

## **Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb y Zn EN LOS SEDIMENTOS DEL PUERTO Y ANTEPUERTO DE MAZATLAN**

## **Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb and Zn IN SEDIMENTS OF MAZATLAN HARBOR**

Por/By  
J. Isidro Osuna López  
Universidad Autónoma de Sinaloa  
Escuela Ciencias del Mar  
y/and  
Federico Páez Osuna  
Universidad Nacional Autónoma de México  
Instituto de Ciencias del Mar y Limnología  
Pedro Ortega Romero  
Universidad de Sonora  
Centro de Investigaciones Científicas y Tecnológicas

OSUNA LOPEZ, Isidro, *et al.* Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb y Zn en los sedimentos del puerto y antipuerto de Mazatlán. Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb and Zn in sediments of Mazatlan harbor. *Ciencias Marinas* 12 (2): 35-45 (11)

### **RESUMEN**

Se realizó un estudio para examinar los sedimentos superficiales de 10 estaciones en el puerto y antepuerto de Mazatlán, México considerando el carácter textural, carbonatos, materia orgánica y contenido total y biodisponible de Cd, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb y Zn.

Las concentraciones totales de Cd (0.3-1.7 ppm), Co (5.8-24.4 ppm), Cr (10.4-67.1), Cu (2.5-79.9 ppm), Fe (1.14-5.05%), Ni (15.0-20.2 ppm), Pb (15.1-50.5 ppm) y Zn (34.0-172.2 ppm), varían dependiendo del sitio y carácter textural de los sedimentos. La Estación 6 cuya localización se encuentra en un área que recibe descargas municipales, de petróleo, e industriales, presenta los valores más altos, sin embargo las muestras de las Estaciones 5 y 3 (ubicadas en el canal de navegación y frente a la planta termoelectrica, respectivamente) presentan las mayores concentraciones de metales potencialmente disponibles para la biota.

### **ABSTRACT**

Surface sediments from 10 stations in Mazatlán Harbour, México were studied for textural character, carbonates, organic matter, and total and the biological available fraction of Cd, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb and Zn.

Total Cd (0.3-1.7 ppm), Co. (5.8-24.4 ppm), Cr (10.4-67.1 ppm), Cu (2.5-79.9 ppm), Fe (1.14-5.05%), Ni (15.0-20.2 ppm), Pb (15.1-50.5 ppm), and Zn (34.0-172.2 ppm) concentrations vary depending on site and textural character of the sediments. Station number 6, located in an area that receives municipal, oil and industrial discharges, showed highest values of total metal concentrations. However, samples from stations 5 and 3 (from the navigation channel and in front of the thermal power plant, respectively) present the highest levels of potentially bioavailable metals.

## INTRODUCCION

El puerto y antepuerto de Mazatlán, conocido también como Estero de Uriás, se caracteriza porque recibe una gran variedad de descargas, las cuales son muy variables en naturaleza; los desechos municipales e industriales y las aguas de enfriamiento de la termoeléctrica son los principales aportes inducidos. Adicionalmente la presencia de embarcaciones pequeñas y de gran calado (flota camaronera, petrolera y mercante) constituyen otra posible fuente de desechos.

Los metales contenidos en tales descargas tienen como destino temporal o final los sedimentos, el agua y la biota. La importancia de la biota como receptor de desechos es evidente, ya que los efectos se reflejan en la abundancia y distribución de los organismos, y cuando algunos de éstos son utilizados para consumo de humanos pueden constituir un serio problema de salud. Sin embargo, la biota como reservorio es pequeña comparada a la columna de agua, la cual a su vez es menor a los sedimentos. Consecuentemente, es en los sedimentos donde van a residir la mayor proporción de los metales. Los sedimentos mediante la interfase agua-sedimento regulan las concentraciones existentes en ambas fases, así dependiendo de las condiciones físico-químicas (Eh, pH, temperatura, salinidad, etc.) los sedimentos pueden concentrar o liberar metales a la columna de agua.

En las últimas dos décadas han surgido un gran número de técnicas analíticas que permiten caracterizar a los sedimentos en relación a la forma en que los metales se asocian a éste; se ha dilucidado por ejemplo la capacidad de intercambio de cationes (Jackson, 1970; Gibbs, 1973; Engler *et al.*, 1974; Gupta y Chen, 1975; Tessier *et al.*, 1979), la fracción de metal "fácilmente reducible" (Chao, 1972; Engler *et al.*, 1974) y "reducible" (Khalid *et al.*, 1978), los metales asociados a carbonatos (Chester y Hughes, 1967; Deurer *et al.*, 1978) y los asociados al material orgánico (Cooper y Harris, 1974; Gupta y Chen, 1975; Tessier *et al.* 1979).

Del mismo modo y con objeto de estimar la proporción de metales pesados que

## INTRODUCTION

The harbor of Mazatlán, also known as Estero Uriás, is characterized as a receptor body of a great diversity of discharges, from municipal waters, industrial waters and cooling waters from the thermoelectrical plant of the C.F.E. Besides the presence of small and large boats (shrimp fishing fleet, oil tankers and merchants) is another possible source of wastes.

The metals contained in such discharges have the sediment, water and biota as temporary or final destination. The importance of the biota as a waste receptor is evident, and the effects are reflected in the abundance and distribution of organisms, and when some of them are consumed by humans, they can constitute a serious problem for human health. However, the biota as a destination of pollutants is small compared with the water column, which is in turn smaller than the sediments. Consequently, it is in the sediments where the major proportion of the metals go. The sediments, through the water-sediment interphase, regulate the concentrations present in both phases; thus, depending on the physicochemical conditions (Eh, pH, temperature, salinity, etc.), the sediments can concentrate or liberate metals into the water column.

In the last two decades a great number of analytic techniques has been developed to characterize the sediments in relation to the form in which they associate with metals; for instance, the cations interchange capability (Jackson, 1970; Gibbs, 1973; Engler *et al.*, 1974; Gupta and Chen, 1975; Tessier *et al.*, 1979), the fraction of "easily reducible" metal (Chao, 1972; Engler *et al.*, 1974) and of "reducible" metal (Khalid *et al.*, 1978), the metals associated to carbonates (Chester and Hughes, 1967; Deurer *et al.*, 1978) and those associated to organic matter (Cooper and Harris, 1974; Gupta and Chen, 1975; Tessier *et al.*, 1979).

In the same way and in order to estimate the proportion of heavy metals which can be used and/or accumulated by the biota, a selective treatment of sediments has been proposed (Loring and Rantala, 1977; Loring,

pueden ser utilizados y/o acumulados por la biota, se ha propuesto un tratamiento selectivo para los sedimentos (Loring y Rantala, 1977; Loring, 1978; Skei y Paus, 1979).

En el presente trabajo se discuten los resultados sobre la distribución, enriquecimiento y bio-disponibilidad de Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb y Zn en los sedimentos superficiales del Puerto y Antepuerto de Mazatlán, Sinaloa, México. Asimismo se comparan las concentraciones de los metales con otras áreas, estableciéndose el nivel básico representativo de la zona.

Area de estudio

El puerto y antepuerto de Mazatlán, está situado entre los paralelos 23°10'36" y 23°13'00" de latitud Norte y los meridianos 106°20'00" y 106°25'35" de longitud Oeste. Lankford (1977) clasifica a este sistema como del tipo IIIB (IIIA), es decir laguna costera con barrera de plataforma interna. Aunque de acuerdo a Pritchard (1967) puede considerarse como un antiestuario.

Con profundidades someras (1-10 m) y una área de aproximadamente 15 km<sup>2</sup>, el cuerpo de agua presenta una morfología típicamente lagunar con los ejes de orientación paralelos a la línea de costa (Fig. 1).

and Rantala, 1977; Loring, 1978; Skei and Paus, 1979).

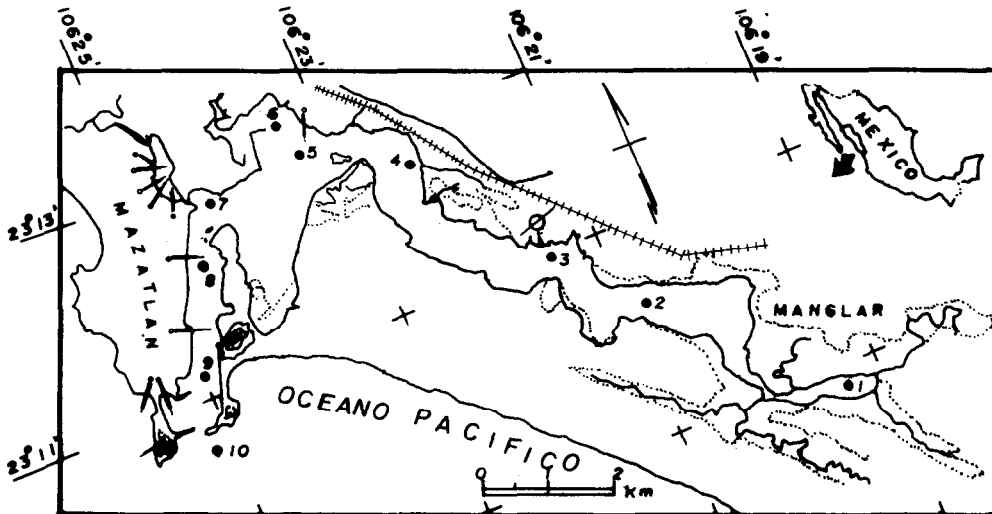
In this paper we discuss the results about the distribution, enrichment and bio-availability of Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb and Zn in superficial sediments of Mazatlan harbor, Sinaloa, Mexico. Also we compare the concentrations of metals with those in other areas, establishing the main basic representative level of the zone.

Study area

The harbor of Mazatlan is situated between 23°10'36" N and 23°13'00" N and 106°20'00" W. Lankford (1977) classifies this system as a III B (III A) one, a coastal lagoon with internal platform bar. According to Pritchard (1967), it can be considered as an antiestuarine system.

With low depths (1-10 m) and an area of approximately 15 km<sup>2</sup>, the water body presents a typical lagoon morphology, with the axis parallel to the coastal line (Fig. 1).

Mazatlan harbor now receives contributions of industrial and municipal water (800 m<sup>3</sup>/hr) and from the thermoelectrical plant (28000 m<sup>3</sup>/hr) (Alvarez-Leon, 1980). Tempo-



Estero Urias, con la localización de las estaciones de colecta.

FIG. 1. Localización del área de estudio, con la posición de las estaciones de muestreo; Thermoelectrica; o Estaciones de muestreo; o — Descarga de aguas negras. Localization of the studied area with the position of sampling stations; thermoelectric plant; o sampling stations; b3, — residual waters input.

El puerto y antepuerto de Mazatlán actualmente recibe aportes de las descargas industriales, municipales (800 m<sup>3</sup>/hr) y de la planta termoeléctrica (28,000 m<sup>3</sup>/hr, Alvarez-León, 1980). Temporalmente y sobre todo en época de lluvias, el cuerpo lagunar recibe aguas de escurrimiento mediante un complejo sistema de esteros.

## METODOLOGIA

Los sedimentos usados en este estudio se colectaron en enero de 1983, desde 10 estaciones según se indica en la Figura 1, mediante una draga tipo Van Veen (0.1 m<sup>2</sup>). Cada muestra del sedimento fue cuidadosamente tomada desde la porción central de la draga, con una espátula de plástico previamente lavada con ácido. Inmediatamente se almacenaron en bolsas de polietileno a 4 °C hasta transportarlas al laboratorio donde fueron congeladas. Una vez descongeladas en el laboratorio se dividieron en dos porciones para analizar materia orgánica, carbonatos, granulometría y el contenido total y biodisponible de metales. La primera porción del material sedimentario seco (90 ± 10 °C) se utilizó para analizar materia orgánica y carbonatos por la técnica de Dean (1974), la cual se basa en calcinar el material molido a 550 y 1000 °C respectivamente. De la misma porción se tomó una alícuota para metales pesados (1-3 g), para digerirla en recipientes de teflón con ácidos concentrados (HNO<sub>3</sub>, HClO<sub>4</sub>, HF y HCl) y calor (Bruland *et al.*, 1974). Posteriormente los metales extraídos fueron disueltos en HCl 2N y determinada su concentración mediante las lecturas de absorbancia en un espectrofotómetro de absorción atómica Varian Techtron 1200 de acuerdo a las instrucciones del manual del equipo.

La segunda porción del sedimento se empleó para determinar la proporción del metal extraído no-detritico, utilizando para ello una adaptación de las técnicas de Loring y Rantala (1977) y Skei y Paus (1979); 5-10 g de sedimento húmedo fueron digeridos en matraces de polietileno con 150 ml de ácido acético (20%) durante 12 horas, agitando ocasionalmente.

rarily, and especially in rain time, the lagoon body receives run-off waters through a complex estuarine system.

## METHODOLOGY

The sediments used in this study were sampled in January 1983 from 10 stations (Fig. 1) with a Van Veen dredge (0.1 m<sup>2</sup>). Each sample of sediment was carefully taken from the central portion of the dredge with a plastic spatule previously washed with acid. They were stored in plastic bags at 4 °C until transported to the laboratory and frozen there. When defrozen in the laboratory they were divided in two portions for analyzing organic matter, carbonates, granulometric and total content and bioavailability of metals.

The first portion of dry material (90 ± 10°) was used for organic matter and carbonates analysis by Dean (1974) based on a calcination of the ground material at 550 °C and 1000 °C respectively. From the same portion an aliquota was taken for heavy metals (1-3 g.) and was digested in teflon jars with concentrated acids (HNO<sub>3</sub>, HClO<sub>4</sub>, HF and HCL) and heated (Bruland *et al.*, 1974). Later, extracted metals were dissolved in HCl 2N and their concentration determined by an atomic absorption spectrophotometer Varian Techtron 1200 according to the directions in the equipments manual.

The second portion of sediment was used to determine the non detritic proportion of the metal extracted, using an adaptation of Loring and Rantala (1977) and Skei and Paus (1979) techniques; 5-10 g of wet sediment were digested in polyethylene matrasses with 150 ml of acetic acid (20%) during 12 hours, shaking occasionally.

Later, the floating material was separated, centrifuged and dried at 70-90 °C and finally the extracted metals were placed in acid solution (HCl 2N). Concentrations were determined by the same way as total metals.

## Granulometry

The distribution of the sandy (>62µ), muddy (2-62 µm) and clayey (< 2 µm) frac-

Posteriormente el sobrenadante fue separado y centrifugado, llevándolo a sequedad (70-90 °C) para poner finalmente en disolución ácida (HCl 2N) los metales extraídos. Las concentraciones se determinaron de igual manera que los metales totales.

**Granulometría**

La distribución de las fracciones arenosas (>62 µm), limosa (2-62 µm) y arcillosa (< 2 µm) se realizó mediante el procedimiento descrito por Páez-Osuna *et al.*, (1984), utilizando en la decantación las velocidades de sedimentación dadas por Gibbs *et al.*, (1971).

tions was made according to the Páez-Osuna *et al.*, (1984) method, using in the decantation the settling velocities given by Gibbs *et al.*, (1971).

**RESULTS AND DISCUSSION**

Table I shows the results of sediment analysis. Organic matter concentrations was from 2.0% to 12.6%, with minimal and maximal values in stations 8 and 6 respectively. Carbonates had low values in general (0.7%-8.6%), with the highest values in stations 3 and 5, in which sediments noticeable quantities of shell fragments and shells were found. Excepting sample 6, formed principally by mud, the others

TABLA I. Resultados de los análisis de sedimentos superficiales del puerto y antepuerto de Mazatlán, Sinaloa (todos los valores con base en peso seco).  
Results of superficial sediments analysis from Mazatlan harbor, Mazatlan, Sinaloa (all values are dry weight).

Muestra	Método	Materia Orgánica %	CaCO <sub>3</sub> %	Cd ppm	Co ppm	Cr ppm	Cu ppm	Fe %	Ni ppm	Pb ppm	Zn ppm	Arena %	Limo %	Arcilla %
1	A	8.4	1.2	1.2	14.3	10.4	17.0	1.69	17.4	22.5	59.6	67.7	26.2	6.1
	B			< 0.1	1.2	< 0.3	0.4	0.12	< 2.2	1.4	2.8			
2	A	6.0	1.8	< 0.3	15.8	23.8	11.9	1.94	16.9	26.0	62.2	79.0	15.7	5.3
	B			0.3	2.0	0.8	0.9	0.18	2.9	4.3	12.2			
3	A	7.8	8.6	1.5	14.4	20.6	10.0	1.09	17.0	23.8	65.5	86.1	11.0	2.9
	B			0.4	2.9	2.7	0.6	0.23	4.2	10.2	13.4			
4	A	4.3	1.5	1.2	19.7	32.5	17.0	2.31	17.8	25.7	93.6	79.6	17.2	3.2
	B			0.3	2.1	2.4	0.4	0.29	2.6	6.1	20.3			
5	A	5.7	7.9	1.4	13.7	23.2	11.5	1.27	15.6	22.8	63.8	86.6	10.2	3.2
	B			0.6	3.8	< 0.3	0.6	0.16	4.9	10.6	9.9			
6	A	12.6	1.4	1.7	24.4	67.1	79.9	5.05	< 15.0	39.1	172.2	8.3	82.2	9.5
	B			< 0.1	< 0.4	2.1	< 0.2	0.30	< 2.2	2.7	7.3			
7	A	6.2	3.1	1.5	14.7	20.7	26.1	2.52	20.2	50.5	134.4	79.3	17.4	3.3
	B			0.3	2.2	3.0	< 0.2	0.20	3.3	6.3	3.0			
8	A	2.0	0.7	0.8	5.8	18.0	2.5	1.14	< 15.0	15.1	34.0	96.8	2.1	1.1
	B			< 0.1	0.8	< 0.3	0.5	0.05	< 2.2	1.6	3.9			
9	A	3.3	1.4	1.1	6.5	29.4	6.9	1.92	< 15.0	19.1	60.0	90.0	8.6	1.4
	B			0.3	2.7	1.8	0.7	0.11	3.5	6.5	8.0			
10	A	6.7	1.5	1.4	20.1	42.9	15.9	2.68	< 15.0	35.1	109.0	62.8	33.2	4.0
	B			0.3	2.3	0.9	0.2	0.14	2.7	5.7	5.5			
Rango	A			0.3-1.7	5.8-24.4	10.4-67.1	2.5-79.9	1.14-0.30	15-20.2	15.1-1.1	34.0-20.3		50.5-96.8	172.2-1.9-9.5
	B	2.0-12.6	0.7-8.6	0.1-0.6	0.4-3.8	0.3-3.0	0.2-0.9	0.05-0.30	2.2-4.9	1.1-10.6	6.2-8.0	8.3-96.8	2.1-96.8	1.1-9.5
	A	Límite de		0.3	2.1	1.5	1.0	2.2ppm	15	7.3	1.5			
	B	Detección		0.1	0.4	0.3	0.2	0.4ppm	2.2	1.1	0.3			

A: HNO<sub>3</sub>-HC10<sub>4</sub>-HCl-HF; B: CH<sub>3</sub>COOH.

## RESULTADOS Y DISCUSION

En la Tabla I se presentan los resultados de los análisis en los sedimentos del área estudiada. La concentración de materia orgánica varía de 2.0 a 12.6%, siendo las estaciones 8 y 6 las que presentan el mínimo y máximo valor, respectivamente. El contenido de carbonatos en general es bajo (0.7-8.6%), observándose los valores más altos en las estaciones 3 y 5, en cuyos sedimentos se encontraron cantidades apreciables de conchas y fragmentos de éstas.

Con excepción de la muestra 6, compuesta principalmente por limos, el resto se compone predominantemente de arenas, solamente las muestras 1 y 10 presentan proporciones importantes de limos (Tabla I).

La estación 1 viene a ser la más alejada de la zona portuaria y de descargas municipales e industriales, por lo que aparentemente esta localización es la menos afectada (Fig. 1).

La máxima concentración de metales totales la presenta la muestra de la estación 6, solamente el contenido de Pb total fue mayor en la estación 7, seguida de 6; la estación 6 está localizada en un área expuesta a las descargas municipales de Petróleos Mexicanos y derrames de combustible de la flota camaronera. Los desechos domésticos son muy variables en composición aunque de cualquier forma éstos son ricos en su contenido metálico (hasta 8% para áreas urbanas, Gross, 1978). Los residuos de aceites derivados del petróleo contienen también cantidades importantes de metales pesados, de tal forma que la contaminación por petróleo ha sido detectada mediante análisis de vanadio y níquel en los sedimentos (Ramondetta y Harris, 1976; Khalaf *et al.*, 1982). En los resultados encontrados en este estudio, los niveles de Ni no llegan a ser significativamente altos.

Las muestras 8 y 9, colectadas desde la porción central del canal de navegación presentan las concentraciones más bajas de Co, Cu, Pb y Zn, esto probablemente debido a las operaciones de dragado que anualmente se realizan y no permiten que se acumulen altas concentraciones.

were formed by sand; only samples 1 and 10 had an important proportion of mud (Table I).

Station 1 is the more distant from the harbor zone and municipal and industrial residual water inputs; this seems to be why this station is less affected (Fig. 1).

The maximal concentration of total metals was in station 6; only the total Pb in station 7 was higher, followed by station 6; station 6 is located in an area exposed to municipal discharges of Petroleos Mexicanos and fuel outflows from fishing boats. Domestic residual waters are very available in their composition, but anyhow they are rich in metal content (up to 8% in urban areas, Gross, 1978). Oil residuals from petroleum pollution has been detected by vanadium and nickel analysis of sediments (Ramondetta and Harris, 1976; Khalaf *et al.*, 1982). In the results from this work, Ni levels were not significant.

Samples 8 and 9, from the central portion of the navigation channel, show the lowest concentrations of Co, Cu, Pb and Zn, probably because the annual dredge operations do not permit the accumulation of heavy metals.

When particles from urban waters mix with marine water there are two processes in the heavy metal liberation (Rohatgi and Chen, 1977): 1) Besides the de-adsorption, an oxidation takes place of the metallic sulphides and organic particles; and 2) Soluble complexes are formed between metals and inorganic and organic ligand. That is why those processes will solubilize a portion of the metals in the residual waters. Solubilization will take place, the flocculation (Sholkovitz, 1976; Sholkovitz, 1978); both processes will be operating according to the prevailing conditions (pH, Eh, S<sup>o</sup>/<sub>100</sub>, chemical nature of the waste material, etc.) and thus, together with the water dynamics will determine the destination of the heavy metals inside the lagoon body.

The determination of the natural basic level of reference of a given pollutant in any studied area permits to know the average

Cuando las partículas presentes en las descargas de desechos urbanos, se mezclan con el agua de mar tiene lugar dos procesos en la liberación de metales pesados (Rohatgi y Chen, 1975): (1) Además de la de-adsorción, se da una oxidación de los sulfuros metálicos y partículas orgánicas; y (2) Se forman complejos solubles entre los metales y los ligandos inorgánicos y orgánicos. Por consiguiente estos procesos van a solubilizar una porción de los metales contenidos en los desechos; por otra parte al darse un gradiente de salinidad va a originar otro proceso contrario al de la solubilización, la floculación (Sholkovitz, 1976; Sholkovitz, 1978); estos dos procesos van a operar según las condiciones prevalecientes (pH, Eh, W 0/00, naturaleza química de los desechos, etc.) y así junto con la dinámica de las aguas van a determinar el destino de los metales pesados dentro del cuerpo lagunar.

La determinación del nivel básico de referencia natural de un contaminante dado en cualquier área de estudio, permite conocer la magnitud de la contaminación, así como los posibles riesgos para la salud pública. El establecimiento de estos niveles es una de las principales preocupaciones en los estudios de contaminación. La técnica de utilizar como niveles naturales el promedio de los valores más bajos de cada metal en sedimentos superficiales ha sido sugerida por Vernet *et al.* (1977); sin embargo, además de este criterio deben considerarse las variaciones de composición textural y mineralógica de los sedimentos (Donazzolo *et al.*, 1981). Ello es debido a que numerosas investigaciones han demostrado como las características texturales de los sedimentos determina la concentración de metales pesados (Smith *et al.*, 1973; De Groot *et al.*, Gibbs, 1977; Mayer y Fink, 1980). Lo anterior ha sido observado tanto en sedimentos contaminados, y aquellos que no reciben los efectos de las actividades humanas; a consecuencia de ésto una gran variedad de técnicas de normalización han sido propuestas (Oliver, 1973; Williams *et al.*, 1978; De Groot *et al.*, 1982).

Considerando un promedio de las muestras de textura similar (2, 3, 4, 8 y 9),

contamination as well as the possible risks for human health. The determination of those levels is one of the principal objectives in contamination studies. The technique that uses as natural levels the average of the lowest values of each metal in superficial sediments was suggested by Vernet *et al.* (1977); however, the variation in textural and mineralogic compositions of sediments should be considered also (Donazzolo *et al.*, 1981). That is because many studies demonstrate that textural characteristics of sediments determine the heavy metal concentrations in them (Smith *et al.*, 1973; De Groot *et al.*, 1977; Gibbs, 1977; Mayer and Fink, 1980). The precedent was observed in polluted sediments as well as in those which do not receive the effects of human activities. That is why many normalizing techniques have been proposed (Oliver, 1973; Williams *et al.*, 1978; De Groot *et al.*, 1982).

Considering the average of samples with similar texture (2, 3, 4, 8 and 9), of sand 86.3%, mud 10.8% and clay 2.9%, the basic representative level of heavy metals analyzed in this study was: Cd, 0.3 ppm; Co, 5.8 ppm; Cr, 18 ppm; Fe, 1.14%; Cu, 2.5 ppm, Ni, 15 ppm; Pb, 15.1 ppm; Zn, 34 ppm. Those data are comparable to those reported by some authors as natural basic levels in marine sediments or lacustrine sediments from different regions of the world (Carmody *et al.*, 1973; Steel *et al.*, 1973; Knauer, 1977; Roth and Hornung, 1977; Bower *et al.*, 1978; Donazzolo *et al.*, 1981). Respect to the basic levels on the South of California shoreline (Katz and Kaplan, 1981), it can be noted that Cd, Cr, Cu, Ni and Zn concentrations in Mazatlan are lower, only Pb concentrations are higher.

In spite of the great usefulness the data of the total concentrations may have, they are insufficient as a measure to evaluate the transport and viability of the metal permanence in the sediments. That is because a portion of the total heavy metals resides on solid particles and minerals; and another "non detritical" portion is incorporated into sediments in a great variety of ways such as precipitation, floc-

de arena, 86.3%, limo, 10.8%; y arcilla 2.9%, el nivel básico representativo de los metales pesados analizados en este estudio sería: Cd, 0.3 ppm; Co, 5.8 ppm; Cr, 18 ppm; Cu, 2.5 ppm; Fe, 1.14%; Ni, 15 ppm; Pb, 15.1 ppm; Zn, 34 ppm. Estos datos son comparables con los reportados por algunos autores como niveles básicos naturales en sedimentos marinos o lacustres de diferentes regiones del mundo (Carmony *et al.*, 1973; Steel *et al.*, 1973; Knauer, 1977; Roth and Hornung, 1977; Bower *et al.*, 1978; Donazzolo *et al.*, 1981). Con respecto a los niveles básicos de la zona costera del sur de California (Katz y Kaplan, 1981), se puede notar que las concentraciones de Cd, Cr, Cu, Ni y Zn son inferiores en Mazatlán, solamente el Pb resulta ser más elevado.

A pesar de la gran utilidad que pueden tener los datos sobre concentración total, éstos resultan insuficientes como medida para evaluar el transporte, y viabilidad por la cual los metales pueden permanecer en los sedimentos. Esto se debe a que una parte del contenido total de los metales pesados reside en las partículas sólidas y minerales; y otra "no detrítica" se incorpora en los sedimentos por una gran variedad de formas tales como la precipitación, floculación o adsorción. El tratamiento con ácido acético permite extraer esta fracción de metales, los cuales se asocian a los carbonatos y compuestos amorfos fácilmente solubles del manganeso y hierro, liberándose también aquellos metales adsorbidos débilmente a la materia orgánica. Esta extracción en cambio no ataca a las estructuras de los silicatos y óxidos resistentes del hierro y manganeso (Hirst, 1962; Loring y Rantala, 1977; Skei y Paus, 1979).

La contribución "no detrítica" representa la porción de metales que fueron inicialmente intemperizados o introducidos en las descargas inducidas por el hombre; por otra parte también puede derivarse desde los iones que se liberan cuando se perturban las condiciones diagenéticas. Consecuentemente esta fracción es la que más fácilmente puede utilizar la biota.

culacion and adsorption. The acetic acid treatment permits the extraction of this fraction of metals, which associated with carbonates and easily soluble amorphous compounds of manganese and iron, liberating also those metals faintly adsorbed to organic matter. This extraction, on the other hand, does not affect the structure of the silicates and resistant oxides of iron and manganese (Hirs, 1962; Loring and Rantala, 1977; Skei and Paus, 1979).

The "non detritical" contribution represents the portion of metals initially exposed to weather conditions or introduced into the human-induced discharges; on the other hand, they can also be derived from the ions liberated when the diagenetic conditions are perturbed. Consequently this fraction is the most easily used by the biota.

However, in order to prevent an over-interpretation, it is necessary to consider that no chemical extraction can predict with accuracy the bioavailability of any element in a given organism, due to the fact that the real accumulation of any metal liberated by acetic acid or any other treatment depends on the metal. Its chemical form and the kind of organism (Loring, 1979).

The concentrations of bioavailable metals found in the sediments analyzed in this work are low in general (Table I) if we compare them with those found St. Lawrence Gulf (Loring, 1978; Loring, 1979) and in Coatzacoalcos estuary (Páez-Osuna and Botello, in preparation).

The maximal values of bioavailable Cd, Co, Pb and Zn were in samples 3 and 5, which sediments present the maximal values of carbonates. This allows us to suggest that those four metals associate principally with carbonates or with inorganic material, which was about 7.8% and 5.7% respectively; this last possibility looks more feasible because the most common and abundant carbonated minerals (calcite and aragonite) are characterized by their low concentrations of those metals (Forstner and Wittman, 1979; Forstner, 1982).



Sin embargo, a fin de evitar una sobreinterpretación debe tomarse en cuenta, que ninguna extracción química puede con exactitud predecir la biodisponibilidad de cualquier elemento en un organismo dado, ello es debido a que la acumulación real de cualquier metal liberado por ácido acético o cualquier otro tratamiento, depende del metal, su forma química y tipo de organismo (Loring, 1979).

Las concentraciones de metales biodisponibles encontrados en los sedimentos analizados en este trabajo, en general son bajas (Tabla I), si se compara con las encontradas en el Golfo de St. Lawrence (Loring, 1978; Loring, 1979) y el estuario de Coatzacoalcos (Páez-Osuna y Botello, en preparación).

Los valores máximo de Cd, Co, Pb y Zn biodisponible lo presentan las muestras 3 y 5 cuyos sedimentos presentan los máximos valores de carbonatos. Esto permite sugerir que los cuatro metales se asocian principalmente a carbonatos o al material inorgánico, el cual fue de 7.8 y 5.7%, respectivamente; esta última posibilidad parece ser más factible debido a que los minerales carbonatados más comunes y abundantes (calcita y aragonita) se caracterizan por tener bajas concentraciones de estos metales (Forstner y Wittman, 1979; Forstner, 1982).

En la Tabla II se presentan los porcentajes de metal biodisponible. Las muestras 6 y 1 son las que tienen en general los porcentajes más bajos de Cd, Co, Cu, Ni, Pb y Zn, siendo éstas las que poseen las concentraciones más elevadas en su contenido metálico y orgánico.

De lo anterior se puede observar que aunque los sedimentos de la estación 6 presentan las más altas concentraciones en su contenido metálico total, las muestras 3 y 5 vienen a ser las que poseen el mayor contenido metálico potencialmente disponible para la biota.

#### AGRADECIMIENTOS

Agradecemos al Dr. Agustín Ayala-Castañares, M. en C. Mario Gutiérrez

Table II shows the bioavailable metal percentages. Samples 6 and 1 have in general the lowest values of Cd, Co, Cu, Ni, Pb and Zn, being those which have the highest concentrations in their organic and metallic contents.

TABLA II. Porcentaje de la fracción de metal biodisponible en los sedimentos del puerto y antepuerto de Mazatlán, Sin., México. Percentage of bioavailable metal fraction in sediments from Mazatlan harbor, Sin. Mexico.

Muestra	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Ni	Pb	Zn
1	< 8.3	8.7	< 2.9	2.2	7.1	< 12.6	6.1	4.8
2	96.7	12.9	3.2	7.4	9.3	17.3	16.6	19.6
3	28.1	19.8	13.1	5.5	21.1	24.7	42.9	20.4
4	21.7	10.5	7.4	2.4	12.6	14.6	23.6	21.7
5	42.3	27.6	1.3	5.2	12.6	31.7	46.5	15.4
6	< 5.8	< 1.6	3.1	< 0.3	5.9	< 14.6	6.9	4.3
7	23.3	15.0	14.3	< 0.8	7.9	16.5	12.5	2.3
8	< 12.5	13.8	< 1.7	17.9	4.4	< 14.6	10.3	11.6
9	29.1	40.6	6.2	9.4	5.7	< 23.3	33.9	13.9
10	18.8	11.4	2.2	< 1.3	5.2	< 18.0	16.1	5.0

From the previous facts can be observed that although station 6 presents the highest concentrations in total metallic contents, samples 3 and 5 have the major metallic contents potentially used by the biota.

#### ACKNOWLEDGEMENTS

We thank Dr. Agustín Ayala-Castañares, M. en C. Mario Gutiérrez Estrada and Dr. Laurence D. Mee-Miller for their support and for facilitating the realization of this study; the Coordinación General de Investigación y Posgrado de la Universidad Autónoma de Sinaloa and the Dirección General de Investigación Científica y Superación Académica from the Secretaría de Educación Pública for the financial support for this study (Reg. No. 820472Y 01 01). Finally, Federico Mares of the Secretaría de Agricultura y Recursos Hidráulicos, who generously provided some data about municipal residual waters.

Sergio Pou translated this paper into English.

Estrada y Dr. Laurence D. Mee-Miller el apoyo y facilidades otorgadas para la realización de este estudio. A la Coordinación General de Investigación y Posgrado de la Universidad Autónoma de Sinaloa y a la Dirección General de Investigación Pública, por cuyo conducto se obtuvo el financiamiento de este estudio (Registro No. 820472 4Y 01 01). Finalmente a Federico Mares de la Secretaría de Agricultura y Recursos Hidráulicos, quien generosamente proporcionó algunos datos sobre las descargas municipales.

### LITERATURA CITADA

- ALVAREZ-LEON, R., 1980. Hidrología y zooplancton de tres esteros adyacentes a Mazatlán, Sinaloa, México. An. Centro Cienc. del Mar y Limnol., Univ. Nat. Autón. México, 7: 177-194.
- BOWER, P.M., H.J. Simpson, S.C. Williams and Y.H. Li, 1978. Heavy metals in the sediments of Foundry Cove, Cold Spring, New York. Environ. Sci. Technol., 12: 683-687.
- BRULAND, K.W., K. Bertine, M. Koide and E.D. Goldberg, 1974. History of metal pollution in Southern California coastal zone. Environ. Sci. Technol. 8: 425-432.
- CARMODY, D.J., J.B. Pearce and W.E. Yasso, 1973. Trace metals in sediments of New York Bight. Mar. Poll. Bull., 4: 132-135.
- CHAO, L.L., 1972. Selected dissolution of manganese oxides from soils and sediments with acidified hydroxylamine hydrochloride. Soils Sci. Soc. Am. Proc., 36: 764-768.
- CHESTER, R. and M.J. Hughes, 1967. A chemical technique for the separation of ferromanganese minerals, carbonate minerals and adsorbed trace elements from pelagic sediments. Chem. Geol., 2: 249-262.
- COOPER, B.S. and R.C. Harris, 1974. Heavy metals in organic phases of river and estuarine sediment. Mar. Poll. Bull., 5: 24-26.
- DEAN, W.E. Jr., 1974. Determination of carbonate and organic matter in calcareous sediments and sedimentary rocks by loss on ignition: comparison with other methods. J. Sedim. Petrol., 44: 242-248.
- DE GROOT, A.J., W. Salomons and E. Allersma, 1976. Processes affecting heavy metals in estuarine sediments. In: J.D. Burton and P.S. Liss (Eds.) Estuarine Chemistry, Academic Press, London, 131-157. 131-157.
- DE GROOT, A.J., K.H. Zuschuppe and W. Salomons, 1982. Standardization of methods of analysis for heavy metals in sediments. Hydrobiologia, 92: 689-695.
- DEURER, R., U. Forstner and G. Schmoll, 1978. Selective chemical extraction of carbonate-associated metals from recent lacustrine sediments. Geochim. Cosmochim. Acta, 42: 425-427.
- DONAZZOLO, R., O.H. Merlin, L.M. Vitturi, A.A. Orio, B. Pavoni, G. Perin and S. Rabitti, 1981. Heavy metal contamination in surface sediments from the Gulf of Venice, Italy. Mar. Poll. Bull., 12: 417-425.
- ENGLER, R.M., J.M. Brannon and J. Rose, 1974. A practical selective extraction procedure for sediment characterization. 168th. Meeting Am. Chem. Soc. Atlantic City, N.J. 17 p.
- FORSTNER, U. and G.T.W. Wittmann, 1979. Metal pollution in the Aquatic Environment. Springer-Verlag, Berlin, Germany. 486 p.
- FORSTNER, U., 1982. Accumulative phases for heavy metals in limnic sediments. Hydrobiologia, 91: 269-284.
- GIBBS, R.J., M.D. Matthews and D.A. Link, 1971. The relationship between sphere size and settling velocity. J. Sedim. Petrol., 41: 7-18.
- GIBBS, R.J., 1973. Mechanisms of trace metal transport in rivers. Science, 180: 71-73.
- GIBBS, R.J., 1977. Transport phases of transition metals in the Amazon and Yukon Rivers. Geol. Soc. Am. Bull., 88: 829-943.
- GROSS, G.H., 1978. Effects of waste operations in estuaries and the coastal ocean. Ann. Rev. Earth Planet Sci., 6: 127-143.
- GUPTA, K.S. and K.Y. Chen, 1975. Partitioning of trace metals in selective chemical fractions of nearshore sediments. Environ. Lett., 10: 129-158.
- HIRST, D.M., 1962. The geochemistry of modern sediments from the Gulf of Paria. II. Geochim. Cosmochim. Acta., 26: 1147-1187.
- JACKSON, M.L., 1970. Análisis Químicos de Suelos. Segunda edición, Ed. Omega, Barcelona, España, 662 p.
- KATZ, A. and J.R. Kaplan, 1981. Heavy metals behavior in coastal sediments of Southern California: A critical review and synthesis. Mar. Chem., 10: 261-299.
- KHALAF, F., P. Litherath and V. Anderlini, 1982. Vanadium as a tracer of oil pollution in the sediments of Kuwait. Hydrobiologia, 91: 147-154.
- KHALID, R.A., W.H. Patrick and R.P. Gambrell, 1978. Effect of dissolved oxygen on chemical transformations of heavy metals, phosphorus, and nitrogen in an estuarine sediment. Estuar. Coast. Mar. Sci., 6: 21-35.
- KNAUER, G.A., 1977. Immediate industrial effects on sediment metals in a clean coastal environment. Mar. Poll. Bull., 8: 249-254.
- LANKFORD, R.R., 1977. Coastal lagoons of Mexico, their origin and classification. In: M. Wiley (ed.) Estuarine Processes. Academic Press, N.Y., Vol. 11, 183-215.
- LORING, D.H. and R.T.T. Rantala, 1977. Geochemical analyses of marine sediments and suspended particulate matter. Fisheries and Marine Services. Technical Report. 700, 58 p.
- LORING, D.H., 1978. Geochemistry of zinc, copper and lead in the sediments of the estuary and Gulf of St. Lawrence. Can. J. Earth. Sci., 15: 757-772.
- LORING, D.H., 1979. Geochemistry of cobalt, nickel, chromium and vanadium in the sediments of the estuary and open Gulf of St. Lawrence. Can. J. Earth Sci., 16: 1196-1209.
- MAYER, L.M. and K. Fink, 1980. Granulometric dependence of chromium accumulation in estuarine sediments in Maine. Estuar. Coast. Mar. Sci., 11: 491-503.
- OLIVER, B.G., 1973. Heavy metal levels of Ottawa and Rideau River sediment. Environ. Sci. Technol., 7: 135-137.
- PAEZ-OSUNA, F., M.L. Fong-Lee, H. Fernández-Pérez, R. Lozano-Santa Cruz and G. Villaseñor, 1984. Heavy metals and mineralogy in sediment cores from a tropical coastal lagoon, Mexico. Indian J. Mar. Sci. 13: 153-158.
- PRITCHARD, D.W., 1967. What is an estuary: physical viewpoint. Estuaries, Am. Ass. Adv. Sci., Pub. No. 83, Washington, D.C. 3-5.
- RAMONDETTA, P.J. and W.H. Harris, 1976. Heavy metal distribution in Jamaica Bay sediments. Environ. Geol., 2: 145-149.

- ROHATGI, N.K. and K.Y. Chen, 1975. Fate of metals in waste water discharge to ocean. *J. Environ. Enq. Div. ASCE*, 102: 675-685.
- ROTH, I. and H. Hornung, 1977. Heavy metal concentrations in water sediments and fish from Mediterranean coastal area, Israel. *Environ. Sci. Technol.*, 11: 265-269.
- SHOLKOVITZ, E.R., 1976. Flocculation of dissolved organic and inorganic matter during the mixing of river water and seawater. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 40: 839-845.
- SHOLKOVITZ, E.R., 1978. The flocculation of dissolved Fe, Mn, Al, Cu, Ni, Co and Cd during estuarine mixing. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 41: 77-86.
- SKEI, J. and P.E. Paus, 1979. Surface metal enrichment and partitioning of metals in a dated sediment core from a Norwegian Fjord. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 43: 239-246.
- SMITH, J.D., R.A. Nicholson and P.J. Moore, 1973. Mercury in sediments from the Thames estuary. *Environ. Poll.* 4: 153-157.
- STEEL, J.H., A.D. McIntyre, R. Johnston, I.G. Baxter, G. Topping and H.D. Dooley, 1973. Pollution studies in the Clyde sea. *Mar. Poll. Bull.*, 4: 153-157.
- TESSIER, A.P., G.C. Campbell and M. Bisson, 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.*, 57: 844-850.
- VERNET, J.P., F. Rapin, P.Y. Favanger and I. Fernex, 1977. Contamination des sédiments marins (cote d'azur) par les métaux lourds (Hg et Cd): quelques problèmes méthodologiques. *Internat. Oceanogr. Med.*, 47: 91-95.
- WILLIAMS, S.C., H.J. Simpson, C.R. Olsen and R.F. Bopp, 1978. Sources of heavy metals in sediments of the Hudson River estuary. *Mar. Chem.*, 6: 195-213.