

1  
2 ej.

03083



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

Colegio de Ciencias y Humanidades  
Unidad Académica de los Ciclos Profesional  
y de Posgrado

Estudio Biogeoquímico de los Procesos de Mezclado  
Estuarino en una Laguna Costera Subtropical de México

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

DOCTOR EN CIENCIAS DEL **MAR**

P R E S E N T A

M. en C, SAUL ROGELIO GUERRERO GALVAN

Asesor. Dr. Federico Páez Osuna

MAZATLAN, SINALOA,

1998

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

257834



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

*A mi Carolina, esposa,  
compañera y amiga, para quien  
son todos mis logros alegrías y  
tristezas.*

## Resumen de Tesis Doctoral

# Estudio biogeoquímico de los procesos de mezclado estuarino en una laguna costera subtropical de México

Saúl Rogelio Guerrero Galván.

Los estuarios representan la frontera entre los ríos y el mar, en ellos ocurre la mezcla de agua marina y continental (mezclado estuarino), que junto con una serie de procesos modifican los aportes de los ríos al mar, por este hecho son de gran importancia en el balance geoquímico global, adicionalmente estas zonas costeras tienen gran importancia económica, recreativa y ecológica.

Se realizó un estudio de calidad de agua en el estuario y río Culiacán, de acuerdo con los niveles de demanda bioquímica de oxígeno encontrados en el presente estudio la calidad del agua del río Culiacán, queda clasificada como no útil para casi todos los usos, sin embargo, si no se considera este parámetro, su calidad se clasifica como útil para casi cualquier propósito, adicionalmente la composición del río Culiacán es similar a la de ríos cuyo afluente se conforma fundamentalmente por agua de descarga urbana.

Las concentraciones de fósforo disuelto y total en el agua del estuario y río Culiacán son más altas que las encontradas en cuerpos de agua similares descritos en la literatura especializada. Para el resto de los parámetros sus niveles se encuentran muy por debajo de aquellos clasificados como fuertemente impactados por actividades humanas; aunque los niveles de concentración de nitrógeno amoniacal, nitrito y silicatos, son más altos que los descritos para ríos no contaminados.

Los niveles de concentración de material disuelto y particulado y parámetros fisicoquímicos y biológicos asociados, en las aguas del cuerpo lagunar Altata Ensenada del Pabellón, el cual se encuentra influido por los desechos de descargas agrícolas y urbanas, transportadas por el río Culiacán, fueron para el río y el estuario respectivamente: alcalinidad total (meq/l)  $5.24 \pm 0.22$  y  $3.6 \pm 1.1$ , oxígeno disuelto (mg/l)  $1.9 \pm 1.1$  y  $9.2 \pm 3.6$ , nitrógeno amoniacal ( $\mu\text{M}$ )  $162 \pm 134$  y  $49.5 \pm 46.8$ , nitrito ( $\mu\text{M}$ )  $11.8 \pm 11.7$  y  $5.0 \pm 5.1$ , nitratos ( $\mu\text{M}$ )  $36.4 \pm 2.6$  y  $12.6 \pm 22.7$ , silicato ( $\mu\text{M}$ )  $499 \pm 466$  y  $428.9 \pm 339.0$ , fósforo disuelto ( $\mu\text{M}$ )  $33.0 \pm 28.6$  y  $26.1 \pm 22.2$ , fósforo total ( $\mu\text{M}$ )  $47.0 \pm 4.9$  y  $55.0 \pm 58.6$ , clorofila a ( $\mu\text{g/l}$ )  $23.4 \pm 22.7$  y  $49.7 \pm 110.5$ , sólidos suspendidos retenidos por  $0.45 \mu\text{m}$  (mg/l)  $15 \pm 10$  y  $37.2 \pm 30.2$ , sólidos suspendidos retenidos por  $1.2 \mu\text{m}$  (mg/l)  $9.2 \pm 1.6$  y  $27.4 \pm 29.2$ , y materia orgánica en el particulado (mg/l)  $3.51 \pm 0.1$  y  $11.8 \pm 24.1$ .

El mezclado de las aguas marina y continental, la producción primaria y la composición del material particulado, son los factores que explican principalmente las variaciones de los parámetros estudiados.

El mezclado estuarino modifica las concentraciones de los compuestos en el agua de río, provocando un aumento en la concentración esperada por dilución, para el fósforo disuelto y total, nitrógeno amoniacal, silicatos, manganeso disuelto y particulado y hierro particulado. Se observó asimismo una disminución en el valor de la concentración esperada de dilución para nitrato, nitrógeno inorgánico total, nitrógeno orgánico hierro disuelto, sólidos suspendidos y materia orgánica en el particulado.

En el periodo del presente estudio (13 marzo de 1994 al 18 junio de 1995) los flujos de materiales del río al estuario y de éste al cuerpo lagunar fueron respectivamente (toneladas por año): fósforo disuelto 93.9 y 134, fósforo total 244.5 y 268.4, fósforo particulado 260.6 y 215.5, fósforo orgánico 2.5 y 0.7, nitrito 11.02 y 11.2, nitrato 62.4 y 23.7, nitrógeno amoniacal 97.3 y 111.5, nitrógeno total inorgánico 169.3 y 164.1, nitrógeno orgánico 70.4 y -19.9 silicato 1,790.9 y 1,976.8, oxígeno disuelto 0.45 y 0.67, clorofila a 4.0 y -0.02, sólidos suspendidos de 1.2 mm 3.3 y 1.0, sólidos suspendidos de 0.45 mm 3.3 y 1.5, carbono total inorgánico 376.4 y 378.2, carbono orgánico 400.0 y -0.1, materia orgánica en el particulado 1.1 y -1.4, demanda bioquímica de oxígeno 0.42 y 0.5, hierro disuelto 233.3 y 49.2, hierro particulado 119.4 y 182.6, manganeso disuelto 170.0 y 260.3 manganeso particulado 7.0 y 11.9.

Cuantitativamente el estuario modifica los aportes de materiales del río en porcentaje de 42.5 para fósforo disuelto, 10 fósforo total, 0.3 nitrito, -62 nitrato, 14 nitrógeno amoniacal -14 nitrógeno inorgánico total, -128 nitrógeno orgánico, 10.4 silicato, 53 manganeso disuelto, 68 manganeso particulado, -79 hierro disuelto, 53 hierro particulado, -54 sólidos suspendidos de 1.2  $\mu\text{m}$ , -67 sólidos suspendidos de 0.45  $\mu\text{m}$  y -128 para materia orgánica en el particulado.

M. en C. Saúl Rogelio Guerrero Galván

Vo.Bo

Dr. Federico Paez Osuna  
Director de Tesis  
Investigador Titular "C"

Instituto de Ciencias del Mar y Limnología

## Biogeochemical study of estuarine mixing process in a subtropical river-coastal lagoon of Mexico.

Saúl Rogelio Guerrero Galván

Estuaries are the interface between the river and the sea, in these places mixing of riverine and marine water occur, this process modify the contributions from the river to the sea, the estuarine mixing process has particular importance, in the global geochemical cycles; additionally, these coastal zones have large economical, recreational and ecological importance.

A water quality study was performed, and on the basis of the biochemical oxygen demand, Culiacán river water is classified as useless for any propose, however, with all the others parameters water can be classified as appropriate for every use after treatment, the composition and water quality of Culiacán river is similar to other rivers with loads composed mainly by urban waters.

The concentration of total and dissolved phosphorous are higher than the levels in other rivers and estuaries reported in scientific literature; however, the concentration levels of other components studied are similar to coastal water bodies classified as not impacted by human activities, even thought the concentration levels of amoniacal nitrogen, nitrite and silicate are slightly higher than those from non polluted rivers.

The concentration levels of dissolved and particulate material, biological and physicochemical parameters in the Culiacán river and estuary were respectively: total alkalinity (meq/l)  $5.24 \pm 0.22$  and  $3.6 \pm 1.1$ , dissolved oxygen (mg/l)  $1.9 \pm 1.1$  and  $9.2 \pm 3.6$ , amoniacal nitrogen ( $\mu\text{M}$ )  $162 \pm 134$  and  $49.5 \pm 46.8$ , nitrite ( $\mu\text{M}$ )  $11.8 \pm 11.7$  and  $5.0 \pm 5.1$ , nitrate ( $\mu\text{M}$ )  $36.4 \pm 2.6$  and  $12.6 \pm 22.7$ , silicate ( $\mu\text{M}$ )  $499 \pm 466$  and  $428.9 \pm 339.0$ , dissolved phosphorous ( $\mu\text{M}$ )  $33.0 \pm 28.6$  and  $26.1 \pm 22.2$ , total phosphorous ( $\mu\text{M}$ )  $47.0 \pm 4.9$  and  $55.0 \pm 58.6$ , chlorophyll a (mg/l)  $23.4 \pm 22.7$  and  $49.7 \pm 110.5$ , suspended solids of  $0.45 \mu\text{m}$  (mg/l)  $15 \pm 10$  and  $37.2 \pm 30.2$ , suspended solids of  $1.2 \mu\text{m}$  (mg/l)  $9.2 \pm 1.6$  and  $27.4 \pm 29.2$ , and particulate organic matter (mg/l)  $3.51 \pm 0.1$  and  $11.8 \pm 24.1$ .

Mixing of river and seawater, primary productivity and particulate composition are the main processes which controls the behavior of the studied variables.

Throughout the present study (13 march 1994 to 18 june 1995) the material fluxes from the river to estuary and from the estuary to coastal lagoon were respectively: (metric tons by year) dissolved phosphorous 93.9 and 134, total phosphorous 244.5 and 268.4, particulate phosphorous 260.6 and 215.5, organic phosphorous 2.5 and 0.7, nitrite 11.02 and 11.2, nitrate 62.4 and 23.7, amoniacal nitrogen 97.3 and 111.5, total inorganic nitrogen 169.3 and 164.1, organic nitrogen 70.4 and -19.9 silicate 1,790.9 and 1,976.8, dissolved oxygen 0.45 and 0.67, chlorophyll a 4.0 and -0.02, suspended solids of  $1.2 \mu\text{m}$  3.3 and 1.0, suspended solids of  $0.45 \mu\text{m}$  3.3 and 1.5, total inorganic carbon 376.4 and 378.2, organic carbon 400.0 and -0.1, particulate organic mater 1.1 and -1.4, biochemical oxygen demand 0.42 and 0.5, dissolved iron 233.3 and 49.2, particulate iron 119.4 and 182.6, dissolved manganese 170.0 and 260.3 particulate manganese 7.0 and 11.9.

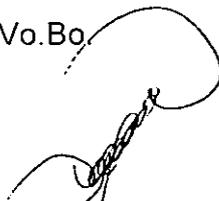
The extent in which the river load is modified by the estuary (in percent): 42.5 for dissolved phosphorous, 10 total phosphorous, 0.3 nitrite, -62 nitrate, 14 amoniacal

nitrogen -14 total inorganic nitrogen, -128 organic nitrogen, 10.4 silicate, 53 dissolved manganese, 68 particulate manganese, -79 dissolved iron, 53 particulate iron, -54 suspended solids of 1.2  $\mu\text{m}$ , -67 suspended solids de 0.45  $\mu\text{m}$  and -128 particulate organic matter.



M. en C. Saúl Rogelio Guerrero Galván

Vo.Bo.



Dr. Federico Ráez Osuna  
Director de Tesis  
Investigador Titular "C"  
Instituto de Ciencias del Mar y Limnología

## **Agradecimientos**

Al Dr. Federico Páez Osuna, por su invaluable apoyo y la asesoría brindada para la realización de este trabajo; pero sobre todo por su amistad y solidaridad en los momentos difíciles.

Al jurado de examen de grado

Dr. Alberto Abreu Grobois

Dr. Noel Carbajal Pérez

Dr. Gilberto Gaxiola Castro

Dra. María de Jesús Green Ruiz

Dr. Alfonso Vázquez Botello

Dr. Doménico Voltolina Lobina

Por la revisión y críticas al trabajo escrito

Al Qco. Humberto Bojórquez Leyva, por su apoyo en el trabajo de laboratorio.

A la Ing. Libia Hascibe Pérez Bernal por la ayuda prestada durante los muestreos.

A María Clara Ramírez Jáuregui, responsable de la biblioteca "Dra. María Elena Caso" del ICMYL, por su apoyo en el acopio de material bibliográfico.

A la M. en C. Ana Carolina Ruiz de Guerrero, por su ayuda durante los muestreos y por las correcciones al manuscrito.

Este trabajo se realizó bajo la dirección del Dr. Federico Páez Osuna en el laboratorio de Geoquímica y Contaminación Costera de la Estación Mazatlán del Instituto de Ciencias del Mar y Limnología, UNAM, con el apoyo financiero del proyecto institucional UNAM titulado Geoquímica de los sedimentos del Golfo de California y áreas adyacentes.

## ÍNDICE

<b>1. INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>1</b>
1.1 Clasificación de los estuarios .....	2
1.2 Importancia biogeoquímica de los estuarios .....	2
1.3 Procesos fisicoquímicos en los estuarios.....	5
1.4 Características de los estuarios que influyen el mezclado estuarino .....	7
1.5 Técnicas de estudio y evaluación del mezclado estuarino.....	7
1.6 Comportamiento de los nutrientes durante el mezclado estuarino .....	8
1.7 Comportamiento de los metales pesados durante el mezclado estuarino .....	9
1.8 Composición de los ríos de latitudes templadas, tropicales y subtropicales .....	10
1.9 Composición química del agua de mar .....	12
1.9.1 Componentes mayoritarios (conservativos).....	13
1.9.2 Componentes minoritarios .....	13
1.9.3 Nutrientes .....	13
1.10 Estudios previos en el área .....	14
1.10.1 Geológicos.....	14
1.10.2 Geoquímicos y de contaminación .....	14
1.10.3 Biológicos .....	16
<b>2. OBJETIVOS .....</b>	<b>18</b>
2.1 Generales .....	18
2.2 Particulares .....	18
<b>3. MATERIALES Y MÉTODOS.....</b>	<b>19</b>
3.1 Área de estudio .....	19
3.2 Muestreo .....	20
3.3 Recolección de las muestras .....	21
3.4 Medición de variables <i>in situ</i> .....	22
3.4.1 Oxígeno disuelto.....	22
3.4.2 pH.....	22
3.4.3 Salinidad por refractometría.....	22
3.4.4 Temperatura .....	22
3.5 Experimentos de mezclado estuarino en el laboratorio.....	22
3.5.1 Obtención de las aguas fluvial y marina .....	22
3.5.2 Mezclado del agua.....	22
3.6 Métodos analíticos .....	23
3.6.1 Ácidos húmicos.....	23
3.6.2 Alcalinidad total.....	24
3.6.3 Nitrógeno amoniacal (Amonio más amoníaco $\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+$ ).....	24
3.6.4 Clorofila <i>a</i> .....	24
3.6.5 Cloruros .....	24
3.6.6 Demanda bioquímica de oxígeno .....	24
3.6.7 Fósforo disuelto y total ( $\text{PO}_4(\text{s})$ y $\text{PO}_4(\text{total})$ ) .....	24
3.6.8 Hierro y manganeso .....	25
3.6.9 Nitratos ( $\text{NO}_3^-$ ) .....	25
3.6.10 Nitritos ( $\text{NO}_2^-$ ).....	25
3.6.11 Silicio (Si).....	25

3.6.12 Sólidos Suspendidos (>0.45 $\mu\text{m}$ y >1.2 $\mu\text{m}$ ) .....	26
3.6.13 Pérdidas por ignición materia orgánica en el particulado (MOP) mayor a 1.2 $\mu\text{m}$ . 26	26
3.6.14 Limite de detección y coeficiente de variación de las técnicas descritas .....	26
3.7 Procesamiento de los datos .....	26
<b>4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....</b>	<b>27</b>
4.1 Calidad del agua. ....	27
4.1.1 Estuario del río Culiacán.....	27
4.1.2 Río Culiacán .....	29
4.2 Temperatura.....	33
4.3 pH y alcalinidad total .....	33
4.4 Oxígeno disuelto.....	37
4.5 Clorofila <i>a</i> .....	39
4.6 Demanda bioquímica de oxígeno (DBO) y materia orgánica (MOP).....	39
4.6.1 Demanda bioquímica de oxígeno (DBO) y materia orgánica (MOP) en el estuario del río Culiacán.....	41
4.7 Material húmico .....	43
4.7.1 Material húmico en el estuario del río Culiacán.....	43
4.8 Nitrógeno.....	45
4.8.1 Nitrato y nitrito en el estuario del río Culiacán.....	45
4.8.2 Nitrógeno amoniacal en el estuario del río Culiacán .....	49
4.9 Fósforo .....	51
4.9.1 Fósforo disuelto en el estuario del río Culiacán. ....	53
4.9.2 Fósforo total en el estuario del río Culiacán.....	53
4.9.3 Relación N:P en el estuario del río Culiacán.....	55
4.10 Silicio .....	56
4.10.1 Silicio en el estuario del río Culiacán .....	58
4.11 Sólidos suspendidos .....	58
4.11.1 Sólidos suspendidos en el estuario del río Culiacán .....	59
4.12 Hierro y manganeso .....	61
4.12.1 Hierro disuelto y particulado en el estuario del río Culiacán.....	62
4.12.2 Manganeso disuelto y particulado.....	66
4.13 Nutrientes, pH y oxígeno disuelto en Ensenada del Pabellón.....	66
4.13.1 Nitrógeno.....	69
4.13.2 Fósforo .....	69
4.13.3 Silicio .....	71
4.13.4 pH.....	71
4.13.5 Oxígeno disuelto.....	71
4.14 Mezclado estuarino en el laboratorio.....	71
4.14.1 Nitrógeno.....	71
4.14.2 Fósforo .....	73
4.14.3 Silicio .....	73
4.14.4 Sólidos suspendidos.....	74
4.15 Análisis estadístico de las variables estudiadas.....	74
4.15.1 Análisis de varianza.....	74
4.15.2 Análisis de componentes principales .....	77
4.15.3 Análisis de grupos .....	79
4.15.4 Balance de masas en el estuario del río Culiacán.....	80
4.15.5 Tiempo de vaciado del estuario del río Culiacán.....	80

4.15.6 Flujos de materiales en el estuario de río Culiacán.....	81
4.15.7 Tiempo de residencia de los elementos y compuestos en el estuario del río Culiacán .....	95
<b>5. CONCLUSIONES.....</b>	<b>97</b>
<b>6. BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>99</b>

## Índice de tablas

Tabla 1. Aporte de nitrógeno fluvial global.....	4
Tabla 2. Aporte de fósforo fluvial global.....	5
Tabla 3. Composición química promedio de algunos de los ríos mayores del mundo en latitudes templadas .....	11
Tabla 4. Composición química promedio de algunos de los ríos mayores del mundo en latitudes subtropicales .....	11
Tabla 5. Composición química promedio de algunos de los ríos mayores del mundo en latitudes tropicales.....	12
Tabla 6. Componentes mayoritarios del agua de mar.....	13
Tabla 7. Características de las campañas de muestreo .....	21
Tabla 8. Técnicas analíticas .....	23
Tabla 9. Promedios y desviación estándar de las variables estudiados en el estuario del río Culiacán .....	28
Tabla 10. Concentración de nutrientes en estuarios de China* .....	29
Tabla 11. Promedio de las variables estudiados en el río Culiacán .....	30
Tabla 12. Composición de algunos ríos del mundo .....	31
Tabla 13. Estadística de las temperaturas del estuario del río Culiacán .....	33
Tabla 14. Relación nitrógeno:fósforo en el estuario de río Culiacán .....	55
Tabla 15. Correlaciones lineales entre fósforo y hierro .....	65
Tabla 16. Comparación de medias entre las temporadas de secas y lluvia .....	75
Tabla 17. Comparación de medias entre los datos de las diferentes estaciones del año .....	76
Tabla 18. Componentes principales.....	77
Tabla 19. Factores de carga para el componente 1.....	78
Tabla 20. Factores de carga para el componente 2.....	78
Tabla 21. Factores de carga para el componente 3.....	78
Tabla 22. Balance de masas del fósforo disuelto y total .....	84
Tabla 23. Balance de masa del fósforo particulado y orgánico .....	85
Tabla 24. Balance de masas de nitrógeno (nitritos y nitrato) .....	87
Tabla 25. Balance de masas de nitrógeno (nitrógeno amoniacal y total inorgánico).....	88
Tabla 26. Balance de masas de nitrógeno (nitrógeno orgánico).....	88
Tabla 27. Balance de masas de los silicatos .....	89
Tabla 28. Balance de masas del oxígeno disuelto .....	89

Tabla 29. Balance de masas de la clorofila <i>a</i> .....	90
Tabla 30. Balance de masas de los sólidos suspendidos .....	91
Tabla 31. Balance de masas del carbono .....	92
Tabla 32. Balance de masas de la materia orgánica en el particulado .....	93
Tabla 33. Balance de la demanda bioquímica de oxígeno.....	93
Tabla 34. Balance de masas del hierro.....	94
Tabla 35. Balance de masas del manganeso .....	95
Tabla 36. Tiempos de residencia en el estuario.....	96

### Indice de figuras

Figura 1 Comportamiento de los constituyentes del agua en el mezclado estuarino .....	6
Figura 2 Área de estudio .....	20
Figura 3 Alcalinidad, pH y carbono total.....	35
Figura 4 Oxígeno disuelto.....	38
Figura 5 Clorofila <i>a</i> .....	40
Figura 6 Materia orgánica y demanda bioquímica de oxígeno.....	42
Figura 7 Ácidos húmicos .....	44
Figura 8 Nitritos y nitratos .....	47
Figura 9 Nitrógeno amoniacal.....	50
Figura 10 Fósforo disuelto y total.....	54
Figura 11 Silicio .....	57
Figura 12 Sólidos suspendidos .....	60
Figura 13 Hierro disuelto y particulado .....	63
Figura 14 Hierro disuelto y particulado en relación con los sólidos suspendidos .....	64
Figura 15 Manganeso disuelto y particulado.....	67
Figura 16 Manganeso disuelto y particulado en relación con los sólidos suspendido .....	68
Figura 17 Distribución de la clorinidad Ensenada del Pabellón.....	69
Figura 18 pH, oxígeno disuelto, nitrato y nitrógeno amoniacal, fósforo disuelto y total y silicio en Ensenada del Pabellón .....	70
Figura 19 Experimentos del laboratorio nitrito, nitrato, nitrógeno amoniacal y fósforo disuelto y total, silicatos y sólidos suspendidos .....	72
Figura 20 Dendograma de las variables estudiadas. ....	79
Figura 21 Cálculo del flujo en los compartimentos del estuario. ....	81
Figura 22 Cálculo de los flujos y balance de masas del sistema río-estuario-laguna.....	83

## 1. INTRODUCCIÓN

Los estuarios son cuerpos de agua costeros cuya característica fundamental desde el punto de vista biogeoquímico, es que en ellos ocurre mezclado de agua dulce proveniente de los escurrimientos continentales, con agua de mar. De las definiciones más aceptadas a la fecha son (Kemp, 1989):

- Un estuario es un cuerpo lagunar costero semi-cerrado, que tiene conexión con el mar y en el cual el agua marina está diluida con una cantidad detectable de agua dulce derivada del drenaje continental (Pritchard, 1967).
- Un estuario es una entrada de agua de mar en un río cuya longitud es tan grande como el límite de la marea más alta. Usualmente puede ser dividido en tres sectores: (a) estuario marino o bajo, que tiene conexión libre con el mar; (b) estuario intermedio que es donde se lleva a cabo el mezclado más fuerte de agua dulce y agua marina y (c) estuario alto o fluvial, caracterizado por agua dulce pero cuyas variaciones de salinidad dependen de la marea. Los límites entre estas secciones son variables y dependen del flujo del río (Fairbridge, 1980).

Aunque representan solamente una pequeña fracción del total del área y del volumen de la hidrósfera marina, los estuarios son de gran interés no solamente por su importancia ecológica, sino también por su valor como fuentes de recursos bióticos, ya que estos ecosistemas proveen de un medio ambiente y de un refugio a una cantidad considerable de organismos acuáticos que viven permanentemente en estos sistemas, o bien los utilizan temporalmente como zona de crianza o reproducción (Kennish, 1986).

La proximidad de los asentamientos humanos y la influencia que tienen las cuencas de drenaje de los ríos que aportan el agua dulce al estuario los hace cuerpos receptores de desechos industriales, agrícolas y domésticos (Kennish, 1986; Windom y Church, 1993). El crecimiento de la población en las próximas décadas tendrá como resultado un aumento en la demanda de bienes, que propiciará una mayor producción de aguas de desecho industriales, agrícolas y domésticas, aumento que se verá reflejado en la cantidad de contaminantes que ingresan a los estuarios, afectando los recursos de estos ecosistemas (Windom y Church, 1993).

La contaminación marina está definida como: la introducción antropogénica directa o indirecta de sustancias y/o energía al medio ambiente marino (incluyendo los estuarios), que provoca riesgos a la salud humana, a las actividades marinas incluyendo la pesca y/o la calidad del agua marina (GESAMP, 1987).

Los escurrimientos continentales con su carga de materiales disueltos y suspendidos ingresan al mar principalmente por los estuarios, en donde ocurren los procesos de dilución con el agua marina, sedimentación, floculación, disolución y/o precipitación de materiales, que causan cambios en la composición y la carga de particulados del agua antes de ingresar al ambiente marino (Mee, 1979; Kemp, 1989).

Asimismo, la composición de los desechos de las actividades humanas es modificada por los procesos que ocurren en el estuario, promoviendo en algunos casos un aumento en el impacto de los residuos o bien su depuración, por lo que el correcto manejo de esta zona sólo se logrará a través del entendimiento detallado de los procesos que ocurren en ella.

Por todo lo anterior, el estudio de los procesos biogeoquímicos que ocurren en los estuarios adquiere especial importancia, ya que el impacto de las actividades humanas es cada vez mayor, tanto en el ambiente estuarino como en la zona costera adyacente.

## 1.1 Clasificación de los estuarios

Las clasificaciones de los estuarios propuestas en la literatura científica son diversas y se basan en factores físicos, químicos, biológicos y/o geológicos. De acuerdo con esto se pueden enlistar los siguientes tipos:

1. Geomorfológica y fisiográfica.
  - Pritchard (1967). (1) valles de ríos inundados, (2) tipo laguna, (3) construidos por barreras arenosas, (4) tipo fiordo y (5) producidos tectónicamente.
  - Fairbridge (1980). (1) de alto relieve con forma de "U", (2) de relieve moderado con forma de "V", (3) de relieve bajo con ramificaciones y forma de embudo, (4) de relieve bajo con forma de "L", con curso bajo paralelo a la costa (estuario constructor de barrera), (5) de relieve bajo bloqueado estacionalmente por una barrera arenosa, con o sin barra de dunas, (6) de frente de delta, tributario efímero, enbahiamiento interlobulado e interdeltáico, y (7) estuario compuesto (ría con forma de botella conectado con una llanura lagunar) anterior.
2. Hidrográfica, que clasifica a los estuarios por la circulación, estratificación y mezclado de sus aguas.
  - Pritchard (1967). Tipo A o estuario de cuña salina, donde se encuentran las aguas marina y fluvial muy estratificadas; tipo B o parcialmente mezclado, que está moderadamente estratificado, tipo C o estuario verticalmente homogéneo y tipo D, estuario seccionalmente homogéneo y con un gradiente longitudinal de la salinidad.
  - Régimen halino y mareal. De acuerdo con su régimen de salinidad los estuarios se clasifican como positivos, negativos y neutros. Los positivos son aquellos en donde la evaporación es menor al influjo de agua dulce por lo que la salinidad se va incrementando río abajo en dirección a la boca del estuario. Los negativos son aquellos en los cuales la evaporación domina sobre el influjo de agua dulce, la salinidad es mayor en el estuario que en el agua de mar, y por tanto la salinidad se incrementa de la boca del estuario hacia arriba. Los estuarios neutros ocurren en raros casos ya que en ellos la evaporación y el influjo del agua dulce son iguales y el resultado es de salinidad constante. Esta categoría de estuarios ocurre temporalmente y se puede decir que representan una transición entre los negativos y los positivos.
3. La diferencia de altura entre la marea máxima y mínima clasifica los estuarios en micromareales (menor a 2 metros), mesomareales (entre 2 y 4 metros) y macromareales (mayor a 4 metros) (Pritchard, 1967).
4. Sedimentación (Rusnak, 1967). (1) Estuarios positivamente llenados, reciben el aporte de material transportado por el río; (2) estuario inversamente llenados que reciben el sedimento proveniente de las playas o del océano cercano a la costa, a través del influjo de la marea.
5. Energía del ecosistema. (Odum y Copeland, 1974). (1) Ecosistemas naturalmente "perturbados" con un amplio intervalo latitudinal, (2) ecosistemas naturales tropicales de alta diversidad, (3) ecosistemas naturales templados con régimen estacional (4) ecosistemas naturales árticos con "estrés" de hielo (5) ecosistemas recientes asociados con el hombre y (6) ecosistemas compuestos por subsistemas migratorios.

## 1.2 Importancia biogeoquímica de los estuarios

La química marina estudia los procesos en el medio ambiente marino (columna de agua y sedimentos), ya que en este medio ocurren cambios biológicos, físicos, químicos, geológicos y

todos ellos tienen interacciones difíciles de separar. El estudio del conjunto de estos procesos se denomina biogeoquímica marina (Libes, 1992).

Se puede visualizar la superficie de la Tierra como una máquina que procesa las rocas ígneas y metamórficas para convertirlas en una amplia variedad de rocas sedimentarias; los productos de esta máquina son muy diversos debido a que a partir del mismo conjunto de elementos se pueden formar una gran variedad de minerales, dependiendo de las condiciones a las que son sometidos a través de su paso por esta maquinaria. La representación de los procesos geológicos que operan en la superficie de la Tierra es útil, porque evidencia la coherencia de los procesos y permite visualizar a la biogeoquímica de la Tierra como un proceso global (Faure, 1991).

Cuando se considera la existencia y origen del medio ambiente marino, surgen dos preguntas fundamentales (Martin, 1970): ¿Cómo es que el agua del mar tiene la composición actual? y ¿Cómo es que se mantiene esa composición? Las respuestas a estas preguntas tradicionalmente se han buscado bajo la perspectiva de los balances geoquímicos globales para cada elemento.

La geoquímica tiende a estudiar a la Tierra como un sistema químico extremadamente complicado, pero capaz de ser entendido. Se puede observar como un sistema casi cerrado en el cual sólo una pequeña cantidad de hidrógeno y helio escapan de la atmósfera hacia el espacio interplanetario y recibe una cantidad menor de material de aporte con los rayos cósmicos, viento solar y material cósmico (Holland y Mc Caffrey, 1986).

La Tierra es químicamente activa y las fuerzas internas que la guían provienen del decaimiento de radionúclidos de larga vida de los cuales  $^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$  y  $^{40}\text{K}$  son los más importantes. La energía liberada por estos radionúclidos mueve las fuerzas convectivas en el manto de la Tierra y posiblemente en su núcleo. Por otro lado, casi toda la energía externa proviene del sol y este flujo de energía es 500 veces mayor que las fuerzas internas, es el principal responsable del ciclo hidrológico. Así la energía interna y externa conducen los ciclos geoquímicos de la Tierra. Las montañas se elevan por las fuerzas internas de la Tierra, se expone a las rocas a la acción del intemperismo y los productos de este proceso son transportados a los océanos (Holland y Mc Caffrey, 1986). La distribución y abundancia de los elementos en los océanos están relacionadas con sus tiempos de residencia:

$$t = A / (\sum_i dA_i / dt)$$

A = cantidad del elemento A en el océano

$\sum_i dA_i / dt$  = suma de las entradas o las salidas del elemento en el océano en el intervalo de tiempo dt.

Se pueden observar en el tiempo de residencia dos casos extremos: en el primero el valor del tiempo de residencia es mucho menor al de la edad de la Tierra, y en el segundo, es similar a la edad de la Tierra. En general los constituyentes mayoritarios del agua de mar tienen valores de tiempo de residencia de 100 millones de años, esto es el 2% de la edad de la Tierra, pero como este valor es mayor al tiempo de mezclado oceánico, la distribución de estos elementos es constante en el océano, por lo cual se denominan conservativos. En el caso de algunos de los constituyentes menores como el berilio, el hierro y algunas tierras raras, su tiempo de residencia es de aproximadamente 1,000 años por lo que su distribución en el océano no es uniforme (Holland y Mc Caffrey, 1986).

La creciente movilización de materiales promovida por las actividades humanas ha generado que se aumenten los flujos de algunos elementos y compuestos, como el  $\text{CO}_2$ . A partir de la combustión de materiales fósiles, el aporte de este compuesto a la atmósfera se ha incrementado; si se supone que la Tierra mantiene en la atmósfera y en el océano una composición más o menos constante, tal como se puede suponer para los últimos 4,500

millones de años, se debe por otro lado elevar el consumo de este compuesto ya que si esto no ocurre, se podrá observar un aumento en su concentración en la atmósfera y en el océano.

Asimismo, las actividades industriales, agrícolas, domésticas y mineras han aumentado el aporte de materiales, nutrientes, metales, sedimentos, etcétera al mar, si suponemos que las cantidades de estos son constantes, la sedimentación de cada uno de ellos tiene que aumentar para conservar el estado estable (Holland y Mc Caffrey, 1986)

La construcción de balances de masa realistas para el océano requiere del conocimiento cuantitativo de los cuatro procesos de aporte: (1) el transporte fluvial de los productos del intemperismo continental, (2) el flujo de los materiales transportados por el aire, (3) el aporte y remoción de constituyentes durante las reacciones a altas temperaturas, entre los basaltos y el agua marina en las zonas de acreción del suelo marino y (4) las reacciones asociadas a bajas temperaturas, entre el agua marina y la corteza. La importancia y magnitud de cada uno de estos procesos permanece desconocida hasta la fecha, ya que, en el caso de los materiales transportados por los ríos, el valor está afectado por los procesos químicos y biológicos que ocurren en los estuarios. La adsorción, desorción, floculación, utilización biológica, el intercambio con los sedimentos, etcétera, afectan la concentración y por lo tanto el flujo neto de materiales suspendidos y disueltos entre el río y las aguas costeras. Por todo esto, no se puede estimar el aporte neto o real de materiales al mar por los ríos, simplemente valorando la carga de estos últimos. (Edmond *et al.*, 1985).

Por todo lo anterior, para calcular el flujo neto hacia el mar de un elemento aportado por un río, debe considerarse su comportamiento durante el mezclado estuarino; si éste sólo obedece a la dilución, su descarga será igual a la masa aportada por el río.

Cuando la concentración del elemento no puede atribuirse al proceso de dilución, Edmond *et al.*, (1985) proponen calcular el flujo neto hacia el mar utilizando el valor máximo de la concentración del elemento en el estuario como la carga del río, ya que suponen que este aporte proviene de la desorción del material suspendido transportado por el río y es, por lo tanto, el aporte real del mismo.

El estudio del comportamiento de los elementos en la zona estuarina adquiere mayor importancia debido al efecto de los aportes natural y antropogénico de los ríos sobre la composición del medio ambiente marino. Así, para evaluar el impacto sobre el medio ambiente marino por los ríos, debe estudiarse el comportamiento de los elementos durante el mezclado estuarino, ya que los estuarios pueden actuar como filtros para algunos constituyentes, o fuentes de aportes importante para otros.

La GESAMP, (1987) como primer paso, para conocer el aporte fluvial global se estableció que el gasto global de los ríos es de  $3.24 \times 10^{16}$  kg/año, en base a éste y con las concentraciones promedio de los ríos más grandes estudiados se calculó el aporte fluvial global para el nitrógeno (Tabla 1) y del fósforo (Tabla 2). Para estos cálculos solamente se consideraron las concentraciones promedio de los ríos, sin incluir los procesos de mezclado estuarino, por lo que se pueden considerar como aportes a los estuarios, quedando aún por conocer los flujos de estos al mar de manera global.

Tabla 1. Aporte de nitrógeno fluvial global

	NO <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	NH <sub>4</sub>	N inorgánico	N orgánico	Total
Concentración mg N/l	100	1.5	15	115	260	375
Flujo 10 <sup>12</sup> g/año	3.7		0.6	4.3	9.7	14

Modificado de GESAMP, 1987

**Tabla 2. Aporte de fósforo fluvial global**

Fósforo	Disuelto			Particulado		
	Inorgánico	Orgánico	Total	Inorgánico	Orgánico	Total
Concentración $\mu\text{g P/l}$	12.5	15	28	320	210	530
Flujos $10^{12} \text{ g/año}$	0.4	0.6	1	12	8	20

Modificado de GESAMP, 1987

### 1.3 Procesos fisicoquímicos en los estuarios

Todos los procesos fisicoquímicos que se llevan a cabo en los estuarios son influenciados por el mezclado de agua marina con el agua dulce continental. Al mezclarse, puede ocurrir que la concentración de constituyentes disueltos y particulados varíe en función exclusiva del grado de dilución (comportamiento conservativo); o bien, que la concentración de estos constituyentes sufra cambios marcados, más importantes que la dilución, como consecuencia de procesos fisicoquímicos y/o biológicos característicos del sistema, como son:

1. Adsorción o desorción de partículas, fenómenos que dependen muy importantemente del gradiente de salinidad (Seitzinger *et al.*, 1991; Hamilton-Taylor *et al.*, 1993).

Un ejemplo de la adsorción directa de los aniones disueltos hacia los sedimentos en los estuarios es la adsorción de fosfatos, que depende directamente de las concentraciones de hierro y la materia orgánica presente en los sedimentos (Carpenter y Smith, 1984; Kemp, 1989; Fox, 1990).

2. Coagulación, floculación y precipitación (Eisma, 1986).

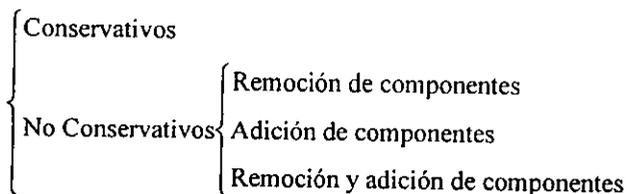
Sedimentos, arcillas y flóculos de ácidos húmicos suspendidos tienden a la electronegatividad, por tanto, en agua dulce domina la repulsión entre las cargas negativas y se crea una solución estable; en cambio, en agua de mar las fuerzas interpartículas son atractivas y se tiende a la formación de agregados y flóculos, que precipitan y se depositan en el fondo.

La formación de flóculos por agregación de partículas como resultado de la desestabilización fisicoquímica del agua dulce, que ocurre durante el mezclado de las aguas marina y fluvial, se debe a la neutralización de cargas negativas en el material suspendido entre las 0 y las 5 ppm de salinidad (Stumm y Morgan, 1972; Duinkler, 1980).

3. Asimilación o excreción biótica (Davey y Watson, 1995).

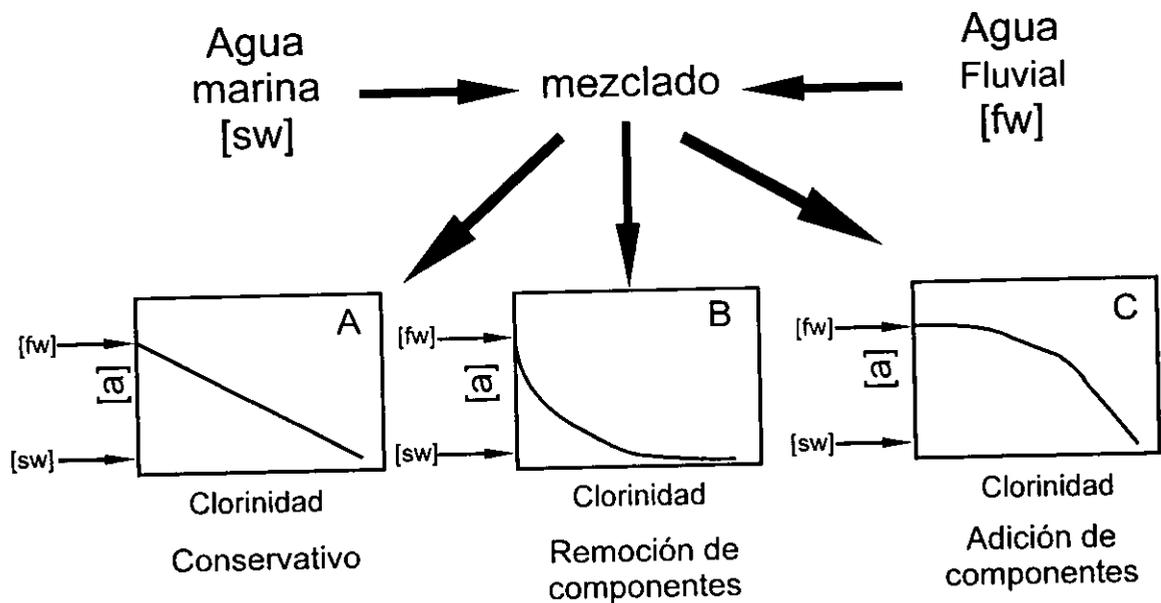
El consumo de nutrientes por el fitoplancton y bacterioplancton afecta su concentración en el estuario, así en las zonas con una alta producción primaria y metabolismo, los nutrientes presentan una disminución en la concentración y el oxígeno disuelto un aumento (Kennish, 1986)

Como consecuencia de los procesos que toman lugar durante la mezcla en la zona estuarina, el comportamiento de los constituyentes disueltos y suspendidos pueden clasificarse de la siguiente manera:



Esquemáticamente estos comportamientos pueden explicarse de la siguiente manera (Kennish, 1986):

**Figura 1 Comportamiento de los constituyentes del agua en el mezclado estuarino**



Considerando que tanto en el agua marina y fluvial, se encuentra un componente "a" el cual tiene una concentración [fw] en el agua del río y [sw] en el agua de mar y la concentración del componente "a" es mayor en el agua del río que en la del mar.

Al mezclarse paulatinamente las dos aguas y graficar la concentración del componente "a" con respecto a la concentración a la clorinidad (utilizada como índice de mezcla) se pueden obtener básicamente tres tipos de gráficos (Figura 1).

En el gráfico A se presenta el comportamiento denominado "conservativo". Éste se presenta como una línea recta cuyo origen es la concentración del componente "a" en el agua de río y su valor final es la concentración en el agua de mar.

En el gráfico B se presenta el comportamiento denominado de "remoción de componentes". En él se puede observar que durante la mezcla la concentración del componente "a" es menor a la esperada por dilución (ver gráfico A).

En el gráfico C se presenta el comportamiento denominado de "adición de componentes", en el que se puede observar que durante la mezcla la concentración del componente "a" es mayor a la esperada por dilución (ver gráfico A).

De esta manera:

Se denomina comportamiento conservativo de la concentración de un componente cuando la concentración de éste, en las diferentes salinidades o porciones del estuario, es consecuencia únicamente de la dilución. Entre los materiales disueltos con comportamiento conservativo se encuentran los iones mayoritarios del agua de mar:  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{SO}_4^{2-}$  (Kennish, 1986).

Entre los componentes con comportamiento no conservativo, el hierro es un ejemplo de constituyente removido en el mezclado (Sholkovitz, 1978), y de acuerdo a Windom *et al.*, (1983) y Edmond *et al.*, (1985), bario y cobre son elementos con comportamiento de adición. La adición con posterior remoción de constituyentes disueltos se ha observado en el caso del manganeso en el estuario Tammar (Knox *et al.*, 1981), donde el manganeso es removido de la solución a bajas salinidades, pero luego se adiciona a salinidades intermedias.

#### **1.4 Características de los estuarios que influyen en el mezclado estuarino**

La composición del agua es uno de los factores principales que determinan los procesos durante el mezclado estuarino. La composición y especiación de los componentes químicos del agua de los ríos varía considerablemente con la época del año y de una zona a otra, en tanto que la del agua de mar se mantiene uniforme. La mayor parte de los elementos de importancia biológica (silicio, hierro, nitrógeno y fósforo) se introducen a los estuarios por escurrimiento fluvial y los sulfatos y bicarbonatos, que son cruciales en la química del estuario, son aportados principalmente por el mar (Philips, 1971; Kemp, 1989).

Los factores físicos, químicos, biológicos y sedimentológicos que regulan la distribución de los nutrientes y los gases en los estuarios pueden resumirse como sigue (Aston, 1980):

1. El mezclado de las aguas marina y dulce, ya sea en una escala diurna o semidiurna, promovido por la marea con sus correspondientes cambios en el volumen del estuario, produce cambios temporales en la contribución de nutrientes y gases de las fuentes marina y la procedente del río.
2. La circulación y en especial la estratificación en algunos estuarios, generan la posibilidad de variaciones verticales y horizontales en las concentraciones de los nutrientes y de los gases disueltos.
3. La topografía del estuario puede dar lugar a circulaciones restringidas, donde el mezclado de las aguas marina y estuarina sea reducido, dando lugar a condiciones particulares, como por ejemplo de aguas anóxicas.
4. El régimen de corrientes de las aguas costeras y estuarinas da origen a diferentes tipos de depósitos sedimentarios. La depositación y resuspensión de estos sedimentos es la fuente de variaciones en la concentración de nutrientes y de gases disueltos en la columna de agua.
5. Durante el mezclado, las reacciones químicas dan lugar a una disminución y/o aumento en las concentraciones de los nutrientes disueltos. Así también, los cambios de temperatura y salinidad dan lugar a cambios en la solubilidad de los gases, que de esta manera, son añadidos o removidos.
6. La producción biológica y el metabolismo tienen una influencia significativa en la concentración de algunos de los nutrientes, así como de algunos de los gases (oxígeno y dióxido de carbono) en la columna de agua.

#### **1.5 Técnicas de estudio y evaluación del mezclado estuarino**

Debido a la diversidad de procesos que ocurren durante el mezclado estuarino, su estudio está basado en las concentraciones de los compuestos presentes. Sin embargo, esta metodología presenta graves problemas entre los cuales los más importantes son los siguientes (Duinker, 1980) :

1. La complejidad de los procesos estuarinos. Un estuario es un sistema dinámico, en el que los patrones de distribución de materiales disueltos y particulados están influenciados por una amplia gama de procesos, como son los biológicos, las condiciones climatológicas, el

flujo del río, flujo y reflujo de la marea, además de los cambios fisicoquímicos del medio producto de la mezcla de las aguas,

2. No linealidad. Algunas propiedades del agua no varían en relación directa con los cambios de salinidad o clorinidad, como es el caso del pH, la carga del material suspendido y la concentración del oxígeno disuelto.
3. Problemas analíticos. El comportamiento de un elemento durante el mezclado estuarino depende de su especie química ya sea en solución o en el particulado, aunque con algunas técnicas se puede determinar la concentración total de un elemento, no existen métodos para lograr determinar la concentración de un determinado elemento en sus diferentes formas químicas, lo cual adquiere gran relevancia en el estudio con los metales pesados. Adicionalmente, el cambio de condiciones fisicoquímicas entre las diferentes muestras del estuario crea una serie de problemas analíticos, que deben ser resueltos para poder tener resultados confiables.

Una estrategia práctica empleada comúnmente para investigar la remoción o adición de sustancias disueltas y particuladas del agua durante el mezclado estuarino, es comparar la distribución de un componente disuelto con la concentración calculada por dilución. Esta técnica se denomina acercamiento a través de los reactantes, y es útil cuando la concentración del constituyente es muy diferente entre el río y el agua de mar (Sholkovitz, 1976).

El índice de mezclado conservativo utilizado comúnmente es la salinidad, y con este método es posible descubrir el comportamiento no conservativo de remoción de un elemento cuando existe una diferencia entre la concentración medida y la calculada por dilución. La composición y formas en las cuales el elemento es removido pueden ser identificadas o no; cuando la remoción da origen a varias especies químicas de un mismo elemento. La situación se complica, pues es difícil dilucidar si el producto de la remoción es material suspendido o sedimentos, y aún peor si se desea distinguir entre el material aportado por el río, flóculos recién formados por el mezclado estuarino y sedimentos resuspendidos (Sholkovitz, 1976).

Una segunda alternativa para estudiar el mezclado estuarino, denominada acercamiento a través de los productos, se realiza en el laboratorio y consiste en preparar distintas combinaciones de agua dulce con marina, para obtener diferentes salinidades conocidas y medir las concentraciones de los constituyentes en la fracción disuelta y suspendida en las mezclas obtenidas. Esta estrategia es muy útil para evaluar y entender los procesos de remoción y disolución de materiales en el agua (Sholkovitz, 1976; Bale y Morris, 1981); no obstante, no considera las contribuciones del resto de los componentes del sistema, como son los sedimentos y la biota (Kemp, 1989).

## 1.6 Comportamiento de los nutrientes durante el mezclado estuarino

De todos los elementos que se encuentran presentes en el agua, los considerados como nutrientes son el fósforo, el nitrógeno y el silicio, ya que son los que, en condiciones normales, regulan el crecimiento y la productividad primaria del fitoplancton. En el medio natural las concentraciones mayores de estos elementos se encuentran en el agua dulce (Day y Yáñez-Arancibia, 1982; Kemp, 1989).

El nitrógeno es el elemento que fundamentalmente limita la producción primaria en aguas costeras y en los estuarios, aunque el fósforo llega a ser el limitante para el crecimiento de los organismos autótrofos en algunos estuarios, en ciertas épocas del año; sin embargo, la producción primaria del fitoplancton puede ser limitada por el silicio ya que es un elemento esencial para el crecimiento de las diatomeas y los silicoflagelados y una drástica reducción en la concentración de silicio puede suprimir la actividad metabólica de este tipo de células. Aunque otros elementos se requieren además del nitrógeno y el fósforo para el crecimiento de

los autótrofos, normalmente éstos no limitan la producción primaria (Kennish, 1986; Smith y Hitchcock, 1994).

El estudio del aporte y comportamiento de los nutrientes en los estuarios, involucra el análisis de las fracciones disuelta y particulada de las aguas y los componentes de los sedimentos del fondo, además se deben de tomar en cuenta procesos biológicos y de adsorción, desorción, transporte y transformación (Eyre, 1994; Freeman *et al.*, 1995; Davey y Watson, 1995).

Debido a que el suministro de nutrientes hacia el estuario está dado fundamentalmente por su carga en los ríos, el comportamiento de los nutrientes con respecto a la salinidad durante el mezclado estuarino es básicamente inverso (Balls, 1994).

Los ambientes estuarinos se distinguen por dos características muy particulares relacionadas con sus niveles de concentración de nutrientes y productividad:

- i. Son las áreas más intensamente fertilizadas del planeta y su aporte de nutrientes presenta una tendencia a aumentar, sobre todo debido a causas antropogénicas, (Day y Yáñez-Arancibia, 1982; Nixon *et al.*, 1986; Kemp, 1989); y
- ii. su alta productividad primaria está sostenida por el alto reciclamiento de nutrientes que ocurre en sus aguas, así como en sus sedimentos (Mee, 1979; Nixon *et al.*, 1986).

La concentración de nutrientes en los ríos y en los estuarios, está influenciada por el uso de la tierra en la cuenca de drenaje, en lugares donde existe una agricultura muy intensa como en las cuencas de los ríos Don y Ythan en Escocia, se encuentran niveles de concentración de nitratos y fosfatos significativamente más altos, en comparación con estuarios, donde la población y la agricultura son bajas, en estos últimos los niveles de concentración de los nutrientes son similares a los del agua costera (Balls, 1994; Eyre, 1994).

Balls (1994), después de haber estudiado ocho estuarios irlandeses, encontró que la variación en la concentración de los nutrientes disueltos durante el mezclado estuarino, es función del tiempo de descarga, ya que esto determina el tiempo en que los procesos biogeoquímicos propios del estuario pueden modificar las concentraciones de los nutrientes; de esta manera, los nutrientes se comportan conservativamente en estuarios con tiempos de descarga muy cortos y en los estuarios con tiempos de descarga largos, los procesos internos son más determinantes.

Asimismo, Balls (1997) encuentra una relación entre los niveles de concentración de los constituyentes y el tipo de comportamiento que presentan, observándose que cuando los niveles de nitrato, silicato y fósforo alcanzan los valores más altos en el año, el comportamiento durante el mezclado es conservativo.

### **1.7 Comportamiento de los metales pesados durante el mezclado estuarino**

El estudio del comportamiento de los metales pesados durante el mezclado estuarino es de fundamental importancia para comprender la influencia de los procesos estuarinos sobre cada uno de estos elementos, para poder predecir su comportamiento geoquímico, biodisponibilidad y posibles efectos sobre los organismos, así como comprender el papel que juegan los estuarios en el balance de masas entre los ríos y el mar.

Los ríos transportan metales hacia el océano en forma disuelta, coloidal y particulada, pero el proceso de mezcla en el estuario modifica la distribución de los metales en estas fracciones (Duinker, 1980).

El comportamiento químico de los metales pesados durante el mezclado estuarino juega un papel muy importante en todos los ciclos biogeoquímicos de estos elementos, y la remoción por floculación y el aporte por desorción son dos de los procesos no biológicos que operan principalmente en los estuarios (Sholkovitz, 1978).

El comportamiento de los metales durante el mezclado estuarino está relacionado fundamentalmente con el material particulado. Experimentos de laboratorio han mostrado que suspensiones que son estables en agua dulce se ven fuertemente desestabilizadas por la adición de agua salada, aún en concentraciones muy bajas. Sin embargo, estos procesos son reversibles, ya que las partículas se ponen nuevamente en agua dulce, ocurre una desfloculación (Duinker, 1980).

El comportamiento y la retención de cadmio, cobre, hierro, níquel, plomo y zinc se encuentran relacionados también con el tamaño del material suspendido en el cual son acarreados; así, en el estuario de Humber estos metales son atrapados en mayor cantidad cuando son transportados en sedimentos finos (Millward y Glegg, 1997).

La presencia de materia orgánica en el agua puede modificar la solubilidad, el potencial redox y el comportamiento de los metales durante la precipitación. La concentración de materia orgánica disuelta en los ríos es mayor que la de los metales traza y sus componentes fundamentales son las sustancias húmicas, cuya naturaleza anódina les permite establecer interacciones con los cationes metálicos, formando uniones complejas por adsorción superficial, intercambio aniónico y quelación. Algunos de los metales, como el cadmio, cobre, níquel y plomo presentan comportamiento conservativo (Duinker, 1980).

Para cada estuario y en cada estación del año, la influencia de la concentración del material suspendido orgánico e inorgánico, así como su composición y el tiempo de vaciado, son los factores dominantes que determinan el comportamiento de los metales pesados. En el estuario del río Tay, por ejemplo, se ha encontrado que la zona de mayor atrapamiento de metales es la zona donde la turbiedad es máxima (Owens y Balls, 1997).

## **1.8 Composición de los ríos de latitudes templadas, tropicales y subtropicales**

La composición química del agua de los ríos depende principalmente de los minerales que se encuentren disueltos en ella y se ve modificada por los procesos de intercambio iónico, mezcla, dilución, precipitación de compuestos por la concentración durante la evaporación, asimilación y reciclamiento de nutrientes, intercambio de gases con la atmósfera y descarga de aguas de desecho (Dyrssen, 1980; Faure, 1991).

Las cargas de nutrientes en los ríos, dependen del aporte de su cuenca de drenaje natural y de las zonas urbanas que en ellos descarguen, por lo que los ríos con influencia urbana presentan una mayor carga de amonio, fósforo disuelto y sólidos suspendidos totales y, en cambio presentan concentraciones bajas de material húmico (Aelion *et al.*, 1997).

De acuerdo con Biggs (1982) el límite superior del estuario se encuentra donde la clorinidad tiene un valor de 0.01 ppm y las relaciones de los componentes mayoritarios presentan relaciones diferentes a las del agua de mar (Kennish, 1986).

En las tablas 3, 4 y 5 se muestra la composición química de algunos de los ríos más grandes del mundo en éstas, se puede observar que con excepción de los ríos Grande y Colorado, la composición está dominada por  $\text{Ca}^{2+}$  y por el  $\text{HCO}_3^-$  estos iones se originan por la disolución de la calcita y la plagioclasa de las rocas intemperizadas.

**Tabla 3. Composición química promedio de algunos de los ríos mayores del mundo en latitudes templadas**

Río	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SiO <sub>2</sub>	Descarga km <sup>3</sup> /año
Mississippi	848	366	480	72	291	265	1902	126	580
St. Lawrence	624	144	231	26	186	148	1230	40	337
Mackenzie	823	428	306	28	251	376	1820	50	304
Columbia	474	210	271	41	99	178	1246	175	250
Yukon	773	226	118	36	20	229	1705	107	195
Nelson	823	560	1048	61	852	327	2361	43	110
Frazer	399	91	70	20	3	83	984	82	100
Colorado	2071	987	4148	128	2313	2811	2213	155	20
Río Grande	2720	987	5109	171	4824	2478	3000	499	2.4
Danubio	1223	370	393	26	550	250	3115	83	203
Rhin	1023	296	61	31	31	375	1869	62	
Ríos del Azov	1073	354	747	33	465	437	2230		158
Ríos de Nueva Zelanda	205	189	245	18	164	65	820	116	400
Promedio ± desviación estándar	1006 ±663	400.6 ±277.7	1017 ±1574	53 ±44	773 ±1310	617 ±873.6	1884 ±681.1	128 ±119	

\*Modificado de Faure, 1991  
Concentraciones en µM

**Tabla 4. Composición química promedio de algunos de los ríos mayores del mundo en latitudes subtropicales**

Río	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SiO <sub>2</sub>	Descarga km <sup>3</sup> /año
Paraná	135	99	240	46	166	33	508	238	567
Orange	449	321	585	59	299	75	1754	271	10
Ganges	611	206	214	79	96	88	1721	213	450
Promedio ± desviación estándar	398 ±118	208.7 ±90.65	346 ±169	61 ±14	187 ±84.2	65.3 23.5	1328 ±579.7	241 ±23	

\*Modificado de Faure, 1991  
Concentraciones en µM

**Tabla 5. Composición química promedio de algunos de los ríos mayores del mundo en latitudes tropicales**

Río	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SiO <sub>2</sub>	Descarga km <sup>3</sup> /año
Amazonas	130	41	66	20	31	18	328	120	7245
Orinoco	82	41	66	17	82	35	180	191	946
Ríos de Guyana	65	45	127	20	110	21	197	181	240
Magdalena	374	136	362	49	378	150	803	210	235
Congo	60	53	61	28	82	31	180	163	1230
Zambeze	242	91	175	31	28	31	410	200	224
Níger	102	107	153	61	37	10	590	250	190
Nilo	624	288	742	102	217	94	2197	349	83
Chang Jiang (Yangtsé-kiang.)	1123	263	179	31	116	186	2426	97	1063
Mekong	354	132	157	51	150	40	951	148	577
Promedio ±desviación estándar	316 ±319	120 ±85.3	209 ±196	41 ±25	123 ±102	61.6 ±58	826 ±785	191 ±67	

\*Modificado de Faure, 1991

Concentraciones en  $\mu\text{M}$

## 1.9 Composición química del agua de mar

El agua de mar consiste en una solución de sales inorgánicas, gases atmosféricos, trazas de materia orgánica y pequeñas cantidades de material particulado. La salinidad es la medida que determina la constitución de todos estos componentes, en 1899 el International Council for the Exploration of the Sea, en base a los datos obtenidos por Forch, Knudsen y Sorensen evaporando a 480 °C pesos conocidos de agua marina definió la salinidad como el peso en gramos de sales disueltas en un kilogramo de agua de mar, después de que todo el bromuro ha sido reemplazado por cloruro, todo el carbonato convertido a óxidos y la materia orgánica eliminada por combustión.

El agua de mar está constituida por diferentes componentes que pueden ser divididos en las siguientes fases (Millero y Sohn, 1991):

- a) Sólidos (material que no pasa a través de un filtro de 0.45  $\mu\text{m}$ ).
  - Material particulado orgánico (detritus).
  - Material particulado inorgánico (minerales).
- b) Gases.
  - Conservativos (N<sub>2</sub>, Ar, Xe).
  - No conservativos (O<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>).
- c) Coloides
  - Orgánicos.
  - Inorgánicos
- d) Fracción disuelta
  - Inorgánicos.

- Mayoritarios (> 1 ppm).
- Minoritarios (< 1 ppm).
- Solutos orgánicos

**Tabla 6. Componentes mayoritarios del agua de mar**

<b>ión</b>	<b>Concentración</b>
<b>Na<sup>+</sup></b>	10.7822
<b>Mg<sup>2+</sup></b>	1.2837
<b>Ca<sup>2+</sup></b>	0.4121
<b>K<sup>+</sup></b>	0.3991
<b>Cl<sup>-</sup></b>	19.3529
<b>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>	2.7124
<b>HCO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	0.1135
<b>Br<sup>-</sup></b>	0.0672
<b>CO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	0.0116
<b>B(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup></b>	0.0013
<b>B(OH)<sub>3</sub></b>	0.0203

### 1.9.1 Componentes mayoritarios (conservativos)

Se denominan componentes mayoritarios del agua de mar a aquellos cuya concentración es mayor a 1 ppm, estos son: Na<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, B(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>, F<sup>-</sup> y B(OH)<sub>3</sub>; todos ellos mantienen una relación constante entre ellos. La constancia de las proporciones de los componentes mayoritarios del agua de mar permite que se pueda medir la salinidad de una muestra conociendo la concentración de cloruros.

La relación de la salinidad con los cloruros es  $S = 1.80655 \text{ Cl}^-$  (UNESCO, 1962)

En la Tabla 6, se muestran los componentes mayoritarios del agua de mar y su concentración a una salinidad de 35.1709 (Wilson, 1975).

### 1.9.2 Componentes minoritarios

Los elementos minoritarios del agua del mar son los que tienen una concentración menor a 1 ppm, su comportamiento en el agua de mar en la mayoría de los casos se encuentra afectada por procesos biogeoquímicos, por lo que no son conservativos, entre ellos se encuentran casi todos los elementos, a excepción de los que se encuentran en cantidades muy bajas denominadas traza (Skirrow, 1975).

### 1.9.3 Nutrientes

Los nutrientes en el agua de mar son aquellos elementos que son consumidos por la biota, en particular por el fitoplancton para la producción primaria, estos presentan en la mayoría de los casos una carencia en la zona fótica (Skirrow, 1975).

## 1.10 Estudios previos en el área

### 1.10.1 Geológicos

Peraza (1973) realizó en esta área un estudio de las características geomorfológicas, y de la distribución de sedimentos, encontrando arenas en las zonas de las bocas de la laguna (Tonina y Gavilán) y sedimentos finos en el resto del sistema.

Dentro de las investigaciones en la geología del área de estudio se encuentra el trabajo de Ayala Castañares *et al.* (1994), en el cual se describen la geología y el origen del sistema, que se atribuye a la formación de barreras arenosas a partir de la estabilización del nivel actual del mar, que protegieron a una depresión marginal de la plataforma continental inundada durante la transgresión marina y limitada del norte al suroeste por antiguos depósitos aluviales lagunares y de playa.

Las características del sistema lagunar inicial se han visto modificadas principalmente por (a) la progradación y acreción de barreras arenosas recientes, formadas por antiguas líneas de playa, dunas incipientes y pantanos de manglar, (b) el desarrollo de la planicie aluvial del río Culiacán, singularizada por el relieve llano que desciende suavemente hacia el suroeste, los abundantes meandros tanto abandonados como activos y los cuerpos lagunares y estuarinos en avanzado proceso de rellenado con sedimentos aluviales, (c) el delta interior bilobulado del río Culiacán que tiende a segmentar el cuerpo inicial dando lugar a las lagunas Altata, hacia el Noroeste y Pabellón, al suroeste, (d) la acumulación y migración de amplios cordones de dunas arenosas que han sido un factor preponderante en las alteraciones de la morfología de la porción noroccidental de la laguna de Altata (Ayala Castañares *et al.*, 1994).

La característica dominante de los sedimentos en el sistema lagunar es su naturaleza arenosa, que oscila entre arenas limosas con grava y los limos arenosos clasificados como mal y muy mal clasificados. Los materiales propios del fondo de los canales naturales y de las áreas lagunares con influencia marina son arenas de grano fino, los sedimentos en las áreas del pantano son lodos formados por mezclas de limo y arcilla, muy mal clasificadas. La planicie de río Culiacán está formada por sedimentos de gran diversidad textural, comprendida desde las arenas con grava y arenas de grano medio, ambas poco abundantes, hasta los numerosos limos arenosos, arenas limosas y limos arcillosos.

### 1.10.2 Geoquímicos y de contaminación

Como antecedentes sobre aspectos de la geoquímica y de contaminación llevados a cabo en el área de estudio, se encuentran los realizados por Páez Osuna *et al.* (1992), que determinaron la distribución de carbono y fósforo en los sedimentos del cuerpo lagunar Altata-Ensenada del Pabellón. En este trabajo se muestra que hay diferencias muy marcadas en la concentración de materia orgánica, fósforo y la proporción entre sus especies orgánicas e inorgánica, en las diferentes secciones del cuerpo lagunar. En base a los resultados los autores proponen una zonación del cuerpo lagunar, en la que se hace evidente que las áreas cercanas a los ingenios azucareros y los drenes agrícolas los niveles de fósforo orgánico y materia orgánica se encuentran más elevados que en el resto del cuerpo lagunar.

El sistema lagunar de Altata-Ensenada del Pabellón está rodeado por una área de agricultura altamente tecnificada, donde grandes cantidades de pesticidas y fertilizantes son empleadas frecuentemente en la operación normal de los cultivos (UNPH, 1988). La mayor cantidad de los agroquímicos usados son pesticidas organofosforados y fungicidas metálicos, enriquecidos con manganeso, cinc y cobre, constituyen un aporte de estos metales al cuerpo lagunar (IAEA, 1990).

Para hacer un seguimiento de los niveles de concentración de algunos contaminantes como los metales pesados y pesticidas, se realizan análisis de composición de moluscos

bivalvos para conocer los niveles de concentración de los contaminantes presentes en el tejido de estos animales, ya que los bivalvos son filtradores sésiles, concentran los contaminantes que se encuentran en su medio ambiente y esto los habilita como centinelas de los niveles de contaminación del ecosistema (IAEA, 1990).

Los estudios de concentración de metales pesados (Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni y Zn) en tejido de moluscos bivalvos recolectados en el sistema lagunar Altata-Ensenada del Pabellón son: en mejillones (Páez Osuna *et al.*, 1994), en ostiones (Páez Osuna *et al.*, 1993a) y en almejas (Páez Osuna *et al.*, 1993b).

En los mejillones Páez Osuna *et al.* (1994), encontraron niveles de concentración de hierro y cinc entre cuatro y veinte veces superiores a los valores basales para estos organismos (Marmolejo Rivas y Páez Osuna, 1990), en una estación de recolecta localizada a la salida de la laguna de Chiricahueto, que es un área que recibe las descargas agrícolas semiurbanas y de industria azucarera (Páez Osuna *et al.*, 1992). En base a las concentraciones determinadas y por comparación con valores descritos en la literatura, se considera que los ostiones del complejo lagunar de Altata Ensenada del Pabellón se encuentran moderadamente contaminados con cobre y cinc en particular en la zona de la boca del río Culiacán y en la Ensenada del Pabellón (Páez Osuna *et al.*, 1993b).

De acuerdo con los valores de concentración encontrados en las almejas de Altata-Ensenada del Pabellón y comparándolas con los niveles de concentración de otras almejas de diferentes partes del mundo se llegó a la conclusión de que el sistema lagunar se encuentra moderadamente contaminado con la mayoría de los metales analizados (Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni y Zn) lo que es de esperar en una zona que recibe las descargas de industria agrícola tecnificada y de una zona habitada por aproximadamente un millón de personas (Páez Osuna *et al.*, 1993b).

Además del trabajo hecho en moluscos bivalvos en el sistema lagunar se han hecho análisis de concentración de metales pesados (Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb y Zn) en tejido de peces (Izaguirre Fierro *et al.*, 1992), estos organismos también pueden usarse como especies bioindicadoras de contaminación, los niveles de concentración de los metales analizados en los peces fueron más altos en los peces capturados en las zonas de la laguna que reciben descargas de drenes agrícolas, estos datos indican que la presencia de escurrimientos de desechos agrícolas da lugar a una mayor concentración de algunos metales pesados en los organismos. Cabe aclarar que el metal que se encontró en concentración más elevada fue el cobre, aunque la concentración determinada siempre estuvo dentro de los límites permisibles que marcan las normas internacionales para el consumo de mariscos.

Green Ruiz (1996), realizó un estudio de la concentración total y la fracción biodisponible de los metales pesados en sedimentos, obtenidos de una red de muestreo de 59 sitios, la cual cubre casi en su totalidad el sistema lagunar, así como el nacimiento de los ríos Humaya y Tamazula, que dan origen al río Culiacán.

Entre las conclusiones de este trabajo destaca:

De acuerdo con las anomalías de las concentraciones de metales pesados totales con respecto al litio como elemento conservativo, sobresale la plata, en sitios ubicados en puntos que reciben descargas agrícolas, con factor de enriquecimiento promedio de (FE) 3.51, para el hierro dos estaciones que se hallan ubicadas en las desembocaduras de los esteros que reciben escurrimientos agrícolas (FE=1.2); para el manganeso F-E=1.14 estaciones relacionadas con los escurrimientos provenientes de la laguna Chiricahueto.

En el sistema lagunar la concentración de metales pesados en las diferentes fracciones está influenciada por la salinidad del agua suprayacente, así para plata, aluminio, cromo, cobre, hierro, litio, manganeso, níquel, plomo y cinc, se observó en general: que a mayor salinidad las concentraciones de los metales fueron menores en los sedimentos.

De acuerdo al índice de geo-acumulación promedio para cada metal, los sedimentos del sistema lagunar están entre no contaminados y moderadamente contaminados con plomo, plata, aluminio, cobre, hierro, litio, cobalto y manganeso y no contaminados con cinc, níquel, cromo, vanadio y cadmio. La secuencia de magnitud fue  $Cd < V < Cr < Ni < Zn < Mn < Co < Li < Fe < Cu < Al < Ag < Pb$ .

Readman *et al.* (1992) determinaron la presencia de pesticidas organofosforados en sedimentos del sistema lagunar. Las concentraciones encontradas para estos compuestos están relacionadas con los drenes agrícolas. Por la degradación y dilución de estos compuestos se presenta un gradiente en la concentración, encontrándose los valores más altos en los puntos próximos a los drenes agrícolas con una posterior disminución al alejarse de estas zonas.

Dentro de los pesticidas más comunes se encuentran el clorpyrifos (0,0-dietil 0-3,5,6-tricloro-piridil fosfotionato), con los niveles de concentración más altos en las zonas aledañas a los drenes agrícolas, con un subsecuente gradiente de disminución. Las concentraciones de clorpyrifos fueron más altas que las encontradas para pp'-DDT y Dieldrin.

Las altas concentraciones de clorpyrifos en los sedimentos presentan una variación de tipo estacional presentando los valores más altos en el mes de febrero, que es la época del año cuando son aplicados y una variación de tipo espacial en relación de mayores concentraciones en las zonas aledañas a los campos de horticultura.

La alta concentración del clorpyrifos (0.4 mg/l), en los sedimentos se explica debido a que estos compuestos son pocos solubles en el agua, comparados con el malatión (145 mg/l) y el paratión (24 mg/l)

Carvalho *et al.* (1994) realizaron un estudio de la presencia de organofosforados en la biota del cuerpo lagunar. Las concentraciones de pesticidas en los mejillones y ostiones fueron mayores en las zonas aledañas a las descargas de los campos agrícolas para Toxafeno 30 ng/g peso seco, eldrin 17 ng/g peso seco, Dieldrin 4.5 ng/g peso seco, pp'-DDT 2.8 ng/g peso seco y endosulfan 140 ng/g peso seco este último alcanza valores altos probablemente por el fenómeno de la bioacumulación.

En almejas los niveles encontrados variaron entre 0.25 a 15 ng/g de peso seco para Lindano, DDT, desechos metabólicos de DDT, eldrin y endosulfano.

En huevos de pájaros de la región se encontraron los valores más altos, DDE 15.2 µg/g de peso seco, Dieldrin 1.09 µg/g de peso seco, endosulfan-sulfato y 8.6 ng/g de peso seco, debido a que las concentraciones en los huevos de pájaro son varios ordenes de magnitud mayores que las encontradas en los moluscos se puede decir que existe una biomagnificación a través de la cadena alimenticia (Carvalho *et al.*, 1994)

En los sedimentos la vida media de degradación se incrementa entre 10 y 100 veces, aunado a que hay una adsorción rápida en los sedimentos, la persistencia de estos compuestos en el sistema lagunar se aumenta (IAEA, 1996).

### 1.10.3 Biológicos

Dentro de los estudios biológicos en el sistema lagunar Altata Ensenada del Pabellón se encuentra el trabajo de Salgado Barragán (1993), que se realizó del estudio de organismos bentónicos recolectados en diferentes sitios en la zona de la Ensenada del Pabellón en los años de 1990 y 1991.

En el citado trabajo se presenta la identificación de moluscos pertenecientes a las clases de Bivalvia, Gastropoda, Polyplacophora, Cephalopoda y Scaphopoda, y crustáceos decápodos de los subórdenes Dendrobranchiata y Pleocyemata. La distribución de las especies identificadas se relacionó a los factores ambientales de salinidad, temperatura, tipo

de sedimento y presencia o ausencia de manglar. Las conclusiones de este trabajo señalan que alrededor del 70% de los componentes específicos lo constituyeron las especies raras (especies de los cuales se obtuvo uno o muy pocos especímenes a lo largo de todo el trabajo), agrupadas la mayoría de ellas, entre las especies de afinidad marina. Por otro lado se presentan una serie de especies con una amplia distribución en la laguna, que al parecer son características de la misma. La distribución geográfica de las especies identificadas es en un alto porcentaje de latitudes tropicales y en un número mucho menor las cálido-templadas. Una conclusión importante de este trabajo es que en comparación con otros sistemas lagunares el sistema de Altata-Ensenada del Pabellón es una laguna rica en especies de crustáceos y moluscos.

En las mismas fechas y estaciones de recolecta que realizó Salgado Barragán (1993), Mendoza (1994), realizó un estudio de abundancia y distribución de copépodos meiobentónicos intermareales. Las conclusiones que se presentan en este trabajo son: (a) los copépodos se encuentran ampliamente distribuidos en el área ya que se encontraron en todos los sitios estudiados, (b) la influencia de las variables ambientales en la distribución muestra una coincidencia entre las densidades más altas y las salinidades bajas, temperaturas altas y sedimentos lodosos, (c) el porcentaje mayor de los copépodos se encuentra localizado en la parte superficial del sedimento de 0 a 3 cm. Los valores más altos de densidad se ubicaron en la porción noroeste de la laguna y en las estaciones cercanas a la desembocadura del río Culiacán.

Otro estudio hecho sobre la fauna meiobentónica en muestras de sedimento de la zona intermareal del sistema lagunar Altata-Ensenada del Pabellón es el realizado por Gómez Noguera (1993). Las conclusiones de este trabajo son: (1) el grupo dominante es el de los nemátodos (92.04%) seguido por los copépodos (3.07%) y los foraminíferos (3.06%). (2) La densidad de la meiofauna está determinada por la profundidad y el contenido de carbono y nitrógeno en el sedimento, presentándose las mayores densidades en las partes superficiales del sedimento y en los sitios con las mayores concentraciones de nitrógeno y fósforo, asimismo (3) Las densidades más altas se encuentran asociadas a los sedimentos limosos y arcillosos, (4) Los valores más altos de densidad se encuentran asociados con altas temperaturas y bajas salinidades.

Una aportación que vale la pena mencionar de este último trabajo es el que la relación nemátodo/copépodo, utilizada como índice de contaminación orgánica es útil en esta zona, ya que se encontraron los valores más altos de esta relación en las zonas con alto contenido de materia orgánica. Debido a esto, el autor considera a la zona de la desembocadura del río Culiacán como ligeramente contaminada por materia orgánica.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1 Generales

1. Determinar los niveles de concentración de material disuelto y particulado y variables fisicoquímicas y biológicas asociadas, en las aguas estuarinas de la laguna costera Altata-Ensenada del Pabellón que está influenciada por los desechos de descargas agrícolas y urbanas, transportadas por el río Culiacán.
2. Conocer el comportamiento de los nutrientes, hierro y manganeso, disueltos y particulados, debido al gradiente halino, en la zona en que se mezclan las aguas de la laguna costera Altata-Ensenada del Pabellón y las descargas del río Culiacán.
3. Conocer la influencia de los cambios estacionales sobre los niveles de concentración y el comportamiento del material disuelto y particulado referido en la zona de mezclado estuarino.
4. Estimar los flujos máxicos de los nutrientes, hierro y manganeso disueltos y particulados, transportados por el río Culiacán hacia la cuenca de captación de la laguna costera Altata-Ensenada del Pabellón.

### 2.2 Particulares

1. Medir los niveles de concentración de nutrientes (nitrógeno, fósforo y silicio) y metales (hierro y manganeso), disueltos y unidos a material particulado, así como las variables fisicoquímicas (temperatura, pH, alcalinidad y clorinidad) y de contribución orgánica (sólidos suspendidos totales, clorofila *a*, materia orgánica en el particulado, ácidos húmicos y demanda bioquímica de oxígeno) indicadores de la calidad del agua, en el río Culiacán y el estuario adyacente.
2. Evaluar la variabilidad de los niveles de concentración de los constituyentes considerados, con base al patrón de distribución espacial e influencia estacional.
3. Analizar el comportamiento de los constituyentes estudiados, con base en la influencia del régimen halino, en la zona de mezclado estuarino.
4. Conocer las relaciones que existen entre las variables estudiadas.
5. Identificar por medio de la aplicación de diagramas de mezclado estuarino si los compuestos y/o elementos tienen cambios fisicoquímicos y sus consecuencias en la concentración.
6. Determinar cuales son los factores que regulan el comportamiento de las variables analizadas durante el proceso de mezclado estuarino.
7. Estimar el aporte y/o remoción de los constituyentes considerados, como consecuencia de los procesos de mezcla en la zona estuarina.
8. Evaluar el aporte neto de materiales procedente del río Culiacán al estuario y laguna costera adyacente.
9. Calcular el balance de masa de los metales y material particulado en el estuario del río Culiacán.
10. Evaluar el estado de calidad de agua del río Culiacán y su estuario, con base a la comparación con datos de otros sistemas fluviales y estuarinos del mundo, publicados en la literatura especializada.

### 3. MATERIALES Y MÉTODOS

#### 3.1 Área de estudio

El complejo lagunar de Altata-Ensenada del Pabellón se localiza en la parte central del litoral del estado de Sinaloa (noroeste de México) entre los 107°30' y 107°58' de longitud occidental y los 24°20' y 24°40' de latitud septentrional (Figura 1).

Dentro de la clasificación de las lagunas costeras de México, se le considera del tipo III A (I D), es decir, laguna costera con barrera de plataforma interna, en la cual los ejes de orientación son paralelos a la línea de costa y con afluentes de agua dulce permanente que le confieren condiciones de hiposalinidad (Lankford, 1977).

El cuerpo lagunar principal es relativamente estrecho y de forma alargada, con el eje mayor paralelo a la costa. Tiene una extensión aproximada de 360 km<sup>2</sup> y una profundidad menor a 8 m. Se comunica con el mar a través de dos bocas: una permanente, denominada la Tonina, con dos km de ancho y la otra temporalmente abierta, denominada la boca del Gavilán, con medio kilómetro de ancho.

El complejo lagunar se compone de dos subsistemas (Peraza, 1973; Ayala Castañares *et al.*, 1994):

(1) La bahía de Altata, con 20 km de largo y 3 km de ancho, se encuentra separada del mar por una barra denominada Península de Quevedo, que tiene una longitud de 28 km, una anchura de 1 km y una profundidad media de 5.0 m; (2) la Ensenada del Pabellón cuya barra arenosa se conoce como la Península de Lucernilla y alcanza una longitud de 38 km, una anchura de 2 km y una profundidad promedio de 1.5 m.

Sinaloa es el primer productor nacional de hortalizas (CAADES, 1986), los municipios de Culiacán y Navolato integran el área de más intensa y tecnificada actividad agrícola, con un total de 270,000 ha dedicadas al cultivo. Esta zona se encuentra ubicada en la cuenca de drenaje asociada al sistema lagunar de Altata-Ensenada del Pabellón, que cuenta con una superficie de 17,195 km<sup>2</sup> (INEGI, 1987) y un escurrimiento promedio de 3,2x10<sup>6</sup> m<sup>3</sup> por año, misma que a través del río Culiacán recibe las descargas de agua de retorno agrícola, de los efluentes de dos importantes ingenios azucareros (Antonio Rosales en Costa Rica y la Primavera en Navolato) así como descargas municipales de los asentamientos cercanos.

Las cuencas de drenaje del río Culiacán y del sistema lagunar representan el 14% de la zona de riego del país, el 42% de la zona de riego del estado de Sinaloa y el 39% del producto interno del estado; su producción es de 8 millones de toneladas al año (IAEA, 1996).

El río Culiacán fluye durante todo el año y su cuenca de captación tiene una superficie aproximada de 17,700 km<sup>2</sup> de los cuales 16,700 km<sup>2</sup> corresponden a sus principales tributarios, el río Humaya y el Tamazula con 12900 y 3800 respectivamente. Asimismo, recibe las descargas residuales de la ciudad de Culiacán y tiene una superficie de captación de 1000 km<sup>2</sup>.

El río Culiacán desemboca en la porción central del estrechamiento del sistema lagunar, muy cerca de su boca principal (La Tonina).

En el nacimiento del río Culiacán se encuentra construida una planta "derivadora" de la Comisión Nacional del Agua, en ella se controla y se distribuye el agua de los ríos Tamazula y Humaya, el agua de ambos ríos es repartida al río Culiacán y dos canales de riego agrícola que corren paralelos al mismo, uno a cada lado de su margen. En los años en que se realizó el presente trabajo (1994-95), debido a la sequía, casi la totalidad del agua de los ríos Humaya y

Tamazula fue empleada en el riego, por lo que fue enviada a los canales de riego y solamente una mínima parte fue vertida al río, debido a esto, se puede considerar que la parte más importante del agua del río se originó a partir de las aguas residuales de la ciudad de Culiacán (Comisión Nacional del Agua, comunicación personal).

El clima de la región es cálido, con lluvias abundantes en verano y parte del otoño con precipitaciones máximas en julio y agosto con sequía en invierno y primavera. De acuerdo con García (1964), el área de estudio se encuentra ubicada dentro de una zona semiárida con un régimen de lluvias en verano y una precipitación anual promedio de 472 mm. Los vientos que predominan provienen del oeste y del noroeste en invierno y del oeste y suroeste en verano.

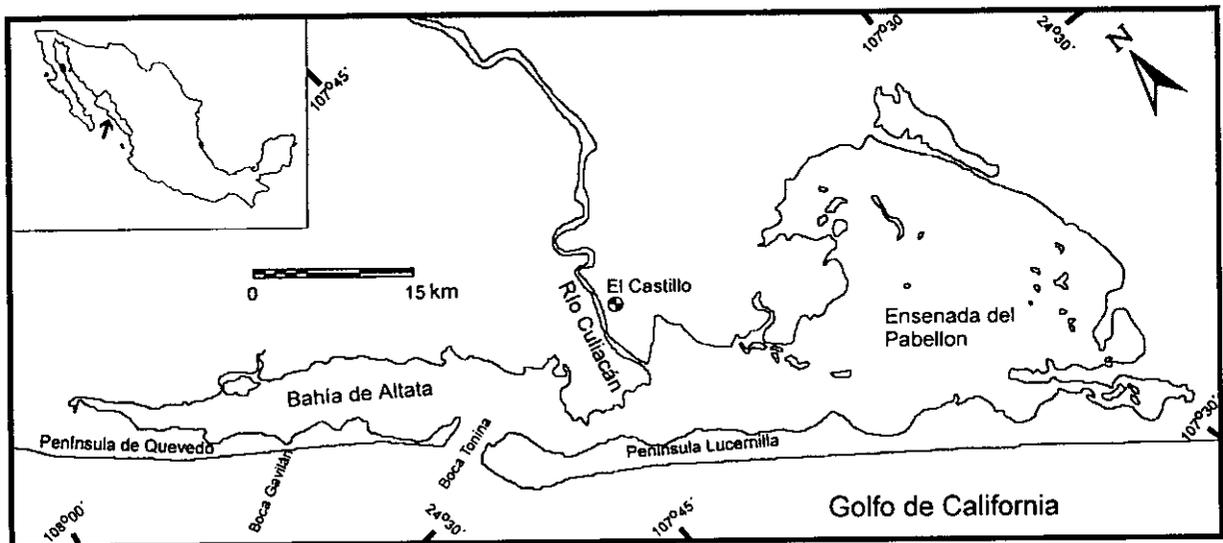


Figura 2. Área de estudio. Sistema lagunar Altata-Ensenada del Pabellón y río Culiacán

### 3.2 Muestreo

Se llevaron a cabo ocho campañas de muestreo de conformidad con el calendario que se presenta en la Tabla 7.

En cada campaña, el muestreo se inició en horas cercanas a la pleamar, a partir del poblado denominado El Castillo, navegando río arriba, hasta encontrar el sitio donde el valor de salinidad medida *in situ* con un refractómetro, tuvo un valor menor a 1 ppm, en este sitio se tomó la primera muestra, las estaciones se ubicaron sucesivamente navegando río abajo definiendo el sitio de muestreo por la salinidad, en intervalos de 2 ppm, terminando en las inmediaciones marinas, donde la salinidad alcanza valores típicos para este medio (32-35 ppm), de esta manera se realizaron entre 11 y 17 estaciones por cada día estudiado.

El procedimiento de muestreo descrito se planteó con la suposición de que las muestras se toman de la misma masa de agua dulce durante su mezcla con el agua marina, al ir descendiendo conjuntamente con la marea, con esta estrategia los sitios de muestreo quedaron definidos por la salinidad y además permitió encontrar las salinidades de manera ordenada y continua.

La localización geográfica de cada salinidad no es constante a lo largo del día así como del año, por lo que el sitio de las estaciones no fue exactamente el mismo en todas las campañas de muestreo.

Aunque la estrategia de muestreo fue encaminada a tener todo el intervalo de salinidades desde agua dulce hasta marina, en algunos casos no fue posible obtenerlo debido a condiciones climáticas adversas o a las condiciones de flujo del río.

**Tabla 7. Características de las campañas de muestreo**

No.	Fecha	No de estaciones	Tipo de marea	Estación
1	13 de marzo de 1994	17	Sicigia	invierno tardío
2	23 de abril de 1994	18	Sicigia	primavera
3	29 de mayo de 1994	17	Sicigia	primavera
4	28 de agosto de 1994	15	Cuadratura	verano
5	20 de noviembre de 1994	16	Sicigia	otoño
6	29 de enero de 1995	17	Sicigia	invierno
7	30 de abril de 1995	16	Sicigia	primavera
8	18 de junio de 1995	11	Cuadratura	primavera tardía

### 3.3 Recolecta de las muestras

En cada una de las estaciones de muestreo se colectó agua subsuperficial (<1 m) en un recipiente con capacidad aproximada de 20 litros, del cual, se tomaron los siguientes grupos de submuestras:

- a) Agua sin filtrar, para las determinaciones de nitrógeno amoniacal, fósforo total, complejos húmicos y demanda bioquímica de oxígeno. Estas muestras se tomaron directamente del recipiente, con pipeta automática de 4 ml para el análisis de nitrógeno amoniacal y con pipeta graduada de 10 ml para el de fósforo total. Para determinar la demanda bioquímica de oxígeno por autoconsumo en 48 h ( $DBO_{48}$ ) y la concentración de ácidos húmicos, se colectó un litro de agua en un frasco de polietileno para cada de los análisis.
- b) Agua filtrada con membranas de nitrocelulosa de  $0.45\mu\text{m}$  (Millipore™ type HA), para la determinación de silicato, nitritos, nitratos, fósforo disuelto, alcalinidad total y cloruros, así como para el análisis de la fracción disuelta de manganeso y hierro. La muestra filtrada se separó en dos alicuotas, (1) una a la que se le adicionó una gota de  $\text{HgCl}_2$  concentrado al 4% como conservador (Kirkwood, 1992) para el análisis posterior de nutrientes y (2) adicionada con 2 gotas de  $\text{HCl}$  como conservador para la determinación de metales. Ambas alicuotas se les almacenó en frío sobre hielo en recipientes de plástico, hasta su análisis.
- c) Material particulado. Se utilizaron filtros de fibra vidrio con diámetro de malla de 1.2m (Whatman™ del tipo GF/C) y de nitrocelulosa con diámetro de poro de  $0.45\mu\text{m}$  (Millipore™ tipo HA) ambos para la determinación de sólidos suspendidos. Adicionalmente se utilizaron filtros GF/C para el análisis de pérdidas de peso por ignición y clorofila  $a$ , y filtros de nitrocelulosa previamente lavados con  $\text{HCl}$  2N para utilizarlos en la determinación de manganeso y hierro suspendido.

### **3.4 Medición de variables *in situ***

#### **3.4.1 Oxígeno disuelto**

La concentración de oxígeno disuelto en agua se determinó directamente en el sitio de la recolecta con un oxímetro Orion™ modelo 820, el cual se calibró antes de cada determinación empleando el procedimiento descrito por el manual de operación del mismo equipo, el que además da la posibilidad de verificación de la calibración.

#### **3.4.2 pH**

Se midió utilizando un potenciómetro marca Orion™ Research modelo 407A, estandarizado con amortiguadores de referencia (pH = 7.0 y 4.0) de la misma marca.

#### **3.4.3 Salinidad por refractometría**

Se determinó utilizando un refractómetro Leica™ modelo 10419, el cual se calibró antes de cada campaña de muestreo, con agua destilada.

#### **3.4.4 Temperatura**

Se midió directamente en el sitio de la recolecta con el termistor integrado al oxímetro Orion™ modelo 820.

### **3.5 Experimentos de mezclado estuarino en el laboratorio**

#### **3.5.1 Obtención de las agua fluvial y marina**

El agua fluvial se obtuvo en el río Culiacán en la ribera del poblado "El Limoncito", que se encuentra ubicado a 20 km de la desembocadura, los días 18 de junio y 10 de diciembre de 1995. El agua marina se obtuvo en las inmediaciones de Mazatlán en las playas de la localidad de "Los Cerritos" el día 20 de junio del mismo año.

Las aguas marina y fluvial se filtraron inicialmente por filtros de fibra de vidrio con diámetro de poro de  $1.2\mu$  (Whatman™ del tipo GF/C) y al agua así obtenida se filtró nuevamente utilizando membranas de nitrocelulosa con diámetro de poro de  $0.45\mu\text{m}$  (Millipore™ tipo HA).

#### **3.5.2 Mezclado del agua**

Los experimentos de mezclado estuarino se realizaron siguiendo los procedimientos y basado en los resultados de Sholkovitz (1976, 1978).

Los experimentos se realizaron de la siguiente manera: se mezclaron las aguas descritas en la sección 3.5.1, en diferentes proporciones para obtener un continuo de salinidades con una distancia de 2 ppm entre ellas, una vez hecha la mezcla se les dejó reaccionar a temperatura ambiente por 30 minutos. Después de transcurrido este tiempo se tomaron las muestras para fósforo total y nitrógeno amoniacal, el resto de la mezcla se filtró por membrana de nitrocelulosa con diámetro de poro de  $0.45\mu\text{m}$ , al agua filtrada se les determinó la concentración de nitrito, nitrato, fósforo disuelto y silicatos, como se describe en las secciones correspondientes. En los filtros se determinó la concentración de sólidos suspendidos.

### 3.6 Métodos analíticos

En la Tabla 8 se presentan las características generales de las técnicas analíticas empleadas en el presente trabajo, como lo son el principio de la técnica, el método de conservación de la muestra y el límite de detección y coeficiente de variación.

El coeficiente de variación y el límite de detección se calculó como se describe en la sección 3.6.14.

Todas las técnicas, se describen brevemente en las siguientes secciones.

**Tabla 8. Técnicas analíticas**

Parámetro	Técnica analítica	Conservación	LD. †	C.V. ‡	Fuente
Alcalinidad (meq)	Titulación	Hermeticidad	0.34	5.0	(5,9)
Clorofila <i>a</i> (µg/l)	Espectroscópica	Congelación	7.8	8.3	(4)
Cloruros (mg/l)	Titulación	Hermeticidad	0.28	0.3	(1)
Hierro (mg/l)	Absorción atómica	HCl	0.3	25	(7, 8)
Manganeso (mg/l)	Absorción atómica	HCl			(7, 8)
NH <sub>3</sub> /NH <sub>4</sub> (µM)	Colorimétrica	No almacenar	6.0	20	(2, 10)
NO <sub>2</sub> (µM)	Colorimétrica	HgCl <sub>2</sub> /frío	0.12	5.6	(1, 6, 10)
NO <sub>3</sub> (µM)	Colorimétrica	HgCl <sub>2</sub> /frío	0.21	8.0	(1, 6, 10)
PO <sub>4</sub> (µM)	Colorimétrica	HgCl <sub>2</sub> /frío	0.70	2.5	(1, 6, 10)
Silicio (µM)	Colorimétrica	HgCl <sub>2</sub> /frío	1.2	3.0	(2, 10)

† Límite de detección =  $3\sigma_{n-1}$  y  $n \geq 6$

‡ Coeficiente de variación =  $(\sigma_{n-1}/\bar{x}) \times 100$

Fuentes: (1) Strickland y Parsons, 1968; (2) Solórzano, 1969; (3) Páez Osuna *et al.*, 1990; (4) Holm-Hansen y Riemann, 1978; (5) Culberson, 1970; (6) Kirkwood, 1992; (7) Riley y Taylor, 1968; (8) Páez Osuna *et al.*, 1987 (9) Páez-Osuna y Osuna López (1990) Páez-Osuna *et al.* (1997).

#### 3.6.1 Ácidos húmicos

El análisis de la concentración en agua de ácidos húmicos se realizó según describe Martin (1972). El método consiste en hacer una precipitación de los húmicos presentes en el agua con alcohol isoamílico y ácido acético. El precipitado se recolecta en un filtro de fibra de vidrio, se lava con alcohol etílico y se disuelve en una solución de NaOH 0.5M a la cual se le determina la absorbancia a 520 nm. La concentración de ácidos húmicos se obtiene interpolando la absorbancia obtenida en una curva patrón de estándares de ácidos húmicos a diferentes concentraciones.

El estándar de ácidos húmicos utilizado en el presente estudio se obtuvo con un proceso de purificación a partir de sedimentos del río Cullacán, en la zona donde ocurre el mezclado estuarino y se llevó a cabo tal como lo describe Martin (1972).

### 3.6.2 Alcalinidad total

La determinación de la alcalinidad total del agua se llevó a cabo como lo indica Culberson (1970), utilizando ácido clorhídrico 0.7M. El límite de detección calculado para esta técnica fue de 0.34 y el coeficiente de variación del 5.0 % en un nivel de alcalinidad de 2.5 meq/l.

### 3.6.3 Nitrógeno amoniacal (Amonio más amoniaco $\text{NH}_3+\text{NH}_4^+$ )

La determinación de nitrógeno amoniacal se realizó con base en la técnica descrita por Solórzano (1969), que consiste en tratar a la muestra en un medio alcalino de citrato de sodio con hipoclorito de sodio para crear condiciones oxidantes, en presencia de fenol y nitroprusiato de sodio como catalizador, para formar el compuesto azul de iodofenol del cual se mide la absorbancia a 640 nm. La concentración de nitrógeno amoniacal en la muestra se calculó usando el método de adición de estándares que se utilizó debido a la variación de la composición del agua estudiada entre las muestras de una misma campaña de muestreo. Este método permite eliminar las interferencias debidas a la composición y condiciones fisicoquímicas de la muestra y por esto, se utiliza en técnicas analíticas en las que la composición y las condiciones fisicoquímicas afectan de manera muy importante la determinación.

El límite de detección fue de 6.0  $\mu\text{M}$  y el coeficiente de variación del 20% a un nivel de 12  $\mu\text{M}$ , cabe señalar que el coeficiente de variación de esta técnica disminuye al aumentar la concentración en la determinación, así a un nivel de 100  $\mu\text{M}$ , el coeficiente de variación es del 2%.

### 3.6.4 Clorofila *a*

La determinación y cálculo de la concentración de los pigmentos fotosintéticos se realizó como se describe en Rodier (1981), con la modificación de Holm-Hansen y Riemann (1978), que substituye la acetona por metanol. El límite de detección fue de 7.8  $\text{mg l}^{-1}$  y el coeficiente de variación del 8.5 % para un nivel de 31  $\text{mg/l}$ .

### 3.6.5 Cloruros

La determinación de la concentración de cloruros se llevó a cabo por titulación con nitrato de plata, como lo describe Strickland y Parsons (1968) y Páez-Osuna y Osuna López (1991). El límite de detección para esta técnica fue de 0.28  $\text{ppM}$  y el coeficiente de variación del 0.3 % para un nivel de cloruros de 1  $\text{ppM}$ .

### 3.6.6 Demanda bioquímica de oxígeno

La determinación de la demanda bioquímica de oxígeno se realizó por autoconsumo en 48 horas como lo describe Rodier (1981), Esta técnica consiste en saturar a la muestra de agua con oxígeno por medio de un burbujeo intenso, después del cual se determina la concentración de oxígeno disuelto y coloca en un recipiente hermético en la obscuridad y a temperatura constante por 48 horas, una vez transcurrido este tiempo se determina nuevamente la concentración de oxígeno disuelto y la diferencia entre la concentración inicial y la final se denomina la demanda bioquímica de oxígeno.

### 3.6.7 Fósforo disuelto y total ( $\text{PO}_4(\text{s})$ y $\text{PO}_4(\text{total})$ )

La determinación de las concentraciones de fósforo reactivo y fósforo total en el agua se realizó por el método colorimétrico con molibdato de amonio como lo describe Strickland y Parsons (1968). El límite de detección para fósforo de la técnica fue de 0.7  $\mu\text{M}$  y el coeficiente de variación del 2.5 % para una concentración de 1  $\mu\text{M}$ .

Para la determinación del fósforo total, la muestra de agua sin filtrar obtenida como se describe en la sección 3.3 en el inciso "a", se oxida a alta presión y temperatura en presencia de persulfato de potasio, al producto de esta digestión se le realiza la determinación de fósforo disuelto (Grasshoff *et al.*, 1983).

### **3.6.8 Hierro y manganeso**

#### **3.6.8.1 Disuelto**

La determinación de metales pesados en el agua y en el particulado se llevó a cabo por espectroscopia de absorción atómica, como la describen Páez Osuna *et al.* (1987).

Para eliminar en el cálculo de la concentración el posible efecto de las diferentes salinidades, la determinación se realizó por el método de adición de estándares.

#### **3.6.8.2 Particulado**

A los filtros obtenidos como se describió en la sección 3.3 inciso "c", se colocaron en agua regia invertida en "bombas" de Teflón™ que se cerraron herméticamente y sometieron a una temperatura de 120 °C por 12 horas (Páez-Osuna *et al.*, 1997). Posteriormente el agua regia se centrifugó por 5 minutos a 3,000 r.p.m., al sobrenadante se le determinó absorbancia.

El cálculo de la concentración se realizó interpolando los valores de concentración, a partir de la absorbancia en una recta obtenida con estándares de concentración conocida.

### **3.6.9 Nitratos (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)**

La concentración de nitratos se obtuvo usando la técnica de determinación descrita en Strickland y Parsons (1968), reduciendo la muestra en una columna de cadmio-cobre. Las muestras son tratadas posteriormente de acuerdo al método para la determinación de nitritos. El cálculo de la concentración de la muestras se realizó por interpolación en curvas de calibración preparadas a tres salinidades diferentes: 32, 16 y 8 ya que el método sufre cierta influencia por la presencia de sales. El límite de detección para la técnica de la medición de la concentración de nitratos fue de 0.21 µM y el coeficiente de variación del 8 % para un nivel de 1.25 µM.

### **3.6.10 Nitritos (NO<sub>2</sub>)**

La determinación de la concentración de nitritos se llevó a cabo con el método que describen Strickland y Parsons (1968), en el cual los nitritos se hacen reaccionar con sulfanilamida en solución ácida para formar un compuesto, que al reaccionar con 1-N-naftiletildiamina (NED) que produce un tinte altamente coloreado debido a un compuesto azoico al cual se mide su absorbancia a 543 nm.

El cálculo de la concentración de la muestras se realizó por interpolación en curvas de calibración preparadas a tres salinidades diferentes: 32, 16 y 8 ya que el método sufre cierta influencia por la presencia variable de sales. El límite de detección para nitritos del método fue de 0.12 µM y el coeficiente de variación del 5.6 % para una concentración de 1 µM.

### **3.6.11 Silicio (Si)**

La determinación de la concentración de silicato reactivo en el agua se hizo como la describen Strickland y Parsons (1968), por el método colorimétrico con molibdato de amonio en medio ácido. El límite de detección para silicato fue de 1.2 µM y el coeficiente de variación del 3.0 % para una concentración de silicio de 2.5 µM.

### 3.6.12 Sólidos Suspendidos (>0.45 $\mu\text{m}$ y >1.2 $\mu\text{m}$ )

El contenido de sólidos suspendidos en el agua se determinó al pasar volúmenes conocidos de la muestra a través de membranas de filtración de peso conocido  $w_1$ . Luego del filtrado, cada muestra se enjuagó haciendo pasar 50 ml de agua destilada a cada filtro para arrastrar las sales adheridas y eliminarlas de la medición gravimétrica de los sólidos. Luego de un proceso de secado en estufa hasta peso constante, se determinó su peso final  $w_2$ . La concentración de sólidos suspendidos se calculó dividiendo la diferencia de los pesos  $w_2$  y  $w_1$  dividida entre el volumen filtrado y se expresa en mg/l.

Para los sólidos suspendidos con diámetro de partícula mayor a 0.45  $\mu\text{m}$ , se utilizaron membranas Millipore™, pesadas con una precisión de 0.1 mg y lavadas previamente con HCl 0.1N ya que posteriormente serían usadas para la determinación de hierro y manganeso en el particulado.

Para los sólidos suspendidos con diámetro de partícula mayor a 1.2 $\mu\text{m}$ , se usaron membranas Whatman™ de fibra de vidrio, tipo GF/C, 1.2 $\mu\text{m}$  pesadas con una precisión de 0.1 mg luego de un tratamiento de combustión en mufla a 450 °C por cuatro horas para asegurar la combustión completa de la materia orgánica.

### 3.6.13 Pérdidas por ignición materia orgánica en el particulado (MOP) mayor a 1.2 $\mu\text{m}$ .

Una vez conocida la concentración de sólidos suspendidos con diámetro mayor a 1.2  $\mu\text{m}$  las mismas membranas de fibra de vidrio Whatman™ GF/C 1.2  $\mu\text{m}$  se sometieron a una combustión en mufla a 450 °C, por al menos 3 horas; y se pesaron con una precisión de 0.1 mg.  $w_3$  la concentración de materia orgánica en el particulado se calculo dividiendo entre el volumen inicial de filtrado la diferencia en peso  $w_2-w_3$ .

### 3.6.14 Límite de detección y coeficiente de variación de las técnicas descritas

Se calcularon con base a la repetición por sextuplicado de cada una de las soluciones estándar y/o muestras, a diferentes concentraciones. De cada seis resultados se obtuvo el promedio y la desviación estándar ( $\sigma_{n-1}$ ). El coeficiente de variación se calculó usando la siguiente formula  $CV = (\sigma_{n-1}/\text{promedio}) \times 100$  y el límite de detección se definió como  $3\sigma_{n-1}$ . en los sextuplicados de concentración más baja (Miller y Miller, 1989).

## 3.7 Procesamiento de los datos

Los valores de las muestras de las diferentes variables menores al límite de detección, para cada una de las técnicas, fueron substituidos por el límite de detección, indicado para cada método analítico en el capítulo de materiales y métodos (Tabla 8).

Para distinguir de una manera muy sencilla el comportamiento de las variables estudiadas, durante el mezclado estuarino, se realizó el análisis denominado "aproximación a través de los reactivos", que consiste en relacionar gráficamente las concentraciones de los elementos y compuestos determinadas, con la clorinidad (Sholkovitz, 1976). El resultado de este procedimiento se presenta en las figuras 2 a la 15 y se discute en las secciones correspondientes para cada variable.

## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1 Calidad del agua.

#### 4.1.1 Estuario del río Culiacán

Los valores promedio de las variables estudiadas del estuario, se calcularon con el total de los datos obtenidos durante el presente trabajo (Tabla 9).

Con el fin de ubicar el estado del estuario del río Culiacán, con respecto a otros estuarios del mundo, se realizó una comparación de los valores promedio obtenidos en el presente trabajo con los obtenidos en estuarios que están clasificados desde no contaminados hasta altamente impactados por las actividades humanas.

Los estuarios escoceses de Ythan y Don se encuentran al igual que del río Culiacán asociados a cuencas de drenaje con una alta producción agrícola. La comparación de los valores de concentración promedio de los nutrientes muestra que:

El valor de la concentración promedio de los nitratos en el estuario del río Culiacán es aproximadamente 50 veces menor a los encontrados en los estuarios escoceses, donde el valor promedio de la concentración del nitrato es de 600  $\mu\text{M}$  (Balls, 1994).

El valor promedio de la concentración de fosfato disuelto en el estuario del río Culiacán es aproximadamente 5 veces mayor que en los estuarios de Ythan y Don, donde la concentración promedio para el fosfato es de 5  $\mu\text{M}$ .

El valor promedio de la concentración de silicatos en los estuarios escoceses es de 180  $\mu\text{M}$ , éste representa menos de la mitad del valor encontrado en el estuario del río Culiacán.

La comparación de los valores promedio de concentración obtenidos en el presente estudio con los valores en otros estuarios, no es siempre posible ya que en algunos casos en la literatura especializada no se proporcionan valores promedio, aunque se muestran los intervalos obtenidos, por lo que para hacer la comparación, se cotejaron los promedios obtenidos con los intervalos descritos en la literatura.

La comparación de las concentraciones del estuario del río Moresby, Australia; se realizó como se describe en el párrafo anterior. Este estuario se encuentra en la zona subtropical del hemisferio sur con una población baja, ausencia de industria y con la mayor parte de la cuenca cubierta por cultivos de caña de azúcar (Eyre, 1994).

Los niveles de concentración de fósforo disuelto en el estuario del río Culiacán (Tabla 9), se encuentran por arriba de los encontrados en el estuario de Moresby, que varían entre 0.02 y 0.15  $\mu\text{M}$ . (Eyre, 1994).

El valor promedio de la concentración de nitritos en el estuario del río Culiacán se encuentra dentro del intervalo de valores reportados para el estuario de Moresby, los cuales varían entre 1 y 32  $\mu\text{M}$  (Eyre, 1994), (Tabla 9).

El valor promedio de la concentración de los silicatos en el estuario del río Culiacán es mayor, casi por el doble a los niveles de concentración de silicatos en el estuario Moresby que varían entre 1 a 200  $\mu\text{M}$  (Eyre, 1994).

Los niveles de concentración de los sólidos en el estuario del río Culiacán se encuentran dentro del intervalo de valores encontrado en el estuario de Moresby, los cuales varían entre 2 y 40 mg/l (Eyre, 1994).

Tabla 9. Promedios y desviación estándar de las variables estudiados en el estuario del río Culiacán

Variables	n†	Intervalo	Promedio ± desviación
Alcalinidad (meq/l)	123	0.5-7.4	3.6± 1.1
pH	123	5.5-8.0	7.9± 0.4
Oxígeno disuelto (mg/l)	126	0.8-23	9.2± 3.6
T (°C)	126	19.5-33.6	25.8± 4.0
Nitrógeno amoniacal (µM)	110	5.0-296.3	49.5± 46.8
Nitrito (µM)	127	0.1-23.6	5.0± 5.1
Nitrato (µM)	122	ld*-229.9	12.6± 22.7
Silicato (µM)	123	4.3-1255	428.9± 339.0
Fósforo disuelto (µM)	126	0.7-70.2	26.1± 22.2
Fósforo total (µM)	127	0.7-287.4	55.0± 58.6
Fósforo particulado (µM)	126	0.7-236.4	29.7± 51.0
Clorofila <i>a</i> (µg/l)	127	0.7-902.5	49.7± 110.5
Sólidos suspendidos >0.45 µm (mg/l)	123	3.3-211.6	37.2± 30.2
Sólidos suspendidos >1.2µm(mg/l)	119	1.3-232	27.4±29.2
Materia orgánica particulada (mg/l)	118	1-205.6	11.8± 24.1
DBO <sub>48</sub> (mg/l)	106	0.2-10.3	3.5± 2.4
Manganeso disuelto (µg/l)	115	0.02-11.0	1.5± 1.8
Hierro disuelto (µg/l)	109	0.3-15.7	1.4± 2.2
Manganeso particulado (µg/l)	111	0.4-439.5	86.8± 77.1
Manganeso particulado (µg/mg) de SS.	111	0.02-35.4	3.5± 4.7
Hierro particulado (µg/l)	111	55.4-4780	1078.7± 755.6
Hierro particulado (µg/mg) de SS.	111	0.8-247.5	42.3± 39.1
Húmicos (µg/l)	49	0.06-2.6	0.75± 0.48

\*ld = límite de detección

†n= numero de datos para calcular el promedio

Por otro lado, los niveles de concentración de fósforo en el río Culiacán son 30 veces mayores a los encontrados en el estuario del río Amazonas donde el valor es de  $0.75 \pm 0.13$  µM, que se considera para ríos no contaminados (Fox *et al.*, 1986).

El estuario de Scheldt en el suroeste de Holanda, se reconoce como fuertemente impactado por actividades humanas, ya que recibe los aportes de zonas industriales importantes. En comparación con el estuario del río Culiacán, el promedio de concentración de amonio en Scheldt es 8 veces más alto, el del nitrito es 3 veces mayor y los nitratos son 10 veces más altos; pero en el caso del fósforo disuelto y los silicatos, los promedios de ambos estuarios son comparables (Zwolsman *et al.*, 1997).

Algunos estuarios de ríos chinos se han clasificado por las actividades que se llevan a cabo en sus cuencas de drenaje, el río Luanhe tiene entre el 5-10% de industria y 30-40% de agricultura; el Shuangtaizihe es fuertemente industrial y el Yalujiang tiene fuertes aportes de aguas de desecho, y se le considera altamente contaminado. Los estuarios de los ríos

Huanghe y Chang Jiang se consideran como poco impactados por las actividades humanas. En la Tabla 10 se presentan los valores de concentración promedio de nutrientes de los mencionados estuarios chinos (Yalujiang *et al.*, 1997).

**Tabla 10. Concentración de nutrientes en estuarios de China\***

Río	NO <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	NH <sub>4</sub>	PO <sub>4</sub> (s)	PO <sub>4</sub> (t)	Si
Luanhe	74.2	0.2		0.51		87.2
Shuangtaizihe	181.1	0.03	2.1	0.35	0.65	108.5
Yalujiang	309.8	0.79	8	0.04	0.24	168.4
Huanghe	121	0.6		0.36		296
Chang Jiang	32.9	0.6	14.6	0.57		95
Jiulongjiang	9.8			0.35		
Zhuliang	62	5.8	15.8			150

\*Modificado de Yalujiang *et al.*, 1997

Concentraciones en  $\mu\text{M}$

Con la excepción de los nitratos, los valores promedio de la concentración de los nutrientes del estuario del río Culiacán son más altos que los encontrados en todos los estuarios chinos, incluyendo a los considerados como contaminados y altamente (Tabla 10).

Por todo lo anterior, se puede decir que por lo menos en el caso del fósforo y del amonio (otro indicador de descargas urbanas mas que agrícolas), el agua del estuario del río Culiacán, presenta una niveles altos de nutrientes en comparación con los otros estuarios, ya sea poco o fuertemente impactados por las actividades humanas.

Por otro lado, la concentración de silicatos es alta, en comparación con la mayoría de los estuarios comparados, estos altos niveles de silicatos en los estuarios se han asociado con áreas donde la cuenca de drenaje presenta una agricultura intensa, ya que esta actividad incrementa el intemperismo (Aston, 1983), sin embargo, los valores encontrados en otros estuarios con las mismas características son menores, lo que puede indicar, que los niveles de intemperismo y erosión son mayores en la cuenca del río Culiacán o bien que las características geológicas de la cuenca de drenaje, son las que propician estas altas concentraciones.

#### 4.1.2 Río Culiacán

Para conocer el estado de la calidad del agua del río Culiacán se analizaron dos muestras obtenidas en una zona alejada a la costa y una de un dren agrícola, en la Tabla 11 se muestran los valores de las variables medidos en estas tres muestras.

Para obtener los datos de la composición del río se obtuvieron las muestras en una zona alejada de la costa sin la influencia del agua marina, aunque otra manera de obtener datos de la concentración de elementos y compuestos en los ríos, lo sugiere el GESAMP (1987), que consiste en realizar una regresión con los datos en el estuario de las altas salinidades de 20 a 35 ppM, y con ésta calcular el valor a cero de salinidad, este procedimiento se sugiere utilizar para el cálculo de flujos y balances de masas en los ríos y estuarios, sin embargo, Balls (1997), utiliza esta metodología de la GESAMP para calcular las concentraciones de silicato, fósforo disuelto, sólidos suspendidos y nitrógeno total del estuario de Ythan, para evaluar la influencia que tiene la lluvia sobre la concentración de estos componentes.

Tabla 11. Promedio de las variables estudiados en el río Culiacán

Localización	Río arriba	Poblado El Limoncito	Dren agrícola
Cloruros	0.11	0.17	0.05
Alcalinidad (meq/l)	5.45	5.02	2.38
pH	6.5	‡	5.5
Oxígeno disuelto (mg/l)	0.80	3.00	2.90
Nitrógeno amoniacal ( $\mu\text{M}$ )	296.3	27.8	49.2
Nitrito ( $\mu\text{M}$ )	0.12	23.6	0.12
Nitrito + Nitrato ( $\mu\text{M}$ )	33.8	273.2	230.1
Nitrato ( $\mu\text{M}$ )	33.6	249.4	229.9
Silicato ( $\mu\text{M}$ )	966.0	32.5	483.0
Fósforo disuelto ( $\mu\text{M}$ )	4.3	61.6	2.8
Fósforo total ( $\mu\text{M}$ )	42.1	51.9	34.6
Fósforo particulado ( $\mu\text{M}$ )	37.8	‡	31.8
Clorofila <i>a</i> ( $\mu\text{g/l}$ )	0.7	46.2	21.3
Sólidos suspendidos $>1.2\mu\text{m}$ (mg/l)	7.6	10.8	90.0
Sólidos suspendidos $>0.45\mu\text{m}$ (mg/l)	25.0	5.0	69.2
Materia orgánica particulada (mg/l)	3.6	3.4	32.7
DBO <sub>48</sub> (mg/l)	‡	1.20	

‡ No determinado.

Balls (1994) utiliza el valor de la concentración de la muestra con salinidad como el valor de la concentración del río, con los datos obtenidos de esta manera realiza un balance de masas, en general se sugiere que para evaluar la condición de un río, el procedimiento más adecuado es utilizar los datos obtenidos de muestras tomadas lejos de la zona de la influencia de la marea, es decir, lejos del estuario (Eyre, 1994).

El río Culiacán y el río Ythan en Escocia tienen cuencas de drenaje asociadas a actividades agrícolas, en el río escocés el valor promedio de la concentración de nitratos se ha incrementado en los últimos años, así en el año de 1980 el promedio anual para esta especie nitrogenada fue de 95  $\mu\text{M}$  y en el de 1992 fue de 117  $\mu\text{M}$  (Macdonald, 1995), como se observa en la Tabla 11, los valores de la concentración de nitrato encontrados en el río Culiacán se encuentran en el caso de la muestra tomada en el poblado "El Limoncito" por arriba de estos valores y los de la estación denominada río arriba por debajo.

El valor encontrado en el dren agrícola es mayor al encontrado en el río Culiacán por casi un orden de magnitud y mayor al del Ythan por el doble, esto implica que en el transcurso en que la descarga agrícola llega al río una serie de procesos, como son la dilución y utilización por la biota consumen los nitratos.

Tabla 12. Composición de algunos ríos del mundo

Río	NO <sub>2</sub> μM	NO <sub>3</sub> μM	Fósforo disuelto μM	Fósforo total μM	Nitrógeno amoniacoal μM	Si μM	Húmicos mg/l	Fe mg/l total	Mn mg/l total	Fe mg/l disuelto	Mn mg/l disuelto	Sólido mg/l suspendido
Morlaix †	4.4	397	3.9		65	138						
Ríos no contaminados ‡	0.1	7.1	0.4		1.1	173						
Glen Burn §§				0.52		46.4	5.2	940	3-4			
Luce §§				0.34		35.7	1.3	260	1-3			
Cree §§				0.2		25	0.3	80	0.5-1			
Stincha §§r				0.2		10.7	0.6	90	0.5-1			
Rhin ¶		277	12.5	21.25	67.1	86.4		1.6	118	0.05	57.3	36.4

† Wafar et al., 1989.

‡ Meybeck, 1979; Meybeck, 1982

§§ Sholkovitz, 1976

¶ Weijden y Middelburg, 1989

Los valores promedio de concentración de fósforo en el río Ythan ha variado en los últimos años de 1.25 a 1.4  $\mu\text{M}$  (Macdonald, 1995), como se observa en la Tabla 11 el valor promedio de concentración de este nutriente en el río Culiacán es 20 veces mayor.

Con excepción de la concentración de nitratos, en el río Culiacán los niveles concentración de nitrógeno amoniacal, nitrito, silicato y fósforo disuelto se encuentran por arriba de los valores descritos para los ríos no contaminados y el Moresby, el cual recibe aportes agrícolas, industriales y domésticos moderados.

Los niveles de concentración de nutrientes mostrados en la literatura, presentan un intervalo muy amplio de variación, aunque los valores más altos se encuentran siempre asociados con las actividades humanas, los valores determinados en el río Culiacán son en general mayores a los descritos para ríos no contaminados, pero menores a los fuertemente impactados.

En el caso de los niveles de concentración de fósforo disuelto, el valor es mayor a la mayoría de los ríos, y solamente comparable con el de los ríos contaminados, y ello se puede deber a dos causas, una a que por la naturaleza propia de la cuenca de drenaje se generen concentraciones más elevadas de fósforo o bien porque el tipo de cultivo predominante en el valle de Culiacán es le de hortalizas, que requieren de fertilización más ricas en fósforo en comparación con otros cultivos (CAADES, 1986).

Adicionalmente como se describe en la sección 3.1, el agua del río Culiacán provino durante el desarrollo del presente trabajo de descargas municipales de la ciudad de Culiacán y del municipio de Navolato, por lo que en este caso, aunque no queda descartada la posibilidad de aportes de las áreas agrícolas, la composición del agua del río consistió fundamentalmente de las aguas de descarga urbanas.

Cabe señalar, que las variaciones estacionales de las concentraciones de los materiales disueltos en los ríos son en general muy amplias, por lo que para la evaluación, se requiere de un muestreo sistemático (Weijden y Middelburg, 1989).

En el presente trabajo se realizaron solamente dos campañas de muestreo con el objetivo de determinar la composición del río Culiacán sin la influencia de agua marina, por lo que los valores obtenidos, deben considerarse solamente como antecedentes para un estudio más amplio y sistemático de la composición y sus variaciones en el río Culiacán.

Las variaciones estacionales de las concentraciones de materiales en los ríos, sobretudo las relacionadas con la temporada de lluvia, llegan a ser de intervalos muy amplios, de un orden de magnitud, y no todos los componentes se comportan de la misma manera, Balls *et al.* (1997), muestran que las concentraciones de nitrógeno total y de silicatos son menores durante los eventos de lluvia, en cambio las concentraciones de fósforo disuelto y sólidos suspendidos son mayores durante los eventos de lluvia.

De acuerdo con Smith (1990) los cuerpos de agua dulce se clasifican para su uso en: (1) uso general, que es agua que puede ser utilizada para cualquier propósito (mantenimiento de la comunidad acuática natural, pesca, riego, natación y como agua potable después de tratamiento), (2) uso como balneario, (3) fuente de agua potable después de tratamiento, (4) como zona de crianza y reproducción de especies acuáticas y (5) no útil para ningún propósito.

Para conocer la situación de la calidad de agua del río Culiacán, con base en las variables estudiadas en el presente trabajo, se realizó el procedimiento descrito por Smith (1990), el cual consiste en dar a cada una de las variables medidas en el agua un valor índice, el cual varía de 0 a 100, donde el valor máximo se asigna al valor óptimo de la variable. Se define la calidad del agua sobre la base de la variable con el índice menor, es decir con la variable que se aleja más del estado ideal.

En el presente estudio, la variable más alejada del ideal propuesto por Smith (1990), es la demanda bioquímica de oxígeno, por éste y de acuerdo con el procedimiento descrito por este autor, el agua del río Culiacán queda clasificada como no útil para ningún propósito, es decir en el nivel más bajo de la escala propuesta por Smith (1990); sin embargo, cabe señalar que el valor de oxígeno disuelto es el único que clasifica el agua del río Culiacán de esta manera, ya que el resto de las variables caen dentro de la clasificación de utilizable para casi todos los propósitos después de tratamiento.

Indudablemente la evaluación de la calidad del agua del río Culiacán debe efectuarse con más variables que las medidas en el presente estudio, ya que dado a que su cuenca de drenaje esta asociada a agricultura altamente tecnificada, la presencia y concentración de agroquímicos debe ser evaluada.

## 4.2 Temperatura

En la Tabla 13 se muestran la temperatura promedio, desviación estándar, la temperatura mínima y máxima registradas, así como el intervalo entre la máxima y la mínima en estuario del río Culiacán durante las campañas de recolecta efectuadas en el presente trabajo.

**Tabla 13. Estadística de las temperaturas del estuario del río Culiacán**

Fecha	13/3/94	23/4/94	29/5/94	28/8/94	20/11/94	29/1/95	30/4/95	18/6/95
Promedio	22.7	23.3	25.9	33.0	24.4	20.6	27.7	31.8
Desviación	1.5	0.6	0.3	0.4	0.2	0.4	0.6	1.0
Mínimo	19.5	22.4	25.5	32.2	24.0	19.9	26.0	29.2
Máximo	24.7	24.2	26.7	33.6	24.9	21.3	28.2	33.0
Intervalo	5.2	1.8	1.2	1.4	0.9	1.4	2.2	3.8

La temperatura del agua más baja registrada fue 19.5 °C, ésta se encontró en el mes de marzo de 1995 en la parte baja del estuario, en esta misma fecha la temperatura en el estuario alto fue 24.1 °C. La temperatura más alta registrada fue 33.6 °C en la parte intermedia del estuario el 28 de agosto de 1994.

El intervalo de temperatura registrado en cada día muestreo fue relativamente pequeño, con excepción de los días 13 de marzo de 1994 y 18 de junio de 1995, en el primero el valor de la temperatura fue mayor en la parte fluvial del estuario y en el segundo la temperatura presentó los valores más altos en la parte intermedia.

## 4.3 pH y alcalinidad total

El pH del agua durante el mezclado estuarino en el río Culiacán se mantuvo entre 5.5 y 8.8 a lo largo del presente estudio, con un promedio de 7.9, como se puede observar en la Figura 3, las variaciones en el pH no presentaron una tendencia común a lo largo de todos los días estudiados. Sin embargo, consistentemente los valores de pH más altos se encontraron en la zona baja e intermedia del estuario entre 0 y 10 ppm de clorinidad, esto puede deberse a que en estas zonas el carbono disuelto del sistema es consumido por la fotosíntesis.

El comportamiento del pH mostrado en el presente estudio difiere del descrito por Eyre, (1994) en el estuario subtropical de Moresby, Australia, que muestra una tendencia casi lineal de aumento conforme aumenta la salinidad, por lo que se puede suponer que la productividad primaria en el estuario del río Culiacán es un factor de mayor importancia que en el de

Moresby, ya que en este último el pH es función solamente del mezclado de las aguas marina y fluvial.

Las variaciones en el valor de la alcalinidad total con respecto a la concentración de cloruros se muestran en la Figura 3; como se puede observar, esta variable presentó un comportamiento poco reproducible a lo largo de las diferentes campañas de muestreo aunque mostró casi consistentemente valores de alcalinidad más altos en la parte alta del estuario, con tendencia a disminuir conforme aumenta la concentración de cloruros.

A partir de los datos de alcalinidad y pH mostrados en las figuras anteriores, se calculó la concentración de carbono total inorgánico, y se le relacionó gráficamente con la concentración de cloruros.

El carbono total inorgánico se calculó de acuerdo con los polinomios publicados por la UNESCO (1987), de la siguiente manera:

Para la disociación del agua por el dióxido de carbono:

$$K_1^0 = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[CO_2]}$$

en agua pura:

$$pK_1^0 = 6320.81/T - 126.3405 + 19.568 \ln T \text{----- Ec. 1}$$

y en agua de mar:

$$pK_1^s = pK_1^0 + (19.8984 - 840.39/T - 3.0189 \ln T)S^{1/2} + 0.0068 S \text{----- Ec. 2}$$

Para la disociación del agua por el dióxido de carbono:

$$K_2^0 = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]}$$

en agua pura:

$$pK_2^0 = 5143.69/T - 90.1833 + 14.613 \ln T \text{----- Ec. 3}$$

y en agua de mar:

$$pK_2^s = pK_2^0 + (17.176 - 690.59/T - 2.6719 \ln T)S^{1/2} + 0.0117 S \text{----- Ec. 4}$$

Para la disociación de boratos en agua pura

$$\ln K_B^0 = 148.0248 - 8966.90/T - 24.4344 \ln T \text{----- Ec. 5}$$

y en agua de mar:

$$\ln K_B^s = \ln K_B^0 + (0.5998 - 75.25/T)S^{1/2} + 0.01767 S \text{----- Ec. 6}$$

Donde:

S= salinidad (ppM).

T= Temperatura absoluta (°K)

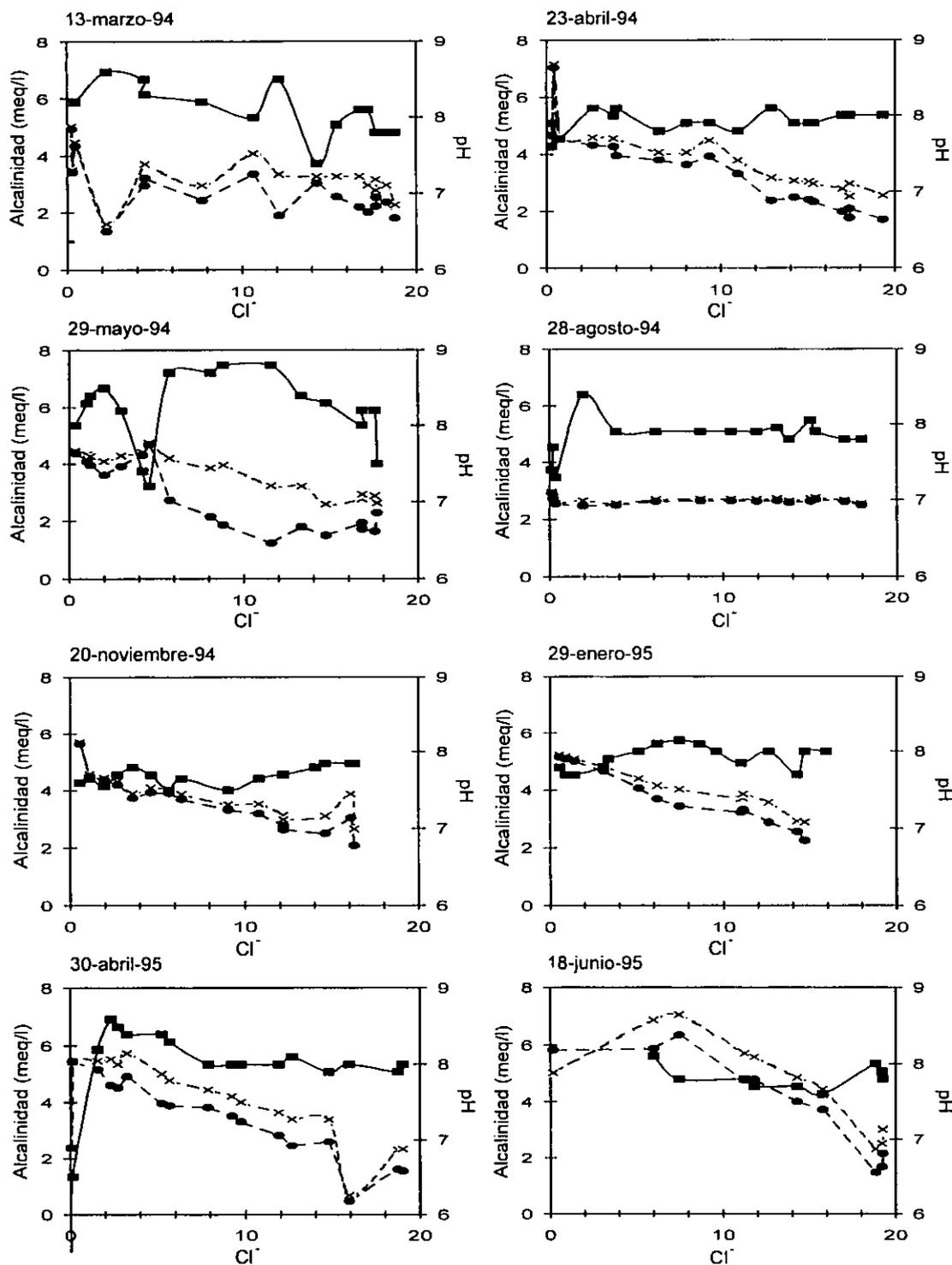


Figura 3. Variación del pH (línea continua), alcalinidad total (línea discontinua y cruces) y carbono total (línea discontinua y círculos), con respecto a la concentración de cloruros.

Con las constantes obtenidas con los polinomios arriba expuestos (ecuaciones 1 a la 6) se calculó el carbono total de la siguiente manera (Millero, 1992):

$$C_T = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{CO}_2] \text{----- Ec. 7}$$

para cada uno de estos componentes:

$$[\text{HCO}_3^-] = \text{Alc. carb.} / (1 + 2k_2^s / [\text{H}^+]) \text{----- Ec. 8}$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \text{Alc. carb.} \cdot k_2^s / ([\text{H}^+] + 2k_2^s) \text{----- Ec. 9}$$

Donde Alc. Carb. es la alcalinidad debida a carbonatos.

Dado que la alcalinidad total es

$$\text{Alc. total} = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{B(OH)}_4^-] + [\text{OH}^-] + [\text{H}^+] \text{----- Ec. 10}$$

La alcalinidad de carbonatos será:

$$\text{Alc. carb} = \text{Alc. tot.} - \sum B_i \text{----- Ec. 11}$$

Donde:

$$\sum B_i = [\text{B(OH)}_4^-] + \sum \text{bases} \text{----- Ec. 12}$$

Como en el agua de mar se encuentran en su totalidad como  $\text{B(OH)}_4^-$  se puede decir que

$$\sum B_i = [\text{B(OH)}_4^-] \text{----- Ec. 13}$$

y como:

$$[\text{B(OH)}_4^-] = \frac{k_B^s [\text{B}]_T}{k_B^s + [\text{H}^+]} \text{----- Ec. 14}$$

Donde

$$[\text{B}]_T = 1.212 \times 10^{-5} \text{----- Ec. 15}$$

De esta manera

$$\text{Alc. carb} = \text{Alc. tot.} - [\text{B(OH)}_4^-] \text{----- Ec. 16}$$

En la Figura 3 se muestra la variación del carbono total inorgánico relacionado con la concentración de cloruros, se presentó un comportamiento casi paralelo con la alcalinidad en todos los días estudiados, con excepción del 29 de mayo de 1994 cuando se encontró el valor más alto de clorofila *a* del presente estudio (902  $\mu\text{g/l}$  Figura 5).

En condiciones normales los cambios de alcalinidad durante el mezclado estuarino se deben a la dilución y que los procesos fotosintéticos que la pueden modificar por sus efectos sobre la concentración de carbono inorgánico total, tienen por lo general una importancia menor. Por otro lado cuando los valores de clorofila *a* son muy altos, es decir, la fotosíntesis es muy intensa, el consumo de  $\text{CO}_2$  y de bicarbonatos afecta de manera importante la concentración de carbono inorgánico total y por lo tanto el valor de la alcalinidad.

#### 4.4 Oxígeno disuelto

Los valores de la concentración de oxígeno en el estuario del río Culiacán variaron entre 0.8 y 23 mg/l.

Para distinguir los cambios en la concentración de oxígeno disuelto provocados por los factores biológicos de los fisicoquímicos, se usaron los registros de salinidad y temperatura para calcular los valores de la concentración de saturación de oxígeno, utilizando la ecuación de Weiss (Grasshoff *et al.*, 1983), y estos se emplearon para obtener la concentración relativa observada en cada caso.

$$\text{LnC} = A_1 + A_2(10^2 \times T^{-1}) + A_3 \ln(T \times 10^{-2}) + A_4(T \times 10^{-2}) + S(B_1 + B_2 T \times 10^{-2} + B_3 T^2 \times 10^{-4})$$

$$A_1 = -173.4292$$

$$B_1 = -0.033096$$

$$A_2 = 249.6339$$

$$B_2 = 0.014259$$

$$A_3 = 143.3483$$

$$B_3 = -0.0017$$

$$A_4 = -21.8492$$

Donde C es la concentración de saturación de oxígeno en ml/l.

S es la salinidad en ppm

T es la temperatura en °K

El resultado de este procedimiento, reveló que las variaciones observadas en la concentración de oxígeno disuelto a lo largo del mezclado estuarino no se deben a diferencias de solubilidad, ya que los valores de solubilidad calculados en base a las temperaturas y salinidades registradas, se encuentran en un intervalo de al menos un orden de magnitud menor de los intervalos de variación de oxígeno disuelto observados.

Las gráficas que relacionan la concentración de cloruros y el nivel de oxígeno disuelto expresado como porcentaje de la concentración de saturación y las que lo representan en unidades de concentración, son prácticamente las mismas, lo que indica que los procesos físicos no regulan de manera importante la concentración de oxígeno disuelto en el estuario de río Culiacán.

En la Figura 4 se presentan las variaciones de la concentración de oxígeno disuelto relacionado con la concentración de cloruros, en los diferentes días estudiados; en todos ellos se puede observar que durante el mezclado estuarino en el río Culiacán, los cambios en la concentración de oxígeno disuelto no presentaron un comportamiento conservativo, de manera que el comportamiento de este gas no puede ser explicado únicamente por la mezcla del agua marina y fluvial.

Por lo anterior, se puede decir que durante el mezclado estuarino hay una serie de procesos que modifican la concentración de oxígeno disuelto, entre los cuales los procesos físicos, de mezcla de agua y de cambio de solubilidad son poco importantes.

Como se puede observar en la Figura 4, se presentaron dos tipos de comportamiento de las concentraciones de oxígeno disuelto:

1. El intervalo de concentración entre el máximo y el mínimo es mayor a 13 mg/l y el máximo de concentración se encontró en la zona donde la concentración de cloruros es menor a 8.7 mg/l. Este comportamiento se presentó los días 13 de marzo, 29 de mayo, 28 de agosto de 1994 y los días 29 de enero y 30 de abril de 1995. Esto indica que en la zona intermedia del estuario, hay una producción neta de oxígeno por procesos fotosintéticos, ya que como se explica en la sección 4.5 los máximos de concentración de clorofila a coinciden en esta zona del estuario. Después de este punto la producción neta de oxígeno fue menor y los niveles de concentración tendieron a disminuir.

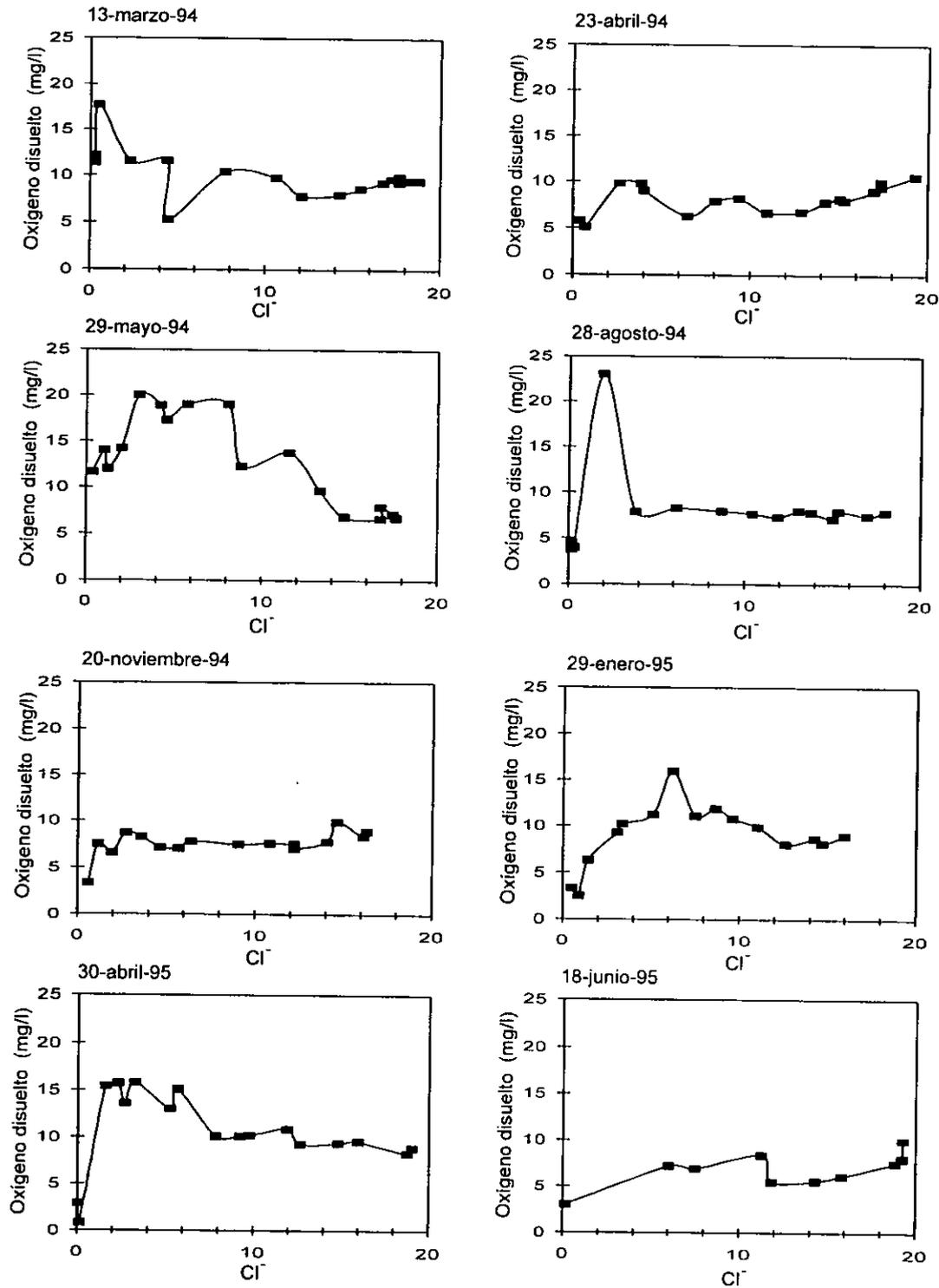


Figura 4. Variación de la concentración de oxígeno disuelto con respecto a la concentración de cloruros.

2. El intervalo entre la concentración mínima y máxima es menor de 7 mg/l y el máximo de concentración se encontró en la zona baja del estuario donde la concentración de cloruro es mayor a 14.6 ppM, este comportamiento se presentó en los días 23 de abril y 20 de noviembre de 1994 y el día 18 de junio de 1995; aunque, en estos días se puede observar que hubo también un aumento en la concentración de oxígeno en la zona intermedia del estuario, éste no es muy grande y los valores son muy similares a los niveles de concentración de oxígeno del agua del estuario bajo.

Las diferencias observadas entre los dos tipos de comportamientos indica que tanto la producción (producción primaria) como el consumo de oxígeno (respiración y procesos de oxidación) varían a lo largo del año y aparentemente el proceso con mayor peso para crear estos dos patrones se deben a la variabilidad espacio temporal de la producción primaria en partes diferentes del estuario.

#### **4.5 Clorofila a**

Las variaciones en la concentración de clorofila a relacionadas con la concentración de cloruros se presentan en la Figura 5, el comportamiento de los niveles de concentración de este pigmento a lo largo del mezclado estuarino, fue no conservativo, y no se explica solamente por dilución, observándose a todo lo largo del presente estudio un máximo de concentración en las zonas intermedia y alta del estuario, donde la concentración de los cloruros es menor a 8.8 ppM.

En la Figura 5 se puede observar que los valores y los intervalos de concentración de clorofila a, son muy variables en el tiempo y esta variación puede ser hasta de un orden de magnitud, que muestra que las variaciones estacionales en la concentración de clorofila a en el agua del río Culiacán son amplias.

El máximo de concentración de clorofila a y de oxígeno disuelto (Figuras 3 y 4) se encontró en la mayoría de los días estudiados, en las zonas intermedia y alta del estuario, lo que corrobora que, como se dijo anteriormente, los altos niveles de oxígeno disuelto en estas zonas se deben a su producción por fotosíntesis.

Aunque los niveles altos de clorofila y de oxígeno disuelto están relacionados, no se encontró una correlación estadísticamente significativa entre ellos en ninguno de los días estudiados, así como para el conjunto de datos del presente estudio; por ejemplo, en el día 29 de mayo de 1994 y en el día 28 de agosto de 1995 los niveles de clorofila a alcanzan valores máximos de 902 µg/l y 49 µg/l respectivamente, y las concentraciones de oxígeno disuelto llegan a 20 mg/l y 23 mg/l respectivamente, esto se puede explicar por las diferencias existentes entre los distintos días y que se deben a un conjunto de factores, entre ellos la concentración del fitoplancton, condiciones de irradiación solar y temperatura.

Por lo anterior se puede decir que la clorofila a (producción primaria), regula la concentración de oxígeno disuelto en el agua del estuario del río Culiacán, aunque existen otros factores que regulan la concentración de este gas directa o indirectamente.

#### **4.6 Demanda bioquímica de oxígeno (DBO) y materia orgánica (MOP)**

En las aguas naturales la materia orgánica se presenta principalmente en las formas particulada y disuelta, se asume como disuelta la que no es retenida por una membrana de filtración con poros de 0.45 µm y la que queda retenida en la membrana se define particulada, aunque debe considerarse que esta distinción es solamente operacional y depende fundamentalmente del diámetro del filtro que se utilice, debido a que existe un continuo desde la materia orgánica disuelta, desde las macromoléculas, coloides hasta las partículas que son capaces de caer en un campo gravitacional. (Kennish, 1986).

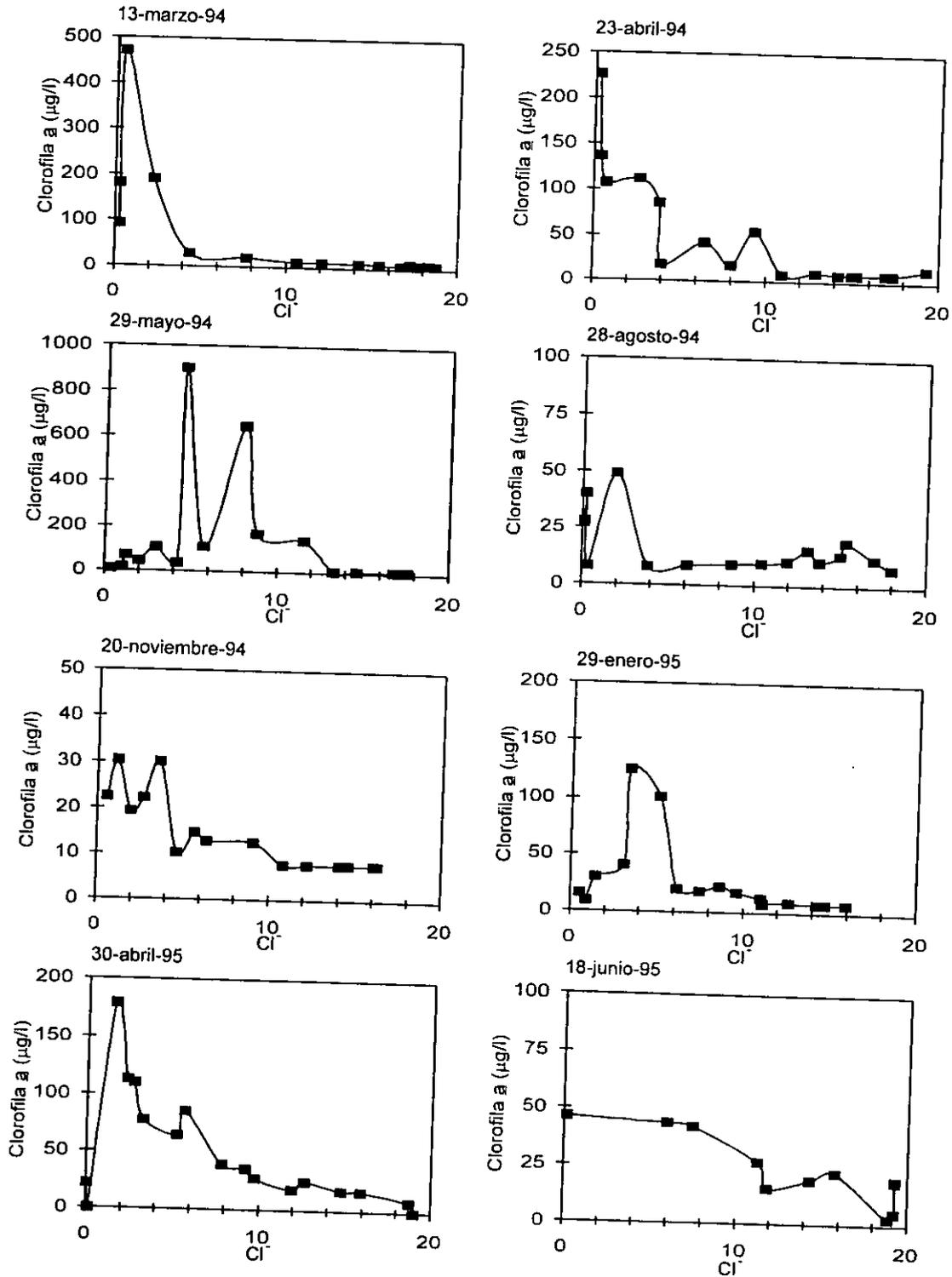


Figura 5. Variación de la concentración de Clorofila a con respecto a la concentración de cloruros.

La materia orgánica en los estuarios juega un papel muy importante en el comportamiento no conservativo de los constituyentes inorgánicos del agua, debido a la gran capacidad de asociación que tiene con estos (Sholkovitz, 1976), además de permitir la disolución de sales insolubles de algunas especies químicas de metales, previniendo su precipitación en forma de carbonatos, hidróxidos y sulfuros (Rashid y Leonard, 1973); el mecanismo de asociación de los metales con los ácidos húmicos se debe a interacciones de cargas electrostáticas, al igual que la floculación se debe a la interacción de las sales mayoritarias del agua de mar con los ácidos húmicos (Eckert y Sholkovitz, 1976). Debido a su capacidad de asociarse con los metales, los ácidos húmicos representan un importante mecanismo de regulación en la deposición y acumulación de metales en los ambientes acuáticos (Rashid y Leonard, 1973).

La composición de la materia orgánica disuelta en los estuarios no está plenamente identificada, aunque se han identificado grasas, proteínas y compuestos relacionados, así como sus productos de degradación; éstos se pueden clasificar como biopolímeros (por ejemplo polipéptidos y polisacáridos) y geopolímeros (substancias húmicas); estos últimos son los que constituyen el aporte más importante de materia orgánica a los estuarios a través de los ríos (Kennish, 1986), compuesta fundamentalmente por ácidos húmicos y una fracción menor de ácidos fúlvicos (Rashid y Leonard, 1973; Sholkovitz, 1976).

#### **4.6.1 Demanda bioquímica de oxígeno (DBO) y materia orgánica (MOP) en el estuario del río Culiacán**

Las variaciones de la demanda bioquímica de oxígeno y materia orgánica en el particulado en relación con los niveles de cloruros se presentan en la Figura 6, como se puede observar, éstas variables presentaron un comportamiento no conservativo a lo largo del mezclado en cada uno de los días estudiados, se pueden apreciar pérdidas y aportes.

Para la materia orgánica se puede observar, que con excepción de los días 13 de marzo y 23 de abril de 1994, el máximo de concentración se encontró en las zonas intermedia y alta del estuario, en donde la concentración de cloruros fue mayor a 2 ppM y menor a 8 ppM, y esto coincidió con los máximos observados para clorofila a y oxígeno disuelto, por lo que se puede suponer que una parte importante de esta materia orgánica fue generada en esta zona del estuario por el proceso fotosintético.

En el caso particular del día 13 de marzo, el máximo de concentración de materia orgánica se encontró en la zona alta del estuario (cloruros < 1.0 ppM), y como se puede notar en la Figura 6, este máximo coincidió con el de concentración de oxígeno disuelto y de clorofila a, que corrobora que la materia orgánica en el particulado del estuario del río Culiacán es producto de la fotosíntesis (Figuras 4 y 5).

En el día 23 de abril de 1994 el máximo de concentración de MOP y clorofila a coincidieron en la parte más alta del estuario (cloruros < 1.0 ppM) confirmando una vez más, que una parte importante de materia orgánica en el particulado es debida a productores primarios, aunque en este caso particular la concentración de oxígeno disuelto no coincidió en el mismo punto.

La oxidación de la materia orgánica presente en el agua del estuario, puede explicar porque una vez alcanzados niveles altos de concentración de oxígeno disuelto en la parte alta del estuario, éste es consumido en la parte intermedia y baja, este mismo comportamiento se ha descrito para algunos estuarios escoceses (Balls, 1994).

La demanda bioquímica de oxígeno y las pérdidas por ignición (materia orgánica en el particulado), son ambas medidas de la materia orgánica, por lo cual, se observa cierto paralelismo entre estas dos variables a largo del presente estudio (Figura 6).

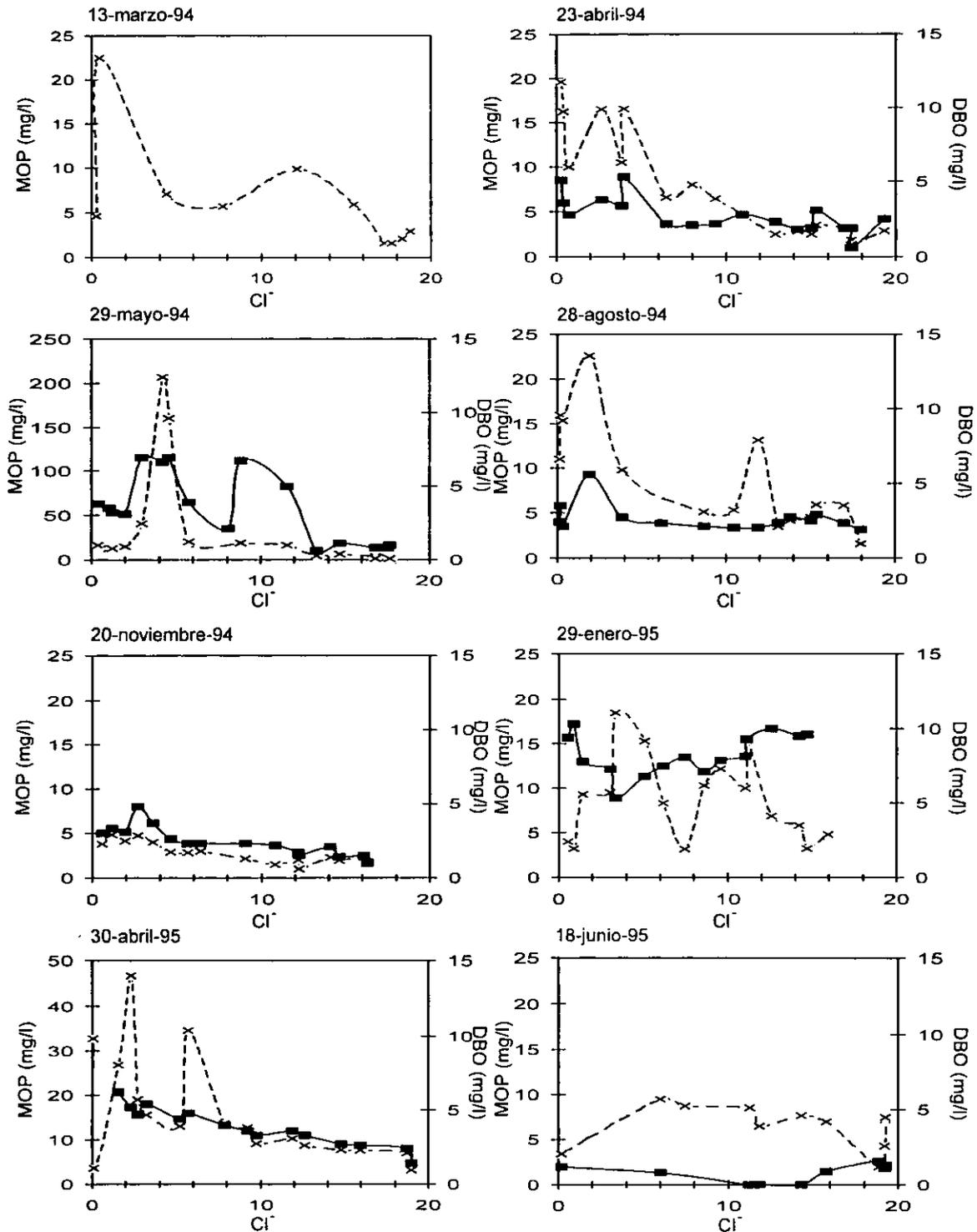


Figura 6. Variación de la concentración de materia orgánica en el particulado MOP (línea continua), y demanda bioquímica de oxígeno DBO (línea discontinua), con respecto a la concentración de cloruros.

Como se observa en la Figura 6, el día 29 de mayo de 1994 se encontraron los valores más altos de materia orgánica en el particulado del presente estudio, sin embargo, la demanda bioquímica de oxígeno presentó valores comparables al resto de los días estudiados, esto revela que una parte importante de la materia orgánica en el particulado, en este día en particular, fueron materiales refractarios que se puede pesar sean ácidos húmicos u otras macromoléculas como la lignina.

El día 29 de mayo de 1994 se presentó en el agua una coloración café rojiza en la zona intermedia del estuario, Esta coloración coincidió con grandes cantidades de material suspendido de este mismo color y se observó además que en la zona donde ocurrió el máximo de materia orgánica hubo al mismo tiempo un descenso marcado del pH (de 1.1), por lo que se puede suponer que este material orgánico es ácido, como son los geopolímeros (ácido húmico y fúlvico).

En algunos días como el 29 de enero de 1995 se observó un comportamiento inverso entre la demanda bioquímica de oxígeno y concentración de la materia orgánica en el particulado, que puede ser explicado por las proporciones orgánica de material degradable y refractario presente en el agua.

#### **4.7 Material húmico**

Resumidamente los ácidos húmicos son complejos macromoleculares de ácidos carboxílicos fenólicos, que existen en las aguas de los ríos como soluciones de polielectrolitos y/o como coloides hidrofílicos negativamente cargados, floculan en soluciones de electrolitos debido a su naturaleza coloidal, una de sus propiedades más importantes es que son capaces de asociarse con metales y con fosfatos (Sholkovitz, 1976)

La composición de la materia orgánica en el río White Clay Creeck que tiene un contenido de carbono orgánico total de entre 0.8 y 10.4 mg/l, consiste en un 75% de sustancias húmicas, 13% de carbohidratos, 2% de aminoácidos y el 18% de material menor a 100 K $\Delta$ , del total de la materia orgánica disuelta solamente el 25% es biodegradable en las siguientes proporciones: 75% de las sustancias húmicas, 30% de los carbohidratos, 4% de los aminoácidos y el 39% de la materia menor a 100K $\Delta$  (Volk *et al.*, 1997).

Al entrar en contacto con el agua de mar las sustancias húmicas son removidas por floculación, que provoca una disminución en la cantidad de materia orgánica disuelta y un aumento en la particulada. Una fuente importante de materia orgánica en los estuarios es la generada *in situ* por la biota; ésta generación de materia orgánica tanto disuelta como particulada se ve aumentada cuando además hay un enriquecimiento de nutrientes debido al aporte de aguas de desecho doméstico, industrial y/o agrícola, que además contienen normalmente materia orgánica principalmente en la forma de material húmico refractario (Kennish, 1986).

##### **4.7.1 Material húmico en el estuario del río Culiacán**

La variación de la concentración de ácidos húmicos relacionada con la concentración de cloruros presentó comportamiento no conservativo y no mostró un patrón que se reproduzca en las diferentes campañas de muestreo (Figura 7). El día 20 de noviembre de 1994, la variación en la concentración de ácidos húmicos presentó un comportamiento casi conservativo, con ligeras desviaciones de aportes y pérdidas.

El día 30 de abril de 1995, se observó un comportamiento similar al descrito en el párrafo anterior, pero con un aporte importante de ácidos húmicos en la zona del estuario, donde se encontró la clorinidad de 16 ppm (Figura 7), que puede deberse a la resuspensión de sedimentos ya que esta zona del estuario se caracteriza por una alta energía de oleaje.

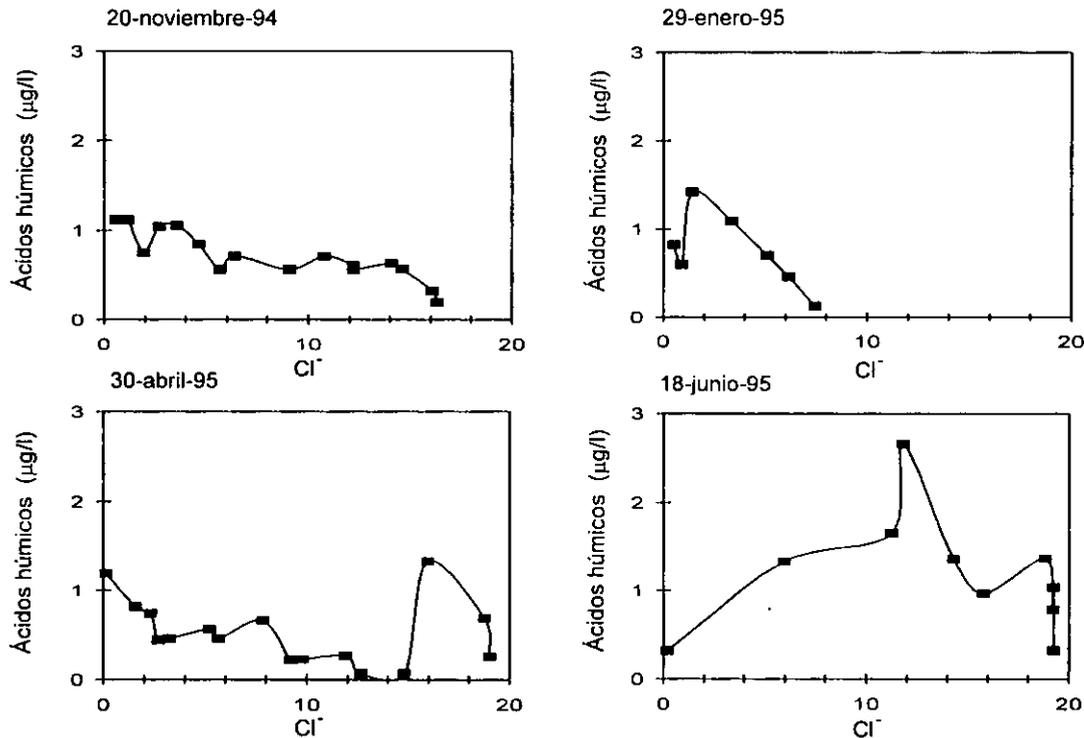


Figura 7. Variación de la concentración de ácidos húmicos con respecto a la concentración de cloruros.

Durante el día 29 de enero de 1995 se presentó un incremento en la concentración de ácidos húmicos en la zona del estuario caracterizada por clorinidades de 2 ppM alcanzando un máximo ligeramente inferior a 1.5 µg/l, que indica un aporte, después de este punto la concentración bajó rápidamente que indica una pérdida que se puede explicar por floculación y subsecuente sedimentación (Figura 7) con una desaparición de la columna de agua. Ya que cabe señalar que los datos que se presentan reportan se refieren a la fracción total de estos compuestos, en vista de que la determinación se realizó en agua sin filtrar, por lo que las pérdidas y/o aportes observados se deben a la pérdida en la columna de agua y no solamente a la fracción disuelta.

La pérdida de material húmico por procesos de floculación y sedimentación se ha descrito en otros estuarios (Sholkovitz, 1976; Eckert y Sholkovitz 1976).

En el día 18 de junio de 1995, se presentó un comportamiento de aporte de ácidos húmicos a lo largo de todo el estuario, el máximo de concentración se encontró en la zona media del estuario donde la concentración de cloruros es de 12 ppM (Figura 7).

Al comparar las Figuras 6 y 7 se puede notar que las variaciones en la materia orgánica en el particulado de los días 20 de noviembre de 1994, 20 de enero y 18 de junio de 1995, presentaron un comportamiento similar, en cuanto a los aportes y pérdidas, aunque la concentración de materia orgánica fue tres ordenes de magnitud mayor que la de los ácidos húmicos. Sin embargo, se puede suponer que hay factores comunes que determinan el comportamiento de estas dos variables, como son la resuspensión y sedimentación.

Los niveles de concentración de ácidos húmicos encontrados en el presente trabajo, son dos ordenes de magnitud menores a los encontrados en otros ríos (Sholkovitz, 1976) que se

puede explicar debido a que el agua del río estaba constituida predominantemente por aguas negras de la ciudad de Culiacán y del municipio de Navolato así como de algunos escurrimientos agrícolas, por lo que se puede suponer que el aporte de sustancias húmicas de los suelos de la propia cuenca de drenaje del río está reducido o anulado, y los compuestos húmicos encontrados son los que están presentes en los sedimentos del río y áreas adyacentes, como se ha descrito para otros ríos (Aelion *et al.*, 1997).

#### 4.8 Nitrógeno

El nitrógeno llega a los estuarios tanto en forma molecular ( $N_2$ ), como combinado con otros elementos; las formas inorgánicas disueltas más abundantes en el agua son el nitrato, el nitrito y el amonio (Kennish, 1986); todos ellos provienen del intemperismo de las rocas continentales, de los drenajes de las actividades agrícolas y de las aguas de desecho doméstico e industrial (Aston, 1980).

Las especies químicas en las que el nitrógeno está disponible para la biota son muchas, lo que complica el estudio de la biogeoquímica de este elemento (Aston, 1980). La especie más abundante en el estuario es el nitrógeno molecular ( $N_2$ ) ya que este gas se encuentra disuelto en el agua procedente de la atmósfera y como producto metabólico de algunos organismos (Spencer, 1975).

De todas las especies químicas del nitrógeno los productores primarios toman preferiblemente el amonio en un 48%, el nitrato en un 32%, la urea en un 13% y el nitrito en un 7% (L'Helguen *et al.*, 1996; Harrison *et al.*, 1996). La descomposición y excreción por los consumidores secundarios y superiores recicla el nitrógeno amoniacal para su utilización por el fitoplancton, el recambio llega a ser muy rápido cuando la producción por el fitoplancton es alta (Kennish, 1986).

El ciclo del nitrógeno describe las transformaciones de este elemento en el medio acuático. En comparación con los ciclos del silicio y fósforo, dos características distinguen a este ciclo (Aston, 1980): (i) un gran número de transformaciones debido a la elevada cantidad de especies químicas involucradas, y (ii) el importante aporte de compuestos nitrogenados en los contaminantes.

La sedimentación puede remover temporalmente el nitrógeno de las aguas de los estuarios, y los detritos ricos en nutrientes estimulan la producción del bentos y el crecimiento bacteriano, de esta manera el nitrógeno es nuevamente remineralizado en el sedimento, a partir del cual se genera un flujo neto en dirección hacia la columna de agua (Berner, 1980; Kennish, 1986).

El comportamiento del nitrato durante el mezclado estuarino del río Changjiang es conservativo a lo largo de todo el mezclado, observándose solamente una ligera pérdida, durante el verano, en las zonas en las que ocurren florecimientos de fitoplancton (Edmond *et al.*, 1985). Además se encontró que el comportamiento del nitrógeno amoniacal, es no conservativo y no presentó ninguna tendencia, ya que los valores de la concentración fluctuaban, probablemente porque la concentración se incrementa a consecuencia de la desorción a partir del material suspendido conforme la fuerza iónica se incrementaba (Edmond *et al.*, 1985).

##### 4.8.1 Nitrato y nitrito en el estuario del río Culiacán

Las variaciones de los niveles de concentración de nitrato fue no conservativa a lo largo de todo el estuario durante el mezclado estuarino (Figura 8).

En el caso de los nitritos, con excepción de los días 30 de abril de 1995 y 18 de junio de 1995, se observó un comportamiento en dos partes, inicialmente un aporte de nitritos en la parte alta del estuario y después un comportamiento conservativo. Este mismo

comportamiento se ha descrito para la suma de nitrito más nitrato en el estuario del río Amazonas, esto implica que en la parte alta de los estuarios es donde ocurren los procesos que promueven el aumento en la concentración, mismos que después dejan de actuar o actúan con una intensidad menor (Fox *et al.*, 1986).

Para los días 13 de marzo de 1994 y 29 de enero de 1995 hubo un aporte de nitritos en la parte alta del estuario, hasta alcanzar un máximo en la concentración en la zona donde la concentración de cloruros fue entre 4.0 y 5.0 ppM, después de esto el comportamiento es de tipo conservativo (Figura 8), es importante hacer notar que este máximo en la concentración de nitritos coincidió con el máximo de concentración de clorofila *a*, que implica una estimulación de la producción de la biomasa fitoplanctónica.

En los días 23 de abril 29 de mayo de 1994, la variación en la concentración de nitrito presentó en la parte alta del estuario un comportamiento conservativo, desde valores de los cloruros menores que 1.0 hasta aproximadamente 4.0; después de este punto ocurrió un aporte de nitritos con un máximo de concentración en la zona donde el valor de los cloruros fue de 4.0 ppM, después de este punto se vuelve a notar un comportamiento conservativo de la concentración de los nitritos.

Para el día 30 de abril de 1995, se observó un aporte de nitrito con una posterior pérdida en la parte alta del estuario, donde alcanzó valores menores al límite de detección, este patrón se repitió en la parte intermedia del estuario, hay que hacer notar que en la parte más baja del estuario la concentración de nitrito alcanzó nuevamente valores superiores al límite de detección.

El conjunto de estos datos sugiere que el comportamiento del nitrito es prácticamente conservativo a lo largo de la mayor parte del estuario, y que en la zona intermedia, donde existe una alta actividad biológica, ocurren procesos de mineralización que incrementan la concentración de ésta especie del nitrógeno.

Los nitritos son utilizados por los productores primarios (Aston, 1980) y normalmente el nitrógeno es el elemento limitante en los estuarios (Macdonald, 1995), por esta razón es importante conocer su relación con la clorofila *a*, ya que de esta manera es posible identificar las interacciones que tienen los productores primarios sobre el comportamiento del nitrito durante el mezclado estuarino (Balls, 1994).

En el día 13 de marzo de 1994 la relación entre las concentraciones de nitrito y de clorofila *a* presenta un comportamiento inverso en la parte alta e intermedia del estuario, es decir, al aumentar la concentración de clorofila *a* disminuye la concentración de nitritos, y al disminuir la concentración de clorofila aumenta la concentración de nitritos (Figuras 5 y 8), en este sentido, se puede suponer que la variación en la concentración de nitrito esta afectada por el consumo de este nutriente por los productores primarios conjuntamente con una mineralización por lo que se observa un aumento posterior en la concentración de esta forma del nitrógeno en la columna de agua ya que los nitritos son oxidados a nitratos, con gran facilidad, especialmente en presencia de altas concentraciones de oxígeno (Eyre, 1994).

En los estuarios de los ríos Amazonas y Changjiang se ha encontrado que consumo de nitritos por los productores primarios es tal magnitud que afecta el comportamiento de la concentración de esta especie química del nitrógeno durante el mezclado estuarino (Edmond *et al.*, 1985), cabe mencionar que dado que las concentraciones de nitritos en el estuario del río Culiacán son de magnitud tal que resulta difícil suponer que el consumo por los autótrofos afecte de manera importante la concentración y adicionalmente existe la posibilidad de que otro proceso afecte de manera inversa a las concentraciones de clorofila *a* y nitritos. Trabajo adicional debe llevarse a cabo para definir de manera directa las relaciones entre estas variables.

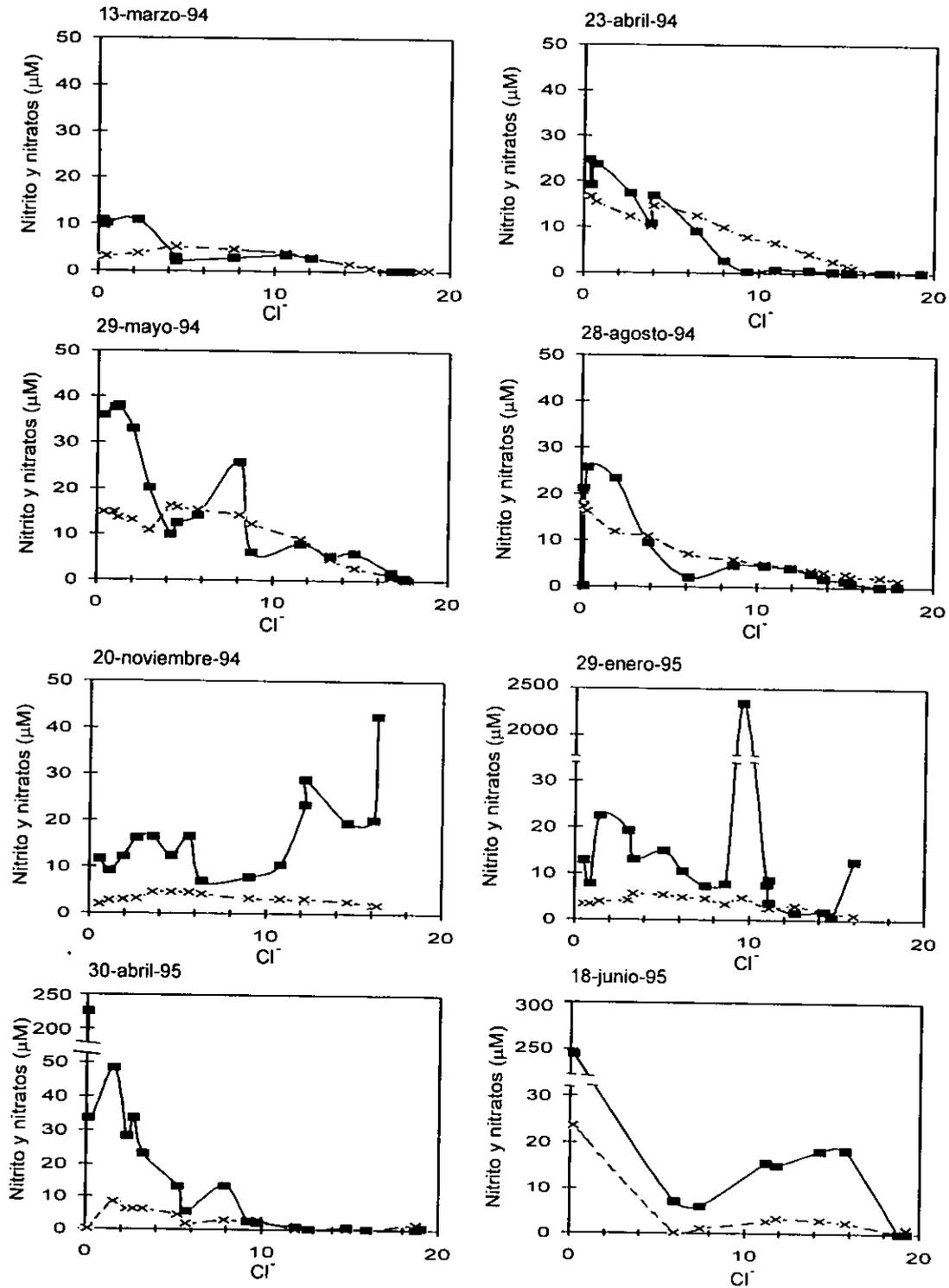


Figura 8. Variación de la concentración de nitratos (línea continua) y de nitrito (línea discontinua) con respecto a la concentración de cloruros.

Los días 23 de abril, 28 de agosto y 20 de noviembre de 1994 y 18 de junio de 1995, no se encontró algún tipo de relación entre la clorofila a y la concentración de nitritos, que interpretarse como que son otros factores como la penetración de la luz en el agua, el pastoreo turbidez pH y la disponibilidad de otros nutrientes los que están regulando las concentraciones de la clorofila a y nitritos enmascarando su relación este fenómeno se ha descrito en estuarios escoceses (Balls, 1994).

Los días 29 de mayo de 1994 y 29 de enero de 1995 los niveles de concentración de nitrito y clorofila a presentaron una coincidencia en el máximo de concentración, pero luego las clorofilas disminuyen y el valor de la concentración de nitrito permanece alto, que puede deberse a que el aumento paralelo de ambas concentraciones, se deba a un estímulo inicial de la clorofila a por los nitritos, y el posterior decaimiento se puede deber a la influencia de otro factor sobre los productores primarios.

El día 30 de abril de 1995, las concentraciones de nitritos y clorofila a fueron prácticamente paralelas, esto puede atribuirse a una regulación paralela o una interdependencia entre estas dos variables, por la influencia de otros factores.

El comportamiento de la concentración de nitrato a lo largo del mezclado estuarino en el río Culiacán, como se mencionó anteriormente, presentó un comportamiento no conservativo a lo largo del mezclado en todo el presente estudio, como se puede observar en la Figura 8, en todas las campañas el comportamiento es similar y puede ser descrito de la siguiente manera:

En la parte alta del estuario hay un incremento en la concentración de nitratos, que indica un aporte, que puede ser relacionada con un incremento de la actividad de los productores primarios. La posterior disminución de esta actividad acompañada de un nuevo aporte, hace que se observe un nuevo máximo. Este tipo de comportamiento hace que en todas las gráficas donde se relacionan las concentraciones de nitratos con cloruros, se pueden apreciar dos máximos claramente definidos. Este comportamiento se presenta con un cierto paralelismo con las concentraciones de nitritos, que hace suponer que los factores que están afectando la concentración de estas dos especies nitrogenadas son comunes, como lo son el potencial redox y la producción primaria.

El primer máximo en la concentración de nitratos ocurre en la zona donde hay altas concentraciones de clorofila a y oxígeno disuelto, puede deberse a factores biológicos, o a mineralización y transformación de otras especies nitrogenadas a nitrato por oxidación; el segundo máximo, el cual se localiza en la zona del estuario, en la cual la concentración de oxígeno es menor y la energía del oleaje es mayor, puede deberse a procesos de liberación de ésta especie nitrogenada de los sedimentos, la cual estaría acentuada por la resuspensión de los mismos.

Las concentraciones de los nitratos y clorofila a en los días 23 de abril y 28 de agosto de 1994 y 30 de abril de 1995, presentaron un comportamiento paralelo, lo que sugiere que la presencia de este nutriente estimuló el crecimiento de los productores primarios, pero son otros factores los que probablemente limitan el crecimiento de los productores primarios, por lo que la concentración del nitrato puede ser regulada también por otros procesos.

Debido a que la concentración de nitratos no se comporta conservativamente aún en intervalos de salinidad muy cortos, indica que son una multitud de procesos (biológicos y geoquímicos) los que afectan su concentración.

La relación entre las concentraciones de nitratos y clorofila a es aparentemente paradójica, pero puede ser explicada por los valores de concentración de clorofila a, ya que en los días que se presentó el comportamiento inverso, los niveles de concentración de clorofila a alcanzaron valores mucho más altos, que los días en los que se presentó el comportamiento paralelo en la concentración de ambas variables, de esta manera, las altas concentraciones de clorofila a, que reflejan una abundante población de productores primarios, que permite

suponer que un alto consumo de nitrato que hace que se refleje la disminución de la concentración de nitrato.

Las variaciones estacionales de las concentraciones de nitrito y nitrato observadas a lo largo del presente estudio son muy pequeñas de 0.1-23.6 y <0.21-229.9 respectivamente, es decir, los valores de concentración de estas dos formas del nitrógeno, se mantienen en un intervalo muy angosto. En otros estuarios, se observan variaciones estacionales muy grandes y están siempre asociadas con las temporadas de secas y lluvia, encontrándose los valores más altos en esta última (Chandran y Ramamoorthi, 1984; Eyre, 1994; Macdonald, 1995), pero como se mencionó en la sección 3.1, durante el desarrollo del presente trabajo se presentó una marcada sequía, lo que puede explicar esta ausencia de variación estacional.

En el estuario del río Culiacán los niveles de concentración de nitrato, presentaron un comportamiento de aporte a lo largo del mezclado, en contraste con el estuario de Moresby, en el cual el comportamiento de la concentración de nitratos es constante a lo largo de todo el estuario (Eyre, 1994).

El estuario de Moresby y el del río Culiacán, presentan una serie de características comunes, ambos se encuentran en una latitud subtropical, están asociados a una cuenca con una alta actividad agrícola y la concentración de nitratos en ambos es comparable, sin embargo el comportamiento durante el mezclado es diferente, esto indica que la latitud, los niveles de concentración y el uso del suelo en la cuenca de drenaje son variables de poco peso para determinar el comportamiento de la concentración de nitratos durante el mezclado estuarino.

#### **4.8.2 Nitrógeno amoniacal en el estuario del río Culiacán**

En todas las campañas de muestreo y para casi el total de las estaciones de muestreo el nitrógeno amoniacal fue entre el 60 y el 85 % del nitrógeno inorgánico total.

En la Figura 9, se muestran los niveles de concentración del nitrógeno amoniacal relacionado con la concentración de cloruros, y como se puede observar, al igual que las otras especies nitrogenadas, presentó un comportamiento no conservativo durante el mezclado estuarino, sin embargo, las variaciones de la concentración de esta especie del nitrógeno no presentaron un patrón definido a lo largo del presente estudio, a diferencia de las concentraciones de nitrito y nitrato, encontrándose únicamente de manera consistente la concentración más alta en la parte fluvial e intermedia del estuario.

El comportamiento del nitrógeno amoniacal en el presente estudio, es muy parecido al descrito para el estuario del río Changjiang estudiado por Edmond *et al.* (1985), quienes señalan que este comportamiento, aparentemente azaroso, puede ser explicado sobre la base de la combinación de procesos que intervienen en la regulación de la concentración de esta especie del nitrógeno, como son la desabsorción por los sedimentos y el consumo y producción por productores primarios.

Las variaciones en la concentración de nitrógeno amoniacal a lo largo del mezclado estuarino sólo pueden ser explicadas por aportes y pérdidas, así en los días 23 de abril, 29 de mayo de 1994 y 18 de junio de 1995, las variaciones en la concentración mostraron un comportamiento de disminución constante que podría considerarse cercano al comportamiento conservativo aunque con pérdidas y ganancias a lo largo de todo el mezclado. (Figura 9).

En el resto de los días estudiados, el comportamiento de la concentración de nitrógeno amoniacal presenta una serie de aumentos y disminuciones, en los que no se puede apreciar un efecto de dilución.

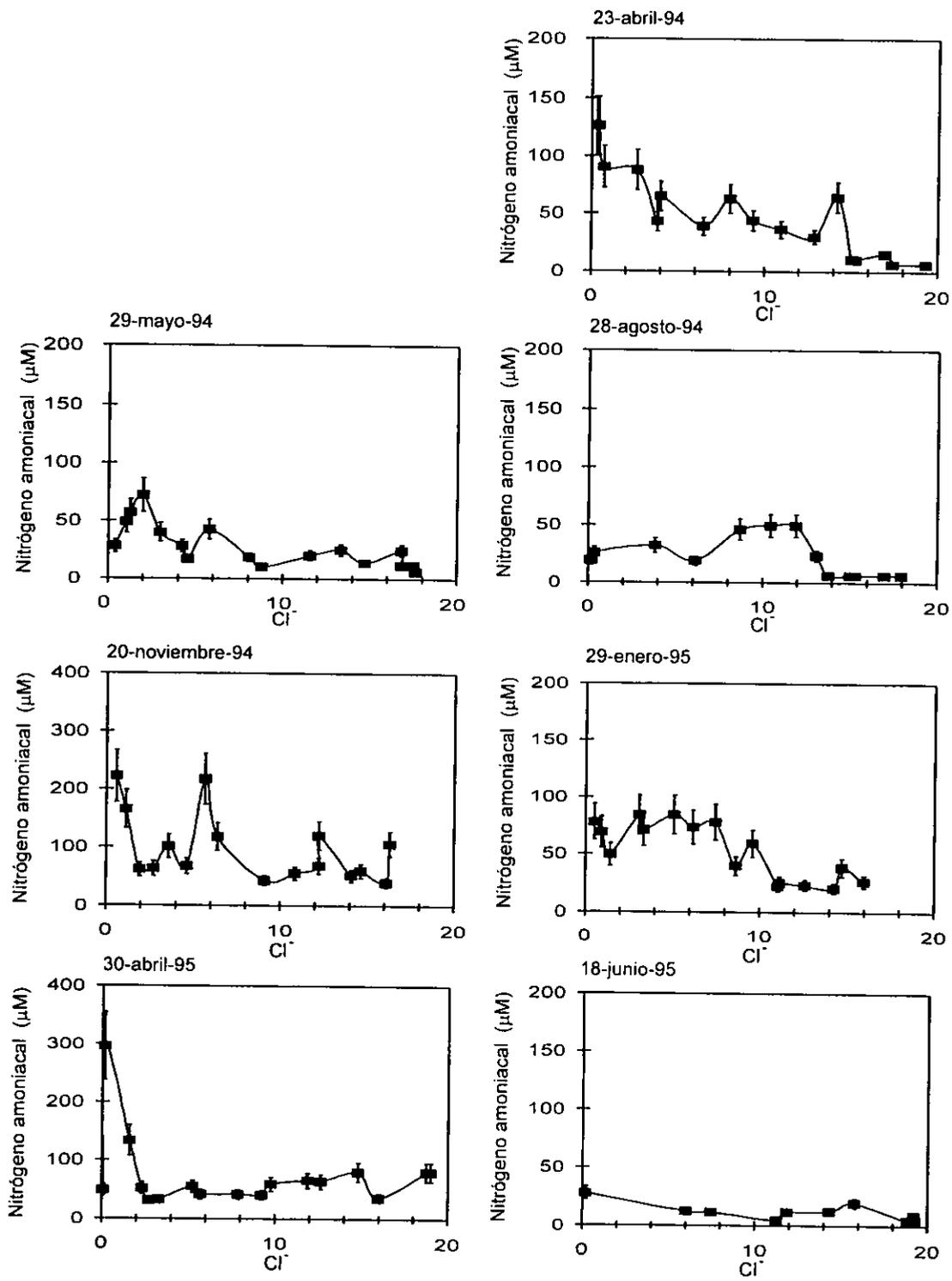


Figura 9. Variación de la concentración de nitrógeno amoniacoal con respecto a la concentración de cloruros.

Por todo lo anterior, se puede decir que los procesos que controlan la concentración de nitrógeno amoniacal, son en algunas ocasiones afectados por la dilución en el estuario, pero en otras, el efecto de dilución queda completamente enmascarado por otros procesos, como es el consumo por la biota y la liberación por los sedimentos.

A lo largo del presente trabajo, en todos los días estudiados, las concentraciones de nitrógeno amoniacal y clorofila a, presentan un comportamiento inverso en la parte alta del estuario, en donde se encuentran los niveles máximos de clorofila a, en la parte baja del estuario se presentan en algunos casos relaciones inversas.

Las variaciones estacionales de nitrógeno amoniacal se han asociado en otros estuarios, con las variaciones de la clorofila a debido a que éste es consumido por productores primarios, y se observa una relación inversa entre las concentraciones de clorofila y nitrógeno amoniacal (Balls, 1994). En el presente estudio esta relación no se presenta de manera estacional, aunque como se mencionó anteriormente, si se observa para cada día estudiado a lo largo del mezclado, por lo que se puede decir, que al igual que los nitratos ésta forma del nitrógeno regula de alguna manera la concentración de clorofila a y por lo tanto se puede asumir que afecta en la misma manera al fitoplancton.

#### 4.9 Fósforo

La concentración de algunos nutrientes se encuentra regulada por la especiación química y concentración de los otros elementos presentes en el sistema. Así, la concentración de fósforo disuelto está influenciada por la concentración de hidróxidos amorfos de hierro (Fox, 1990) y de manganeso (Boström *et al.*, 1988), además de estar regulada por la absorción y liberación del material particulado (Froelich, 1988) y de los sedimentos (Boström *et al.*, 1988; Fox *et al.*, 1989; Redshaw *et al.*, 1990).

La adsorción y desadsorción de compuestos por los sedimentos es uno de los mecanismos principales que controlan la concentraciones de los nutrientes en el agua de los estuarios (Fox *et al.*, 1986; Froelich, 1988; Seitzinger, 1991; Eyre, 1994).

Carpenter *et al.* (1984), demostró en experimentos de laboratorio que el proceso de absorción del fósforo está influenciado por el pH y la concentración de hierro y ácidos húmicos. Así a mayores concentraciones de hierro en el agua dulce, la fracción disuelta de fósforo disminuye más rápidamente durante el mezclado con el agua marina, adicionalmente encontró que en pH bajo, el proceso de la absorción se acentúa.

En el medio ambiente acuático se ha encontrado que las capacidades máximas de adsorción de fósforo están correlacionadas con el contenido de hierro y aluminio, lo cual se explica por atracciones y uniones electrostáticas, ya que al haber mayor concentración de estos metales, el fósforo encuentra mayor número de sitios de unión (López *et al.*, 1996).

En agua dulce el fosfato se encuentra absorbido en las partículas de hidróxidos de hierro, que son lo suficientemente pequeñas como para pasar a través de los filtros de membrana de diámetro de poro de 0.45  $\mu\text{m}$  y, se les cuantifica junto con la fracción disuelta. Cuando el agua marina es añadida a la fluvial, las partículas se agregan e incrementan la fracción que queda retenida en los filtros y efectivamente se remueve el fosfato de la fracción disuelta hierro (Carpenter *et al.*, 1984; Froelich, 1988).

La presencia de ácidos húmicos disminuye la remoción de fósforo de la fracción disuelta, probablemente porque estabiliza las partículas de hierro como coloides e incrementa la proporción de partículas finas, o bien por competencia de los sitios de adsorción provocando una disminución de la adsorción del fósforo por el hierro (Carpenter *et al.*, 1984; Froelich, 1988).

En estuarios donde la concentración de materia orgánica es baja y la concentración de Fe es menor a  $10 \mu\text{M}$ , los sitios de adsorción son escasos y el fosfato muestra un comportamiento conservativo; en cambio en agua fluvial, con concentraciones de Fe mayores a  $10 \mu\text{M}$  y bajas concentraciones de materia particulada, el fósforo es removido del hierro por la agregación con los coloides de hierro en la zona de baja salinidad del estuario. En cualquiera de estas dos condiciones puede ocurrir que en salinidades altas que los fosfatos presenten un comportamiento conservativo o inclusive un aumento por desorción (Carpenter *et al.*, 1984).

En la literatura se sugiere la existencia de un mecanismo de amortiguamiento de la concentración de fósforo disuelto, a través de la absorción reversible del fósforo en materiales suspendidos y sedimentos. Este mecanismo regula las concentraciones de fósforo en los ambientes estuarinos en un intervalo aproximado de entre  $0.6$  y  $1.4 \mu\text{M}$ , y predice que, cuando las concentraciones de fósforo son bajas, el fósforo será desabsorbido desde el material suspendido y de los sedimentos del fondo para incrementar la concentración en la columna de agua. Este proceso se encuentra controlado por el pH, la fuerza iónica del medio, la temperatura, la concentración y composición del material suspendido y la actividad biológica (Fox *et al.*, 1986; Froelich, 1988; Eyre, 1994).

El concepto de un mecanismo de amortiguamiento del fósforo en solución puede entenderse como una analogía al mecanismo de amortiguamiento del pH por ciertos ácidos débiles y su sal conjugada. La evidencia de este proceso proviene fundamentalmente de dos tipos de observaciones: primero, la concentración de fósforo disuelto en algunos estuarios es mayor a la que se explicaría por la mezcla entre aguas marina y fluvial. Este exceso de fósforo puede provenir de los sedimentos del fondo o de las partículas en suspensión, y segundo, trabajos en el laboratorio han demostrado que los sedimentos y el material particulado de los estuarios tienen la capacidad de liberar y de capturar fósforo de soluciones experimentales (Froelich, 1988; Chambers *et al.*, 1995).

Chase y Sayles (1980) resuspendieron sedimentos obtenidos del río Amazonas en agua de mar libre de fosfatos, y observaron una rápida desorción de fósforo hasta que la solución alcanzó el equilibrio con un valor de concentración de fosfatos de  $0.7$  a  $1.0 \mu\text{M}$ , los mismos sedimentos fueron sucesivamente resuspendidos en agua marina y en todos los casos se obtuvo la misma concentración de fosfatos en el agua. Fox *et al.* (1986) suspendieron sedimentos de la región alta del estuario del río Amazonas, obteniendo una concentración final de  $2.0$  a  $2.5 \mu\text{M}$  después de 2 a 4 días. Estos experimentos corroboran la existencia del mecanismo de amortiguamiento y muestran la capacidad de liberación de los fosfatos de los sedimentos.

La cinética de liberación y captura de fósforo por los sedimentos tiene dos componentes: uno rápido en el cual la reacción ocurre en magnitudes de tiempo desde minutos hasta horas y otro más lento, que puede variar desde días hasta meses o inclusive años (Froelich, 1988).

La dependencia del equilibrio adsorción-desorción respecto al pH del medio, permite pronosticar la especie de fosfato que se encontrará presente; en experimentos de laboratorio a pH de 1.8 a 6, la adsorción se encuentra fuertemente favorecida y la especie dominante es  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , lo anterior sugiere que es este ion el que fundamentalmente es absorbido, sin embargo, como se mencionó anteriormente, el proceso de adsorción se da en dos pasos y, ya que cada uno de ellos tiene dependencias diferentes al pH y además los sitios de adsorción del material suspendido deben ser influenciados por el pH, la dependencia de la reacción de adsorción de fósforo por el pH es compleja (Froelich, 1988; Chambers *et al.*, 1995).

La fuerza iónica de la solución también influencia la cinética de adsorción del fósforo en los sedimentos. En general la adsorción se incrementa conforme aumenta la fuerza iónica de la solución; sin embargo en soluciones de electrolitos que contienen los aniones  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{B}(\text{OH})_4^-$

y OH<sup>-</sup>, la adsorción de los fosfatos en los sedimentos se ve limitada ya que estos iones compiten por los sitios de adsorción con el fosfato (Froelich, 1988; Chambers *et al.*, 1995).

El reciclamiento del fósforo en los estuarios es menos complejo que el del nitrógeno, debido a que este elemento se encuentra en un sólo estado de oxidación como ortofosfato; el fósforo es utilizado por los organismos autótrofos y microbios heterótrofos que al incorporarse en la cadena alimenticia, el fósforo es excretado como desecho en forma de ortofosfato (Kennish, 1986). El comportamiento del fósforo disuelto durante el mezclado estuarino es, en general, de aporte hasta la parte intermedia del estuario, después de lo cual puede ocurrir una pérdida, que es explicada normalmente por el consumo de los productores primarios (Edmond *et al.*, 1985).

#### 4.9.1 Fósforo disuelto en el estuario del río Culiacán.

La geoquímica del fósforo durante el mezclado estuarino es compleja, ya que este elemento, además de ser un nutriente, se presenta asociado a una serie de procesos de precipitación, floculación, atrapamiento y liberación con los sedimentos, y con los hidróxidos de hierro, además de la influencia que ejercen sobre estos procesos otras variables, por ejemplo, los bajos niveles de oxígeno disuelto promueven la liberación de hierro y fósforo del material particulado (Balls, 1994).

Las variaciones en la concentración de fósforo disuelto en el agua del estuario del río Culiacán se muestran en la Figura 10, las variaciones presentaron un comportamiento de aporte a la columna de agua en todos los días estudiados; con excepción del día 13 de marzo, en el que se puede observar un comportamiento conservativo.

El comportamiento de las concentraciones de fósforo disuelto y clorofila *a* no presentó una relación, en ninguno de los días estudiados a lo largo del presente trabajo (Figuras 5 y 10), por lo que se puede afirmar, que este nutriente no está influido por la producción primaria en el estuario del río Culiacán, y que sus variaciones no son debidas a los procesos biológicos; este mismo comportamiento se ha encontrado en el estuario de Moresby (Eyre, 1994).

En otros estuarios se han encontrado relaciones entre la concentración de fósforo disuelto y el pH durante el mezclado estuarino (Carpenter *et al.*, 1984), esta relación se debe a que el pH afecta de manera importante los procesos de adsorción y desadsorción de este nutriente en los materiales particulados y los sedimentos.

Las variaciones de la concentración de fósforo disuelto y del pH durante el mezclado estuarino en el río Culiacán no presentaron alguna relación; este hecho no descarta la influencia de este último en los procesos de absorción, pero sí señala que el efecto del pH sobre la concentración de fósforo queda enmascarada por otros procesos, que afectan tanto al pH como a la concentración de este nutriente.

El fósforo disuelto en las aguas naturales se presenta en un sólo estado de oxidación y no tiene aportes atmosféricos importantes. Como se mencionó anteriormente, en el estuario del río Culiacán su concentración no está influida aparentemente por la biota, por lo que su comportamiento geoquímico en el estuario río Culiacán está probablemente regulado por los procesos de adsorción y desorción con los sólidos sedimentados o en suspensión (Froelich, 1988).

#### 4.9.2 Fósforo total en el estuario del río Culiacán

En la Figura 10 se muestran las variaciones en la concentración de fósforo total, al igual que la fracción disuelta, sus variaciones durante el mezclado son de aporte a la columna de agua, en casi todos los días estudiados con excepción del día 13 de marzo de 1994, donde presenta un comportamiento muy cercano al conservativo.

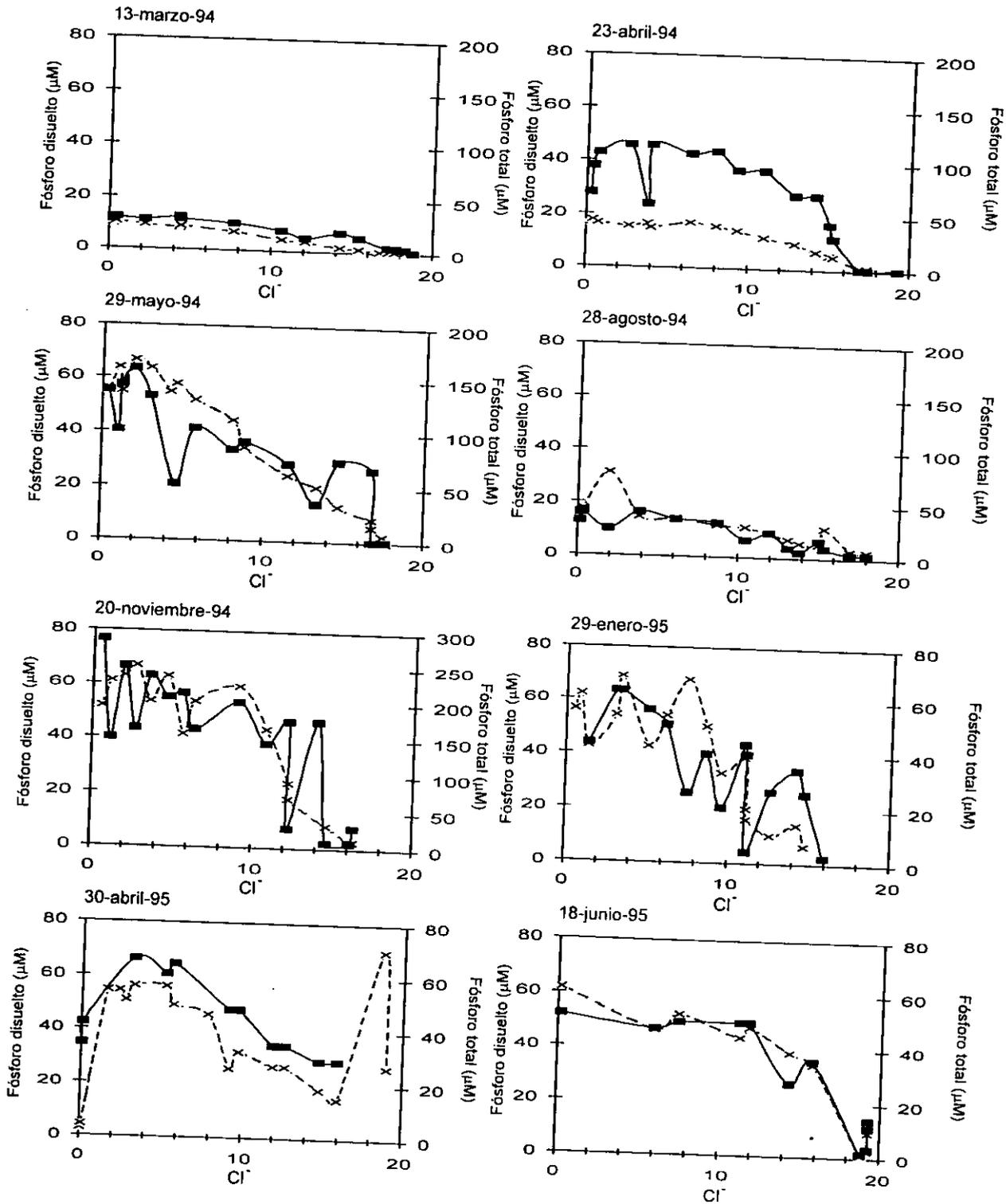


Figura 10. Variación de la concentración de fósforo disuelto (línea discontinua) y fósforo total (línea continua) con respecto a la concentración de cloruros.

Para la fracción disuelta y total de fósforo, los valores de concentración encontrados son mayores a los predichos por simple dilución, este tipo de comportamiento es común en los estuarios, y se explica por la liberación de este elemento de la fracción particulada y de los sedimentos hacia la columna de agua (Froelich, 1988).

La geoquímica del fósforo soluble y total se ha relacionado también con los ácidos húmicos, la materia orgánica y el hierro, ya que como se mencionó anteriormente, tanto los húmicos como la materia orgánica compiten con los sitios de adsorción de los óxidos de hierro. Durante el desarrollo del presente trabajo, los niveles de concentración de ácidos húmicos en el agua fueron muy bajos, y por esto se puede suponer que éstos geopolímeros no jugaron un papel importante en la geoquímica de este elemento.

Las relaciones del fósforo con el hierro y la materia orgánica se discuten más adelante en la sección 4.12.

#### 4.9.3 Relación N:P en el estuario del río Culiacán

El valor de la relación N:P, es importante cuando se consideran los aportes de nutrientes de los estuarios a costera adyacente, ya que el valor de esta relación es el que promueve o no, al crecimiento de los productores primarios (Balls, 1994).

Para conocer el valor de la relación nitrógeno y fósforo, con los valores de nitrógeno total inorgánico (la suma de las concentraciones de nitrito, nitratos y nitrógeno amoniacal), y fósforo total, para cada día estudiado, se realizó un análisis de regresión por mínimos cuadrados con un modelo lineal, de esta manera el valor de la pendiente de la recta de regresión, representa el valor de la relación N:P.

Para validar el procedimiento descrito en el párrafo anterior, con el coeficiente de correlación "r" y el número de datos, se realizó la prueba de t de Student, para evaluar la significancia del ajuste lineal, encontrándose que únicamente en los días 23 de abril, 29 de mayo y 28 de agosto de 1994, los resultados son estadísticamente significativos a un intervalo de confianza del 95% (Tabla 14).

Tabla 14. Relación nitrógeno:fósforo en el estuario de río Culiacán

Fecha	‡m (N:P)	¥N:P
23 de abril de 1994	0.9	3.5 ± 5.5
29 de mayo de 1994	1.2	7.8 ± 18.4
28 de agosto de 1994	0.4	1.4 ± 0.7
20 de noviembre de 1994	ns.*	2.2 ± 2.8
29 de enero de 1995	ns.*	3.7 ± 4.5
30 de abril de 1995	ns.*	9.1 ± 16.8
18 de junio de 1995	ns.*	1.0 ± 0.8

\* ns.= regresión no significativa.

‡ m= pendiente de la ecuación de la recta: nitrógeno = fósforo(m)+b

¥ Promedio de las diferentes estaciones en el estuario.

Con el fin de conocer el valor de la relación N:P, en los días donde el procedimiento anterior no dio resultados válidos, se procedió de la siguiente manera: se calculó la relación para cada una de las muestras tomadas, a lo largo de todo el estuario para cada día estudiado y se les promedió, los resultados se muestran en la Tabla 14 y, como se puede observar, los valores de las desviaciones estándar son muy grandes en los días 29 de mayo y 30 de abril de

1995, debido a que el valor de la relación N:P en la parte baja del estuario es muy alto, en comparación con el resto del estuario.

El valor de Redfield es la relación en la que se encuentran los elementos relacionados en la materia orgánica, para el caso de la relación N:P el valor es de 15, en el estuario del río Culiacán el valor de esta relación fue siempre menor (Tabla 14).

La limitación de la producción primaria por el nitrógeno en los estuarios y en las zonas costeras es un hecho descrito ampliamente en la literatura (Day y Yáñez-Arancibia, 1982; Kennish, 1986; De la Lanza *et al.*, 1993).

El cálculo de la relación nitrógeno y fósforo (N:P) arriba descrito, se realizó como se señala en la literatura (Balls, 1994), sin embargo, el valor del nitrógeno total inorgánico representa sólo una fracción del nitrógeno total presente en el agua, ya que en los estuarios se encuentran otras formas de nitrógeno, como son algunos compuestos orgánicos, que también son utilizados para el crecimiento por los autótrofos y, debido a que la cantidad de nitrógeno orgánico puede ser tan grande como el inorgánico (Aston, 1980), se puede considerar, que los valores de la relación nitrógeno:fósforo se encuentran subestimados.

Ahora bien, si la concentración de nitrógeno orgánico en el estuario del río Culiacán, es de la misma magnitud que el inorgánico de acuerdo con Aston (1980), y en base a esto, se calculan los valores de N:P, se encuentra que solamente para los días 29 de mayo de 1994 y 30 de abril de 1995, esta relación alcanza un valor cercano al de Redfield.

Por todo lo anterior se puede decir el nitrógeno limita la producción primaria, basados en su relación con el fósforo, aunque si consideramos las concentraciones absolutas de estos los nutrientes ninguno de ellos limita la producción primaria en el estuario del río Culiacán.

#### 4.10 Silicio

El silicio se encuentra presente en el agua en tres formas generalmente: cuarzo detrítico, aluminio-silicatos (arcillas) y silicio disuelto, proveniente de la disolución, por intemperismo, de las rocas silíceas (Aston, 1980).

El silicio es un nutriente importante para algunos organismos marinos, como son las diatomeas, los radiolarios, silicoflagelados y las esponjas silíceas, ya que el silicato disuelto es removido del agua para formar parte de algunas estructuras de estos organismos. La concentración de silicio disuelto se encuentra influenciada por los organismos durante el mezclado (Kennish, 1986). Cabe mencionar que en diferentes estuarios el comportamiento de los silicatos durante el mezclado estuarino presenta comportamiento conservativo (Burton *et al.*, 1970; Pettine *et al.*, 1983; Edmond *et al.*, 1985), de remoción (Liss y Pointon, 1973; Subramanian, 1993; Eyre, 1994) y de adición (Balls, 1994).

La concentración de silicio en el agua marina es menor a la concentración promedio de los ríos del mundo, razón por la cual se asumió que en los estuarios este elemento es removido, sin embargo, como se mencionó anteriormente, las variaciones en la concentración de este elemento pueden presentar comportamientos de adición, remoción y conservativo. Por todo esto, la conducta de la concentración de silicio durante el mezclado estuarino no está completamente dilucidada, así como los mecanismos y procesos que lo controlan (Aston, 1986).

El grado de influencia de los organismos sobre la concentración de silicio está determinada por los siguientes factores (Liss y Spencer, 1970): (1) la población de organismos silíceos en los estuarios, (2) la velocidad de crecimiento de estos organismos, (3) la susceptibilidad de los organismos a condiciones propias de estuario, como son la temperatura, la irradiación solar, el aporte de otros nutrientes, etc. y (4) la redisolución del silicato de los detritos a la columna de agua.

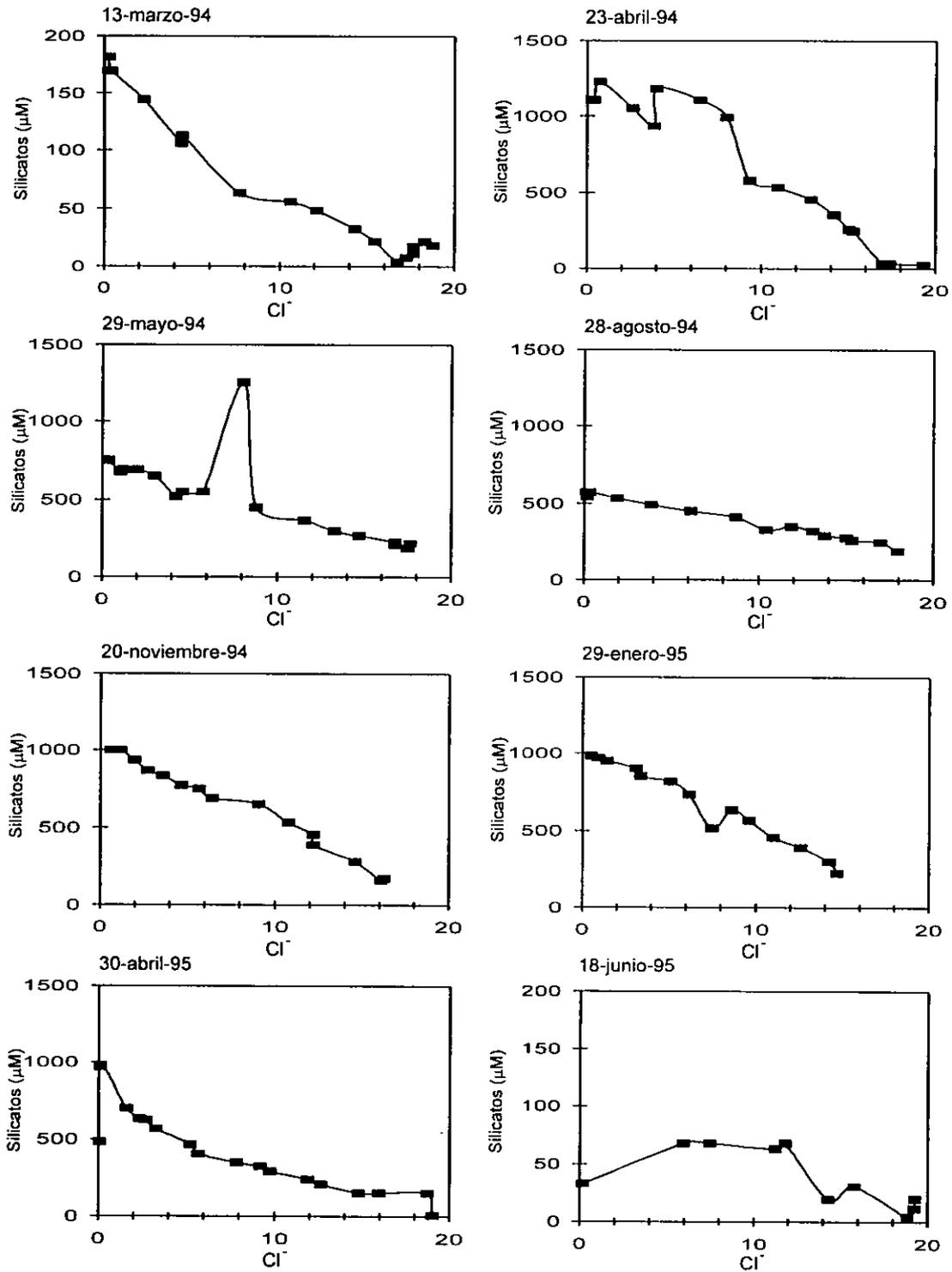


Figura 11. Variación de la concentración de silicatos con respecto a la concentración de cloruros.

#### 4.10.1 Silicio en el estuario del río Culiacán

Debido a que en el agua del río Culiacán y el cuerpo lagunar de Altata-Ensenada del Pabellón el pH es siempre menor a nueve, el silicio en el estuario del río Culiacán está presente como ácido silícico  $H_4SiO_4$ , ya que, cuando los valores del pH en el agua son menores a 9 el silicio se encuentra en esta forma (Aston, 1980).

El comportamiento de la concentración de silicio a lo largo del estuario del río Culiacán se presenta en la Figura 11, como se puede observar, se encuentran tres tipos de comportamiento, conservativo el día 28 de agosto de 1994, pérdida los días 13 de marzo de 1994, 29 de enero y 30 de abril de 1995 y cercano al conservativo y aporte, en los días 23 de abril, 29 de mayo y 20 de noviembre de 1994, en estas fechas se observó un aporte en la parte intermedia del estuario entre los 4 y 10 ppM de cloruros, y a clorinidades mayores se presentó un comportamiento conservativo.

Como se puede observar en la Figura 11, el día 13 de marzo de 1994, los niveles de concentración de silicato encontrados son los más bajos encontrados en el presente estudio, y en este día se presenta el porcentaje más alto de remoción de este elemento en el estuario.

El silicio no se considera como un nutriente que limite la producción primaria en ambientes acuáticos, sobretodo en aguas continentales, aunque en ciertas condiciones en los estuarios llega a ser limitante (Kennish, 1986; Balls, 1994), así en el día 23 de abril de 1994 se presenta un comportamiento inverso entre las concentraciones de clorofila *a* y silicatos, por lo que se puede asumir que estos son consumidos por los productores primarios, aunque eso no indica que este nutriente sea el que limita la productividad primaria en el estuario del río Culiacán, ya que solamente este día se observan esta relación, adicionalmente los niveles de concentración del silicato son altos, por lo que es difícil suponer que llegue a ser limitante.

#### 4.11 Sólidos suspendidos

En los estuarios el material particulado, se origina de diferentes fuentes (Salomons y Förstner, 1984):

- Oceánica, caracterizada por un componente biogénico constituido por los esqueletos de diatomeas, cocolitos y foraminíferos, así como por materiales arcillosos provenientes de fuentes costeras por erosión marina.
- Fluvial, incluye los materiales erosionados en la cuenca de drenaje, hidróxidos y materiales arcillosos producto del intemperismo y los productos de descomposición de los tejidos vasculares que se presentan como material húmico.
- Transportado por el aire, el aporte más importante a esta fuente lo constituye el antropogénico debido a que en las proximidades de la mayoría de los estuarios hay asentamientos humanos.
- Flóculos orgánicos e inorgánicos, los cuales son indicativos de fuentes estuarinas como son ciertos minerales autígenicos como los hierro-fosfatos e hidróxidos de manganeso.

Una contribución importante de material particulado en los estuarios proviene de sustancias que inicialmente se encuentran disueltas como los ácidos húmicos, los cuales floculan en los primeros estadios del mezclado estuarino, independientemente de la floculación de partículas preexistentes (Eckert y Sholkovitz, 1976).

La concentración de los materiales suspendidos en los estuarios es principalmente función de la energía en los estuarios, así a mayores amplitudes de marea, la velocidad de corriente es mayor y como las velocidades de resuspensión y depositación son constantes, la concentración de los sólidos suspendidos será directamente proporcional a las velocidades de flujo y reflujo (Lindsay *et al.*, 1996).

#### 4.11.1 Sólidos suspendidos en el estuario del río Culiacán

La variación de los sólidos suspendidos retenidos por filtros con diámetro de 1.2 y 0.45  $\mu\text{m}$ , con respecto a los cloruros se presenta en la Figura 12, la variación mostró un comportamiento no conservativo, observándose a lo largo del estuario en todos los días estudiados aportes y pérdidas, este comportamiento se ha observado en otros estuarios como son el Tay y Forth de latitudes templadas (Balls, 1994).

La variación en la concentración de las partículas retenidas por ambos filtros fue prácticamente en la mayoría de los días estudiados la misma, tanto en los valores como en su tendencia; sin embargo, en los días 13 de marzo de 1994 y 30 de abril de 1995 se encontraron diferencias, con niveles mayores de los sólidos suspendidos retenidos en la membrana de 0.45  $\mu\text{m}$  (Figura 12).

La similitud de los valores de concentración de sólidos suspendidos y su tendencia entre los dos diferentes diámetros de filtros indica que el tamaño promedio predominante de las partículas es mayor a 1.2  $\mu\text{m}$ , por lo que son retenidas en ambos filtros.

Las concentraciones de sólidos suspendidos y clorofila *a*, los días 29 de mayo, 28 de agosto, 20 de noviembre de 1994, 29 de enero, 30 de abril de 1995, presentan una relación muy estrecha en sus variaciones (Figuras 5 y 12); en estos días se presenta en ambas variables un máximo de concentración en las zonas intermedia y alta del estuario, aunque en algunos casos se presenta un segundo máximo en la concentración de clorofila *a* que aparentemente no tiene relación alguna con los sólidos suspendidos, pero este segundo máximo es siempre mucho menor que primero, que sugiere que un componente importante de los sólidos en suspensión en el estuario del río Culiacán lo constituyen partículas fitoplanctónicas.

Las diferencias en la concentración de sólidos mayores de 0.45 y 1.2  $\mu\text{m}$  en los días 13 de marzo de 1994 y 30 de abril de 1995, indica que en estos días hay un grupo de partículas de diámetro mayor a 0.45  $\mu\text{m}$ , pero menor a 1.2  $\mu\text{m}$ , o bien, que la proporción de este grupo de partículas es mayor que en los otros días estudiados, que señala que la composición y tamaño del material particulado, no es constante a lo largo del año.

En día 30 de abril de 1994, las concentraciones de clorofila *a* y sólidos suspendidos retenidos en el filtro de 1.2  $\mu\text{m}$ , no presentaron relación alguna con la de los retenidos por el filtro de 0.45  $\mu\text{m}$ , que sugiere suponer que en este caso la fracción de los sólidos suspendidos de diámetro mayor a 0.45  $\mu\text{m}$  pero menor a 1.2  $\mu\text{m}$ , no consistió de partículas fitoplanctónicas pudiendo ser sedimento resuspendido ya que los máximos de concentración observados corresponden a zonas donde por acción del oleaje ocurre resuspensión de sedimentos.

En todos los días estudiados se presentó un incremento en la concentración de los sólidos suspendidos en la parte baja del estuario, donde la concentración de cloruros varía entre 12 y 18 ppM; estas clorinidades se presentan en la desembocadura del río Culiacán a la laguna de Ensenada del Pabellón, lugar en donde hay una alta energía de oleaje producido por el viento, por lo que hay resuspensión de sedimentos en las riveras del estuario, que explica el incremento en la concentración de los sólidos suspendidos en esta zona, como se ha encontrado en otros estuarios (Balls, 1994).

Las relaciones observadas en diferentes zonas del estuario, entre las concentraciones de clorofila *a*, y de sólidos suspendidos hacen suponer que los incrementos en la concentración de sólidos suspendidos, se deben a la proliferación de las partículas fitoplanctónicas y a la resuspensión de sedimentos, en la parte alta y baja del estuario respectivamente.

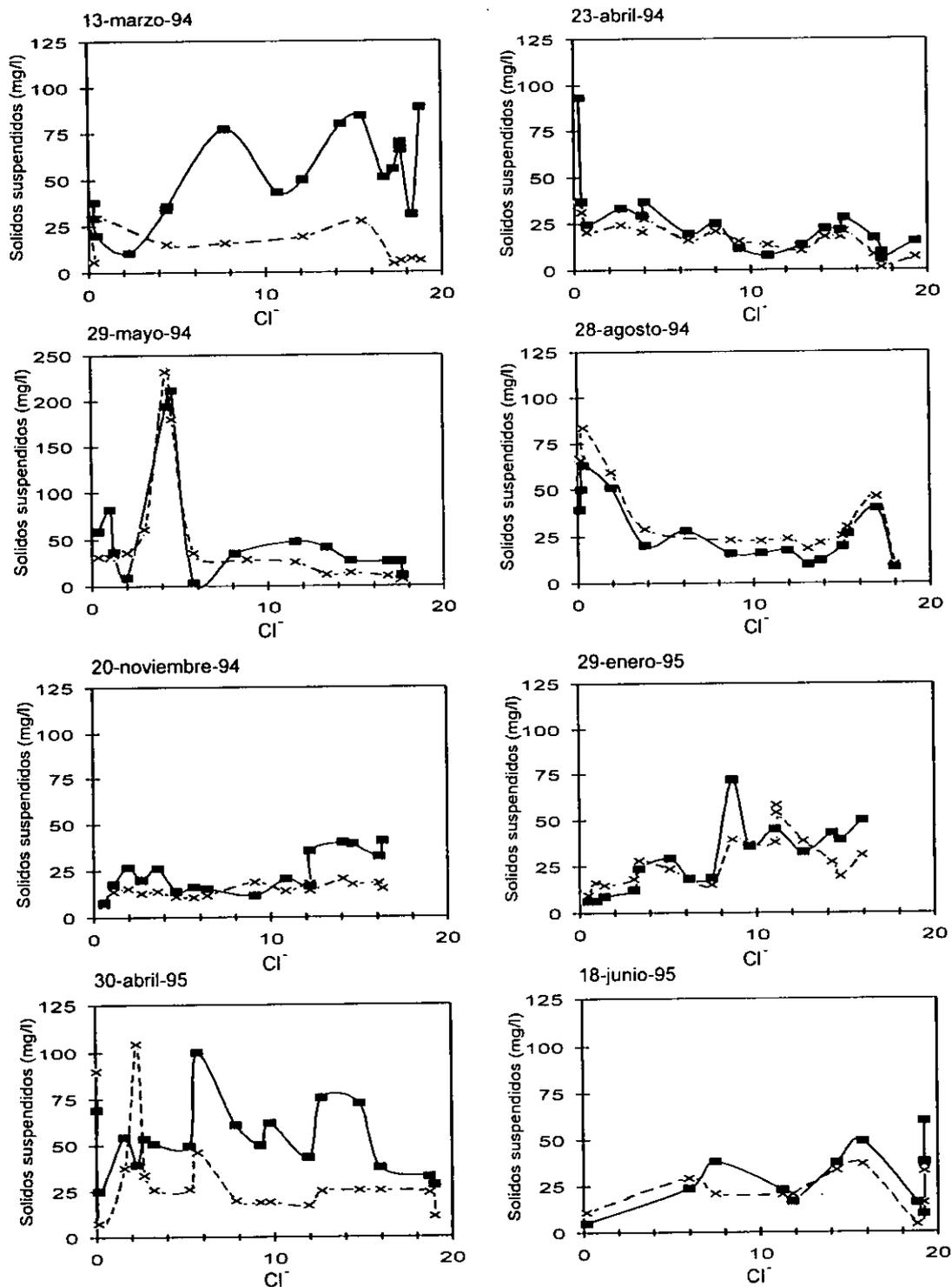


Figura 12. Variación de la concentración de sólidos suspendidos 0.45 μ (línea continua) y 1.2 μ (línea discontinua) con respecto a la concentración de cloruros.

El incremento en la concentración de sólidos suspendidos en la parte alta del estuario, puede estar ocasionado por la floculación, que causa áreas de máxima turbidez con altas concentraciones de sólidos suspendidos, que es una característica común en la parte alta de los estuarios (Balls 1996; Balls, 1994; Owens y Balls 1997; Zwolsman *et al.*, 1996).

#### 4.12 Hierro y manganeso

Hierro y manganeso son los metales más estudiados en el mezclado estuarino, por lo que ya es posible establecer un esquema de los procesos que afectan su destino durante el mezclado. El hierro proveniente del intemperismo de las rocas continentales, que generalmente se presenta como ferrosilicatos o carbonato, se incorpora a hidróxidos u óxidos hidratados férricos, formando materiales coloidal y particulado. Gran parte de estos óxidos quedan atrapados en los estuarios, su precipitación es aparentemente consecuencia del cambio de salinidad (Fox, 1983). Estudios como el de Bale y Morris (1981), indican que el proceso de atrapamiento de hierro en los estuarios se debe a la rápida coagulación de los coloides que contienen hierro, los cuales, en el agua de río se encuentran estabilizados por asociación con la materia orgánica.

La agregación de los coloides es probablemente ocasionada por la neutralización parcial de las cargas negativas de la materia orgánica debido a la adsorción de cationes positivos del agua de mar. La pérdida de hierro disuelto no debe interpretarse como pérdida de hierro en la parcela de agua, ya que datos de laboratorio y mediciones en el campo en tres estuarios en Maine han demostrado que ni la gravedad ni los sedimentos suspendidos fueron efectivos en remover el hierro en suspensión, ya que una parte importante sale a las aguas costeras (Duinker, 1980).

La solubilidad de un elemento depende de su estado de oxidación, pH, la concentración de oxígeno disuelto y la presencia de ligandos orgánicos e inorgánicos; de esta manera, en condiciones reductoras, el manganeso (IV) es reducido a especies solubles Mn (II) y en condiciones oxidantes pueden estar presentes ambos Mn(IV) y Mn(II) (Duinker, 1980; Zhang, 1995).

El comportamiento del manganeso disuelto en su recorrido por los estuarios es por demás extraordinario, ya que en algunos casos se ha encontrado que su concentración presenta un comportamiento de remoción a bajas salinidades y un aumento a salinidades intermedias dentro del mismo estuario (Knox *et al.*, 1981). Por otro lado, Duinker *et al.* (1979), han encontrado que en los estuarios de Rhine y Sheldt se da un proceso de reciclamiento del manganeso de la siguiente manera: el manganeso es removido en la parte baja del estuario, en forma de particulado, con lo que se incrementa la concentración de este metal en el material suspendido costero, posteriormente éste es regresado a la parte alta del estuario por las corrientes, donde se libera desde el particulado para incrementar su concentración en la fracción disuelta. Por otro lado en el estuario del Gironde (Kraespiel *et al.*, 1997), el manganeso presenta un comportamiento conservativo y no se observan aportes de los sedimentos a la columna de agua de este elemento.

El comportamiento del manganeso, tanto disuelto como particulado, durante el mezclado estuarino depende de muchos factores, entre ellos se pueden mencionar: la concentración de oxígeno disuelto (Kraespiel *et al.*, 1997), la resuspensión de los sedimentos (Balls, 1994) y la concentración de material húmico (Sañudo-Wilhelmy *et al.*, 1996).

El hierro disuelto en el estuario del Gironde, presentó una rápida pérdida en las bajas concentraciones, pero además cambios en la concentración de hierro en el material suspendido, que se explican principalmente por la depositación de ciertas partículas y a la resuspensión de otras; así el hierro particulado aumenta su concentración en las bajas

salinidades por la formación de flóculos, aunque una parte del incremento se debe a la disminución de material suspendido por la pérdida de carbono orgánico (Kraespiel *et al.*, 1997).

La posibilidad de filtrar grandes cantidades de agua por filtros de luz de malla muy pequeños ha permitido separar a los metales en diferentes fracciones definidas por el tamaño de la membrana que los retiene. Así, se define la fracción disuelta como aquella que es capaz de pasar por un filtro de diámetro de poro de  $0.2 \mu\text{m}$ , la fracción coloidal que tiene un tamaño mayor a  $10\text{K}\Delta$  (kilodalton) y menor a  $0.2 \mu\text{m}$  y la fracción molecular que es de tamaño menor a  $10\text{K}\Delta$ .

Utilizando estas fracciones, Sañudo-Wilhelmy *et al.* (1996), encontraron que la fracción más importante de hierro en un río es la coloidal y, al ingresar al estuario, se pierde parte de esta fracción al unirse con los humatos. Aunque el manganeso presenta este mismo comportamiento, la unión con los humatos no es tan fuerte como en el caso del hierro, por lo que el comportamiento del manganeso coloidal es muy cercano al conservativo y el hierro coloidal se pierde en casi en su totalidad en la parte alta del estuario.

#### 4.12.1 Hierro disuelto y particulado en el estuario del río Culiacán

Las variaciones de la concentración de hierro disuelto relacionadas con la concentración de cloruros se presentan en la Figura 13, no se nota un comportamiento definido, con aumentos y disminuciones a lo largo de todo el estuario, que además, presentan un patrón diferente para cada día estudiado.

Para establecer una relación entre las concentraciones de hierro disuelto y cloruros se realizaron análisis de correlación, de acuerdo con diferentes modelos de ajuste (lineal, logarítmico y potencial), pero solamente con los datos del día 18 de junio de 1995 la correlación lineal resultó estadísticamente significativa al 95%, con pendiente positiva, que sugiere un comportamiento cercano al conservativo durante el mezclado y muestra un aumento en la concentración de hierro al aumentar los cloruros.

Cuando los niveles de concentración de hierro disuelto son mayores en el río Culiacán, su comportamiento durante el mezclado estuarino presenta aportes y pérdidas, y cuando la concentración marina es la más alta, el comportamiento durante el mezclado es casi conservativo (Figura 13), esto puede indicar que la especie química transportada por el río es diferente a la que se encuentra en el agua marina, y por esto, los procesos durante el mezclado los afectan de manera diferente.

Las variaciones de la concentración de hierro particulado con respecto a la concentración de cloruros presentan en general dos comportamientos opuestos, de aumento los días 20 de noviembre de 1994 y 29 de enero de 1995, y de disminución 13 de marzo, 23 de abril, 29 de mayo y 28 de agosto de 1994 (Figura 13).

En el caso particular del día 13 de marzo, la concentración de hierro particulado presenta una tendencia logarítmica en la disminución de la concentración (Figura 13), ésta tendencia, se ha observado en otros estuarios, y se explica a través de una cinética de segundo orden, donde la primera parte corresponde a la agregación de los coloides y la segunda a la depositación de las partículas suspendidas (Fox y Wofsy, 1983; Kraespiel *et al.*, 1997).

La geoquímica del hierro y el fósforo se encuentran relacionadas en los estuarios por los procesos de adsorción y desadsorción, por lo que se realizó un análisis de correlación entre las concentraciones de fósforo particulado y disuelto contra hierro disuelto y particulado, para verificar si se encuentran relacionados, también en el estuario del río Culiacán.

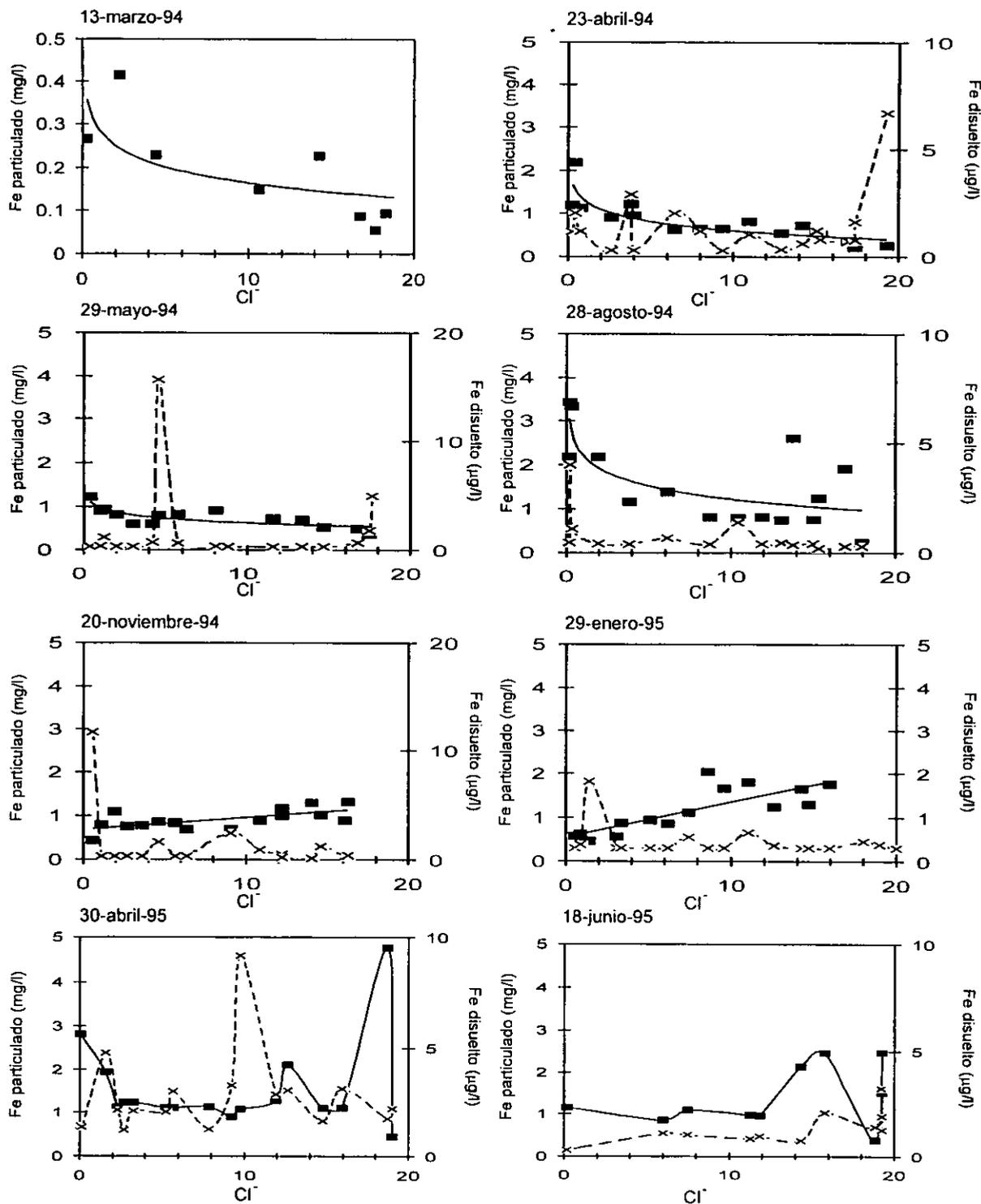


Figura 13. Variación de la concentración de hierro particulado (línea continua) y hierro disuuelto (línea discontinua) con respecto a la concentración de cloruros.

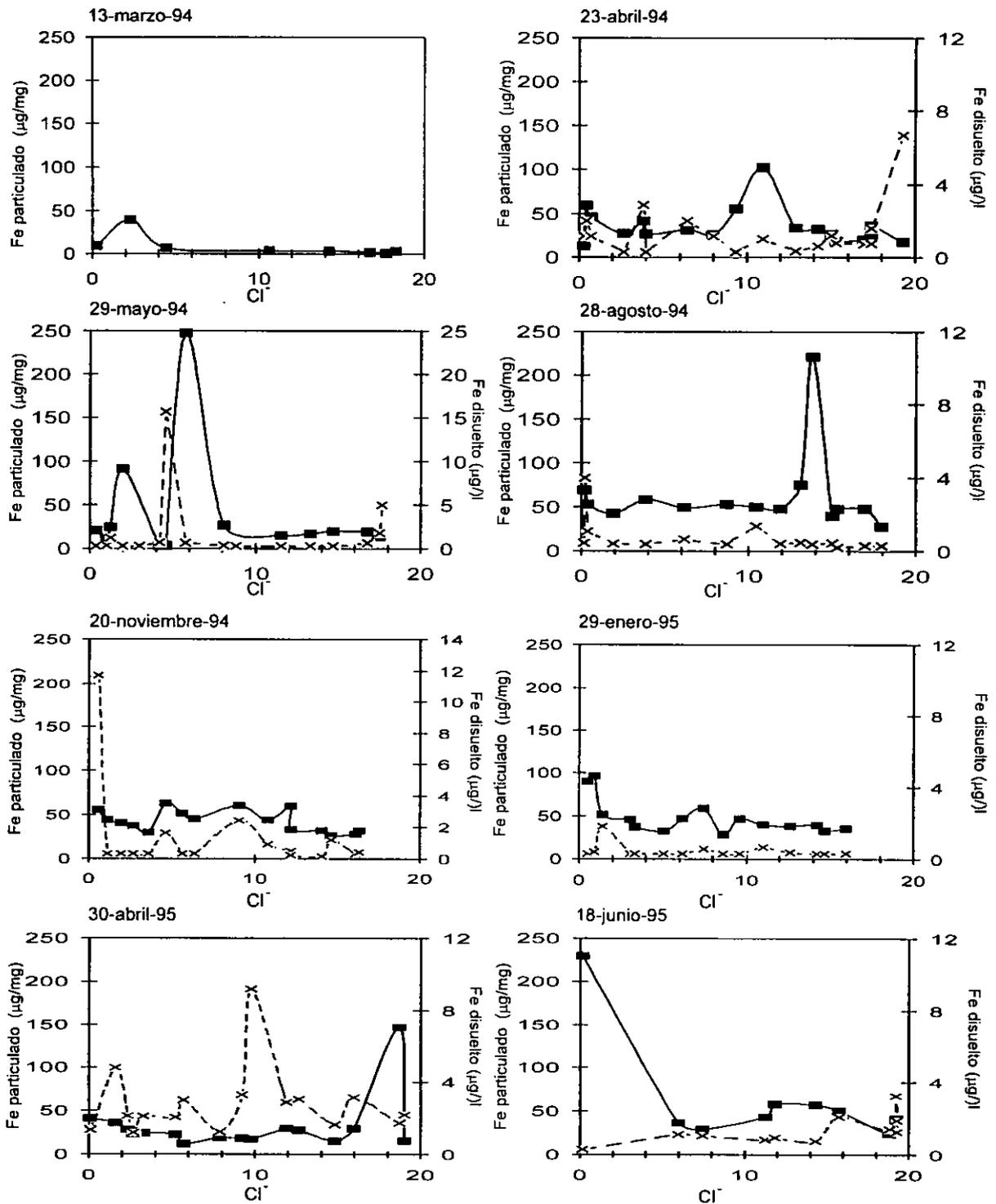


Figura 14. Variación de la concentración de hierro particulado/sólidos suspendidos (línea continua) y hierro disuelto (línea discontinua) con respecto a la concentración de cloruros.

Correlaciones estadísticamente significativas al 95% se encontraron solamente para los datos del día 20 de noviembre de 1994 (¡Error! La autoreferencia al marcador no es válida.), lo que sugiere que únicamente en este día la geoquímica de estos dos elementos están relacionadas, o que en este día se presentan las condiciones para evidenciar sus relaciones.

La materia orgánica compite con el fosfato por los sitios de adsorción del hierro (Carpenter 1984; Froelich, 1988), y una de las características del día 20 de noviembre de 1994, es que los niveles de este componente son los más bajos encontrados a lo largo del presente estudio.

Por lo anterior, se puede decir que la adsorción de los fosfatos disueltos por hierro particulado está evidenciada únicamente para los datos del día 20 de noviembre de 1994, debido a que las concentraciones de materia orgánica son bajas, y que la geoquímica de la materia orgánica, hierro y fósforo, presenten las mismas características que en otros estuarios (Carpenter 1984; Froelich, 1988).

Los valores de correlación positivos y estadísticamente significativos entre el hierro particulado y el fósforo disuelto encontrados en los días 13 de marzo, 23 de abril y 29 de mayo de 1994, se pueden explicar ya que, en estos días las concentraciones de ambos componentes presentan los valores más altos en la parte fluvial, y los más bajos en la marina.

**Tabla 15. Correlaciones lineales entre fósforo y hierro**

Fecha	PO4(d):Fe(p)	PO4(t):Fe(p)	PO4(d):Fe(d)	PO4(t):Fe(d)
13 de marzo de 1994	r=0.821	ns*	ns	ns
23 de abril de 1994	r=0.73	ns	ns	ns
29 de mayo de 1994	r=0.738	r=0.778	ns	ns
28 de agosto de 1994	ns	ns	ns	ns
20 de noviembre de 1994	r=-0.610	r=-.52	r=0.79	r=0.71
29 de enero de 1995	ns	ns	ns	ns
30 de abril de 1995	ns	ns	ns	ns
18 de junio de 1995	ns	ns	ns	ns

\* ns correlación no significativa al 95%.

Al relacionar la clorinidad con la concentración de hierro particulado dividida entre los sólidos suspendidos, se pueden apreciar más fácilmente las variaciones en la composición de hierro de los suspendidos, a lo largo del mezclado estuarino (Figura 14). Las variaciones en la concentración de hierro en la fracción particulada muestran en la mayoría de los casos un incremento inicial y una subsecuente pérdida, aunque la zona del estuario donde ocurre esto no es siempre la misma.

En los estuarios la floculación del hierro disuelto ocurre en las zona de baja salinidad y alta turbiedad (Balls, 1994), esto puede explicar las observaciones en el estuario del río Culiacán de los días 13 de marzo, 29 de mayo y 20 de noviembre de 1994, en los cuales el máximo de concentración de hierro en los sólidos suspendidos se presenta en la zona alta del estuario.

Los días 28 de agosto de 1994 y 30 abril de 1995, las concentraciones más altas de hierro en los sólidos suspendidos se presentan en la zona baja del estuario. En estos días en particular, se presentó una alta energía de oleaje en esta zona del estuario, que promovió la resuspensión de sedimentos, que muy probablemente están enriquecidos en hierro

comparados con los transportados en el agua. Un comportamiento similar se ha descrito en estuarios de Escocia (Balls, 1994).

#### 4.12.2 Manganeso disuelto y particulado

Las variaciones en la concentración de manganeso disuelto en los días 13 de marzo, 23 de abril y 29 de mayo de 1994, presentaron un comportamiento casi conservativo, con pequeñas pérdidas y aportes; en cambio en los días 28 de agosto, 20 de noviembre de 1994, 29 de enero, 30 de abril y 18 de junio de 1995 se observó un aporte a lo largo del estuario, con un máximo de concentración en la parte baja del estuario (Figura 15).

En el presente estudio, el comportamiento del manganeso disuelto se puede considerar conservativo, y los aportes y pérdidas que se observaron a lo largo de todo el mezclado, se deben probablemente a fenómenos de floculación, desfloculación y/o liberación de los sedimentos, que por lo general se presentan en una magnitud tal que no afectan de manera importante la fracción soluble de este elemento, el comportamiento del manganeso en otros estuarios, es conservativo, aporte, pérdidas e inclusive de reciclamiento.

Las variaciones en los niveles de concentración de manganeso particulado presentaron un comportamiento de aporte a lo largo del presente estudio y mostraron con excepción de los días 28 de agosto de 1994 y 30 de abril de 1995, en la zona baja del estuario, en donde los niveles de clorinidad estuvieron entre los 12 y 20 ppM, un máximo en la concentración, el cual se debió probablemente a la floculación de los óxidos de este metal, presentes en el agua del río, y el posterior decremento se puede explicar por la sedimentación de las partículas formadas (Duinker *et al.*, 1979).

El comportamiento observado los días 28 de agosto de 1994 y 30 de abril de 1995, cuando el máximo de concentración se encuentra en la parte baja del estuario, se debe probablemente a la resuspensión de sedimentos que ocurre en esta zona, la cual estuvo particularmente acentuada estos días por un intenso viento y oleaje asociadas.

En la Figura 16 se muestran las variaciones con respecto a la clorinidad, de manganeso particulado dividido entre la concentración de sólidos suspendidos, como se puede observar en todos los días estudiados ocurre un máximo de concentración de manganeso en la zona baja del estuario. Este máximo puede deberse a que es en esta zona donde ocurre la floculación de este metal y, por consiguiente, su concentración en los sólidos suspendidos aumenta, la posterior pérdida observada, puede deberse a procesos de desfloculación o bien a la simple depositación de los mencionados flóculos (Sañudo-Wilhelmy *et al.*, 1996).

#### 4.13 Nutrientes, pH y oxígeno disuelto en Ensenada del Pabellón

Con el fin de conocer el comportamiento estuarino de los nutrientes, pH y oxígeno disuelto en el cuerpo lagunar, se realizó una campaña de muestreo el día 28 de mayo de 1994, en el área del cuerpo lagunar denominada Ensenada del Pabellón, que es la zona en la que desemboca el río Culiacán. Aunque esta zona recibe otros aportes de agua dulce además del río Culiacán y, la clorinidad es superior a las 15 ppM, el estudio del mezclado estuarino en estas condiciones ayuda a reconocer los procesos comunes, entre el estuario del río Culiacán y la laguna (Morris *et al.*, 1995).

En la Figura 17 se muestran los sitios de recolecta de las muestras en el área de Ensenada del Pabellón, marcados en la figura con el valor de la clorinidad encontrado en cada uno de ellos. Como se puede observar, el gradiente de la salinidad en esta zona muestra los valores más bajos de clorinidad en la parte más sureste del cuerpo lagunar y los valores más altos cercanos a las bocas La Tonina y del río Culiacán; ésta distribución señala que no es el aporte del agua del río Culiacán el que determina la distribución de la clorinidad en esta parte del sistema.

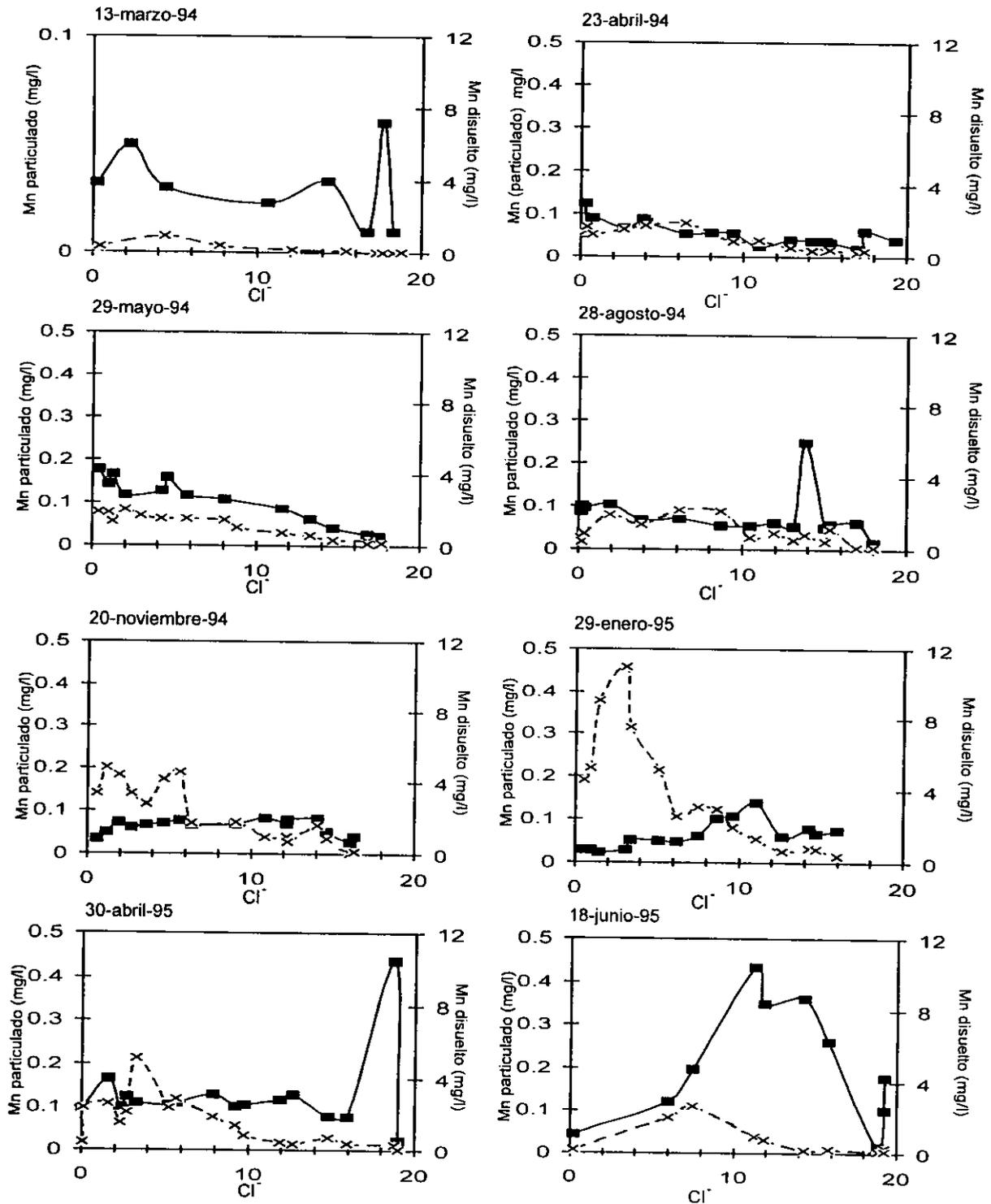


Figura 15. Variación de la concentración de manganeso particulado (línea continua) y manganeso disuelto (línea discontinua) con respecto a la concentración de cloruros.

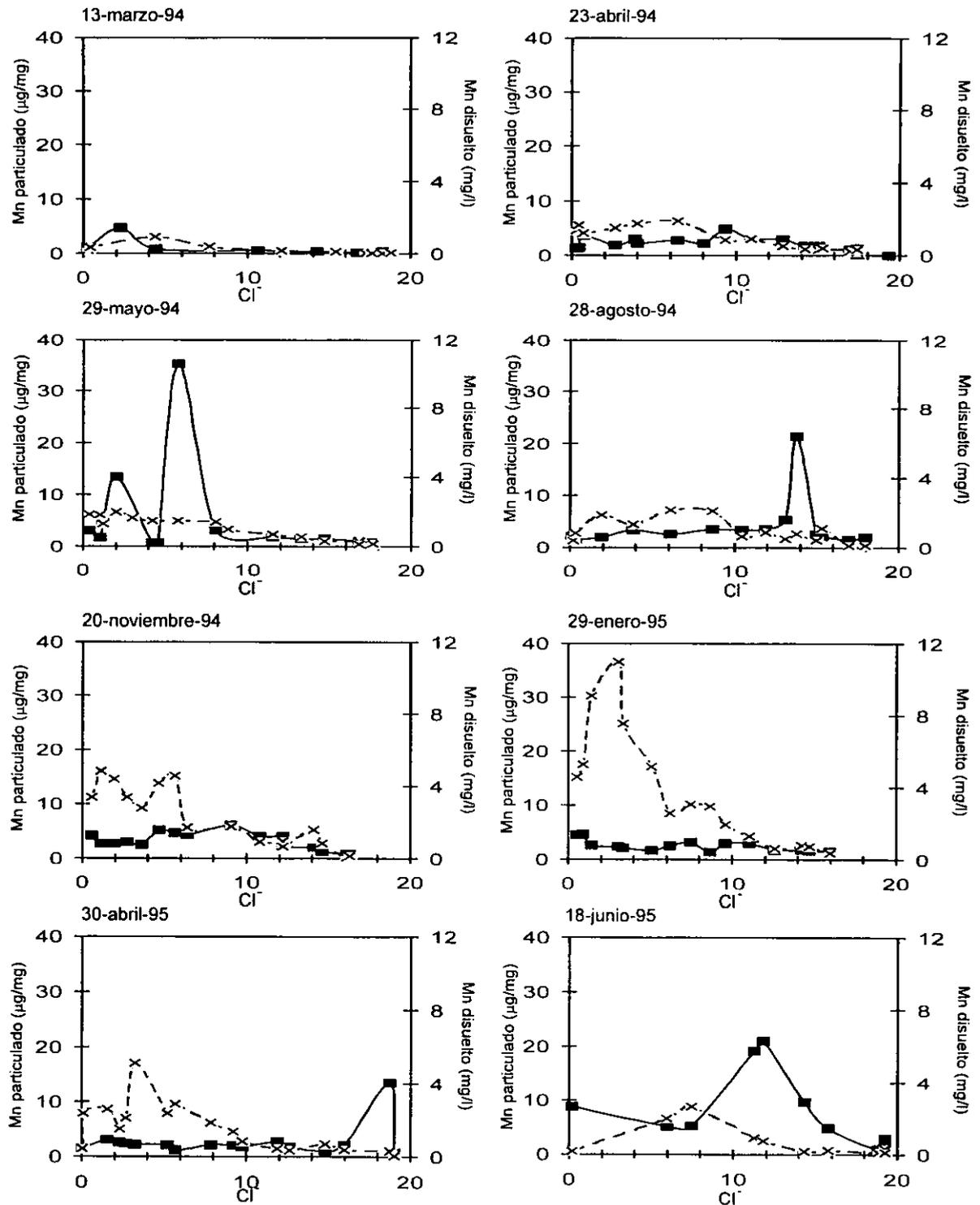


Figura 16. Variación de la concentración de manganeso particulado/sólidos suspendidos (línea continua) y hierro disuelto (línea discontinua) con respecto a la concentración de cloruros.

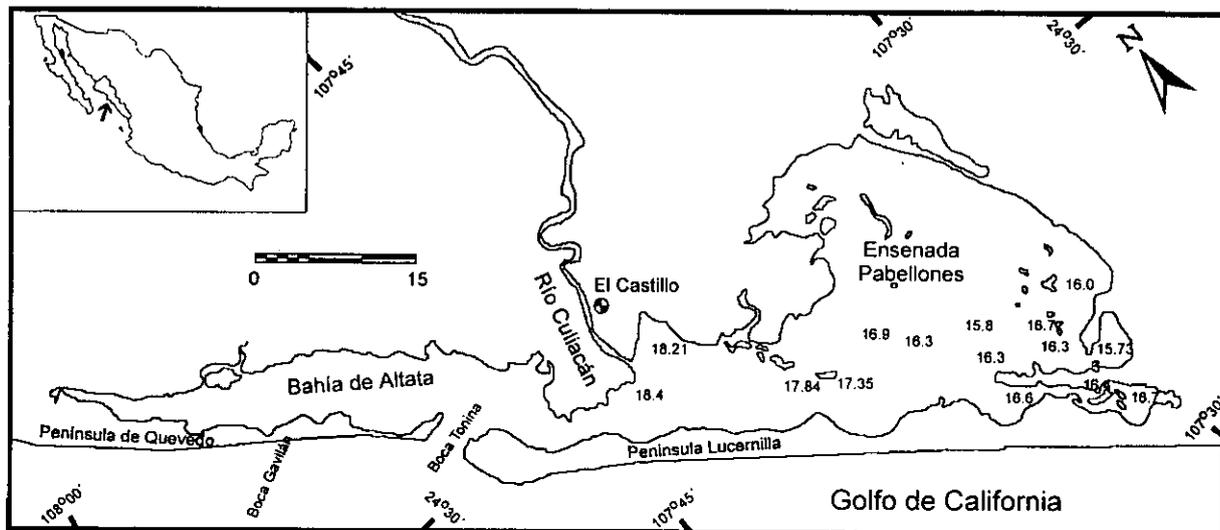


Figura 17. Distribución de la clorinidad en el cuerpo lagunar de Ensenada del Pabellón el día 28 de mayo de 1994.

#### 4.13.1 Nitrógeno

La concentración de nitritos en la Ensenada del Pabellón fue por debajo del límite de detección para la técnica empleada ( $<0.12 \mu\text{M}$ ), que es similar a lo observado en el estuario del río Culiacán, ya que en todos los días estudiados los valores de nitrito en la parte baja del estuario se encontraron siempre bajos y en algunos casos, en las clorinidades más altas por debajo del límite de detección, lo que señala que ambos cuerpos de agua los procesos que determinan la concentración de los nitritos se pueden considerar comunes.

La variación de la concentración de nitrato con respecto a la concentración de cloruros en la Ensenada del Pabellón, no presentó algún tipo de tendencia definida (Figura 18), por lo que la distribución y concentración de este nutriente en la laguna, debe estar gobernada por otros procesos diferentes a los de la mezcla de aguas marina y del río, como el aporte de los sedimentos o mineralización.

La variación en la concentración de nitrógeno amoniacal en el cuerpo lagunar de Ensenada del Pabellón, no presentó una tendencia clara con respecto a los cloruros, al igual que en el estuario del río Culiacán el día 29 de mayo de 1994, aunque en ambos cuerpos de agua los niveles de concentración son muy similares, esto sugiere que los mecanismos que regulan la concentración de esta especie del nitrógeno son comunes.

#### 4.13.2 Fósforo

La variación de la concentración de fósforo disuelto y total con respecto a la concentración de cloruros en la zona lagunar de Ensenada del Pabellón se presenta en la Figura 19; la concentración y su comportamiento son similares a los del estuario del río Culiacán, el día 29 de mayo de 1994, por esto se puede decir, que el agua de aporte que recibe el cuerpo lagunar tiene, en lo que se refiere a fósforo disuelto tiene una concentración similar a la del río Culiacán, y que los procesos que controlan la concentración de esta especie del fósforo son comunes en ambas zonas.

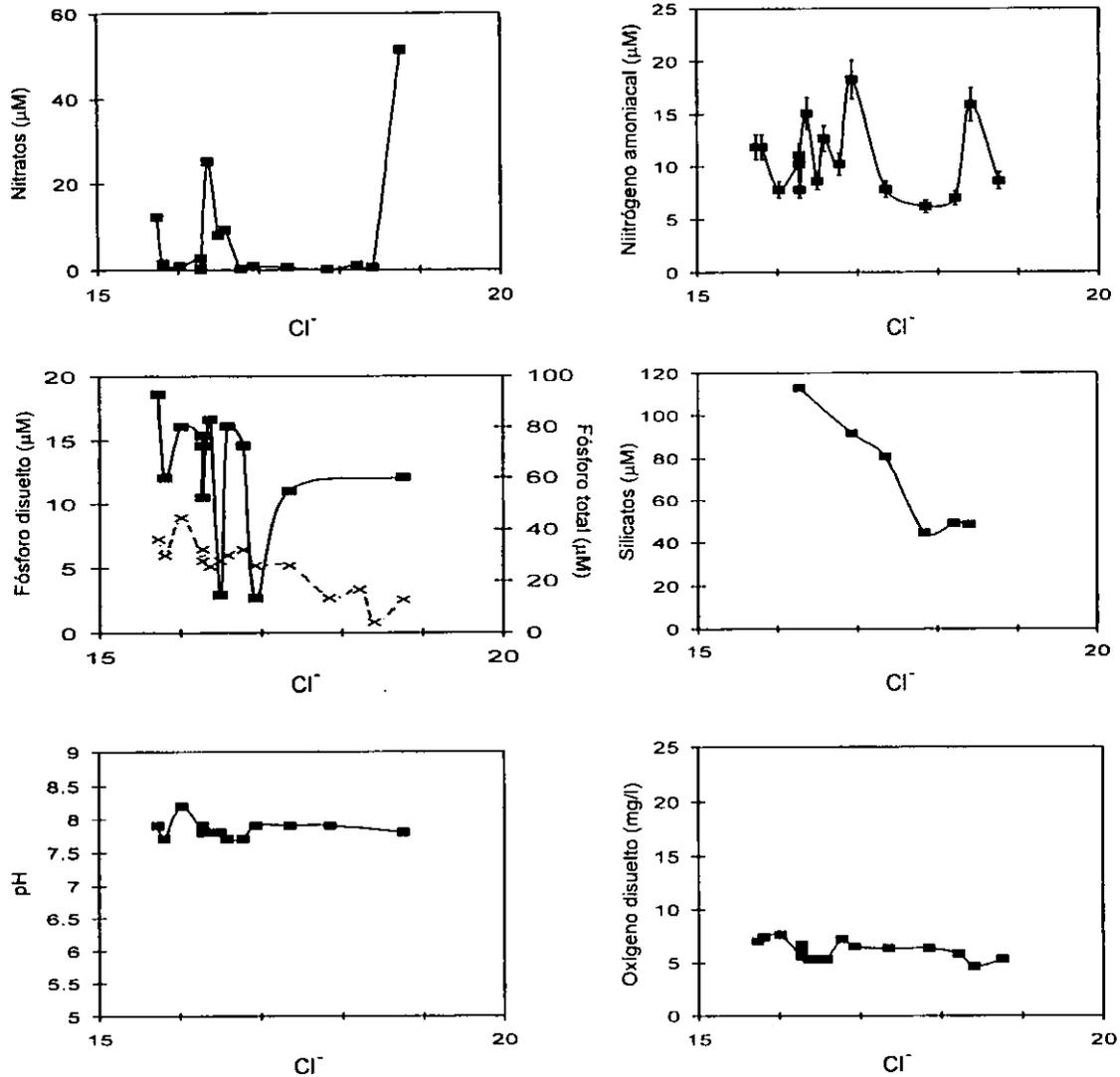


Figura 18 Variación de la concentración de nitrato, nitrógeno amoniacal, fósforo disuelto (línea discontinua), fósforo total (línea continua), silicato, pH y oxígeno disuelto con respecto a la concentración de cloruros en la laguna de Ensenada del Pabellón.

La concentración de fósforo total en la Ensenada del Pabellón, presenta concentraciones mayores a los encontrados en la parte baja del estuario del río Culiacán, y, como se desconoce el valor de concentración en los aportes de agua dulce que entran al cuerpo lagunar, es difícil determinar si los niveles encontrados se deben a una fuente autóctona o alóctona.

En las zonas adyacentes a los estuarios se ha encontrado que existe un flujo neto de fósforo de los sedimentos a la columna de agua (Watson y Frickers, 1995), lo que hace suponer que los niveles de concentración del fósforo total, en la Ensenada del Pabellón, deben estar influidos por este proceso ya que los valores de concentración de fósforo total

encontrados en el agua de río Culiacán, que es el principal receptor de la cuenca del cuerpo lagunar no pueden explicar los valores de concentración encontrados.

#### **4.13.3 Silicio**

La variación de silicatos con respecto a la concentración de cloruros en Ensenada del Pabellón se muestran en la Figura 19, el comportamiento de la concentración de este nutriente fue muy cercano al conservativo, al igual que en estuario del río Culiacán para el día 29 de mayo de 1994 (Figura 11), por lo que se puede decir, que este nutriente es regulado de la misma manera en ambas zonas del sistema.

#### **4.13.4 pH**

La variación del pH en Ensenada del Pabellón relacionada con la concentración de cloruros se presenta en la Figura 18, la variación que presentó esta variable es similar a la que presenta en la parte baja del estuario del río Culiacán por lo que se puede decir que esta variable se encuentra regulado en la misma magnitud y sentido en ambas zonas.

#### **4.13.5 Oxígeno disuelto**

Los niveles de concentración de oxígeno disuelto en Ensenada del Pabellón fueron menores a los encontrados en la zona baja del estuario del río Culiacán el día 29 de mayo de 1994, lo que indica que en el cuerpo lagunar existe un consumo mayor y/o una producción menor de este gas en comparación con el estuario del río Culiacán.

La variación en la concentración de oxígeno disuelto en Ensenada del Pabellón se presentan en la Figura 18, como se observa

### **4.14 Mezclado estuarino en el laboratorio**

#### **4.14.1 Nitrógeno**

En la Figura 20, se presentan las variaciones de las concentraciones de nitrito, nitrato y nitrógeno amoniacal relacionadas con la concentración de cloruros, obtenidas en el laboratorio en los experimentos de mezcla de agua marina y fluvial.

La variación de la concentración de los nitritos en los experimentos de mezclado en el laboratorio presentó un comportamiento conservativo, las diferencias en las pendientes de los dos experimentos, se explican por la concentración inicial de nitritos en el agua del río.

Ya que la mezcla en el laboratorio minimiza los procesos biológicos, las interacciones con la columna sedimentaria y las fracciones particuladas coloidal, permite establecer que las variaciones en la concentración del nitrito observadas en el área de estudio, están afectadas fundamentalmente por alguno o por todos estos procesos y, como se mencionó en la sección 4.8.1, las relaciones con la clorofila *a* indican que el comportamiento de este nutriente en el estuario del río Culiacán, ésta fuertemente influido por procesos biológicos.

La variación en la concentración de nitrato, durante el mezclado de aguas marina y fluvial en el laboratorio, presentó un comportamiento no conservativo, mostrándose en cada uno de los experimentos, dos comportamientos diferentes, en el experimento "A" se observó una pérdida a lo largo de las mezclas, y en experimento "B" se observaron dos máximos de la concentración, lo que indica aportes de nitratos a la columna de agua (Figura 20).

El destino y procedencia de los nitratos en esos experimentos, debe ser material coloidal, ya que éste puede pasar por los filtros de 0.45  $\mu\text{m}$ , encontrándose presente en el agua utilizada en las mezclas, esto aunado a que la magnitud de las variaciones observadas en las otras fracciones no explica ni los aportes ni las pérdidas.

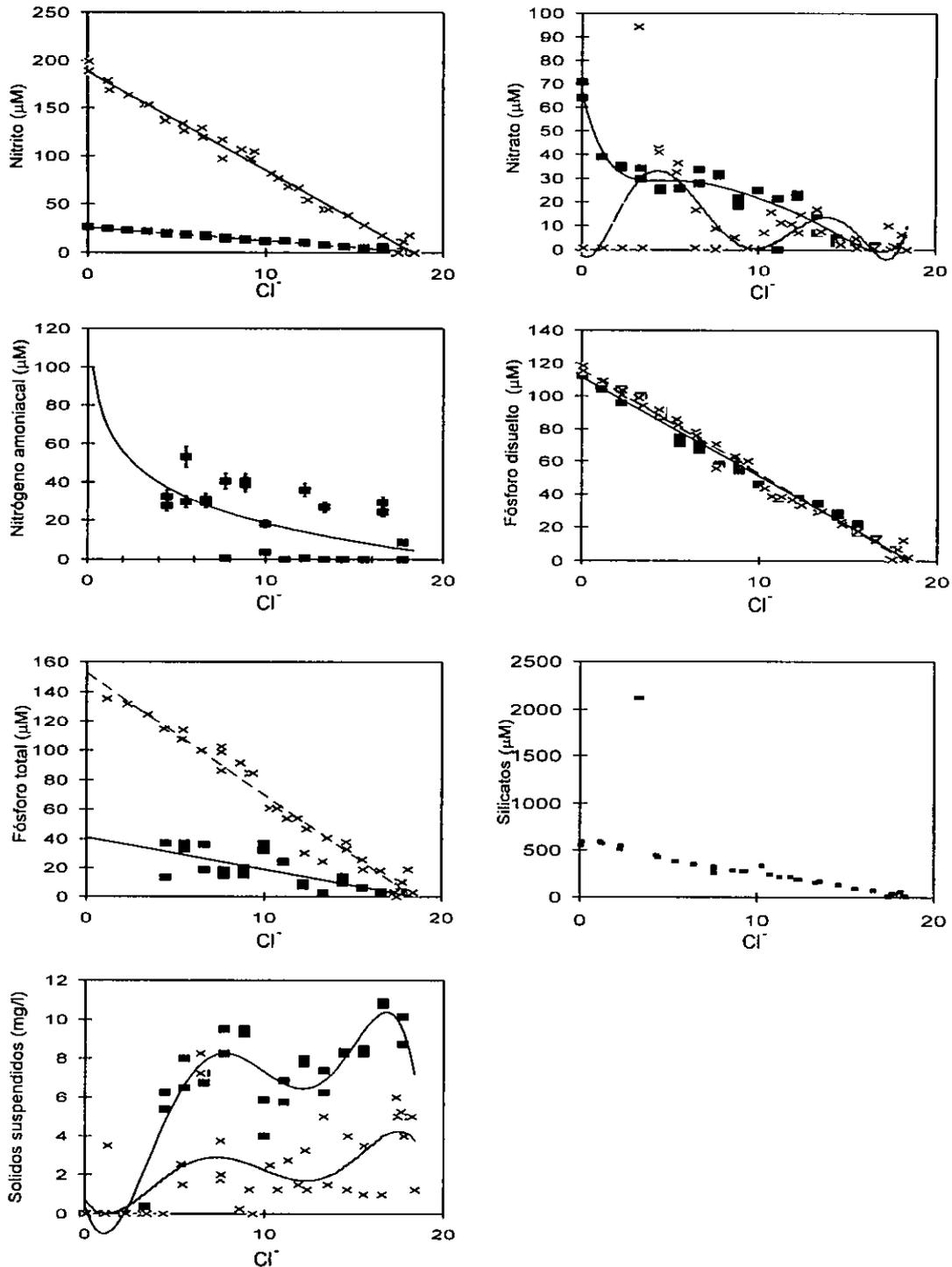


Figura 19. Variación de la concentración de nitrito, nitrato, nitrógeno amoniacal, fósforo disuelto y total, silicatos y sólidos suspendidos con respecto a la concentración de cloruros en dos diferentes experimentos en laboratorio, experimento "A" (línea continua) y experimento "B" (línea discontinua).

Las variaciones de nitrógeno amoniacal presentaron un comportamiento no conservativo, con aportes, pérdidas y una gran dispersión de los puntos (Figura 20).

Para poder encontrar alguna tendencia en la variación de la concentración de nitrógeno amoniacal y la clorinidad en el experimento del laboratorio se realizó un análisis de correlación, sobre la base de un modelo logarítmico, encontrando una correlación estadísticamente significativa al 95 %, y con una pendiente negativa, lo que indica que el comportamiento del amonio es de pérdida, con una cinética de segundo orden.

La cinética de pérdida de amonio y nitratos son muy similares, que sugiere que en el mezclado en el laboratorio los procesos que afectan a estas dos especies del nitrógeno son comunes, y en ambos casos relacionados muy probablemente con los coloides.

#### 4.14.2 Fósforo

En las mezclas de laboratorio el comportamiento de la concentración de fósforo disuelto presentó un comportamiento conservativo (Figura 20), ya que en estas condiciones los procesos biológicos, la influencia de los sedimentos, materiales particulados y coloidales, se encuentran ausentes, ratifica que el fósforo disuelto en el estuario del río Culiacán esta sujeto por todos o algunos de estos factores.

Como se mencionó en la sección 4.9.1, la relación entre la clorofila *a* y el fósforo disuelto, es poca o prácticamente inexistente; por lo tanto se puede suponer que dentro de los procesos que afectan la concentración de fósforo disuelto, el consumo por los productores primarios es poco significativo.

En las mezclas del laboratorio la variación de concentración de fósforo total fue conservativa (Figura 21), mostrando que las condiciones encontradas en el estuario del río Culiacán de este elemento, no se reproducen en el laboratorio, por lo que en éste la concentración solamente está sujeta a la dilución.

Por lo anterior, se puede afirmar que las variaciones en los niveles de concentración de fósforo disuelto y total, observadas en el estuario del río Culiacán, se deben a sus interacciones con los sedimentos, material suspendido y en menor magnitud a la biota.

El comportamiento de la concentración de fósforo disuelto y total encontrado en el presente trabajo, difiere de lo encontrado en experimentos similares conducidos por Sholkovitz (1976), quien encontró una floculación constante de fósforo en todas las mezclas, presentando un máximo de formación de flóculos en la mezcla donde la salinidad es de 20 ppm, con una consiguiente pérdida de la fracción disuelta.

La diferencia entre los resultados de los experimentos realizados por Sholkovitz (1976) y los del presente trabajo, puede ser explicada por las diferencias entre la composición de las aguas fluviales empleadas, ya que en el caso de la materia orgánica y material húmico, el agua empleada por ese autor tienen niveles de concentración de dos ordenes de magnitud mayor, comparadas con las del río Culiacán, y el proceso de floculación del fósforo durante el mezclado está influido importantemente por estos compuestos.

#### 4.14.3 Silicio

Las variaciones en la concentración de silicatos durante el mezclado de agua marina y del fluvial se muestran en la Figura 21, como se puede observar el comportamiento fue muy cercano al conservativo, aunque con un aporte de silicatos en el agua en la mezcla de agua donde el valor de la concentración de cloruros fue de 3.2 y 3.4 ppm, como el experimento se realizó por duplicado, y en ambos casos se obtuvieron las mismas observaciones, es difícil de suponer que el valor alto de silicatos encontrado en esta mezcla sea producto de una contaminación o de un artificio experimental.

El aporte de silicatos que ocurre en las mezclas de 3.2 y 3.4 ppM, puede deberse a la liberación de este material de material coloidal, ya que este elemento se presenta en esta forma en algunos estuarios. (Liss y Spencer, 1970). El comportamiento del silicato descrito por Sholkovitz (1976) en el mezclado de agua de río y marina en el laboratorio, es no conservativo, con floculación de silicato a lo largo de todas las mezclas de agua, cabe mencionar que este autor, define como floculación a cualquier proceso que retire de la parte disuelta a un elemento.

Las diferencias observadas entre los resultados obtenidos en el presente trabajo y lo descrito por Sholkovitz (1976) pueden ser explicadas, por la menor concentración de material húmico que existe entre el agua fluvial utilizada en el presente estudio y la utilizada por Sholkovitz, ya que como menciona el mismo autor la materia orgánica y en particular las sustancias húmicas controlan importantemente la concentración de componentes inorgánicos durante el mezclado estuarino.

En experimentos del laboratorio, Liss y Spencer (1970) encontraron remoción del silicato durante el mezclado, en contradicción con Fanning y Pilson (1973), que encontraron comportamiento conservativo durante el mezclado, aunque estas diferencias pueden atribuirse a las condiciones experimentales utilizadas en cada caso, sobre todo en la temperatura y la naturaleza del agua fluvial (Aston, 1980).

#### **4.14.4 Sólidos suspendidos**

La variación de la concentración de sólidos suspendidos retenidos por filtros de diámetro de poro de 0.45  $\mu\text{m}$  fue no conservativa y presentó reproduciblemente un comportamiento muy peculiar, con dos máximos de concentración, en las mezclas que se encuentran entre 6.5 y 7.5 ppM y 16 y 18 ppM (Figura 21).

Cabe mencionar, que la concentración de sólidos suspendidos en ambos experimentos se pueden ajustar a una recta con una correlación altamente significativa, y el comportamiento descrito en el párrafo anterior se puede explicar por la variación experimental pero la reproducibilidad del comportamiento en ambos experimentos implica que no se debe a errores en la determinación.

### **4.15 Análisis estadístico de las variables estudiadas**

#### **4.15.1 Análisis de varianza**

Para establecer qué cambios en las variables, están relacionadas con las características temporales y espaciales del estuario del río Culiacán, se realizaron análisis de varianza (ANOVA) de dos vías, agrupando los datos por estaciones de lluvias (junio a noviembre) y secas (diciembre a mayo); estaciones astronómicas del año y por grupos de salinidad.

Ya que durante los años estudiados, en la cuenca de drenaje del río Culiacán y en general en el norte de la República Mexicana se presentó una marcada sequía, se realizaron análisis de ANOVA de las variables estudiadas, para establecer si existen cambios estacionales con relación a las temporadas donde normalmente se presentan las lluvias y secas, para de esta manera, tratar de distinguir qué variaciones se deben al aumento del aporte del río y al cambio en composición provocadas por la precipitación pluvial.

El resultado de la comparación enunciada en el párrafo anterior se presenta en la Tabla 16. Ésta muestra que la mayoría de las variables estudiadas presentan diferencias no significativas entre las dos temporadas del año, resultando significativas solamente para las siguientes variables: pH, oxígeno disuelto, temperatura, fósforo total, clorofila a, sólidos suspendidos de 0.45  $\mu\text{m}$ , demanda bioquímica de oxígeno y hierro particulado.

Tabla 16. Comparación de medias entre las temporadas de secas y lluvia

Parámetro	Secas	Lluvias
Alcalinidad (meq/l)	3.91	3.55
pH	8.06 <sup>□</sup>	7.75 <sup>□</sup>
Oxígeno disuelto (mg/l)	10.0 <sup>□</sup>	7.26 <sup>□</sup>
T (°C)	24.5 <sup>□</sup>	29.2 <sup>□</sup>
Nitrógeno amoniacal (μM)	51.9	52.0
Nitrito (μM)	5.8	4.3
Nitrato (μM)	11.5	11.3
Silicato (μM)	528	407
Fósforo disuelto (μM)	33.2	27.2
Fósforo total (μM)	53.2 <sup>□</sup>	77.1 <sup>□</sup>
Clorofila <u>a</u> (μg/l)	46.0 <sup>□</sup>	16.2 <sup>□</sup>
Sólidos suspendidos >0.45 μm (mg/l)	40.3 <sup>□</sup>	26.1 <sup>□</sup>
Sólidos suspendidos >1.2 μm (mg/l)	28.7	24.7
Materia orgánica particulada (mg/l)	14.6	5.6
DBO <sub>48</sub> (mg/l)	4.5 <sup>□</sup>	2.0 <sup>□</sup>
Manganeso disuelto (μg/l)	1.8	1.3
Hierro disuelto (μg/l)	1.3	1.1
Manganeso particulado (μg/l)	87	103
Manganeso particulado (μg/mg) de SS.	3.3	4.7
Hierro particulado (μg/l)	1,063 <sup>□</sup>	1,266 <sup>□</sup>
Hierro particulado (μg/mg) de SS.	40.7 <sup>□</sup>	51.6 <sup>□</sup>

□ Diferente al 95 %

Las diferencias en ciertas variables entre las temporadas de lluvias y secas, aún en ausencia de lluvia, muestra que existen factores distintos a la precipitación pluvial, que afectan sus concentraciones y las diferencias observadas en la demanda bioquímica de oxígeno, oxígeno disuelto y clorofila a, hacen suponer que estas variables, todas ellas relacionados con la producción primaria, son afectadas por otros factores que no se relacionan con la lluvia, que pueden ser por ejemplo las horas de luz solar y la temperatura.

El hecho de que la concentración de nitritos, nitratos, fósforo disuelto y silicatos, no presenten diferencias entre estas dos épocas cabe destacarse, ya que en otros estuarios, presentan una marcada variación estacional estrechamente relacionada con las temporadas de lluvias, y con los eventos de precipitación (Balls, 1994).

Para establecer los cambios en las variables estudiadas relacionadas con las estaciones del año se realizaron análisis de ANOVA (Tabla 17). La mayoría de las variables estudiadas presentan diferencias no significativas entre las estaciones, resultando significativas solamente para las siguientes variables: temperatura, nitrógeno amoniacal, silicatos, fósforo disuelto y total, clorofila a, manganeso disuelto y hierro particulado.

Al igual que las diferencias de temperatura encontradas entre las estaciones de lluvias y secas, las encontradas con las estaciones astronómicas en los valores de la temperatura resultan obvias y pueden explicarse por la variación y duración de la irradiación solar.

La diferencias encontradas en las concentraciones de silicatos, fósforo y nitrógeno amoniacal, con los niveles más bajos en el verano, puede deberse a que en esta época del año, la mayor insolación promueve el crecimiento de los productores primarios, favoreciendo el consumo de nutrientes en el estuario. Este comportamiento se encontró en otros estuarios tropicales (Liss y Spencer, 1970), aunque en el presente trabajo, las variaciones más acentuadas para el caso del silicato se relacionan con la concentraciones en el río de este elemento (Figura 11).

Tabla 17. Comparación de medias entre los datos de las diferentes estaciones del año

Parámetro	Primavera	Verano	Otoño	Invierno
Alcalinidad (meq/l)	3.9	3.4	3.8	3.9
pH	8.1	7.8	7.7	7.9
Oxígeno disuelto (mg/l)	10.5 <sup>a</sup>	7.1 <sup>a</sup>	7.6	8.9
T (°C)	25.8 <sup>a,b</sup>	32.6 <sup>a,c,d</sup>	24.4 <sup>c,e</sup>	20.6 <sup>b,d,e</sup>
Nitrógeno amoniacal (µM)	50.9 <sup>a,b</sup>	17.7 <sup>a,c</sup>	100.2 <sup>b,c,e</sup>	55.2 <sup>e</sup>
Nitrito (µM)	6.5	5.1	3.2	3.6
Nitrato (µM)	12.1	7.2	17.0	9.5
Silicato (µM)	488.3	245.8 <sup>a,b</sup>	633.1 <sup>a</sup>	655.9 <sup>b</sup>
Fósforo disuelto (µM)	30.6	17.4 <sup>a,b</sup>	40.9 <sup>a</sup>	41.8 <sup>b</sup>
Fósforo total (µM)	58.6 <sup>a</sup>	24.6 <sup>b</sup>	150.7 <sup>a,b,c</sup>	36.3 <sup>c</sup>
Clorofila <i>a</i> (µg/l)	52.7 <sup>a,b</sup>	17.2 <sup>a,c</sup>	14.8 <sup>d</sup>	24.8 <sup>b,c,d</sup>
Sólidos suspendidos >1.2 µm (mg/l)	30.5	32.4	14.1	23.2
Sólidos suspendidos >0.45 µm (mg/l)	44.4	28.6	22.7	27.6
Materia orgánica particulada (mg/l)	17.0	7.5	2.9	7.4
DBO <sub>48</sub> (mg/l)	3.3	1.8	2.4	8.5
Manganeso disuelto (µg/l)	1.2 <sup>a</sup>	0.7 <sup>b,c</sup>	2.3 <sup>b,c</sup>	3.9 <sup>a,c,d</sup>
Manganeso particulado (µg/l).	1.6	1.0	1.3	0.4
Hierro particulado (µg/l)	96.3	133.8	61.8	59.6
Manganeso particulado (µg/mg) de SS..	3.6	5.8	3.3	2.6
Hierro particulado (mg/l)	1051.9 <sup>a</sup>	1540.7 <sup>a</sup>	882.5	1099.4
Hierro particulado (mg/mg) de SS.	37.3 <sup>a</sup>	57.6 <sup>a</sup>	43.4	50.2

Valores con los mismos superíndices indican que existe una diferencia significativa (>95%).

Para tratar de establecer si existen diferencias estadísticamente significativas entre las diferentes partes del estuario durante el presente estudio, se realizó una agrupación de los datos en clorinidades de dos en dos, y de tres en tres unidades, las diferencias observadas encontradas, resultaron las mismas independientemente de la agrupación de los datos.

Se encontraron diferencias significativas entre la parte alta y baja del estuario para las siguientes variables: alcalinidad total, pH, nitrógeno amoniacal, nitrito, nitrato, silicatos, fósforo disuelto y total, materia orgánica en el particulado y manganeso disuelto, las diferencias encontradas son debidas a que en todas estas variables, los niveles de concentración son mayores en la parte alta del estuario.

#### 4.15.2 Análisis de componentes principales

El análisis estadístico de componentes principales tiene como objetivos encontrar las relaciones entre las diferentes variables, reducir el numero de dimensiones a las más significativas, eliminar las variables que influyen muy poco o que aportan poca información, y agrupar las variables que aportan más información de las unidades de muestreo y determinar el peso relativo de las diferentes variables (Jeffers, 1978).

El uso de esta metodología, implica que las variables deben ser continuas, y que para cada una de las unidades de muestreo, se midan todas y las mismas variables, en el caso de omitirse alguna, se debe de encontrar una manera de asignar valores a las mediciones perdidas, o bien eliminar ese individuo. En el presente estudio se eliminaron los datos del día 13 de marzo de 1994, por carecer de la medición de algunas variables, y las concentraciones de ácidos húmicos, debido a que éstas se determinaron únicamente en los últimas cuatro campañas de muestreo.

En el presente trabajo se realizó el análisis de componentes principales como se ha descrito para otros estuarios (Savenkoff *et al.*, 1995; Wzolsman *et al.*, 1996), para determinar cuales son las variables más importantes en el proceso (componentes principales), los resultados se muestran en la Tabla 18.

Se encontraron que tres de los componentes principales que explican el 63.12 % de la varianza total.

Tabla 18. Componentes principales

Componente	Eigenvalue	% total de la varianza
1	6.62	26.48
2	5.67	22.70
3	3.48	13.94

Para el primer componente los factores de carga significativos son: las concentraciones de cloruros, silicio, y nitritos, que pueden definirse como los factores del mezclado de las aguas ya que los silicatos, presentan un comportamiento conservativo a lo largo de todo el estuario, los nitritos que muestran un comportamiento conservativo en la parte alta del estuario y las variaciones en sus concentraciones dependen fundamentalmente de las del río, por lo cual se puede decir que son indicadores del agua fluvial y por otro lado los cloruros representan el agua de mar (Tabla 19).

Para el segundo componente los factores de carga significativos están relacionados con procesos biológicos como son el pH, las concentraciones de materia orgánica en el particulado, clorofila a y oxígeno disuelto. El conjunto de estas variables pueden referirse a la producción primaria, ya que todos estos se relacionan con el proceso fotosintético y como se mencionó en la sección 4.11.1 la estrecha relación que existe entre las variaciones de clorofila y los sólidos suspendidos de diámetro mayor a 1.2  $\mu\text{m}$  hace suponer que una parte importante de este material son partículas fitoplanctónicas (Tabla 20).

Tabla 19. Factores de carga para el componente 1

Variable	Factor de carga
Cloruros	-0.93
Silicio	0.950
Nitritos	0.746

Tabla 20. Factores de carga para el componente 2

Variable	Factor de carga
Materia orgánica en el particulado	0.884
pH	0.868
Oxígeno disuelto	0.816
Clorofila a	0.825
Sólidos suspendidos de 1.2 $\mu\text{m}$	0.772

La materia orgánica en el particulado representa en el estuario de Sheldt el componente principal en la distribución de los metales pesados en los sedimentos (Zwolsman *et al.*, 1996). En el presente trabajo la materia orgánica en el particulado no presenta relaciones con los metales disueltos, aunque sus interacciones con el hierro particulado se discuten en la sección 4.9.3.

Para el tercer componente los factores de carga son la concentración de manganeso particulado en el agua y en el material suspendido y los ácidos húmicos. Este componente, representa las variaciones en la composición de los materiales suspendidos en el estuario, ya que los cambios de estas variables están relacionadas, fundamentalmente con los cambios de composición de los materiales suspendidos (Tabla 21).

Los materiales que aparentemente afectan más la composición de los sólidos suspendidos después de la clorofila *a* es la concentración de ácidos húmicos. El manganeso particulado en el agua y en los sólidos suspendidos presenta una gran variación a lo largo del mezclado estuarino y sus variaciones se relacionan con las variaciones de la concentración de sólidos suspendidos.

Tabla 21. Factores de carga para el componente 3

Variable	Factor de carga
Mn particulado en el agua,	-0.821
Mn en los sólidos suspendidos	-0.901
Ácidos húmicos.	-0.709

#### 4.15.3 Análisis de grupos

Para agrupar las variables estudiadas, y de esta manera tratar de relacionar sus comportamientos, se realizó un análisis de agrupamiento (Cluster analysis), para un agrupamiento total y con distancias euclidianas; (Figura 20). Las variables más estrechamente relacionados entre sí son:

- i. la alcalinidad total y la demanda bioquímica de oxígeno,
- ii. el hierro y manganeso disueltos,
- iii. el pH y el oxígeno disuelto,
- iv. los nitratos y la suma de los nitritos más los nitratos,
- v. los sólidos suspendidos de 1.2  $\mu\text{m}$  con la materia orgánica en el particulado y,
- vi. el fósforo total y el amonio.

Cabe destacar que la relación entre el fósforo total y el amonio es más lejana, de la que existe entre los grupos i, ii, iii y iv, que conjuntamente con los nitritos y los cloruros forman un grupo, que puede definirse como el grupo de los materiales disueltos.

En el grupo de los materiales disueltos quedan incluidas las concentraciones de nitritos y cloruros, que son de las variables con más carga para el factor que explica la mayor proporción de la varianza en el análisis de componentes principales, que como se mencionó anteriormente, este factor se relaciona probablemente el mezclado de las aguas marina y dulce.

Un segundo grupo se puede definir con las concentraciones de fósforo disuelto, materia orgánica en el particulado, sólidos suspendidos de 1.2 y 0.45  $\mu\text{m}$  y clorofila a, este grupo, se puede definir como el grupo de las variables fuertemente influidas por los factores biológicos, como son la clorofila a y la materia orgánica en el particulado y, aunque como se mencionó anteriormente el fósforo disuelto no presenta relaciones con los niveles de concentración de la clorofila a, la razón de su inclusión en este grupo puede deberse a sus relaciones con la materia orgánica y los materiales particulados.

Savenkoff *et al.* (1995), realizaron un análisis de componentes principales en el estuario de St. Lawrence y encontraron que para el primer factor, las variables más importantes son las biológicas conjuntamente con la salinidad, asimismo realizaron un análisis de agrupamiento y encontraron, que la salinidad se agrupa con las variables biológicas, de esta manera los autores proponen la utilización de estas técnicas estadísticas para agrupar los datos obtenidos en los estuarios e identificar los procesos de mayor peso durante el mezclado estuarino.

Con el resultado de los análisis de componentes principales y de agrupamiento se concluye que, en el estuario del río Culiacán, el proceso más importante que explica los cambios de las variables estudiados es la mezcla de las aguas marina y dulce y el segundo más importante es, la producción primaria de materia orgánica y oxígeno.

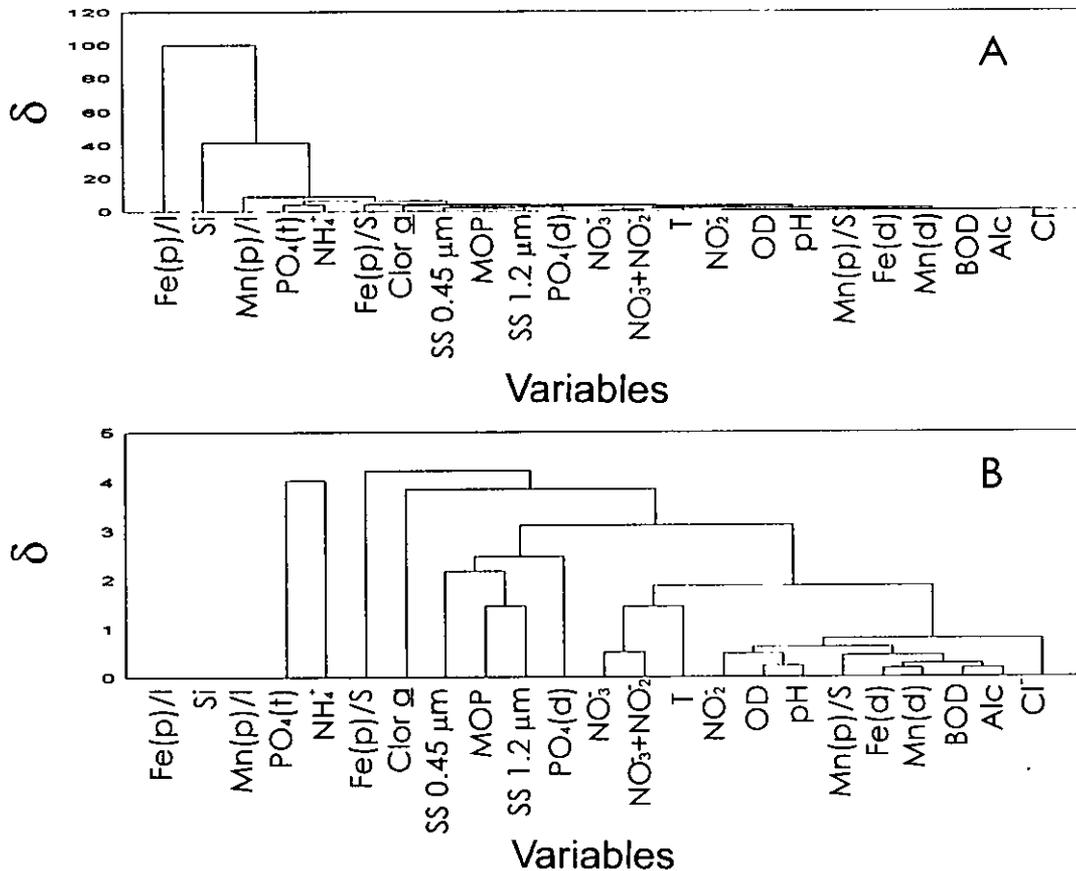


Figura 20. Agrupamiento de las variables estudiadas en el estuario del río Culiacán, para uniones completas en distancias Euclidianas.  $\delta$  = Distancia de unión entre distancia máxima x 100.

#### 4.15.4 Balance de masas en el estuario del río Culiacán

#### 4.15.5 Tiempo de vaciado del estuario del río Culiacán

El tiempo de vaciado de un estuario, determina en gran medida el comportamiento de los compuestos durante el mezclado, en estuarios con tiempos muy largos (años) se presenta el comportamiento no conservativo en todos los compuestos, y en los estuarios con tiempo de descarga muy corto (horas) se observa únicamente comportamiento conservativo en todos los compuestos (Balls, 1994; Eyre y Twigg, 1997).

Para calcular el tiempo de vaciado de un estuario se utiliza la relación:

$$T=V/R.$$

Donde

T es el tiempo de vaciado del estuario,

V es el volumen del estuario y

R es el gasto del río.

La batimetría y la morfología exactas del río Culiacán en la parte del estuario, no se conocen con exactitud debido a que este sistema es muy dinámico, por lo que los valores de las dimensiones necesarias para el cálculo del volumen de estuario, se asumieron como sigue:

- (i) profundidad promedio, dos metros, la cual fue calculada con los registros de profundidad que se obtuvieron en cada sitio de muestreo a lo largo del presente trabajo;
- (ii) ancho de la cuenca, 100m en promedio, y
- (iii) longitud del estuario, 20 Km, este último valor se estimó a partir de los mapas de la región y los datos de cloruros obtenidos en las diferentes campañas.

Con los anteriores datos, se calculó un volumen para el estuario del río Culiacán de  $4 \times 10^9$  litros.

El gasto de agua del río Culiacán, se consideró constante para los años de 1994 y 1995 y, con un valor de  $2.8 \text{ m}^3/\text{seg.}$  (CNA, 1997), por lo que el aporte anual del río Culiacán se calculó en  $8.83 \times 10^{10} \text{ l}$ , el cual difiere en más de dos ordenes de magnitud con el gasto promedio anual que indica el INEGI (1987).

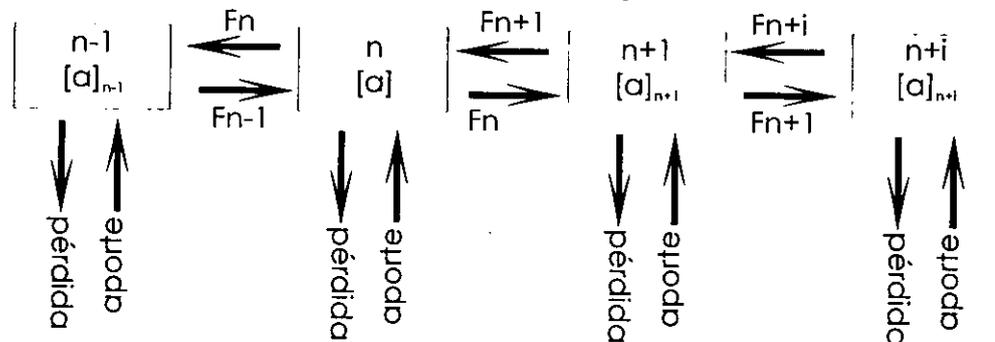
Con los datos y consideraciones anteriores, el valor del tiempo de vaciado del río Culiacán obtenido es de 16.5 días, que es comparable al del estuario de Ythan, Escocia, que tiene dimensiones similares en su volumen y cuenca de drenaje al del río Culiacán, en este estuario dependiendo del gasto del río, el tiempo de vaciado varía entre los 5.5 y los 12.8 días (Balls, 1994).

Los estuarios con este tiempo de vaciado según Balls (1994), presentan todos los tipos de comportamiento de las concentraciones de sus componentes, conservativo, aportes y/o pérdidas, al igual que el estuario del río Culiacán.

#### 4.15.6 Flujos de materiales en el estuario de río Culiacán

Para realizar los balances de masas en el estuario del río Culiacán, se utilizó el método descrito por Shiller (1997), que considera, que un estuario está compuesto por una sucesión de compartimentos, y que en cada uno de ellos la concentración de cada compuesto, debe ser el producto de la mezcla conservativa del agua de los compartimentos aledaños. La diferencia de las concentraciones predichas de esta manera, con las medidas, son causadas por los aportes y pérdidas del compuesto, ocasionadas por los procesos que ocurren durante el mezclado estuarino, por lo que este método, permite calcular el aporte del estuario y los flujos internos (Figura 23).

**Figura 23** Cálculo del flujo en los compartimentos del estuario



El cálculo se realizó de la siguiente manera:

Para simplificar las ecuaciones se consideró a un litro de agua como base de cálculo, para de esta manera igualar las concentraciones a las masas.

La concentración calculada para el compartimento n estará dada por:

$$[a]_{n-1}F_{n-1} + [a]_{n+1}F_{n+1} = [a]_{n\text{calc}}$$

Donde

$[a]_n$  es la concentración medida del componente a en el enésimo compartimento.

$[a]_{n\text{calc}}$  es la concentración calculada del enésimo compartimento, y

$F_n$  a la fracción de agua del enésimo compartimento.

El calculo de  $F_{n+1}$  se realizó con la siguiente ecuación:

$$F_{n+1} = Cl_n - Cl_{n-1} / Cl_{n+1} - Cl_{n-1}$$

Donde  $Cl_n$  es la clorinidad medida en el enésimo compartimento, esta variable se utiliza como índice de mezclado,

y la fracción  $F_{n+1}$  esta dada por:

$$F_{n+1} = 1 - F_{n-1}$$

Con los valores de  $[a]_{n\text{calc}}$  y con el valor de  $[a]_n$  se calculó  $\Delta[a]_n$  de la siguiente manera:

$$[a]_n - [a]_{n\text{calc}} = \Delta[a]_n$$

$\Delta[a]_n$  representa el valor del flujo interno en el compartimento "n" del componente a, el cual representa el valor de la diferencia, entre lo esperado por dilución y lo medido, es decir, los procesos diferentes a la mezcla de agua y,

$\Sigma\Delta[a]_i$  que representa el aporte total al estuario del componente a.

El aporte del río al estuario se calculó con la concentración de a en el primer compartimento.

Este modelo supone que en cada sección del estuario (compartimento), la concentración del componente "a" es constante, es decir, no se consideran los gradientes en la concentración verticales y horizontales.

Asimismo se considera que el comportamiento del estuario es constante en cada uno de los compartimentos a lo largo del día.

Los valores de flujo por litro de cada uno de los componentes, obtenidos como se describió anteriormente, se multiplicaron por el gasto diario del río, para calcular los flujos por día, los valores obtenidos se presentan en las tablas de la 22 a la 35.

Para realizar el balance de masa anual se integró por el método del trapecio, el área abajo de la poligonal, que se obtiene al relacionar gráficamente los valores de flujos y fechas de los diferentes días estudiados (Figura 23), El valor obtenido de esta manera, se dividió entre el valor del intervalo (en años), entre el primer y el último día estudiado, ya que los flujos utilizados en el cálculo incluyen más de un año (tablas de la 22 a la 35).

La masa del estuario de cada compuesto o elemento se calculó de la siguiente manera: (i) el volumen total del estuario se dividió en segmentos, igual al número de estaciones efectuadas en cada día estudiado, ya que en cada muestreo la distancia recorrida entre la primera y la última estación, fue aproximadamente la misma, (ii) el volumen de cada segmento se multiplicó por la concentración del compuesto en el segmento y, (iii) se realizó la suma de los segmentos, obteniéndose la masa total del compuesto en el agua del estuario en cada uno de los días estudiados, los valores obtenidos se presentan en las tablas de la 22 a la 35.

Cabe señalar que en estos cálculos se considera que el volumen del estuario y gasto el río son constantes.

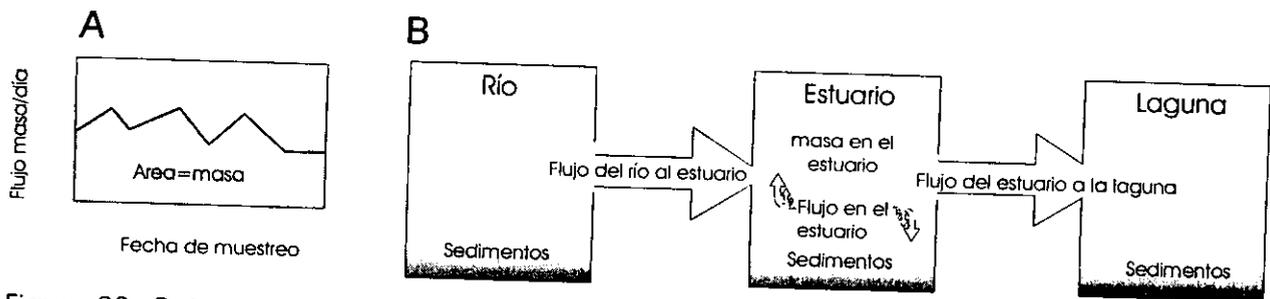


Figura 22. Cálculo del flujo anual (A) y nomenclatura de los flujos entre compartimentos del sistema río-estuario-laguna (B).

El valor anual de masa en el estuario, representa el promediando de los diferentes días estudiados.

Con los métodos de cálculo arriba enunciados se calcularon los flujos del río al estuario, el flujo interno en el estuario, el flujo del estuario, los cuales se representan en la Figura 23, y los resultados se muestran en las tablas de la 22 a la 35.

El sentido de los flujos está enfocado siempre a la columna de agua, es decir, el valor positivo del flujo indica aporte de materiales, o exporte de un compartimento al otro, de esta manera los valores positivos en los flujos en el estuario, indican que el estuario aporta y, los valores negativos indican que consume materiales de la columna de agua.

El conjunto de los flujos descritos a continuación permite conocer de manera cuantitativa la influencia de los procesos de mezclado estuarino sobre los aportes del río Culiacán, lo cual debe de considerarse, para realizar balances geoquímicos de los aportes de los ríos a la zona costera.

#### 4.15.6.1 Fósforo

Los flujos de fósforo disuelto y total, diarios y anual, del río al estuario y del estuario a la laguna, presentan un valor positivo, en todos los días estudiados, esto indica que el río Culiacán y su estuario, aportan fósforo al sistema lagunar de Altata-Ensenada del Pabellón (Tabla 22).

La modificación del flujo diario de fósforo disuelto del río por el estuario, varía de -11 a 1800% del aporte del río y, en el flujo anual, el aporte del río se ve incrementado en un 42.5%, por los procesos en el estuario.

Los valores de los flujos del río y estuario de fósforo disuelto muestran que la parte más importante de aporte proviene del río, con excepción del día 30 de abril de 1995, en el que el aporte del estuario al sistema, es casi veinte veces mayor al del río. Asimismo se puede notar que la masa aportada por el estuario por día, representa en la mayoría de los días estudiados, una pequeña fracción de la masa en el estuario (0.5-1%), encontrándose excepcionalmente, un valor máximo de aporte en relación de la masa del estuario del 8 % (Tabla 22).

El flujo de fósforo disuelto en el estuario, con excepción del día 18 de junio de 1995, es siempre positivo. Existe un aporte por lo el estuario del río Culiacán es una fuente de esta especie del fósforo al sistema lagunar y, probablemente también a la zona costera adyacente (Tabla 22).

El valor de los flujos de fósforo disuelto en el río Culiacán y su estuario es mayor al de otros ríos, así por ejemplo el valor de flujo promedio de fósforo disuelto en el río Mkurumuji, Kenia, es de 31.66 y 0.93 kg/día en época de lluvias y secas respectivamente y en el del río

Kidogoweni los valores correspondientes a las mismas épocas son 9 y 0.023 kg/día (Ohowa, 1997).

Tabla 22. Balance de masas del fósforo disuelto y total

Fecha	Flujo del río al estuario kg/d	Flujo en el estuario kg/d	Masa en el estuario kg	Flujo del estuario a la laguna kg/d
<b>Disuelto</b>				
13/03/94	71.92	3.36	565	97 75.28
23/04/94	124.49	6.58	1,327	55 131.08
29/05/94	411.72	51.41	4,697	70 463.14
28/08/94	114.82	42.85	1,321	59 157.67
20/11/94	385.48	173.30	5,333	92 558.78
29/01/95	421.70	52.14	5,108	36 473.84
30/04/95	21.45	387.08	4,853	94 408.53
18/06/95	461.97	-51.32	4,151	68 410.65
<b>Anual</b>	<b>93,941.11</b>	<b>40,068.73</b>	<b>3,420</b>	<b>0934,009.83</b>
<b>Total</b>				
13/03/94	224.24	3.39	2,257	11 227.62
23/04/94	524.97	471.86	8,591	65 996.83
29/05/94	1,034.93	424.12	9,243	70 1,459.05
28/08/94	247.33	10.33	2,918	70 257.66
20/11/94	2,155.40	-452.45	18,765	43 1,702.95
29/01/95	45.82	163.92	4,614	04 209.74
30/04/95	259.93	97.76	4,521	56 357.70
18/06/95	389.38	-44.29	3,823	61 345.08
<b>Anual</b>	<b>244,563.86</b>	<b>23,848.18</b>	<b>6,841</b>	<b>9268,412.04</b>

El gasto del río Mkurumuji varía de manera estacional mostrando valores de 4.79 m<sup>3</sup>/seg en lluvias y 0.23 m<sup>3</sup>/seg en secas y en el río Kidogoweni son 2.73 m<sup>3</sup>/seg y 0.018 m<sup>3</sup>/seg (Ohowa, 1997), aunque los gastos de estos ríos en la temporada de lluvias son comparables con el del río Culiacán, los valores del flujo en este último son mucho mayores, debido a que las concentraciones de fósforo disuelto encontradas en este son mucho más altas (ver sección 4.1).

Como se puede observar en la Tabla 22, los flujos del río al estuario y de éste a la laguna de fósforo total, son de aporte en todos los días estudiados, sin embargo el día 20 de noviembre de 1994, el flujo interno en el estuario presenta un valor negativo, es decir, el estuario consume fósforo, aunque en menor cantidad que el aporte del río, por lo que aun en esta situación el sistema río-estuario representa una fuente de fósforo a la laguna costera.

Tabla 23. Balance de masa del fósforo particulado y orgánico

Fecha	Flujo del río al estuario kg/d	Flujo en el estuario kg/d	Masa en el estuario kg	Flujo del estuario a la laguna kg/d
<b>Particulado</b>				
13/03/94	152.32	0.30	1,656.91	152.62
23/04/94	400.47	452.97	7,237.88	853.45
29/05/94	623.21	272.39	5,098.38	895.60
28/08/94	132.52	-19.84	1,465.33	112.68
20/11/94	1,769.92	-605.39	13,812.51	1,164.53
18/06/95	0.00	-10.59	138.33	-10.59
<b>Anual</b>	<b>260,626.29</b>	<b>-45,110.20</b>	<b>4,901.55</b>	<b>215,516.08</b>
<b>Orgánico</b>				
13/03/94	2.55	7.25	64.42	9.80
23/04/94	10.87	-1.98	64.74	8.89
29/05/94	9.02	-54.45	342.37	-21.98
28/08/94	6.09	4.45	78.34	10.54
20/11/94	2.10	0.48	25.92	2.58
29/01/95	2.21	-1.28	85.54	0.94
30/04/95	18.14	-15.14	144.33	3.00
18/06/95	1.89	-1.18	62.59	0.72
<b>Anual</b>	<b>2,553.80</b>	<b>-3,278.62</b>	<b>100.06</b>	<b>-724.84</b>

La fuente más importante de fósforo total al sistema, es el río, con excepción del día 23 de abril de 1994, donde los aportes del estuario y del río son muy similares (Tabla 22), asimismo los flujos internos en el estuario representan una pequeña fracción de la masa en el estuario, con un valor máximo de flujo del 5.5% en relación de la masa del estuario.

La modificación del flujo de fósforo total del río por el estuario varía entre el -21% y 360%, con respecto al flujo del río, y anualmente, el estuario aumenta en el 10%, el aporte de fósforo total del río.

El flujo anual en el estuario de fósforo particulado es negativo (Tabla 23), el estuario consume esta fracción del fósforo, que se puede suponer, ya que se ha observado en otros estuarios, se debe a la transformación de fósforo particulado a disuelto (Froelich, 1988; Boström *et al.*, 1988; Fox *et al.*, 1989; Redshaw *et al.*, 1990).

El estuario consume anualmente el 12% del fósforo particulado que trae el río, y para el caso de los días estudiados el porcentaje de modificación del flujo del río por el estuario varía entre el -121 al 113%.

Como se puede observar en la Tabla 23, la magnitud de los flujos de fósforo orgánico en el sistema río-estuario-laguna son muy pequeños comparados con las otras fracciones del fósforo (Tabla 22). Sin embargo, los flujos en el estuario en relación al aporte del río y a la masa en el estuario, son de una magnitud más importante, por esto se puede señalar que la

influencia de los procesos en el estuario sobre el fósforo orgánico es mayor, comparada con las otras fracciones, en las que el proceso más importante es el aporte del río.

El estuario representa una trampa de fósforo orgánico para el sistema río-estuario-laguna, ya que los procesos que ocurren durante el mezclado estuarino, consumen mayor cantidad que lo aportado por el río, resultando en una importación neta de esta fracción del fósforo, tanto del río como de la laguna costera adyacente.

Sin embargo, los flujos anual del río al estuario y del estuario a la laguna de fósforo orgánico, representan una parte muy pequeña del total (Tabla 22), por esto se puede decir que el aporte de fósforo orgánico, puede considerarse despreciable.

#### 4.15.6.2 Nitrógeno

Los flujos anuales del río al estuario, del estuario y del estuario a la laguna, de nitrógeno inorgánico total, de los nitritos y nitrógeno amoniacal. El sistema río-estuario-laguna, es una fuente de aporte de nitrógeno inorgánico a la laguna costera (Tablas 24 y 25), aunque como se puede observar en algunos días el estuario consume a estas especies del nitrógeno, en todos estos casos este consumo no es superior al aporte del río.

La modificación del flujo anual del río por el estuario para nitrito es del 0.3%, su comportamiento durante el mezclado estuarino es prácticamente conservativo, confirmando las conclusiones del procedimiento gráfico de acercamiento a través de los productos y, muestra que es correcto considerarlo como índice mezclado de las aguas, como lo son los cloruros, tal como lo señala el análisis de componentes principales.

Los flujos anuales del nitrato del río al estuario y de éste a la laguna representan un aporte a la laguna costera, sin embargo, es consumido en el estuario en una cantidad importante, (60%).

Los flujos diarios de la suma de nitrito más nitrato en los ríos africanos de Mkurumuji y Kidogoweni, Kenia, son en secas y lluvias respectivamente 0.27, 37.45, 0.0057 y 9.83 kg/día, como se puede notar el valor del flujo en el río Mkurumuji en lluvias es muy similar al flujo encontrado en algunos días en el río Culiacán, esto no es de sorprenderse ya que las concentraciones de estas especies de nitrógeno son comparables a las del citado río africano.

El aporte de nitrógeno amoniacal del río también se ve modificado por los procesos que ocurren en el estuario, el flujo anual del río y del estuario muestran que el estuario aporta un 14.5% en relación a la carga del río, aunque esta relación puede variar del -74%, al 423% es decir desde un consumo importante, hasta un aporte cuatro veces el aporte del río (Tabla 25).

El flujo de nitrógeno amoniacal en el río Mkurumuji, Kenia, es de 0.28 y 12.21 kg/día, en secas y lluvias respectivamente y en el río Kidogoweni, Kenia, los valores respectivos son 0.13 y 5.37 kg/día (Ohowa, 1997), los valores de flujo en el río Culiacán son más altos debido a que las concentraciones de esta especie del nitrógeno es mayor que en estos ríos Africanos, los cuales se describen como prístinos.

Los flujos anuales de nitrógeno inorgánico total (suma de nitrógeno amoniacal, nitrito y nitrato), muestran que el sistema río-estuario-laguna, es una fuente de este elemento a la laguna costera, sin embargo, el consumo de este elemento en el estuario, es de un 15% de lo que se exporta.

Al igual que el fósforo orgánico, el nitrógeno orgánico es consumido en el estuario, en mayor cantidad que el aportado por el río, por lo que solamente para esta fracción del nitrógeno, el estuario actúa como una trampa de nitrógeno (Tabla 26). Sin embargo, el aporte anual del estuario a la laguna de nitrógeno inorgánico es casi 10 veces mayor que el consumo de nitrógeno orgánico por el estuario, por lo que el balance total, es de aporte de nitrógeno a la laguna por parte del estuario.

Tabla 24. Balance de masas de nitrógeno (nitritos y nitrato)

Fecha	Flujo del río al estuario kg/d	Flujo en el estuario kg/d	Masa en el estuario kg	Flujo del estuario a la laguna kg/d
<b>Nitritos</b>				
13/03/94	10.16	-0.50	130.08	9.66
23/04/94	56.53	0.50	408.63	57.03
29/05/94	50.13	-4.40	541.49	45.72
28/08/94	59.98	-8.74	397.78	51.24
20/11/94	6.67	2.71	190.62	9.38
29/01/95	11.52	3.52	208.21	15.04
30/04/95	0.41	14.76	166.07	15.17
18/06/95	79.93	-18.28	89.41	61.65
<b>Anual</b>	<b>11,252.95</b>	<b>33.22</b>	<b>266.54</b>	<b>11,286.17</b>
<b>Nitratos</b>				
13/03/94	36.68	12.90	253.85	49.58
23/04/94	83.52	-2.01	0.32	81.51
29/05/94	121.93	3.59	823.86	125.52
28/08/94	71.77	-5.43	348.83	66.33
20/11/94	39.73	-116.54	863.95	-76.81
29/01/95	43.35	25.55	597.63	68.91
30/04/95	778.91	-600.82	770.21	178.10
<b>Anual</b>	<b>62,462.81</b>	<b>-38,738.88</b>	<b>522.66</b>	<b>23,723.93</b>

En la Tabla 27, se muestran los flujos en el sistema río-estuario-laguna de silicio, el sistema es una fuente de aporte a la laguna costera y en la mayoría de los casos el aporte más importante proviene del río.

La geoquímica del silicio es de las más complejas en los estuarios, ya que el comportamiento de este elemento durante el mezclado estuarino abarca todos los tipos (conservativo, aporte y pérdida). Como se mencionó anteriormente, en el estuario del río Culiacán este elemento presenta todos estos comportamientos (sección 4.10), aunque, en la mayoría de los casos el aporte o pérdida no es mayor al 10% del aporte del río, por esto puede decirse, que el comportamiento del silicato durante el mezclado estuarino es muy cercano al conservativo (Tabla 27).

El día 30 de abril de 1995, el aporte de silicato del estuario es aproximadamente igual al del río, por lo que en esta fecha en particular el estuario se convierte en una fuente tan importante como el río.

Tabla 25. Balance de masas de nitrógeno (nitrógeno amoniacal y total inorgánico)

Fecha	Flujo del río al estuario kg/d	Flujo en el estuario kg/d	Masa en el estuario kg	Flujo del estuario a la laguna kg/d
<b>Amonio</b>				
23/04/94	426.75	36.86	2,576.77	463.60
29/05/94	94.83	81.04	1,648.19	175.88
28/08/94	65.23	34.20	1,341.48	99.43
20/11/94	748.84	-560.60	4,910.68	188.24
29/01/95	263.84	13.80	2,861.97	277.64
30/04/95	166.80	706.18	4,149.67	872.98
18/06/95	94.19	5.77	575.62	99.96
<b>Anual</b>	<b>97,357.49</b>	<b>14,149.22</b>	<b>2,580.63</b>	<b>111,506.71</b>
<b>N total (inorgánico)</b>				
13/03/94	46.84	12.40	383.92	59.24
23/04/94	566.79	35.35	2,985.71	602.14
29/05/94	266.89	80.23	3,013.54	347.12
28/08/94	196.98	20.02	2,088.09	217.00
20/11/94	795.24	-674.43	5,965.25	120.81
29/01/95	318.71	42.87	3,667.81	361.58
30/04/95	946.12	120.12	5,085.96	1,066.25
18/06/95	174.12	-12.51	665.03	161.61
<b>Anual</b>	<b>169,344.84</b>	<b>-25,215.17</b>	<b>2,981.91</b>	<b>144,129.67</b>

Tabla 26. Balance de masas de nitrógeno (nitrógeno orgánico)

Fecha	Flujo del río al estuario kg/d	Flujo en el estuario kg/d	Masa en el estuario kg	Flujo del estuario a la laguna kg/d
<b>N orgánico</b>				
13/03/94	70.22	199.92	1,776.70	270.19
23/04/94	299.84	-54.49	1,785.42	245.30
29/05/94	248.82	-1,501.62	9,442.61	-252.80
28/08/94	167.91	122.67	2,160.88	290.58
20/11/94	58.01	13.17	714.82	71.18
29/01/95	61.06	-35.22	2,359.35	25.84
30/04/95	500.23	-417.46	3,980.60	82.77
18/06/95	52.21	-32.41	1,726.38	19.79
<b>Anual</b>	<b>70,434.30</b>	<b>-90,425.03</b>	<b>2,993.54</b>	<b>-19,991.33</b>

Tabla 27. Balance de masas de los silicatos

Fecha	Flujo del río al estuario kg/d	Flujo en el estuario kg/d	Masa en el estuario kg	Flujo del estuario a la laguna kg/d
13/03/94	1,144.77	-53.58	7,462.87	1,091.18
23/04/94	7,485.00	1,065.62	70,586.60	8,550.62
29/05/94	5,100.64	-691.43	56,916.91	4,409.22
28/08/94	3,874.59	170.17	43,843.69	4,044.76
20/11/94	6,773.76	-442.45	66,570.40	6,331.31
29/01/95	6,658.61	274.04	75,404.00	6,932.64
30/04/95	3,271.73	3,403.22	49,832.00	6,674.94
18/06/95	220.15	-59.21	4,384.05	160.94
Anual	1,790,688.05	186,196.26	46,875.07	1,976,884.31

#### 4.15.6.3 Oxígeno disuelto

Los flujos de oxígeno disuelto del río al estuario, en el estuario y del estuario a la laguna, presentan en la mayoría de los días estudiados un valor positivo, es decir ocurre un aporte de oxígeno disuelto tanto del río como del estuario a la laguna costera adyacente (Tabla 28). Los valores diarios de flujo del estuario con relación al del río varían del -60 al 150%, y el flujo anual muestra que el estuario, incrementa la concentración de oxígeno disuelto en un 47%.

En el estuario del río Culiacán los niveles de concentración de oxígeno disuelto se encuentran relacionados con la producción primaria (sección 4.4), por lo que las variaciones del flujo en el estuario reflejan los cambios en magnitud que tiene este proceso.

Tabla 28. Balance de masas del oxígeno disuelto

Fecha	Flujo del río al estuario kg/d	Flujo en el estuario kg/d	Masa en el estuario kg	Flujo del estuario a la laguna kg/d
13/03/94	2.95	0.87	39.97	3.82
23/04/94	1.40	-0.41	31.95	0.99
29/05/94	2.81	0.94	53.08	3.75
28/08/94	1.09	1.66	28.99	2.74
20/11/94	0.80	0.58	31.14	1.37
29/01/95	0.80	-0.06	33.09	0.74
30/04/95	0.70	0.49	44.61	1.19
18/06/95	0.73	-0.44	28.13	0.28
Anual	458.71	212.58	36.37	671.29

Cabe señalar que todas las campañas de muestreo del presente trabajo, se realizaron entre las 10 de la mañana y las 6 de la tarde, por lo que el proceso fotosintético, estaba generando este oxígeno incrementando su concentración en la columna de agua y, por lo tanto su flujo, por lo que para realizar un balance más adecuado y válido deben llevarse a cabo determinaciones de la concentración de este gas durante la noche, para poder establecer la variación diaria de la concentración de oxígeno, y de esta manera incluir en el balance de masa

los procesos que consumen este gas durante la noche, como son la respiración, la oxidación de la materia orgánica y el consumo por los sedimentos.

Por lo anterior los flujos de oxígeno disuelto presentados, deben de considerarse con precaución, y darles validez sólo para una aproximación gruesa al valor del flujo de este gas.

**Tabla 29. Balance de masas de la clorofila *a***

Fecha	Flujo del río al estuario kg/d	Flujo en el estuario kg/d	Masa en el estuario kg	Flujo del estuario a la laguna kg/d
13/03/94	43.79	16.28	255.97	60.07
23/04/94	54.78	-15.41	160.19	39.37
29/05/94	2.01	-91.69	607.84	-89.68
28/08/94	6.73	0.68	66.03	7.42
20/11/94	5.42	0.92	56.95	6.34
29/01/95	3.82	2.15	117.42	5.97
30/04/95	5.16	10.06	218.81	15.22
18/06/95	11.18	-1.79	87.82	9.39
<b>Anual</b>	<b>4,016.23</b>	<b>-4,043.26</b>	<b>196.38</b>	<b>-27.03</b>

#### 4.15.6.4 Clorofila *a*

El flujo anual de clorofila *a* del río al estuario y del estuario presentan un valor muy similar pero con signo diferente, lo que indica que todo el aporte del río de este pigmento, es consumido por el estuario (Tabla 29), como se mencionó en la sección 4.5, los valores de clorofila *a*, presentan un amplio intervalo de variación, observándose incrementos en la concentración en la zona intermedia del estuario, en casi todos los días estudiados, pero como se puede observar en la Figura 5, después del incremento ocurre una caída en el valor de la concentración, por lo que la clorofila *a* generada en el estuario, es consumida en la misma zona y, en algunos casos este consumo sobrepasa su producción.

#### 4.15.6.5 Sólidos suspendidos

Los flujos diarios y anual de los sólidos suspendidos de diámetro mayor a 1.2  $\mu\text{m}$ , muestran que el estuario actúa sobre el balance anual y en la mayoría de los días estudiados, como una trampa de sólidos suspendidos con una eficiencia en promedio del 50%, con valores máximos hasta del 300% (Tabla 30), esta retención de material suspendido indica que el estuario tiende a azolverse.

Los flujos de los sólidos suspendidos de diámetro mayor a 0.45  $\mu\text{m}$  se presentan en la Tabla 30, al igual que los sólidos de 1.2  $\mu\text{m}$ , en la mayoría de los días estudiados, el estuario retiene de la carga de sólidos del río, un promedio diario del 65% y anualmente del 55%, como se mencionó en la sección 4.11.1, los sólidos de 0.45  $\mu\text{m}$  se relacionan fuertemente con materiales sedimentarios, por lo que el estuario representa un filtro para estos materiales que son transportados por el río.

El río aporta sólidos suspendidos al estuario y en éste se quedan en promedio un 50% y el resto lo aporta a la laguna costera, esto hace que el estuario se clasifique como un estuario positivamente rellenado (Rusnak, 1967).

Tabla 30. Balance de masas de los sólidos suspendidos

Fecha	Flujo del río al estuario kg/d	Flujo en el estuario kg/d	Masa en el estuario kg	Flujo del estuario a la laguna kg/d
<b>1.2 <math>\mu</math>m</b>				
13/03/94	1.43	6.19	62.47	7.62
23/04/94	8.90	-2.40	67.61	5.16
29/05/94	7.57	-22.46	190.03	-14.89
28/08/94	16.21	4.77	138.04	20.98
20/11/94	1.59	2.05	60.26	3.64
29/01/95	2.32	-6.55	118.87	-4.24
30/04/95	21.77	-19.97	121.56	1.80
18/06/95	2.62	-3.58	95.00	-0.95
<b>Anual</b>	<b>3,293.13</b>	<b>-2,235.13</b>	<b>106.73</b>	<b>1,017.25</b>
<b>0.45 <math>\mu</math>m</b>				
13/03/94	7.06	-11.81	198.80	-4.74
23/04/94	22.58	-11.27	85.16	11.30
29/05/94	14.19	-25.34	245.70	-11.14
28/08/94	9.47	7.85	113.28	17.32
20/11/94	1.94	0.15	94.71	2.09
29/01/95	1.54	-1.88	118.11	-0.34
30/04/95	16.75	-7.82	214.99	8.92
18/06/95	1.21	-0.53	121.44	0.68
<b>Anual</b>	<b>3,333.55</b>	<b>-1,815.86</b>	<b>149.02</b>	<b>1,517.67</b>

#### 4.15.6.6 Carbono

Los flujos de carbono total inorgánico se presenta en la Tabla 31, los flujos diarios de carbono inorgánico en el estuario varían entre -60 al 125% del flujo del río, y el valor anual de este flujo representa menos del 1%, por lo que se puede decir, que los aportes y pérdidas a lo largo del año en el estuario son de la misma magnitud, de tal manera que el resultado final es una nula influencia del estuario sobre esta fracción del carbono

Los flujos diarios de carbono orgánico del estuario varían del -600% al 300%, del flujo del río y el valor anual equivale a un -130% del aporte del río, por lo que el estuario del río Culiacán representa una trampa para el total de carbono orgánico del río y además consume de la laguna costera adyacente.

Tabla 31. Balance de masas del carbono

Fecha	Flujo del río al estuario kg/d	Flujo en el estuario kg/d	Masa en el estuario kg	Flujo del estuario ala laguna kg/d
<b>Inorgánico</b>				
13/03/94	1,192.64	-700.05	10,647.98	492.14
23/04/94	1,124.92	75.83	13,538.82	1,200.75
29/05/94	1,056.57	-475.44	10,970.79	581.12
28/08/94	705.53	-58.95	10,391.64	646.77
20/11/94	1,360.21	-5.89	14,083.90	1,354.31
29/01/95	1,245.88	-6.25	14,996.59	1,239.60
30/04/95	575.74	719.84	14,170.76	1,295.58
18/06/95	1,408.67	-12.93	15,456.02	1395.74
<b>Anual</b>	<b>376,412.08</b>	<b>1836.74</b>	<b>13,031.18</b>	<b>378,248.83</b>
<b>Orgánico</b>				
13/03/94	398.74	1,135.29	10,090.01	1,534.28
23/04/94	1,702.69	-309.44	10,140.17	1,393.24
29/05/94	1,412.92	-8,527.03	53,621.07	-7,114.10
28/08/94	953.51	696.59	1,651.81	1,650.09
20/11/94	329.39	74.81	4,059.65	404.20
29/01/95	346.73	-200.01	13,397.21	146.72
30/04/95	2,840.58	-2,370.57	22,605.77	470.01
18/06/95	296.45	-184.06	9,803.36	112.39
<b>Anual</b>	<b>399,966.18</b>	<b>-513,484.97</b>	<b>15,671.13</b>	<b>-113.52</b>

#### 4.15.6.7 Materia orgánica en el particulado

Los flujos de materia orgánica en el particulado se presentan en la Tabla 32, como se puede observar la magnitud y dirección de los flujos en el estuario varían tanto de magnitud como de sentido para cada uno de los días estudiados, y el flujo anual representa un -130% del aporte del río, por lo que el estuario es una trampa para la materia orgánica en el particulado, por lo que se puede decir que en éste, existe una acumulación de este componente del agua.

#### 4.15.6.8 Demanda bioquímica de oxígeno

Los flujos de la demanda bioquímica de oxígeno disuelto se presentan en la Tabla 33, como se observa el estuario representa un aporte, en la mayoría de los días estudiados, y el flujo anual representa un 23% del aporte del río.

Al comparar los flujos anuales en el estuario de la demanda bioquímica de oxígeno y de la materia orgánica en el particulado (Tablas 32 y 33), se observa que difieren en magnitud y en sentido, para la materia orgánica en el particulado el estuario es una trampa y para la demanda bioquímica es una fuente; esto se puede explicar, ya que la medida de materia orgánica como demanda bioquímica de oxígeno representa la fracción fácilmente degradable

de este compuesto, y en cambio la medida como pérdidas por ignición es el total de la materia orgánica, esto indica que el estuario aporta materia orgánica fácilmente degradable y retiene además del 80% de ésta el 100% de la no degradable como son los geopolímeros.

**Tabla 32. Balance de masas de la materia orgánica en el particulado**

Fecha	Flujo del río al estuario kg/d	Flujo en el estuario kg/d	Masa en el estuario kg	Flujo del estuario a la laguna kg/d
13/03/94	1.11	3.17	28.16	4.28
23/04/94	4.75	-0.86	28.30	3.89
29/05/94	3.94	-23.80	149.65	-19.85
28/08/94	2.66	1.94	34.25	4.16
20/11/94	0.92	0.21	11.33	1.13
29/01/95	0.97	-0.56	37.39	0.41
30/04/95	7.93	-6.62	63.09	1.31
18/06/95	0.83	-0.51	27.36	0.31
<b>Anual</b>	<b>1,116.26</b>	<b>-1,433.08</b>	<b>43.43</b>	<b>-316.81</b>

**Tabla 33. Balance de la demanda bioquímica de oxígeno**

Fecha	Flujo del río al estuario kg/d	Flujo en el estuario kg/d	Masa en el estuario kg	Flujo del estuario a la laguna kg/d
23/04/94	1.23	-0.44	10.43	0.79
29/05/94	0.92	-0.04	13.87	0.88
28/08/94	0.58	0.33	10.77	0.91
20/11/94	0.73	0.24	9.94	0.97
29/01/95	2.27	0.74	32.77	3.01
30/04/95	1.50	0.20	15.38	1.70
18/06/95	0.29	0.09	2.85	0.38
<b>Anual</b>	<b>418.26</b>	<b>97.10</b>	<b>13.72</b>	<b>515.36</b>

#### 4.15.6.9 Hierro disuelto y particulado

Los flujos de hierro en el estuario varían entre el -96% al 248% del aporte del río (Tabla 34), y el flujo anual equivale al -78% del aporte anual del río, lo cual indica que el estuario representa una trampa para el hierro disuelto.

Los flujos de hierro particulado en el estuario varían entre el -55% al 113% del aporte del río (Tabla 34), el flujo anual del estuario equivale al 52% del aporte del río, por lo que el estuario se puede considerar como una fuente de hierro particulado.

El hierro disuelto se encuentra en forma coloidal en el agua de los ríos, la floculación de estos coloides en los estuarios es un fenómeno ya descrito (Fox, 1983; Bale y Morris, 1981), por lo que el incremento del flujo anual de hierro particulado aunado a la disminución del disuelto, indica que este último se pierde en el estuario por la transformación de disuelto a particulado

Tabla 34. Balance de masas del hierro

Fecha	Flujo del río al estuario kg/d	Flujo en el estuario kg/d	Masa en el estuario kg	Flujo del estuario a la laguna kg/d
<b>disuelto</b>				
23/04/94	279.18	-268.92	4,310	10.26
29/05/94	72.58	-2,305.15	6,381.33	-2,232.57
28/08/94	108.86	89.78	3,221.54	198.64
20/11/94	2,840.14	-1,385.96	2,622.57	1,454.18
29/01/95	72.58	179.3	1,898.46	251.88
30/04/95	338.69	267.91	11,368	606.6
18/06/95	72.58	180.51	5,884.44	253.09
<b>Anual</b>	<b>233,373.56</b>	<b>-184,208.53</b>	<b>5,098.05</b>	<b>49,165.03</b>
<b>Particulado</b>				
13/03/94	64.35	8.23	774.67	72.58
23/04/94	286.92	-27.14	3,068	259.77
29/05/94	295.14	1.95	2,938.33	297.09
28/08/94	526.9	436.03	6,516.62	962.94
20/11/94	107.65	-48.96	3,645.43	58.7
29/01/95	138.62	-77.29	4,651.08	61.33
30/04/95	681.49	774.47	6,073.43	1,455.95
18/06/95	277.97	-66.73	5,682	211.23
<b>Anual</b>	<b>119,433.71</b>	<b>63,192.63</b>	<b>4,168.69</b>	<b>182,626.34</b>

#### 4.15.6.10 Manganeso disuelto y particulado

Los flujos anuales en el estuario de manganeso disuelto y particulado, son respectivamente del 53% y 68% del aporte del río al estuario (Tabla 35), lo que muestra que el estuario es una fuente de este metal a la laguna costera y probablemente a la zona costera adyacente.

Los flujos diarios de manganeso disuelto en el estuario, son positivos todos los días estudiados, aunque con variación en la magnitud de este aporte, en cambio los flujos del estuario de manganeso particulado varían entre el -94% al 370%.

**Tabla 35. Balance de masas del manganeso**

Fecha	Flujo del río al estuario kg/d	Flujo en el estuario kg/d	Masa en el estuario kg	Flujo del estuario a la laguna kg/d
<b>Disuelto</b>				
13/03/94	50.32	98.4	1,017.5	148.72
23/04/94	341.11	26.8	3,716	367.91
29/05/94	449.97	14.96	4,085.14	464.93
28/08/94	147.57	182.38	4,068.92	329.95
20/11/94	815.27	145.78	9,325.71	961.05
29/01/95	1100.74	244.59	15,993.85	1,345.32
30/04/95	101.85	860.05	6,706.67	961.9
18/06/95	38.71	134.64	3,288	173.35
<b>Anual</b>	<b>169948.27</b>	<b>90,360.25</b>	<b>6,025.22</b>	<b>260,308.52</b>
<b>Particulado</b>				
13/03/94	7.74	5.4	137.33	13.14
23/04/94	29.76	-13.04	204.25	16.71
29/05/94	42.82	-11.2	418.55	31.62
28/08/94	20.81	17.18	329.54	37.99
20/11/94	8.23	2.1	265.14	10.33
29/01/95	7.02	-2.54	257.85	4.47
30/04/95	23.22	85.32	541.14	108.54
18/06/95	10.4	-9.82	960.5	0.59
<b>Anual</b>	<b>7049.16</b>	<b>4,811.11</b>	<b>389.29</b>	<b>11,860.27</b>

#### 4.15.7 Tiempo de residencia de los elementos y compuestos en el estuario del río Culiacán

Los tiempo de residencia de los elementos y compuestos estudiados, se calcularon como se explica en la sección 1.2, y el tiempo de residencia relativo se calculó con la expresión:

$$\tau_{\text{elemento}}/\tau_{\text{agua}}=\tau_{\text{relativo}}$$

Este parámetro es útil para distinguir a los elementos y compuestos, en los que su flujo está afectado además de por el flujo del agua, por otros procesos, cuando el tiempo de residencia relativo es diferente de uno, indica que el flujo del compuesto es consumido afectado por otros procesos además del flujo de agua.

Tabla 36. Tiempos de residencia en el estuario

Elemento	$\tau$ (días)	$\tau$ relativo
H <sub>2</sub> O	16.5	
P	9.3	0.56
N	7.3	0.44
Si	10.7	0.65
Fe	14.6	0.88
Mn	8.6	0.52
MOP	7.1	0.43
SS 1.2 $\mu\text{m}$	38.3	2.32
SS 0.45 $\mu\text{m}$	35.8	2.17
Ct inorgánico	12.6	0.76
Ct orgánico	7.1	0.43
DBO	9.7	0.59

## 5. CONCLUSIONES

El estuario del río Culiacán presenta concentraciones más altas de fósforo disuelto que cualquiera de los estuarios que se le comparó. Para el resto de las variables sus niveles se encuentran muy por debajo de aquellos clasificados como fuertemente impactados por actividades humanas; y no obstante los niveles de concentración de nitrógeno amoniacal, nitrito y silicatos, son más altos que los descritos para ríos no contaminados.

La composición del río Culiacán es similar a la de ríos cuyo afluente se conforma fundamentalmente agua de descarga urbana.

De acuerdo a los niveles de demanda bioquímica de oxígeno encontrados en el presente estudio la calidad del agua del río Culiacán en la zona estudiada, queda clasificada como no útil para casi todos los usos, sin embargo si no se considera esta variable, su calidad queda clasificada como útil para casi cualquier propósito, aunque cabe mencionar que deben analizarse otras variables como son: coliformes y pesticidas para considerar a esta clasificación como válida.

El comportamiento de las variables estudiadas son controladas por el mezclado de las aguas marina y continental, la productividad primaria y la composición del material particulado.

La productividad primaria influencia los niveles de concentración de sólidos suspendidos, oxígeno disuelto, materia orgánica en el particulado y demanda bioquímica de oxígeno.

El fósforo disuelto presentó un comportamiento de aporte durante el mezclado estuarino.

Son pocas las variables que presentan una variación estacional en el estuario del río Culiacán; esto posiblemente puede ser explicado por la ausencia de lluvias a lo largo del desarrollo del presente trabajo. La fuerte sequía eliminó las variaciones estacionales en la concentración de nitrito, nitrato, fósforo disuelto y silicatos, las cuales se han encontrado en la mayoría de los estuarios estudiados en el mundo y las variaciones estacionales observadas en la concentración de clorofila a, oxígeno disuelto, que presentan valores máximos en verano, no están relacionadas con la temporada de lluvia.

El comportamiento geoquímico del hierro particulado está relacionado con el fósforo disuelto y la materia orgánica, ya que sus relaciones indican una competencia en la unión con el hierro de la materia orgánica y el fósforo de la misma manera que se ha descrito para otros estuarios.

Los sólidos suspendidos en la parte alta del estuario, son aparentemente compuestos por partículas fitoplanctónicas, mientras que en la parte baja del estuario están compuestos probablemente por sedimentos resuspendidos.

El mezclado de agua marina con agua dulce en la laguna Ensenada del Pabellón presenta similitudes en el comportamiento del pH y de las concentraciones de silicatos y fósforo disuelto con los del estuario del río de Culiacán, aunque este último no es la fuente de aporte de agua dulce más importante del sistema.

La mezcla en el laboratorio de aguas marina y del río Culiacán mostró que el fósforo disuelto se comporta conservativamente, probablemente por la ausencia de material suspendido en las aguas de mezcla en el laboratorio; en cambio, los silicatos presentan un comportamiento de aporte en las proporciones mezcla usadas.

El balance de masas del estuario y río Culiacán, muestra que el tiempo de vaciado del estuario es de 16.5 días, el cual es similar al de otros estuarios de las mismas dimensiones. Para la mayoría de las variables estudiadas, el sistema río-estuario aporta materiales a la zona

## 6. BIBLIOGRAFÍA

- Aelion M. C., Shaw N.S. y Wahl M. 1997. Impact of suburbanization on ground water quality and denitrification in coastal aquifer sediments. *Journal of Experimental marine biology and ecology*. Vol 213 pp. 31-51.
- Aston S. R. 1980. Nutrients, dissolved gases, and general biogeochemistry in estuaries. En Olason y Cato Eds. *Chemistry and biogeochemistry of estuaries* John Wiley & Sons New York. pp 452.
- Aston S. R. 1983. Natural water and atmospheric chemistry of silicon. En *Silicon geochemistry and biogeochemistry* Aston S. R: (editor). Academic Press London pp 77-100
- Ayala Castañares A., Gutiérrez Estrada M., Galaviz Solis A. y Malpica Cruz V. M. 1994. Geología marina del sistema lagunar Altata-Pabellones, Sinaloa, México *Anales del Instituto de Ciencias del Mar y Limnología* Vol. 21 No. 1-2 pp. 129-147.
- Bale A. J. y Morris A. W. 1981. Laboratory simulation of chemical processes induced by estuarine mixing: the behavior of iron and phosphate in estuaries. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* Vol. 13 ,pp. 1-10.
- Balls P. W. 1994. Nutrients inputs to estuaries from nine Scottish east coast rivers; influence of estuarine processes on inputs to the North Sea Estuarine. *Coastal and Shelf Science* Vol. 39 pp. 329-352.
- Balls P. W. 1997. Nutrient behaviour in two contrasting Scottish estuaries in Forth and Tay. *Oceanologica Acta* Vol. 15 N0. 3 pp. 261-277.
- Balls P.W., Brockie J., Dobson y Johnston J. 1996. Dissolved oxygen and nitrification in the upper Forth estuary during summer: patterns and trends. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* Vol. 42 No. 1 pp. 117-134.
- Biggs R. B. 1982. Estuaries En *The encyclopedia of beaches and coastal environments*. Schwartz M. L. (Editor) p 393.
- Boström B., Andersen J. M., Siegfried F. y Mats J. 1988. Exchange of phosphorus across the sediment-water interface. *Hydrobiologia* 170 pp. 229-274.
- Burton, J. D., Liss P. S. y Venugopalan V. K. 1970. The Behaviour of dissolved silicon during estuarine mixing. I Investigations in Southampton Water. *Journal du Conseil, Conseil international pour l' Exploration de la Mer* Vol. 33 pp 134-140.
- CAADES 1986. Confederación de Asociaciones Agrícolas del Estado de Sinaloa, 1986. Análisis de la agricultura sinaloense. No. 143, 128 p.
- Carvalho F.P., González Fariás F., Mee L.D. y Fowler S.W. 1994. The impact of pesticides in Coastal lagoons and implications for management of the coastal zone in Mexico. *International Water Seminar, Mazatlán Sinaloa México*.
- Carvalho F.P., Fowler S.W, González Fariás F., Mee L.D. y. Readman J.W. 1996. Agrochemicals residues in the Altata-Ensenada del Pabellón coastal lagoon (Sinaloa México): a need for integrated zone management. *International journal of Environmental Health Research* Vol. 6 pp. 209-220.
- Carpenter P. D. y Smith J. D. 1984. Effect of pH, iron and humic acid on the estuarine behavior of phosphate. *Environmental Technology Letters* Vol. 6 pp. 65-72.
- Chambers R.M., Fourqurean J.W., Hollibaugh J.T y Vink S.M. 1995. Importance of terrestrially-derived particulate phosphorous to phosphorous dynamics in a west coast estuary. *Estuaries* Vol. 18 No. 3 pp. 518-526.

- Chandran, R, Ramamoorthi, K 1984. Hydrobiological studies in the gradient zone of the Vellar. Mahasagar. Vol. 17, No. 3, pp. 133-140.
- Chase E. M. y Sayles F. L. 1980. Phosphorous in suspended sediments of the Amazon river. Estuarine, Coastal and Shelf Science Vol. 11. Pp. 183-191,
- Church T. M. 1986. Biogeochemical factors influencing the residence time of microconstituens in large tidal estuary Delaware Bay. Marine Chemistry 18 pp. 393-406.
- CNA 1997. Comisión Nacional de Agua-Planta derivadora del río Culiacán comunicación Personal.
- Culberson C., Pytkowitz R.M. y Hawley T. 1970. Sea water alkalinity determination by the pH method. Journal of Marine Research Vol. 28 No. 1 pp. 15-21.
- Davey J. T. y Watson P.G. 1995. The activity of *Nereis diversicolor* (polychaeta) and its impact on nutrient fluxes in estuarine waters. Ophelia Vol. 41 pp 57-70
- Day J. W. Jr. y Yáñez-Arancibia A. 1982. Coastal lagoons and estuaries, ecosystem approach. Ciencia Interamericana (Marine. Science) OAE Washington DC. Vol. 22 No. 1-2 pp 11-26.
- De la Lanza Espino Guadalupe y Rodríguez Medina Miguel A. 1993. Nutrient exchange between subtropical lagoons and the marine environment. Estuaries 16 (2) pp. 273-279.
- Dubravko J., Rabalais N. N., Turner E. R. y Dortsh Q. 1995. Changes in nutrient structure of river-dominated coastal waters stoichiometric nutrient balance and its consequences Estuarine. Coastal and Shelf Science Vol. 40 pp. 339-356.
- Duinker J. C., Wollast R. y Billen W. 1979. Behavior of manganese in the Rhine and Scheldt Estuaries. Estuarine and Coastal Marine Science 9 pp. 727-738.
- Duinkler J.C. 1980. Suspended matter in estuaries adsorption and desorption processes. En E. Olausson y I. Cato (Eds.) Chemistry and Biogeochemistry of Estuaries. Wiley New York, pp. 121-145.
- Dyrssen D. y Wedborg M. 1980 Major and minor elements, chemical speciation in estuarine waters. En E. Olausson y I. Cato (Eds.) Chemistry and Biogeochemistry of Estuaries. Wiley New York, pp.72-119.
- Eckert J.M. y Sholkovitz E.R. 1976. The flocculation of iron aluminium and humates from river water electrolytes. Geochimica et Cosmochimica Acta Vol. 40 pp. 847-848.
- Edmond J.M., Spivack A., Grant B.C., Ming-Hui H., Chen Z. Chen S. y Zeng X. 1985. Chemical Dynamics of the Changjiang estuary. Continental Shelf Research Vol. 4 No. 1/2 pp. 17-36.
- Eisma D. 1986. Flocculation and de-flocculation of suspended matter in estuaries Netherlands. Journal of Sea Research Vol. 20 No. 2/3 pp. 183-199.
- Eyre B. 1994. Nutrient biogeochemistry in the tropical Moresby river estuary system North Queensland, Australia Estuarine. Coastal and Shelf Science Vol. 39 pp. 15-31.
- Eyre B. y Twing C. 1997. Nutrient Behaviour during post-floof recovery of the Ritchmond river estuary northern NSW, Australia. Estuarine, Coastal and Shelf Science Vol. 44 pp. 311-324.
- Fairbridge R. 1980. The estuary: Its definition and geodynamic cycle. En E. Olausson and I. Cato (Edit.) Chemistry and Biochemistry of Estuaries. Wiley, New York pp. 1-35.
- Fanning, K. A. y Pilson, M. E. 1973. The lack of inorganic removal of dissolved silica during Mier-Ocean mixing. Geochimica et Cosmochimica Acta vol. 37 pp. 2405-2415.

- Faure G. 1991. Principles and applications of inorganic geochemistry. Macmillan Publishing company New York pp.626.
- Fox E. L.. 1983. Kinetics of removal of iron colloids from estuaries. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Vol. 47 pp. 211-216.
- Fox L. E. 1990. Geochemistry of dissolved phosphate in the Sepik river and estuary, Papua New Guinea. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 54 pp. 1019-1024.
- Fox E. L. y Wofsy S. W. 1983. Kinetics of the removal of iron colloids from estuaries. *Estuaries* Vol. 47 pp. 211-216.
- Fox E. L., Safer S.L. y Wofsy S. W. 1986. The chemical control of soluble phosphorous in the Amazon estuary. *Geochimica et Cosmochimica Acta* Vol. 50 pp. 783-794.
- Fox L. Malati M. A. y Perry P. 1989. The absorption and release of phosphate from sediments of river receiving sewage effluent. *Water Research* Vol. 23 No. 6 pp. 725-732.
- Freeman C., Chapman P.J., Gilman K. Lock M.A., Reynolds y Wheater H.S. 1995. Ion exchange mechanisms and entrapment of nutrients by river biofilms. *Hydrobiologia* Vol. 297 pp 61-65
- Froelich P. N. 1988. Kinetic control of dissolved phosphate in natural rivers and estuaries: A Primer Phosphate buffer mechanism. *Limnology and Oceanography* Vol. 33 (4 parte 2) pp. 649-668.
- Froelich P.N., Kaul L.W., Byrd J.T., Andrae M.O. y Roe K.K. 1985. Arsenic, barium, germanium, tin, dimethylsulfide and nutrient biogeochemistry in Charlotte harbor Florida, a phosphorous enriched estuary. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* Vol. 20 pp. 239-264.
- Furamai H y Ohgali 1986. Adsorption-desorption of phosphorous by lake sediments under anaerobic conditions. *Water Research* Vol. 23 (6) 677-683.
- García A. E. 1964. Modificación del sistema de clasificación climático de Köppen. *Offset Larios México* pp. 71.
- GESAMP-IMO/FAO/UNESCO/WMO/IAEA/UN/UNEP 1987. Joint group of experts on the scientific aspects of marine pollution. UN Technical Papers. No. 48
- Grasshoff K., Ehrhardt M. y Kremling K. 1983. Methods of seawater analysis. Verlag. Chemie. Florida, USA.
- Green Ruiz C. R. 1996. Geoquímica de los sedimentos de la laguna costera subtropical Altata-Ensenada del Pabellón, Sinaloa, México. Tesis de Maestría Unidad Académica de los Ciclos Profesional y de Posgrado del Colegio de Ciencias y Humanidades UNAM. México. pp.185.
- Gómez Noguera S. E. 1993. Relaciones entre la fauna meiobentónica y los factores ambientales de la laguna Ensenada del Pabellón, Sin. Tesis de Maestría Facultad de Ciencias División de Estudios de Posgrado UNAM. México pp. 69.
- Hamilton-Taylor J., Kelly M., Titley J. G. y Turner D. R. 1993. Particle-solution behavior of plutonium in an estuarine environment, Esk Estuary, UK. *Geochimica et Cosmochimica Acta* Vol. 57 pp. 3367-3381.
- Harrison W. G., Harris L.R. y Irwin B.D. 1996. The kinetics of nitrogen utilization in the oceanic mixed layer: nitrate and amonium at nanomolar concentrations. *Limnology and Oceanography* Vol 41 No. 1 pp. 16-32.
- Holland B. L. y Mc Caffrey. 1986. Evolution of the atmosphere and oceans. Vol. 320 No. 6 pp. 27-33
- Holm Hansen O. y Riemann Bo 1978. Chlorophyll a determination: improvements in methodology. *OIKOS* Vol. 30 pp. 438-447.

- Hunt C. H. y Kelly J.. 1988. Manganese cycling in coastal regions: Response to eutrophication. *Estuarine, Coastal and shelf Science* Vol. 26 pp. 527-558.
- IAEA 1990. The fate of agrochemicals in tropical coastal lagoon ecosystems Progress report year 1 Contract No.CI 1-0387-ME (JR). International Atomic Energy Agency, Monaco.
- IAEA 1996. Proceedings of the international symposium on the use of nuclear and related techniques for studying environmental behaviour of crop protection chemicals. Jointly organized by the International Atomic Agency and the Food and Agriculture Organization of the United Nations in Vienna 1-5 de Julio 1996.
- INEGI. Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática, 1987. Anuario Estadístico del Estado de Sinaloa. Culiacán, Sin. 652 p.
- Izaguirre F. G., Páez Osuna F. y Osuna López J. I. 1992. Metales pesados en peces del valle de Culiacán, Sinaloa México. *Ciencias Marinas* Vol 18 No. 3 pp. 143-151.
- Jeffers J. N. R. 1978. An Introduction to systems analysis: with ecological applications. William Clowes & Sons Limited Londres pp.197
- Jilan S. y Wang K. 1986. The suspended sediment balance in Changjiang estuary *Estuarine, Coastal and Shelf Science* Vol. 23 pp. 81-98.
- Kemp W. M. 1989 *Estuarine Chemistry*. En *Estuarine Ecology* Day J. W., Hall Ch. A. S., Kemp Michael W. y Yañez Arancibia Alejandro (Eds.) Wiley Interscience Publ.
- Kennish M. J. 1986. *Ecology of estuaries*. Vol. 1 Physical and Chemical Aspects CRC Press, Incorporated Boca Raton Florida. USA. pp. 253.
- Kirkwood D.S. 1992. Stability of solutions of nutrients salts during storage. *Marine Chemistry*, Vol. 38 pp. 151-164.
- Knox S., Turner D. R., Dickson A. G., Liddicoat, Withfield M. y Butler E. I. 1981. Statistical analysis of estuarine profiles: application to manganese and ammonium in the Tammar estuary. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 13 pp. 357-374.
- Kraepiel A. M.L., Chifoleau J. F., Martin J. M., Morel F. 1997. Geochemistry of trace metals in the Gironde estuarie. *Geochimica et Cosmochimica Acta* Vol 61 No.7 pp.1421-1436
- Lankford, R.A. 1977. Coastal Lagoons of Mexico. Their origin and classification. En Wiley M, (Ed) *Estuarine processes*. Academic Press. 11 pp. 183-215.
- Lebo M. E. Sharp J. y Cifuentes L. A. 1994. Contribution of river phosphate variations to apparent reactivity estimated from phosphate-salinity diagrams. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* Vol. 39 pp. 583-594.
- L'Helguen S., Madec Ch. y La Corre P. 1996. Nitrogen uptake in permanently weel Mixed temperate coastal waters. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 42 pp.803-818.
- Libes S. M. 1992. An introduction to Marine Biogeochemistry John Wiley & Sons pp. 734.
- Lindsay P., Balls P.W. y West J.R. 1996. Influence of tidal range and river discharge on suspended particulated matter fluxes in the Forth estuary Scotland. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* Vol 42 No.1 pp. 63-82.
- Liss, P. S. y Spencer, C.P. 1970. Abiological processes in the removal of silicate from sea water. *Geochimica et Cosmochimica Acta* vol. 34 pp. 1073-1088.
- Liss P. S. y Pointon M. J. 1973. Removal of dissolved boron and silicon during estuarine mixing of sea and river waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta* Vol. 37 pp. 1493-1498.
- López, Lluch X. Vidal M y Morguá J.A. 1996. Adsorption of phosphorous on sediments of the Balearic Islands (Spain) Related to their composition. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* Vol. 42 No. 2 pp 185-196.

- Macdonald A.M., Edwards A. C., Pugh K. B. y Balls P. W. 1995. Soluble Nitrogen and phosphorus in the river Ythan system, U.K: annual and seasonal trends. *Water Research* Vol. 29 No. 3 pp. 837-846.
- Mahloch J. L. 1974. Multivariate techniques for water analysis. *Journal of Environmental Engineering Division* October 1974 vol. 10840 pp.1119-1132.
- Marmolejo Rivas C. Y Páez Osuna F. 1990. Trace metals in tropical coastal lagoon bivalves *Mitela strigata*. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* vol. 45 pp. 545-551.
- Martin D. F. 1970. *Marine Chemistry* Vol. 1 segunda edición pp 389.
- Martin J. M. y Meybeck M. 1979. Elemental mass-balance of material carried by major world rivers. *Marine Chemistry* Vol. 7 pp 173-206.
- Mee L. D. 1979 Coastal lagoons. En: Riley J.P. y Chester R. (Eds) *Chemical Oceanography* Vol. 7 pp. 441-490.
- Mendoza Leandro M. A. 1994. Abundancia y distribución de copépodos bentónicos intermareales en la laguna Ensenada del Pabellón, Sinaloa. Tesis licenciatura en Biología Facultad de Ciencias UNAM. pp. 43.
- Meybeck M. 1979 Concentrations des eaux fluviales en éléments majeurs et apports en solution aux océans. *Revue de Géologie et de Géographie Physique* Vol. 21 pp 215-246
- Meybeck M. 1982. Carbon, nitrogen and phosphorous transport by world rivers. *American Journal of Science* Vol. 282 pp. 401-450.
- Meybeck M., Cauwet G., Dessery S., Somville M., Gouleau D. y Billen G. 1988 Nutrients (ORGANIC C, P, N, Si) in the eutrophic river Loire (France) and its estuary *Estuarine, Coastal and Shelf Science* Vol. 27 pp. 595-624
- Millward and Glegg G. A. 1997. Fluxes and retention of trace metals in the Humber estuary. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* Vol. 44 No. A pp. 97-105.
- Millero F. j. Y Sohn M. L. 1992. *Chemical Oceanography*. CRC Press 531 p.
- Morris A.W., Allen, J.I., Howland R.J.M. y Wood R.G. 1995. The estuary plume zone: source or sink for land-derived nutrient discharges? *Estuarine, Coastal and Shelf Science* Vol. 40 No. 4 pp. 387-402
- Nixon S. W 1981. Remineralization and nutrient cycling in coastal marine ecosystems. En: *Estuaries and Nutrients*, Neilson J. Bruce y Cronin Eugene (Eds.) The Humana Press. pp. 111-138.
- Nixon S. W. Oviatt C. A. y Sullivan B. 1986. Nutrients and productivity of estuarine and coastal marine ecosystems. *Journal of Limnological Society of Southern Africa* 12 (1/2) pp. 43-71.
- Odum H. T. y Copeland B. J. 1974. A functional classification of the coastal systems of the United States. En *Coastal Ecological Systems of the United States* Vol. 1 Odum H.T., Copeland y McMahan E. A. Editores. The conservation foundation Washington D. C. PP
- Ohwa B.O., Mwashote B.M. y Shimbira W.S. 1997 Dissolved inorganic nutrient fluxes from two seasonal rivers into Gazi Bay, Kenya. *Estuarine Coastal and Shelf Science* vol. 45 pp. 189-195.
- Owens R. E. y Balls P. W. 1997. Dissolved trace metals in the Tay estuary. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* Vol. 44 pp. 421-434
- Páez Osuna F., Osuna López J. I., Izaguirre Fierro G. y Zazueta Padilla H.M. 1994. Trace metals in mussels from the Ensenada del Pabellón Lagoon, Mexico. *Marine Pollution Bulletin* Vol. 28 No. 2 pp. 124-126.

- Páez Osuna F., Osuna López J. I., Izaguirre Fierro G. y Zazueta Padilla H.M. 1993. Heavy metals in oysters from a subtropical coastal lagoon associated with an agricultural drainage basin *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* Vol. 50 pp. 696-702
- Páez Osuna F., Osuna López J. I., Izaguirre Fierro G. y Zazueta Padilla H.M. 1993b. Heavy metals in clams from a subtropical coastal lagoon associated with an agricultural drainage basin. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* vol. 50 pp. 915-921.
- Páez Osuna F., Bojórquez Leyva H., Izaguirre Fierro G., Osuna López J. I. y González Farías F.. 1992. Carbono y fósforo en sedimentos de un sistema lagunar asociado a una cuenca de drenaje agrícola. *Anales del Instituto de Ciencias del Mar y Limnología*. UNAM. 19(1) pp 1-11.
- Páez Osuna F., Montaña Ley Y. y Bojórquez-Leyva H. 1990. Intercambio de agua, fósforo y material suspendido entre el sistema lagunar del Puerto de Mazatlán y las aguas costeras adyacentes. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental* Vol. 6 pp. 19.
- Páez-Osuna F. y Osuna-López J.I. 1990 The initial gradient of sulfate in the gulf of California sediments *Journal of sedimentary Petrology* Vol. 60 No. 6 pp. 912-917.
- Páez-Osuna F. y Osuna-López J. I. 1990. Aspectos Genéticos de los sedimentos marinos de la Boca del Golfo de California evidenciado por la geoquímica de los metales pesados. *Geofísica Internacional* Vol. 29 pp. 47-58.
- Páez-Osuna F. y Osuna-López J. I 1990 Distribución del zinc en las diferentes fracciones químicas de los sedimentos superficiales del bajo Golfo de California. *Ciencias Marinas* Vol. 16 No. 2 pp. 87-95.
- Páez-Osuna F. y Osuna-López J. I 1990 Heavy Metals distribution in geochemical fraction of surface sediments from the lower Gulf of California *Anales del Instituto de Ciencias del Mar, UNAM*. Vol. 17 No. 2 pp. 287-298
- Páez-Osuna F. y Osuna-López J. I 1992 Diagénesis temprana de metales pesados en los sedimentos del Pacífico adyacente a la boca del Gpñfp de California. *Geofísica Internacional* Vol. 31 No. 3 PP 289-304
- Páez Osuna F., Valdés Lozano D. S., Alexander M. H. y Fernández Pérez H.. 1987. Trace metals in the fluvial system of Términos lagoon, Mexico. *Marine Pollution Bulletin* Vol.18 (6) pp. 294-297.
- Peraza Vizcarra R. 1973. Características hidrográficas y distribución de los sedimentos en et sistema estuarino Bahía de Altata-ensenada del Pabellón Sinaloa. Tesis de Oceanología, Escuela de Ciencias Marinas Universidad Autónoma de Baja California. pp. 64.
- Pettine, M; La Noce, T; Macchi, G; Pagnotta, R; Puddu, A 1983. Factors affecting the conservation of nutrients in estuarine waters of the River Tiber. *Chemical Ecology*, Vol. 1, no. 4, pp. 293-309, 1983.
- Philips J. 1971. Chemical processes in estuaries. En Barnes R. S. K. y Green D. Sc. (Eds) *The estuarine environment*. Applied Science Publishers LTD.
- Pritchard, D.W. 1967. What is an Estuary. *Physical New point En Lauf, G.H. (Ed.) Estuaries*. American Association for Advances Science Publications. No. 83 pp. 3-5
- Rashid M.A. y Leonard J.D 1973. Modifications in the solubility and precipitation behavior of various metals as result of their interactions with sedimentary humic acid. *Chemical Geology* Vol. 11 pp. 89-97

- Readman J. W. Wee Kwong L. Mee L. D., Bartocci J., Nilve G., Rodriguez Solano J. A. y Gonzalez Farias F. 1992. Persistent organophosphorus pesticides in tropical marine environments. *Marine Pollution Bulletin* Vol. 24 No. 8 pp. 398-402
- Redshaw C. J. Mason C.F., Hayes C. R. y Roberts R. D. 1990. Factors influencing phosphate exchange across the sediments-water interface of eutrophic reservoir. *Hydrobiologia* Vol. 192 pp. 233-245.
- Rodier J 1981. Análisis de las aguas. Ediciones Omega S.A. Barcelona pp. 659
- Rusnak G. A. 1967. Rates of sediments accumulation in modern estuaries. En Lauf, G.H. (Ed.) *Estuaries*. American Association for Advances Science Publications. No. 83 pp. 180-184
- Salgado Barragan J. 1993. Caracterización de las comunidades de macromoluscos y crustáceos decápodos del sistema lagunar de Ensenada del Pabellón, Sinaloa, México: Composición taxonómica, diversidad abundancia y distribución. Tesis de Maestría Facultad de Ciencias de la UNAM. División de Estudios de Posgrado. pp. 126
- Salomons W. y Förstner U. 1984. *Metals in the hydrocycle* Springer-Verlag Ney York pp.349.
- Sañudo-Wilhelmy S. A., Rivera Duarte I. y Russel Flegal A. 1996. Distribution of colloidal trace metals in the San Francisco Bay estuary. *Geochimica et Cosmochimica Acta* Vol. 60 No. 24 pp. 4933-4944.
- Savenkoff C., Chanut J.-P., Vézina A.F. y Gratton Y. 1995. Distribution of biological activity in the lower St. Lawrence Estuary as determined by multivariate analysis. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* Vol. 40 No. 6 pp. 647-664
- Seitzinger S. P., Gardner W. y S. Spratt A. K. 1991. The effect of salinity on ammonium sorption in aquatic sediments: implications for benthic nutrient recycling. *Estuaries* Vol. 14 (2) pp.167-174
- Shiller A.M. 1997. The effect of recycling tramps and upwelling on estuarine flux estimates water. *Geochimica et Cosmochimica Acta* Vol. 60 No.17 pp. 3177-3185
- Sholkovitz E. R. 1976. Flocculation of dissolved organic and inorganic matter during the mixing river water and sea water. *Geochimica et Cosmochimica Acta* Vol. 40 pp. 831-845
- Sholkovitz E. R. 1978. The flocculation of dissolved Fe, Mn, Al, Cu, Ni, Co and Cd during estuarine mixing. *Earth and Planetary Science Letters* 41 pp. 77-86.
- Sholkovitz E. R. 1979. Chemical and physical processes controlling the chemical composition of suspended material in the river Tay estuary. *Estuarine, Coastal and marine Science* Vol. 8 pp. 523-545
- Skirrow G. 1975. Minor elements of sea water En Ryley J.P. y Skirrow G. (Eds) *Chemical Oceanography*. Vol 1 Academic Press N York.
- Smith D. G. 1990. A better quality indexing system for rivers and streams. *Water Research* Vol. 24 No. 10 pp. 1237-1244
- Smith S. M. y Hitchcock G.L. 1994. Nutrient enrichments and phytoplankton growth in the surface water of the Louisiana Bight. *Estuaries* Vol 17 pp. 740-753,
- Solorzano, L 1969. Determination of ammonia in natural waters byphenol-hypoclorite method. *Limnology and Oceanogr* Vol. 14 pp. 799-801.
- Spencer C. P. 1975. *Chemical Oceanography*. J. P. Ryley y G. Skirrow (Eds) Vol. 2 pp. 647 Academic Press London.
- Strickland, J.H.D. y Parsons T.R. 1972. A manual for sea water analysis Fisheries. Research Board of Canada Bulletin Vol. 167.

- Stumm y Morgan 1972. Aquatic Chemistry -An Introduction emphasizing chemical is equilibria in natural waters. Wiley-Interscience New York 1993 pp. 583.
- Subramanian V. 1993. Phosphorous, Silicon, and some trace contaminants in Ganges estuary. *Estuaries* Vol. 2 No. 3A pp. 453-458
- UNPH 1988. Costos de producción 1987-1988. Unión Nacional de Productores Hortalizas y Frutas Culiacán, Sin. México.
- UNESCO 1962. Technical Papers in Marine Science. No.1 Place de Fontenoy Paris 7e Francia pp. 29.
- UNESCO 1987. Thermodynamics of the carbon dioxide system in sea water. UNESCO technical papers in marine science Place de Fontenoy Paris 7e Francia.
- Volk Christian J., Volk C. y Kaplan L. A. 1997. Chemical composition of biodegradable dissolved organic matter in stream water. *Limnology and Oceanography* Vol 42 No. 1 pp. 39-44.
- Vorosmarty C. J. y Loder III T. C. 1994. Spring-neap tidal contrast and nutrient dynamics in a marsh dominated estuary. *Estuaries* Vol. 17 No. 3 pp. 537-551
- Watson P.G. y Frickers T. 1995. Sediment-water exchange of nutrients in the S. north sea adjacent to the Humber estuary. *Ophelia* Vol. 41 pp. 361-384
- Wafar M.V.M., Corre P. y Birrien J.L. 1989 Transport of carbon, nitrogen and phosphorous in a Brittany River, France. *Estuarine Coastal and Shelf Science* Vol. 29 No. 5 pp 489-500
- Weijden V. D. H. Middelburg J. 1989. Hydrogeochemistry of the river Rhine: long term and seasonal variability, elemental budgets, base levels and pollution. *Water Research* vol. 23, no. 10, pp. 1247-1266.
- Wilson T.R.S. 1975. Salinity and the mayors elements in sea water. En Riley J.P. y Skirrow G. (Eds.) *Chemical Oceanography* Vol 1 Accademic Press N York.
- Windom H. L. y Church T. M. 1993. Second International Symposium on the Biogeochemistry of Model Estuaries: Estuarine processes in global change. *Marine Chemistry* 43 pp. 1-2.
- Windom H. L., Wallace G., Smith R., Dudek N., Maeda M., Dulmage R. y Storti F. 1983. Behavior of cooper in southeastern United States estuaries. *Marine Chemistry* 12 pp. 183-194.
- Yalujiang, Zhang J., Gang You Z., Liu S.M , Xu H. y Liu M. G. 1997, Dynamics of nutrients elements in three estuaries of North China: The Luanhe, Shuangtaizihe and Yalujiang. *Estuaries* Vol. 20 No. 1 pp. 110-123.
- Zhang J. 1995. Geochemistry of trace metals from Chinese river/estuary systems: an overview. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* Vol. 41 pp. 631-658.