

## Química de conchas de ostrácodos: una alternativa para medir la contaminación por metales en sistemas acuáticos

**Manuel R. Palacios-Fest<sup>1\*</sup>, Lisa E. Park<sup>2</sup>, Jordi González-Porta<sup>3</sup>,  
Martha R. Palacios-Fest<sup>4</sup> y George R. Dix<sup>5</sup>**

<sup>1</sup>Terra Nostra- Earth Sciences Research, 3220 West Ina Road #8105, Tucson, AZ 85741 USA

<sup>2</sup>Department of Geology, Crouse Hall, University of Akron, Akron, OH 44325-4101 USA

<sup>3</sup>Departament d'Ecologia, Universitat de Barcelona, Avenida Diagonal 645, 08028 Barcelona, España

<sup>4</sup>Centro Regional de Investigaciones Pesqueras (CRIP) - Veracruz, Instituto Nacional de Pesca, SEMARNAT, Avenida Cuauhtémoc 110, 91810 Veracruz, Veracruz, México

<sup>5</sup>Ottawa-Carleton Geoscience Centre, Department of Earth Sciences, 1125 Colonel By Drive, Carleton University, Ottawa, Ontario K1S 5B6, Canada

\* terra\_nostra\_mx@yahoo.com.mx

### RESUMEN

*La acumulación de metales traza en agua, sedimentos y organismos es de la mayor preocupación debido a los numerosos efectos adversos que los metales pesados tienen sobre la salud humana. La rápida industrialización durante el último siglo destaca la importancia y urgencia para entender los efectos que los metales traza tienen sobre el ambiente en los registros históricos.*

*En este estudio documentamos la presencia de metales traza y, por primera vez, la presencia de elementos de las Tierras Raras (excepto Ce) en las valvas de ostrácodos procedentes de tres sitios con diferentes niveles de contaminación. Los ejemplares fueron colectados en la laguna S'Albufera des Grau, Isla Menorca, España, la Isla Lee Stocking, Bahamas y la Laguna de Tamiahua, México. Dos de estas localidades son modernas (México y España), la tercera incluye especímenes históricos y subfósiles (Bahamas). Los elementos reportados en este estudio fueron determinados mediante espectrometría de masas con plasma de argón (ICP-MS por sus siglas en inglés) ajustado a límites de detección de  $1 \text{ ng kg}^{-1}$ . La mayoría de los metales pesados en las valvas de ostrácodos muestran patrones de distribución bien definidos para condiciones no contaminadas y contaminadas. Contrario a lo esperado, el Cd y el Pb no mostraron diferencias entre las dos condiciones. Los elementos de las Tierras Raras, en contraste, muestran fuerte afinidad con el Mn en las valvas de ostrácodos, lo que sugiere que su acumulación en ambientes contaminados es el resultado de actividades antrópicas.*

*Estos resultados indican que la química de las valvas de ostrácodos puede emplearse para reconstruir el registro histórico de contaminación de sistemas acuáticos tanto marinos como continentales a partir del análisis de núcleos o materiales subfósiles.*

*Palabras clave: ostracoda, contaminación, química de conchas, elementos traza, elementos de las Tierras Raras.*

### ABSTRACT

*Trace metal accumulation in water, sediments and organisms is a major environmental concern because of the many adverse effects of heavy metals on human health. The rapid industrialization that has occurred over the last century highlights the significance and urgency to understand the historic records and effects of trace metals on the environment.*

*We document the occurrence of trace metals and, for the first time, the presence of rare earth elements (except Ce) in ostracode valves from three sites of varying contamination levels, including the S'Albufera des Grau lagoon, Menorca Island, Spain, Lee Stocking Island, Bahamas and*

*Tamiahua Lagoon, Mexico. Two of these sites are modern (Mexico and Spain) and the other includes historic and sub-fossil specimens (Bahamas). The elements reported in this study were determined by ICP-MS adjusted for detection limits of  $1 \text{ ng kg}^{-1}$ . Most heavy metals in ostracode valves show well-defined distribution patterns for unpolluted and polluted conditions. Unexpectedly, Cd and Pb did not show differences between the two conditions. Rare earth elements, in contrast, show a strong affinity with Mn in ostracode valves suggesting anthropogenically-induced accumulation in polluted environments.*

*These results indicate that ostracode shell chemistry may be used to reconstruct historic records, via cores or sub-fossil material, of pollution of marine and terrestrial aquatic environments.*

*Keywords: ostracoda, pollution, shell chemistry, trace metals, rare earth elements.*

## INTRODUCCIÓN

La acumulación de metales traza en ambientes acuáticos es el resultado del intemperismo (natural) y/o actividades antrópicas. La creciente y cada vez más compleja actividad humana (industrial y doméstica) durante las últimas dos décadas ha impuesto un serio riesgo al ambiente y consecuentemente a la salud humana. Numerosos estudios recientes demuestran que la bioacumulación de metales traza (especialmente metales pesados) es crónica o repentinamente tóxica para varias formas de vida (Rosas *et al.*, 1983; Monken *et al.*, 1994; O'Connor, 1996 y Vanegas *et al.*, 1997). Otros estudios documentan la acumulación temporal e histórica de metales traza en sedimentos (*e.g.*, Morrisey *et al.*, 1994; O'Rielly *et al.*, 1997; Padmalal *et al.*, 1997 y Boyle *et al.*, 1998). No obstante, aún no está claro si la acumulación de estos metales es natural o antrópica, ya que algunos de los procesos naturales pueden mimetizar las señales antrópicas o desvirtuar las interpretaciones debido a la afinidad de los metales por óxidos o hidróxidos (*e.g.*, Páez-Osuna y Osuna-López, 1990; Wolfe y Härtlig, 1997). Evidentemente, se requieren más investigaciones para reconocer las señales de la contaminación tanto en sedimentos como en organismos. Algunos estudios preliminares sobre elementos de las Tierras Raras en muestras de agua y sedimentos de China y Holanda (Zhu, 1999) y en calcita de conchas de ostrácodos (Bodergat y Andréani, 1981), indican que estos organismos constituyen una herramienta útil en estudios de contaminación. La biología de ostrácodos y la composición química de sus conchas puede ser usada para conocer los efectos de contaminantes en sistemas acuáticos.

Los ostrácodos son microcrustáceos (0.5–3.0 mm) que secretan un caparazón de calcita pobre en Mg durante su última ecdisis a partir de minerales disueltos en el agua (Pokorný, 1978). Estos organismos son muy comunes en varios ambientes acuáticos, tanto marinos como continentales y se conservan fácilmente en el registro geológico. Sus caparazones pueden ser analizados cuantitativamente en busca de elementos traza, incluyendo

metales que son absorbidos por la estructura cristalina durante la secreción de la concha. Bodergat (1978), Bodergat y Andréani (1981), Bodergat *et al.* (1991) y Bodergat *et al.* (1998) reportaron 26 elementos traza, incluyendo metales pesados (Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Cd y Pb) y un elemento de las Tierras Raras (Ce) en *Cyprideis torosa* (Jones) (Sandberg y Plusquellec, 1974) y *Aurila speyeri* (Brady) (1968), especies que habitan aguas hipersalinas y estuarios.

El objetivo de este estudio es destacar la posibilidad de usar la composición química de conchas de ostrácodos como indicadora de contaminación, con base en que 1) los metales en la columna sedimentaria se movilizan fácilmente y frecuentemente se acumulan hacia la superficie donde se concentran óxidos e hidróxidos (con los que los metales tienen afinidad), por lo tanto, los metales pueden acumularse preferentemente en esta zona; 2) la calcificación de los caparazones de ostrácodos es virtualmente instantánea (una concha calcifica en menos de 24 horas), así que la presencia de metales contaminantes en las conchas de ostrácodos puede reflejar una señal más fidedigna de lo que se acumula en el ambiente al momento de la calcificación.

## ORIGEN DE LOS EJEMPLARES Y DESCRIPCIÓN DE LAS ÁREAS DE ESTUDIO

Las valvas de ostrácodos empleadas pertenecen a tres especies del género *Cyprideis* colectadas en tres localidades diferentes caracterizadas por distintos niveles de impacto ambiental. La laguna S'Albufera des Grau, Isla de Menorca, España es considerada un área de bajo impacto debido a la limitada actividad industrial en la región. En contraste, la Laguna de Tamiahua, Veracruz, México, es conocida por ser un área de alto impacto donde se descargan residuos industriales, agrícolas y domésticos (Rosas *et al.*, 1983; Botello *et al.*, 1994; Botello y Calva, 1998, Villanueva y Botello 1998). Con fines de comparación, incluimos un conjunto de valvas subfósiles consideradas de impacto preantrópico

colectadas en las Islas Bahamas (Dix *et al.*, 1999).

La selección de las tres especies se basó en que ninguna de ellas es completamente cosmopolita, pero están estrechamente relacionadas (Sandberg y Plusquellec, 1974). De acuerdo con Sandberg y Plusquellec (1974) "*the long evolutionary stability of some species of *Cyprideis* is related to the rigor and instability of the low salinity, marginal marine environments in which they occur...*". Basados estrictamente en las características de las valvas, encontramos que no existen mayores diferencias entre ellas que el tamaño. Diez ejemplares de *Cyprideis torosa* (Jones, 1850) se colectaron en la laguna S'Albufera des Grau, Isla de Menorca, España (PAM3-); otro grupo de 35 especímenes modernos y subfósiles de *Cyprideis americana* (Sharpe, 1909) provienen de la laguna Dune Pass Bay Pond, Isla Lee Stocking, Bahamas (DPB2-) y 80 valvas modernas de *Cyprideis mexicana* (Sandberg, 1964) se recuperaron de la Laguna de Tamiahua, Veracruz, México (TAM-) (Figura 1).

La laguna S'Albufera des Grau, Isla de Menorca, España, está localizada en la costa oriental de la isla en el Mar Mediterráneo (39°57' N y 7°55'E). Es una laguna costera con una profundidad media de 1.5 m, la máxima profundidad alcanza los 3 m, y con un área superficial de

724 km<sup>2</sup> (Figura 1a). Es la porción más habitada y utilizada de la isla. La laguna está separada del mar por una barrera de arena pero recibe una fuerte influencia marina. En la actualidad, la precipitación es la única fuente de agua dulce debido que el nivel freático ha sido deprimido por la excesiva extracción de agua en pozos. Su salinidad actual es de 15‰. Sólo tres especies de ostrácodos vivientes se han encontrado en la laguna (*Loxiconcha elliptica*, *Potamocypris steueri* y *Cyprideis torosa*). No se conocen fuentes de metales pesados o de elementos de las Tierras Raras. Los ejemplares fueron colectados en junio de 1995.

La laguna Dune Pass Bay Pond (DPBP) es un cuerpo de agua alargado entre dos lomas con abundante vegetación en la Isla Lee Stocking, Bahamas (Figura 1b). Se localiza en las coordenadas 79°45' W y 23°55' N. La isla forma una barrera a barlovento que la separa de la zona de alta energía de la plataforma somera, creando un área protegida en el interior (Dill *et al.*, 1989). La profundidad media de la laguna es inferior a 1 m. Los sedimentos superficiales consisten en grava calcárea, arena y lodo (Dix *et al.*, 1999). Ocasionalmente, la laguna recibe agua dulce que genera las condiciones salobres en las que se asienta *Cyprideis americana*. En la actualidad, la salinidad oscila entre 36‰ y 50‰. No se

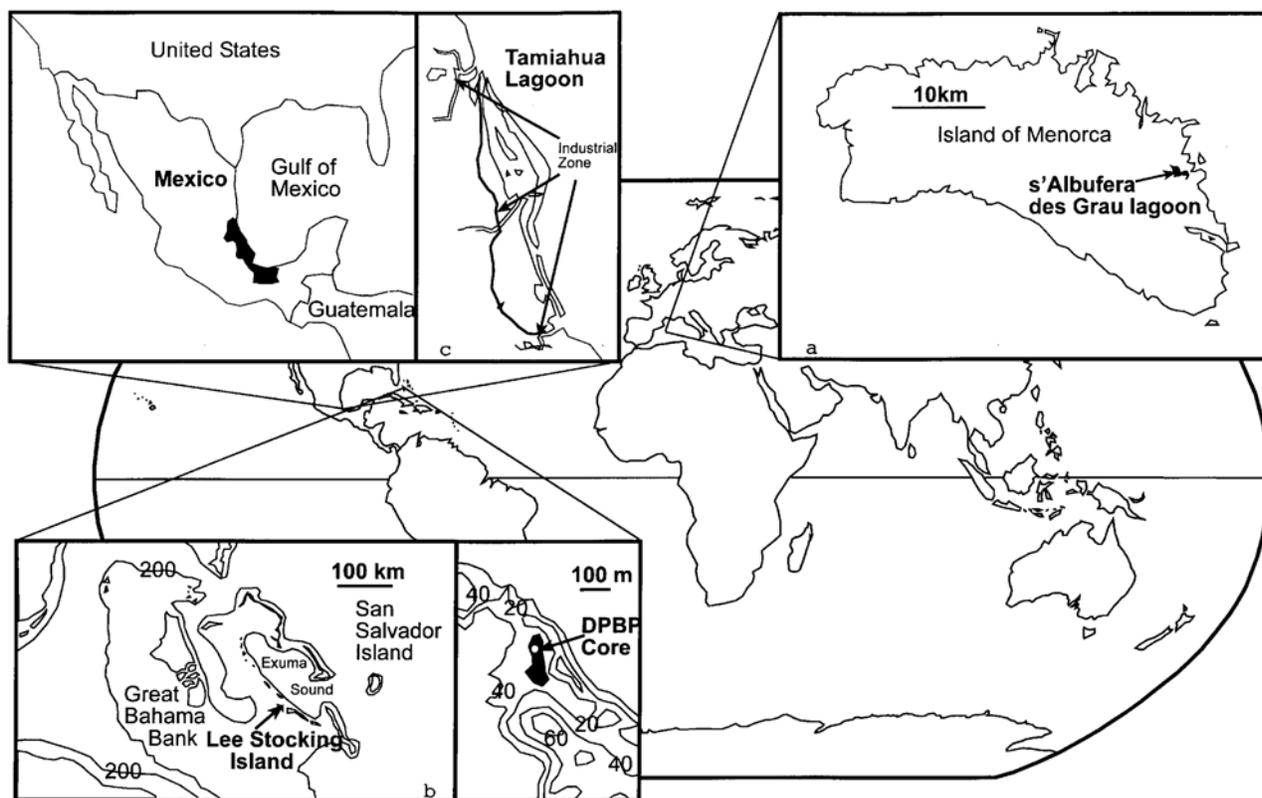


Figura 1. Mapa mundial que muestra las tres lagunas usadas en este estudio, a) Laguna S'Albufera des Grau, Isla de Menorca, España, b) Laguna Dune Pass Bay Pond (DPBP), Isla Lee Stocking, Bahamas, y c) Laguna de Tamiahua, México.

conocen fuentes de metales pesados ni de tierras raras en la región. Los ejemplares fueron colectados en el verano de 1995.

La Laguna de Tamiahua está localizada en la mitad norte del Estado de Veracruz, México, en el Golfo de México (Figura 1c) entre las coordenadas 21°06'–21°18' N y 97°23'–97°46' W. La laguna tiene una profundidad media de 3 m, y es parte del sistema lagunar Pueblo Viejo–Tamiahua–Tampamachoco dentro de las cuencas de drenaje de los ríos Pánuco y Tuxpan (Segura-Vernis, 1977). Estos dos ríos desembocan entre las lagunas de Pueblo Viejo y Tampamachoco, respectivamente. Las lagunas están intercomunicadas con la Laguna de Tamiahua por canales artificiales. Varios drenajes menores desembocan en la laguna, siendo el Río Tancochín el más importante de éstos. La salinidad en la Laguna de Tamiahua oscila entre los 14‰ y 33‰, con una media anual de 18.5‰ (Martha Palacios-Fest, datos no publicados). Se colectaron muestras de sedimentos en cuatro estaciones en la desembocadura del Río Tancochín donde se recuperaron especímenes de *Cyprideis mexicana*. El sistema lagunar Pueblo Viejo–Tamiahua–Tampamachoco tiene una larga historia de contaminación que incluye desechos petroleros, mineros y domésticos de localidades tan distantes como la Ciudad de México (Rosas et al., 1983; Atwood et al., 1987; Botello et al., 1994, Botello y Calva, 1998). Los ejemplares se colectaron en agosto de 1996.

## MÉTODOS ANALÍTICOS

Ciento veinticinco valvas individuales fueron empleadas para este estudio. Todas las valvas fueron lavadas en una solución de NaOCl grado analítico al 5% por 10 minutos, y posteriormente cepilladas suavemente con un pincel fino (000) bajo un microscopio binocular de disección. La solución de blanqueador analítico eliminó los residuos de materia orgánica adheridos a la concha de calcita, así como otras partículas adheridas. Se detectaron residuos orgánicos en las valvas modernas pero no así en las subfósiles. Anteriormente al empleo de este tratamiento, se probó sumergir las valvas en una solución de NaOCl al 50% por 24 horas, pero los ejemplares testigo empleados fueron destruidos por esta concentración y duración del tratamiento, por lo que se experimentó con concentraciones y tiempos menores hasta encontrar los óptimos. La evidencia experimental muestra que existe una diferencia mínima entre las diferentes concentraciones empleadas. Las valvas fueron enjuagadas tres veces en agua ultrapura (18MQ) y pesadas usando una balanza electrónica modelo Cahn 29 (límites de detección  $\pm 0.002 \mu\text{g}$ ;  $2\sigma$ ). La limpieza de las valvas fue verificada usando un microscopio de luz transmitida a 40X. Treinta y tres tubos graduados fueron preparados agrupando de dos a cinco valvas por tubo para mejorar los niveles de detección de los elementos

traza, con excepción de la muestra PAM3-V033 que consistió en un único ejemplar grande. Las valvas fueron disueltas en 7.5 mL de HNO<sub>3</sub> destilado al 1%. El análisis multielemental (62 elementos) fue realizado en los Laboratorios Actlabs–Skyline en Tucson, Arizona, EEUU, usando un ICP–MS Perkin–Elmer ELAN–6000, ajustado a límites de detección de 1 ng kg<sup>-1</sup> para metales pesados y elementos de las Tierras Raras. Previo al análisis de las muestras se calibró el instrumento y se analizaron un testigo (blanco) y un testigo estándar (NIST1643d y SLRS4) por procedimientos idénticos a los empleados con las muestras. Las matrices de las soluciones fueron simples, por lo que los efectos de éstas fueron insignificantes.

Una réplica de los análisis fue ejecutada para verificar la precisión de nuestros resultados. Cuando los datos de las réplicas variaron en menos del 50%, fueron promediados (Tabla 1), los datos con variación mayor fueron considerados por debajo de los límites de determinación y se descartaron. Con el objeto de incrementar los límites de detección (l.d.), usamos  $2\sigma$  como l.d. La mayoría de los valores reproducidos fueron consistentes entre sí. Las muestras TAM-99-2b y TAM-99-4c fueron descartadas debido a contaminación con FeS.

La Figura 2 ilustra los datos de las tres localidades: bajo impacto, alto impacto y subfósil. En adelante, las muestras colectadas en la laguna S'Albufera des Grau son consideradas de bajo impacto; donde la actividad antrópica no ha sido evidente y las trazas de los elementos reportados reflejan concentraciones naturales. Las muestras de alto impacto fueron aquellas colectadas en la Laguna de Tamiahua, donde las concentraciones iónicas y las relaciones Me/Ca (donde Me = iones metálicos) exceden las concentraciones naturales en condiciones prístinas. Por último, se incluye un grupo de muestras de una localidad subfósil de las Bahamas como referencia y para apoyar la interpretación y comparación entre las localidades de bajo y alto impacto.

## RESULTADOS

Las tres especies del género *Cyprideis* (*C. torosa* de España, *C. americana* de las Bahamas y *C. mexicana* de México), en adelante llamadas *Cyprideis* spp., presentaron 38 elementos traza (Tabla 1). Dieciocho de ellos fueron previamente reportados, incluyendo cerio como elemento de las Tierras Raras (Bodergat 1978, Bodergat y Andréani, 1981; Bodergat et al., 1991, Bodergat et al., 1998), el Na se reporta por primera vez y estuvo presente en todas las muestras entre 800 y 7,400  $\mu\text{g g}^{-1}$ . Todos los elementos de las Tierras Raras (excepto Pm) estuvieron presentes en las muestras de la Laguna de Tamiahua y son reportadas por primera vez (excepto Ce) en este estudio (0.2 – 118  $\mu\text{g g}^{-1}$ ). Las muestras españolas raramente contuvieron niveles cuantificables de elementos de las Tierras Raras (0.001 – 2  $\mu\text{g g}^{-1}$ ). Algunas de las

Tabla 1. Lista de 39 elementos traza encontrados en las valvas de tres especies del género *Cyprideis*. La columna de identificación de las muestras indica el origen de los ejemplares. Las siguientes columnas identifican las especies usadas, el peso y número de valvas usadas en el análisis y las concentraciones iónicas en  $\mu\text{g g}^{-1}$  de cada elemento detectado. Todos los datos están bajo custodia del autor principal.

Identificación de Muestra	Especie	Peso ( $\mu\text{g}$ )	# de Valvas	Na	Mg	Al	Si	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	As	Br	Rb	Sr	Cd	Sn	
PAM3-V032	<i>Cyprideis torosa</i>	60.1	1	1297	3107		12053	37521			289	1884		742	104	802			672			3650	1	
PAM3-V033		48.8	1	1542	2801		10218	37466			290	1999	1.2	2027	192	1700			697	0.8		3690		
PAM3-V034		45.9	1	2155	3088			38386			281	1580	0.9	2575	242	2098			628			3401		
PAM3-V036		46.7	1	1319	2804			38926			139	1213		436	81	702						3917		
PAM3-V037		40.3	1	1304	3170			38890			750	1693		131		283						3617		
PAM3-V039		36.3	1	1681	3049			38687			734	2074		497	135	935						3909		
PAM3-V040		61.5	1	4383	2862			34690			272	3507	13.3	1531	3638	1998				1.5		3044	1	
DPB2-560/570a	<i>Cyprideis americana</i>	62.7	2	1800	3500	500		34518		120	30	2100	1.6	700	200	1400			500			1510		70
DPB2-560/570b		80.5	2	1500	3500	300		33924		90	20	1900	0.8	100	40	200			400			1610		60
DPB2-560/570c		100.4	2	1700	3700	200		34360		80	10	1800	0.6	100	20	100			300			1610		40
DPB2-160/170a		67.2	2	1600	3200	300		34519		110		2300	1.0	500	200	1000			400			1090		70
DPB2-160/170b		52.0	2	2600	5700	400		34701		140	20	2600	2.2	2100	700	4000			500			1590		90
DPB2-120/130		100.7	3	2000	5600	200	6000	34541		80	10	1900	0.9	500	200	1000			500			1160		50
DPB2-60a		90.1	3	1600	3300	200		33511		90	10	2200	1.2	800	200	2000						1780	0.6	60
DPB2-60b		115.3	3	1600	4200	2500		34016	21	70	20	2300	6.7	100	100	200				0.9		1940	0.8	50
DPB2-37		37.4	3	2200	4400	2700		33614	29	210	40	3000	7.1	1100	300	2000				3.8		1690	1.4	140
DPB2-29a		49.7	2	4300	5500	1600		33978		160	30	3900	12.5	1120	2100	1510			700			1920	1.4	90
DPB2-29b		73.2	3	1900	5200	300		33829		110	10	2600	2.5	1600	400	2800				0.8		1830	0.9	60
TAM-99-1a	<i>Cyprideis mexicana</i>	199.2	5	900	4100	100		34193	5	40	2000	2300	2.9	2300	600	4100	1			0.3		2700	0.3	20
TAM-99-1b		168.3	5	800	4200	100		33767		50	2700	2300	1.9	900	300	1700	1			0.5		1700	1.2	30
TAM-99-1c		77.6	5	1100	3400	300		34849		100	1700	3800	3.6	3100	900	5400				0.7		3100	2.2	60
TAM-99-1d		85.1	5	1300	4100	300		34437		100	1800	5700	9.7	1050	2800	1420	1			0.8		2500	1.5	60
TAM-99-2a		196.2	5	1300	4500	200		34464	9	40	2300	3500	6.7	4200	1100	7100	1	10		0.5		2300	0.6	20
TAM-99-2b		72.9	5	1600	4600	200		33546		100	1800	5500	11.7	1240	2900	1660	1					2800	1.8	60
TAM-99-2c		120.2	5	1400	3900	300		34587		70	2300		18.9	1770	4300	2150	1	7		1.0		3500	1.3	40
TAM-99-2d		147.1	5	1100	5600	200		34590		50	2200	4200	6.1	4600	1200	6200	1	3		0.6		2300	0.6	30
TAM-99-3a		84.5	5	1300	4100	200		34643	12	90	2000	4800	6.1	5900	1200	7600	1			0.8		2800	0.9	60
TAM-99-3b		60.6	5	900	3500	300		34177		130		3500	4.3	2800	500	3000	1					3000		70
TAM-99-3c		71.3	5	1800	4400	300		34438		110	1900	3000	4.1	2400	500	2700	1					2400	1.9	60
TAM-99-3d		47.6	5	2100	4700	800		34314	27	160	1800	9700	19.2	1640	3000	1680				1.3		2800	2.8	100
TAM-99-4a		155.6	5	1400	3800	200		33976	6	50	1600	5500	9.0	9400	1900	1200	1					1900	0.5	30
TAM-99-4b		76.3	5	1700	3700	300		33958		100	1500	8900	15.9	1900	2700	1460	1			0.7		2400	0.7	60
TAM-99-4c		96.6	5	2200	4600	200		34059		80	1800	6300	9.8	9900	1200	1060						2700	0.5	50
TAM-99-4d		66.7	5	4600	3100	400		33172		120	1600									1.0		2400	2.0	80

Tabla 1. Continuación.

Identificación de Muestra	Especie	Peso (# de Valvas) (µg)	Ba	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Pb	Bi	Th	U		
PAM3-V032	<i>Cyprideis torosa</i>	60.1	1	180						0.3				0.1								0.7	
PAM3-V033		48.8	1	173										0.2								0.7	
PAM3-V034		45.9	1	85																		0.3	
PAM3-V036		46.7	1	121																			
PAM3-V037		40.3	1	139	2		2			0.6	0.1	1	0.1	0.4		0.2						0.7	
PAM3-V039		36.3	1	115												0.2							
PAM3-V040		61.5	1	82																		0.4	
DPB2-560/570a	<i>Cyprideis americana</i>	62.7	2	20														12	4			0.1	
DPB2-560/570b		80.5	2	20														9	4			0.1	
DPB2-560/570c		100.4	2	20														75	3			0.1	
DPB2-160/170a		67.2	2	10														22	4				
DPB2-160/170b		52.0	2	20															6				
DPB2-120/130		100.7	3	20														7	3				
DPB2-60a		90.1	3	20															3			0.2	
DPB2-60b		115.3	3	50	2	4	0.5	2		0.3		0.2	0.1	0.1		0.1		65	3	0.1	0.3	0.3	
DPB2-37		37.4	3	40	3	6	1	3		0.6								80	8	0.2	0.5	0.5	
DPB2-29a		49.7	2	30	2	3	0.4	1										30	5			0.3	
DPB2-29b		73.2	3	30	1													21	4				
TAM-99-1a	<i>Cyprideis mexicana</i>	199.2	5	220	46	107	12	50	12	14.5	2.2	12	2.3	6.2	0.8	5.0	0.7	8	1			0.9	0.4
TAM-99-1b		168.3	5	280	45	102	11	46	12	15.0	2.2	13	2.5	7.1	0.9	5.8	0.8	9	2			0.7	0.5
TAM-99-1c		77.6	5	170	37	91	10	40	10	12.0	1.7	9	1.7	4.8	0.6	3.5	0.5	10	3			1.2	0.5
TAM-99-1d		85.1	5	240	38	92	10	41	10	11.6	1.7	9	1.6	4.5	0.6	3.6	0.4	18	4			1.1	0.4
TAM-99-2a		196.2	5	230	44	105	12	48	11	13.8	2.0	11	2.1	5.8	0.7	4.5	0.6	8	2			1.0	0.6
TAM-99-2b		72.9	5	170	41	99	11	45	10	12.1	1.7	9	1.8	4.4	0.6	3.5	0.5	21	4			1.1	0.3
TAM-99-2c		120.2	5	220	43	99	11	46	11	12.7	1.9	10	1.9	5.1	0.6	3.8	0.5	12	2			1.1	0.4
TAM-99-2d		147.1	5	240	51	118	13	54	14	15.6	2.4	13	2.4	6.6	0.8	5.3	0.7	15	2			1.1	0.4
TAM-99-3a		84.5	5	170	45	109	12	48	11	13.1	1.8	10	1.8	4.8	0.6	3.4	0.4	9	4			1.4	0.3
TAM-99-3b		60.6	5	230	45	110	12	51	12	14.4	2.2	12	2.2	6.1	0.7	4.6	0.6	25	5			1.5	0.3
TAM-99-3c		71.3	5	170	39	89	10	43	10	11.9	1.7	9	1.8	4.8	0.6	3.6	0.5	21	4			1.1	0.4
TAM-99-3d		47.6	5	170	38	85	10	40	9	11.3	1.6	9	1.7	4.4	0.5	3.5	0.5	47	6			1.0	0.5
TAM-99-4a		155.6	5	270	40	107	11	43	10	12.0	1.7	9	1.7	4.6	0.6	3.7	0.5	12	2			1.4	0.4
TAM-99-4b		76.3	5	260	39	105	10	41	9	10.3	1.5	8	1.5	4.0	0.5	3.1	0.4	34	4			1.8	0.2
TAM-99-4c		96.6	5	120	20	47	5	20	5	5.3	0.8	4	0.7	1.9	0.2	1.7	0.2	8	3			0.7	0.2
TAM-99-4d		66.7	5	170	42	112	12	45	11	11.5	1.5	8	1.5	3.9	0.6	3.1	0.4	62	4			2.8	0.3

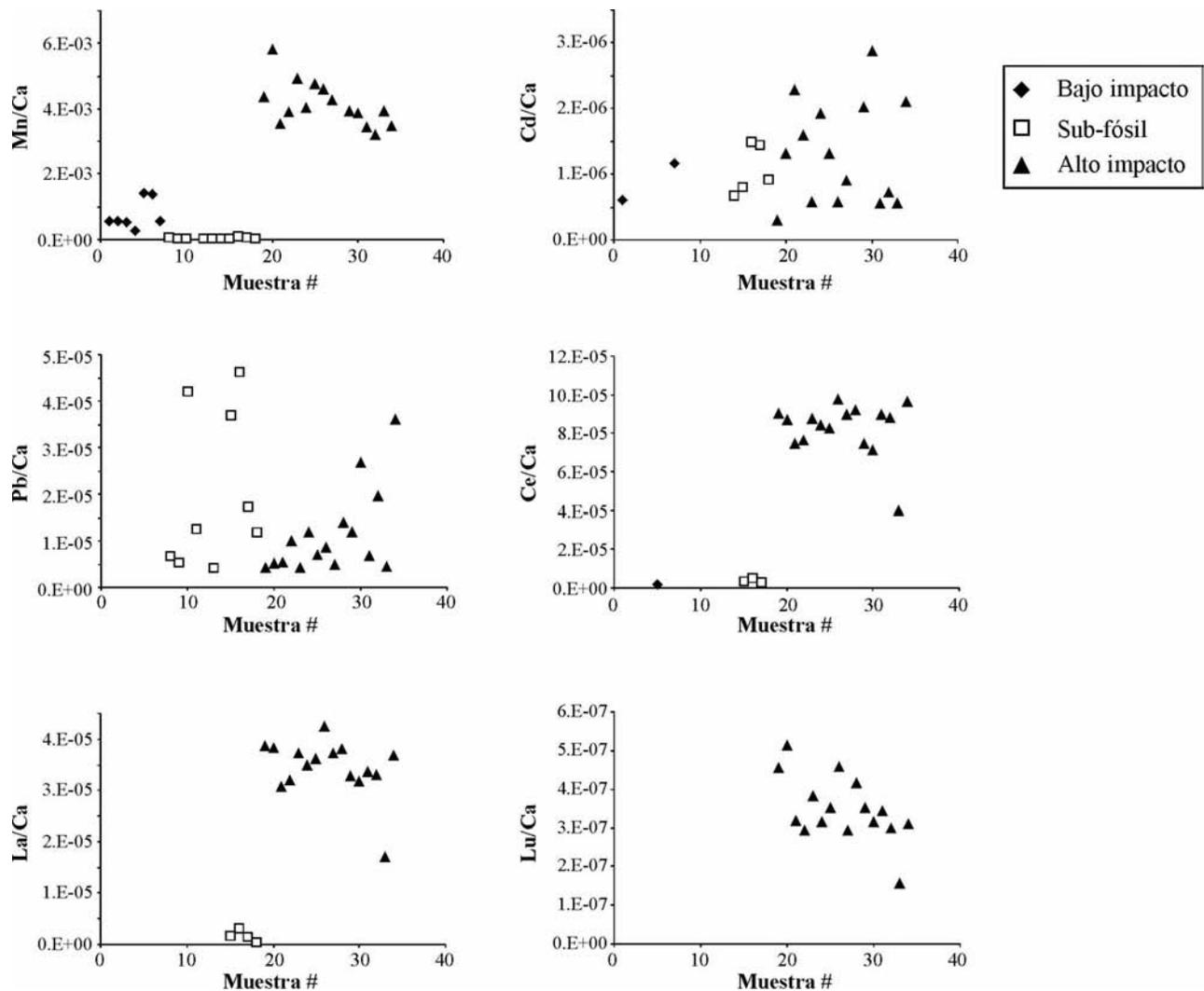


Figura 2. Relaciones molares Me/Ca seleccionadas de algunos metales pesados y elementos de las Tierras Raras encontrados en las valvas del género *Cyprideis* spp., de un área de bajo impacto (rombos), de alto impacto (triángulos) y sub-fósiles (cuadros). Se seleccionaron tres metales pesados como ejemplo, a) Mn/Ca, b) Cd/Ca, y c) Pb/Ca. Tres elementos de las Tierras Raras fueron seleccionados para ilustrar el comportamiento de ese grupo en las valvas de ostrácodos, d) Ce/Ca, e) La/Ca, y Lu/Ca. Otros iones muestran patrones similares (ver texto y tabla 2 y para más detalles).

muestras de las Bahamas registraron estos elementos ( $0.1 - 7 \mu\text{g g}^{-1}$ ). Los actínidos Th y U estuvieron presentes en casi todas las muestras ( $0.1 - 2.8 \mu\text{g g}^{-1}$ ), así como el Bi ( $1 - 34 \mu\text{g g}^{-1}$ ) que se reportan por primera vez. La mayoría de las muestras de la Laguna de Tamiahua presentaron Ga ( $1 \mu\text{g g}^{-1}$ ). Otros metales traza (Si y Ti) estuvieron presentes ocasionalmente. Algunos de los metales traza reportados por Bodergat y Andréani (1981) estuvieron por debajo de los límites de detección (Li, B, F, P, S, Cl, V y Sb). El presente trabajo se enfoca en los análisis y discusión de Fe, Mn y los elementos de las Tierras Raras por la afinidad de éstas a los primeros para formar complejos con óxidos, hidróxidos y carbonatos. Con el objeto de poner los resultados en perspectiva con respecto a la acumulación de metales y tierras raras,

se comparan los resultados con las concentraciones conocidas de los mismos en ambientes terrestres y acuáticos reportados por Nriagu (1980) y Alloway (1995).

Las concentraciones de Fe son relativamente bajas en las muestras de bajo impacto ( $1,000 - 3,900 \mu\text{g g}^{-1}$ ) y subfósiles ( $1,800 - 3,900 \mu\text{g g}^{-1}$ ), pero se incrementan gradualmente en las muestras de alto impacto ( $2,300 - 9,700 \mu\text{g g}^{-1}$ ). Sin embargo, es significativo que la máxima concentración de este elemento en Lee Stocking Island, Bahamas no excede las concentraciones observadas en la localidad española, lo que indica que la concentración de este ión es relativamente baja en las valvas de *Cyprideis* spp. en condiciones naturales. De igual forma, la concentración de Mn muestra diferencias drásticas entre las localidades de bajo y alto impacto (las muestras

Tabla 2. Relaciones molares Me/Ca (donde Me es cualquiera de los iones suplentes) para 28 elementos traza. Los datos en las primeras cuatro columnas están organizados de la misma manera que en la Tabla 1. La notación exponencial es empleada en algunos resultados debido a la baja concentración de esos metales.

Identificación de Muestra	Especie	Peso (# de Valvas) (µg)	Mg	Mn	Fe	Co	Cu	Zn	Rb	Sr	Cd	Ba	La	Ce	Pr	Nd
PAM3-V032	<i>Cyprideis torosa</i>	60.1	0.014	5.6E-04	3.6E-03	0.0014	9.8E-05	1.3E-03	4.5E-03	6.1E-07	1.4E-04					
PAM3-V033		48.8	0.012	5.7E-04	3.8E-03	2.1E-06	0.0037	1.5E-04	2.8E-03	4.5E-03	1.4E-04					
PAM3-V034		45.9	0.013	5.3E-04	3.0E-03	1.6E-06	0.0046	1.8E-04	3.4E-03	4.1E-03	6.5E-05					
PAM3-V036		46.7	0.012	2.6E-04	2.2E-03	0.0008	5.9E-05	1.1E-03	4.6E-03	9.1E-05	1.0E-04			1.5E-06		1.1E-06
PAM3-V037		40.3	0.013	1.4E-03	3.1E-03	0.0002	0.0002	4.5E-04	4.3E-03	1.0E-04	8.7E-05					
PAM3-V039		36.3	0.013	1.4E-03	3.9E-03	0.0009	7.7E-05	1.5E-03	4.6E-03	6.9E-05	1.6E-05					
PAM3-V040		61.5	0.014	5.7E-04	7.3E-03	2.6E-05	0.0302	3.5E-03	3.5E-02	4.0E-03	1.2E-06					
DPB2-560/570a	<i>Cyprideis americana</i>	62.7	0.017	5.3E-05	0.004	3.1E-06	3.3E-04	2.4E-03	0.020	0.020	1.6E-05					
DPB2-560/570b		80.5	0.017	4.8E-05	0.004	1.5E-06	7.6E-05	4.3E-04	0.022	0.022	1.4E-05					
DPB2-560/570c		100.4	0.018	2.1E-05	0.004	1.1E-06	3.9E-05	2.0E-04	0.021	0.021	1.7E-05					
DPB2-160/170a		67.2	0.015	3.4E-05	0.005	2.0E-06	3.1E-04	1.8E-03	0.014	0.014	1.0E-05					
DPB2-160/170b		52.0	0.027	2.2E-05	0.004	4.4E-06	1.3E-03	7.1E-03	0.021	0.021	1.6E-05					
DPB2-120/130		100.7	0.027	2.2E-05	0.005	2.3E-06	3.8E-04	3.7E-03	0.015	0.015	1.4E-05					
DPB2-60a		90.1	0.016	2.2E-05	0.005	1.3E-05	1.5E-04	4.4E-04	1.3E-06	0.026	8.1E-07	4.0E-05	1.6E-06	3.3E-06	3.8E-07	1.4E-06
DPB2-60b		115.3	0.020	4.5E-05	0.005	1.4E-05	4.9E-04	3.7E-03	5.4E-06	0.023	1.5E-06	3.7E-05	3.1E-06	5.1E-06	6.8E-07	2.3E-06
DPB2-37		37.4	0.022	9.2E-05	0.006	2.5E-05	4.0E-03	2.7E-02	3.9E-06	0.026	1.4E-06	2.8E-05	1.4E-06	2.6E-06	3.1E-07	9.3E-07
DPB2-29a		49.7	0.027	6.4E-05	0.008	5.1E-06	7.0E-04	5.2E-03	1.1E-06	0.025	9.2E-07	2.3E-05	4.8E-07			5.1E-07
DPB2-29b		73.2	0.025	2.9E-05	0.005	5.7E-06	1.2E-03	7.4E-03	4.7E-07	0.004	2.9E-07	1.9E-04	3.9E-05	9.0E-05	1.0E-05	4.0E-05
TAM-99-1a	<i>Cyprideis mexicana</i>	199.2	0.020	4.4E-03	0.005	3.7E-06	6.5E-04	3.1E-03	6.7E-07	0.002	1.3E-06	2.4E-04	3.8E-05	8.7E-05	9.5E-06	3.8E-05
TAM-99-1b		168.3	0.021	5.8E-03	0.005	7.0E-06	1.7E-03	9.6E-03	8.9E-07	0.004	2.3E-06	1.5E-04	3.1E-05	7.5E-05	8.1E-06	3.2E-05
TAM-99-1c		77.6	0.016	3.5E-03	0.008	1.9E-05	5.1E-03	2.5E-02	1.1E-06	0.003	1.6E-06	2.0E-04	3.2E-05	7.6E-05	8.4E-06	3.3E-05
TAM-99-1d		85.1	0.020	3.9E-03	0.012	1.3E-05	2.0E-03	1.3E-02	6.7E-07	0.003	5.7E-07	2.0E-04	3.7E-05	8.7E-05	9.7E-06	3.9E-05
TAM-99-2a		196.2	0.022	4.9E-03	0.007	2.4E-05	5.5E-03	3.0E-02	0.004	0.004	1.9E-06	1.5E-04	3.5E-05	8.4E-05	9.4E-06	3.7E-05
TAM-99-2b		72.9	0.023	4.0E-03	0.012	3.7E-05	7.9E-03	3.8E-02	1.3E-06	0.005	1.3E-06	1.9E-04	3.6E-05	8.2E-05	9.3E-06	3.7E-05
TAM-99-2c		120.2	0.019	4.8E-03	0.009	1.2E-05	2.3E-03	1.1E-02	7.5E-07	0.003	5.8E-07	2.0E-04	4.2E-05	9.8E-05	1.1E-05	4.4E-05
TAM-99-2d		147.1	0.027	4.6E-03	0.010	1.2E-05	2.3E-03	1.4E-02	1.0E-06	0.004	9.1E-07	1.5E-04	3.7E-05	9.0E-05	1.0E-05	3.9E-05
TAM-99-3a		84.5	0.019	4.3E-03	0.010	8.6E-06	9.4E-04	5.4E-03	0.004	0.004	2.0E-04	3.8E-05	9.2E-05	1.0E-05	1.0E-05	4.2E-05
TAM-99-3b		60.6	0.017	3.9E-03	0.006	8.1E-06	9.3E-04	4.8E-03	0.003	0.003	2.0E-06	1.5E-04	3.3E-05	7.4E-05	8.6E-06	3.5E-05
TAM-99-3c		71.3	0.021	3.9E-03	0.006	3.8E-05	5.5E-03	3.0E-02	1.7E-06	0.004	2.9E-06	1.4E-04	3.2E-05	7.1E-05	8.4E-06	3.2E-05
TAM-99-3d		47.6	0.023	3.9E-03	0.020	1.8E-05	3.5E-03	2.2E-02	0.003	0.003	5.6E-07	2.3E-04	3.4E-05	9.0E-05	8.9E-06	3.6E-05
TAM-99-4a		155.6	0.018	3.4E-03	0.012	3.2E-05	5.1E-03	2.6E-02	9.5E-07	0.003	7.2E-07	2.2E-04	3.3E-05	8.8E-05	8.7E-06	3.4E-05
TAM-99-4b		76.3	0.018	3.2E-03	0.019	2.0E-05	2.3E-03	1.9E-02	0.004	0.004	5.7E-07	1.0E-04	1.7E-05	4.0E-05	4.2E-06	1.7E-05
TAM-99-4c		96.6	0.022	3.9E-03	0.013	2.0E-05	2.3E-03	1.9E-02	0.003	0.003	2.1E-06	1.5E-04	3.7E-05	9.7E-05	1.0E-05	3.8E-05
TAM-99-4d		66.7	0.015	3.5E-03	0.007	2.1E-02	1.1E-01	1.3E-06	0.003	0.003	2.1E-06	1.5E-04	3.7E-05	9.7E-05	1.0E-05	3.8E-05

Tabla 2. Continuación.

Identificación de Muestra	Especie	Peso (# de Valvas) (µg)	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Pb	Bi	Th	U
PAM3-V032	<i>Cyprideis torosa</i>	60.1			1.8E-07				9.5E-08							3.0E-07
PAM3-V033		48.8							1.0E-07							3.3E-07
PAM3-V034		45.9														1.4E-07
PAM3-V036		46.7														
PAM3-V037		40.3			4.0E-07	8.7E-08	4.7E-07	7.8E-08	2.3E-07		1.4E-07					2.8E-07
PAM3-V039		36.3									1.3E-07					
PAM3-V040		61.5														1.7E-07
DPB2-560/570a	<i>Cyprideis americana</i>	62.7											6.7E-06	2.3E-06		5.8E-08
DPB2-560/570b		80.5											5.3E-06	2.1E-06		4.6E-08
DPB2-560/570c		100.4											4.2E-05	1.7E-06		3.7E-08
DPB2-160/170a		67.2											1.3E-05	2.5E-06		
DPB2-160/170b		52.0											4.2E-06	3.2E-06		
DPB2-120/130		100.7			2.4E-07		1.4E-07		9.2E-08		6.7E-08		3.7E-05	1.8E-06	6.6E-08	1.6E-07
DPB2-60a		90.1			4.6E-07								4.6E-05	4.6E-06	1.0E-07	2.5E-07
DPB2-60b		115.3											1.7E-05	3.0E-06		1.5E-07
DPB2-37		37.4											1.2E-05	2.3E-06		
DPB2-29a		49.7														8.4E-08
DPB2-29b		73.2														1.6E-07
TAM-99-1a	<i>Cyprideis mexicana</i>	199.2		9.7E-06	2.5E-06	1.1E-05	8.8E-06	1.6E-06	4.3E-06	5.9E-07	3.4E-06	4.5E-07	4.3E-06	7.4E-07	4.8E-07	2.1E-07
TAM-99-1b		168.3		9.3E-06	2.5E-06	1.1E-05	9.5E-06	1.8E-06	5.0E-06	6.6E-07	4.0E-06	5.1E-07	5.1E-06	1.0E-06	3.8E-07	2.4E-07
TAM-99-1c		77.6		7.7E-06	2.0E-06	8.8E-06	6.6E-06	1.2E-06	3.3E-06	4.0E-07	2.3E-06	3.2E-07	5.4E-06	1.9E-06	5.8E-07	2.6E-07
TAM-99-1d		85.1		8.0E-06	2.0E-06	8.6E-06	6.4E-06	1.2E-06	3.1E-06	4.3E-07	2.4E-06	2.9E-07	9.9E-06	2.0E-06	5.3E-07	1.9E-07
TAM-99-2a		196.2		8.9E-06	2.3E-06	1.0E-05	8.0E-06	1.5E-06	4.0E-06	5.0E-07	3.0E-06	3.8E-07	4.3E-06	8.5E-07	5.0E-07	2.9E-07
TAM-99-2b		72.9		8.3E-06	2.2E-06	9.2E-06	6.9E-06	1.3E-06	3.1E-06	4.0E-07	2.4E-06	3.2E-07	1.2E-05	2.4E-06	5.8E-07	1.3E-07
TAM-99-2c		120.2		8.5E-06	2.1E-06	9.4E-06	7.4E-06	1.3E-06	3.6E-06	4.3E-07	2.6E-06	3.5E-07	7.0E-06	1.4E-06	5.6E-07	1.8E-07
TAM-99-2d		147.1		1.1E-05	2.7E-06	1.2E-05	9.5E-06	1.7E-06	4.6E-06	5.8E-07	3.5E-06	4.6E-07	8.6E-06	1.1E-06	5.6E-07	2.1E-07
TAM-99-3a		84.5		8.5E-06	2.3E-06	9.7E-06	7.0E-06	1.3E-06	3.4E-06	4.3E-07	2.3E-06	2.9E-07	5.0E-06	2.0E-06	6.9E-07	1.3E-07
TAM-99-3b		60.6		9.7E-06	2.5E-06	1.1E-05	8.8E-06	1.6E-06	4.3E-06	5.2E-07	3.2E-06	4.2E-07	1.4E-05	2.8E-06	7.5E-07	1.5E-07
TAM-99-3c		71.3		7.9E-06	2.0E-06	8.8E-06	6.7E-06	1.3E-06	3.3E-06	4.4E-07	2.4E-06	3.5E-07	1.2E-05	2.3E-06	5.3E-07	1.8E-07
TAM-99-3d		47.6		7.4E-06	1.9E-06	8.4E-06	6.7E-06	1.2E-06	3.1E-06	3.3E-07	2.4E-06	3.2E-07	2.7E-05	3.5E-06	5.2E-07	2.3E-07
TAM-99-4a		155.6		8.1E-06	2.1E-06	9.0E-06	6.7E-06	1.2E-06	3.3E-06	4.2E-07	2.6E-06	3.4E-07	6.8E-06	1.1E-06	7.0E-07	1.9E-07
TAM-99-4b		76.3		7.2E-06	1.9E-06	7.7E-06	5.5E-06	1.1E-06	2.8E-06	3.4E-07	2.2E-06	3.0E-07	2.0E-05	2.2E-06	9.3E-07	1.2E-07
TAM-99-4c		96.6		3.6E-06	9.0E-07	4.0E-06	2.9E-06	5.2E-07	1.4E-06	1.6E-07	1.2E-06	1.6E-07	4.4E-06	1.8E-06	3.4E-07	7.7E-08
TAM-99-4d		66.7		8.7E-06	1.9E-06	8.8E-06	6.3E-06	1.1E-06	2.8E-06	4.0E-07	2.2E-06	3.1E-07	3.6E-05	2.6E-06	1.4E-06	1.4E-07

subfósiles son iguales a las de bajo impacto); en el primer caso las concentraciones son inferiores a los  $1,500 \mu\text{g g}^{-1}$ , en tanto que en el segundo, las concentraciones fluctúan entre  $1,500$  y  $2,700 \mu\text{g g}^{-1}$  (Figura 2a).

Los metales pesados presentes en *Cyprideis* spp. (Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Sn y Pb) muestran concentraciones que exceden las naturales en el carbonato de calcio inorgánico en al menos un orden de magnitud, pero son acordes a las reportadas por Bodergat y Andréani (1981). No obstante, los contenidos de Fe y Mn son bajos y relativamente bajos en los sitios de bajo impacto y subfósil, pero altos y dispersos en la altamente impactada Laguna de Tamiahua (Tabla 1). Dos excepciones notables e inesperadas para las localidades subfósil y de alto impacto son Cd y Pb; las muestras de la localidad española no presentaron ninguno de estos iones en niveles por encima del límite de detección de  $1 \mu\text{g g}^{-1}$ .

Nriagu (1980) y Alloway (1995) indican que las concentraciones naturales de Cd en sedimentos modernos es de alrededor de  $0.2 \mu\text{g g}^{-1}$  y en calizas es de aproximadamente  $0.02 \mu\text{g g}^{-1}$ . Nriagu (1980) también sugiere que la mayoría del Cd presente en los sedimentos modernos tiene un origen antrópico y reporta concentraciones de cerca de  $4 \mu\text{g g}^{-1}$ . La comparación entre la localidad de bajo y la de alto impacto muestra una clara diferencia que es poco evidente al comparar las tres localidades juntas. Las valvas de *Cyprideis* spp. muestran valores que oscilan entre  $0.3$  y  $5.3 \mu\text{g g}^{-1}$  sin un patrón definido entre las muestras subfósiles y las de alto impacto (Figura 2b), a pesar de la alta concentración de este metal en la Laguna de Tamiahua ( $35 \mu\text{g g}^{-1}$ ) (Rosas et al., 1983; Ramírez et al., 1989; Villanueva y Botello 1998). Las concentraciones de Cd encontradas en este estudio están limitadas a los valores inferiores ( $1.5 - 300 \mu\text{g g}^{-1}$ ) reportados por Bodergat y Andréani (1981) y Bodergat et al. (1991).

Las concentraciones de Pb en testas, esqueletos o sistemas carbonatados no están, en general, bien conocidas. Alloway (1995) reportó concentraciones de cerca de  $5.7 \mu\text{g g}^{-1}$  en calizas, mientras que Ripley et al. (1996) compiló valores entre  $14$  y  $86 \mu\text{g g}^{-1}$  en los humedales canadienses afectados por la minería. En el caso de *Cyprideis* spp., las concentraciones de Pb también son un tanto ambiguas (Figura 2c). Los especímenes analizados en este estudio mostraron concentraciones entre  $7$  y  $80 \mu\text{g g}^{-1}$ , acordes a las concentraciones observadas en los sedimentos. Sin embargo, en la localidad de bajo impacto, *Cyprideis* spp. no capturó este ión, lo que indica que la presencia de Pb en los ejemplares de la Laguna de Tamiahua es el resultado de contaminación antrópica. No obstante, los ejemplares subfósiles mostraron concentraciones superiores y más dispersas a las reportadas en Tamiahua, a pesar de que el Pb es un contaminante importante en la laguna ( $246 \mu\text{g g}^{-1}$ ) (Rosas et al., 1983; Ramírez et al., 1989; Villanueva y Botello 1998). Las posibles razones del comportamiento del Pb entre las muestras subfósiles y de alto impacto se discuten más

adelante. En todos los casos las concentraciones de Pb en *Cyprideis* spp. están dentro de los límites inferiores ( $0.2 - 400 \mu\text{g g}^{-1}$ ) de los valores reportados por Bodergat y Andréani (1981) y Bodergat et al. (1991).

Todos los elementos de las Tierras Raras presentes en *Cyprideis* spp. están en concentraciones extremadamente bajas (Tabla 1); sin embargo, muestran una gran afinidad con el patrón del Mn en las valvas (Figura 2a). Tres elementos de las Tierras Raras fueron seleccionadas para mostrar su comportamiento (La, Ce y Lu) y se presentan en forma de las relaciones Me/Ca (Figuras 2 d-f). Los elementos de las Tierras Raras son fuertemente afines al Fe y Mn y fácilmente reemplazan al Ca en varios minerales, incluida la calcita.

La Tabla 1 resume las concentraciones de los elementos de las Tierras Raras en *Cyprideis* spp. La mayoría de dichos elementos están ausentes en el sitio de bajo impacto. Sólo algunas valvas presentaron estos iones. El Ce es el único elemento de este grupo que muestra concentraciones superiores a los  $100 \mu\text{g g}^{-1}$  en la localidad de alto impacto. La y Nd muestran valores entre  $20$  y  $50 \mu\text{g g}^{-1}$ , en tanto que los restantes están presentes en concentraciones menores que  $15 \mu\text{g g}^{-1}$ ; Tm y Lu presentaron las concentraciones más bajas ( $<1 \mu\text{g g}^{-1}$ ). Además, el Lu está presente solamente en la Laguna de Tamiahua. Rakovan y Reeder (1996) encontraron una relación similar en apatita, aunque las concentraciones que reportaron fueron mucho más altas debido a la mayor afinidad de los elementos de las Tierras Raras en apatita que en  $\text{CaCO}_3$ . En áreas fósiles, los elementos de las Tierras Raras alcanzan concentraciones de  $16 \mu\text{g g}^{-1}$ . La mayoría de las valvas de las Bahamas no contienen elementos de Tierras Raras en niveles detectables posiblemente como resultado del bajo contenido de estos iones en los sedimentos.

## DISCUSIÓN

Las tres especies del género *Cyprideis* pertenecen a un género de distribución mundial presente en sistemas lagunares salobres e hipersalinos. A pesar de la amplia distribución del género, ninguna de las tres especies ha demostrado ser cosmopolita. Particularmente con ostrácodos es poco realista esperar que se pueda trabajar con una especie cosmopolita que se encuentre distribuida por todo el mundo. Por lo tanto, se consideró práctico trabajar con tres especies estrechamente relacionadas que permitieran establecer los requisitos y expectativas mínimos para analizar.

El análisis multielemental de *Cyprideis* spp. realizado en este estudio confirma resultados previos (Bodergat 1978; Bodergat y Andréani, 1981; Bodergat et al., 1991; Bodergat et al., 1998) y proporciona información importante para evaluar el posible uso de la química de conchas de ostrácodos en estudios de contaminación. La comparación de la composición

multielemental entre ejemplares de un área de bajo impacto con una de alto impacto antrópico y el registro subfósil, es un argumento muy sólido que destaca el valor de los ostrácodos en la búsqueda de alternativas en la reconstrucción de ambientes acuáticos. Sin embargo, es imperioso tener cuidado al usar esta estrategia ya que algunos metales traza pueden tener afinidad para formar complejos con algunos minerales o materia orgánica que pueden desviar la interpretación (Wolfe y Härtlig, 1997).

La presencia de Na a concentraciones relativamente constantes en virtualmente todas las muestras indica una fuente externa para este ión. El NaOCl empleado en el tratamiento de las muestras podría ser responsable. La adhesión de halita natural a las valvas puede ser otra fuente de Na; sin embargo, esta posibilidad es desechada porque los frecuentes lavados en agua ultrapura habría sido suficiente para diluir esos cristales. Se descarta cualquier reacción de los tubos graduados u otros materiales de laboratorio porque se utilizaron materiales inertes.

El Cd y el Pb produjeron señales inesperadas e inexplicables que pudieron resultar de las relaciones iónicas y termodinámicas de estos iones con el  $\text{CaCO}_3$ . El comportamiento del Cd en las valvas de *Cyprideis* spp. es inesperado debido a que el radio iónico y la configuración electrónica de este ión son muy similares a aquéllas del Ca y porque, experimentalmente, el sistema  $\text{CaCO}_3\text{-CdCO}_3$  forma una solución sólida completa (Reeder, 1983). Borodin *et al.* (1979) produjeron experimentalmente calcita saturada en cadmio ( $\text{Cd-CaCO}_3$ ; 33% Cd) que evidentemente no ocurre en la naturaleza, donde la saturación de Cd puede alcanzar cuando mucho 0.0004%. Además, otro punto de discusión es el contraste entre las concentraciones de Cd obtenidas en este estudio y las reportadas por Bodergat y Andréani (1981) y Bodergat *et al.* (1991). Los datos de este estudio son consistentes con los valores reportados por Nriagu (1980) para sedimentos modernos. Es posible que *Cyprideis* spp. capture Cd cerca de su límite máximo sin importar la concentración que de él exista en el ambiente, como lo muestra la figura 2b. En consecuencia, el valor del Cd en las valvas de ostrácodos sería dudoso como indicador de contaminación. Sin embargo, la casi total ausencia de Cd en los ejemplares españoles de *Cyprideis torosa* sugiere lo contrario. La alta concentración de Cd en *Cyprideis mexicana* en Tamiahua, México es consistente con la alta concentración de este ión en los sedimentos de la laguna ( $35 \mu\text{g g}^{-1}$ ) (Ramírez *et al.*, 1989).

El Pb está ausente en *Cyprideis torosa* en la localidad de bajo impacto, pero muestra un patrón indefinido en las localidades de alto impacto (*C. mexicana*) y subfósil (*C. americana*). Tres explicaciones son posibles: 1) el radio iónico del Pb es mucho mayor que el del Ca, lo que implica una gran dificultad para la sustitución del Ca por el Pb en la estructura romboédrica de la calcita, pero no así en la estructura ortorrómbica de la aragonita (Morse y MacKenzie, 1990); 2) los organismos en

ambientes de bajo impacto modernos no capturan naturalmente Pb (Morrissey *et al.* 1994; O'Connor 1996); y 3) la concentración de Pb en fósiles y subfósiles puede resultar de procesos diagenéticos que pueden desviar la posible utilidad de los ostrácodos como indicadores de contaminación por Pb (Wolfe y Härtlig 1997).

Otros metales presentes en *Cyprideis* spp. pueden jugar un papel más importante como indicadores de influencia antrópica en sistemas acuáticos. Por ejemplo, Fe, Mn, Ga y los elementos de las Tierras Raras muestran patrones de distribución y creciente concentración en zonas contaminadas. El creciente contenido de Fe en las valvas de ostrácodos indica que el exceso de Fe resulta de la actividad humana. El Fe es uno de los metales más comunes encontrados en bajas concentraciones en la calcita. No obstante, es importante destacar que el Fe por sí mismo no es considerado como un contaminante y su presencia en sistemas naturales es abundante.

La señal del Mn en las zonas de bajo impacto, alto impacto y subfósil muestra dos condiciones distintivas. En las áreas de bajo impacto y subfósil indican la ausencia de impacto humano, mientras que en la región de alto impacto (Laguna de Tamiahua) muestra lo contrario. El Mn tiene una gran afinidad con la calcita, ya que sus iones fácilmente sustituyen al calcio en la estructura cristalina. Las bajas concentraciones en las zonas de bajo impacto y subfósil son congruentes con los valores reportados por Bodergat y Andréani (1981) y Bodergat *et al.* (1991), pero su abundancia en las valvas de la Laguna de Tamiahua indica el exceso de descarga de este ión hacia el sistema acuático. El sistema lagunar de Pueblo Viejo-Tamiahua-Tampamachoco recibe aguas residuales de la industria local y regional, así como de fuentes domésticas de localidades tan distantes como la Ciudad de México (Rosas *et al.*, 1983; Atwood *et al.*, 1987; Botello *et al.*, 1994; Botello y Calva, 1998). Por lo tanto, es posible atribuir a estas fuentes el exceso de Mn.

Los elementos de las Tierras Raras muestran una gran afinidad con el Mn. Entre las principales razones para dicha afinidad se encuentran: 1) propiedades termodinámicas muy similares; 2) el Mn presenta una amplia variabilidad en los estados de oxidación (+2 a +7); los elementos de las Tierras Raras se asocian más comúnmente al Mn en los estados de oxidación bajos (+2 o +3, ocasionalmente +4) (Mc Kenzie, 1989); 2) la fácil absorción de los elementos de ese grupo en la estructura de los óxidos y carbonatos de Mn que tienen la tendencia a formar 'túneles' entre los enlaces, especialmente en los óxidos.

En las tres localidades (bajo y alto impacto, subfósil), los elementos de las Tierras Raras muestran patrones específicos para cada ión, por lo que es válido cuestionar si éstas pueden usarse como proxy de contaminación. Los yacimientos porfíricos explotados en la Sierra Madre Oriental, dentro de las cuencas de drenaje de los ríos Tuxpan y Pánuco, contribuyen una gran cantidad de metales pesados y elementos de las Tierras Raras durante

los procesos de lixiviación para recuperar Cu, Zn, Pb, Sb y otros metales (Segerstrom, 1961). Estos metales están presentes en *Cyprideis* spp. Además, los elementos de las Tierras Raras tienen una gran afinidad con la materia orgánica derivada de centros urbanos lo que seguramente se refleja en los contenidos de estos elementos en la Laguna de Tamiahua.

Zhu (1999) destaca las múltiples aplicaciones de los elementos de las Tierras Raras en las industrias petrolera, minera, manufacturera y agropecuaria. Las fuentes metalúrgicas y domésticas pueden ser un factor de importancia en la contribución de dichos elementos como contaminantes. Aunque sus efectos sobre la salud humana o su impacto sobre otras especies son aún desconocidos, su exceso en el ambiente puede considerarse como un indicador indirecto de contaminación.

Este estudio propone que los altos contenidos de Mn y elementos de las Tierras Raras en la Laguna de Tamiahua son de origen antrópico, debido a las numerosas fuentes de contaminación en las cuencas de drenaje de los ríos Pánuco y Tuxpan. Sin embargo, las diferencias en las condiciones redox entre los sitios puede ser un factor que influye en la captura de metales por ostrácodos. Este aspecto requiere aclaración mediante un detallado estudio faunístico, sedimentológico e hidroquímico de cada una de las localidades estudiadas.

## CONCLUSIONES

En resumen, los resultados preliminares sugieren que la química de conchas de ostrácodos puede ser una herramienta importante en la determinación del grado de contaminación usando ciertos elementos. La comparación entre dos localidades modernas de bajo y alto impacto con una subfósil, presumiblemente prístina, proporciona un marco de referencia valioso para reconocer el impacto antrópico y sugiere que los ostrácodos pueden ser usados como indicadores históricos de contaminación. Las polémicas y pobres señales del Cd y Pb requieren un análisis más detallado para establecer su verdadero valor como indicadores de contaminación en las conchas de ostrácodos. El Fe, Mn y los elementos de las Tierras Raras son importantes indicadores de contaminación en las valvas de *Cyprideis* spp. y requieren también de mayor atención para mejorar el conocimiento sobre su relevancia en reconstrucciones ambientales. La mayoría de los metales traza presentes en *Cyprideis* spp. pueden ser empleados para reconstrucciones ambientales en el registro histórico.

## AGRADECIMIENTOS

El presente estudio fue financiado por la Fundación Stoller. Robert Clark y Craig Hansen de los Laboratorios Actlabs-Skyline hicieron contribuciones significativas para alcanzar los límites de detección requeridos para

cuantificar los elementos traza. Los autores agradecen especialmente los comentarios editoriales y sugerencias que A. M. Bodergat y S. Villanueva hicieron a la versión previa de este trabajo.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Alloway, B.J., 1995, Cadmium, Ch. 6, in Alloway, B.J. (ed), Heavy Metals in Soils: London, Blackie, 100-124.
- Atwood, D.K., Burton, F.J., Corredor, J.E., Harvey, G.R., Mata-Jiménez, A.J., Botello, A.V., Wade, B.A., 1987, Results of CARIPOL petroleum pollution monitoring project in the Wider Caribbean: Marine Pollution Bulletin, 18 (10), 540-548.
- Bodergat, A.M., 1978, Un marquer instantane de la pollution en cerium dans la zone de Cortiou (Rade sud de Marseille, Bouches-du-Rhone) *Aurila speyeri* Bradi, 1968 (Ostracoda, Podocopida): Lyon, Faculté des Sciences, Document du Laboratoire de Géologie, Hors Series, 4, 71-85.
- Bodergat, A.M., Andréani, A.M., 1981, Mise en évidence de la reponse adaptative d'une espèce euryhaline, *Cyprideis torosa* (Jones, 1850) à des conditions écologiques difficiles par l'analyse multi-élémentaire en spectrométrie de masse à étincelle, in Martinell, J. (ed.), International Symposium on Concepts and Methods in Paleontology. Contributed papers: Barcelona, University of Barcelona, Department of Paleontology, 135-139.
- Bodergat, A.M., Rio, M., Andréani, A.M., 1991, Composition chimique et ornementation de *Cyprideis torosa* (Crustacea, Ostracoda) dans le domaine paraliq: Oceanologia Acta, 14 (5), 505-514.
- Bodergat, A.M., Ikeya, N., Irzi, Z., 1998, Domestic and industrial pollution: Use of ostracods (Crustacea) as sentinels in the marine coastal environment: Journal du Recherche Océanographique, 23 (4), 139-144.
- Borodin, V.L., Lyntin, V.I., Ilyukhin, V.V., Belov, N.V., 1979, Isomorphous calcite-otavite series: Soviet Physic Dokuments, 24, 226-227.
- Botello, A.V., Calva, B.L.G., 1998, Polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments from Pueblo Viejo, Tamiahua and Tampamachoco lagoons in the southern Gulf of Mexico: Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 60 (1), 96-103.
- Botello, A.V., Díaz, G., Rueda, L., Villanueva, S.F., 1994, Organochlorine compounds in oysters and sediments from coastal lagoons of the Gulf of Mexico: Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 53 (2), 238-245.
- Boyle, J.F., Mackay, A.W., Rose, N.L., Flower, R.J., Appleby, P.G., 1998, Sediment heavy metal record in Lake Baikal: natural and anthropogenic sources: Journal of Paleolimnology, 20, 135-150.
- Dill, R. F., Kendall, C. G. St. C., Shinn, E.A., 1989, Giant subtidal stromatolites and related sedimentary features, in 28<sup>th</sup> International Geology Congress, Field trip guidebook T-373 Lee Stocking Island, Exumas, Bahamas: Washington, D.C., American Geophysical Union, 33 p.
- Dix, G. R., Patterson, R.T., Park, L.E., 1999, Marine saline ponds as sedimentary archives of late Holocene climate and sea-level variation along a carbonate platform margin: Lee Stock Island, Bahamas: Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 150, 223-246.
- Jones, T.R., 1850, Description of the Entomostraca of the Pleistocene beds of Newbury, Copford, Clacton, and Grays: Annals and Magazine Natural History, Series 2, 6, 25-28.
- Mc Kenzie, R.M., 1989, Manganese oxides and hydroxides, in Dixon, J.B., and Weed, S.B. (eds.), Minerals in soil environments: Madison, Soil Science Society of America Book Series, 1, 439-465.
- Monken, H.F., Bidone, E.D., Sadler Veiga, L.H., Patchineelam, S.R., 1994, Heavy-metal pollution assessment in the coastal lagoons of Jacarapeguá, Rio de Janeiro, Brazil: Environmental

- Pollution, 85, 259-264.
- Morrisey, D.J., Underwood, A.J., Stark, J.S., Howitt, L., 1994, Temporal variation in concentrations of heavy metals in marine sediments: Estuarine, Coastal and Shelf Science, 38, 271-282.
- Morse, J.W., MacKenzie, F.T., 1990, Geochemistry of Sedimentary Carbonates: Amsterdam, Elsevier, Developments in Sedimentology, 48, 707 p.
- Nriagu, J.O., 1980, Cadmium in the Environment. Part I: Ecological Cycling: New York, John Wiley, 301 p.
- O'Connor, T.P., 1996, Trends in chemical concentrations in mussels and oysters collected along the US coast from 1986 to 1993: Marine Environmental Research, 41 (2), 183-200.
- O'Reilly, S.B., MacLeod, C.L., Lester, J.N., 1997, A recent history of metal accumulation in the sediments of the Thames Estuary, United Kingdom: Estuaries, 20 (3), 483-493.
- Padmalal, D., Maya, K., Seralathan, P., 1997, Geochemistry of Cu, Co, Ni, Zn, Cd and Cr in the surficial sediments of a tropical estuary, southwest coast of India: a granulometric approach: Environmental Geology, 31 (1-2), 85-93.
- Páez-Osuna, F., Osuna-López, J.L., 1990, Aspectos genéticos de los sedimentos marinos de la boca del Golfo de California evidenciados por la geoquímica de sus metales pesados: Geofísica Internacional, 29, 47-58.
- Pokorný, V., 1978, Ostracodes, in Haq, B.U., Boersma, A. (eds.), Introduction to Marine Micropaleontology: New York, Elsevier, 109-149.
- Rakovan, J., Reeder, R.J., 1996, Intracrystalline rare earth element distribution in apatite: Surface structural influences on incorporation during growth: Geochimica et Cosmochimica Acta, 60 (22), 4435-4445.
- Ramírez, P., Barrera, G., Rosas, C., 1989, Effects of chromium and cadmium upon respiration and survival of *Callinectes similis*: Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 43, 850-857.
- Reeder, R.J., 1983, Crystal chemistry of the rhombohedral carbonates, in Reeder, R.J. (ed.), Carbonates: Mineralogy and Chemistry: Reviews in Mineralogy, 11, 1-47.
- Ripley, E.A., Redmann, R.E., Crowder, A.A., 1996, Environmental effects of mining: Delray Beach, Florida, St. Lucie Press, 356 p.
- Rosas, I., Báez, A., Belmont, R., 1983, Oyster (*Crassostrea virginica*) as indicator of heavy metal pollution in some lagoons of the Gulf of Mexico: Water, Air and Soil Pollution, 20, 127-135.
- Sandberg, P.A., 1964, The ostracod genus *Cyprideis* in the Americas: Stockholm Contributions in Geology, 12, 1-178.
- Sandberg, P.A., Plusquellec, P.L., 1974, Notes on the anatomy and passive dispersal of *Cyprideis* (Cytheracea, Ostracoda): Geoscience and Man, 6, 1-26.
- Seegerstrom, K., 1961, Geology of the Bernal-Jalpan area, estado de Queretaro, Mexico: U. S. Geological Survey, Bulletin, 1104-B, 19-86.
- Segura-Vernis, L. R., 1977, Ecología de los foraminíferos recientes de la Laguna de Tamiahua, Veracruz, México: México, Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Ciencias, Tesis Doctoral, 89 p. (unpublished).
- Sharpe, R.W., 1909, A further report on the ostracoda of the United States National Museum: Proceedings of the United States National Museum, 35, 399-430.
- Vanegas, C., Espina, S., Botello, A.V., Villanueva, S., 1997, Acute toxicity and synergism of cadmium and zinc in white shrimp, *Penaeus setiferus*, juveniles: Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 58, 87-92.
- Villanueva, S., Botello, A.V., 1998, Metal pollution in coastal areas of México: Review of Environmental Contamination and Toxicology, 157, 53-94.
- Wolfe, A.P., Härtlig, J.W., 1997, Early Holocene trace metal enrichment in organic lake sediments, Baffin Island, Arctic Canada: Arctic and Alpine Research, 29 (1), 24-31.
- Zhu, W., 1999, Advanced inductively coupled plasma mass spectrometry analysis of rare earth elements, environmental applications (Dissertation, Ph. D., Delft University): Rotterdam, A.A. Balkema, 157 p.

Manuscrito recibido: Julio 15, 2002

Manuscrito corregido recibido: Abril 7, 2003

Manuscrito aceptado: Abril 21, 2003

Apéndice. Concentraciones de los 39 elementos analizados en las muestras de control (NIST1643d y SLRS4) y blancos. Se reportan los valores medidos y los valores certificados para las muestras de control. Análisis por ICP-MS; las concentraciones están dadas en ppb.

Identificación de Muestras	Na	Mg	Al	Si	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
<b>Medidos en muestras de control</b>													
NIST1643d +1% HNO <sub>3</sub>	21644	8610.2	135	3198	32347	0.7	18.4	41.2	204	26.545	56.5	21.0	78.0
NIST1643d +1% HNO <sub>3</sub>	22293	8124.5	128	3102	28737	0.6	18.2	40.5	211	26.533	57.4	20.9	64.2
NIST1643d +1% HNO <sub>3</sub> -RR	22176	8399.8	133	3077	32229	0.6	17.6	39.5	192	26.948	55.2	20.5	76.3
NIST1643d +1% HNO <sub>3</sub> -RR	20859	8172.0	128	3063	27432	0.8	17.6	40.1	202	26.271	56.9	20.0	66.1
NIST1643d +1% HNO <sub>3</sub>	22728	8440.3	131	3125	35344	0.9	18.2	40.8	224	27.688	57.4	21.5	63.5
NIST1643d +1% HNO <sub>3</sub> -RR	21237	8059.0	126	3116	34743	1.0	17.7	39.7	207	26.823	56.8	21.1	65.6
SLRS4 +1% HNO <sub>3</sub>	2189	1547.5	58	2016	5937	1.4	-0.5	3.5	122	0.043	0.5	1.6	2.8
SLRS4 +1% HNO <sub>3</sub>	2194	1536.3	57	2007	5708	1.6	-0.5	3.7	124	0.047	0.6	1.8	2.1
SLRS4 +1% HNO <sub>3</sub> -RR	2092	1618.2	58	1948	5985	1.4	-0.5	3.6	120	0.042	0.7	1.6	3.0
SLRS4 +1% HNO <sub>3</sub> -RR	2100	1575.0	58	1936	5434	1.8	-0.5	3.6	128	0.044	0.6	1.6	2.1
SLRS4 +1% HNO <sub>3</sub>	2155	1503.3	55	1926	5656	1.7	-0.5	3.4	119	0.047	0.8	1.9	1.3
SLRS4 +1% HNO <sub>3</sub> -RR	2098	1479.3	54	1909	5934	1.7	-0.5	3.5	128	0.041	0.7	1.9	1.3
<b>Valores certificados para muestras de control</b>													
NIST1643d	22070	7989.0	128	2700	31040		18.5	37.7	91	25.000	58.1	20.5	72.5
SLRS4	2400	1600.0	54		6200		0.3	3.4	103	0.033	0.7	1.8	0.9
<b>Blancos</b>													
	-2	-0.3	-2	-50	-50	-0.1	-0.5	-0.1	-5	-0.005	-0.3	-0.2	-0.5
	-2	-0.3	-2	-50	-50	-0.1	-0.5	-0.1	-5	-0.005	-0.3	-0.2	-0.5
	-2	-0.3	-2	-50	-50	-0.1	-0.5	-0.1	-5	-0.005	-0.3	-0.2	-0.5
	-2	-0.3	-2	-50	54	-0.1	-0.5	-0.1	-5	-0.005	-0.3	-0.2	-0.5
<b>Identificación de muestras</b>													
	<b>Ga</b>	<b>As</b>	<b>Br</b>	<b>Rb</b>	<b>Sr</b>	<b>Cd</b>	<b>Sn</b>	<b>Ba</b>	<b>La</b>	<b>Ce</b>	<b>Pr</b>	<b>Nd</b>	<b>Sm</b>
<b>Medidos en muestras de control</b>													
NIST1643d +1% HNO <sub>3</sub>	0.018	54.99	10	12.447	323.50	6.406	4.0	519.00	0.020	0.02	-0.002	0.005	-0.005
NIST1643d +1% HNO <sub>3</sub>	0.015	55.36	11	12.414	315.10	6.494	4.0	509.20	0.019	0.01	-0.002	0.006	-0.005
NIST1643d +1% HNO <sub>3</sub> -RR	0.015	54.65	10	12.436	316.59	6.491	4.0	519.39	0.022	0.02	-0.002	0.005	-0.005
NIST1643d +1% HNO <sub>3</sub> -RR	0.010	54.86	10	12.164	318.59	6.280	3.7	522.80	0.022	0.01	-0.002	0.007	-0.005
NIST1643d +1% HNO <sub>3</sub>	0.017	50.75	5	12.468	359.54	6.061	3.7	575.07	0.022	0.02	-0.002	-0.004	-0.005
NIST1643d +1% HNO <sub>3</sub> -RR	0.017	54.43	5	13.076	367.92	6.378	3.8	583.11	0.021	0.01	-0.002	0.005	-0.005
SLRS4 +1% HNO <sub>3</sub>	0.013	0.69	46	1.605	28.98	0.022	-0.1	13.16	0.284	0.36	0.067	0.275	0.065
SLRS4 +1% HNO <sub>3</sub>	0.013	0.78	50	1.702	29.97	0.012	-0.1	13.27	0.303	0.38	0.072	0.267	0.054
SLRS4 +1% HNO <sub>3</sub> -RR	0.015	0.77	48	1.612	30.19	0.015	-0.1	13.23	0.296	0.38	0.075	0.275	0.058
SLRS4 +1% HNO <sub>3</sub> -RR	0.010	0.73	47	1.576	30.20	0.020	-0.1	13.00	0.299	0.38	0.068	0.255	0.061
SLRS4 +1% HNO <sub>3</sub>	0.014	0.69	41	1.596	28.89	0.010	-0.1	13.78	0.290	0.37	0.071	0.270	0.062
SLRS4 +1% HNO <sub>3</sub> -RR	0.014	0.71	45	1.626	29.32	0.015	-0.1	13.55	0.279	0.38	0.067	0.265	0.059
<b>Valores certificados para muestras de control</b>													
NIST1643d		56.02		13.000	294.80	6.470		506.50					
SLRS4		0.68			26.30	0.012		12.20					
<b>Blancos</b>													
	-0.002	-0.03	-3	-0.005	-0.04	-0.005	-0.1	-0.03	-0.005	-0.01	-0.002	-0.004	-0.005
	-0.002	-0.03	-3	-0.005	-0.04	-0.005	-0.1	-0.03	-0.005	-0.01	-0.002	-0.004	-0.005
	-0.002	-0.03	-3	-0.005	-0.04	-0.005	-0.1	-0.03	-0.005	-0.01	-0.002	-0.004	-0.005
	-0.002	-0.03	-3	-0.005	-0.04	-0.005	-0.1	-0.03	-0.005	-0.01	-0.002	-0.004	-0.005

## Apéndice. Continuación.

Identificación de muestras	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Pb	Bi	Th	U
<b>Medidos en muestras de control</b>													
NIST1643d +1% HNO <sub>3</sub>	0.075	0.005	-0.0005	-0.002	-0.0005	-0.001	-0.001	-0.001	-0.001	15.7	37.69	0.004	0.019
NIST1643d +1% HNO <sub>3</sub>	0.065	0.005	-0.0005	-0.002	-0.0005	-0.001	-0.001	-0.001	-0.001	15.4	36.44	0.004	0.019
NIST1643d +1% HNO <sub>3</sub> -RR	0.068	0.003	-0.0005	-0.002	-0.0005	-0.001	-0.001	-0.001	-0.001	16.2	37.54	0.003	0.021
NIST1643d +1% HNO <sub>3</sub> -RR	0.079	-0.002	-0.0010	-0.002	-0.0010	-0.001	-0.001	-0.001	-0.001	15.9	38.09	0.004	0.020
NIST1643d +1% HNO <sub>3</sub>	0.081	0.004	-0.0005	-0.002	-0.0005	-0.001	-0.001	-0.001	-0.001	16.0	36.55	0.006	0.019
NIST1643d +1% HNO <sub>3</sub> -RR	0.067	0.004	-0.0005	-0.002	-0.0005	-0.001	-0.001	-0.001	-0.001	15.8	36.56	0.005	0.018
SLRS4 +1% HNO <sub>3</sub>	0.010	0.047	0.0055	0.029	0.0041	0.013	0.002	0.013	0.002	0.1	0.02	0.016	0.049
SLRS4 +1% HNO <sub>3</sub>	0.009	0.043	0.0047	0.025	0.0043	0.015	0.002	0.012	0.002	0.1	-0.01	0.016	0.051
SLRS4 +1% HNO <sub>3</sub> -RR	0.011	0.048	0.0051	0.027	0.0041	0.014	0.001	0.012	0.002	0.1	0.03	0.015	0.051
SLRS4 +1% HNO <sub>3</sub> -RR	0.009	0.044	0.0050	0.023	0.0050	0.016	0.002	0.015	0.002	0.1	-0.01	0.015	0.049
SLRS4 +1% HNO <sub>3</sub>	0.011	0.048	0.0047	0.022	0.0044	0.013	0.002	0.011	0.002	0.1	-0.01	0.020	0.053
SLRS4 +1% HNO <sub>3</sub> -RR	0.011	0.046	0.0051	0.026	0.0040	0.014	0.002	0.012	0.002	0.1	-0.01	0.018	0.047
<b>Valores certificados para muestras de control</b>													
NIST1643d										18.2	13.00		
SLRS4										0.1			0.050
<b>Blancos</b>													
	-0.001	-0.002	-0.0005	-0.002	-0.0005	-0.001	-0.001	-0.001	-0.001	-0.1	-0.01	-0.001	-0.001
	-0.001	-0.002	-0.0005	-0.002	-0.0005	-0.001	-0.001	-0.001	-0.001	-0.1	-0.01	-0.001	-0.001
	-0.001	-0.002	-0.0005	-0.002	-0.0005	-0.001	-0.001	-0.001	-0.001	-0.1	-0.01	-0.001	-0.001
	-0.001	-0.002	-0.0005	-0.002	-0.0005	-0.001	-0.001	-0.001	-0.001	-0.1	-0.01	-0.001	-0.001