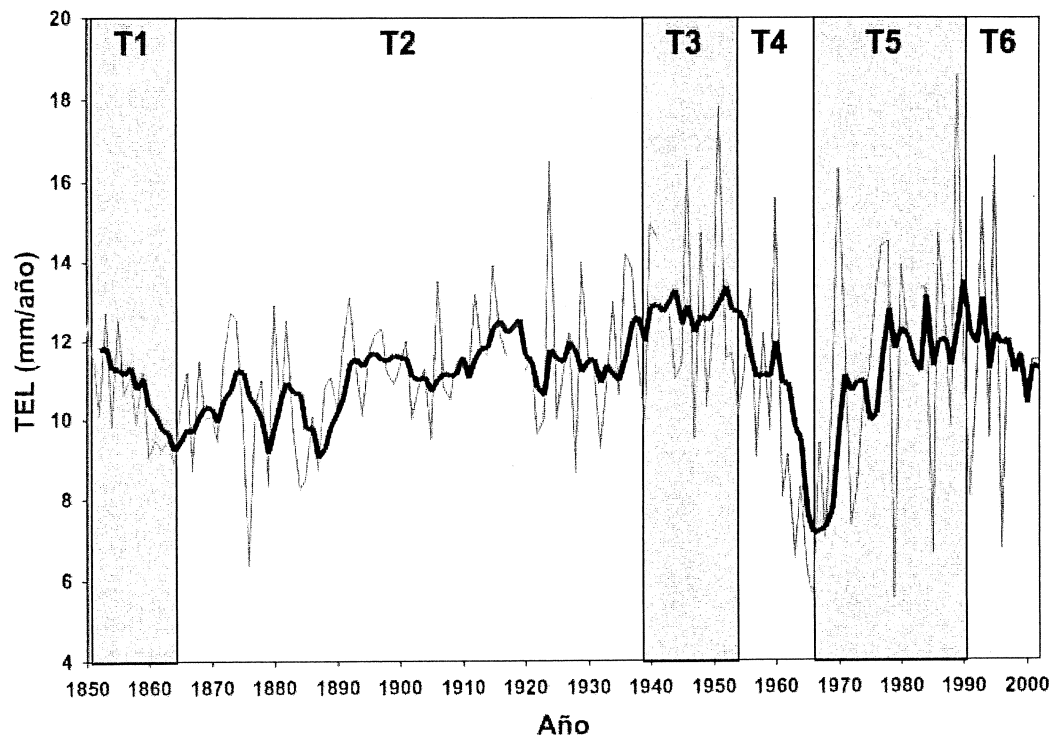


Figura 4.10. Registro de la TEL del núcleo MFAD1-B, para el periodo 1848-2002. La línea negra muestra la media móvil de 5 años. T1-T6 = tendencias temporales.

Derivado del análisis gráfico se determinaron las siguientes tendencias o patrones temporales de comportamiento en la TEL, mismos que están señalados en la Figura 4.10 con el prefijo T:

- (1) 1848-1865 (T1): Periodo en el cual la TEL muestra una tendencia de disminución, de un valor inicial de 12.1 mm/año, hasta el año de 1864 que llega a su valor mínimo de 8.8 mm/año.
- (2) 1865-1938 (T2): La TEL muestra un incremento paulatino desde mediados del Siglo XIX hasta fines de los 1930's. Es importante mencionar que en este periodo se pueden observar varios lapsos durante los cuales se aprecia una disminución importante de la TEL: 1876-1879, 1884-1887, 1902-1905, 1922-1923.
- (3) 1938-1953 (T3): Es el periodo con la TEL promedio más alta de 12.6 mm/año.
- (4) 1953-1965 (T4): En este periodo la TEL desciende drásticamente hasta su nivel promedio más bajo de 10.2 mm/año en la década de los 1960's.

(5) 1965-1990 (T5): Etapa en que la TEL repunta nuevamente aumentado constantemente hasta principios de los 1990's.

(6) 1990-2002 (T6): Etapa final en la que la TEL presenta otra vez una disminución paulatina.

Es importante destacar que algunas de las tendencias observadas, también han sido anteriormente registradas en *Montastraea* en el Golfo de México y las áreas aledañas del Caribe Mexicano y Florida. Hudson (1981) registró para *M. annularis* colectados en zonas someras protegidas (inshore reefs) en Florida, que durante el periodo 1943-1953, se registra la TEL más alta (~T3), para luego disminuir continuamente hasta 1973 (~T4), y nuevamente entrar en una fase de aumento hasta el final del registro en 1978 (~T5). Utilizando el mismo registro compuesto de crecimiento de 12 colonias de *M. annularis* de los East Flower Garden Banks, Texas, Hudson y Robbin (1981), Dodge y Lang (1983) y Slowey y Crowley (1995), encontraron que la TEL para el periodo 1886-1907 fue de 7.9 mm/año (~T2), esta se incrementó a 8.8 mm/año durante el periodo 1908-1957 (~T3), descendiendo hasta 7.0 mm/año para el periodo 1957-1979 (~T4), para incrementarse a 9.0 mm/año en 1988-1989 (~T5); aunque el registro compuesto total normalizado con respecto a la TEL promedio anual, mostró un patrón temporal diferente, donde no se observa la tendencia T2 (Dodge y Lang 1983). En un estudio muy detallado sobre el crecimiento de *M. annularis* morfotipo 2 (*sensu* Knowlton *et al.* 1992), actualmente reconocido como *M. faveolata*, al Este de Florida, Hudson y colaboradores (1994) presentan un registro compuesto o serie de tiempo maestra con los registros de 10 núcleos que abarcan de 1860-1986. En esta zona las tendencias a largo plazo difieren de lo registrado en el presente estudio. El periodo inicial de 1860-1910 presenta una gran variabilidad, con una TEL arriba del promedio general de 8.3 mm/año; después durante el periodo 1910-1930 se registra la TEL promedio máxima de 9.2 mm/año, para luego disminuir a 8.5 mm/año entre 1930-1950, y continuar su descenso hasta llegar a 7.5 mm/año en el periodo 1950-1984. Este último periodo es el que se puede considerar equivalente al periodo T4. Finalmente, en un estudio sobre *M. annularis* que abarca dos localidades del Caribe Mexicano, Carricart-Ganivet y colaboradores (2000) registran una tendencia de aumento en la TEL de 1980-1995 (~T5).

Es de hacer notar que las tendencias a largo plazo del crecimiento en corales escleractinios observadas en otras regiones, principalmente en el hemisferio sur, son en general diferentes, como es el caso de *Porites* spp. de la Gran Barrera (Lough y Barnes 1997), *Porites lutea* de la Polinesia (Bessat y Buigues 2001), *Pavona clavus* de las Galápagos (Dunbar *et al.* 1994), y *M. cavernosa* de las Bermudas (Berger *et al.* 2002).

El clima del Golfo de México básicamente está modulado por el cambio estacional de posición de la zona de convergencia intertropical que regula el régimen de vientos, temperatura oceánica y atmosférica y precipitación pluvial (Hastenrath 1976, Nobre y Shukla 1996, Landsea *et al.* 1999, Giannini *et al.* 2001, Marshall *et al.* 2001, Jáuregui 2003). En general en verano que es la época lluviosa, la TOS llega hasta 28-29 °C, con vientos del E y SE de 4.9 m/s. Durante el invierno se presenta un gradiente en la TOS, con temperaturas en el SE de 24°C que disminuyen paulatinamente hacia el NW hasta los 19°C (Zavala-Hidalgo *et al.* 2002). La presencia de este gradiente de temperaturas, implica un régimen climático ligeramente distinto para cada región del Golfo de México (Adem *et al.* 1991). Adicionalmente, durante la época invernal, se presentan varios frentes fríos (“Nortes”) asociados a la formación de ondas ciclónicas en las latitudes medias, que generan viento del norte y bajas temperaturas (Slowey y Crowley 1995, Lutgens y Tarbuck 2000). Considerando este cuadro de condiciones ambientales más o menos homogéneo para todo el Golfo de México, no resulta extraño que los corales escleractinios dentro de esta área geográfica, presenten una respuesta similar en su tasa de crecimiento con respecto a las condiciones ambientales, lo que se evidencia por presentar las mismas tendencias a largo plazo en la TEL (Hudson y Robbin 1981, Dodge y Lang 1983, Slowey y Crowley 1995), que no comparten con corales de otras áreas geográficas.

Finalmente es importante destacar que el utilizar un registro simple (de una sola colonia o individuo) no permite obtener resultados concluyentes sobre las tendencias temporales de crecimiento ya que, al no tratarse de un registro compuesto que promedie la respuesta de múltiples individuos, no se suprime la variabilidad intrínseca propia, genéticamente codificada, además de la historia individual de respuesta ante las condiciones ambientales imperantes, (Slowey y Crowley 1995). Por lo anterior, si bien no se descarta la posibilidad de utilizar la TEL como un proxy que permita la reconstrucción retrospectiva de la TOS, se confirma el hecho de que es indispensable

contar con numerosos registros para que, con un enfoque similar al de los estudios dendrocronológicos, sea posible hacer reconstrucciones confiables (Dodge y Lang 1983, Slowey y Crowley 1995).

IV.3.5 Crecimiento coralino y cambio climático global

Estudios recientes sobre la variabilidad climática en el Hemisferio Norte, principalmente en la región del Atlántico, sugieren que durante el último milenio el clima se ha caracterizado por presentar una disminución irregular pero constante en la temperatura ambiental promedio, seguida por un periodo de calentamiento sin precedentes, de ~ 0.6 °C, durante el siglo XX, y presentándose en los últimos 15 años los registros más altos de temperatura (Jones *et al.* 2001, Mann y Jones 2003). Asimismo, se considera que la causa primaria de este fenómeno de calentamiento global se debe a un aumento en la concentración atmosférica de los denominados “gases de invernadero” (CO_2 , CH_4 , N_2O , CFCs y O_3) producido principalmente por el uso de combustibles fósiles, aunado a cambios en el uso de suelo derivado de la deforestación para la ampliación de áreas urbanas y agrícolas, que contribuyen a modificar el balance de energía a escala global (Houghton *et al.* 1999, 2000). Entre los reales y potenciales efectos que el fenómeno de calentamiento global pudiera ejercer sobre los corales escleractinios se han documentado los siguientes: (1) un aumento en la incidencia del fenómeno de blanqueamiento, causado por la expulsión de las zooxantelas endosimbiontes por estrés térmico, lo que eventualmente puede conducir a la muerte de la colonia (Glynn 1996, Wilkinson 2000); (2) cambios en la estructura de la comunidad coralina por mortalidad de especies no termotolerantes (Riegl 2003); (3) disminución en la tasa de calcificación coralina a consecuencia de la disminución del índice de saturación de la aragonita (Ω) en columna de agua, por un incremento en la concentración de H^+ producto de la disolución de CO_2 atmosférico antropogénico (Kleypas *et al.* 1999, Langdon *et al.* 2000, 2003); y (4) disminución en la tasa de crecimiento (Lough y Barnes 2000). Por lo anterior, es previsible que, de continuar el ascenso en las temperaturas ambientales, esta tenga efectos deletéreos sobre las poblaciones de corales escleractinios.

Analizando la Figura 4.6, se observa que la correlación (covariación) entre la TOS_{max} y la TEL se pierde después de 1997, fecha a partir de la cual la tendencia a largo plazo (cinco años continuos al menos) de la temperatura promedio del mes más cálido del año rebasa los 29.3 °C, temperatura que de sostenerse en el tiempo al parecer representa el

límite máximo tolerable por *M. faveolata*. Por tanto, ¿Se podría considerar que la disminución en la TEL debido a las altas temperaturas en verano en la última década, es una evidencia del efecto deletéreo causado por el cambio climático global sobre el crecimiento coralino? La respuesta requiere de un análisis más detallado de los datos disponibles.

La Figura 4.11 muestra el registro histórico de la TOS_{max} para el SAV. En ella se puede apreciar que el límite establecido de $29.4\text{ }^{\circ}\text{C}$ también es rebasado durante las décadas de 1930 y 1950. Incluso en este periodo la TOS promedio anual para el SAV también presenta valores altos ($>26.6\text{ }^{\circ}\text{C}$). Sin embargo la TEL en lugar de disminuir presenta valores promedio más altos que en la década de 1990 (ver Figura 4.10). ¿Por qué no se manifiesta una disminución concomitante en la TEL para ese periodo? Se debe hacer notar que el registro de la TEL para ese lapso sólo está representado por los datos de una sola colonia, lo que limitaría el grado de confiabilidad de los datos (Dodge y Lang 1983, Slowey y Crowley 1995), y por tanto las observaciones hechas con base en ellos no podrían ser conclusivas. Aún así, para el periodo en que se cuenta con datos más confiables de crecimiento, por representar un promedio de todos los núcleos (1967-2002), la TOS promedio anual durante la década de 1990 también muestra una tendencia general a la disminución, a valores de hasta $0.3\text{ }^{\circ}\text{C}$ por debajo del promedio (Figura 4.11), lo que sugiere que la disminución en la TEL, pudiera estar modulada por un efecto combinado (aditivo), de disminución en la TOS promedio anual y aumento en la TOS_{max} . Por tanto, si bien es posible que la frecuencia de máximos promedio mensuales anuales ($>29.4\text{ }^{\circ}\text{C}$) haya aumentado por efecto del fenómeno de cambio climático, lo que implicaría un descenso en la TEL, esto se ha combinado con una disminución a nivel regional en la TOS promedio, por lo cual no es posible concluir categóricamente que este fenómeno este afectando el crecimiento coralino.

IV.3.6 Conclusiones

De los resultados obtenidos se concluye lo siguiente: (1) no existen diferencias significativas en la TEL a nivel intra- e intercolonial; (2) la TEL promedio anual (10.8 mm/año) de *M. faveolata* en el SAV, el cual es el segundo registro más alto para esta especie en el ATO; (3) la TEL en *M. faveolata* está modulada, a largo plazo, por la TOS_{max} , lo que implica que la TEL se incrementa conforme la TOS_{max} aumenta en el intervalo de $28.8\text{-}29.3\text{ }^{\circ}\text{C}$, cuando la TOS_{max} es $\geq 29.4\text{ }^{\circ}\text{C}$, la relación se invierte, por lo

cual cuando la temperatura acumulativa promedio durante los últimos cinco años iguala o rebasa los 24.4 °C, ésta tiene un efecto negativo sobre la TEL; (4) con base en el registro del núcleo MFAD1-B, se determinaron seis periodos con tendencias distinguibles en la TEL, los cuales en términos generales se presentan también en los registros de crecimiento en corales de otras áreas dentro del Golfo de México; y (5) no se puede concluir de manera categórica, que el fenómeno de cambio climático global sea el responsable directo de la disminución en la TEL durante las últimas dos décadas, ya que aunque se ha registrado un aumento en la TOS_{max} y en la TOS promedio anual para el área del SGM (Figura 4.11), las temperaturas promedio en general son inferiores a las que se registraron en la década de los 1940s, lo que sugiere que la disminución en la TEL, pudiera estar modulada por un efecto combinado (aditivo), de disminución en la TOS promedio anual y aumento en la TOS_{max} .

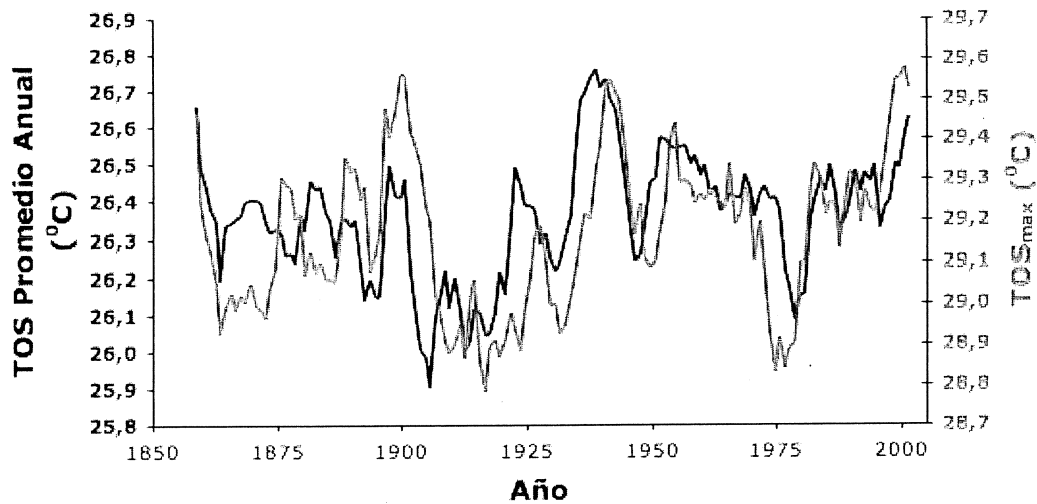


Figura 4.11 Gráfico comparativo de la TOS promedio anual (línea negra), y la TOS_{max} (línea gris) para el SAV (ERSSTv2, 19°N, 95°W: Smith y Reynolds 2004).

CAPÍTULO V

HISTORIA RECIENTE DE LA CONTAMINACIÓN POR PLOMO EN EL SUR DEL GOLFO DE MÉXICO OBTENIDA DE LAS BANDAS ANUALES DE CRECIMIENTO DEL CORAL ESCLERACTINIO *Montastraea faveolata*

V.1 INTRODUCCIÓN

El plomo, como consecuencia de su uso en la fabricación de múltiples utensilios, tubería de conducción de agua, recubrimientos, pinturas, baterías, circuitos eléctricos y como un aditivo para la gasolina (Nriagu 1989), es un elemento cuya concentración ambiental ha aumentado gradualmente desde la antigüedad (Hong *et al.* 1994, Rossman *et al.* 2000). En la actualidad el Pb está presente en los aerosoles originados, tanto en las plantas de procesamiento y refinación metalúrgicas, como en la combustión de gasolinas con tetraetilo de Pb (Nriagu 1990), lo que hace posible su transporte a grandes distancias por vía atmosférica (Barbante *et al.* 1998), contribuyendo a aumentar los niveles ambientales a escala global. Por medio del estudio de núcleos de hielo polar (Murozumi *et al.* 1969, Candelone *et al.* 1995, McConell *et al.* 2002) y alpino (Rossman *et al.* 2000), ha sido posible demostrar un aumento paulatino de Pb ambiental durante el siglo XX, causado por su amplia utilización a escala industrial y en las gasolinas, que llegó a niveles máximos hacia 1970, para después disminuir gradualmente (Boutron *et al.* 1991, Barbante *et al.* 1997) hasta niveles similares a los que se presentaron a mediados del siglo XIX (Boutron *et al.* 2004). En los trópicos, el registro histórico de la contaminación ambiental se ha obtenido a partir del estudio de los niveles de Pb/Ca contenidos en las bandas anuales de crecimiento de corales escleractinios arrecifales (Dodge y Gilbert 1984, Shen y Boyle 1987, Medina *et al.* 2002, Desenfant *et al.* 2006), debido al hecho de que el Pb, y otros elementos traza, se acumulan en el esqueleto de corales escleractinios (Howard y Brown 1984) en proporción su disponibilidad en columna de agua en el medio oceánico (Shen y Boyle 1987). En consecuencia, el estudio de los niveles de Pb/Ca en núcleos de esqueleto de los corales escleractinios *Montastraea annularis* procedentes de Isla Vírgenes (Dodge y Gilbert 1984), la Florida (Shen y Boyle 1987) y el Caribe Mexicano (Medina *et al.* 2002), y de *Diploria strigosa* de las Bermudas (Shen y Boyle 1987), ha permitido demostrar que en el Atlántico tropical occidental, se presenta un patrón histórico ambiental similar al mostrado por los núcleos de hielo en las zonas polares, aunque con

algunas diferencias que reflejan procesos locales, como es el uso de gasolina tetraetiladas que propició un incremento en los niveles ambientales de Pb hasta la década de 1970 en los EUA (Shen y Boyle 1987) y hasta la década de 1990 en México (Medina *et al.* 2002).

El Sistema Arrecifal Veracruzano (SAV), se encuentra localizado al sur del Golfo de México (SGM), frente al puerto de Veracruz, en una zona influenciada por la descarga del río Jamapa y de numerosos efluentes pluviales y descargas municipales, los que potencialmente acarrearán numerosos contaminantes a la zona costera, derivados de la intensa actividad agrícola, pecuaria, industrial y urbana, en el área continental adyacente (Tunnell 1988, 1992, Chávez y Tunnell 1993, Lang *et al.* 1998, Horta-Puga 2007). Debido a su ubicación geográfica y a que es posible encontrar corales escleractinios de >2 m de alto (Horta-Puga 2003), el SAV representa un área con un alto potencial para estudiar el impacto de la actividad humana en el medio oceánico. Así, los objetivos del presente estudio fueron: 1) hacer una reconstrucción de la historia ambiental de la contaminación por Pb en el SGM, obtenida a partir de la evaluación de su concentración en las bandas anuales de crecimiento de *Montastraea faveolata*, recolectado en el SAV; y 2) determinar si existe alguna actividad antropogénica agropecuaria o industrial que esté modulando la concentración ambiental de Pb en el SGM.

V.2 MATERIALES Y MÉTODOS

En el arrecife Anegada de Adentro, SAV (19°13'45.1"N, 96°03'46.9"O), sobre el talud NO a 7m de profundidad, se localizó una colonia saludable de ~2m de altura del coral escleractinio *Montastraea faveolata*, de la cual se extrajo un núcleo utilizando un equipo hidráulico de perforación submarina (nucleador). El núcleo fue seccionado y de la laja central se obtuvo una placa radiográfica, utilizada para localizar y separar muestras (bloques de ~1g) de cada banda anual de crecimiento. Las muestras se sometieron a un protocolo de limpieza, utilizando solución ácida diluida, similar al utilizado por Guzmán y Jarvis (1996), para eliminar metales asociados sólo a la fase intercambiable (ver Capítulo II). Las muestras digeridas se llevaron a un volumen final de ~0.2 mg/ml (CaCO₃/HNO₃ 2%), y se analizaron para determinar la concentración de Pb total por medio de un ICP-AES acoplado a un nebulizador ultrasónico. Bajo este conjunto de condiciones instrumentales el límite de detección fue de 3.0 ng/mL, y el límite de

cuantificación fue de 13.0 ng/mL, que corresponde a nivel más bajo claramente diferenciable del ruido instrumental. Por tanto, al calcular la concentración de una muestra, todos los valores <13.0 ng/mL, se consideraron como no detectables. Considerando el factor de dilución empleado, en términos reales la concentración más baja cuantificable fue de 45 $\mu\text{g/g}$ de CaCO_3 coralino. Es importante señalar que se llevaron a cabo pruebas de recuperación para lo cual se prepararon soluciones de referencia sintéticas, usando soluciones patrón certificadas (Spex CertiPrep®), en las que se determinó el porcentaje de recuperación de cada elemento, analizando las muestras por Espectrofotometría de Absorción Atómica por Atomización Electrotérmica (GFAAS), utilizando un equipo Varian SpectrAA-Zeeman 800 (IIO-UABC). El porcentaje de recuperación para PB fue de 107%.

V.3 RESULTADOS

El núcleo contiene un registro continuo de 168 años, abarcando el periodo 1835-2002. La Figura 5.1 muestra las concentraciones de Pb total presentes en las bandas anuales de crecimiento de *M. faveolata* del SAV. Para el periodo 1835-1854, los niveles de Pb se encontraron por debajo de 45 $\mu\text{g/g}$ (límite de cuantificación instrumental), por lo cual bajo el método utilizado que fue especialmente diseñado para evaluar las razones Ba/Ca, no fue posible cuantificarlos. El intervalo de concentraciones es amplio desde 55 $\mu\text{g/g}$ en 1889 y 1945, hasta 235 $\mu\text{g/g}$ en 1992, con un promedio general para todo el registro de 105 $\mu\text{g/g}$. El registro muestra tres periodos en los cuales existe una tendencia al incremento de las concentraciones: 1858-1864, 1893-1924, y 1946-1992, que culminan con valores máximos en 1864 (138 $\mu\text{g/g}$), 1924 (150 $\mu\text{g/g}$), y 1992 (235 $\mu\text{g/g}$). También se presentan dos periodos con concentraciones bajas: 1872-1892 (65 $\mu\text{g/g}$) y 1943-1952, con un promedio de 67 $\mu\text{g/g}$. Las concentraciones de Pb en esqueleto coralino aquí registradas, en su equivalente aproximado en razones molares (Pb/Ca) equivalen a un promedio de 50.6 $\mu\text{mol/mol}$, variando de 26.5 $\mu\text{mol/mol}$ hasta 113.4 $\mu\text{mol/mol}$.

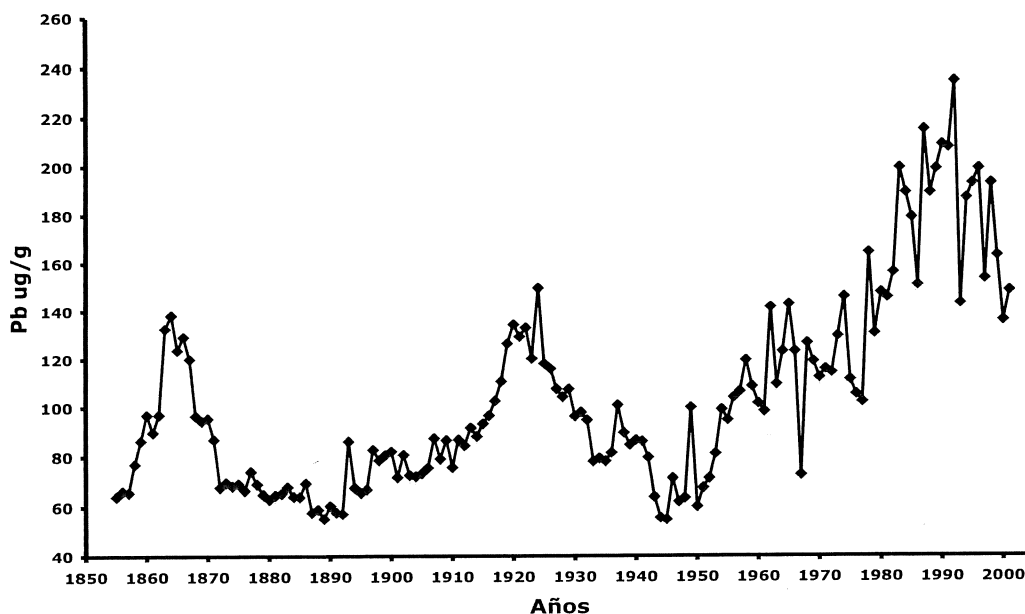


Figura 5.1 Pb total en las bandas anuales de crecimiento de *M. faveolata* del SAV, SGM.

V.4 DISCUSIÓN

V.4.1 Pb en esqueleto de *M. faveolata*

En términos generales, los niveles registrados de Pb en el presente estudio son 1-3 órdenes de magnitud más altos que los valores anteriormente registrados para corales escleractinios (ver Tablas 5.1 y 5.2). La primera impresión que generan estos valores tan altos es que el método analítico está sobreestimando la concentración real y/o que las muestras o reactivos están contaminados con Pb. Se descartó la posibilidad de contaminación de las muestras por los reactivos utilizados, ya que los conteos de los blancos durante su análisis por ICP-AES invariablemente dieron concentraciones de Pb no detectables. Es importante señalar que las muestras en las que se pudo cuantificar la concentración de Pb, fueron aquellas que se procesaron con un método diseñado específicamente para evaluar la razón Ba/Ca (ver Capítulo VII) y no elementos traza, como fue el caso del Ni/Ca (ver Capítulo VI). Dado que la concentración de Pb fue cuantificada simultáneamente junto con la razón Ba/Ca, la cual presentó los valores esperados según el factor de dilución utilizado (ver Capítulo VII), se considera que los

valores cuantificados de Pb en cada muestra, corresponden a la concentración real de Pb en la muestra. Consecuentemente: ¿por qué la concentración de Pb en las bandas anuales de crecimiento de *M. faveolata* del SAV es tan alta con valores hasta de 235 $\mu\text{g/g}$?

El Pb en fracción Ca-sustitutiva en esqueleto de corales escleractinios, según lo reportado en diferentes estudios, se encuentra en concentraciones muy bajas del orden de 1-103 nmol/mol (Tabla 5.1), aún a pesar de que empíricamente se ha encontrado que éste sustituye preferencialmente al Ca ($D \approx 2.3-2.8$) en la molécula de carbonato coralina (Shen y Boyle 1987, Reuer *et al.* 2003). Dado el cálculo aproximado del intervalo de concentraciones Pb/Ca detectadas en *M. faveolata* en este estudio, que varía de 26.5-113.4 $\mu\text{mol/mol}$ para la fracción total, y considerando el coeficiente de distribución arriba señalado, esto equivaldría a una concentración de Pb disuelto en columna de agua en la zona costera del SGM del orden de 122-507 nmol/kg ($\approx 25278-105050$ ng/kg de Pb disuelto), concentraciones que son muy superiores al máximo registrado en aguas oceánicas del Atlántico norte de 0.175 nmol/kg ≈ 36.2 ng/kg (Bruland 1983, Chester 2000). Incluso, se considera que la concentración de Pb disuelto en aguas superficiales costeras es inferior a la que se observa en las zonas oceánicas alejadas de la influencia continental, ya que el Pb inorgánico disponible tiende a ser rápidamente adsorbido por el material particulado en suspensión, como son los materiales húmicos refractarios (Grzybowski 2000) o los complejos orgánicos (Capodaglio *et al.* 1990), además de ser incorporado en el cuerpo de los seres vivos debido a la alta actividad biológica de la zona costera (Schaule y Patterson 1981). Por lo anterior, se considera que los niveles de Pb registrados en las bandas anuales de crecimiento de *M. faveolata* del SAV podrían reflejar su disponibilidad en el medio marino y su tendencia a través del tiempo, pero no su concentración ambiental real, al menos en fase disuelta.

Tabla 5.1
Niveles Pb/Ca registrados en esqueleto de Corales Escleractinios (nmol/mol)

Autor	Localidad	Especie	Fracción	Promedio	Intervalo
Dodge y Gilbert 1984	Isla Buck, Islas Vírgenes	<i>M. annularis</i>	Total	17.5	10.3-24.5
	Arrecife Round, Islas Vírgenes			76.3	44-103
Shen y Boyle 1987	Bermuda	<i>Diploria strigosa</i>	Ca-sust		
	Florida	<i>M. annularis</i>			
	Islas Galápagos	<i>Pavona clavus</i>			10-15
Linn et al. 1990	Islas Galápagos	<i>Pavona clavus</i>	Ca-sust		6-9
Delaney et al. 1993	Islas Galápagos	<i>Pavona clavus</i>	Ca-sust	1.57	0.9-2.7
Reuer et al. 2003	Isla Tortuga, Venezuela	<i>M. annularis</i>	Ca-sust		4-45
<i>Este estudio</i> ⁽¹⁾	SAV-SGM	<i>M. faveolata</i>	Total	50600	26500- 113400

I= Valores
calculados

Es importante señalar que el presente estudio, no es el único reporte de niveles altos de Pb en esqueleto de corales escleractinios (Tabla 5.2). Guzmán y Jiménez (1992), reportan concentraciones promedio de Pb de 32 $\mu\text{g/g}$ para la fracción total en *Siderastrea radians* del Caribe centroamericano, un área influenciada por una abundante descarga fluvial continental con un alto contenido de sólidos suspendidos, y con intensa actividad humana asociada al tráfico y manejo de hidrocarburos y a la agricultura. Horta-Puga y Ramírez-Palacios (1996) determinaron concentraciones altas de Pb, de 62 $\mu\text{g/g}$ en promedio, en las bandas anuales de crecimiento de *M. annularis* de Isla Verde en el SAV, para el periodo 1975-1991, las que atribuyeron a la contaminación derivada de la cercanía de la ciudad de Veracruz, y a la actividad agropecuaria, industrial y de extracción de petróleo. Miao *et al.* (2001) registran concentraciones de 9.5 $\mu\text{g/g}$ para *Porites evermanni* en Hawai que atribuyen a la disposición de baterías con plomo en las inmediaciones durante la II Guerra Mundial. La presencia de Pb en carbonatos biogénicos, además de corales escleractinios, también se encuentra documentada en bivalvos y esclerosponjas. En bivalvos, y para áreas cercanas a fuentes industriales y urbanas de MP, se han registrado concentraciones

>49.1 $\mu\text{g/g}$ en *Mytilus edulis* en la Bahía Dalhousie, Quebec (Bourgoin 1990); 3.2 $\mu\text{g/g}$ en *Mya arenaria* de la Bahía de Boston (Pitts y Wallace 1994); 7.6 $\mu\text{g/g}$ en *Modiolus modiolus* del Mar del Norte, Gran Bretaña (Richardson *et al.* 2001). En esclerosponjas se han reportado niveles de Pb en *Ceratoporella nicholsoni* de las Bahamas de 1.6 $\mu\text{g/g}$ (Rosenheim *et al.* 2005) y hasta 2.1 $\mu\text{g/g}$ (Lazareth *et al.* 2000), y en Jamaica de 0.2 $\mu\text{g/g}$ (Rosenheim *et al.* 2005). Por tanto, es plausible que los carbonatos biogénicos puedan incorporar Pb en altas concentraciones, aunque probablemente éste podría estar asociado, además de a la fracción Ca-sustitutiva, a cualquier otra, o a todas las demás fracciones. Es importante destacar que al analizar las muestras para determinar metales traza en en la fracción Ca-sustitutiva (ver Capítulo VI) el Pb no se pudo cuantificar, ya que en todos los casos presentó valores no detectables, por tanto, se puede asumir que el Pb se incorpora en esqueleto de *M. faveolata* en el SAV en cualquiera o todas de las siguientes fracciones: particulada, autigénica u orgánica.

Tabla 5.2

Niveles de Pb total registrados en esqueleto de Corales Escleractinios ($\mu\text{g/g}$)					
Autor	Localidad	Especie	Fracción	Promedio	Intervalo
St. John 1974	Gran Barrera, Australia	<i>Varias</i>	Total	~0.27	0.17-0.33
Dodge y Gilbert 1984	Isla Vírgenes	<i>M. annularis</i>	Total	0.24	0.08-0.4
		<i>Acropora formosa</i>		0.3	0.23-0.38
Denton y Burdon-Jones 1986	Gran Barrera, Australia	<i>Fungia concinna</i>	Total	0.2	0.11-0.3
		<i>Fungia fungites</i>		0.4	0.12-0.68
		<i>Colpophyllia natans</i>		4	<1-9.5
		<i>Diploria clivosa</i>		3	<1-8
Glynn <i>et al.</i> 1989	Florida	<i>Diploria strigosa</i>	Ca-Sust	3	<1-8
		<i>M. annularis</i>		<1	<1
		<i>Porites asteroides</i>		2	<1-11.5
		<i>Siderastrea siderea</i>		4	<1-11
Scott 1990	Hong Kong	<i>Porites sinensis</i>	Total	0.4	0.2-0.8
Guzmán y Jiménez 1992	Caribe Centroamericano	<i>Siderastrea siderea</i>	Total	32	19-39
Horta-Puga y Ramírez-Palacios 1996	SAV-SGM	<i>M. annularis</i>	Total	62	45-107
Scott y Davies 1997	Indonesia Islas Maldivas	<i>Porites</i>	Total	0.9 1.1	0-4.2 0.2-2
Bastidas y García 1999	Venezuela	<i>Porites astreoides</i>	Ca-Sust	0.2	ND-4.7
Miao <i>et al.</i> 2001	French Frigate Shoals, Hawai Oahu, Hawai	<i>Porites evermanni</i>	Total	9.5 0.4	9-9.7
Fallon <i>et al.</i> 2002	Nueva Guinea	<i>Porites</i>	Total	0.2	0.05-0.46
Desenfant <i>et al.</i> 2006	Isla Mona, Caribe	<i>M. faveolata</i>	Total	0.042	0.019-0.081
<i>Este estudio</i>	SAV-SGM	<i>M. faveolata</i>	Total	105	55-236

V.4.2 Fuentes locales de Pb en el SGM

Se ha demostrado que los corales hermatípicos que crecen en áreas influenciadas por la descarga de aguas residuales, o en zonas donde las actividades de dragado resuspenden los sedimentos marinos, presentan concentraciones más altas de Pb, como en *Montastraea annularis* de Islas Vírgenes (Dodge y Gilbert 1984), o en *Porites* sp. de Papua-Nueva Guinea (Fallon *et al.* 2002). Incluso otros metales pesados presentan el mismo comportamiento, tal es el caso del Fe en *Porites lutea* y *Goniastrea aspera* de Tailandia (Brown *et al.* 1991), Al, Fe y Cr en *Porites astreoides* de Venezuela (Bastidas y García 1999), y Cu en *Porites lobata* de Marinduque, Filipinas (David 2002). Esto sugiere que el material particulado en suspensión, es una fuente de Pb ya que las partículas pudieran quedar atrapadas entre los cristales de aragonita o podrían propiciar un incremento en los niveles de metales disueltos por desorción de la fase sólida sedimentaria en el microambiente de depositación del esqueleto, lo que podría contribuir a elevar el contenido de Pb coralino (Howard y Brown 1984). El SAV es un área de sedimentación terrígena natural debido a la descarga de material sedimentario en suspensión transportado por los ríos Jamapa, Papaloapan, Blanco y Antigua que desembocan en el área (Emery 1963, Morelock y Koenig 1966). En el caso del río Papaloapan se han registrado valores promedio de hasta 29 mg/L de sólidos en suspensión (CNA 2000). Lo anterior causa que la capa de agua superficial del SAV sea turbia, con visibilidades promedio de 10-12 m que disminuyen en época de lluvias hasta <1 m (Pemex 1987, Tunnell 1988, Horta-Puga 2007). A estos ríos se vierten aguas residuales de zonas urbanas en el interior como son Orizaba, Córdoba y Alvarado, y reciben el drenaje natural de la zona agropecuaria del centro del estado de Veracruz, importante zona de producción de caña de azúcar, arroz y maíz, y de cría de ganado vacuno, lo que ha contribuido a que el río Blanco, uno de los efluentes más importantes en la zona, sea considerado uno de los ríos más contaminados por metales pesados en el país (Rosales-Hoz *et al.* 1986, Alvarez *et al.* 1986). La Laguna de Mandinga que se comunica directamente al río Jamapa en su desembocadura, presenta niveles de Pb total en columna de agua de 125 µg/l (Rosas *et al.* 1983). Así, los materiales particulados en suspensión representan una potencial e importante fuente de metales pesados en el SGM. En la Tabla 5.3 se presentan los niveles ambientales registrados de Pb en cuerpos de agua costeros, los que son una clara evidencia de los altos niveles de contaminación por Pb en el área del SGM.

Tabla 5.3
Niveles ambientales de Pb en el área del SGM

Localidad	Tipo de muestra	Fracción	[Pb]	Referencia
Laguna Pueblo Viejo, Ver.	Agua superficial	Total	214 µg/l	Robledo 1987
Laguna Tampamachoco, Ver.	Agua superficial	Total	46 µg/l	Rosas <i>et al.</i> 1983
Laguna Mandiga, Ver.	Agua superficial	Total	125 µg/l	Rosas <i>et al.</i> 1983
Laguna del Carmen, Tab.	Agua superficial	Total	40 µg/l	Rosas <i>et al.</i> 1983
Laguna del Carmen, Tab.	Agua superficial	Total	43 µg/l	Pérez-Zapata 1981
Laguna Machona, Tab.	Agua superficial	Total	99 µg/l	Pérez-Zapata 1981
Laguna Mecoacán, Tab.	Agua superficial	Total	90 µg/l	Pérez-Zapata 1981
Laguna Atasta, Camp.	Agua superficial	Total	38 µg/l	Pérez-Zapata 1981
Laguna Términos, Camp.	Agua superficial	Total	1.8 µg/l	Rosas <i>et al.</i> 1983
Laguna Términos, Camp.	Agua superficial	Particulada	0.7 µg/l	Páez-Osuna <i>et al.</i> 1987
Estero Casitas, Ver.	Agua superficial	Total	17 µg/l	Ochoa <i>et al.</i> 1973
Río Coatzacoalcos, Ver.	Agua superficial	Total	29 µg/l	Méndez <i>et al.</i> 1982
Río Coatzacoalcos, Ver.	Agua superficial	Total	11 µg/l	Pérez-Zapata 1984
Río Palizada, Camp.	Agua superficial	Disuelta	3.1 µg/l	Páez-Osuna <i>et al.</i> 1987
Río Palizada, Camp.	Agua superficial	Particulada	9.2 µg/l	Páez-Osuna <i>et al.</i> 1987
Río Candelaria, Camp.	Agua superficial	Disuelta	3.6 µg/l	Páez-Osuna <i>et al.</i> 1987
Río Candelaria, Camp.	Agua superficial	Particulada	0.8 µg/l	Páez-Osuna <i>et al.</i> 1987
Zona costera NO del GM	Agua superficial	Disuelta	<0.5 µg/l	Shokes <i>et al.</i> 1979
Zona costera NO del GM	Agua superficial	Particulada	0.05 µg/l	Holmes <i>et al.</i> 1977
Zona costera O del GM	Agua superficial	Disuelta	0.1-1.2 µg/l	Corcoran 1972
Zona central del GM	Agua superficial	Disuelta	<0.1 µg/l	Davis 1968
Zona central del GM	Agua superficial	Particulada	0.01 µg/l	Betzer 1978
Veracruz, Ver.	Agua de Lluvia	Total	179 µg/l	Báez <i>et al.</i> 1980

Otro aspecto a tomar en consideración es que, tanto la actividad portuaria e industrial intensa que se desarrolla en la zona urbana de la ciudad y puerto de Veracruz, como el hecho de que su área metropolitana alberga cerca de 700,000 habitantes (INEGI: <http://www.inegi.gob.mx>), contribuyen a generar una gran cantidad de desechos sólidos, aguas residuales y emisiones hacia la atmósfera, que tienden a elevar los niveles ambientales de metales pesados. De hecho se ha observado que en las regiones aledañas a los núcleos urbanos e industriales, los niveles ambientales de diversos contaminantes químicos, entre ellos el Pb, aumentan paulatinamente (Nriagu y Pacyna 1988, Nriagu 1989, 1990, Van Storch *et al.* 2003, Boutron *et al.* 2004), lo cual se ha demostrado plenamente aún en localidades remotas como son la Antártida y Groenlandia, que vieron aumentados sus niveles ambientales de Pb, por acarreo atmosférico, durante la época romana cuando se explotaban minas de Pb en España (Murozumi *et al.* 1969, Candelone *et al.* 1995). Lo anterior también se ha documentado en corales escleractinios, ya que aquellos que crecen cerca de zonas urbanas, presentan niveles más altos de Pb, como es el caso de *Porites* sp. en Indonesia e Islas Maldivas (Scott y Davies 1997).

Finalmente, producto de la quema de combustibles fósiles y de procesos industriales que se desarrollan a altas temperaturas (p. ej. fundición de metales, manufactura de artículos con piezas metálicas, etc.) se liberan hacia la atmósfera aerosoles que contiene Pb (Nriagu y Pacyna 1988). Transportados por los vientos hacia el océano, los aerosoles, que se depositan vía húmeda o seca, son la principal fuente de Pb en el medio marino (Schaule y Patterson 1981, Chester 2000). Un ejemplo claro de esta situación es el hecho de que los niveles de Pb en agua de lluvia de la ciudad de Veracruz, de hasta 179 $\mu\text{g/L}$, se encuentran entre los más altos registrados en nuestro País (Báez *et al.* 1980, Albert y Badillo 1991).

Así, por todo lo expuesto anteriormente, el SAV es considerado una de las áreas arrecifales más contaminadas en el Atlántico tropical (Tunnell 1985, 1992, Chávez 1989, Botello *et al.* 1992, Chávez y Tunnell 1993, Lang *et al.* 1998, Horta-Puga 2007), en la que los niveles ambientales de Pb son en general más altos que en otras áreas del Atlántico tropical noroccidental, debido a factores ambientales locales, lo que contribuiría a explicar el por que de los niveles altos registrados en las bandas anuales de crecimiento de *M. faveolata*.

V.4.3 Registro histórico de los niveles de Pb en carbonatos biogénicos

Considerando que el Pb en el esqueleto de *M. faveolata* del SAV muy probablemente se encuentra asociado a las fracciones no Ca-sustitutivas, difícilmente los niveles de Pb registrados podrían ser utilizados como un proxy directo de la concentración ambiental en el SGM, sin embargo, esto no necesariamente limita el uso del registro geoquímico coralino para determinar las tendencias temporales en los niveles ambientales de Pb. Las Figuras 5.2-5.8 presentan las series de tiempo sobre Pb en los corales escleractinios *Diploria strigosa* de las Bermudas y *M. annularis* de la Florida (Shen y Boyle 1987), *M. annularis* del Caribe Mexicano (Medina *et al.* 2002), *M. annularis* de Isla Tortuga, Venezuela (Reuer *et al.* 2003), *M. faveolata* de Isla Mona, Puerto Rico (Desenfant *et al.* 2006), así como en el bivalvo *Mercenaria mercenaria* de Carolina del Norte (Gillikin *et al.* 2005) y la esclerosponja *Ceratoporella nicholsoni* de Bahamas (Lazareth *et al.* 2000). La Figura 5.8 también incluye los datos de Pb en un núcleo de hielo de Groenlandia (Murozomi *et al.* 1969). En términos generales se observa una tendencia de incremento en la razón Pb/Ca y/o [Pb] en todos los registros. En particular destaca que a partir del periodo comprendido entre 1940-1950 inicia la última escalada de valores hasta niveles máximos en la década de 1970 para las Bermudas, Florida y Puerto Rico, y en las décadas de 1980 en Bahamas y 1990 para el Caribe Mexicano. El registro de Pb total en *M. faveolata* del SAV también presenta esta tendencia general de incremento que culmina, al igual que en el registro del Caribe Mexicano, a principios de la década de 1990. Interesante también es notar que se presenta otro pico de altas concentraciones durante en las décadas de 1920-1930 en Florida, las Bahamas y Puerto Rico, además del SGM. Por último, los registros continuos más largos en el tiempo de Pb en carbonatos biogénicos, corresponden a *Ceratoporella nicholsoni* de Bahamas (Figura 5.8) y *M. faveolata* del SAV (Figura 5.1), en éstos se puede apreciar otro periodo con niveles altos de Pb hacia la década de 1860. Es notable el hecho de que, a pesar de las diferencias importantes en concentración, localidad geográfica y especie de la cual se obtuvo el registro, las series de tiempo presentan similitudes en el patrón de variación temporal, lo que es una evidencia de que: (1) los carbonatos biogénicos incorporan Pb en proporción a su disponibilidad en el medio oceánico, independientemente de a que fracción este se incorpora (Ca-sustitutiva, particulada, autógena u orgánica); y (2) sugiere que *M. faveolata* del SAV, está registrando la variabilidad temporal en la disponibilidad de Pb en la zona costera del SGM.

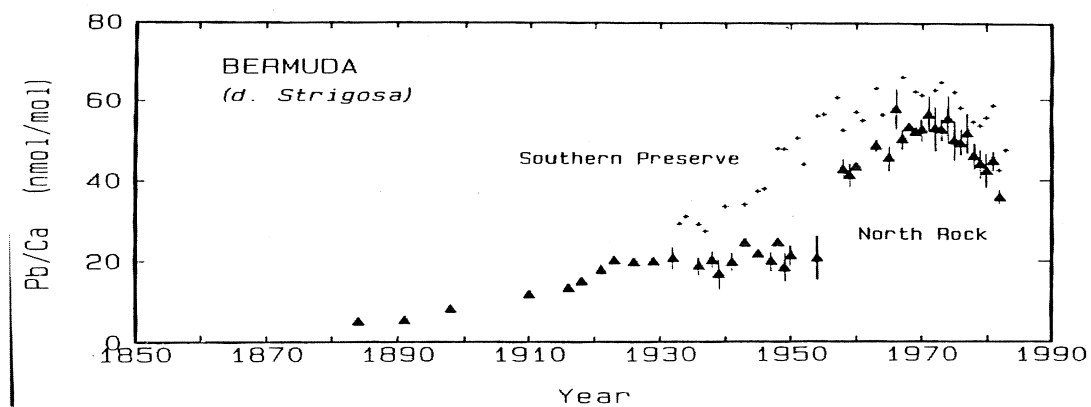


Figura 5.2 Registro histórico de Pb/Ca en *Diploria strigosa* de Bermudas (Shen y Boyle 1987).

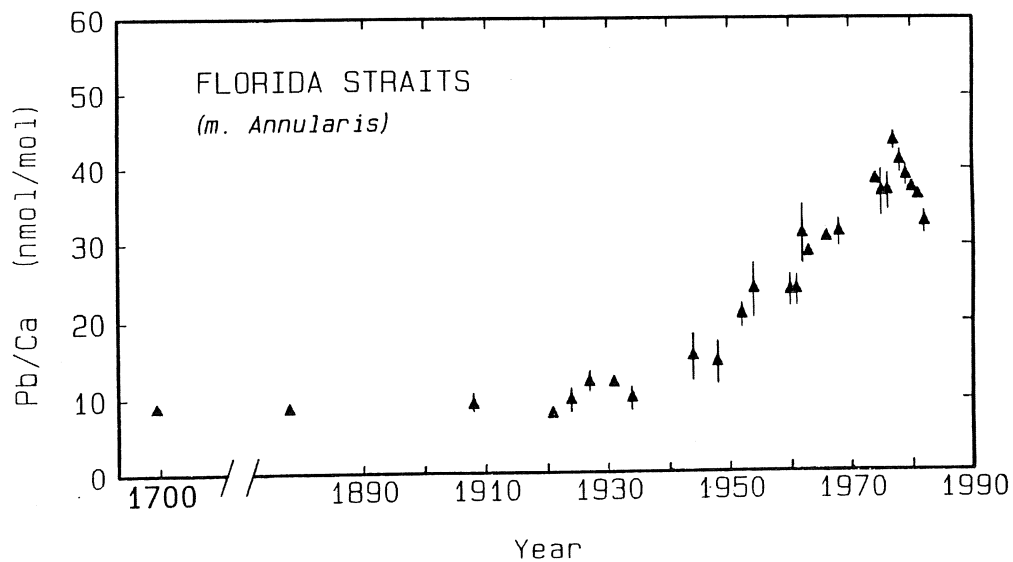


Figura 5.3 Registro histórico de Pb/Ca en *Montastraea annularis* de Florida (Shen y Boyle 1987).

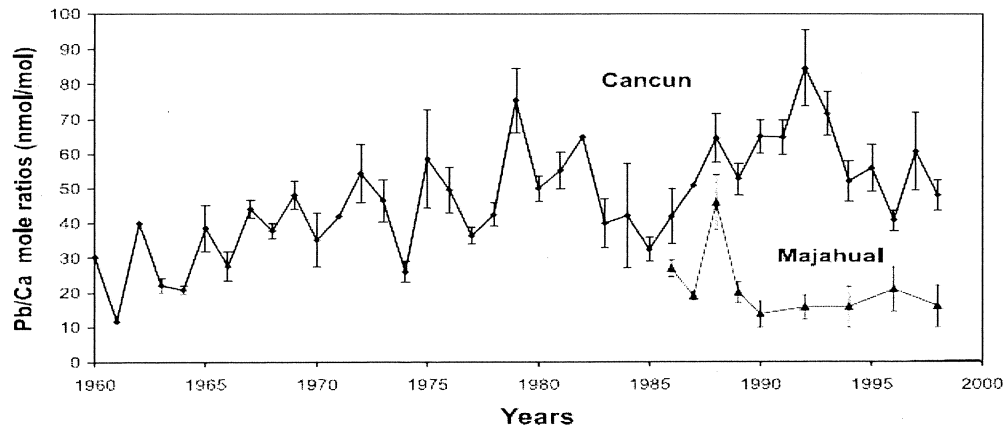


Figura 5.4 Registro histórico de Pb/Ca en *Montastraea annularis* del Caribe mexicano (Medina *et al.* 2002).

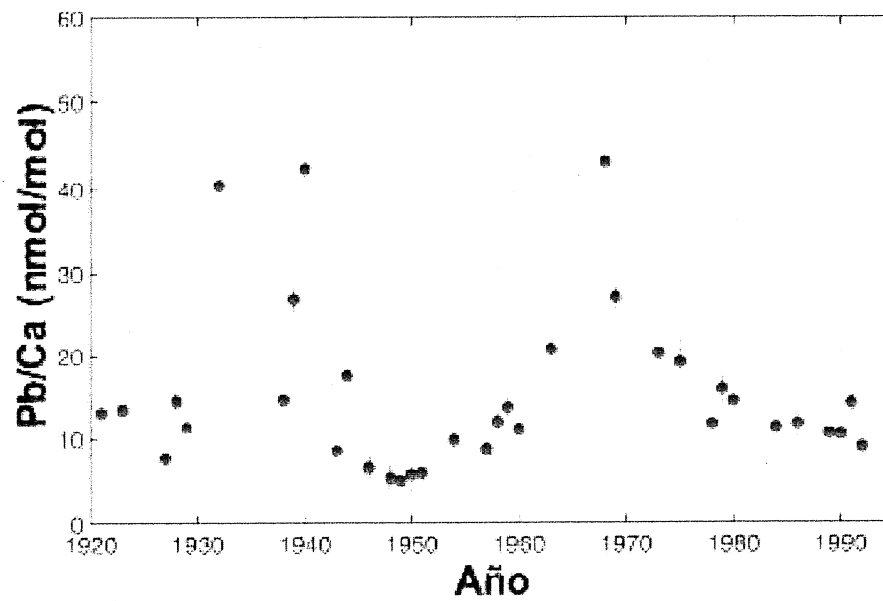


Figura 5.5 Registro histórico de Pb/Ca en *Montastraea annularis* de Isla Tortuga, Venezuela (Reuer *et al.* 2003).

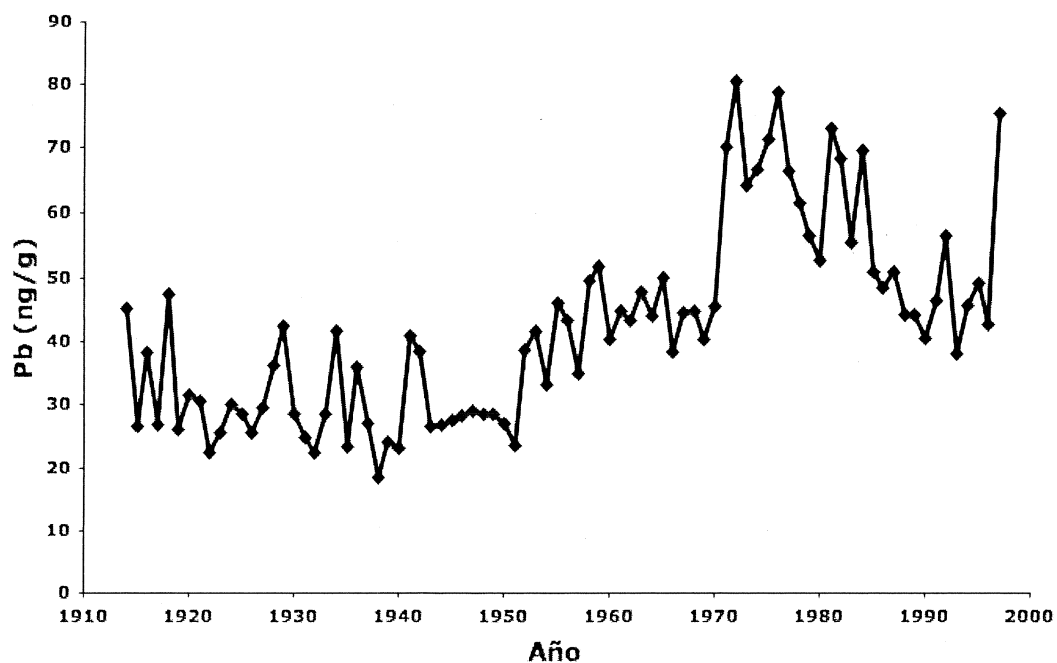


Figura 5.6 Registro histórico de Pb en *Montastraea faveolata* de Isla Mona, Puerto Rico, (Desenfant *et al.* 2006).

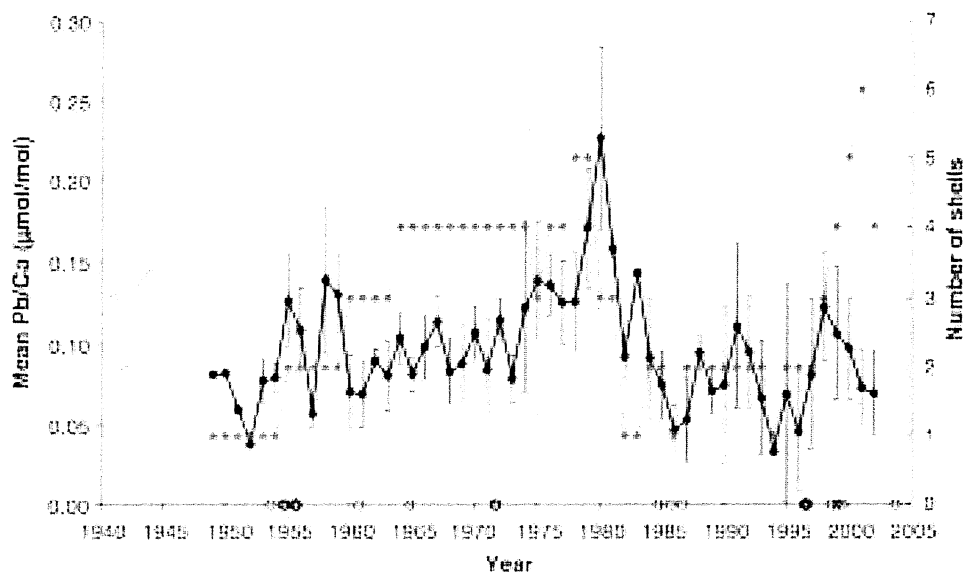


Figura 5.7 Registro histórico compuesto de Pb/Ca en el bivalvo *Mercenaria mercenaria* de Carolina del Norte, EUA (Gillikin *et al.* 2005).

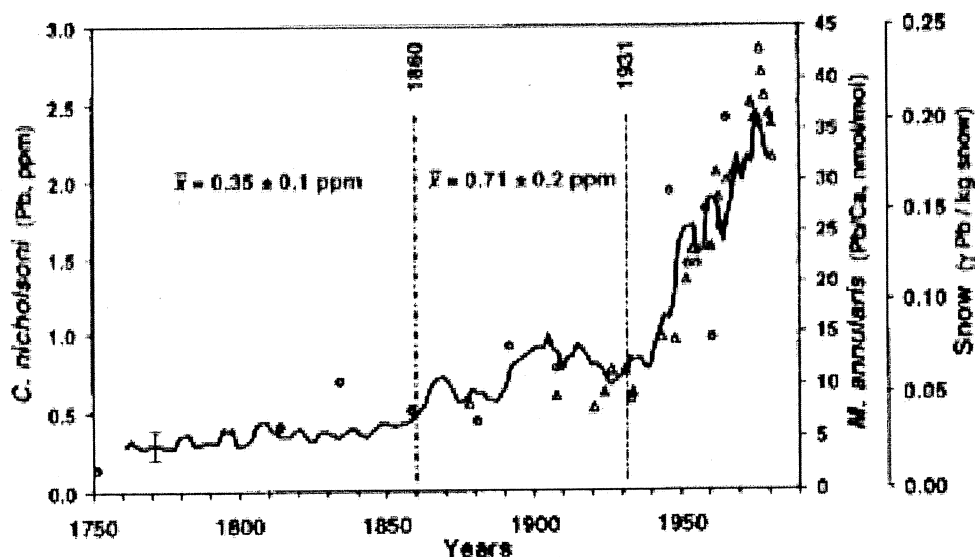


Figura 5.8 Registro histórico de Pb (línea sólida) en la esclerosponja *Ceratoporella nicholsoni* de Bahamas (Lazareth *et al.* 2000). Círculos: Pb en un núcleo de hielo de Groenlandia (Murozomi *et al.* 1969). Triángulos: Pb/Ca en *M. annularis* de Florida (Shen y Boyle 1987). Tomado de Lazareth *et al.* 2000.

V.4.4 Incremento en los niveles ambientales de Pb por el consumo de gasolinas tetraetiladas

El uso de gasolina con tetraetilo de plomo (TEPb), ha sido la fuente principal de Pb en el ambiente en el siglo XX (Nriagu 1989, 1990). Aunque sólo el 2% de la producción mundial de Pb ha sido usada en aditivos para las gasolinas, se calcula que el 90% del Pb en la atmósfera proviene de las emisiones de vehículos automotores (WRI 1998). Desde 1922 el uso de gasolina con plomo a nivel mundial se fue incrementando, principalmente desde la década de 1940 y por tanto la presencia de Pb en el ambiente. Sin embargo, debido sus consecuencias nocivas para la salud humana y al daño que puede causar en los convertidores catalíticos usados para reducir las emisiones de otros contaminantes, su utilización en los vehículos de uso comercial empezó a disminuir en los EUA desde 1970 y posteriormente en otros países (Nriagu 1990, WB 1998). En México todas las gasolinas producidas por PEMEX desde 1940 hasta la década de 1980, presentaban un alto contenido de TEPb, 0.92 ml/l en promedio. Posteriormente, con la reducción progresiva del TEPb de 0.26 ml/l en 1986 a 0.05 ml/l en 1994, para desaparecer finalmente 1997, y la aparición en el mercado de las gasolinas sin plomo

desde 1990, la emisión de Pb a la atmósfera se redujo considerablemente (INE 1996, 2003). Las Figura 5.9 y 5.10 muestran, respectivamente, la producción total de gasolinas con Pb (datos obtenidos en las memorias anuales de labores de Pemex, disponibles en la biblioteca de Pemex), y la cantidad utilizada de Pb como aditivo para la producción de gasolinas en México durante el periodo 1930-2000 (datos tomados de Soto-Jiménez *et al.* 2006). Como se puede apreciar, se llega a un máximo de consumo de Pb a principios de la década de 1980, para luego caer su utilización hasta niveles de cero en el 2000. Aunque los niveles de Pb en gasolina disminuyeron durante la década de 1980, la gasolina Nova que contenía 0.8-1.2 g/l de Pb y era el principal tipo de gasolina producida en México en ese periodo, llegó a su máximo histórico de consumo en 1990-1991, representando el 83% del consumo nacional (PROAIRE 2002). Así, el uso de gasolina tetraetilada en México, significó una fuente importante de Pb hacia el ambiente, durante la segunda mitad del SIGLO XX.

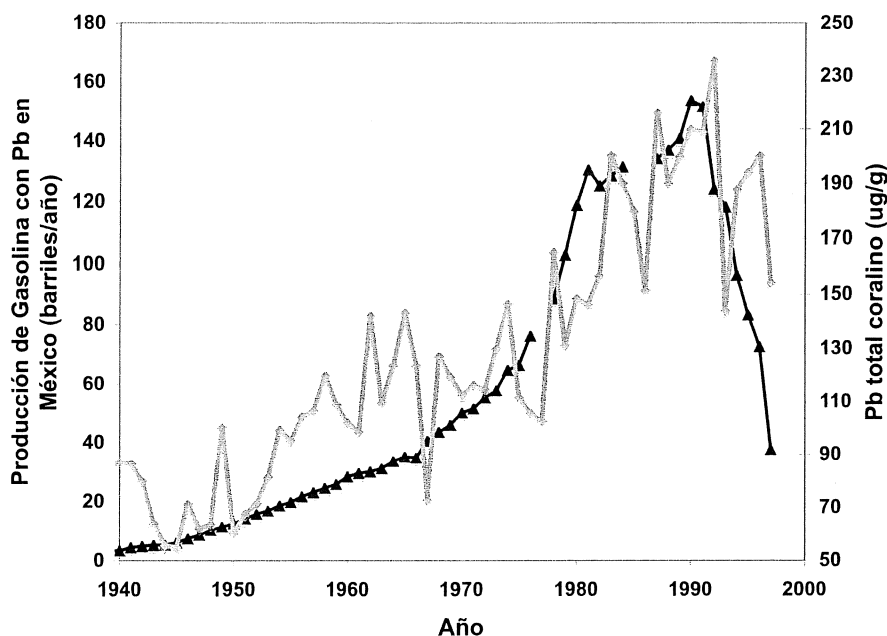


Figura 5.9 Series de tiempo para el periodo 1940-1997 de producción de gasolinas con Pb en México (línea negra, datos tomados de las Memorias Anuales de Labores de PEMEX) y Pb total en las bandas anuales de crecimiento de *M. faveolata* del SAV, SGM.

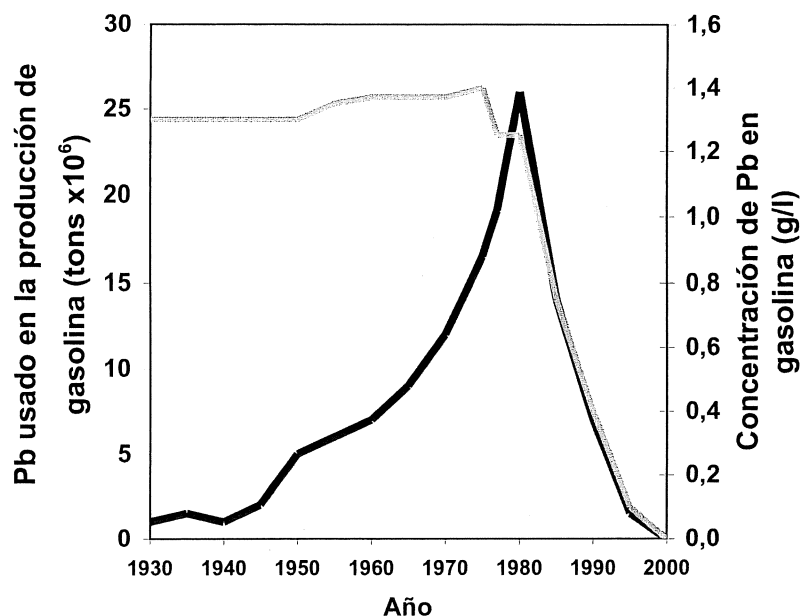


Figura 5.10 Pb utilizado en la producción de gasolina en México (línea negra) y concentración de Pb en las gasolinas producidas en México (línea gris) durante el siglo XX. (Datos tomados de Soto-Jiménez et al. 2006).

Medina y colaboradores (2002) reportaron, para el periodo 1960-1997, en *M. annularis* del Caribe Mexicano, un incremento paulatino en la razón Pb/Ca (fracción Ca-sustitutiva), con un máximo de concentración de Pb en 1992 (Figura 5.4), y atribuyeron que la variabilidad observada estaba estrechamente relacionada con el consumo de gasolina con Pb en México, ya que los máximos de concentración de Pb en esqueleto y de consumo de gasolina eran coincidentes (1991-1992). La Figura 5.9 muestra un gráfico comparativo de las series de tiempo de los datos disponibles de producción de gasolina con TEPb (Pemex) y el Pb total coralino para el periodo 1940-1997. Hay una gran similitud en el comportamiento temporal de ambas series. Al aplicar un análisis de correlación lineal entre las series se encontró que la interrelación es muy alta ($r=0.87$, $p < 0.005$), lo que significa que casi el 90% de la variabilidad en el registro temporal de Pb puede ser explicado por la producción/consumo de gasolina con Pb. Es decir, la mayor parte del Pb que se incorpora en el esqueleto de *M. faveolata* del SAV, probablemente proviene del consumo de gasolina en nuestro país. Soto-Jiménez y colaboradores (2006) estudiaron la composición isotópica del Pb ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$) en los aerosoles que se

depositan en los sedimentos del Lago Verde ($\sim 18^{\circ}36'N$, $95^{\circ}20'O$) situado en la región de los Tuxtlas, Veracruz, a menos de 150 km del Puerto de Veracruz, para el periodo 1940-1990 y encontraron que el Pb depositado deriva casi en su totalidad del TEPb utilizado en la producción de gasolina en México. Esto es una evidencia que sugiere que el Pb derivado del consumo de la gasolina se puede transportar vía atmosférica desde el continente hacia la zona costera del SAV, y a zonas incluso más alejadas como es el Caribe Mexicano (Medina *et al.* 2002). Esta misma relación entre el consumo de gasolina con Pb y el aumento de los niveles ambientales de este elemento, registrados en carbonatos biogénicos, ya ha sido reportada para diversas áreas del Atlántico tropical noroccidental como son Bermudas y Florida (Shen y Boyle 1987), Carolina del Norte (Gillikin 2005), Bahamas (Lazareth *et al.* 2000) y Puerto Rico (Desenfant *et al.* 2006). Por tanto, se considera que el patrón de variación temporal en la concentración de Pb total en *M. faveolata* del SAV, desde la década de 1940 y hasta la década de 1990, posiblemente está modulado por la concentración ambiental atmosférica y oceánica de Pb en el SGM, que a su vez dependió del uso de gasolinas con Pb en territorio mexicano.

V.4.5 La producción de Pb en Norteamérica durante el SIGLO XX

Desde tiempos antiguos el Pb ha sido un metal extensa e intensamente utilizado en la manufactura de múltiples artículos de uso industrial y personal, por lo cual su uso se fue incrementando paulatinamente, lo que contribuyó a un aumento gradual de los niveles ambientales de Pb a escala global (Nriagu 1990, Hong *et al.* 1994). Un indicador de su utilización por el hombre y por tanto del incremento de su concentración en el medio, es su producción a escala industrial. La Figura 5.11 muestra los datos disponibles de producción de Pb en los EUA y en México durante el SIGLO XX. Como se puede observar, la producción va en ascenso desde el inicio del registro hasta la década de 1920, cuando alcanza su máximo histórico de 744,000 toneladas en 1926, para luego caer abruptamente a principios de la década de 1930. Posteriormente se vuelve incrementar la producción manteniéndose más o menos estable, hasta que en la década de 1970 otra vez desciende, llegando finalmente a niveles inferiores a los de principios del siglo. En la Figura 5.12 se presentan las series de tiempo de Pb total y producción de Pb en los EUA. Es notable la semejanza en las tendencias de incremento durante el periodo de 1900 a fines de la década de 1920, e incluso la caída durante la década de 1930, entre la producción en Norteamérica y los niveles de Pb coralino, aunque el nivel

máximo en el SAV se alcanza en 1924 ($150 \mu\text{g/g}$), 2 años antes que el máximo de producción. Esta misma tendencia se puede apreciar, en los registros de *M. annularis* de Florida (Shen y Boyle 1987) y en *Ceratoporella nicholsoni* de las Bahamas (Lazareth *et al.* 2000). Lo más notable es el hecho de que al hacer un análisis estadístico entre las series de tiempo, la correlación entre las series de tiempo (Pb total vs. producción de Pb) para el periodo 1900-1940 es moderadamente alta ($r= 0.61$, $p < 0.05$), en cambio para el periodo 1941-2002 la correlación es muy baja e incluso negativa ($r= -0.33$, $p < 0.05$). Por todo lo expuesto, se considera que: (1) durante la primera parte del SIGLO XX (1900-1940), el Pb derivado de los procesos de fundición en los EUA, fue una fuente importante de Pb para el SGM, lo que quedo registrado en las bandas anuales de crecimiento de *M. faveolata* del SAV; y (2) es muy posible que exista transporte de aerosoles con Pb, vía atmosférica, derivados de los vapores generados durante el proceso de fundición, desde la zona continental de Norteamérica hacia el SGM, lo que explicaría la similitud entre las series de tiempo de Pb en los carbonatos biogénicos y de la producción industrial, tal como ya se ha demostrado anteriormente (Murozumi *et al.* 1969, Schaule y Patterson 1981, Shen y Boyle 1987).

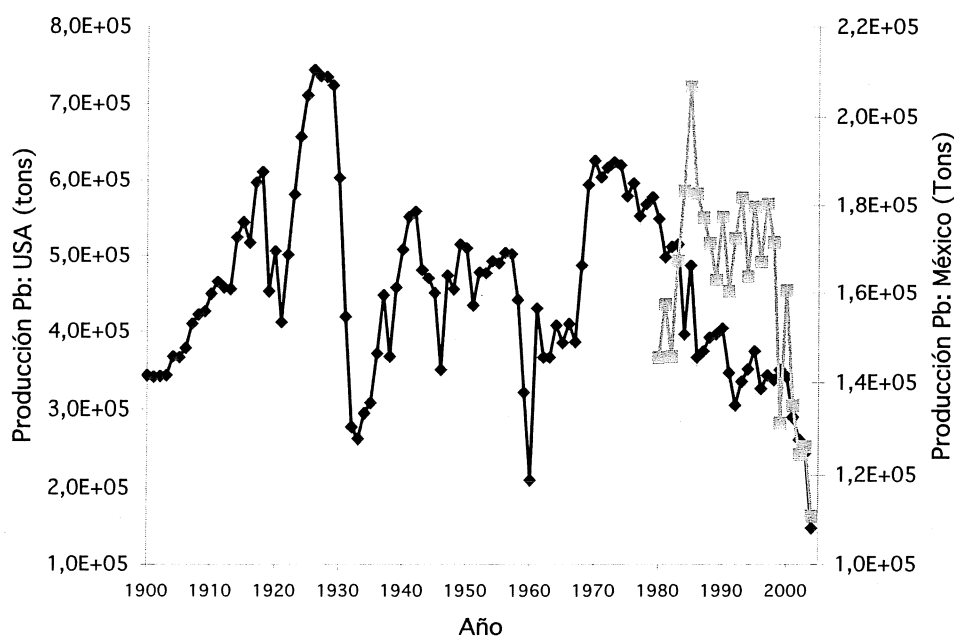


Figura 5.11 Producción industrial de Pb en Norteamérica durante el siglo XX. Línea negra = Estados Unidos; línea gris = México. Datos tomados de (US Bureau of Mines y US Geological Survey; INEGI).

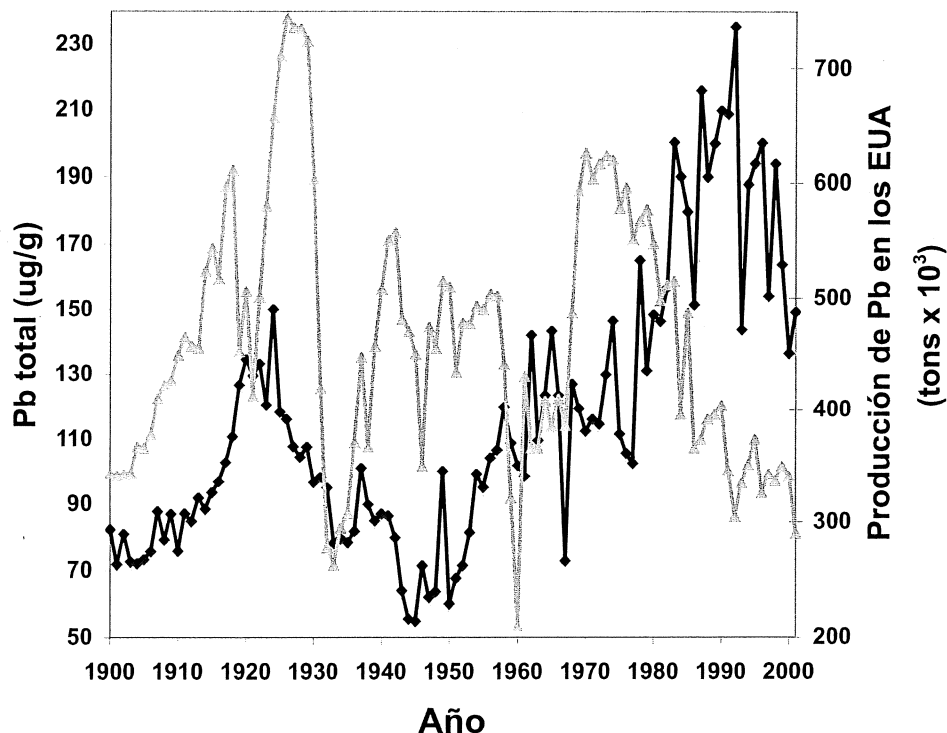


Figura 5.12 Pb total en las bandas anuales de crecimiento de *M. faveolata* del SAV, SGM (línea negra), y producción industrial de Pb en Norteamérica durante el SIGLO XX (línea gris).

V.4.6 El registro histórico de Pb durante el SIGLO XIX

En un estudio sobre el origen del Pb, a partir de la composición isotópica ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$) en la materia orgánica edáfica en el Cañon Thompson en San Diego California, se encontró que en 1857 el Pb de origen industrial representaba el ~15% del Pb total, contra sólo un ~8% en 1890 (Erel y Patterson 1994), lo que implica que durante el periodo de mediados del siglo XIX, la proporción de Pb antropogénico presente en los aerosoles que se depositaban en esa región era mayor, casi el doble que a fines del mismo siglo. Lima *et al.* (2005) estudiando los niveles históricos de Pb asociado a los sedimentos del río Pettaquamscutt en Rhode Island, observaron que la razón isotópica $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ en un núcleo sedimentario está altamente correlacionada con la producción de Pb en el valle del Alto Mississippi durante la primera mitad el siglo XIX, lo que implica que la fuente principal de Pb, en el periodo entre 1830-1890, es antropogénica, derivada principalmente de la actividad de extracción y refinación de los minerales con

Pb en Norteamérica, que es transportado vía atmosférica hacia la zona. Hallazgos similares en las series de tiempo de la razón isotópica del Pb en sedimentos del lago Erie (Graney *et al.* 1995) y la bahía Chesapeake (Marcantonio *et al.* 2002), y en corales escleractinos de las Bermudas (Reuer *et al.* 2003) llevan a la misma conclusión. Por tanto, durante el SIGLO XIX el Pb derivado de las actividades de extracción y refinación en la región central de los EUA, se transportó vía atmosférica a todo el territorio estadounidense, por lo que probablemente también pudo ser acarreado hacia el SGM.

Lazareth *et al.* (2000) registraron un incremento inusual en los niveles ambientales de Pb durante la década de 1860 (Figura 5.8), que atribuyeron a un aumento en el proceso de producción de Pb en el hemisferio norte. Este pico de concentración en la década de 1860, también quedó registrado en las bandas anuales de crecimiento de *M. faveolata*. Es interesante notar que los niveles de Pb en 1860 en *M. faveolata*, son casi tan altos como los que se presentan durante la década de 1920. ¿Qué factor está determinando es aumento inusual de Pb en el SGM?

En el siglo XIX, hasta la década de 1880, la existencia de yacimientos importantes con grandes cantidades de minerales con Pb, principalmente galena (PbS), hacía innecesario el desarrollo de procesos de recuperación de vapores y material particulado en los hornos de fundición/refinación, por lo cual el ~2% del Pb que se extraía durante el proceso, era emitido hacia la atmósfera. Con el desarrollo de mejores hornos de fundición la pérdida se redujo a ~0.5% entre 1880-1920, y a 0.06% para la década de 1960 (Murozumi *et al.* 1969). Aunado a esto, en ese mismo periodo (antes de 1880) se desarrollaron chimeneas altas en la fundidoras que permitían que los vapores generados se dispersaran, vía atmosférica, sobre un área geográfica mayor (Nriagu 1998). En la actualidad, la legislación en materia ambiental es estricta, y se han desarrollado sistemas de recuperación de vapores y partículas, por lo cual la pérdida de Pb es mínima durante el proceso, no rebasando el $3.4 \times 10^{-3}\%$ del total procesado (EPA 1998). Por tanto, es posible que, a pesar de que a mediados del siglo XIX la producción de Pb era baja, ~15,000 ton/año en la década de 1860 (Lima *et al.* 2005), comparada con los datos de producción en el siglo XX, con 700,000/año en las década de 1920, la emisión de vapores y partículas con Pb, por la falta de sistemas industriales de recuperación, fuera alta, lo que quizás podría explicar los niveles altos hacia 1860 de Pb en *M. faveolata* del SAV y en *Ceratoporella nicholsoni* de las Bahamas (Lazareth *et al.* 2000).

Sin embargo sería necesario llevar a cabo estudios de firma isotópica para conocer el origen del Pb presente en ese periodo en el SAV y así corroborar si este se deriva de las actividades de extracción/refinación en los EUA.

V.4.7 Conclusiones

Considerando que los niveles de Pb total en las bandas anuales de crecimiento de *M. faveolata* del SAV son altos comparados con los registrados en otras especies y localidades geográficas, y que la serie de tiempo presenta tendencias similares a las series de tiempo de Pb/Ca y/o Pb total también registradas en otras especies y localidades geográficas, por tanto, derivado del análisis de los resultados del presente estudio se considera: (1) que el Pb muy probablemente se está incorporando principalmente a las fracciones no Ca-sustitutivas, lo que impide usar el registro geoquímico de este elemento para determinar los niveles ambientales reales en la zona costeras del SGM, lo que no limita su uso para determinar las tendencias en los niveles ambientales a lo largo del tiempo; (2) que el SGM en general, y el SAV en particular, es una de las áreas arrecifales más contaminadas por MP debido a la existencia, no determinada, de fuentes locales de Pb, y los niveles ambientales ha ido en aumento al paso del tiempo, hasta culminar con las concentraciones más altas durante las dos últimas décadas del SIGLO XX, al igual que en toda el área del Atlántico tropical; (3) que el patrón de variación temporal en la concentración de Pb total en *M. faveolata* del SAV, desde la década de 1940 y hasta la década de 1990, posiblemente está modulado por la concentración ambiental atmosférica y oceánica de Pb en el SGM, que a su vez dependió del uso de gasolinas con Pb en territorio mexicano; y (4) que el Pb derivado de los procesos de fundición en los EUA, posiblemente fue una fuente importante de Pb para el SGM, lo que significa que es posible que exista transporte de aerosoles con Pb, vía atmosférica, desde la zona continental de Norteamérica hacia el SGM.

CAPÍTULO VI

Ni/Ca CORALINO COMO UN TRAZADOR DE LA CONTAMINACIÓN INDUSTRIAL EN EL SUR DEL GOLFO DE MÉXICO

VI.1 INTRODUCCIÓN

Los niveles ambientales de Ni se han ido incrementado paulatinamente durante el siglo XX (Gelinas *et al.* 2000), al igual que otros elementos como el Pb (Shen y Boyle 1987), Cd (Shen *et al.* 1988) y S (Lefohn *et al.* 1999), debido a su uso en aleaciones de acero inoxidable, en la manufactura de múltiples productos. La producción de Ni refinado ha aumentado, especialmente durante la segunda mitad del siglo XX, y actualmente su producción mundial rebasa los 1.34×10^6 toneladas al año (USGS 2006). Sin embargo, la fuente antropogénica principal de Ni en el ambiente, a nivel global, proviene de las emisiones derivadas de la combustión de carbón fósil en las plantas termoeléctricas, los combustibles utilizados en los hornos industriales, los sistemas de calefacción comercial y residencial, además de las emisiones de las plantas de refinación (Nriagu y Pacyna 1988, Pacyna y Pacyna 2001), lo que hace posible la dispersión de Ni a grandes distancias desde su fuente de origen (Barbante *et al.* 2002). A pesar de su amplia utilización, el Ni raramente se ha reportado como un agente tóxico o de riesgo para la salud ambiental y/o humana. De hecho, el Ni es un elemento esencial o micronutriente (Mertz 1974) que está presente formando el núcleo de diversas enzimas como son la ureasa en las plantas y la hidrogenasa en hongos edáficos, que intervienen en el metabolismo del nitrógeno (Brown *et al.* 1987). En el caso de las bacterias como *Escherichia coli*, el Ni está presente en la glioxalasa que regula los niveles de cetoaldehídos en el citoplasma (He *et al.* 2000), y en los animales formando parte de la enzima superóxido dismutasa que es un importante agente antioxidante celular (Szilagyi *et al.* 2004). Por lo anterior, se requieren concentraciones ambientales muy altas, para que el Ni se considere un riesgo para la salud humana, y han sido pocos los casos puntuales de contaminación por Ni, excepto en casos de negligencia, como en las minas de Ni-Co en Cuba (Oro 1992), o en las áreas de influencia de las grandes refinerías como es en Ontario, Canadá (Farago y Cole 1988), o en Sor-Varanger, Noruega (Smith-Sivertsen *et al.* 1997). Sin embargo, prácticamente no existen registros

históricos de los niveles ambientales de Ni que nos permitan rastrear el efecto de la actividad humana en el medio.

En las zonas marinas tropicales, el registro histórico de la contaminación ambiental se puede recuperar a través del estudio de los niveles de elementos traza contenidos en las bandas anuales de crecimiento de corales escleractinios arrecifales (Dodge y Gilbert 1984, Shen y Boyle 1987, Medina *et al.* 2002). Esto es debido al hecho de que los elementos traza se acumulan en diferentes fases químicas en el esqueleto (Howard y Brown 1984) en una proporción que depende de la concentración del elemento en columna de agua en el medio oceánico (Shen y Boyle 1988, Shen y Sanford 1989). El sur del Golfo de México (SGM), es un área donde el hombre ha ejercido un impacto ambiental importante, de tal forma que se le considera entre las zonas más contaminadas a nivel mundial (Botello *et al.* 1996, Beltrán *et al.* 2005), principalmente por hidrocarburos (Botello *et al.* 1997) y metales pesados (Páez-Osuna 2005). En el SGM se encuentra localizado el Sistema Arrecifal Veracruzano (SAV), frente al puerto de Veracruz, en una zona influenciada por la descarga del río Jamapa y de numerosos efluentes pluviales y descargas municipales, los que potencialmente acarrearán numerosos contaminantes a la zona costera, derivados de la intensa actividad agrícola, pecuaria, industrial y urbana, en el área continental adyacente (Tunnell 1985, 1992, Chávez y Tunnell 1993, Lang *et al.* 1998, Horta-Puga 2007). Debido a su ubicación geográfica y a que es posible encontrar corales escleractinios >2 m (Horta-Puga 2003), el SAV representa área con un alto potencial para estudiar el impacto de la actividad humana en el medio oceánico. Así, los objetivos del presente estudio fueron: 1) hacer una reconstrucción de la historia ambiental de la contaminación por Ni en el SGM, obtenida a partir de la evaluación de su concentración en las bandas anuales de crecimiento de *Montastraea faveolata*, colectado en el SAV; y 2) determinar si existe alguna actividad antropogénica agropecuaria o industrial que esté modulando la concentración ambiental de Ni en el SGM.

VI.2 MATERIALES Y MÉTODOS

Se procesó un núcleo extraído de una colonia saludable del coral escleractinio *Montastraea faveolata* del arrecife Anegada de Adentro, SAV. En este se determinó la posición de las bandas de crecimiento, para separar muestras anuales en las cuales se

cuantificó la razón Ni/Ca en la fracción Ca-sustitutiva siguiendo el protocolo de limpieza exhaustiva de Shen y Boyle (1988), con las modificaciones propuestas por Linn *et al.* (1990), Delaney *et al.* (1993) y Reuer (2002). En resumen esta técnica implica: (1) lavados ultrasónicos con AD y soluciones diluidas de HNO₃, (2) eliminación de materia orgánica con solución oxidante (1:1 en volumen) H₂O₂ 30% y 0.2 M NaOH y (3) eliminación de óxidos e hidróxidos autigénicos con solución reductora (1:6:3 en volumen) H₂NNH₂ conc., NH₄OH 2M y ácido cítrico 0.3 M. Para evitar interferencias de matriz durante el análisis instrumental, es necesario eliminar o por lo menos disminuir ostensiblemente la concentración de Ca. Para tal efecto se utilizó la técnica de coprecipitación con APDC (amino pirrolidín ditiocarbamato) como agente quelante y usando como agente precipitante un exceso de Co, así se extraen selectivamente los elementos del grupo de transición, dejando los elementos alcalinos y alcalino-térreos en solución (Boyle y Edmond 1975, Shen y Boyle 1988). Después de la extracción la muestra se lleva a un volumen final de 5 ml con HNO₃ 2%. Las muestras se analizaron por ICP-AES (Espectroscopía de Emisión Atómica con Inducción Acoplada de Plasma), con detector de estado sólido de inyección de carga (CID), y nebulizador ultrasónico (CETAC U-5000AT+[®]). En el Capítulo II se presenta en detalle los métodos utilizados.

VI.3 RESULTADOS

Es importante hacer notar que el presente estudio constituye el primer registro de la razón molar Ni/Ca en corales escleractinios. Se determinó la razón Ni/Ca para el periodo 1835-2002, abarcando 168 años de registro continuo (Figura 6.1). El intervalo de concentraciones es amplio desde 1.2 $\mu\text{mol/mol}$ en 1875 hasta 19.6 $\mu\text{mol/mol}$ en 1992, con un promedio general de 8.9 $\mu\text{mol/mol}$. Como se puede apreciar existe una tendencia general al incremento con el paso del tiempo, presentándose los niveles más altos hacia el final del registro después de 1980. El registro muestra una alta variabilidad. En términos generales se pueden reconocer periodos en los valores que se ajustan a la tendencia general de incremento con el paso del tiempo, intercalados con periodos con disminuciones significativas. La Tabla 6.1 y Figura 6.2 muestran los tiempos que abarca cada uno de estos periodos, con las razones molares promedio, la desviación estándar y el coeficiente de variación.

Tabla 6.1
Razones molares (Ni/Ca) promedio
($\mu\text{mol/mol}$) para diferentes periodos en las
bandas anuales de *M. faveolata* del SAV

Periodo	Promedio	σ	Coef. Var.
1835-1869	6,1	2,3	36,9
1870-1885	3,6	1,7	46,1
1886-1907	9,1	1,2	13,3
1908-1912	5,3	1,7	32,5
1913-1946	11,9	1,8	15,1
1947-1981	8,0	2,5	30,6
1982-1992	16,2	2,1	13,0
1993-1997	10,9	1,6	14,8
1998-2002	16,9	1,1	6,2
Total	8.9	4.0	44.7

σ = Desviación estándar

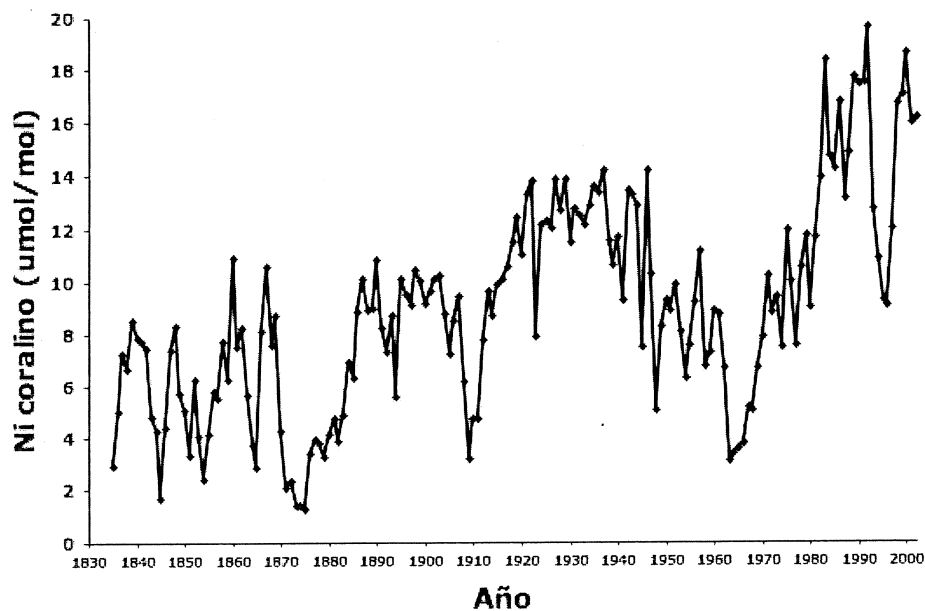


Figura 6.1. Razón molar Ni/Ca ($\mu\text{mol/mol}$) en las bandas anuales de *M. faveolata* del SAV.

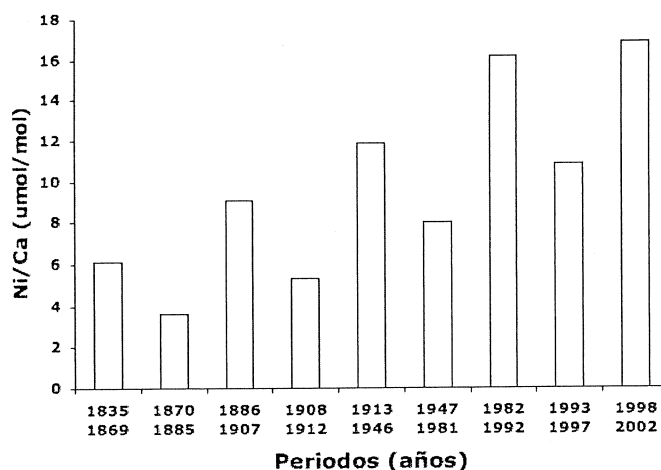


Figura 6.2. Razón molar Ni/Ca ($\mu\text{mol/mol}$) en las bandas anuales de *M. faveolata* del SAV. Promedio por periodos.

Como se puede apreciar, no existe una regularidad o constancia en los tiempos que abarca cada periodo. Si selectivamente se eliminan los periodos con promedios inferiores a la tendencia general (1870-1885, 1908-1912, 1947-1981, 1993-1997), se observa que la proporción de aumento de un periodo con respecto al anterior es cerca del 40%, excepto para el último (1998-2002), en que sólo se registra un incremento del 4%. No obstante, en los periodos con promedio claramente inferior a la tendencia, las razones molares Ni/Ca disminuyen en $\sim 40\%$, con respecto al periodo inmediato anterior. Adicionalmente la variabilidad en las razones Ni/Ca es más alta al inicio del registro (desviación estándar y/o coeficiente de variación) para ir disminuyendo al paso del tiempo.

VI.4 DISCUSIÓN

VI.4.1 Contaminación por MP en el SGM

Existen pocos reportes sobre la concentración de Ni en esqueleto de corales escleractinios (Tabla 6.2). Los niveles reportados en esos estudios corresponden a la fracción total, y no a la fracción Ca-sustitutiva, lo que explicaría el amplio intervalo de variación.

Los niveles de Ni coralino encontrados en el presente estudio son en promedio $4.98 \mu\text{g/g}$ ($8.9 \mu\text{mol/mol}$) con un espectro de variación de $0.7\text{--}10.8 \mu\text{g/g}$ ($1.2\text{--}19.6$

$\mu\text{mol/mol}$) que, comparado con los valores para otras especies y localidades, pudieran considerarse relativamente altos, similares a los registrados en Indonesia e Islas Maldivas (Scott y Davies 1977), pero mucho más bajos, un orden de magnitud, que el promedio para el Caribe centroamericano donde llegan hasta $142 \mu\text{g/g}$ (Guzmán y Jiménez 1992). Es importante señalar que los niveles de Ni reportados para la Gran Barrera de Arrecifes en Australia, son aun más bajos (St. John 1974, Denton y Burdon Jones 1986, Esslemont 1999, 2000), lo que sugiere que este es un ambiente arrecifal prístino, a diferencia de las localidades donde se desarrolla una intensa actividad humana en las inmediaciones, que además reciben volúmenes importantes de descarga fluvial. El problema se agudiza para las últimas décadas (1980 y 1990), ya que la concentración de Ni aumenta. Por tanto, los niveles altos de Ni en esqueleto de *M. faveolata* en el SAV, se consideran una evidencia de que el área costera del SGM es un área con problemas de contaminación por metales pesados.

Tabla 6.2
Niveles registrados de Ni total en esqueleto de corales escleractinios ($\mu\text{g/g}$)

Autor	Localidad	Impacto	Especies	Concentración promedio (intervalo)
Livingston y Thompson 1971	Atlántico Tropical	NC	Varias	<2-3
St. John 1974	GBR, Australia	NC	Acroporidae	0.06
			Pocilloporidae	0.16
			Poritidae	0.17
			Faviidae	0.34
Denton y Burdon-Jones 1986	GBR, Australia	NC	<i>Acropora Formosa</i>	0.35
			<i>Fungia concinna</i>	0.09
			<i>Fungia fungites</i>	<0.03-0.15
Guzmán y Jiménez 1992	Caribe centroamericano	NC	<i>Siderastrea siderea</i>	93.1 (72.0-141.8)
Esslemont 1999	Isla Heron, GBR, Australia	NC	<i>Acropora nobilis</i>	0.45
			<i>Goniastrea aspera</i>	1.62
	Darwin Harbour, Australia	NC	<i>Goniastrea aspera</i>	0.35-1.73
			<i>Montastraea annuligera</i>	<0.4-1.97
Esslemont 2000	Townsville, GBR, Australia	NC	<i>Goniastrea aspera</i>	1.9
			<i>Pocillopora damicornis</i>	0.6-1.8
			<i>Acropora Formosa</i>	3.1
Scott y Davies 1997	Indonesia: Estrecho Sele	C	<i>Porites</i>	1.3-7.5
	Indonesia: Estrecho Sele	NC	<i>Porites</i>	4.2-4.5
	Indonesia: Java	C		5.0-5.1
	Indonesia: Java	NC	<i>Porites</i>	0.2-0.9
	Islas Maldivas	NC	<i>Porites</i>	2.8-4.8
Presente estudio	SAV, SGM	C	<i>Montastraea faveolata</i>	4.98 (0.7-10.8)

C = contaminado. NC = No contaminado.

VI.4.2 Razón molar Ni/Ca en el SAV.

El níquel es un elemento cuya concentración promedio en fase disuelta, en agua de mar oceánica superficial, es de 2-3 nmol/kg ($\approx 117-176$ ng/kg), y llega hasta los 12 nmol/Kg (≈ 700 ng/kg) en aguas profundas, lo que indica una distribución de tipo nutriente (Bruland 1983, Chester 2000). En cambio en las zonas costeras los niveles son más altos (>200 ng/kg ≈ 3.4 nmol/kg: Schaule y Patterson 1981, Chester y Murphy 1990). Existe evidencia que el Ni es un elemento poco reactivo en las zonas de mezcla de aguas dulce y marina, por lo que presenta un comportamiento de tipo conservativo en los estuarios de ríos con gran cantidad de sólidos en suspensión, como el río Amazonas (Boyle *et al.* 1982), así como también en ríos no contaminados y con pocos sedimentos suspendidos (Danielsson *et al.* 1983). Contrastando con lo anterior, Edmond *et al.* (1985) reportan para el estuario del Río Changjiang, China, un comportamiento no-conservativo, es decir, una adición neta de Ni durante la mezcla estuarina. Además, se considera que el agua riverina mundial promedio presenta un concentración general de ~ 500 ng/kg (≈ 8.5 nmol/kg) de Ni en fase disuelta (Martin y Whitfield 1983, Chester 2000), pero en algunos casos ésta llega hasta los ~ 1600 ng/kg (≈ 27.3 nmol/kg), como en el río Misisipi (Trefry y Presley 1976). Por lo anterior, es previsible que la concentración de Ni en fase disuelta en aguas superficiales costeras con influencia continental, como lo es el SAV, sea alta. Tales son los casos de las áreas costeras con influencia riverina: río Po, Italia 30 nmol/kg ≈ 1760 ng/kg (Tankere y Statham 1996); del río Purani, Nueva Guinea hasta 460 ng/kg ≈ 7.8 nmol/kg (Apte y Day 1998); y del río Támesis, Inglaterra de hasta 402 ng/kg ≈ 6.8 nmol/kg (Stevenson y Ng 1999). De hecho las zonas costeras que reciben descargas fluviales que drenan áreas con suelos lateríticos, presentan sedimentos en suspensión ricos en arcillas con niveles de Ni tan altos como 7000 mg/kg, por ejemplo en la laguna arrecifal cerca de Noumea, en Nueva Caledonia, que recibe la descarga del río Coulée (Fernández *et al.* 2006).

En el área del SAV y frente a la desembocadura del río Jamapa, se han registrado concentraciones de Ni en fase disuelta de 13-87 ng/kg, reportados por los autores como 0.013-0.087 ppb (Vázquez *et al.* 1991), estas concentraciones son muy bajas incluso si se les compara con las registradas para aguas oceánicas no influenciadas por descarga fluvial, por lo cual no se consideran valores representativos de los niveles ambientales en el SAV. Rosales-Hoz y colaboradores (datos no publicados) determinaron la

concentración de Ni en fase disuelta en las inmediaciones de Isla de Sacrificios en el SAV, y detectaron niveles promedio de 760-1810 ng/l (~12-30 nmol/kg), con máximos de hasta 7600 ng/l (~129 nmol/kg), los que son similares a los registrados para aguas costeras (ver párrafo anterior). Si consideramos que la concentración de Ca disuelto en aguas oceánicas superficiales, elemento de comportamiento conservativo, es en promedio de ~10.3 mmol/Kg (Millero 1996, Chester 2000). Por tanto, la razón molar calculada de Ni/Ca en aguas superficiales oceánicas es ~0.2-0.3 $\mu\text{mol/mol}$, y en aguas costeras hasta de 2.9 $\mu\text{mol/mol}$. Así, tomando en cuenta los valores registrados por Rosales-Hoz y colaboradores, la razón Ni/Ca en columna de agua y en fase disuelta para el SAV sería en promedio de 1.1-2.9 $\mu\text{mol/mol}$, llegando a máximos de 12.5 $\mu\text{mol/mol}$. Esta razón molar calculada es similar a la aquí registrada para *M. faveolata*, cuyo promedio general para todo el registro histórico es de 8.9 $\mu\text{mol/mol}$ (Tabla 6.1). Por lo anterior, podemos considerar que la concentración de Ni en esqueleto de *M. faveolata* es proporcional a su concentración en fase disuelta en agua mar, es decir:

$$D = \text{Ni/Ca}_{\text{coralino}} / \text{Ni/Ca}_{\text{agua de mar}} \approx 1$$

Tal como sucede con otros elementos metálicos del grupo de transición, en los que el coeficiente de distribución empírico también es unitario ($D \approx 1$), tales como Cd y Zn (Shen *et al.* 1987, Reuer *et al.* 2003), que presentan propiedades químicas similares como son radio iónico inferior al del Ca^{2+} , electronegatividad y estado de oxidación $+2$ (Howard y Brown 1984). Así, se puede considerar que el registro geoquímico de Ni/Ca en las bandas anuales de crecimiento de *M. faveolata* del SAV, refleja la disponibilidad ambiental de Ni en columna de agua, lo que permite elaborar una reconstrucción ambiental histórica confiable del SGM.

VI.4.3 Fuentes locales de Ni en el SAV.

El río Jamapa drena sus aguas directamente en el SAV. La litología y los tipos de suelo dominantes en la cuenca hidrológica del río Jamapa varían según la altitud (cartas geológica y de suelos: E-14-3, INEGI). En la parte alta (>1500 msnm), en la inmediaciones del Pico de Orizaba, predominan las andesitas y formaciones basálticas, producto de la actividad volcánica durante el cuaternario, con suelos de tipo andosol húmico y mólico. Se ha registrado que este tipo de suelo presenta una alta capacidad de intercambio catiónico (Cruz-Huerta y Geissert-Kientz 2000), por lo que es posible que diversos elementos metálicos se presenten en concentraciones moderadas-altas. Hacia la

parte media (500-1500 msnm) cerca de las localidades de Coscomatepec y Huatusco, encontramos principalmente tobas (ácidas, intermedias y básicas) y materiales volcanoclásticos, estos últimos formados por intemperismo de los materiales basálticos de la parte alta. Aquí se presentan suelos de tipo luvisol crómico y eútrico, que son depósitos aluviales derivados también de los materiales de las partes altas. En la parte baja (<500 msnm) encontramos tobas y calizas, y el principal tipo de suelo es el vertisol pélico. En general los suelos en la cuenca son derivados de la intemperización de rocas volcánicas en un ambiente tropical húmedo, por lo cual son ricos en arcillas con alto contenido de minerales de aluminio y hierro, incluso en el área del Municipio de Atoyac, se han registrado problemas de toxicidad por Al (Bautista-Zuñiga *et al.* 1998), lo que indica suelos inmersos en un proceso de laterización (Hunt 1972), que posiblemente se ven enriquecidos en metales pesados, entre ellos Ni (Golightly 1981, Schellman 1983). Por lo anterior es previsible que los niveles de Ni en el río Jamapa sean altos ya que acarrea los materiales producto de la erosión en la cuenca. Además, en el área de la cuenca, también se desarrolla una intensa actividad agropecuaria, donde se cultiva maíz y caña de azúcar, cerca del 45% del área de la cuenca se utiliza para esta actividad, lo que implica el uso de una cantidad no cuantificada de fertilizantes fosfatados, que potencialmente pueden introducir Ni en el medio (Nriagu y Pacyna 1988, Pacyna y Pacyna 2001). Adicionalmente, parte de las aguas residuales domésticas de las ciudades de Córdoba, Orizaba y Veracruz, con una población conjunta de ~1.2 millones de habitantes, así como de los complejos industriales Bruno Pagliai en Veracruz, y la zona industrial de Córdoba-Orizaba, se vierten sobre el cauce del Jamapa, o directamente en la zona costera inmediata al SAV. En esta zona se asientan empresas metalúrgicas que procesan aleaciones de acero inoxidable con un contenido variable de Ni como son Tubos de Acero de México (TAMSA) y MetalyZinc en Veracruz, y Talleres y Aceros y FYMSSSA en Orizaba. La Central Termoeléctrica de Ciclo Combinado Dos Bocas, asentada en el municipio de Medellín, utiliza las aguas del río Cotaxtla, afluente del Jamapa para el enfriamiento de sus turbinas generadoras. En conjunto estas actividades potencialmente pueden contribuir a aumentar los niveles ambientales de Ni (Nriagu y Pacyna 1988, Pacyna y Pacyna 2001), lo que se reflejaría en niveles altos de Ni, ya sea en las aguas y sedimentos de la zona costera en las inmediaciones del SAV y/o en el río Jamapa.

Existen algunos registros de los niveles de Ni en sedimentos y columna de agua, tanto en el SAV, como en cuerpos de agua continentales aledaños. Villanueva y Páez-Osuna (1990) en un estudio sobre los niveles de metales pesados en el SGM, reportan que la concentración promedio de Ni en la fracción total del material particulado en suspensión en el río Jamapa es de 40 ng/l. En la laguna de Mandinga, que se comunica al río Jamapa en su desembocadura, se registraron para sedimentos recientes concentraciones promedio de Ni de 7.2 $\mu\text{g/g}$ en fracción total y de 1.7 $\mu\text{g/g}$ en la fracción biodisponible (Guzmán-Amaya *et al.* 2005). En el SAV, Luévano y Camargo (1982) reportan para las aguas superficiales costeras un contenido de Ni de 0.98 $\mu\text{g/l}$ en promedio, con valores máximos de 2.1 $\mu\text{g/l}$, en la fracción total de los sólidos en suspensión. Rosales-Hoz *et al.* (2007) registran para sedimentos recientes arrecifales en las inmediaciones de Isla de Sacrificios, SAV, niveles de 21.0-54.9 $\mu\text{g/g}$. Por lo tanto, es posible que los niveles ambientales de Ni en el SAV sean altos debido a la influencia del área continental adyacente, lo que también podría explicar las concentraciones más altas de Ni en *M. faveolata*, que las que se presentan en corales de áreas menos influenciadas por descarga continental, como en la Gran Barrera, Australia (ver Tabla 6.2 y sección VI.4.1 de este capítulo).

Dado que en el área de la cuenca del río Jamapa se desarrollan actividades que potencialmente pueden contribuir a elevar la concentración de Ni en el medio y que éste puede ser transportado hacia la zona costera por las aguas del río, siendo este un mecanismo efectivo de transporte de materiales desde el área continental aledaña hacia el SAV (como en el caso del Ba, ver Capítulo VII), sería plausible considerar que los niveles ambientales de Ni en el SAV podrían variar a través del tiempo en relación a la cantidad de materiales transportados, ya sea en fase disuelta o en suspensión, por el caudal del río. Por lo anterior, se investigó si existe relación entre los niveles anuales de Ni/Ca coralinos y la descarga fluvial anual del río Jamapa, para así conocer si las actividades que se desarrollan en el área continental representan la fuente primaria de Ni en el SAV. La Figura 6.3 muestra las series de tiempo para la razón Ni/Ca coralina y el volumen de descarga anual del río Jamapa para el periodo 1952-2001 (datos proporcionados por María Isela Torres, Organismo de Cuenca Golfo Centro, Comisión Nacional del Agua, Xalapa, Ver.). Como se puede apreciar, las series de tiempo muestran un comportamiento diferente a lo largo del tiempo, un análisis de correlación lineal simple aplicado a las series de tiempo muestra que ambas series no están

covariando, dado que la correlación es muy baja ($r= 0.1$, $p < 0.005$). Así, la variabilidad temporal en la razón Ni/Ca coralina, al parecer, no puede ser explicada por los cambios en el flujo de materiales desde el continente, lo que a la vez sugiere que podría haber otra fuente de Ni en el SGM.

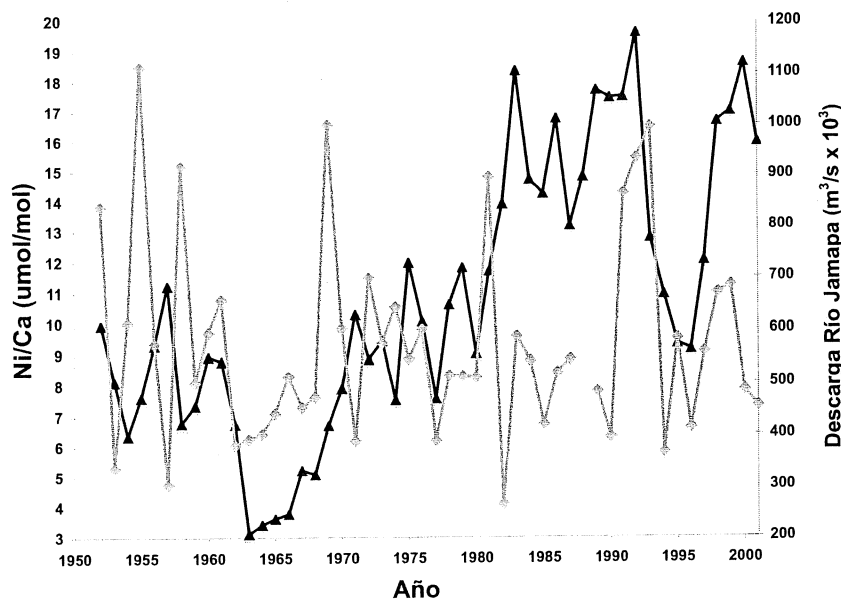


Figura 6.3 Gráfico comparativo entre las series de tiempo históricas de Ni/Ca en *M. faveolata* del arrecife Anegada de Adentro, SAV, SGM (línea negra) y el flujo promedio anual del río Jamapa (línea gris).

VI.4.4 Fuentes regionales y globales de Ni en el SGM.

La producción de Ni en el mundo se ha incrementado desde la década de 1940, hasta niveles de 1.4×10^6 ton/año en el 2005 (Figura 6.4). En los EUA la producción primaria a partir de las menas niquelíferas, se mantuvo en niveles bajos durante la primera mitad del SIGLO XX, para incrementarse progresivamente hasta mediados de la década de 1970. Durante las décadas de 1980 y 1990, la producción fue muy variable, debido a la operación intermitente de la única planta refinadora de minerales de Ni asentada en Oregon (EPA 1984), llegando a su máximo histórico en 1997 con una producción de 1.7×10^4 tons/año, para luego descender hasta niveles bajos similares a los de principios de la década de 1950 (USGS 2006). En la actualidad en los EUA el Ni se recicla a partir de los desechos metálicos (USGS 2006). Desafortunadamente no existen registros de la producción/consumo de Ni para el SIGLO XIX, ni para nuestro País durante

el SIGLO XX. Al comparar visualmente las series de tiempo de producción de Ni y la razón Ni/Ca coralina en *M. faveolata* del SAV (ver Figuras 6.1 y 6.3), se puede apreciar que el comportamiento temporal de las series muestra diferencias importantes, lo que impide explicar la variabilidad observada en la razón Ni/Ca coralina, a excepción de un aumento al paso del tiempo. Así, la producción/consumo de Ni, al igual que otros metales de uso industrial, ha aumentado paulatinamente en el SIGLO XX, lo que ha contribuido a incrementar los niveles ambientales de Ni a escala global (Nriagu 1989, Pacyna y Pacyna 2001), lo que a su vez se ve reflejado en concentraciones crecientes de Ni en las bandas anuales de crecimiento en *M. faveolata* del SAV a lo largo del tiempo, tal como también se ha demostrado en el caso del Pb (Shen y Boyle 1987) y el Cd (Shen *et al.* 1988). Dado además que la razón Ni/Ca coralina refleja la disponibilidad de Ni en el ambiente marino ($D = \text{Ni}/\text{Ca}_{\text{coralino}}/\text{Ni}/\text{Ca}_{\text{agua de mar}} \approx 1$), se puede considerar que el promedio general Ni/Ca durante el periodo 1835-1900, de $6.2 \mu\text{mol}/\text{mol}$, que es más bajo que el promedio de $10.7 \mu\text{mol}/\text{mol}$ para el periodo 1900-2002 (aunque la diferencia no es estadísticamente significativa), podría representar el nivel base preindustrial en el SGM.

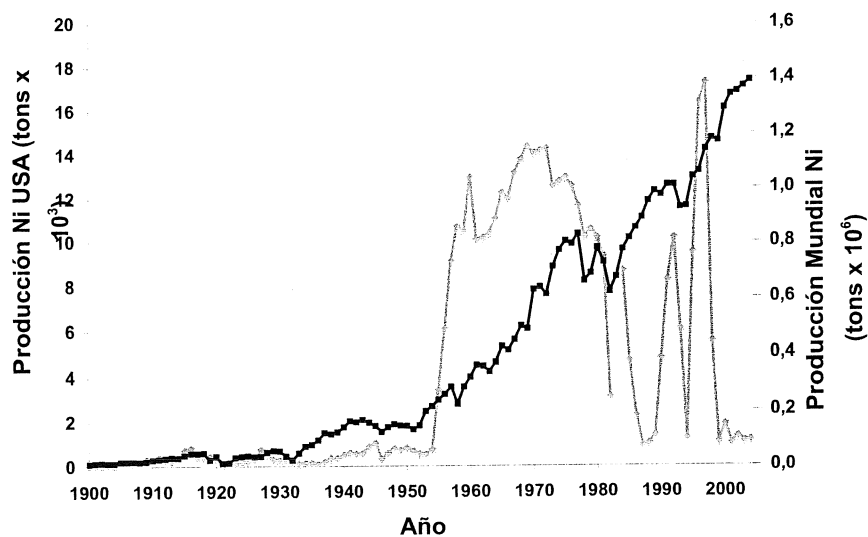


Figura 6.4. Producción primaria de Ni en el mundo (línea negra) y en los EUA (línea gris) (USGS 2006).

La principal fuente de Ni en la atmósfera son los aerosoles producto de la combustión de carbón fósil y/o petróleo crudo, que contienen 15-25 mg/kg de Ni (EPA 1984), y se utilizan en las plantas termoeléctricas, y hornos industriales (Nriagu 1998, Nriagu y Pacyna 1988, Pacyna y Pacyna 2001), lo que permite incluso la dispersión de este metal pesado a grandes distancias de sus fuentes puntuales (Barbante *et al.* 2002). En los EUA el 50% de la energía eléctrica que se produjo en el año 2000, se generó en las más de 704 plantas termoeléctricas (EIA 2002), y en México el 46.5% de la energía se genera en 84 plantas termoeléctricas que utilizan hidrocarburos o carbón como combustible (<http://www.cfe.gob.mx>). Así, la quema de carbón en estas plantas generadoras de energía eléctrica representan una fuente real de Ni en el medio. Un indicador indirecto de la emisión de materiales particulados, principalmente óxidos de Ni, como subproducto de la combustión de carbón fósil en las plantas termoeléctricas, a falta de datos históricos sobre las emisiones contaminantes hacia la atmósfera, es la producción minera. En México sólo se cuenta con estadísticas de producción de carbón para el periodo 1990-2006 (<http://www.inegi.gob.mx>), pero en los EUA las series de tiempo de producción van hasta fines del SIGLO XIX. La Figura 6.5 muestra la producción de carbón fósil en los EUA para el periodo 1890-2005 y la razón Ni/Ca coralina.

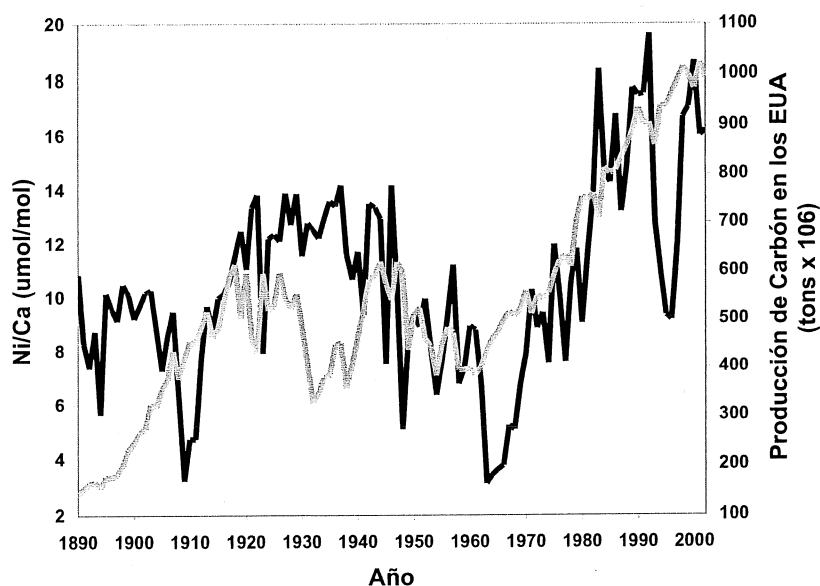


Figura 6.5. Gráfico comparativo entre las series de tiempo históricas de Ni/Ca en *M. faveolata* del arrecife Anegada de Adentro, SAV, SGM (línea negra) y la producción de carbón fósil en Norteamérica (línea gris) (USGS 2005).

La correlación entre la razón anual Ni/Ca en *M. faveolata* del SAV y la producción de carbón en los EUA, para el periodo 1890-2002 es alta y positiva ($r= 0.55$, $p<0.05$), lo que sugiere que poco más del 50% de la variabilidad que se presenta en la razón Ni/Ca coralina, podría ser explicada por la quema de carbón en Norteamérica en sus plantas industriales, siendo ésta una fuente importante de Ni hacia el SGM, y sugiere un mecanismo de transporte eólico de este metal. Es importante destacar que ya se ha demostrado que el Cd, se transporta vía eólica, desde los EUA hasta las Bermudas y al Golfo de México, lo cual ha quedado registrado en el contenido de Cd/Ca en las bandas anuales de crecimiento de *Diploria strigosa* y *Montastraea annularis* (Shen *et al.* 1987), por lo cual es posible que este mecanismo de transporte también opere en el caso del Ni. En el SGM los vientos que predominan durante la mayor parte del año son los alisios, que modificados por la geomorfología continental tienen una dirección SE. En cambio, en la temporada invernal y por periodos cortos, de 1-3 días, los vientos tienen una componente del N (ver Figura 1.3, Capítulo I), derivada de las masas de aire frío que se desplazan hacia el SGM desde el continente (Figura 6.6), formadas en celdas de alta presión en las latitudes medias de Norteamérica (Lutgens y Tarbuck 2000, Carrillo *et al.* 2007). Este fenómeno meteorológico se conoce con el nombre de “norte”, se presentan hasta 50 de estos eventos en una sola temporada invernal (Zavala *et al.* 2003), y constituyen un mecanismo efectivo de transporte de aerosoles desde los EUA hacia el SGM.

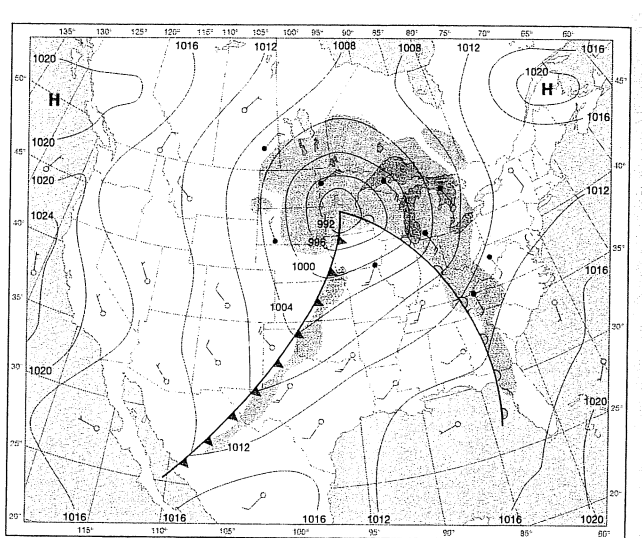


Figura 6.6. Frente frío (línea con triángulos) desplazándose por Norteamérica (Tomado de Lutgens y Tarbuck 2000).

Se ha demostrado que la frecuencia e intensidad de los nortes puede cambiar a lo largo del tiempo, lo que podría implicar diferencias en la cantidad de aerosoles que pueden ser acarreados desde Norteamérica hacia el SGM. Cambios cíclicos en la posición de centros semipermanentes de alta presión entre el oeste de Canadá y baja presión en el sureste de los EUA, llevaron a descubrir el patrón de variación climática del Pacífico/Norte-Americano o PNA (Wallace y Gutzler 1981, Barnston y Livezey 1987). Cuando los centros tiene una orientación meridional (NO-SE), que corresponde a la fase positiva, la frecuencia e intensidad de los nortes es mayor y, por tanto, las temperaturas ambientales invernales promedio son menores y el flujo de aire desde el continente hacia el Golfo de México es mayor (Figura 6.7). En cambio, durante la fase negativa del PNA, la corriente de chorro tiene una posición zonal (E-O), que provoca una disminución la frecuencia de nortes y en el flujo de aire desde el continente (Slowey y Crowley (1995).

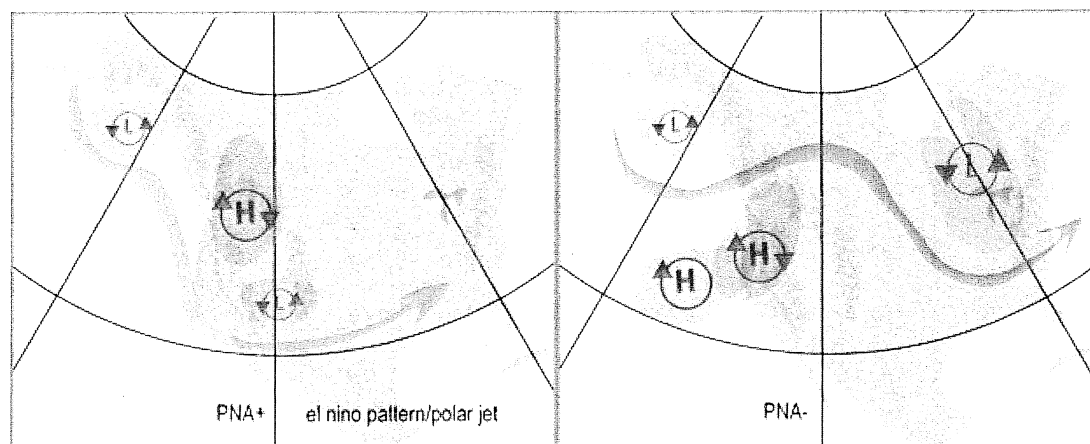


Figura 6.7 Representación gráfica de las fases positiva y negativa del PNA (tomado de <http://www.docweather.com>)

Bradford (2006) hizo una reconstrucción del PNA para el último milenio, estudiando las variaciones en las tasas de sedimentación en el estuario del río Pettaquamscutt en Rhode Island, y encontró que durante el SIGLO XX, el PNA se presentó en fase predominantemente negativa, y en las últimas 4-5 décadas, aproximadamente desde 1960 hasta el presente, el PNA ha mostrado valores inusualmente positivos. Slowey y Crowley (1995) estudiaron las variaciones en la tasa de crecimiento en *M. annularis* de

los Flower Garden Banks en el NGM, y encontraron que durante la fase negativa del PNA (1890-1957) la tasa de crecimiento es alta, por un aumento en la temperatura invernal promedio. En cambio, durante la fase positiva (1957-1989), con temperaturas ambientales más bajas, causadas por un aumento en las masas de aire frío (nortes) que llegan al NGM, la tasa de crecimiento disminuyó.

Tomando en cuenta lo antes expuesto, se consideró la posibilidad que durante la fase positiva del PNA, cuando aumenta la afluencia de viento procedente de Norteamérica al SGM, la variabilidad temporal mostrada por la razón Ni/Ca, registrada en las bandas anuales de crecimiento de *M. faveolata* del SAV, presente una correlación más alta con la producción de carbón, cuya utilización a nivel industrial es una fuente reconocida de Ni en la atmósfera. Así, se determinó la correlación entre las series de tiempo para ambos periodos 1890-1959 (fase negativa) y 1960-2002 (fase positiva), y se encontró que durante la fase negativa del PNA la correlación es baja ($r = 0.25$, $p < 0.05$), en cambio durante la fase positiva la correlación aumenta significativamente ($r = 0.77$, $p < 0.05$). En síntesis, la diferencia en la correlación entre las series de tiempo de Ni/Ca y la producción de carbón en Norteamérica en ambos periodos (fases negativa y positiva del PNA), podría considerarse una evidencia de que: (1) el Ni se transporta vía atmosférica hacia el SGM desde Norteamérica; y (2) que la quema de carbón en Norteamérica es una fuente de Ni en el SGM.

VI.4.5 Conclusiones

En términos generales y a partir de los resultados obtenidos en el presente estudio se puede considerar que: (1) la razón molar Ni/Ca en la fracción Ca-sustitutiva del coral escleractinio *M. faveolata* del SAV varía en relación a la disponibilidad de Ni en columna de agua ($D \approx 1$), por lo cual el registro geoquímico coralino puede ser utilizado para hacer una reconstrucción de la variabilidad a lo largo de tiempo de los niveles de Ni en columna de agua en el SGM; (2) el promedio general de Ni en esqueleto de *M. faveolata* del SAV, de $4.9 \mu\text{g/g}$, es alto si se compara con áreas no influenciadas por descarga fluvial, lo que sugiere que existen una fuente local importante de este elemento, aunque no pudo ser determinada ya que el registro no mostró relación con el régimen de descarga del río Jamapa; (3) Considerando que durante las últimas décadas del SIGLO XX, la concentración de Ni alcanza valores de hasta $8-10 \mu\text{g/g}$ (equivalente a $\sim 16-19$

$\mu\text{mol Ni/mol Ca}$), por tanto es posible considerar que el SGM es un área con problemas de contaminación por metales pesados; (4) La producción mundial de Ni ha mostrado una tendencia sostenida de aumento durante el SIGLO XX, lo que implica un incremento concomitante de la concentración ambiental de este metal a nivel global, situación que se refleja en el registro geoquímico coralino en *M. faveolata* del SAV, que también muestra niveles crecientes de este elemento; (5) dado que hay una correlación positiva y significativa entre las series de tiempo de producción de carbón en los EUA y la razón Ni/Ca coralina ($r= 0.55$, $p < 0.05$), y que la correlación aumenta durante la fase positiva del PNA ($r= 0.77$, $p < 0.05$) y disminuye en su fase negativa, por tanto se considera que posiblemente el Ni se transporta vía atmosférica hacia el SGM desde Norteamérica, y que la quema de carbón en Norteamérica es una fuente importante de Ni en el SGM; y (6) el presente estudio constituye el primer registro histórico de los niveles ambientales de Ni obtenido a partir de carbonatos biogénicos, y por lo tanto, de corales escleractinios.

CAPÍTULO VII

VARIACIONES TEMPORALES EN EL REGISTRO GEOQUÍMICO DE Ba/Ca EN *Montastraea faveolata* Y SU RELACIÓN CON EL RÉGIMEN DE DESCARGA DEL RÍO JAMAPA

VII.1 INTRODUCCIÓN

La llanura costera del Golfo de México es un área que se ha desarrollado intensamente durante el siglo XX. La población humana en los estados costeros del sur del Golfo de México (SGM), ha crecido de 1.5×10^6 a 14.0×10^6 durante el último siglo (<http://www.inegi.gob.mx>), lo que ha impactado el medio natural por la utilización indiscriminada de recursos, el cambio de uso de suelo para el desarrollo de actividades agropecuarias y forestales, y el siempre creciente proceso de urbanización (Beltrán *et al.* 2005). Como consecuencia, el cambio de uso de suelo probablemente ha sido un factor que ha incidido aumentando el flujo de materiales particulados hacia la zona costera, ya sea acarreándolos en suspensión o en fase disuelta por los ríos y las aguas de escorrentía superficial, lo que potencialmente podría contribuir a aumentar la concentración de Ba en las zonas costeras (Alibert *et al.* 2003, McCulloch *et al.* 2003). En general, los procesos naturales de intemperismo y erosión, favorecen la liberación y movilización, respectivamente, de diversos materiales en la geosfera, entre ellos el Ba que es un constituyente típico de minerales tales como la barita (BaSO_4) y la whiterita (CaCO_3), que están presentes en prácticamente todos los tipos de roca, pero principalmente en calizas e ígneas intrusivas, por lo que los suelos y materiales particulados derivados de este tipo de rocas son ricos en Ba (Brooks 1978). El río Jamapa desemboca directamente en el Sistema Arrecifal Veracruzano (SAV), su cuenca de captación abarca un área de 4540 km^2 . En la parte baja ($<500 \text{ msnm}$) encontramos tobas y calizas, y el principal tipo de suelo es el vertisol pélico (cartas geológica y de suelos: E-14-3, INEGI). En general los suelos en la cuenca son derivados de la intemperización de rocas volcánicas en un ambiente tropical húmedo, por lo cual son ricos en arcillas con alto contenido de elementos traza (Cruz-Huerta y Geissert-Kientz 2000). Así, es de esperarse que las concentraciones ambientales de Ba en el área de influencia del río Jamapa sean altas.

Los corales escleractinios hermatípicos tienen la capacidad de registrar los cambios en la química del agua de su entorno, ya que se ha demostrado que diversos elementos pueden incorporarse al momento de la depositación del esqueleto en proporción a su concentración en columna de agua (Howard y Brown 1984, Shen y Boyle 1988). Así, es posible utilizar el registro geoquímico contenido en las bandas anuales de crecimiento de los corales, para determinar los cambios ambientales a través del tiempo. En este contexto, Alibert *et al.* (2003) demostraron que en zonas influenciadas por la descarga de sedimentos continentales, básicamente materiales particulados producto de la erosión de los suelos en el área de la cuenca de captación, los niveles Ba/Ca_{coralino} están correlacionados positivamente con el volumen de descarga fluvial, y negativamente con los cambios en salinidad, lo que indica que una de las fuentes principales de Ba en el medio arrecifal, era el material disuelto y/o particulado transportado hacia la zona costera por escorrentía fluvial. Así, McCulloch *et al.* (2003) utilizaron el registro geoquímico coralino de la razón Ba/Ca, para demostrar que la actividad agropecuaria ha favorecido un aumento en la carga de sedimentos del río Burdekin, a partir del establecimiento de las comunidades humanas en Queensland, Australia.

Por lo anterior, el objetivo del presente estudio es utilizar el registro geoquímico de Ba/Ca, contenido en las bandas anuales de crecimiento del coral hermatípico *Montastraea faveolata*, del SAV para determinar si existe impacto de la actividad humana en el área en el SGM.

VII.2 MATERIALES Y MÉTODOS

En los arrecifes Anegada de Adentro (19°13'45.1"N, 96°03'46.9"O) e Isla Verde (19°11'51.9"N, 96°04'04.0"O) del SAV en el SGM, se obtuvieron núcleos de colonias grandes y saludables del coral *Montastraea faveolata*. Los núcleos fueron seccionados y radiografiados para separar muestras para análisis químico de las bandas anuales de crecimiento. De cada banda anual se obtuvieron dos submuestras que se sometieron a diferentes tratamientos de limpieza. Una de las submuestras se sometió a un proceso exhaustivo, lavando sucesivamente con soluciones oxidantes, reductoras y ácidas para aislar la fracción Ca-sustitutiva (Shen y Boyle 1988, Linn *et al.* 1990). Las otras submuestras se sometieron a un protocolo de limpieza similar al utilizado por Guzmán y Jarvis (1996), para sólo eliminar metales asociados a la fase intercambiable.

Adicionalmente, en todas las muestras se separó el Ca excedente para evitar interferencias en el análisis instrumental, mediante la técnica de coprecipitación diseñada por Shen y Boyle (1988). Las muestras se analizaron por ICP-AES (Espectroscopía de Emisión Atómica con Inducción Acoplada de Plasma), con detector de estado sólido de inyección de carga (CID) y nebulizador ultrasónico (CETAC U-5000AT+®), para determinar la razón Ba/Ca por el método de calibración de razón de intensidades (de Villiers *et al.* 1995), utilizando las líneas espectrales de Ba (455.4 nm) y Ca (373.6 nm). Asimismo, para asegurar la calidad analítica de los datos, a la par se analizó un estándar intercalado cada cinco muestras para corregir por exactitud (deriva instrumental).

VII.3 RESULTADOS

Se obtuvo el registro de la razón molar Ba/Ca para dos núcleos coralinos de los arrecifes Anegada de Adentro e Isla Verde en el SAV. En la Tabla 7.1 se muestran los resultados promedio y valores máximos y mínimos, así como el periodo de registro geoquímico en cada núcleo.

Tabla 7.1
Razón molar Ba/Ca en *M. faveolata* del SAV, SGM

	Ba/Ca ($\mu\text{mol/mol}$)		
	Anegada de Adentro		Isla Verde
Fración	Fca	FT	Fca
Periodo	1835-2002	1835-2002	1941-2002
Promedio	7.87	7.80	7.92
σ	0.97	0.92	0.84
Mínimo	5.92	6.27	5.81
Máximo	10.27	10.18	9.35

Fca = fracción Ca-sustitutiva. FT = fracción total

El registro del núcleo de Anegada de Adentro abarca un periodo de 168 años y el de Isla Verde de 62 años. El intervalo de variación en todos los casos es amplio, aproximadamente una diferencia de 4 $\mu\text{mol/mol}$, entre los valores mínimos y máximos. Sin embargo los promedios son prácticamente similares, $\sim 7.87 \mu\text{mol/mol}$, y no existe diferencia estadísticamente significativa para el registro en FT y Fca en el núcleo de Anegada de Afuera, lo que indica que el Ba se está incorporando preferencialmente como un elemento sustitutivo del Ca en la molécula de carbonato coralina. Tampoco se

presentan diferencias significativas con el registro del núcleo de Isla Verde. Las Figuras 7.1-7.3 muestran las series de tiempo de la razón Ba/Ca en *M. faveolata* del SAV.

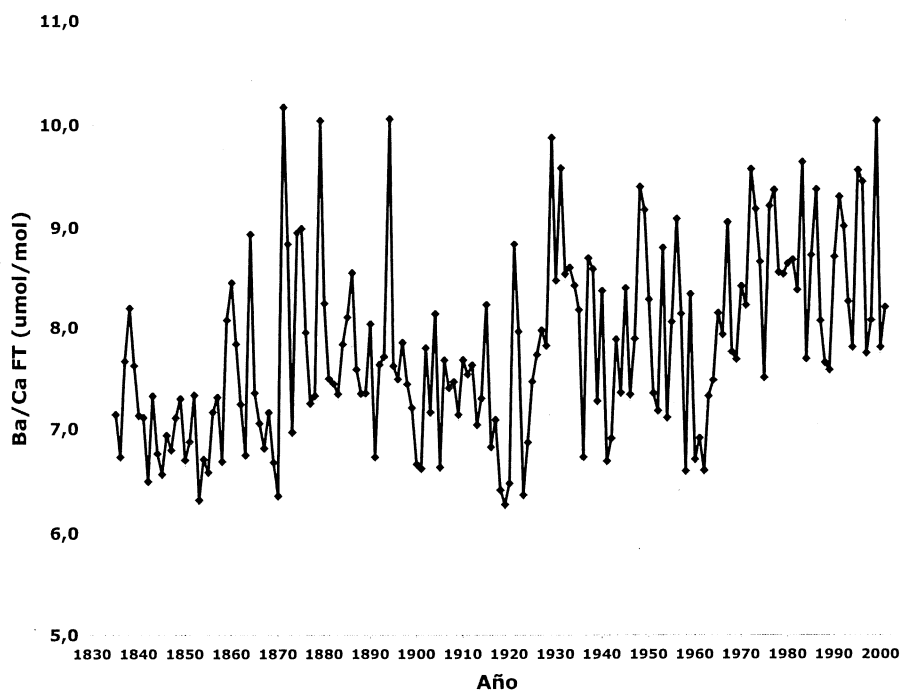


Figura 7.1 Registro de la razón molar Ba/Ca en FT en *Montastraea faveolata* del arrecife Anegada de Adentro, SAV.

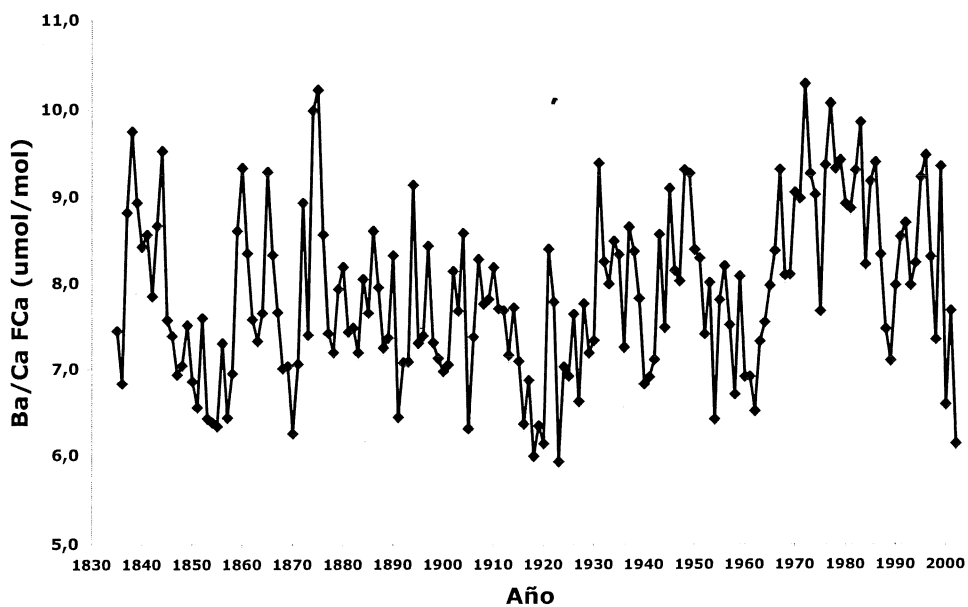


Figura 7.2 Registro de la razón molar Ba/Ca en FCa en *Montastraea faveolata* del arrecife Anegada de Adentro, SAV.

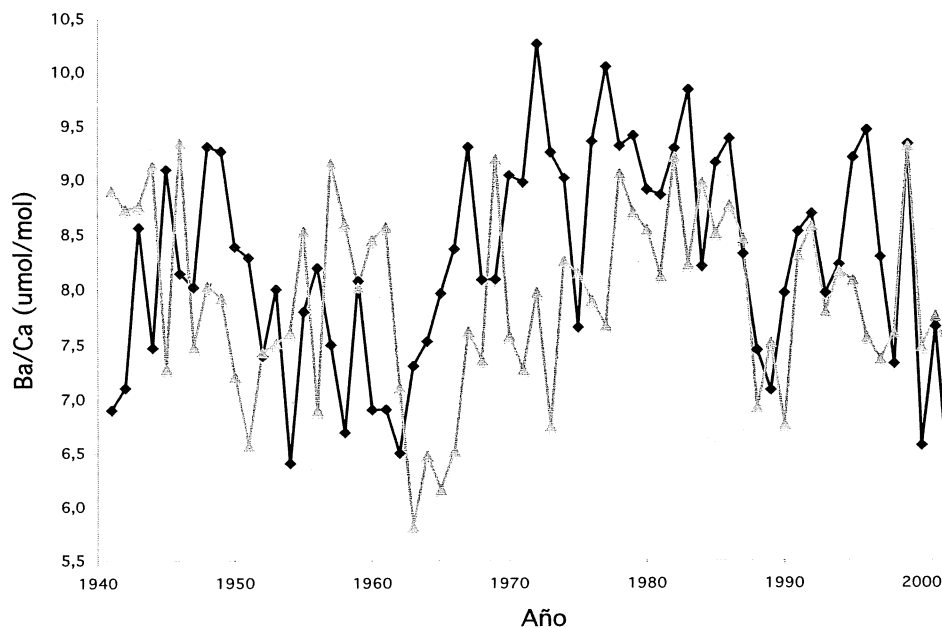


Figura 7.3 Registro de la razón molar Ba/Ca en FCa en *Montastraea faveolata* del arrecife Anegada de Adentro (línea negra) y del arrecife Isla Verde (línea gris), SAV.

VII.4 DISCUSIÓN

VII.4.1 Ba/Ca en el SAV, SGM.

Se ha demostrado que el Ba se incorpora en el esqueleto coralino en una proporción similar a su concentración en agua de mar (Lea *et al.* 1969, Reuer *et al.* 2003, Alibert *et al.* 2003, McCulloch *et al.* 2003):

$$D = \text{Ba/Ca}_{\text{coralino}} / \text{Ba/Ca}_{\text{agua de mar}} \approx 1$$

Por lo anterior, el registro Ba/Ca coralino puede ser utilizado, directamente, para hacer la reconstrucción de las condiciones químicas del agua de mar. El registro promedio para el SGM de la razón Ba/Ca, $\sim 7.87 \mu\text{mol/mol}$, es similar al promedio general de $7.6 \mu\text{mol/mol}$ registrado para el norte del Golfo de México (NGM) en *M. annularis* (Deslarzes *et al.* 1995), pero más alto que los promedios registrados para el Caribe mexicano de $5.36 \mu\text{mol/mol}$ en Punta Nizuc, $4.55 \mu\text{mol/mol}$ en Majahual, y 4.79

$\mu\text{mol/mol}$ en Xcalak, incluso más alto que lo registrado en Tobago con $5.36 \mu\text{mol/mol}$ (ver Capítulo VIII). Dado que el SAV es un área de sedimentación terrígena fuertemente influenciada por la descarga de numerosos ríos, principalmente el río Jamapa (Emery 1963, Morelock y Koenig 1967, Tunnell 1992, Carricart-Ganivet y Horta-Puga 1993), al igual que el NGM, debido a la influencia del río Misisipi (Deslarzes *et al.* 1995), lo que explicaría los valores elevados de Ba/Ca comparados con áreas no influenciadas como en los casos de *Pavona clavus* en las Islas Galápagos (Lea *et al.* 1989) y *M. annularis* en el Caribe venezolano (Reuer *et al.* 2003). Alibert *et al.* (2003) y McCulloch *et al.* (2003) reportan niveles más bajos, de $3-5 \mu\text{mol/mol}$ en promedio para *Porites* spp. de la Gran Barrera, que se desarrollaron en arrecifes influenciados por la pluma fluvial del río Burdekin, aunque ubicados a >100 km de distancia de su desembocadura. Debido a la distancia de la desembocadura, los niveles de Ba/Ca no son tan altos como en *M. faveolata* del SAV que se encuentra a <15 km de distancia del río Jamapa. Por tanto, en áreas costeras con un régimen de sedimentación terrígena, como lo es el SGM, es previsible que los niveles de Ba/Ca coralino sean más altos, con respecto a zonas no influenciadas por descarga fluvial.

VII.4.2 Efecto del cambio de uso de suelo en los niveles de Ba/Ca coralino.

Alibert *et al.* (2003) encontraron que los niveles de Ba/Ca en la FT en corales de la Gran Barrera en Australia, varían en función de la salinidad, que a su vez está determinada por las variaciones en el flujo de agua dulce continental, lo que implica una relación directamente proporcional al volumen de descarga fluvial. Asimismo, McCulloch *et al.* (2003) demostraron que los niveles de Ba/Ca coralino aumentaron un $\sim 30\%$, de $3-4$ a $4-5 \mu\text{mol/mol}$, por efecto del desmonte en el área continental adyacente, para llevar a cabo actividades agropecuarias, que a su vez favorecerían un aumento en las tasas de erosión edáfica y por tanto incrementaban la afluencia de sólidos en suspensión, vía fluvial, al área de la Gran Barrera. En los estados costeros del SGM no existen estadísticas sobre el cambio de uso de suelo, pero de manera indirecta se puede inferir que un aumento en la población humana lleva consigo, de manera concomitante, un aumento en el uso de los recursos naturales disponibles, lo que entre otras cosas implica cambios en el uso de suelo, que podrían favorecer un incremento en la cantidad de sedimentos acarreados hacia el área costera, y por tanto un aumento en el contenido de Ba en columna de agua en la zona costera.

En la Figura 7.4 se puede observar que la población en el SGM, se mantuvo sin mucho cambio entre 1890-1920 ($1.5-1.7 \times 10^6$ hab.), pero a partir de la década de 1920, inicio un periodo de rápido crecimiento, hasta llegar a cerca de 14×10^6 hab. en el 2000 (<http://www.inegi.gob.mx>). Considerando que la población humana en el SGM se mantuvo en niveles relativamente bajos hasta antes de 1920, se comparó la razón Ba/Ca promedio entre los periodos 1835-1920 y 1920-2002, para la FT en el registro de Anegada de Adentro (ver Figura 7.1). De hecho, un análisis visual de la serie de tiempo Ba/Ca en FT, muestra una tendencia de aumento a lo largo del tiempo, principalmente de 1920 en adelante. El promedio en la razón Ba/Ca coralino para el periodo >1920 de $8.17 \pm 0.8 \mu\text{mol/mol}$, es más alto que el promedio de $7.45 \pm 0.8 \mu\text{mol/mol}$ para el periodo precedente <1920. La diferencia entre los promedios por periodo (1835-1920 y 1920-2002) no es estadísticamente significativa, debido a la alta variabilidad interanual que presenta el registro. Como fue mencionado anteriormente, McCulloch *et al.* (2003) también reportaron un incremento en la razón Ba/Ca, de ~30% en la Gran Barrera, provocado por un cambio en el uso de suelo, y al igual que el presente trabajo, la diferencia entre periodos tampoco fue significativa. Así, si bien no se puede afirmar categóricamente que hubo un aumento significativo en los niveles Ba/Ca coralino durante el SIGLO XX, este aumentó ~10%, por lo que es posible inferir que este aumento está podría estar influenciado por un incremento en la cantidad de sólidos en suspensión en columna de agua. Es importante destacar que en FCa también se registra el aumento en la razón Ba/Ca para el periodo >1920, sin embargo este no es tan marcado. En términos reales el aumento registrado en FT es de $\sim 0.7 \mu\text{mol/mol}$, en cambio en FCa es de solo $0.4 \mu\text{mol/mol}$ (promedio periodo <1920 = $7.655 \pm 0.9 \mu\text{mol/mol}$; promedio periodo >1920 = $8.097 \pm 1.0 \mu\text{mol/mol}$).

VII.4.3 Ba/Ca coralino y descarga fluvial.

Los materiales sedimentarios que provienen de suelos altamente intemperizados y con una gran actividad biológica (Markevitz *et al.* 2001), como sucede en las regiones tropicales, son una importante fuente de Ba en el ambiente. Al llegar, vía fluvial, al medio estuarino, el Ba se de-adsorbe de las partículas en el área de mezcla (Hanor y Chan 1977, Horowitz *et al.* 2001), por lo que el Ba es liberado hacia la fase disuelta en las aguas costeras (Alibert *et al.* 2003). Por tanto, se ha podido establecer un relación entre la razón Ba/Ca presente en corales escleractinios (McCulloch *et al.* 2003) y

foraminíferos (Weldeab *et al.* 2007) y el régimen hidrológico en las zonas influenciadas por descarga fluvial.

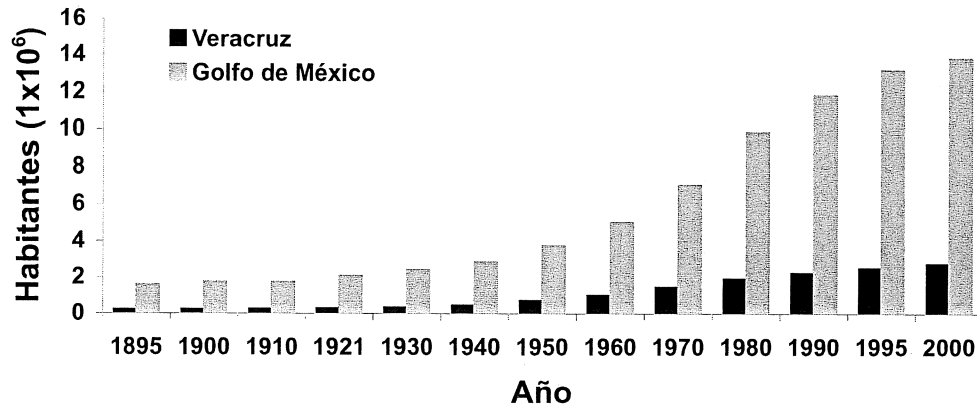


Figura 7.4 Crecimiento poblacional en el estado de Veracruz y en el SGM (<http://www.inegi.gob.mx>).

Así, se investigó la relación que existe entre la razón Ba/Ca coralina y el régimen de descarga fluvial del río Jamapa, mediante un análisis de correlación lineal simple entre las series de datos. La correlación tanto para la FCa como para la FT en el núcleo del arrecife Anegada de Adentro con respecto a la descarga fue muy baja ($r < -0.07$, $p < 0.05$), sin embargo, comparando con la serie Ba/Ca del núcleo de proveniente del arrecife Isla Verde (Figura 7.5), la correlación fue positiva y más alta ($r = 0.3$, $p < 0.05$). A pesar de que la correlación entre las series completas no es alta, visualmente se puede observar que existen periodos cortos en que éstas covarían, por lo cual se aplicó un análisis de correlación móvil, con ventana de 5 años, para determinar los periodos en que las series se encuentran en fase (Figura 7.6). Existen periodos en los que la correlación es positiva y alta, de 1962-1980 y 1988-1996. Es decir, en estos periodos, al parecer, las variaciones en el volumen de descarga del río Jamapa y la razón Ba/Ca coralina correlacionan estadísticamente. Un análisis de correlación lineal simple entre los datos crudos para estos dos periodos presenta coeficientes de correlación altos, para el periodo 1962-1989 $r = 0.58$, y para el periodo 1988-1996 $r = 0.54$ ($p < 0.05$) respectivamente. Incluso para el periodo 1957-1974, si se elimina selectivamente el periodo de caída de la correlación móvil después de 1975, la correlación llega hasta $r =$

0.78 ($p < 0.05$). Así, es posible que, al menos en ciertos periodos, el contenido de Ba en el esqueleto de *M. faveolata* del SAV, posiblemente podría estar regulado por el aporte de materiales desde el continente que llegan por vía fluvial al SAV.

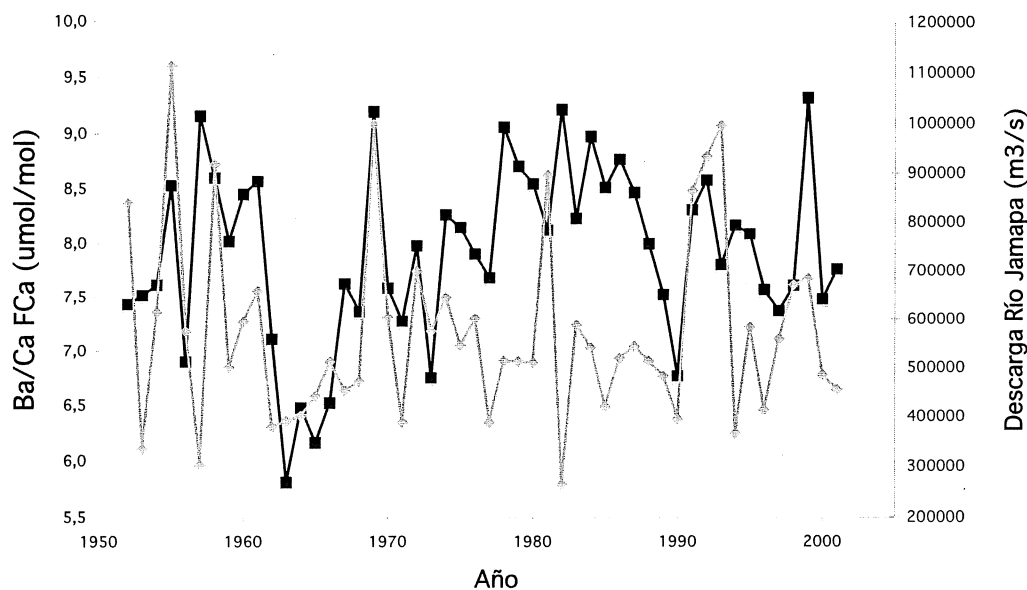


Figura 7.5 Gráfico comparativo entre series históricas de Ba/Ca en FCa de *M. faveolata* de Isla Verde, SAV, SGM (línea negra) y el flujo promedio anual del río Jamapa (línea gris).

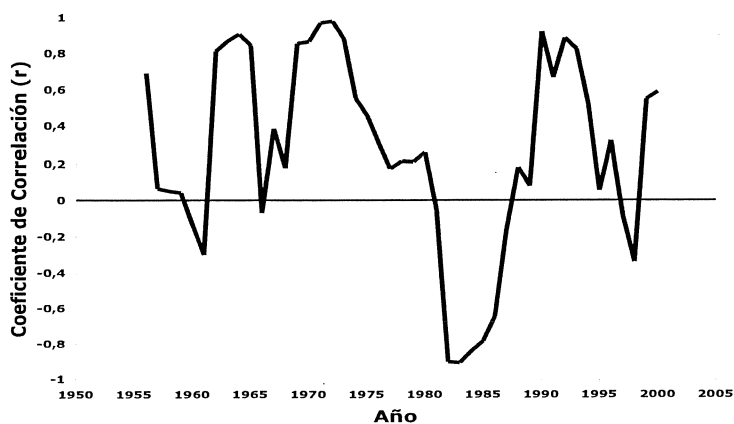


Figura 7.6 Análisis de correlación móvil (ventana de 5 años) entre Ba/Ca en FCa de *M. faveolata* de Isla Verde, SAV, SGM y el flujo promedio anual del río Jamapa, para el periodo 1956-2002.

VII.4.4 Ba/Ca coralino y el consumo de Barita en Norteamérica.

En general poco más del 90% de la producción de Ba en los EUA, bajo la forma del mineral barita (BaSO_4), se utiliza como un lodo de perforación en el proceso de extracción de petróleo, principalmente en el NGM (<http://minerals.usgs.gov/minerals>). Deslarzes *et al.* (1995) utilizaron el registro geoquímico, para el periodo 1910-1987, de Ba/Ca en *M. annularis* del NGM, y encontraron que los niveles de Ba no se vieron incrementados, de manera significativa, con el uso de barita en las actividades de extracción de petróleo en el NGM que se desarrollaron a partir de la década de 1940.

En la Figura 7.7 se muestra el consumo de barita en los EUA (<http://minerals.usgs.gov/ds/2005/140/#data>) y su producción en México (<http://www.inegi.gob.mx>). Aunque la razón Ba/Ca coralina presenta una correlación baja con la serie de tiempo de consumo de barita en los EUA para el periodo 1941-2002 ($r = 0.1$, $p < 0.05$), es interesante notar que durante los picos de consumo en 1975-1985 y 1995-2002, la correlación entre la descarga del río Jamapa y la razón Ba/Ca coralina disminuye de manera concomitante (Figura 7.6). La Figura 7.8, presenta el análisis de regresión lineal entre las variables para el periodo 1957-1974. En este periodo, los niveles de consumo de barita en los USA se mantuvieron por debajo de las $\sim 1.5 \times 10^6$ ton/año, pero al aumentar, la correlación se pierde. Así, es posible que un aumento en el consumo de barita, pudiera contribuir a aumentar los niveles ambientales de Ba en el Golfo de México en general, lo que significaría una fuente extra de Ba en el SGM, que sumada a la que proviene de la descarga del río Jamapa, hace que durante este periodo aumenten los niveles Ba/Ca coralino en *M. faveolata* del SAV (ver Figura 7.5). Sin embargo, es necesario destacar que Deslarzes *et al.* (1995) no encontraron esta relación para el NGM, aunque su muestreo no tuvo una resolución anual, lo que podría ser causa de la falta de correlación entre los datos. Chan y Hanor (1982) registraron en columna de agua del NGM niveles altos de Ba de hasta $49 \mu\text{g}/\text{kg}$, por arriba de la concentración de saturación de $35 \mu\text{g}/\text{kg}$, los que explicaron por disolución a partir de los lodos de perforación, por lo que ésta podría ser una fuente potencial de Ba para el SGM, tal como se explica en el siguiente párrafo.



Figura 7.7 Consumo en los EUA (línea negra) y producción en México (línea gris) de Barita (BaSO_4) para el periodo 1952-2002 (USGS, INEGI).

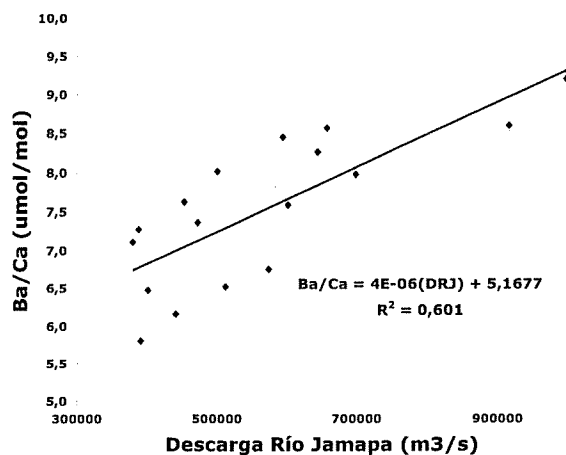


Figura 7.8. Relación entre el volumen de descarga del río Jamapa y la razón Ba/Ca en *M. faveolata* del SAV, SGM, para el periodo 1957-1974.

La Figura 7.9 muestra el patrón de circulación superficial costero en el oeste del Golfo de México (Zavala-Hidalgo *et al.* 2003). En términos generales, durante la temporada invernal la corriente costera principal en el oeste del Golfo de México tiene dirección sur, desde Louisiana y Texas hasta Tabasco. Esta corriente se constituye en un agente efectivo de transporte de materiales disueltos en columna de agua, y por lo tanto,

acarrearlos hacia el SGM procedentes del NGM. Aunque la velocidad, dirección y volumen transportado varían anualmente (Zavala-Hidalgo et al. 2003), y por lo tanto, no es posible determinar la cantidad precisa de materiales que finalmente llegan al SAV.

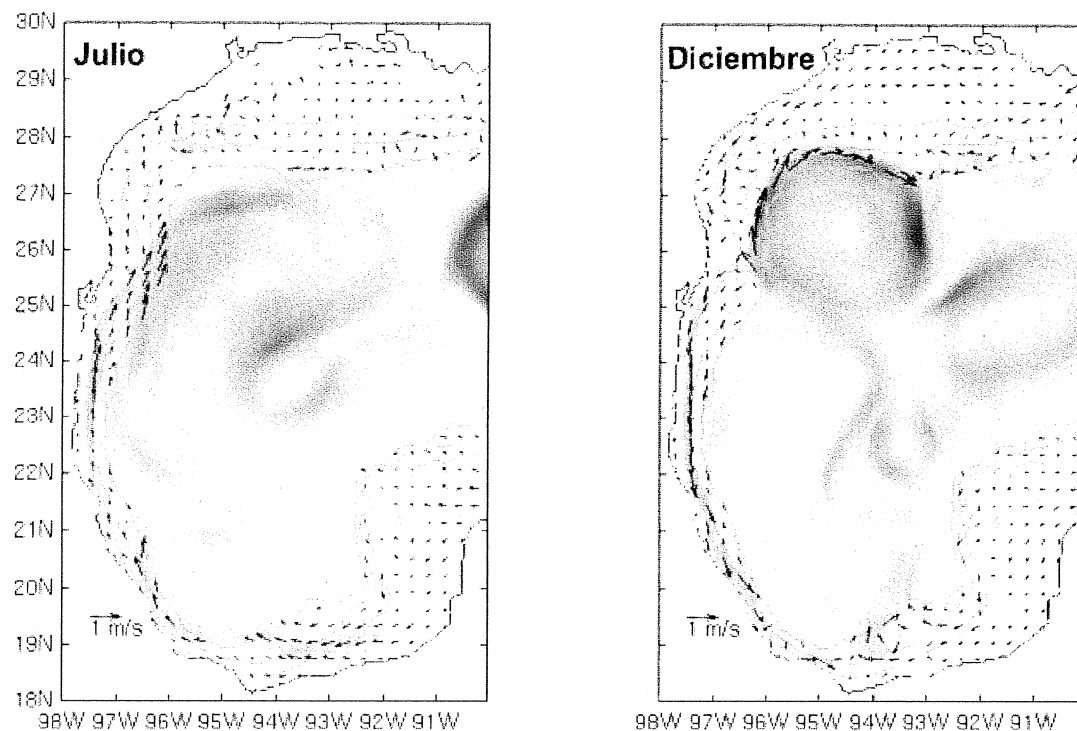


Figura 7.9. Patrón de circulación superficial promedio para julio y diciembre, sobre la plataforma continental del Golfo de México Occidental (tomado de Zavala et al. 2003).

Por lo anterior, es posible que durante los periodos de mayor consumo de barita en el NGM (1975-1985 y 1995-2002), pueda arribar al SGM una mayor cantidad de Ba, lo que sumado al proveniente del continente, acarreado por el río Jamapa, haría que la razón Ba/Ca en *M. faveolata* del SAV, sea mayor a la esperada, a si sólo se toman en cuenta factores locales, lo que podría explicar por qué se pierde la correlación entre las series de tiempo en esos periodos.

Finalmente, aunque no existen estadísticas confiables sobre el consumo de barita en las plataformas de extracción petrolera de Pemex ubicadas en el Banco de Campeche, ésta seguramente ha sido utilizada desde 1974 en las actividades de perforación y exploración que ahí se desarrollan (García-Cuellar et al. 2004). Es interesante notar que

después de 1974, aumenta el consumo de barita en los EUA y se inicia la producción de petróleo en el Banco de Campeche (SGM). Desafortunadamente sólo se dispone de estadísticas de producción de barita en México a partir de 1990 (Figura 7.7), y no es posible saber si ésta fue utilizada en su totalidad en actividades de exploración y perforación de pozos, por lo cual no se puede conocer realmente el aporte de Ba hacia el SAV desde la zona de extracción de petróleo en el Banco de Campeche. Sin embargo, considerando el régimen de corrientes superficiales que impera durante la época de verano (Figura 7.9), es posible que exista cierto aporte de Ba desde la zona del Banco de Campeche hacia el SAV. Así, aunque los resultados del presente estudio no aportan evidencias directas que permitan establecer de manera concluyente que la barita utilizada en los lodos de perforación en el NGM y/o en el Banco de Campeche es una fuente de Ba en el SGM, es posible que un aumento en su consumo pudiera causar niveles más altos en columna de agua, como fue demostrado por Chan y Hanor (1982) para el NGM, y el Ba una vez en fase disuelta podría llegar hasta el SGM, aumentando el contenido de Ba en el coral. De hecho, es también interesante notar que en el registro de Ba/Ca en FCa del núcleo del arrecife Anegada de Afuera (ver Figura 7.3), las tendencias de disminución o incremento a través del tiempo muestran cierta similitud, a lo largo de todo el registro, aunque la correlación entre las series de tiempo Ba/Ca es baja ($r= 0.15$, $p<0.05$).

VII.4.5 Conclusiones

Las conclusiones del presente estudio son: (1) En *M. faveolata* el Ba se incorpora básicamente en la FCa, ya que ambos promedios generales (FCa y FT) para el núcleo de Anegada de Adentro, considerando el registro completo que abarca 168 años, son similares; (2) los niveles de Ba/Ca, 7.8-7.9 $\mu\text{mol/mol}$ en promedio para el SAV, son clara indicación de un ambiente de sedimentación terrígena, con un alto contenido de sólidos en suspensión en columna de agua; (3) aunque no se puede demostrar que hubo un aumento estadísticamente significativo, durante el transcurso del SIGLO XX, la razón Ba/Ca promedio (8.17 $\mu\text{mol/mol}$) fue un $\sim 10\%$ más alta que en el SIGLO XIX (7.45 $\mu\text{mol/mol}$), lo que pudiera haber sido propiciado por un incremento en la cantidad de sedimentos acarreados hacia el SGM debido a un proceso de erosión continental intensificado por el cambio de uso de suelo para actividades agropecuarias; (4) el registro en FCa de Ba/Ca del núcleo de Isla Verde presenta una correlación más alta con el régimen anual de descarga del río Jamapa para el periodo 1950-2002, que el de

Anegada de Adentro, lo que se atribuye a que Isla Verde se encuentra en una posición más cercana a la desembocadura; (5) se determinó, para el núcleo de Isla Verde, que existen periodos en que la correlación entre el volumen anual de descarga del río Jamapa y la razón Ba/Ca es alta, de hasta $r = 0.78$ ($p < 0.05$) entre 1957-1974; (6) los periodos en que la razón Ba/Ca es alta (1975-1985 y 1995-2002), más allá de lo previsible de acuerdo al volumen de descarga del río Jamapa, coinciden con un incremento en la consumo de barita ($>1.5 \times 10^6$ ton/año) en el NGM, por lo que es posible, una vez acarreado por la corriente costera superficial que corre en el periodo invernal del NGM hacia el SGM, que este sea un fuente extra que contribuiría a aumentar los niveles ambientales de Ba en el SGM.

CAPÍTULO VIII

RAZÓN Ba/Ca EN *Montastraea annularis* COMO UN INDICADOR DE PRECIPITACIÓN PLUVIAL EN EL CARIBE MEXICANO

VIII.1 INTRODUCCIÓN

El bario es un elemento relativamente abundante en suelos derivados del intemperismo de roca caliza. Se le encuentra principalmente como BaSO_4 y BaCO_3 y/o adsorbido a óxidos/hidróxidos metálicos y a las partículas que conforman el suelo (Brooks 1978). La Península de Yucatán es una región compuesta totalmente por sedimentos carbonatados que se depositaron en un ambiente marino somero, desde el Cretácico hasta el Pleistoceno (Ward y Weidie 1978). En esta plataforma carbonatada se ha desarrollado un sistema cárstico complejo que forma un acuífero subterráneo, que fluye lentamente hacia el océano, aflorando en la zona litoral, por lo que no existen efluentes superficiales (Back y Hanshaw 1970, Perry *et al.* 1989). Por reacción con el CO_2 atmosférico, el agua de lluvia tiende a acidificar ligeramente el acuífero, provocando cierta disolución de la roca caliza (Back *et al.* 1986), lo que favorece el transporte de elementos traza disueltos, contribuyendo a incrementar la concentración de Ba en el agua marina de las zonas costeras (Chow *et al.* 1978), esto a pesar de que las sales de Ba son poco solubles (Cartwright *et al.* 1978) y no tienden a formar complejos con ácidos húmicos y fúlvicos (McComish y Ong 1988).

Se ha demostrado que diversos elementos sustituyen al calcio en la molécula de carbonato (CaCO_3) que constituye las bandas anuales de crecimiento del esqueleto de los corales escleractinios hermatípicos. La proporción en que se lleva a cabo la Ca-sustitución depende de: [1] la temperatura del agua oceánica superficial {Sr/Ca, Mg/Ca, U/Ca, B/Ca}, lo que permite la reconstrucción paleoclimática (Beck *et al.* 1992, Mitsuguchi *et al.* 1996), o [2] de la disponibilidad ambiental {Ba/Ca, Cd/Ca, Cu/Ca, Pb/Ca} lo que facilita la reconstrucción ambiental histórica de eventos de surgencia, descarga fluvial, cambio de uso de suelo y/o contaminación industrial (Shen y Boyle 1987, Lea *et al.* 1989, Reuer *et al.* 2003, McCulloch *et al.* 2003). En este contexto, Alibert *et al.* (2003) demostraron que en zonas influenciadas por la descarga de sedimentos continentales, básicamente materiales particulados producto de la erosión de los suelos en el área de la cuenca de captación, los niveles $\text{Ba/Ca}_{\text{coralino}}$ están

correlacionados positivamente con el volumen de descarga fluvial, y negativamente con los cambios en salinidad derivados del flujo de agua dulce, lo que indica que una de las fuentes principales de Ba en el medio arrecifal es el material disuelto y/o particulado transportado hacia la zona costera por escorrentía fluvial. Así, McCulloch *et al.* (2003) utilizaron el registro geoquímico coralino de la razón Ba/Ca, para demostrar que la actividad agropecuaria ha favorecido un aumento en la carga de sedimentos del río Burdekin, a partir del establecimiento de las comunidades humanas en Queensland, Australia.

Por lo anterior, considerando que en el margen oriental de la Península de Yucatán, se ha desarrollado el Sistema Arrecifal Mesoamericano, un ecosistema único donde los corales escleractinios son el grupo dominante. Por lo tanto, el objetivo del presente estudio fue determinar la variación temporal en la razón Ba/Ca_{coralina} asociada a las bandas anuales de crecimiento del coral escleractinio *Montastraea annularis* en el Caribe Mexicano y su relación con el régimen de precipitación pluvial en el área.

VIII.2 MATERIALES Y MÉTODOS

Una colonia completa y saludable de la especie *Montastraea annularis*, fue recolectada manualmente en agosto de 1998, en Punta Nizuc, Quintana Roo (21°02'N, 86°45'O), en el área de Cancún, frente a la boca que comunica con la Laguna de Nichupté. La colonia fue seccionada a lo largo del eje mayor de crecimiento para obtener una laja de 6-7 mm de grosor. De la laja se obtuvo una radiografía que se utilizó como plantilla para cortar pequeños bloques de ~2.0 g de cada una de las bandas anuales de crecimiento. De cada bloque se separaron dos fragmentos o muestras anuales. Una de las muestras fue procesada siguiendo el protocolo de limpieza exhaustiva desarrollado para eliminar elementos traza no asociados a la fracción Ca-sustitutiva (Shen y Boyle 1988), y el otro fragmento sólo se limpió para eliminar la contaminación por el manejo de la muestra (Guzmán y Jarvis 1996). La razón Ba/Ca se cuantificó por ICP-AES (IRIS/AP, Thermo Jarrell Ash®) acoplado a un nebulizador ultrasónico (CETAC U-5000AT+®), por el método de calibración de razón de intensidades (de Villiers *et al.* 1995), utilizando las líneas espectrales de Ba (455.4 nm) y Ca (373.6 nm). La Tabla 2.1 muestra las condiciones de operación instrumental. Adicionalmente, y para efectos comparativos, se procesaron y analizaron tres colonias completas, con registros cortos (<20 años) de *M.*

annularis del Caribe, una de Majahual (18°42'N, 87°42'O) y otra de Xcalak (18°16'N, 87°50'O), y de la Isla de Tobago (11°18'N, 60°32'O).

VIII.3 RESULTADOS

La colonia presentó un registro continuo de 52 años, que comprende el periodo 1946-1997, en la cual la tasa promedio de crecimiento anual (extensión lineal) fue de 9.2 ± 1.1 mm/año, que es superior a lo registrado para esta misma especie en otras localidades del Caribe mexicano, por ejemplo Puerto Morelos, donde presenta un promedio 8.2 mm/año (Carricart-Ganivet *et al.* 2000), por lo cual se presume que la colonia se encuentra en buena condición física. La Figura 8.1 muestra los resultados obtenidos de la razón Ba/Ca, tanto en fracción Ca-sustitutiva (FCa), como en la fracción total (FT). La FCa presenta un promedio general de 4.85 ± 0.33 $\mu\text{mol/mol}$ (σ), con un intervalo de variación desde 4.25 $\mu\text{mol/mol}$ en 1957, a 5.59 $\mu\text{mol/mol}$ en 1984. En contraste, para la FT el promedio total es de 5.91 ± 0.64 $\mu\text{mol/mol}$, variando desde 4.55 $\mu\text{mol/mol}$ en 1973, a 8.21 $\mu\text{mol/mol}$ en 1959. En aguas oceánicas los valores promedio en fase disuelta de Ba y Ca son 32-150 nmol/kg y 10.3 mmol/kg respectivamente (Bruland 1983, Chester 2000), lo que significa que la razón Ba/Ca calculada es 3.1-14.5 $\mu\text{mol/mol}$, con un promedio de 9.7 $\mu\text{mol/mol}$. Por lo anterior, se considera que la razón Ba/Ca coralina presenta un coeficiente de distribución unitario ($D \approx 1$), tal y como ya fue reportado anteriormente (Lea *et al.* 1989, Reuer *et al.* 2003). La Figura 8.2 muestra los resultados de Ba/Ca, exclusivamente en FT, obtenidos de los ejemplares de Xcalak (4.79 ± 0.41 $\mu\text{mol/mol}$), Majahual (4.55 ± 0.26 $\mu\text{mol/mol}$) y Tobago (5.36 ± 0.10 $\mu\text{mol/mol}$). Los registros de Majahual y Xcalak son relativamente homogéneos con poca variabilidad, sin embargo el registro de Tobago muestra valores muy altos durante los primeros 5 años (1973-1977).

Estos valores son similares a los registrados en *Pavona clavus* de las Galápagos (Lea *et al.* 1989), en *Porites* sp. de la Gran Barrera Australiana (Alibert *et al.* 2003, McCulloch *et al.* 2003), y *M. annularis* del Caribe Venezolano (Reuer *et al.* 2003). Como se puede apreciar, en el registro de Punta Nizuc, los valores de la FT son en general un ~20% más altos y con un mayor grado de variación que en la FCa. Esto indica que, de alguna forma, el Ba se está incorporando de manera importante en alguna otra fracción en el esqueleto coralino (p. ej. en la fase particulada).

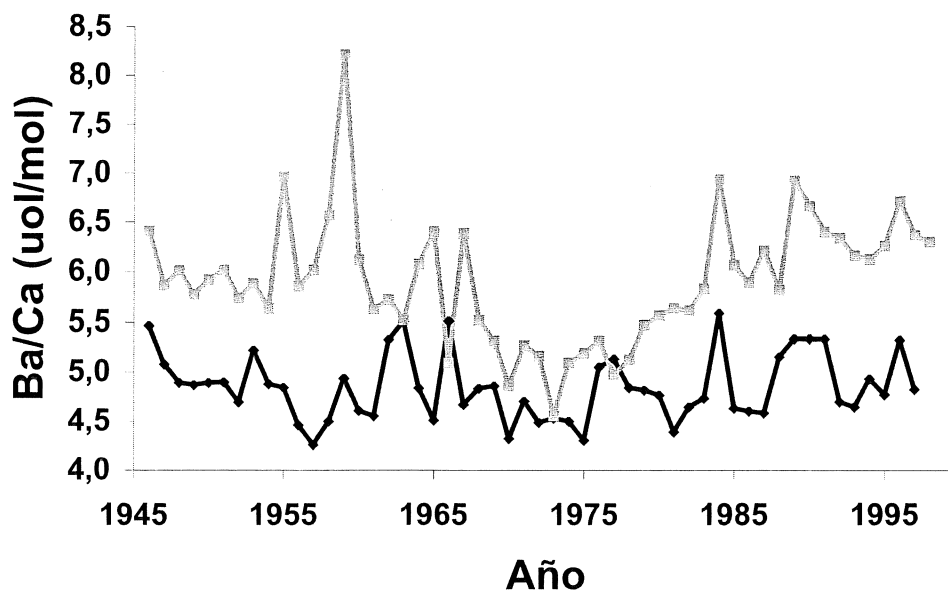


Figura 8.1 Registro de la razón molar Ba/Ca en *Montastraea annularis* de Punta Nizuc, Caribe mexicano. FCa en negro, FT en gris.

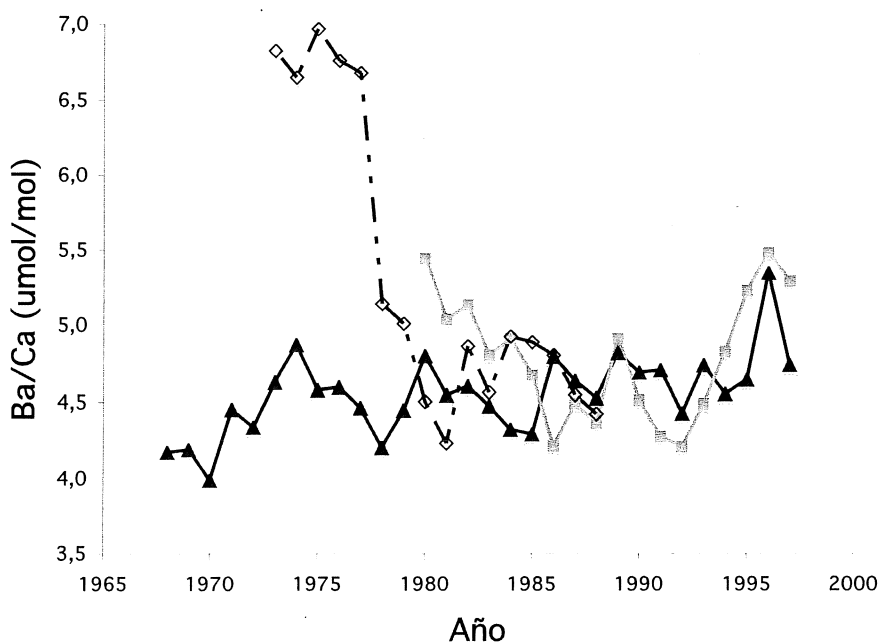


Figura 8.2 Registro de la razón molar Ba/Ca en *Montastraea annularis* de Majahual (línea negra), Xcalak (línea gris) y Tobago (línea negra punteada) en el Caribe.

VIII.4 DISCUSIÓN

VIII.4.1 Aporte continental de Ba a la zona costera

La Figura 8.3 muestra un histograma comparativo, con los promedios generales de Ba/Ca en *M. annularis* para diferentes localidades del Caribe. Como se puede apreciar, al comparar los resultados para la FT, la concentración es mayor en Punta Nizuc 5.90 $\mu\text{mol/mol}$, comparado con Majahual 4.56 $\mu\text{mol/mol}$, Xcalak 4.76 $\mu\text{mol/mol}$, y Tobago 5.36 $\mu\text{mol/mol}$, lo que se atribuye al hecho de que en Punta Nizuc la colonia se colectó frente al canal que comunica la Laguna Nichupté con mar abierto, por lo que es posible que exista cierto aporte de material (particulado y/o disuelto), que provenga directamente de la laguna que contribuya a aumentar la concentración de Ba en el esqueleto coralino. Lo anterior es apoyado por el hecho de que el registro del coral colectado en Tobago, específicamente en la bahía Speyside un área influenciada por la descarga del río Orinoco (Risk *et al.* 1992), también es alto, comparado con Majahual y Xcalak.

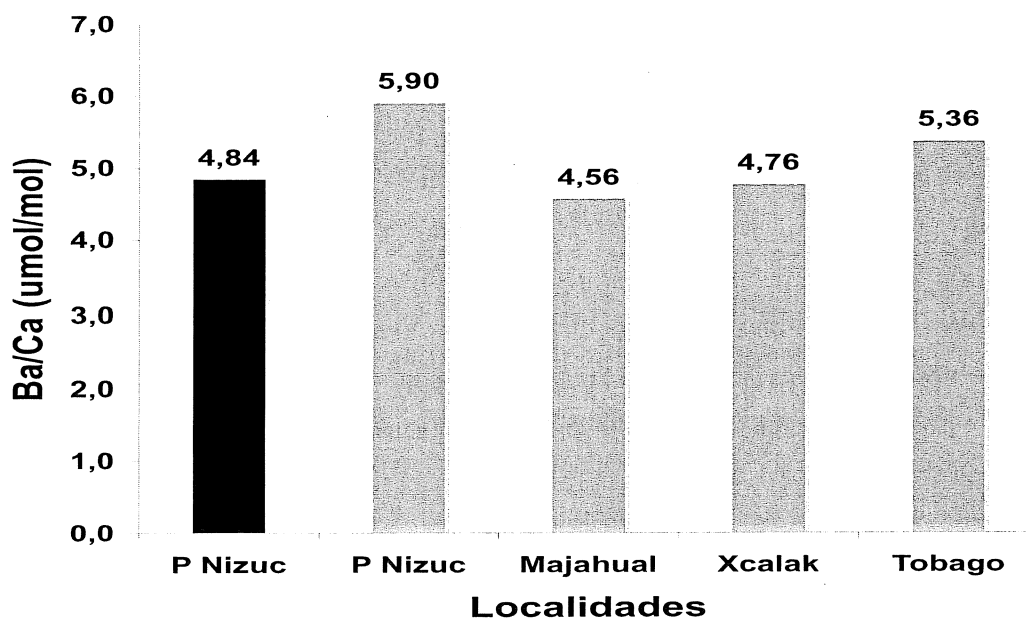


Figura 8.3 Histograma comparativo del registro Ba/Ca en *Montastraea annularis* del Caribe. FCa barra negra, FT barras grises.

En el capítulo anterior se reporta la razón Ba/Ca para dos ejemplares del coral *M. faveolata* del sur del Golfo de México (SGM), donde los valores promedio en FCa son $7.90 \mu\text{mol/mol}$ y $7.80 \mu\text{mol/mol}$ en FT. Estos valores son superiores a los aquí registrados para el Caribe Mexicano. Ya que el SGM y en especial el Sistema Arrecifal Veracruzano (SAV) es un área de sedimentación terrígena, es previsible que la razón Ba/Ca sea superior con respecto a áreas no influenciadas por descarga continental superficial, como también es el caso del registro promedio de Ba/Ca de $7.6 \mu\text{mol/mol}$ para *M. annularis* de los Flower Garden Banks en el norte del Golfo de México (Deslarzes *et al.* 1995).

Resalta el hecho de que en *M. annularis* de Punta Nizuc, a diferencia de *M. faveolata* del SAV, la razón Ba/Ca en FT es significativamente mayor (~20%) que en FCa. Dado que este estudio es el primero en el que se calcula la razón Ba/Ca para FCa y FT en los mismos ejemplares, tanto en *M. annularis* como en *M. faveolata*, esto sugiere que los mecanismos de incorporación de Ba en esqueleto podrían ser diferentes para cada especie.

VIII.4.2 Ba/Ca y precipitación pluvial

En el NO de la Península de Yucatán, por su naturaleza cárstica, no existen escurrimientos superficiales. El agua de lluvia percola hacia el subsuelo, por lo que los afloramientos de agua dulce generalmente se presentan mar adentro, sobre la plataforma continental. Por lo anterior, se consideró estudiar la relación que guarda la razón Ba/Ca en FT con el régimen de precipitación pluvial (PP) en el área, como un medio de comprobar si el escurrimiento continental está influenciando los niveles de Ba en las aguas de la zona costera del Caribe Mexicano. La PP total anual para el periodo del cual se dispone de datos, 1946-1997, se obtuvo de la base de datos del Centro de Ciencias de la Atmósfera, UNAM (UNAM v0705) para un cuadrante de $0.5^\circ \text{ lat} \times 0.5^\circ \text{ long}$, centrado a los 21°N , 87°O (obtenida de: <http://iridl.ldeo.columbia.edu/SOURCES/.UNAM/.gridded/.monthly/.v0705/>).

En la Figura 8.4 se muestran los datos promedio anuales de PP y la razón Ba/Ca en FT. Como se puede apreciar, éstos muestran un comportamiento similar a lo largo del tiempo, un análisis de correlación lineal simple ($r= 0.41$, $p<0.05$) mostró que el 40% de

la variación observada en la razón Ba/Ca estaba asociada a las variaciones en el régimen de PP, lo que implica que existe un acarreo de Ba, posiblemente en fase particulada, desde la cercana Laguna Nichupte, o por escurrimiento subterráneo desde el continente, lo que se ve reflejado directamente en los niveles de Ba/Ca coralino. Cuando se aplicó el mismo análisis estadístico para encontrar la correlación entre la PP y la razón Ba/Ca en FCa, el coeficiente de correlación fue más bajo ($r= 0.28$, $p<0.05$), lo que apoya la hipótesis de que el Ba asociado a las fases no Ca-sustitutivas es el que está respondiendo a los cambios ambientales, en este caso la PP.

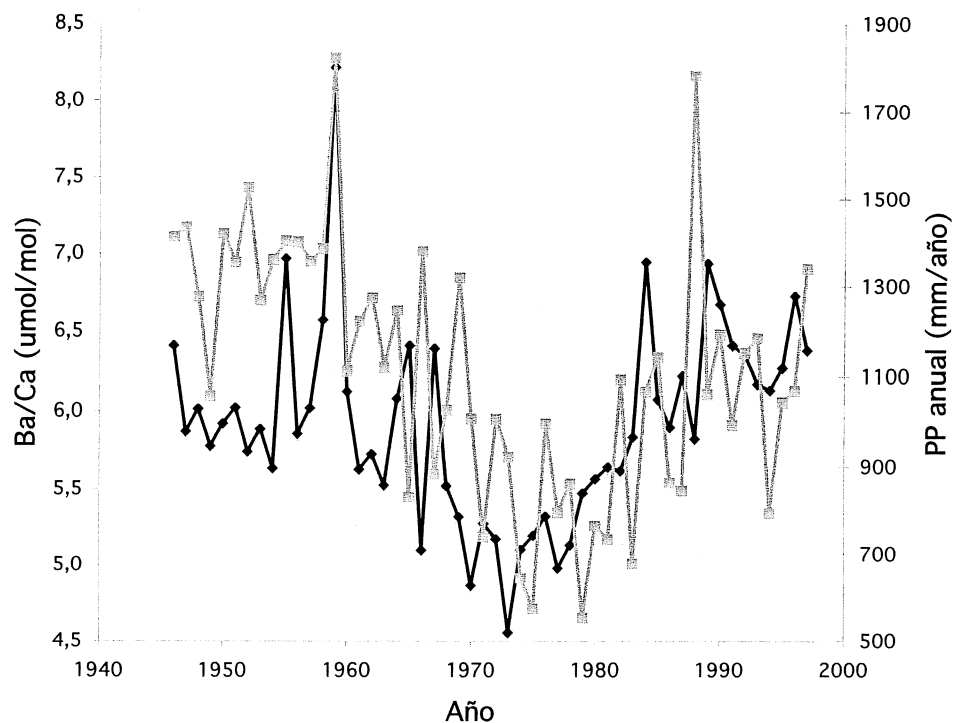


Figura 8.4 Series de tiempo anuales de Ba/Ca en FT (línea negra) y PP anual (línea gris).

La Figura 8.5 muestra los mismos datos anuales filtrados para eliminar las señales con ruido y la variabilidad de alta frecuencia, usando una media móvil con ventana de cinco años para el periodo 1950-1997. En este caso la correlación entre las series de tiempo filtradas es más alta ($r= 0.68$, $p<0.05$), lo que permite considerar la posibilidad de utilizar el registro geoquímico de la razón Ba/Ca en FT en las bandas anuales de crecimiento del esqueleto de *M. annularis* de Punta Nizuc para hacer una

reconstrucción histórica aproximada, de los niveles de PP en el área, lo que contribuiría a entender el desarrollo histórico del clima en la región, más allá de los registros instrumentales disponibles. En la Figura 8.6 se presenta el análisis de regresión lineal entre las series filtradas de Ba/Ca y PP. Aunque el coeficiente de determinación no es alto ($R^2 = 0.46$), la ecuación permite realizar una reconstrucción aproximada del régimen de precipitación pluvial en el área aledaña a Cancún, utilizando el promedio de los últimos cinco años en la razón Ba/Ca.

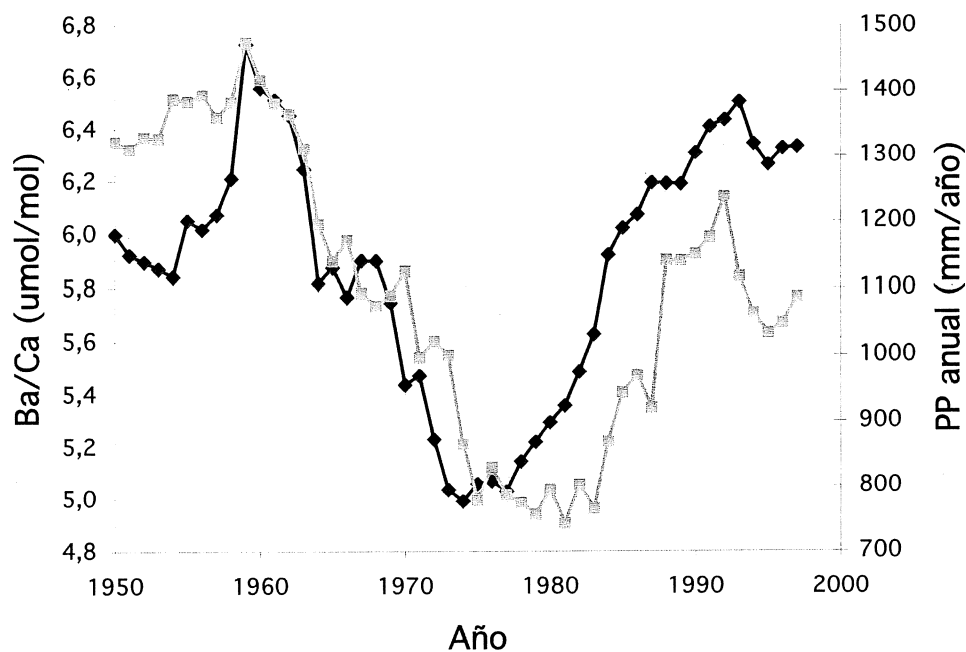


Figura 8.5 Series de tiempo anuales filtradas (media móvil con ventana de 5 años) de Ba/Ca en FT (línea negra) y PP anual (línea gris).

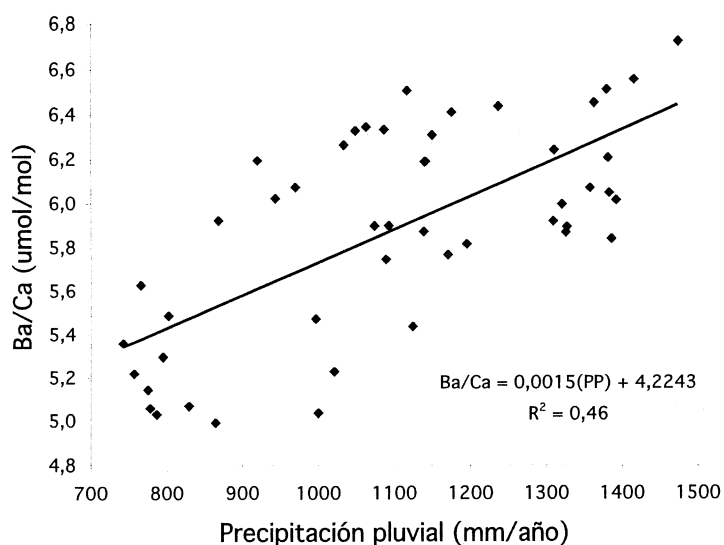


Figura 8.6 PP anual vs. Registro geoquímica de Ba/Ca.

VIII.4.3 Conclusiones

En suma: (1) el Ba es un elemento que se incorpora cuantitativamente en el carbonato coralino en *M. annularis* en proporción a su disponibilidad en columna de agua; (2) se sugiere la posibilidad de que los mecanismos de incorporación de Ba, para las diferentes especies del género *Montastraea* sean diferentes, ya que en *M. faveolata* prácticamente todo el Ba presente en el esqueleto se incorpora en la FCa, mientras que en *M. annularis* cerca del 20% del Ba presente en esqueleto, está incorporado en las fracciones no Ca-sustitutivas; y (3) es posible utilizar el registro geoquímico coralino de la razón Ba/Ca, contenido en la FT de las bandas anuales de crecimiento de *M. annularis*, como un proxy que permita hacer una reconstrucción del régimen de PP, al menos para el área del Caribe mexicano.

CAPÍTULO IX

CONCLUSIONES GENERALES

IX.1 MARCO GENERAL

Durante al menos los últimos dos milenios, los niveles ambientales de diversos elementos traza (Cd, Ni, Pb, etc), conocidos también como metales pesados (MP), han incrementado su concentración en el medio debido al uso creciente de los recursos naturales por parte del hombre, quién ha sido capaz de modificar, de manera importante, el flujo de los materiales que conforman la corteza terrestre. La acumulación excesiva de estos elementos en cualquiera o todos los compartimientos ambientales, es lo que se denomina contaminación química, y potencialmente puede tener efectos deletéreos a múltiples niveles: individuo, población, ecosistema y biosfera (Nriagu 1990, 1996).

Los MP se liberan al ambiente por medio de tres procesos industriales: (1) la fundición y refinación de minerales para la obtención de MP; (2) la quema de combustibles fósiles, carbón e hidrocarburos derivados del petróleo, en la industria y vehículos automotores; y (3) la manufactura de múltiples bienes de consumo. La Figuras 9.1 y 9.2 ilustran los ciclos biogeoquímicos del Pb y el Ni, en donde se puede observar que, actualmente, la principal fuente antropogénica de estos dos elementos deriva básicamente de los procesos de combustión, gasolina tetraetilada en los vehículos automotores en el caso del Pb, y la quema de carbón fósil en las plantas termoeléctricas y hornos industriales en el caso del Ni (Nriagu y Pacyna 1988, Pacyna y Pacyna 2001). El Ba (Figura 9.3), es un caso particular ya que este puede aumentar su concentración ambiental por efecto del cambio de uso de suelo asociado a procesos de deforestación para actividades agropecuarias (McCulloch *et al.* 2003), o por el uso del mineral barita ($BaSO_4$) en los lodos de perforación en la industria de extracción del petróleo (Deslarzes *et al.* 1995). Así, ya sea de fuentes locales o por transporte atmosférico, fluvial u oceánico a larga distancia, los MP en general, y el Ba, Ni y Pb en particular, han incrementado gradualmente su concentración ambiental en las zonas costeras de los océanos del mundo, como efecto de la intensa actividad antropogénica, principalmente durante los dos últimos siglos (Murozumi *et al.* 1969, Shen y Boyle 1988, Nriagu 1990, 1996).

Pb

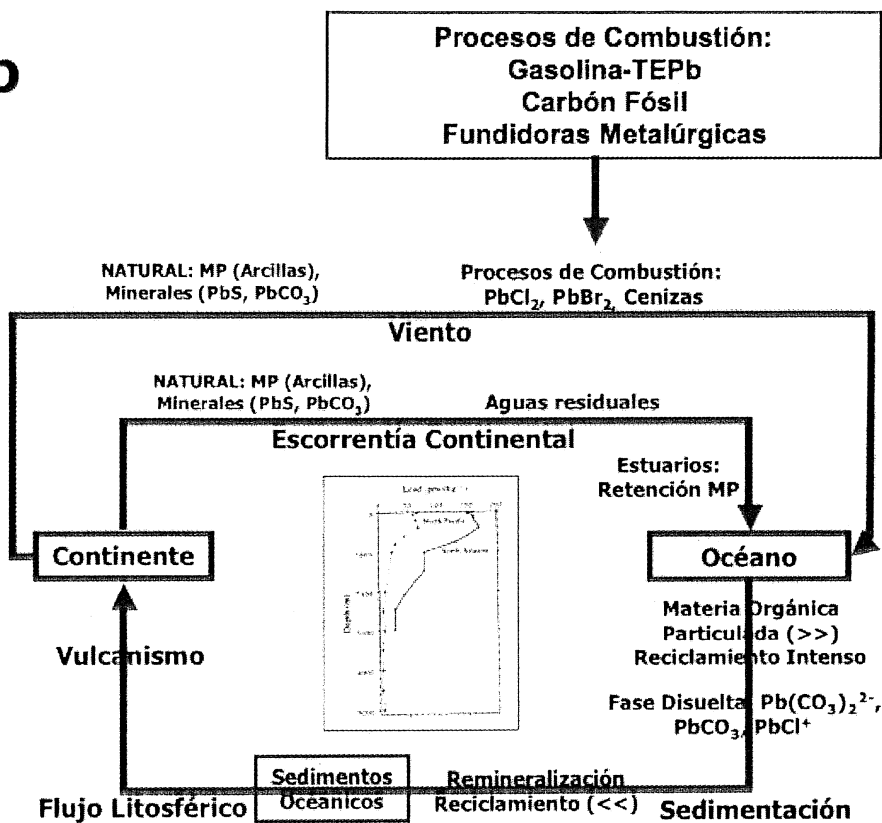


FIGURA 9.1 Ciclo biogeoquímico del Pb.

Ni

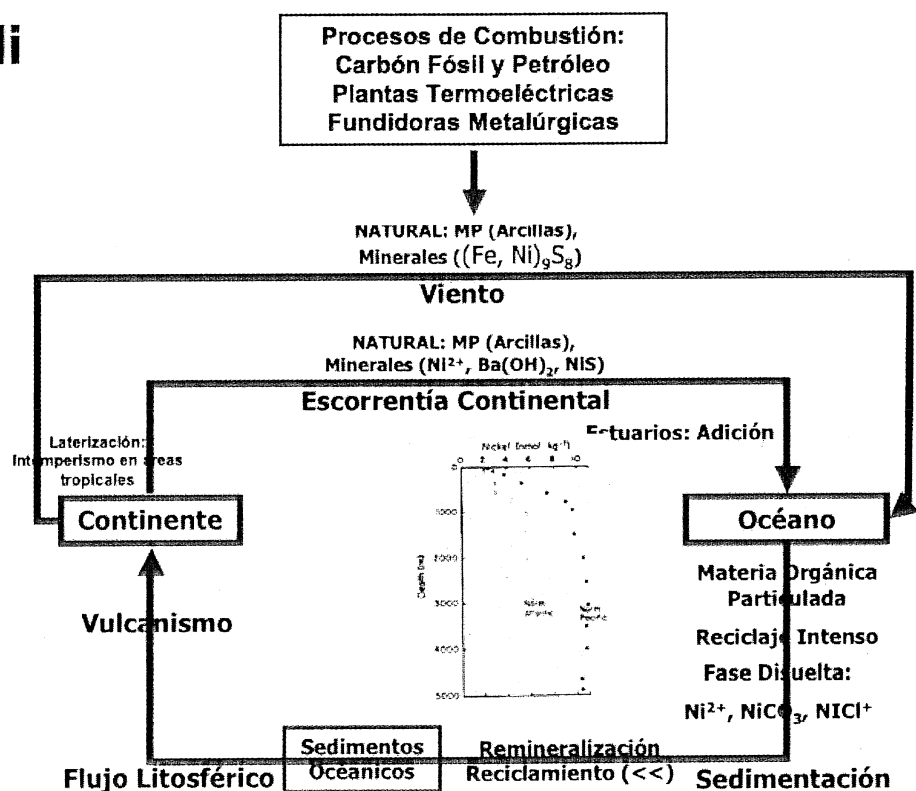


FIGURA 9.2 Ciclo biogeoquímico del Ni.

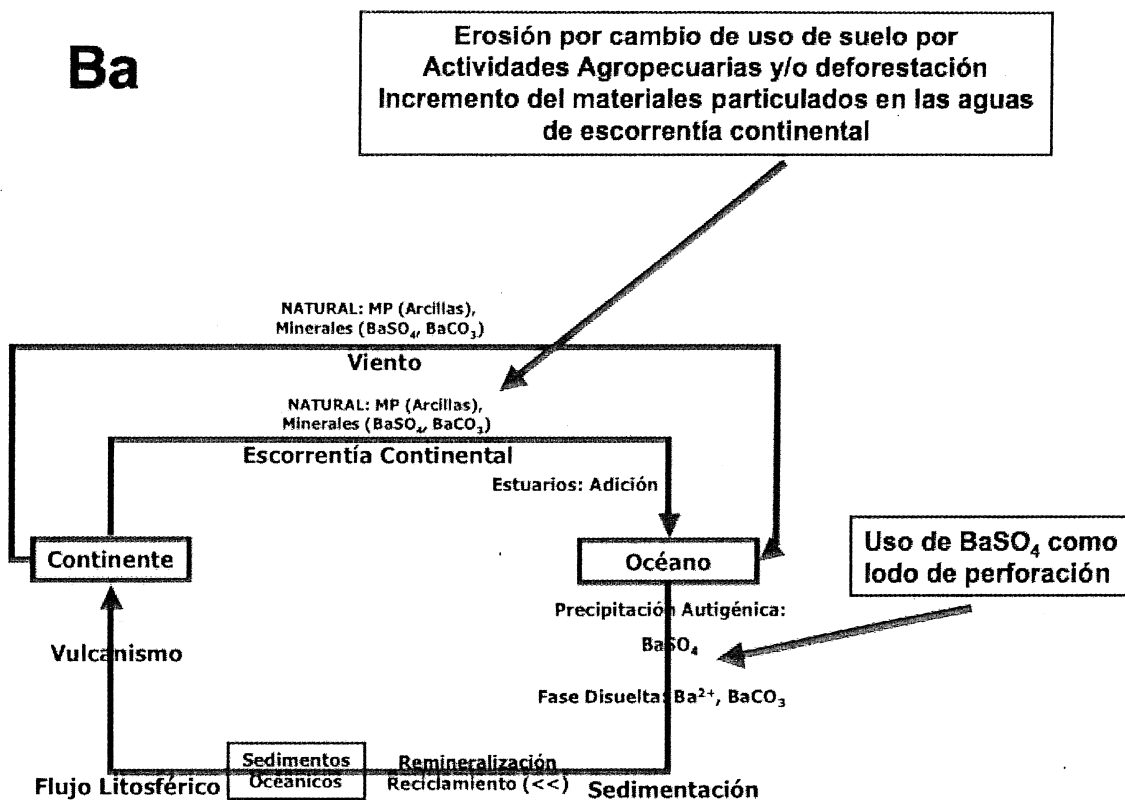


FIGURA 9.3 Ciclo biogeoquímico del Ba.

IX.2 EL REGISTRO GEOQUÍMICO DE MP EN CORALES ESCLERACTINIOS Y LA RECONSTRUCCIÓN AMBIENTAL

Los valores registrados de Ni (~12-30 nmol/kg) en columna de agua en el SAV (Rosales-Hoz *et al.*, datos no publicados) son similares a los reportados en zonas costeras con influencia de aguas continentales (Tankere y Statham 1996), y equivalen a una razón molar Ni/Ca en promedio de 1.1-2.9 $\mu\text{mol/mol}$, llegando a máximos de 12.5 $\mu\text{mol/mol}$. La razón molar Ni/Ca en la fracción Ca-sustitutiva (FCa) del coral escleractinio *M. faveolata* del SAV (ver CAPÍTULO VI) varía de 1.2-19.6 $\mu\text{mol/mol}$ con un promedio general de 8.9 $\mu\text{mol/mol}$. Por tanto, se considera que la razón Ni/Ca coralina varía proporcionalmente a la disponibilidad de Ni en columna de agua, con un coeficiente de distribución unitario ($D \approx 1$), similar a lo reportado para Cd (Shen *et al.* 1987) por lo cual el registro geoquímico coralino puede ser utilizado para hacer una reconstrucción confiable de la variabilidad a lo largo plazo de los niveles ambientales de Ni en el SGM.

En el caso de Pb (ver CAPÍTULO V), su concentración en FCa estuvo por debajo del límite de detección, por lo cual sólo se tienen datos de Pb total. Por tanto, es muy posible que este elemento se incorpore preferencialmente en otras fracciones y no sólo en la FCa del

carbonato coralino, al menos en los ejemplares del SAV, lo que contribuiría a explicar el porque se registraron los altos niveles de este elemento en esqueleto. Dado que el patrón de variación temporal de este elemento es similar a lo registrado en carbonatos biogénicos en otras áreas geográficas (Dodge y Gilbert 1984, Shen y Boyle 1987, Lazareth *et al.* 2000, Reuer *et al.* 2003, Gillikin *et al.* 2005, Desenfant *et al.* 2006), se considera que los niveles registrados de Pb en el presente estudio son un buen reflejo de su disponibilidad en el medio costero, lo que indica que es posible utilizar estos datos para hacer una reconstrucción confiable del patrón de variación temporal del Pb en el SGM, aunque no para determinar los niveles reales de Pb en columna de agua.

Los valores registrados de Ba/Ca en el presente estudio se encontraron dentro del intervalo de variación anteriormente reportado por otros autores (Lea *et al.* 1989, Deslarzes *et al.* 1995, Alibert *et al.* 2003, McCulloch *et al.* 2003, Reuer *et al.* 2003), tanto en el SAV (ver CAPÍTULO VII), como en el registro de Punta Nizuc del Caribe mexicano (ver CAPÍTULO VIII), lo que sugiere que el coeficiente de distribución coral/columna de agua, también es muy cercano a la unidad ($D \approx 1$), similar a lo ya reportado (Lea *et al.* 1989, Reuer *et al.* 2003), por lo cual se concluye que es posible hacer una reconstrucción confiable de los niveles de Ba en columna de agua en el SGM.

En el caso del Ba, se cuantificó la razón molar Ba/Ca en FCa y en fracción total (FT), tanto en *M. faveolata* del SAV (Figura 7.1 y 7.2), como en *M. annularis* de Punta Nizuc (Figura 8.1). En general no hubo diferencias significativas entre los valores registrados en ambas fracciones en *M. faveolata*, lo que sugiere que en esta especie el Ba tiende a incorporarse preferencialmente en la FCa. Sin embargo, en *M. annularis* los valores de la FT son en general un ~20% más altos y con un mayor grado de variación que en la FCa. Esto indica que, de alguna forma, el Ba también se está incorporando de manera importante en alguna otra fracción en el esqueleto coralino (p. ej. en la fase particulada), lo que sugiere que los mecanismos de incorporación de Ba en esqueleto pudieran ser diferentes entre *M. annularis* y *M. faveolata*. Independientemente de la aparente diferencia en los mecanismos de incorporación que operan dentro del grupo de especies de corales escleractinios hermatípicos del género *Montastraea*, es importante destacar que *M. annularis* incorpora el Ba en proporción a su concentración en columna de agua, ya que, cómo se describe adelante (ver CAPÍTULO VIII), la razón Ba/Ca en el coral de Punta Nizuc, está respondiendo al régimen de precipitación pluvial en la península de Yucatán.

IX.3 EFECTO DE LAS CONDICIONES DE SEDIMENTACIÓN TERRÍGENA EN EL SGM

El sur del Golfo de México (SGM) y el Sistema Arrecifal Veracruzano (SAV) dentro de éste, es un área con condiciones ambientales que se consideran subóptimas para el desarrollo de los arrecifes de coral, debido principalmente a la presencia de numerosos ríos que ahí desembocan (Figura 1.5) y que traen consigo una gran cantidad de sólidos en suspensión, provocando que las aguas costeras sean turbias (Morelock y Koening, Tunnell 1988, Carricart-Ganivet y Horta-Puga 1993, Horta-Puga 2007). Como respuesta a estas condiciones aparentemente adversas, en el SAV se ha documentado que *Montastraea annularis* responde cambiando su estrategia de crecimiento, básicamente enfocando sus recursos energéticos para sostener una tasa de crecimiento alta (Carricart-Ganivet *et al.* 1994), a expensas de construir un esqueleto menos denso, para compensar una disminución en la tasa anual de calcificación (Carricart-Ganivet y Merino 2001, Carricart-Ganivet 2004). Asimismo, la comunidad coralina ha respondido con cambios en el patrón de dominancia específica, hacia especies que son claramente resistentes como son *Montastraea cavernosa* y *Colpophyllia natans* (Horta-Puga 2003). Sin embargo, al parecer estas condiciones también han afectado negativamente a *M. cavernosa* (ver CAPÍTULO III), causando una ligera disminución en su tasa de crecimiento promedio anual que es apenas de 2.9 mm/año para el periodo 1923-2001, comparada con la que se registra en otras regiones del Atlántico tropical como son 3.1 mm/año en las Bermudas, 3.2 mm/año en Belice, Florida y Panamá y 3.5 mm/año en Jamaica (Weber y White 1977, Pätzold y Wefer 1992).

El promedio general de la razón Ba/Ca para *M. faveolata* en el SAV fue de 7.8 $\mu\text{mol/mol}$ en FT (ver CAPÍTULO VII), que es similar a los 7.6 $\mu\text{mol/mol}$ reportados por Deslarzes y colaboradores (1995) en el NGM, un área influenciada por el río Mississippi. Estos valores son más altos que los reportados en el presente estudio en el Caribe mexicano, que es un área costera prácticamente no influenciada por escurrimientos superficiales, para Punta Nizuc (5.9 $\mu\text{mol/mol}$), Xcalak (4.7 $\mu\text{mol/mol}$), Majahual (4.5 $\mu\text{mol/mol}$) y Tobago (5.3 $\mu\text{mol/mol}$) (ver CAPÍTULO VIII). Incluso son más bajos que los registrados para *Pavona* en la Galápagos (Lea *et al.* 1989), *Porites* de la Gran Barrera de Australia (McCulloch *et al.* 2003) y *M. annularis* del Caribe venezolano (Reuer *et al.* 2003). Por tanto, los corales que habitan en áreas de sedimentación predominantemente terrígena, en general presentan niveles más altos de Ba/Ca en esqueleto.

Derivado del cambio de uso de suelo en el área continental, es posible que la cantidad de sólidos en suspensión que llegan hacia la zona costera del SGM, vía fluvial, se haya incrementado durante el siglo XX, lo que se puede deducir del aumento del ~10% en el

contenido promedio de Ba/Ca en *M. faveolata*, que pasó de 7.45 $\mu\text{mol/mol}$ en el periodo 1835-1920, a 8.17 $\mu\text{mol/mol}$ de 1920 en adelante, aunque es necesario señalar que la diferencia no es estadísticamente significativa, caso similar al registrado por McCulloch y colaboradores (2003) en Australia, en corales influenciados por la descarga fluvial del río Burdekin (ver CAPÍTULO VII). Adicionalmente, en el caso de la serie de tiempo Ba/Ca obtenida del núcleo proveniente de Isla Verde, SAV, para el periodo 1950-2002, ésta demostró covariar de manera significativa con el volumen anual de descarga del río Jamapa ($r=0.3$, $p<0.05$), cuya desembocadura se encuentra a menos de 15 km. Incluso para el periodo 1957-1974 la correlación es aún más alta ($r=0.78$, $p<0.05$). Por tanto, la descarga del río Jamapa, que lleva sólidos en suspensión, contribuye a aumentar la turbidez de las aguas del SAV (Morelock y Koenig 1967, Tunnell 1992, Caricart-Ganivet y Horta-Puga 1993, Horta-Puga 2007), y la concentración de Ba en columna de agua, concentración que en el ambiente costero del SAV depende directamente de la cantidad de materiales particulados que el río acarrea anualmente (Figura 9.3). Así, en años con lluvias intensas en el área continental adyacente, el volumen de descarga del río Jamapa se incrementa, así como también posiblemente la tasa de erosión edáfica lo que significa una mayor cantidad de sólidos en suspensión en el efluente, que finalmente llegan a la zona costera del SGM, lo que queda registrado en el esqueleto coralino, con niveles más altos de Ba/Ca.

IX.4 TRANSPORTE A LARGA DISTANCIA DE MP: VÍA ATMOSFÉRICA

Los vapores y aerosoles generados por la quema de combustibles fósiles, o las actividades de refinación de metales en la industria metalúrgica, son una fuente importante de MP en el ambiente (Nriagu y Pacyna 1988, Pacyna y Pacyna 2001), los que pueden ser transportados a grandes distancias, vía atmosférica como aerosoles, y distribuirse prácticamente en todo el planeta (Murozumi *et al.* 1969, Barbante *et al.* 1998). Así, se ha demostrado el transporte a distancia de Pb y Cd desde Norteamérica hacia las Bermudas, por los vientos del oeste (*westerlies*) de las latitudes medias (Shen y Boyle 1987, Shen *et al.* 1987), y otras regiones del Caribe (Dodge y Gilbert 1984, Reuer *et al.* 2003, Desenfant *et al.* 2006). En el SGM, los contaminantes generados en Norteamérica pueden ser acarreados, principalmente durante la temporada invernal, por los vientos derivados de los eventos conocidos como “nortes”, que son masas de aire que se originan en el continente y se desplazan hacia el sur entrando al Golfo de México (Slowey y Crowley 1995). Considerando que la combustión de carbón fósil es la principal fuente de Ni en el medio [Figura 9.2] (Nriagu y Pacyna 1988, Pacyna y Pacyna 2001), y que éste se utiliza como combustible en centenas de unidades generadoras en las plantas termoeléctricas en los EUA, se buscó y se encontró que existe una buena correlación ($r=0.55$, $p<0.05$) entre la producción de carbón en los EUA y la razón Ni/Ca coralina en el SGM, lo que sugiere

que ésta es la fuente importante de Ni en el medio costero del SGM, y que llega ahí, vía atmosférica (ver CAPÍTULO VI). Esta última conclusión se ve reforzada por el hecho de que en el periodo durante el cual la intensidad y frecuencia de estos vientos del norte se incrementa, que es durante la fase positiva del fenómeno climático conocido como: patrón de variación climática del Pacífico/Norteamericano (PNA) (Slowey y Crowley 1996, Bradford 2006), y que abarca el periodo de 1960-2002, la correlación entre la producción de carbón y la razón Ni/Ca coralina aumentó significativamente ($r= 0.77$, $p<0.05$), de hecho se puede apreciar un alto grado de similitud entre las series de tiempo de ambas variables durante el periodo referido (Figuras 6.1 y 6.4).

Las series de tiempo de Pb y Pb/Ca registradas en carbonatos biogénicos recientes en el Atlántico tropical en corales escleractinios (Dodge y Gilbert 1984, Shen y Boyle 1987, Medina *et al.* 2002, Reuer *et al.* 2003, Desenfant *et al.* 2006), moluscos bivalvos (Gillikin *et al.* 2005) y esclerosponjas (Lazareth *et al.* 2000), muestran similitudes en el patrón de variación temporal (Figuras 5.2-5.8) que sólo se explican si las fuentes de Pb en el medio oceánico son las mismas. Durante la segunda mitad del siglo XX, el uso de gasolina tetraetilada fue la principal fuente de Pb en el ambiente, lo cual se reflejó en niveles crecientes de este elemento en los registros arriba señalados, culminando con máximos de concentración que coinciden con el máximo de utilización de este tipo de gasolina, lo que evidencia el transporte a distancia por el viento y depositación vía húmeda/seca hacia el océano de Pb. En el registro de Pb en fracción total en *M. faveolata* del SAV, también se observa un máximo de concentración en 1992, que coincide con el nivel máximo de producción de gasolina con Pb en México (Figura 5.9), lo cual también fue reportado para el Caribe mexicano por Medina y colaboradores (2002), y que sólo podría ser explicado si el Pb se transporta vía atmosférica desde el área continental mexicana hacia la zona costera del SGM (ver CAPÍTULO V). De hecho es importante señalar que al llevar a cabo un análisis de correlación lineal simple entre las series de tiempo de Pb total en las bandas anuales de crecimiento de *M. faveolata* del SAV, y la producción de gasolina con Pb en México, el coeficiente de correlación es muy alto ($r= 0.87$, $p < 0.005$), lo que significa que casi el 90% de la variabilidad en el registro temporal de Pb podría ser explicado por la producción/consumo de gasolina con Pb. Es decir, la mayor parte del Pb que se incorporó en el esqueleto de *M. faveolata* del SAV, en la segunda mitad del siglo XX, probablemente proviene del consumo de gasolina en nuestro país.

Adicionalmente los picos de concentración de Pb en *M. faveolata* del SAV que culminan con valores máximos en 1864 y 1924, coinciden con lo registrado en la esclerosponja *Ceratoporella nicholsoni* de Bahamas [Figura 5.8] (Lazareth *et al.* 2000) y posiblemente se relacionan con el proceso de producción/refinación de Pb en Norteamérica, lo que podría significar que esta fue una fuente importante de Pb en el SGM durante el siglo XIX

y la primera mitad del siglo XX. De hecho, al comparar las series de tiempo de Pb total en las bandas anuales de crecimiento de *M. faveolata* del SAV, y la producción de Pb en los EUA (Figura 5.12), se observa un comportamiento similar durante las primeras cuatro décadas del SIGLO XX, y al aplicar un análisis de correlación lineal simple para ese periodo, se obtiene un coeficiente de correlación moderadamente alto ($r= 0.61$, $p < 0.05$), lo que implica que es posible que los aerosoles ricos Pb generados por la actividad de producción industrial en los EUA, hayan sido acarreados vía atmosférica hacia el SGM.

Por tanto, al menos por lo que se refiere a Ni y Pb, una vía de transporte importante hacia el SGM son los vientos que facilitan el acarreo de los aerosoles que contienen estos elementos a grandes distancias (>2000 km) desde Norteamérica (Figura 9.2) y/o desde el área continental mexicana adyacente.

IX.5 TRANSPORTE A LARGA DISTANCIA DE MP: VÍA OCEÁNICA

Cerca del 90% de la producción de barita ($BaSO_4$) en Norteamérica, la cual llegó a ser de hasta $>3.5 \times 10^6$ toneladas a principios de la década de 1980 [Figura 7.7] (USGS 2006), se utiliza como lodo de perforación en la industria de extracción del petróleo en las plataformas marinas, lo que ha causado un incremento en los niveles ambientales de Ba en el norte del Golfo de México [NGM] (Chan y Hanor 1982, Deslarzes *et al.* 1995). Grose y colaboradores (1983) desarrollaron un modelo predictivo de transportación de contaminantes, en el cual se modela la ruta que seguirá el petróleo derramado en aguas del Golfo, el cual tenderá a acumularse en sus costas occidentales, principalmente en el área de Tamaulipas y Veracruz. Esto implica que existe un transporte efectivo de materiales, que una vez que entran al Golfo de México, potencialmente pueden llegar hasta el SGM (Figuras 1.2 y 7.9). La razón Ba/Ca en *M. faveolata* de Isla Verde, SAV, muestra una correlación alta con el volumen anual de descarga del río Jamapa (ver CAPÍTULO VII), sin embargo la correlación entre ambas variables se pierde en los periodos 1975-1985 y 1995-2002 (Figura 7.6), que coinciden con los máximos de producción de barita en los EUA (Figura 7.7). Es notable que, precisamente cuando la producción de barita en los EUA sobrepasa las 1.5×10^6 toneladas, la razón Ba/Ca coralina anual también aumenta (Figura 7.5) a niveles más altos de los pueden ser inferidos si la única fuente de Ba en el SAV fuera sólo el aportado por la descarga del río Jamapa (Figura 7.8). Dado que las sales de Ba son muy poco solubles en agua (Blount 1977), es posible que sólo cuando hay un exceso de Ba en columna de agua, este pueda ser transportado de manera efectiva hasta el SGM antes de precipitar o perderse la señal por una disolución excesiva; tal como sucedió en el periodo 1975-1985, cuando la concentración de Ba en el NGM excedió el límite de saturación (Chan y Hanor 1982), y que coincidió con el periodo de máxima

producción de barita, así como con niveles de Ba/Ca coralinos altos ($>8.0 \mu\text{mol/mol}$) en el SAV. Por tanto, los datos del presente estudio sugieren la posibilidad que el Ba pueda ser transportado hacia el SGM, por las corrientes oceánicas superficiales en el Golfo de México, desde el NGM, y que esto contribuya a aumentar los niveles de Ba coralinos.

IX.6 CONTAMINACIÓN POR MP EN EL SGM

Considerando que el registro geoquímico de MP contenido en el esqueleto de los corales escleractinios, refleja la disponibilidad ambiental de cada elemento al momento de la depositación del esqueleto, por tanto es posible determinar las condiciones ambientales de manera retrospectiva en el SGM, con base en los niveles anuales de Ni/Ca (Figura 6.1) y Pb (Figura 5.1) determinados en los núcleos de *M. faveolata* del SAV, que abarcan el periodo 1835-2002. En ambos registros, de manera coincidente, los niveles en esqueleto, y por tanto en el medio costero del SGM, aumentan hasta presentar niveles máximos durante la década de 1990, hacia el final del registro (ver CAPÍTULOS V y VI). En general se registran concentraciones más bajas durante el siglo XIX, lo que se interpreta como los niveles típicos preindustriales para el SGM. La razón Ni/Ca coralina presenta un promedio de $6.2 \mu\text{mol/mol}$ durante el periodo 1835-1900, para pasar a $10.7 \mu\text{mol/mol}$ en 1900-2001. Esto implica un aumento del 70% en promedio en la concentración de Ni en el medio costero del SGM. En el caso de Pb, el promedio general en fracción total fue de $79 \mu\text{g/g}$ para el periodo 1855-1900, y se incrementó a $116 \mu\text{g/g}$ en 1900-2001, es decir un aumento del 45%. Aunque en ambos casos la diferencia no es estadísticamente significativa, los niveles ambientales de MP, al menos Ni y Pb, en el SGM se han incrementado en una proporción importante de un siglo a otro, lo que indica que el desarrollo industrial en Norteamérica, aunado al uso de vehículos con motores de combustión interna, ha sido responsable de este cambio, afectando la calidad ambiental de la zona costera. Adicionalmente, los valores registrados de Pb y Ni son el primero y el segundo más altos, respectivamente, reportados para corales escleractinios (Tablas 5.2 y 6.2); son mucho más altos que los registrados para áreas netamente oceánicas como son Bermudas y Galápagos en el caso del Pb (Shen y Boyle 1987), y la Gran Barrera en Australia en el caso del Ni (St. John 1974, Denton y Burdon-Jones 1986, Esslemont 1999, 2000); por tanto, esto se considera una evidencia de que el SGM es un área con problemas de contaminación por MP.

IX.7 Ba/Ca COMO UN INDICADOR DE PRECIPITACIÓN PLUVIAL

El registro en FT de Ba/Ca de *M. annularis* de Punta Nizuc, abarcó el periodo 1946-1997, un registro continuo de 52 años. Considerando que la razón Ba/Ca en corales escleractinios correlaciona positivamente con la descarga fluvial (Alibert *et al.* 2003, McCulloch *et al.* 2003), lo que también se encontró en *M. faveolata* del SAV en el presente estudio (ver CAPÍTULO VII), y que en la península de Yucatán, por su naturaleza cárstica, no existen efluentes superficiales, pero el agua de lluvia percola hacia el subsuelo aflorando en la plataforma continental, se investigó la relación entre el régimen de precipitación pluvial anual (PP) y la razón Ba/Ca coralina (ver CAPÍTULO VIII). Se encontró que existe una correlación positiva y significativa entre la PP y la razón Ba/Ca ($r=0.41$, $p<0.05$; Figura 8.4), lo que implica que ambas variables están covariando. Al aplicar el mismo análisis estadístico a las series de tiempo filtradas (media móvil con ventana de cinco años), la correlación fue mayor ($r=0.68$, $p<0.05$). Por tanto, es posible utilizar el registro geoquímico coralino de la razón Ba/Ca, contenido en la FT de las bandas anuales de crecimiento de *M. annularis*, como un proxy que permite hacer una reconstrucción del régimen de PP en el área continental aledaña, al menos para el área del Caribe mexicano.

IX. 8 CRECIMIENTO EN *M. faveolata* Y SU RELACIÓN CON LA TEMPERATURA OCEÁNICA

El clima del Golfo de México básicamente está modulado por el cambio estacional de posición de la zona de convergencia intertropical, que regula el régimen de vientos, temperatura oceánica y atmosférica, precipitación pluvial, así como la formación y desarrollo de tormentas tropicales y huracanes (Hastenrath 1976, Nobre y Shukla 1996, Landsea *et al.* 1999, Giannini *et al.* 2001, Marshall *et al.* 2001, Jáuregui 2003). Así, comparando las series de tiempo en la tasa anual de crecimiento o extensión lineal esquelética (TEL) en corales escleractinios de esta área geográfica (Hudson 1981, Hudson y Eobbin 1981, Dodge y Lang 1983, Slowey y Crowley 1995), con el registro más largo en el SAV que abarcó el periodo 1848-2002 (Figura 4.10), se pudieron determinar 6 periodos en los cuales las tendencias de crecimiento son similares (ver CAPÍTULO IV). Sin embargo, estas tendencias en la TEL no se presentan en las colonias de *M. faveolata* que se desarrollan fuera del Golfo de México, en el este de Florida (Hudson *et al.* 1994). Por tanto, las condiciones ambientales en general en toda la cuenca del Golfo de México, presentan un mismo patrón de variación durante un periodo anual, lo que se manifiesta en tendencias similares en la tasa de crecimiento coralino a lo largo del tiempo.

Considerando que la temperatura oceánica superficial (TOS) es el principal agente de forzamiento de la TEL y la tasa de calcificación en corales escleractinios (Dodge y Lang 1983, Lough y Barnes 1997, Carricart-Ganivet 2004), se utilizó el registro compuesto de todos los datos disponibles, en el periodo 1967-2002, y se encontró que, utilizando los datos filtrados de ambas variables (media móvil, ventana de cinco años), la TEL en *M. faveolata* del SAV está modulada, a largo plazo, por la TOS promedio del mes más cálido en el año (TOS_{max}) (Figura 4.6). Así, se determinó que, si los valores de la TOS_{max} se encuentran en el intervalo de 28.8-29.3 °C, por cada 0.1 °C de aumento en la TOS_{max}, la TEL se incrementa en ~0.4 mm/año (Figura 4.7). En cambio, si la TOS_{max} es ≥29.4 °C (Figura 4.8), por cada 0.1 °C de aumento en la TOS_{max}, la TEL disminuye en ~0.3 mm/año.

Es importante señalar que, aunque la TEL presenta una clara tendencia de disminución durante la década de 1990 (Figuras 4.6 y 4.10) no se puede concluir de manera categórica que el fenómeno de cambio climático global sea el responsable directo de la disminución en la TEL durante en estos últimos años, ya que aunque se ha registrado un aumento en la TOS_{max} y en la TOS promedio anual para el área del SGM (Figura 4.11), las temperaturas promedio en general son inferiores a las que se registraron en la década de 1940, lo que sugiere que la disminución en la TEL, pudiera estar modulada por un efecto combinado (aditivo), de disminución en la TOS promedio anual y aumento en la TOS_{max}.

IX. 9 CONSIDERACIONES FINALES

En términos generales los resultados del presente estudio indican que el área del SGM, en general, presenta problemas de contaminación por metales pesados, lo que se derivan de diversas fuentes, tanto locales como foráneas, y se encontraron evidencias que sugieren el transporte de MP desde los EUA, tanto por vía atmosférica como oceánica.

Considerando todo lo mencionado, el paso a seguir, en la disciplina de la geoquímica ambiental de metales pesados, sería llevar a cabo estudios sobre la variabilidad isotópica de las diversas fuentes de metales pesados (²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb, ⁵⁸Ni/⁶⁰Ni, ¹³⁷Ba/¹³⁸Ba), y la razón isotópica de cada elemento contenido en las bandas de crecimiento del esqueleto de *M. faveolata*, para así poder determinar con certeza cuales son las fuentes y en que proporción están contribuyendo con MP al área del SGM.

CAPÍTULO X

LITERATURA CITADA

- Abdel-Salam, H.A., and J.W. Porter. 1988. Physiological effects of sediment rejection on photosynthesis and respiration in three Caribbean reef corals. *Proceedings 6th International Coral Reef Symposium* 2:285-292
- Acevedo, R., J. Morelock and R.A. Olivieri. 1989. Modification of coral reef zonation by terrigenous sediment stress. *Palaios* 4:92-100.
- ACS (American Chemical Society Committee on Environmental Improvement). 1980. Guidelines for data acquisition and data quality in environmental chemistry. *Analytical Chemistry* 52:2242-2249.
- Adem, J., V.M. Mendoza, E.E. Villanueva-Urrutia, and M.A. Monreal-Gómez. 1991. On the simulation of the sea surface temperature in the Gulf of Mexico using a thermodynamic model. *Atmósfera* 4:87-99.
- Adkins, J.F., H. Cheng, E.A. Boyle, E.R.M. Druffel and R.L. Edwards. 1998. Deep-sea coral evidence for rapid change in ventilation of the deep north Atlantic 15,400 years ago. *Science* 280:725-728.
- Albert, L.A. and F. Badillo. 1991. Environmental lead in Mexico. *Review of Environmental Contamination and Toxicology* 117:1-48.
- Alibert, C. and M.T. McCulloch. 1997. Strontium/calcium ratios in modern *Porites* corals from the Great Barrier Reef as a proxy for sea surface temperature: calibration of the thermometer and monitoring of ENSO. *Paleoceanography* 12(3):345-363.
- Alibert, C., L. Kinsley, S.J. Fallon, M.T. McCulloch, R. Berkelmans, and F. McAllister. 2003. Source of trace element variability in Great Barrier Reef corals affected by the Burdekin flood plums. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67:231-246.
- Alvarez, R.U., L. Rosales and A. Carranza-Edwards. 1986. Heavy metals in Blanco River sediments, Veracruz, Mexico. *Anales del Instituto de Ciencias del Mar and Limnología, UNAM* 13:1-10.
- Allison, N. 1996. Comparative determinations of trace and minor elements in coral aragonite by ion microprobe analysis, with preliminary results from Phuket, Southern Thailand. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60:3457-3470.
- Allison, N. 1996a. Geochemical anomalies in coral skeletons and their possible implications for palaeoenvironmental analyses. *Marine Chemistry* 55:367-379.
- Alibert, C., L. Kinsley, S. Fallon, M. McCulloch, R. Berkelmans and F. McAllister. 2003. Source of trace element variability in Great Barrier Reef corals affected by the Burdekin flood plumes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67:231-246.
- Allison, N. and A.W. Tudhope. 1992. Nature and significance of geochemical variations in coral skeletons as determined by ion microprobe analysis. *Proceedings 7th International Coral Reef Symposium, Guam*, 173-178 pp.
- Amiel, A.J., G.M. Friedman and D.S. Miller. 1973. Distribution and nature of incorporation of trace elements in modern aragonitic corals. *Sedimentology* 20:47-64.

- Amiel, A.J., G.M. Friedman and D.S. Miller. 1973a. Incorporation of uranium in modern corals. *Sedimentology* 20:523-528.
- Anderegg, D., R.E. Dodge, P.K. Swart and L. Fisher. 1997. Barium chronologies from South Florida reef corals - environmental implications. *Proceedings 8th. International Coral Reef Symposium* 2:1725-1730.
- Apte, S.C. and G.M. Day. 1998. Dissolved concentrations in the Torres Strait and Gulf of Papua. *Marine Pollution Bulletin* 36:298-304.
- Báez, A., F. González, F. Solorio and R. Belmont. 1980. Determinación de plomo, cadmio and cromo en la precipitación pluvial en algunos lugares de la República Mexicana. *TIT. Medio Ambiente* 2(1):35-46.
- Baca, B.J., T.M. Schmidt and J.W. Tunnell. 1982. Ixtoc oil in seagrass beds surrounding Isla de Media. *Proc. Intl. Symp. Ixtoc-I. Mexico, D.F., June, 1982. Resúmenes.*
- Back, W. and W. Hanshaw. 1970. Comparison of chemical hydrogeology of the carbonate peninsulas of Florida and Yucatan. *Journal of Hydrology* 10: 330-368.
- Back, W., B.B. Hanshaw, J.S. Herman and J.N. van Driel. 1986. Differential dissolution of a Pleistocene reef in the ground-water mixing zone of coastal Yucatan, Mexico. *Geology* 14:137-140.
- Bak, R.P.M. and J.H.B.W. Elgershuizen. 1976. Patterns of oil-sediment rejection in corals. *Marine Biology* 37:105-113
- Baker, P.A. and J.N. Weber. 1975. Coral growth rate: variation with depth. *Earth and Planetary Science Letters* 27:57-61.
- Barbante, C., C. Turetta, G. Capodaglio and G. Scarponi. 1997. Recent decrease in the lead concentration in Antarctic snow. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 68: 457-477.
- Barbante, C., C. Turetta, A. Gambaro, G. Capodaglio and G. Scarponi. 1998. Sources and origins of aerosols reaching Antarctica as revealed by lead concentration profiles in shallow snow. *Annals Glaciology* 27: 674-678.
- Barbante, C., C. Boutron, A.-L. Moreau, C. Ferrari, K. Van de Velde, G. Cozzi, C. Turetta and P. Cescona. 2002. Seasonal variations in nickel and vanadium in Mont Blanc snow and ice dated from 1960s and 1990s. *Journal of Environmental Monitoring* 4:960-966.
- Bar-Matthews, M., G.J. Wasserburg, and J.H. Chen. 1993. Diagenesis of fossil coral skeletons: correlation between trace elements, textures and $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 57:257-276.
- Barnard, L.A., I.G. MacIntyre, and J.W. Pierce. 1974. Possible environmental index in tropical reef corals. *Nature* 252:219-220.
- Barnes, D.J and B.E. Chalker. 1990. Calcification and photosynthesis in reef-building corals and algae. pp.109-131. In Z. Dubinzyk. *Coral reefs. Ecosystems of the world* 25. Elsevier, Amsterdam. 550 p.
- Barnes, D.J., and J.M. Lough. 1989. The nature of skeletal density banding in scleractinian corals: fine banding and seasonal patterns. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology* 126:119-134.

- Barnes, D.J., R.B. Taylor, and J.M. Lough. 1995. On the inclusion of trace materials into massive coral skeletons. Part II: distortions in skeletal records of annual climate cycles due to growth processes. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology* 194:251-275.
- Barnston, A.G. and R.E. Livezey. 1987. Classification, seasonality and persistence of low-frequency atmospheric circulation patterns. *Monthly Weather Review* 115:1083-1126.
- Bastidas, C., and E. García. 1997. Metal concentration in the tissue and skeleton of the coral *Montastrea annularis* at a Venezuelan reef. *Proceedings 8th International Coral Reef Symposium* 2:1847-1850.
- Bastidas, C., and E. García. 1999. Metal content on the reef coral *Porites astreoides*: an evaluation of river influence and 35 years of chronology. *Marine Pollution Bulletin* 38:899-907.
- Bautista-Zuñiga, F., H. Rivas-Solórzano, C. Durán-de Bazúa, and G. Palacio. 1998. Caracterización and clasificación de suelos con fines productivos en Córdoba, Veracruz, México. *Investigaciones Geográficas Boletín* 36:21-33.
- Beaver, C.R., S.A. Earle, E.F. Evans, A. de la Cerda and J.W. Tunnell. 2004. Mass spawning of reef corals within the Veracruz Reef System, Veracruz, Mexico. *Coral Reefs* 23:324.
- Beck, J.W., R.L. Edwards, E. Ito, F.W. Taylor, J. Recy, F. Rougerie, P. Joannot, and C. Henin. 1992. Seasurface temperature from coral skeletal strontium/calcium ratios. *Science* 257:644-647.
- Beltrán, J., A. Villasol, A.V. Botello and F. Palacios. 2005. Condición actual del ambiente marino-costero de la región del Gran Caribe. pp. 1-24. In Botello, A.V., J. Rendón-von Osten, G. Gold-Bouchot, and C. Agraz-Hernández (Eds.). *Golfo de México, contaminación e impacto ambiental: diagnóstico and tendencias*. 2nd Ed. Universidad Autónoma de Campeche, Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto Nacional de Ecología. 696 p.
- Benítez, J.A., C. Bárcenas, and L. Albert. 1993. Patterns of pesticide use in coastal zones of the Gulf of Mexico. *First World Congress of the Society of Environmental Toxicology and Chemistry (SETAC)*. Lisboa.
- Berger, W.H., J. Pätzold and G. Wefer. 2002. Times of quiet, times of agitation: Sverdrup's conjecture and the Bermuda coral record. Pages 89-99. in G. Wefer, W. Berger, K.E. Behre and E. Jansen, eds. *Climate development and history of the north Atlantic realm*, Springer-Verlag, Berlin.
- Bertine, K.K. and E.D. Goldberg. 1971. Fossil fuel combustion and the major sedimentary cycle. *Science* 178:233-235.
- Bessat, F. and D. Buigues. 2001. Two centuries of variation in coral growth in a massive *Porites* colony from Moorea (French Polynesia): a response of ocean-atmospheric variability from south central Pacific. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology* 175:381-392.
- Betzer, P.R. 1978. Suspended matter and trace metal distributions. Final report on the baseline environmental survey of the MAFLA Lease Areas.
- Blount, C.W. 1977. Barite solubilities and thermodynamic quantities up to 300 °C and 1400 bars. *American mineralogist* 62:942-957.

- Bourgoin, B.P. 1990. *Mytilus edulis* shell as a bioindicator of lead pollution: considerations on bioavailability and variability. *Marine Ecology Progress Series* 61:253-262.
- Botello, A.V., G. Ponce, A. Toledo, G. Díaz and S. Villanueva. 1992. Ecología, recursos costeros and contaminación en el Golfo de México. *Ciencia and Desarrollo* 17(102):28-48.
- Botello, A.V., G. Ponce-Vélez, A. Toledo, G. Díaz-González and S. Villanueva. 1996. Ecología, recursos costeros and contaminación en el Golfo de México. Pp 25-44. In Botello, A.V., J.L. Rojas-Galaviz, J.A. Benítez, and D. Zárate-Lomelí (Eds.) *Golfo de México, contaminación e impacto ambiental: Diagnóstico and tendencias*. Universidad Autónoma de Campeche, EPOMEX Serie Científica 5. 666 p.
- Botello, A.V., S. Villanueva and G. González-Díaz. 1997. Petroleum pollution in the Gulf of Mexico and Caribbean sea. *Review of Environmental Contamination and Toxicology* 153:91-118.
- Boutron, C., U. Görlach, J.P. Candelone, M.A. Bolshov and R.J. Delmas. 1991. Decrease in anthropogenic lead, cadmium and zinc in Greenland snows since the late 1960s. *Nature* 353:153-156.
- Boutron, C., K. Rosman, C. Barbante, M. Bolshov, F. Adams, S. Hong and C. Ferrari. 2004. L'archivage des activités humaines par les neiges et glaces polaires: le cas du plomb. *Geosciences* 336:847-867.
- Bowen, J.M. 1956. Strontium and barium in sea water and marine organisms. *Journal of the Marine Biological Association of the UK* 35:451-460.
- Boyle, E.A. and J.M. Edmond. 1975. Determination of trace metals in aqueous solution by APDC chelate co-precipitation. *Advances in Chemistry, American Chemical Society*. 147:44-55.
- Boyle, E.A., S.S. Husted and B. Grant. 1982. The chemical mass balance of the Amazon River plume II. Copper, nickel and cadmium. *Deep Sea Research* 29:1355-1364.
- Bradford, H.J. 2006. New millennial-length Pacific/North American (PNA) teleconnection pattern proxy reconstruction from New England reveals present anomalous state. *Geological Society of America. 2006 Philadelphia Annual Meeting* 38(7):511
- Broecker, W.S. and D.L. Thurber. 1965. Ratio of total calcium in tertiary and quaternary oceans. Abstract, *Geological Society of America, Kansas*, 18-19 pp.
- Brooks, R.R. 1978. Pollution through trace elements. In Bockris, J.O.M. (Ed.) *Environmental chemistry*. New York, NY, Plenum Press, pp. 429-476.
- Brown, B.E. and S. Howard. 1985. Responses of coelenterates to trace metals: a field and laboratory evaluation. *Proceedings 5th International Coral Reef Congress, Tahiti* 6:465-470.
- Brown, B.E., A.W. Tudhope, M.D.A. Le Tissier and T.P. Scoffin. 1991. A novel mechanism for iron incorporation into coral skeletons. *Coral Reefs* 10:211-215.
- Brown, P.H., R.M. Welch and E.E. Cary. 1987. Nickel: A micronutrient essential for higher plants. *Plant Physiology* 1985:801-803.
- Bruland, K.W. 1983. Trace elements in sea water. In Riley, J.P. and R. Chester (Eds.). *Chemical Oceanography*. Academic Press, London. 8:157-220.

- Budd, A.F. 1993. Variation within and among morphospecies of *Montastraea*. Courier Forschungs-institut Senckenberg 164: 241-254.
- Buddemeier, R.W., J.E. Maragos and D.W. Knutson. 1974. Radiographic studies of reef coral exoskeletons: rates and patterns of coral growth. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology* 14:179-200.
- Candelone, J.-P., S. Hong, C. Pellone and C.F. Boutron. 1995. Post-Industrial Revolution changes in large scale atmospheric pollution of the Northern Hemisphere for heavy metals as documented in central Greenland snow and ice. *Journal of Geophysical Research* 100:16605-16616.
- Capodaglio, G., K.H. Coale and K.W. Bruland. 1990. Lead speciation in surface waters of the eastern North Pacific. *Marine Chemistry* 29:221-233.
- Capodaglio, G., G. Scarponi, and P. Cescon. 1990. Speciation of trace metals in seawater by anodic stripping voltammetry: critical analytical steps. *Fresenius Journal Analytical Chemistry* 351:386-392.
- Carricart-Ganivet, J.P. 2004. Sea surface temperature and the growth of the West Atlantic reef-building coral *Montastraea annularis*. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology* 302:249-260.
- Carricart-Ganivet, J.P. and G. Horta-Puga. 1993. Arrecifes de coral en México, p. 80-90. In Salazar-Vallejo, S.I. and N.E. González. Biodiversidad marina and costera de México. Com. Nal. Biodiversidad and CIQRO, México, 865 p.
- Carricart-Ganivet, J.P., G. Horta-Puga, M.A. Ruiz-Zárte and E. Ruiz-Zárte. 1994. Tasas retrospectivas de crecimiento en el coral hermatípico *Montastrea annularis* en arrecifes al sur del Golfo de México. *Revista de Biología Tropical* 42(3):515-521.
- Carricart-Ganivet, J.P., A.U. Beltrán-Torres, M. Merino and M.A. Ruiz-Zárte. 2000. Skeletal extension, density and calcification rate of the reef building coral *Montastraea annularis* (Ellis and Solander) in the Mexican Caribbean. *Bulletin of Marine Science* 66:215-224.
- Carricart-Ganivet, J.P. and M. Merino. 2001. Growth response of the reef-building coral *Montastraea annularis* along a gradient of continental influence in the Southern Gulf of Mexico. *Bulletin of Marine Science* 68:133-146.
- Carrillo, L., G. Horta-Puga and J.P. Carricart-Ganivet. 2007. Climate and oceanography. In Tunnell, J.W., E.A. Chávez and K. Whithers (Eds.). *Coral Reefs of Southern Gulf of Mexico*. Texas A&M University Press. pp. 34-40.
- Carrquiry, J.D., F. Soto-Castro, C. Charles and M. Moore. 1998. Stable isotope and trace elements records in coral growth bands as tracers of ENSO activity in the Mexican Pacific. 15th Biennial Meeting American Quaternary Association. Programme and Abstracts.
- Cartwright, K., S.A. Specht, R.H. Gilkeson, R.A. Griffin and T.E. Larson. 1978. Geologic studies to identify the source of high levels of radium and barium in Illinois ground water supply: A preliminary report. Springfield, VA, US Department of Commerce, Office of Water Research and Technology, pp. 13.
- Clarke, F.W. and W.C. Wheeler. 1917. The inorganic constituents of marine invertebrates. U.S. Geological Survey Professional Paper 102. 56 p.

Clarke, F.W. and W.C. Wheeler. 1922. The inorganic constituents of marine invertebrates. U.S. Geol. Survey Prof. Paper 124. 62 p.

(CNA) Comisión Nacional del Agua. 2000. Compendio básico del agua. CNA, SEMARNAP, México. 96 p.

Cohen, A.L. and T.A. McConnaughey. 2003. A Geochemical Perspective on Coral Mineralization. In Dove P.M., S. Weiner and J.J. de Yoreo (Eds). *Biom mineralization. Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 54:151-187.

Cook, C.B., Mueller, E.M., Ferrier, M.D., Annis, E., 2002. The influence of nearshore waters on corals of the Florida Reef Tract. In: Porter, J.W., Porter, K.G. (Eds.), *The Everglades, Florida Bay, and Coral Reefs of the Florida Keys: An Ecosystem Sourcebook*. CRC Press, Boca Raton, Fl, pp. 771-788.

Corcoran, E.F. 1972. Data interpretation reports of a study of the distribution and concentration of trace metals and pesticides of the Florida territorial sea. Escarosa I-71, contract: ccc-04-71, SUSIO, FCCC.

Cross, T.S. and B.W. Cross. 1983. U, Sr and Mg in holocene and pleistocene corals *A. palmata* and *M. annularis*. *Journal of Sedimentary Petrology* 53(2):587-594.

Cruz-Huerta, L. and D. Geisster-Kientz. 2000. Carga eléctrica de los andosoles del Cofre de Perote, Veracruz, México. *Terra* 18:115-124.

Cruz-Piñón, G., Carricart-Ganivet, J.P., Espinoza-Avalos, J., 2003. Monthly skeletal extension rates of the hermatypic corals *Montastraea annularis* and *Montastraea faveolata*: biological and environmental controls. *Marine Biology* 143, 491- 500.

Curti, E. 1999. Coprecipitation of radionuclides with calcite: Estimation of partition coefficients based on a review of laboratory investigations and geochemical data. *Applied Geochemistry* 14:433-445.

Chave, K.E. 1954. Aspects of the biogeochemistry of magnesium 1. Calcareous marine organisms. *Journal of Geology* 62:266-283.

Chávez, E.A. 1989. The human impact on coral reefs. Proc. Workshop Mexico-Australia Marine Science Yucatan Mexico. pp. 81-86.

Chávez, E.A. and J.W. Tunnell. 1993. Needs for management and conservation of the southern Gulf of Mexico. Proceedings of the 8th Symposium on Coastal and Ocean Management. New Orleans, Louisiana, pp. 2040-2053.

Chalker, B.E., D.J. Barnes, & P.J. Isdale. 1985. Calibration of X-ray densitometry measurement of coral skeletal density. *Coral Reefs* 4:95-100.

Chester, R. 2000. *Marine geochemistry*. 2nd. Ed. Blackwell Science Ltd. Oxford, UK. 506 pp.

Chester, R. and K.J.T. Murphy. 1990. Metals in the marine atmosphere. In R. Furness and P. Rainbow (Eds.). *Heavy metals in the marine environment*. CRC Press, Boca Raton, Florida. pp. 29-49.

Chiappone, M., F.X. Gerales, L. Greer, B. Kiene, E. Pugibet, Y. Rodríguez, E. Schmitt, K.M. Sullivan-Sealey, P. Swart, R.E. Torres, J. Tschirky, and M. Vega. 2001. Coral reef conservation in marine protected areas. A case study of Parque Nacional del Este, Dominican Republic. *The Nature Conservancy*. Arlington, Virginia. 244 p.

- Chester, R. 2000. Marine geochemistry. Blackwell Science Ltd. Oxford, England. 506 p.
- Chow, T.J., J.L. Earl, J.H. Reed, N. Hansen and V. Orphan. 1978. Barium content of marine sediments near drilling sites: A potential pollutant indicator. *Marine Pollution Bulletin* 9:97-99.
- Danielsson, L.G., B. Magnusson, S. Westerlund and K. Zhang. 1983. Trace metals in the Gota River estuary. *Estuarine and Coastal Shelf Science* 17:73-85.
- David, C.P. 2003. Heavy metal concentrations in growth bands of corals: a record of mine tailings input through time (Marinduque Island, Philippines). *Marine Pollution Bulletin* 46:187-196.
- Davis, D.R. 1968. The measurement and evaluation of certain trace metal concentrations in the nearshore environment of the north-west Gulf of Mexico and Galveston Bay. Ph. D. Thesis. Texas A&M University, College Station, Texas. 70 p.
- Delaney, M.L., L.J. Linn and R.M. Druffel. 1993. Seasonal cycles of manganese and cadmium in coral from the Galapagos Islands. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 57:347-354.
- Denton, R.W. and C. Burdon-Jones. 1986. Trace metals in corals from the Great Barrier Reef. *Marine Pollution Bulletin* 17:209-213.
- Desenfant, F., G.F. Camoin, T. Correge, and A. Veron. 2001. Reconstruction of atmospheric and sea surface circulation during the 20th century based on lead isotope ratios in massive corals. 1st ARTS Meeting. IRD Research Center. Noumea, New Caledonia, Nov. 2001. Program and Abstracts:22.
- Desenfant, F., A.J. Veron, G.F. Camoin and J. Nyberg. 2006. Reconstruction of pollutant lead invasion into the tropical North Atlantic during the twentieth century. *Coral Reefs* 25:473-484.
- Deslarzes, K.J.P., P.N. Boothe, B.J. Presley and G.L. Steinmetz. 1995. Historical incorporation of barium in the reef building coral *Montastrea annularis* at the Flower Garden Banks, North-West Gulf of México. *Marine Pollution Bulletin* 30:718-722.
- Diehl, R.A. 2005. The olmecs: América's first civilization. Thames and Hudson. London.
- Dodd, J.R. 1967, Magnesium and strontium in calcareous skeletons: a review. *Journal of Paleontology* 41:1313-1329.
- Dodge, R.E., R.C. Aller and J. Thomson. 1974. Coral growth related to resuspension of bottom sediments. *Nature* 247:574-577.
- Dodge, R.E. and G.W. Brass. 1984. Skeletal extension, density and calcification of the reef coral *Montastrea annularis*: St. Croix, U.S. Virgin Islands. *Bulletin of Marine Science* 34:288-307.
- Dodge, R.E. and T.R. Gilbert. 1984. Chronology of lead pollution contained in banded coral skeletons. *Marine Biology* 82:9-13.
- Dodge, R.E., and J.C. Lang. 1983. Environmental correlates of hermatypic coral (*Montastrea annularis*) growth on the East Flower Gardens Bank, northwest Gulf of Mexico. *Limnology and Oceanography* 28:228-240.

- Dodge, R.E. and J. Thomson. 1974. The natural radiochemical and growth in contemporary hermatypic corals from the Atlantic and Caribbean. *Earth and Planetary Science Letters* 23:313-322.
- Dodge, R.E. and J.R. Vaisnys. 1975. Hermatypic coral growth banding as an environmental recorder. *Nature* 258:706-708.
- Dodge, R.E. and J.R. Vaisnys. 1977. Coral populations and growth patterns: responses to sedimentation and turbidity associated with dredging. *Journal of Marine Research* 35:715-730.
- Dodge, R.E. and J.R. Vaisnys. 1980. Skeletal growth chronologies of recent and fossil corals. pp. 493-517. In D.R. Rhoads and R.A. Lutz (Eds.) *Skeletal growth rate of aquatic organisms*. Vol. 1, Topics in Geobiology. Plenum Press, New York. 750 pp.
- Druffel, E.R.M. 1997. Geochemistry of corals: Recorders of past ocean chemistry, ocean circulation and climate. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 94:8354-8361.
- Duarte, C.M., M. Merino and M. Gallegos. 1995. Evidence of iron deficiency in seagrasses growing above carbonate sediments. *Limnol. Oceanogr.* 40(6):1153-1158.
- Dunbar, R.B., G.M. Wellington, M.W. Colgan and P.W. Glynn. 1994. Eastern Pacific sea surface temperature since 1600 A.D.: The $\delta^{18}\text{O}$ record of climate variability in Galapagos corals. *Paleoceanography* 9:291-315.
- Echaniz, V. 1988. Determinación de los niveles de hidrocarburos en agua, sedimentos recientes and hojas del pasto marino *Thalassia testudinum* (Köenig, 1805) en tres islas arrecifales del Puerto de Veracruz, Ver. Tes. Prof., Fac. Ciencias, UNAM, México. 81 p.
- Emery, K.O. 1963. Estudios regionales - arrecifes coralinos en Veracruz, México. *Geofísica Internacional*. 3(1):11-17.
- EIA. 2002. Inventory of electric utility power plants in the United States 2000. Energy Information Administration, US Department of Energy, Washington D.C.. DOE/EIA-0095(2000). 339 p.
- EPA. 1984. Locating and estimating air emissions from sources of nickel. U.S. Environmental Protection Agency, Office of Air Quality Planning and Standards. EPA-450/4-84-007f. 177 p.
- Erel, Y. and C.C. Patterson. 1994. Leakage of industrial lead into the hydrocycle. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58:3289-3296.
- Esslemont, G. 1999. Heavy metals in corals from Heron Island and Darwin Harbour, Australia. *Marine Pollution Bulletin* 38:1051-1054.
- Esslemont, G., V.J. Harriott and D.M. McConchie. 2000. Variability of trace-metal concentrations within and between colonies of *Pocillopora damicornis*. *Marine Pollution Bulletin* 40:637-642.
- Evans, A.M. 1993. *Ore Geology and Industrial Minerals, An Introduction*. Blackwell Scientific Publications. Oxford. 390 págs.
- Fairbanks, R.G. and R.E. Dodge. 1979. Annual periodicity of the $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ and $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratios in the coral *Montastrea annularis*. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 43:1009-1020.

Fallon, J.F., J.C. White, and M.T. McCulloch. 2002. Porites corals as recorders of mining and environmental impacts: Misima Island, Papua New Guinea. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66:45-62.

Farago, M.E. and M.M. Cole. 1988. Nickel and plants. Págs. 47-90. En Sigel, H. and A. Sigel. (Eds.). *Metal ions in biological systems*. Vol. 23 Nickel and its role in biology. Marcel Dekker, New York. 488 págs.

Ferguson, J.E. 1991. *The heavy elements: Chemistry, environmental impact and health effects*. Pergamon Press, 614 p.

Fernandez, J.-M., S. Ouillon, C. Chevillon, P. Douillet, R. Fichez and R. Le Gendre. 2006. A combined modelling and geochemical study of the fate of terrigenous inputs from mixed natural and mining sources in a coral reef lagoon (New Caledonia). *Marine Pollution Bulletin* 52:320-331.

Ferre-D'Amare, A.R. 1985. Coral reefs of the Mexican Atlantic: a review. *Proceedings 5th International Symposium on Coral Reefs, Tahiti* 6:349-354.

Friedman, G.M. 1968. Geology and geochemistry of reefs, carbonate sediments and waters, Gulf of Aqaba (Elat), Red Sea. *Journal of Sedimentary Petrology* 38(3):895-919.

Fortescue, J.A.C. 1979. The role of major and minor elements in the nutrition of plants, animals and man, p. 57-87. In Siegel, F. R. (Ed.) *Review of research on modern problems in geochemistry*. UNESCO.

Förstner, U., and G.T.W. Wittman. 1981. *Metal pollution in the aquatic environment*. Springer-Verlag, Berlin. 486 p.

Foster, A.B. 1979. Phenotypic plasticity in the reef corals *Montastrea annularis* (Ellis and Solander) and *Siderastrea siderea* (Ellis and Solander). *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology* 39:25-54.

Foster, A.B. 1980. Environmental variation in skeletal morphology within the Caribbean corals *Montastrea annularis* and *Siderastrea siderea*. *Bulletin of Marine Science* 30:678-709.

Furla, P., I. Galgani, I. Durand and D. Allemand. 2000. Sources and mechanisms of inorganic carbon transport for coral calcification and photosynthesis. *Journal of Experimental Biology* 203:3445-3457.

Gagan, M.K., L.K. Ayliffe, J.W. Beck, J.E. Cole, E.R.M. Druffel, R.B. Dunbar and D.P. Schrag 2000. New Views of Tropical Paleoclimates from Corals. *Quaternary Science Reviews* 19:45-64.

García-Cuellar, J.A., F. Arreguín-Sánchez, S. Hernández-Vázquez and D.B. Lluch-Cota. 2004. Impacto ecológico de la industria petrolera en la Sonda de Campeche, México, tras tres décadas de actividad: una revisión. *Interciencia* 29: 311-319.

Gélinas, Y., M. Lucotte and J.P. Schmit. 2000. History of the atmospheric deposition of major and trace elements in the industrialized St. Lawrence Valley, Quebec, Canada. *Atmospheric Environment* 34:1797-1810.

Gerhard, P. 1972. *A guide to the historical geography of New Spain*. University of Oklahoma Press. Norman, Oklahoma.

Giannini, A., Y. Kushnir, M.A., and Cane. 2000. Interannual variability of Caribbean rainfall, ENSO and the Atlantic Ocean. *Journal of Climate* 13: 297-311.

- Gillikin, D.P., F. Dehairs, W. Baeyens, J. Navez, A. Lorrain and L. André. 2005. Inter- and intra-annual variations of Pb/Ca ratios in clam shells (*Mercenaria mercenaria*): A record of anthropogenic lead pollution? *Marine Pollution Bulletin* 50:1530-1540.
- Gilmour, J. 1999. Experimental investigation into the effects of suspended sediment on fertilisation, larval survival and settlement in a scleractinian coral. *Marine Biology* 135:451-462.
- Glover, R.M. and R.M. Owen. 1978. An evaluation of methods used to determine trace element partitioning in coral. *Canadian Journal of Spectrometry* 23(2):27-30.
- Glynn, P.W. 1977. Coral growth in upwelling and non-upwelling areas off the Pacific coasts of Panama. *Journal of Marine Research* 35:567-585.
- Glynn, P.W. 1996. Coral reef bleaching: facts, hypothesis and implications. *Global Change Biology* 2:495-509.
- Glynn, P.W. 1991. Coral bleaching in the 1980's and possible connections with global warming trends. *Ecology and Evolution* 6:175-179.
- Glynn, P., A.M. Szmant, E.F. Corcoran and S.V. Cofer-Shabica. 1989. Condition of coral reef cnidarians from the Northern Florida Reef Tract: pesticides, heavy metals and histopathological examination. *Marine Pollution Bulletin* 20:568-576.
- Golightly, J.P. 1981. Nickeliferous laterite deposits. *Economic Geology* 75: 710-735.
- Goreau, T.J. 1977. Coral skeletal chemistry: physiological and environmental regulation of stable isotopes and trace metals in *Montastrea annularis*. *Proceedings of the Royal Society, Series B* 196:291-215.
- Goreau, T.F., N.I. Goreau and T.J. Goreau. 1979. Corales and Arrecifes de Coral. *Investigación and Ciencia* 37:48-60.
- Graney, J.R., A.N. Halliday, G.J. Keeler, J.O. Nriagu, J.A. Robbins and S.A. Norton. 1995. Isotopic record of lead pollution in lake sediments from the northeastern United States. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59:1715-1728.
- Gregor, R.B., N.E. Pingitore Jr. and F.W. Lytle. 1997. Strontianite in coral skeletal aragonite. *Science* 275:1452-1454.
- Grose, P., F. Everdale and L. Katz. 1983. Predicting the surface transport of oil pollutants in the Gulf of Mexico. *Marine Pollution Bulletin* 14:372-377.
- Grzybowski, W. 2000. Comparison between stability constants of cadmium and lead complexes with humic substances of different molecular weight isolated from Baltic seawater. *Oceanologia* 42:473-482.
- Guilderson, T.P., R.G. Fairbanks, And J.L. Rubenstone. 1994. Tropical temperature variations since 20,000 years ago: modulating interhemispheric climate change. *Science* 263:663-665.
- Guzmán, H.M., and E.M. García. 2002. Mercury levels in coral reefs along the Caribbean coast of Central America. *Marine Pollution Bulletin* 44:1415-1420.
- Guzmán, H.M. and K.E. Jarvis. 1996. Vanadium century record from Caribbean reef corals: a tracer of oil pollution in Panama. *Ambio* 25(8):523-526.

- Guzmán, H.M. and C.E. Jiménez. 1992. Contamination of coral reefs by heavy metals along the Caribbean coast of Central America (Costa Rica and Panama). *Marine Pollution Bulletin* 24(11):554-561.
- Guzmán-Amaya, P., S. Villanueva and A.V. Botello. 2005. Metales en tres lagunas costeras del estado de Veracruz. Págs. 361-372. En Botello, A.V., J. Rendón-von Osten, G. Gold-Bouchot and C. Agraz-Hernández. *Golfo de México, contaminación e impacto ambiental: diagnóstico and tendencias*. 2da. Ed. Universidad Autónoma de Campeche, Universidad Nacional Autónoma de México e Instituto Nacional de Ecología. 696 págs.
- Hanor, J.S. and L.-H. Chan. 1977. Non-conservative behavior of barium during mixing of Mississippi River and Gulf of Mexico waters. *Earth and Planetary Science Letters* 37:242-250.
- Harris, R.C. and C.C. Almy. 1964. A preliminary investigation into the incorporation and distribution of minor elements in the skeletal material of scleractinian corals. *Bulletin of Marine Science of the Gulf and Caribbean*. 14(3):418-423.
- Harrison, P.L. and C.C. Wallace 1990. Reproduction, dispersal and recruitment of scleractinian corals. In Dubinsky, Z. (Ed.) *Coral Reefs, Ecosystems of the World* 25. Elsevier, Amsterdam. Chapter 7:133-207
- Harland, A.D and B.E. Brown. 1989. Metal tolerance in the scleractinian coral *Porites lutea*. *Marine Pollution Bulletin* 20(7):353-357.
- Hart, S.R. and A.L. Cohen. 1995. Delineating proxy records in corals. *EOS* 76:180.
- Hart, S.R. and A.L. Cohen. 1996. An ion probe study of annual cycles of Sr/Ca and other trace elements in corals. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60:3075-3084.
- Harvey, H.R. and I. Kelly. 1969. The totonac. In Vogt, E.Z. (Ed.) *Handbook of Middle American Indians*. University of Texas. 2(8):638-681.
- He, M.M., S.L. Clugston, J.F. Honek and B.W. Matthews. 2000. Determination of the structure of *Escherichia coli* glyoxalase I suggests a structural basis for differential metal activation. *Biochemistry* 39:8719-8727.
- Helmle, K.P., K.E. Kohler, and R.E. Dodge. 2002. Relative optical densitometry and the coral x-radiograph densitometry system: CoralXDS. *Int. Soc. Reef Studies, 2002 European Meeting*. Cambridge, England. Sept. 4-7.
- Heilprin, P.A. 1890. The Corals and coral reefs of the western waters of the Gulf of Mexico. *Proceedings of the Academy of Natural Sciences of Philadelphia* 42:303-316.
- Hendry, J.P., C. Taberner, J.D. Marshall, C. Pierre and P.F. Carey. 1999. Coral reef diagenesis records pore-fluid evolution and paleohydrology of a siliclastic basin margin succession (Eocene South Pyrenean foreland basin, northeastern Spain. *Geological Society America Bulletin* 111:395-411.
- Hodgson, G. 1990. Sediment and the settlement of larvae of the reef coral *Pocillopora damicornis*. *Coral Reefs* 9:41-43.
- Hoegh-Guldberg, O. 1999. Climate change, coral bleaching and the future of the world's coral reefs. *Marine and Freshwater Research* 50:839-866.
- Holmes, C.W., S.S. Barnes, E.A. Martin and C.A. Rice. 1977. Trace metal and mineralogical analyses of suspended and bottom sediment. In *Environmental studies*,

- South Texas outer continental shelf biology and chemistry report. Rig Monitoring Program. Bureau of Land Management, Washington D.C.
- Hong, S., J.P. Candelone, C.C. Patterson and C.F. Boutron. 1994. Greenland ice evidence of hemispheric lead pollution two millenia ago by greek and roman civilizations. *Science* 265:1841-1843.
- Horowitz, A.J., K.A. Elrick and J.J. Smith. 2001. Annual suspended sediment and trace element fluxes in the Mississippi, Columbia, Colorado and Rio Grande drainage basins. *Hydrological Processes* 15:1169-1207.
- Horta-Puga, G. 2003. Condition of selected reef sites in the Veracruz Reef System (stony corals and algae). *Atoll Research Bulletin* 496:360-369.
- Horta-Puga, G. 2007. Environmental Impacts. In Tunnell, J.W., E.A. Chávez and K. Whithers (Eds.). *Coral Reefs of Southern Gulf of Mexico*. Texas A&M University Press. pp. 126-141.
- Horta-Puga, G. and J.P. Carricart-Ganivet. 1990. *Styaster roseus* (Pallas, 1766): First Record of a Styasterid in the Gulf of Mexico. *Bulletin of Marine Science* 47(2):575-576.
- Horta-Puga, G. and R. Ramírez-Palacios. 1996. Niveles de plomo en esqueleto del coral arrecifal *Montastrea annularis*. pp 363-367. In Botello, A.V., J.L. Rojas-Galaviz, J.A. Benítez, and D. Zárate-Lomelí (Eds.) *Golfo de México, contaminación e impacto ambiental: Diagnóstico and tendencias*. Universidad Autónoma de Campeche, EPOMEX Serie Científica 5. 666 p.
- Horta-Puga, G., J.L. Tello-Musi y G. Barba-Santos. 1997. Impacto ambiental de las obras de construcción en el Sistema Arrecifal Veracruzano. XIV Congr. Nal. Zool. Guanajuato, México. Programa and Resúmenes:64.
- Horta-Puga, G., J.M. Vargas-Hernández, and J.P. Carricart-Ganivet. 2007. Reef Corals. In Tunnell, J.W., E.A. Chávez and K. Whithers (Eds.). *Coral Reefs of Southern Gulf of Mexico*. Texas A&M University Press. pp. 95-101.
- Houck, J.E., R.W. Buddemeier, S.V. Smith and P.L. Jokiel. 1977. The response of coral growth and skeletal strontium content to light intensity and water temperature. *Proceedings 3rd International Coral Reef Symposium* 2:424-431.
- Houghton, R.A., J.L. Hackler, and K.T. Lawrence. 1999. The US carbon budget: Contributions from land-use change. *Science* 285:574-578.
- Houghton, R.A., D.L. Skole, C.A. Nobre, J.L. Hackler, K.T. Lawrence and W.H. Chomentowski. 2000. Annual fluxes of carbon from deforestation and regrowth in the Brazilian Amazon. *Nature* 403:301-304.
- Howard, L.S. and B.E. Brown. 1984. Heavy metals and reef corals. *Oceanogr. Marine Biology Annual Review* 22:195-210.
- Howard, L.S. and B.E. Brown. 1986. Metals in tissues and skeleton of *Fungia fungites* from Phuket, Thailand. *Marine Pollution Bulletin* 17:569-570.
- Howard, L.S. and B.E. Brown. 1987. Metals in *Pocillopora damicornis* exposed to tin smelter effluent. *Marine Pollution Bulletin* 18:451-454.
- Hubbard, J. and Y. Pocock. 1972. Sediment rejection by recent scleractinian corals: a key to palaeoenvironmental reconstruction. *Geol Rundsch* 61:598-626.

- Hudson, J.H. 1981. Growth rates in *Montastrea annularis*: a record of environmental change in Key Largo Coral Reef Marine Sanctuary, Florida. *Bulletin of Marine Science* 31:444-459.
- Hudson, J.H., K.J. Hanson, R.B. Halley and J.L. Kindinger. 1994. Environmental implications of growth rate changes in *Montastrea annularis*: Biscayne National Park, Florida. *Bulletin of Marine Science* 54:647-669.
- Hudson, J.H., G.V.N. Powell, M.B. Robblee and T.J. Smith. 1989. A 107-year-old coral from Florida Bay: barometer of natural and man-induced catastrophes?. *Bulletin of Marine Science* 44:283-291.
- Hudson, J.H. and D.M. Robbin. 1981. Effects of drilling mud on the growth rate of the reef-building coral, *Montastrea annularis*. In R.A. Geyer (Ed.) *Marine Environmental Pollution*. Elsevier Oceanography Series 27A:455-470.
- Hudson, J.H., E.A. Shinn, R.B. Halley and B. Lidz. 1976. Sclerochronology: A tool for interpreting past environments. *Geology* 4:361-364.
- Hunt, C.B. 1972. *Geology of soils. Their evolution, classification and uses*. W.H. Freeman & Co, San Francisco. 344 p.
- Hurlbut, C.S. and C. Klein. 1993. *Manual of mineralogy*. John Wiley & Sons. New York. 531 págs.
- INEGI. 1995. *Anuario estadístico del Estado de Veracruz*. INEGI, México. 768 p.
- INEGI. 1996. *Resultados definitivos del Estado de Veracruz. Censo de Población and Vivienda 1995*. INEGI, México. CD.
- INEGI. 1997. *Cuaderno estadístico municipal. Boca del Río, Estado de Veracruz*. INEGI, México. 131 pp.
- Inoue, M, A. Suzuki, M. Horata, H. Kan, A. Edward, and H. Kawahata. 2004. Coral skeletal tin and copper concentrations at Pohnpei, Micronesia: possible index for marine pollution by toxic anti-biofouling paints. *Environmental Pollution* 129:399-407.
- Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC). 2001. *Climate Change 2001: The scientific basis. Third assessment report*. WMO, UNEP. (<http://www.ipcc.ch>).
- Isa, Y. and M. Okazaki. 1987. Some observations on the Ca²⁺ -binding phospholipid from scleractinian coral skeletons. *Comparative Biochemistry and Physiology B*, 87(3):507-512.
- Jáuregui, E. 2003. *Climatology of landfalling hurricanes and tropical storms in Mexico*. *Atmósfera* 4:193-204.
- Jones, P.D, T.J. Osborn, and K.B. Briffa. 2001. The evolution of climate over the last millenium. *Science* 292:662-667.
- Jordán-Dahlgren, E. 2004. Arrecifes coralinos del Golfo de México: caracterización and diagnóstico. 555-572 p. *In* Caso, M., I. Pisanty and E. Ezcurra (Eds.). *Diagnóstico ambiental del Golfo de México*. INE-SEMARNAT, México. 1047 p.
- Jordán-Dahlgren, E. and R.E. Rodríguez-Martínez. 2003. The Atlantic coral reefs of Mexico. *In* J. Cortés (Ed.) *Latin American Coral Reefs*. Elsevier Press, Amsterdam. P. 131-158.

- Keith, M.L. and J.N. Weber. 1965. Systematic relationship between carbon and oxygen isotopes in carbonates deposited by modern corals and algae. *Science* 150:498-501.
- Kinchington, D. 1981. Organic-matrix synthesis by scleractinian coral larval and post-larval stages during skeletogenesis. *Proceedings 4th International Coral Reef Symposium, Manila* 2:107-113.
- Kinsman, D.J.J. 1969. Interpretation of Sr⁺² concentrations in carbonate minerals and rocks. *Journal of Sedimentary Petrology* 39:486-508.
- Kitano, Y., N. Kanamori and S. Yoshioka. 1976. Adsorption of zinc and copper ions on calcite and aragonite, and its influence on the transformation of aragonite to calcite. *Geochemical Journal* 10:175-179.
- Kleypas, J.A., Buddemeier, R.W., Archer, D., Gattuso, J.-P., Langdon, C., Opdyke, B.N., 1999. Geochemical consequences of increased atmospheric carbon dioxide on coral reefs. *Science* 284, 118–120.
- Knowlton, N., J.L. Mate, H.M. Guzman, R. Rowan, and J. Jara. 1997. Direct evidence for reproductive isolation among the three species on the *Montastraea annularis* complex in Central America (Panama and Honduras). *Marine Biology* 127: 705-711.
- Knowlton, N., E. Weil, L.A. Weight, and H.M. Guzmán. 1992. Sibling species in *Montastraea annularis*, coral bleaching and the coral climate record. *Science* 255:330-333.
- Kramer, P. 2003. Synthesis of coral reef health indicators for the Western Atlantic: Results of the AGRRA Program (1997-2000). *Atoll Research Bulletin* 496:1-57.
- Knutson, R.A., R.W. Buddemeier and S.V. Smith. 1972. Coral chronologies: seasonal growth bands in reef corals. *Science* 177:270-272.
- Kühlmann, D.H.H. 1975. Charakterisierung der Korallenriffe vor Veracruz, Mexico. *Int. Revue. ges. Hydrobiol.* 60(4):495-521
- Landsea, C.W., R.A. Pielke, A. Mestas-Nunez, and J.A. Knaff. 1999. Atlantic basin hurricanes: Indices of climatic changes. *Climatic Change* 42:89–129.
- Lang, J., P. Alcolado, J.P. Carricart-Ganivet, M. Chiappone, A. Curran, P. Dustan, G. Gaudian, F. Gerald, S. Gittings, R. Smith, W. Tunnell, and J. Wiener. 1998. Status of coral reefs in the Northern areas of the Wider Caribbean. Pp. 123-134. In C. Wilkinson (ed.). *Status of Coral Reefs of the World: 1998*. Australian Institute of Marine Science. Australia.
- Langdon, C., T. Takahashi, F. Marubini, M. Atkinson, C. Sweeney, H. Aceves, H. Barnett, D. Chipman, and J. Goddard. 2000. Effect of calcium carbonate saturation state on the calcification rate of an experimental coral reef. *Global Biogeochemical Cycles* 14: 639-654.
- Langdon, C., W.S. Broecker, D.E. Hammond, E. Glenn, K. Fitzsimmons, S.G. Nelson, T.-S. Peng, I. Hajdas, and G. Bonani. 2003. Effect of elevated CO₂ on the community metabolism of an experimental coral reef. *Global Biogeochemical Cycles* 17: 10.1029/2002GB001941.
- Lasker, H. R. 1980. Sediment rejection by reef corals: the roles of behavior and morphology in *Montastrea cavernosa* (Linnaeus). *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology* 47: 77-87.

- Lazareth, C.E., P. Willenz, J. Nevez, E. Keppens, F. Dehairs and L. André. 2000. Sclerosponges as a new potential recorder of environmental changes: Lead in *Ceratoporella nicholsoni*. *Geology* 28:515-518.
- Lea, D.W. and E.A. Boyle. 1993. Determination of carbonate-bound barium in foraminifera and corals by isotope dilution plasma-mass spectrometry. *Chemical Geology* 103: 73-84.
- Lea, D.W., G.T. Shen and E.A. Boyle. 1989. Coralline barium records temporal variability in equatorial Pacific upwelling. *Nature* 340:373-376.
- Leder, J.J., A.M. Szmant and P.K. Swart. 1991. The effect of prolonged bleaching on skeletal banding and stable isotopic composition in *Montastrea annularis*: Preliminary observations. *Coral Reefs* 10:19-28.
- Leder J.J., P.K. Swart, A.M. Szmant and R.E. Dodge. 1996 The origin of variations in the isotopic record of scleractinian corals: 1. Oxygen. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60:2857-2870
- Lefohn, A.S., J.D. Husar, and R.B. Husar. 1999. Estimating historical anthropogenic global sulfur emission patterns for the period 1850-1990. *Atmospheric Environment* 33:3435-3444.
- Lerdo de Tejada 1858. Apuntes históricos de la Heroica Ciudad de Veracruz. In CFE (Ed.). San Juan de Ulua. CFE, Veracruz, Ver. 20 pp.
- Levasseur, S. J.L. Birck and C.J. Allegre. 1999. Osmium isotopic composition of corals: Evidences for multiple sources. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63:1335-1343.
- Lima, A.L., B.A. Bergquist, E.A. Boyle, M. A. Reuer, F.O. Dudas, C.M. Reddy and T.I. Eglinton. 2005. High-resolution historical records from Pettaquamscutt River basin sediments: 2. Pb isotopes reveal a potential new stratigraphic marker. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69:1813-1824.
- Linden, O. 1998. Coral mortality in the tropics: Massive causes and effects. *Ambio* 27:588.
- Linn, L.J., M.L. Delaney and R.M. Druffel. 1990. Trace metals in contemporary and seventeenth-century Galapagos coral: records of seasonal and annual variations. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 54:387-394.
- Livingston, H.D. and G. Thompson. 1971. Trace element concentrations in some modern corals. *Limnology and Oceanography* 16:786-796.
- López, L. and O.J. Polanco. 1991. La fauna de la ofrenda H del templo mayor. 199-163 p. In: O.J. Polanco (Ed.). La fauna en el templo mayor. Instituto Nacional de Antropología e Historia. México.
- Lough, J.M. 2000. 1997-98: Unprecedented thermal stress to coral reefs? *Geophysical Research Letters* 27:3901-3904.
- Lough, J.M. 2004. A strategy to improve the contribution of coral data to high-resolution paleoclimatology. *Palaeogeography, Palaeoclimatology and Palaeoecology* 204:115-143.
- Lough, J. and D.J. Barnes. 1997. Several centuries of variation in skeletal extension, density and calcification in massive *Porites* colonies from the Great Barrier Reef: A proxy

for seawater temperature and a background of variability against which to identify unnatural change. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology* 211:29-67.

Lough, J. and D.J. Barnes. 2000. Environmental controls on growth of the massive coral *Porites*. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology* 245:225-243.

Lowenstam, H.A. 1963. Sr/Ca ratio of skeletal aragonites from the recent marine biota at Palau and from fossil gastropods. pp 114-132. In Craig, H., S.L. Miller and J.G. Wasserburg (Eds.) *Isotopic & cosmic chemistry*. North Holland.

Luévano, M.P. and F.S. Camargo. 1982. Análisis de algunos oligoelementos en las cercanías del Puerto de Veracruz. Calidad de aguas en la dársena del Puerto de Veracruz and proximidades. Secretaría de Marina, Dirección General de Oceanografía, Estación Oceanográfica-Veracruz.

Luna-Bauza, C. 1993. 70 años de datos climáticos en Veracruz, Ver. México: 1917-1986. Centro de Previsión del Golfo, Veracruz, México, 41 p.

Lutgens, F.K. and E.J. Tarbuck. 2000. *The Atmosphere*. 7th ed. Prentice Hall, New Jersey. 434 p.

Mackey, D.J., J.E. O'Sullivan, R.J. Watson and G. Dal Pont. 2002. Trace metals in the Western Pacific: temporal and spatial variability in the concentrations of Cd, Cu, Mn and Ni. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Reserach Papers* 49:2241-2259.

Magni, C. 2003. *Les Olmèques. Des origins au mythe*. Seuil. Paris.

Mandelli, E.F. 1979. Contaminación por metales pesados. *Revista de la Comisión Permanente del Pacífico Sur* 10:209-228.

Mann, M.E. and P.D. Jones. 2003. Global surface temperatures over the past two millenia. *Geophysical Research Letters* 30:1820-1823.

Marcantonio, F., A. Zimmerman, Y. Xu and E. Canuel. 2002. A Pb isotope record of mid-Atlantic U.S. atmospheric Pb emissions in Chesapeake Bay sediments. *Marine Chemistry* 77:123-132.

Martin, J.M. and M. Whitfield. 1983. The significance of the river input of chemical elements to the ocean. P. 265-296. In Wong, C.S., E. Boyle., K.W. Bruland, J.D. Burton, and E.D. Goldberg (Eds.). *Trace metals in seawater*. Plenum press. New York.

Martin, J.M. and M. Maybeck. 1979. Elemental mass balance carried by major world rivers. *Marine Chemistry* 7:173-206.

Martínez-López, B, and A. Parés-Sierra. 1998. Circulación del Golfo de México inducida por mareas, viento and la Corriente de Yucatán. *Ciencias Marinas* 24(1):65-93.

Marshall, J., Y. Kushnir, D. Battistini, P. Chang, A. Czaja, R. Dickson, J. Hurrell, M. McCartney, R. Saravan and M. Visbeck. 2001. North Atlantic climate variability: phenomena, impacts, and mechanisms. *Internacional Journal of Climatology* 21:1863-1898.

Matthews, R.K. 1966. Genesis of recent lime mud in Southern British Honduras. *Journal of Sedimentary Petrology* 36:428-454.

McComish, M.F. and J.H. Ong. 1988. Trace metals. In Bodek, I., W.J. Lyman, W.F. Reehl and D.H. Rosenblatt (Eds.) *Environmental inorganic chemistry. Properties, processes, and estimation methods*. New York, NY, Pergamon Press, pp. 7.3-1 - 7.3-4.

- McConnell, J.R., G.W. Lamorey and M.A. Hutterli. 2002. A 250-year high resolution record of Pb flux and crustal enrichment in central Greenland. *Geophysical Research Letters* 29:23:2130 (doi:10.1029/2002GL016016).
- McCulloch, M.T., S. Fallon, T. Wyndham, E. Hendy, J. Lough and D. Barnes. 2003. Coral record of increased sediment flux to the inner Great Barrier Reef since European settlement. *Nature* 421:727-730.
- McCulloch, M.T., M.K. Gagan, G.E. Mortimer, A.R. Chivas and P.J. Isdale. 1994. A high resolution Sr/Ca and $\delta^{18}\text{O}$ coral record from the Great Barrier Reef, Australia and the 1982-1983 El Niño. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58:2747-2754.
- McCulloch, M.T., A.W. Tudhope, T.E. Ezat, G.E. Mortimer, J. Chapell, B. Pillans, A.R. Chivas and A. Omura. 1999. Coral record of equatorial sea-surface temperatures during the penultimate deglaciation at Huon Peninsula. *Science* 283:202-204.
- McLennan, S.M. 2001. Relationships between the trace element composition of sedimentary rocks and upper continental crust. *Geochemistry Geophysics and Geosystems (G³)* 2 Paper #2000GC0000109.
- Medina-Elizalde, M., G. Gold-Bouchot and V. Ceja-Moreno. 2001. Lead contamination in the Mexican Caribbean recorded by the coral *Montastraea annularis* (Ellis and Solander). *Marine Pollution Bulletin* 44:421-423.
- Medina, J. and A. Ruiz. 1991. Caracterización del grado de contaminación bacteriana producida por el hombre en cuerpos de agua destinados para la recreación en las zonas costeras del Estado de Veracruz. XV Simp. Biol. Campo, UNAM-Iztacala, Tlalnepantla, México. Resúmenes, p. 20
- Méndez, B.L., L.M. Bozada-Robles and Z. Chávez-Alarcón. 1982. Edad and crecimiento en *Arius melanopus* (Guther, 1864) del estero Casitas, municipio de Tecolutla, Ver. VI Congreso Nacional de Zoología (México), Mazatlán, Sinaloa. pp. 4.
- Mertz, W. 1974. The newer essential trace elements, chromium, tin, vanadium, nickel and silicon. *Proceedings of the Nutrition Society* 33:307-313.
- Miao, X.S, L.A. Woodward, C. Swenson and Q.X. Li. 2001. Comparative concentrations of metals in marine species from French Frigate Shoals, North Pacific Ocean. *Marine Pollution Bulletin* 42:1049-1054.
- Millero, F.K. 1996. *Chemical Oceanography*. 2nd Ed. CRC Press. Boca Raton, Florida. 469 p.
- Milliman, J.D. 1967. Carbonate sedimentation on Hogsty reef, a Bahamian atoll. *Journal of Sedimentary Petrology* 37:658-676.
- Mitsuguchi, T. E. Matsumoto, O. Abe, T. Uchida and P.J. Isdale. 1996. Mg/Ca thermometry in coral skeletons. *Science* 274:961-963.
- Molina, G. 1992. Caracterización del grado de contaminación bacteriana en cinco playas de uso recreativo en Puerto de Veracruz. XVI Simp. Biol. Campo, UNAM-Iztacala, Tlalnepantla, México. Resúmenes, p. 2.
- Moore, W.S. and S. Krishnaswami. 1974. Correlation of X-radiography revealed banding in corals with radiometric growth rates. *Proceedings 2nd International Coral Reef Symposium Brisbane, Australia*. 2:269-276.

Morelock, J. and K.J. Koenig. 1967. Terrigenous sedimentation in a shallow water coral reef environment. *Journal of Sedimentary Petrology* 37:1001-1005.

Munksgaard, N.C., Y. Antwertinger and D.L. Perry. 2004. Laser ablation ICP-MS analysis of Faviidae corals for environmental monitoring of a tropical estuary. *Environmental Chemistry* 1:188-196.

Murozumi, M., T.J. Chow and C.C. Patterson. 1969. Chemical concentrations of pollutant aerosols, terrestrial dusts and sea salts in Greenland and Antarctic snow strata. *Geochimica et Cosmochimica Acta*:1247-1294.

Nie, B., C. T. Chen and Z. Peng. 1999. Reconstruction of sea surface temperature series in the last 220 years by use of reef corals in Xisha waters, South China Sea. *Chinese Science Bulletin* 44: 2094-2097.

Nobre, P., and J. Shukla. 1996. Variations of sea surface temperature, wind stress, and rainfall over the tropical Atlantic and South America. *Journal of Climate* 9: 2464-2479.

Nowlin, W.D. and H.J. McLellan. 1967. A characterization of the Gulf of Mexico waters in winter. *Journal of Marine Research* 25(1):29-59.

Nriagu, J.O. 1989. A global assessment of natural sources of atmospheric trace metals. *Nature* 338:47-49.

Nriagu, J.O. 1990. The rise and fall of leaded gasoline. *The Science of the Total Environment* 92:13-28.

Nriagu, J.O. 1990. Human influence on the global cycling of trace metals. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology* 82:113-120.

Nriagu, J.O. 1996. A history of metal pollution. *Science* 272:223-224.

Nriagu, J.O. and J.M. Pacyna. 1988. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. *Nature* 333:134-139.

Nugues, M.N. and C.M. Roberts. 2003. Coral mortality and interaction with algae in relation to sedimentation. *Coral Reefs* 22:507-516.

Ochoa, S.A., G.E. Halfter, and R. Ibarra. 1973. Estudio de la contaminación en el bajo Río Coatzacoalcos. Primeros trabajos. In *Primer Seminario sobre la Evaluación de la Contaminación Ambiental*. Instituto Mexicano de Recursos Naturales Renovables and Escuela Nacional de Ciencias Biológicas, Instituto Politécnico Nacional. México. Pp. 115-162.

Odum, H.T. 1957. Biogeochemical deposition of strontium. *Institute of Marine Science, University of Texas* 4:38-114.

Oomori, T., K. Kaneshima, Y. Nakamura and Y. Kitano. 1982. Seasonal variation of minor elements in coral skeletons. *Galaxea* 1:77-86.

Oro, J.R. 1992. *The Poisoning of Paradise: The Environmental Crisis In Cuba*. CANF Miami.

Pacyna, J.M. and E.G. Pacyna. 2001. An assessment of global and regional emissions of trace metals from anthropogenic sources worldwide. *Environmental Reviews* 9:269-298.

- Páez-Osuna, F., D. Valdéz-Lozano, H. Alexander and H. Fernández-Pérez. 1987. Trace metals in the fluvial system of Terminos Lagoon, Mexico. *Marine Pollution Bulletin* 18:294-297.
- Páez-Osuna, F., D. Valdéz-Lozano, H. Alexander, H. Fernández-Pérez and L.J. Osuna. Níquel and plomo en las fracciones disuelta and particulada del sistema fluvio-lagunar de Laguna de Términos, México. *Anales del Instituto de Ciencias del Mar and Limnología, UNAM. México.* 14:79-86.
- Páez-Osuna, F. 2005. Fuentes de metales en la zona costera marina. pp. 329-342. In Botello, A.V., J. Rendón-von Osten, G. Gold-Bouchot, and C. Agraz-Hernández (Eds.). *Golfo de México, contaminación e impacto ambiental: diagnóstico and tendencias.* 2nd Ed. Universidad Autónoma de Campeche, Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto Nacional de Ecología. 696 p.
- Palacios-Coria, E. 2001. Composición de especies de macrocorales hermatípicos de zonas arrecifales someras de Veracruz, Ver.: su uso como material de construcción en el Castillo de San Juan de Úlua. Tesis profesional. UNAM-FESI. 52 p.
- Pätzold, J. and G. Wefer. 1992. Bermuda coral reef record of the past 1000 years. Fourth International Conference on Paleoceanography, Kiel, pp 224-225.
- Pepper, I.L., C.P. Gerba and M.L. Brusseau. 1996. *Pollution science.* Academic press. San Diego, CA. 397 p.
- Pérez-Zapata, A.J. 1981. Plomo and mercurio. In *Lagunas costeras de Tabasco. Un ecosistema en peligro.* Centro de Ecodesarrollo, Villahermosa, Tabasco, México.
- Perry, E.C., J. Swift, J. Gamboa, A. Reeve, R. Sanborn, L.E. Marin and M. Villasuso. 1989. Geologic and environmental aspects of surface cementation, north coast, Yucatan, Mexico. *Geology* 17: 818-821.
- Philipp, E. and K. Fabricius. 2003. Photophysiological stress in scleractinian corals in response to short-term sedimentation. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology* 287:57-78.
- Pingitore Jr., N.E., Y. Rangel and A. Kwarteng. 1989. Barium variation in *Acropora palmata* and *Montastrea annularis*. *Coral Reefs* 8:31-36.
- Pitts, L.C. and G.T. Wallace. 1994. Lead deposition in the shell of the bivalve, *Mya arenaria*: an indicator of dissolved lead in seawater. *Estuarine Coastal and Shelf Science* 39:93-104.
- Poliakov, D.M. and E.V. Krasnov. 1975. Determination of the growth rate and age of corals *Porites* by the strontium and sodium content in their skeletons. *Biol. Morya* 6:55-60.
- PROAIRE. 2002. Programa para mejorar la calidad del aire en la zona metropolitana de la Ciudad de México 2002-2010. SEGEM, SMAGDF, SEMARNAT and SSALUD.
- Purves, D. 1985. Trace-element contamination of the environment. *Fundamental Aspects of Pollution Control and Environmental Science* 7. Elsevier, Amsterdam. 243 p.
- Ramos, A.A., Y. Inoue, and S. Ohde. 2004. Metal content in *Porites* corals: anthropogenic input of river run-off into a coral reef from an urbanized are, Okinawa. *Marine Pollution Bulletin* 48:281-294.

- Rasmussen, C.E. 1988. The use of strontium as an indicator of anthropogenically altered environmental parameters. Proceedings 6th International Coral Reef Symposium, Australia 2:325-330.
- Reuer, M.K. 2002. Centennial-scale elemental and isotopic variability in the tropical and subtropical North Atlantic Ocean. Ph. D. Thesis. Massachusetts Institute of Technology.
- Reuer, M.K., E.A. Boyle, and J.E. Cole. 2003. A mid-twentieth century reduction in tropical upwelling from coralline trace element proxies. Earth and Planetary Science Letters 210: 437-452.
- Richardson, C.A., S.R.N. Chenery and J.M. Cook. 2001. Assessing the history of trace metal (Cu, Zn, Pb) contamination in the North Sea through laser ablation-ICP-MS of the horse mussel *Modiolus modiolus* shells. Marine Ecology Progress Series 211:157-167.
- Rimstidt, J.D., A. Balog and J. Webb. 1998. Distribution of trace elements between carbonate minerals and aqueous solutions. Geochimica et Cosmochimica Acta 62:1851-1863.
- Risk, M.J., F. Van Wissen, and J.D. Carriquiry. 1992. Sclerochronology of Tobago corals: A record of the Orinoco?. Proc. 7th Int. Coral Reef Symp. Guam 1:156-161.
- Robledo, M.F. 1987. Evaluación de la calidad del agua and calidad sanitaria del ostión (*Crassostrea virginica*) en la Laguna de Pueblo Viejo, Ver., México. Escuela Ciencias Biológicas, Universidad de Tampico. Tampico, Tamps. 58 p.
- Rogers, C.S. 1990. Responses to coral reefs and reef organisms to sedimentation. Marine Ecology Progress Series 62:185-202.
- Rosales-Hoz, M.T.L. 1979. Sobre la dispersión de compuestos organoclorados en el medio ambiente marino: nota científica. Anales del Centro de Ciencias del Mar and Limnología, UNAM, México. 6(2): 33-36.
- Rosales-Hoz, L. and R. Alvarez-León. 1979. Niveles actuales de hidrocarburos organoclorados en sedimentos de lagunas costeras del Golfo de México. Anales del Centro de Ciencias del Mar and Limnología, UNAM, México. 6(2): 1-6.
- Rosales-Hoz, L., E.A. Carranza, and R. Alvarez. 1986a. Sedimentological and chemical studies in sediments from Alvarado Lagoon System, Veracruz, Mexico Anales del Centro de Ciencias del Mar and Limnología, UNAM, México. 13:19-28.
- Rosales-Hoz, L., E.A. Carranza, and R.U. Alvarez. 1986b. Sedimentological and chemical studies in sediments from Papaloapan River, Mexico. Anales del Centro de Ciencias del Mar and Limnología, UNAM, México. 13:263-272.
- Rosales-Hoz, L., E.A. Carranza, and O. Celis-Hernández. 2007. Environmental implications of heavy metals in surface sediments near Isla de Sacrificios, México. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology 78:353-357.
- Rosas, P.I., A. Báez and R. Belmont. 1983. Oyster (*Crassostrea virginica*) as indicator of heavy metal pollution in some lagoons of the Gulf of Mexico. Water Air and Soil Pollution 20:127-135.
- Rosenberg, E. and Y. Ben-Haim. 2002. Microbial diseases of corals and global warming. Environmental Microbiology 4:318-326.

- Rosenheim, B.E., P.K. Swart and S. R. Thorrold. 2005. Minor and trace elements in sclerosponge *Ceratoporella nicholsoni*: Biogenic aragonite near the inorganic endmember?. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology* 228:109-129.
- Rossmann, K.J.R., C. Ly, K. van de Belde and C.F. Boutron. 2000. A two century record of lead isotopes in high altitude alpine snow and ice. *Earth and Planetary Science Letters* 176:413-424.
- Runnalls, L.A. and M.L. Coleman. 2003. Record of natural and anthropogenic changes in reef environments (Barbados, West Indies) using laser-ablation ICP-MS and sclerochronology on coral cores. *Coral Reefs* 22:416-426.
- Saxena, P., A. Bhattacharyya and N. Mathur. 2006. Nickel tolerance and accumulation by filamentous Fungi from sludge of metal finishing industry. *Geomicrobiology Journal* 23:333-340.
- Scott, P.J.B. 1990. Chronic pollution recorded in coral skeletons in Hong Kong. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology* 139:51-64.
- Scott, P.J.B. and M. Davies. 1997. Retroactive determination of industrial contaminants in tropical marine communities. *Marine Pollution Bulletin* 34:975-980.
- Schaule, B.K. and C.C. Patterson. 1981. Perturbations of the natural lead depth profile in the Sargasso Sea by industrial lead. En Wong, C.S. et al. (Eds.) *Trace metals in the sea*. NATO Conference Serie IV Marine Science, Plenum Press. Pags. 487-503.
- Schellmann, W. 1983. Geochemical principles of lateritic nickel ore formation. *Proceedings 2nd International Seminar on Lateritisation Processes*. Sao Paulo 1:119-135.
- Schneider, R.C. and S.V. Smith. 1982. Skeletal Sr content and density in *Porites* spp. In relation to environmental factors. *Marine Biology* 66:121-131.
- Schoeder, J.H. 1969. Experimental dissolution of calcium, magnesium, and strontium from recent biogenic carbonates: a model of diagenesis. *Journal of Sedimentary Petrology* 39:1057-1073.
- Shashar, N. and N. Stambler. 1992. Endolithic algae within corals-life in an extreme environment. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology* 163:227-286.
- Shen, C.-C., T. Lee, C.-Y. Chen, C.-H. Wang, C.-F. Dai and L.-A. Li. 1996. The calibration of D[Sr/Ca] versus sea surface temperature relationship for *Porites* corals. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60:3849-3858.
- Shen, G.T. and E.A. Boyle. 1984. Lead and cadmium in corals: tracers of global industrial fallout and paleoupwelling. *EOS* 65(45):964.
- Shen, G.T. and E.A. Boyle. 1987. Lead in corals: reconstruction of historical industrial fluxes to the surface ocean. *Earth Planetary Sciences Letters* 82:289-304.
- Shen, G.T. and E.A. Boyle. 1988. Determination of lead, cadmium and other trace metals in annually-banded corals. *Chemical Geology* 67:47-62.
- Shen G.T., E.A. Boyle and D.W. Lea. 1987. Cadmium in corals as a tracer of historical upwelling and industrial fallout. *Nature* 328:794-796.
- Shen, G.T., T.M. Campbell, R.B. Dunbar, G. M. Wellington, M.W. Colgan and P.W. Glynn. 1991. Paleochemistry of manganese in corals from the Galapagos Islands. *Coral Reefs* 10:91-100.

- Shen, G.T., J.E. Cole, D.W. Lea, L.J. Linn, T.A. McConnaughey and R.G. Fairbanks. 1992. Surface ocean variability at Galapagos from 1936-1982: calibration of geochemical tracers in corals. *Paleoceanography* 7(5):563-588.
- Shen, G.T. and R.B. Dunbar. 1995. Environmental controls on uranium in reef corals. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59: 2009-2024.
- Shen, G.T. and C.L. Sanford. 1990. Trace element indicators of climate change in annually-banded corals. p 255-283. *In* Glynn, P.W. (Ed.) *Global ecological consequences of the 1982-83 El Niño*. Elsevier, New York.
- Shokes, R.F., P. Mankiewicz, R. Sims, M. Guttman, J. Jordan, J. Nemmers, and J. Payne. 1979. Geochemical baseline study of the Texoma offshore brine disposal sites. *Science Application Technology Report* 79-834-L3.
- Sholkovitz, E. and G.T. Shen. 1995. The incorporation of rare earth elements in modern coral. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59:2749-2756.
- Siegel, F.R. 1960. The effect of strontium on the aragonite-calcite ratios of pleistocene corals. *Journal of Sedimentary Petrology* 30(2):297-304.
- da Silva, A., A. C. Young and S. Levitus. 1994. *Atlas of Surface Marine Data 1994, Volume 1: Algorithms and Procedures*. NOAA Atlas NESDIS 6, U.S. Department of Commerce, Washington, D.C.
- Sinclair, D.J., L.P.J. Kinsley and M.T. McCulloch. 1998. High resolution analysis of trace elements in corals by laser ablation ICP-MS. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62:1889-1901.
- Slowey, N.C. and T.J. Crowley. 1995. Interdecadal variability of northern hemisphere circulation recorded by Gulf of Mexico corals. *Geophysical Research Letters* 22:2345-2348.
- Smith, T.M. and R.W. Reynolds. 2004. Improved extended reconstruction of SST (1854-1997). *Journal of Climate* 17:2466-2477.
- Smith, S.V., R.W. Buddemeier, R.C. Redalje and J.E. Houck. 1979. Strontium-calcium thermometry in coral skeletons. *Science* 204:404-407.
- Smith-Sivertsen, T., E. Lund, Y. Thomassen and T. Norseth. 1997. Human nickel exposure in an area polluted by nickel refining: the Sor-Varanger study – Norway. *Archives of Environmental Health* 52:464-471.
- Soto, M. and E. García. 1989. *Atlas climático del estado de Veracruz*. Instituto de Ecología, Xalapa, Ver., México. 125 p.
- Soto-Jiménez, M.F., S.A. Hibdon, C.W. Rankin, J. Aggarawl, A.C. Ruiz-Fernández, F. Páez-Osuna and A.R. Flegall. 2006. Chronicling a century of lead pollution in Mexico: stable lead isotope composition analyses of dated sediment cores. *Environmental Science Technology* 40:764-770.
- Sreekumaran, C. and S.S. Gogate. 1972. Studies on mineral constituents of some species of corals. *Current Science* 41:241-244.
- St. John, B. 1974. Heavy metals in the skeletal carbonate of scleractinian corals. *Proceedings 2nd International Coral Reef Symposium, Brisbane* 2:241-244.

- Stenström, T. and M. Vahter. 1974. Cadmium and lead in Swedish commercial fertilizers. *Ambio* 3:91-92.
- Stevenson, C. and B. Ng. 1999. Distribution of copper, nickel and zinc in the Thames Estuary. *Marine Pollution Bulletin* 38:328-331.
- Stoddart, D.R. 1969. Ecology and morphology of recent coral reefs. *Biological Reviews* 44:433-498.
- Swart, P.K. 1981. The strontium, magnesium and sodium composition of recent scleractinian coral skeleton as standards for palaeoenvironmental analysis. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 34:115-136.
- Swart, P.K. and J.A.E.B. Hubbard. 1982. Uranium in scleractinian coral skeletons. *Coral Reefs* 1:13-19.
- Swart, P.K., J.J. Leder, A.M. Szmant and R.E. Dodge. 1996 The origin of variations in the isotopic record of scleractinian corals: carbon. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60:2871-2885
- Szilagyi, R. K., P.A. Bryngelson, M.J. Maroney, B. Hedman, K.O. Hodgson and E.I. Solomon. 2004. K-Edge X-ray Absorption Spectroscopic Investigation of the Ni-Containing Superoxide Dismutase Active Site: New Structural Insight into the Mechanism. *Journal of the American Chemical Society* 126:3018-3019.
- Szmant, A.M. 1986. Reproductive ecology of Caribbean reef corals. *Coral Reefs* 5:43-54.
- Tankere, S.P.C. and P.J. Statham. 1996. Distribution of Cd, Cu, Ni and Zn in the Adriatic Sea. *Marine Pollution Bulletin* 32:623-630.
- Taylor, R.B., D.J. Barnes and J.M. Lough. 1995. On the inclusion of trace materials into massive coral skeletons. 1. Materials occurring in the environment in short pulses. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology* 185:255-278.
- Tefry, J.H. and B.J. Presley. 1976. Heavy metal transport from the Mississippi River to the Gulf of Mexico. In Windon, H.L. and R.A. Duce. *Marine pollutant transport*. Lexington Books, Massachusetts. pp. 39-76.
- Tesoriero, A. and J. Pankow. 1996. Solid solution partitioning of Sr²⁺, Ba, and Cd to calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60:1053-1063.
- Thompson, G. and J. Chow. 1955. The strontium-calcium atom ratio in the carbonate-secreting marine organisms. *Deep Sea Research Suppl.* 4. 71 p.
- Thompson, G. and H.D. Livingston. 1970. Strontium and uranium in aragonite precipitated by some modern corals. *Earth Planetary Sciences Letters* 8:439-442.
- Tilstone, G.H. and M.R. McNair. 1997. Nickel tolerance and copper-nickel co-tolerance in *Mimulus guttatus* from copper mine and serpentine habitats. *Plant and Soil* 191:173-180.
- Tomascik, T. 1990. Growth rates of two morphotypes of *Montastrea annularis* along an eutrophication gradient, Barbados, W.I. *Marine Pollution Bulletin* 87:143-155.
- Tomascik, T. and F. Sander. 1985. Effects of eutrophication on reef-building corals 1. Growth rate of the reef-building coral *Montastrea annularis*. *Marine Biology* 87:143-155.

- Torres, J. L. and J. Morelock. 2002. Effect of terrigenous sediment influx on coral cover and linear extension rates of three Caribbean massive coral species. *Caribbean Journal of Science* 38:222-229.
- Tribovillard, N., T.J. Algeo, T. Lyons and A. Riboulleau. 2006. Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: An update. *Chemical Geology* 232:12-32.
- Tsuchiya, Y. 1944. Distribution of strontium in calcareous organisms. 1. Strontium content of reef forming corals. *Agriculture Chemical Society of Japan J.* 20:653-654.
- Tunnell, J.W. 1985. Environmental stresses of the Veracruz coral reefs, south western Gulf of Mexico. *Proceedings 5th International Coral Reef Congress* 2:384 (Abstract).
- Tunnell, J.W. 1988. Regional comparison of southwestern Gulf of Mexico to Caribbean Sea coral reefs. *Proceedings 6th International Coral Reef Symposium* 3:303-308.
- Tunnel, J.W. 1992. Natural versus human impacts to Southern Gulf of Mexico coral reef resources. *Proc. 7th Int. Coral Reef Symp., Guam. Vol. 1:* 300-306.
- U.S. Geological Survey. 2006. Nickel statistics. En Kelly, T.D., and G.R. Matos (Comps.) *Historical statistics for mineral and material commodities in the United States: U.S. Geological Survey Data Series 140.* (<http://minerals.usgs.gov/ds/2005/140/#data>)
- Van Storch, H., M. Costa-Cabral, C. Hagner, F. Feser, J. Pacyna, E. Pacyna and S. Kolb. 2003. Four decades of gasoline lead emissions and control policies in Europe: a retrospective assessment. *The Science of the Total Environment* 311:151-176.
- Van Veghel, M.L.J. and H. Bosscher. 1995. Variations in linear growth and skeletal density within the polymorphic reef building coral *Montastrea annularis*. *Marine Biology* 87:143-155.
- Vargas-Hernández, J.M., A. Hernández-Gutiérrez and L.F. Carrera-Parra. 1993. Sistema Arrecifal Veracruzano. p. 559-575. In Salazar-Vallejo, S.I and N.E. González (eds.) *Biodiversidad Marina and Costera de México. Com. Nal. Biodiv. and CIQRO.* 865 p.
- Vazquez, F., M. Sánchez, H. Alexander and D. Delgado. 1991. Distribution of Ni, V, and petroleum hydrocarbons in recent sediments from the Veracruz coast, Mexico. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 46:774-781.
- Veeh, H.H. and K.K. Turekian. 1968. Cobalt, silver, and uranium concentrations of reef-building corals in the Pacific Ocean. *Limnology and Oceanography* 13:304-308.
- Viarengo, A. 1985. Biochemical effects of trace metals. *Marine Pollution Bulletin* 16(4):153-158.
- Villaescusa-Celaya, J.A. and J.D. Carriquiry. 2004. Calibración de los paleotermómetros de Sr/Ca and Mg/Ca en el coral *Porites* sp. de Isla San Benedicto, Archipiélago de las Revillagigedo, México. *Ciencias Marinas* 30:603-618.
- Villanueva, S. and A.V. Botello. 1992. Metales pesados en la zona costera del Golfo de México and Caribe Mexicano: Una revisión. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental* 8(1): 47-61.
- Villanueva, S. and F. Páez-Osuna. 1996. Niveles de metales en el Golfo de México : agua, sedimentos and organismos. Págs. 309-347. En Botello, A.V., J.L. Rojas-Galaviz, J.A. Benítez and D. Zárate-Lomelí (Eds.) *Contaminación e impacto ambiental : diagnóstico and tendencias.* Universidad Autónoma de Campeche. EPOMEX Serie Científica 5. 666 Págs.

- de Villiers, S., B.K. Nelson, and A.R. Chivas. 1995. Biological controls on coral Sr/Ca and $\delta^{18}\text{O}$ reconstructions of sea surface temperatures. *Science* 269:1247-1249.
- de Villiers, S., G.T. Shen and B.K. Nelson. 1994. The Sr/Ca-temperature relationship in coralline aragonite: influence of variability in $(\text{Sr}/\text{Ca})_{\text{seawater}}$ and skeletal growth. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58:197-208.
- de Villiers, S., M. Graves and H. Elderfield. 2002. An intensity ratio calibration method for the accurate determination of Mg/Ca and Sr/Ca of marine carbonates by ICP-AES. *Geochemistry Geophysics Geosystems*. DOI: 2001GC000169.
- Villinski, J.T. 2003. Depth-independent reproductive characteristics for the Caribbean reef-building coral *Montastraea faveolata*. *Marine Biology* 142:1043-1053.
- Wallace, J.M. and D.S. Gutzler. 1981. Teleconnections in the geopotential height field during the northern hemisphere winter. *Monthly Weather Review* 109:784-812.
- Wang, Y. and H. Xu. 2001. Prediction of trace metal partitioning between minerals and aqueous solutions: A linear free energy correlation approach. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 65:1529-1543.
- Ward, W.C. and A.E. Weidie (Eds.) 1978. *Geology and hydrogeology of northeastern Yucatan*. New Orleans Geological Society. New Orleans, LA.
- Watanabe, T., W. Ames and T. Oba. 2001. Seasonal changes in sea surface temperature and salinity during the Little Ice Age in the Caribbean Sea deduced from Mg/Ca and $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ratios in corals. *Marine Geology* 173:21-35
- Watanabe, T., A. Winter, T. Oba, R. Anzai and H. Ishioroshi. 2002. Evaluation of the fidelity of isotope records as an environmental proxy in the coral *Montastraea*. *Coral Reefs* 21:169-178.
- Weber, J.N. 1973. Incorporation of strontium into reef coral skeletal carbonate. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 37:2173-2199.
- Weber, J.N. 1974. Skeletal chemistry of scleractinian reef corals: uptake of magnesium from seawater. *American Journal of Science* 274:84-93.
- Weber, J.N. and E.W. White. 1974. Activation energy for skeletal aragonite deposited by the hermatypic coral *Platygyra* spp. *Marine Biology* 26:353-359.
- Weber, J.N. and E.W. White. 1977. Caribbean reef corals *Montastrea annularis* and *Montastrea cavernosa* long-term growth data as determined by skeletal X-radiography. In Frost, S.H. (Ed.) *Reefs and related carbonates- Ecology and sedimentation*. American Association of Petroleum Geologists, *Studies in Geology* 4:171-179.
- Weber, J.N., E.W. White and P. Weber. 1975. Correlation of density banding in coral skeletons with environmental parameters: the basis for interpretation of chronological records preserved in the coralla of corals. *Paleobiology* 1:137-149.
- Weil, E. and N. Knowlton. 1994. A multi-character analysis of the Caribbean coral *Montastraea annularis* (Ellis and Solander, 1786) and its two sibling species, *M. faveolata* (Ellis and Solander, 1786) and *M. franksi* (Gregory, 1895). *Bulletin of Marine Science* 55:151-175.
- Weldeab, S., D.W. Lea, R.R. Schneider and N. Andersen. 2007. 155,000 years of west african monsoon and ocean thermal evolution. *Science* 316:1303-1307.

- Wellington, G.M. and P.W. Glynn. 1983. Environmental influences on skeletal banding in eastern Pacific (Panama) corals. *Coral Reefs* 1:215-222.
- Wesseling, I., A.J. Uychiaoco, P.M. Aliño, T. Aurin and J.E. Vermaat. 1999. Damage and recovery of four Philippine corals from short-term sediment burial. *Marine Ecology Progress Series* 176:11-15.
- Wilkinson, C. 2000. Status of coral reefs of the world: 2000. AIMS, Australia. 364 p.
- Winter, A., C. Goenaga and C.A. Maul. 1991. Carbon and oxygen isotope time series from and 18-year Caribbean reef coral. *Journal of Geophysical Research* 96:16673-16678.
- World Bank. 1998. Phasing out lead from gasoline. World wide experience and policy implications. World Bank Technical Paper no. 397, Pollution Management Series. 40 pags.
- World Resources Institute (WRI). 1998. World Resources 1998-1999. WRI, UNEP, UNDP & WB. Oxford University Press, New York. 369 p.
- Wu, J. and E.A. Boyle. 1997. Low blank preconcentration technique for the determination of lead, copper and cadmium in small-volume seawater samples by isotope dilution ICPMS. *Analytical Chemistry* 69(13):2464-2470.
- Yeats, P.A. and J.M. Brewers. 1982. Discharge of metals from the St. Lawrence River. *Canadian Journal of Earth Sciences* 19:982-992.
- Yonge, C.M. 1963. The biology of coral reefs. *Adv. Mar. Biol.* 1:209-260.
- Zavala-Hidalgo, J., A. Parés-Sierra and J. Ochoa. 2002. Seasonal variability of the temperatura and heat fluyes in the Gulf of Mexico. *Atmósfera* 15:81-104.
- Zavala-Hidalgo, J., S.L. Morey and J.J. O'Brien. 2003. Seasonal circulation on the western shelf of the Gulf of Mexico using a high-resolution numerical model. *Journal of Geophysical Research* 108:3389
- Zamudio-Zamudio, T.J., A. Garrido-Fonseca, D. Tenorio, and M. Jiménez-Reyes. 2003. Characterization of the 16th and 18th century building mayterials from Veracruz City, Mexico. *Microchemical Journal* 74:83-91.
- Zendelovska, D., G. Pavlovska, K. Cundeva and T. Stafilov. 2001. Electrothermal atomic absorption spectrometric determination of cobalt, copper, lead, and nickel traces in aragonite following flotation and extraction separation. *Talanta* 54:139-146.