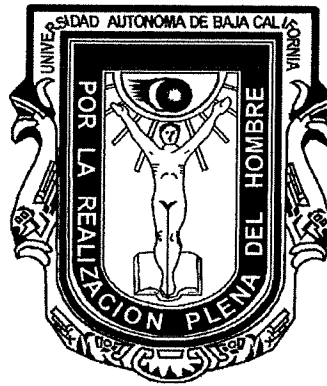


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA

FACULTAD DE CIENCIAS MARINAS

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES OCEANOLÓGICAS



**“DISTRIBUCIÓN ESPACIAL Y ENRIQUECIMIENTO DE
METALES PESADOS EN SEDIMENTO SUPERFICIAL
DE LA BAHÍA DE TODOS SANTOS, BAJA
CALIFORNIA, MÉXICO”**

TESIS

**QUE PARA CUBRIR PARCIALMENTE LOS REQUISITOS
NECESARIOS PARA OBTENER EL GRADO DE:**

MAESTRA EN CIENCIAS EN OCEANOGRAFÍA COSTERA

Presenta

MARIA DEL REFUGIO MANDUJANO VELASCO

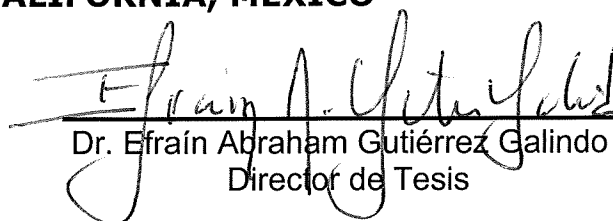
Ensenada B. C., México.

Diciembre del 2007

RESUMEN de la tesis de MARIA DEL REFUGIO MANDUJANO VELASCO, presentada como requisito parcial para la obtención del grado de MAESTRA EN CIENCIAS en OCEANOGRAFÍA COSTERA. Ensenada, Baja California. Diciembre de 2007.

“DISTRIBUCIÓN ESPACIAL Y ENRIQUECIMIENTO DE METALES PESADOS EN SEDIMENTO SUPERFICIAL DE LA BAHÍA DE TODOS SANTOS, BAJA CALIFORNIA, MÉXICO”

Resumen aprobado por:



Dr. Efraín Abraham Gutiérrez Galindo
Director de Tesis

Se estudio la distribución espacial y enriquecimientos del Fe, Mn, Cu, Ni, Zn, Co, Cd, Pb y Ag en sedimentos superficiales recolectados en abril del 2004 en 21 estaciones de la Bahía de Todos Santos (BTS), México. Se determinó el tamaño de grano mediante un analizador de tamaño de partículas Horiba LA-910 y el porcentaje de carbono orgánico (CO) se midió a través del analizador de carbono LECO CHNS-932. Las concentraciones de los metales se obtuvieron por medio de espectroscopia de absorción atómica, para los elementos Fe, Co, Ni, Mn, Cu y Zn se utilizó flama aire-acetileno (SpectrAA 220 FS) y para Ag, Pb y Cd se utilizó horno de grafito (SpectrAA 880). Los sedimentos superficiales de la BTS presentan para el Fe, Mn, Cu, Ni, Zn, Co, Cd, Pb y Ag una concentración promedio de 1.8%, 177, 7.2, 9.5, 33.4, 6.1, 0.3, 2.3 y 0.03 $\mu\text{g g}^{-1}$ (peso seco). La distribución espacial de los metales en los sedimentos superficiales de la BTS, presentan un patrón de concentraciones menores en las zonas costeras internas de la bahía y mayores en la zona del cañón submarino, el cual, esta funcionando como zona de acumulación de

metales pesados. Las estaciones localizadas dentro del cañón submarino (estaciones 18 a 21) son diferentes significativamente ($P < 0.05$) con respecto al resto del área de la bahía. De acuerdo a la relación metal-Fe los elementos que presentan enriquecimientos en la BTS son Mn, Cu, Co, Cd, Pb, Zn y Ag. La proporción de estaciones de muestreo que mostraron enriquecimientos de metales varió de 4.8 a 19%. Las zonas más impactadas por los metales considerados antropogénicos fueron la zona del cañón submarino (Cu y Ag) y la zona al norte de las islas Todos Santos (Pb). Estos enriquecimientos están relacionados con las descargas de aguas residuales, las actividades de dragado en el Puerto de Ensenada cuyo material se deposita en el cañón submarino y componentes naturales, como las surgencias y movilización diagenética. Los sedimentos superficiales en la BTS presentan un predominio de arenas finas en las zonas someras y limo grueso en las regiones profundas. El promedio de los sedimentos finos en la zona somera de la bahía fue de 27.0% y en la zona profunda fue de 71.9%. La media del carbono orgánico (CO) en los sedimentos de la BTS fue de 0.49% y el intervalo de variación fue de 0.11% a 2.1%. En este estudio, se encontró que el porcentaje de sedimento fino ($< 63 \mu\text{m}$) y el CO correlacionó significativamente ($P < 0.05$) con la concentración de Fe, Mn, Cu, Ni, Zn, Co, Cd, Pb y Ag, lo cual sugiere que la distribución de los metales estudiados en los sedimentos superficiales de la BTS está siendo controlada por estos factores.

Palabras clave: Metales pesados, sedimentos, Bahía de Todos Santos.

FACULTAD DE CIENCIAS MARINAS
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES OCEANOLÓGICAS
POSGRADO EN OCEANOGRAFIA COSTERA

“DISTRIBUCIÓN ESPACIAL Y ENRIQUECIMIENTO DE METALES
PESADOS EN SEDIMENTO SUPERFICIAL DE LA BAHÍA DE
TODOS SANTOS, BAJA CALIFORNIA, MÉXICO”

T E S I S

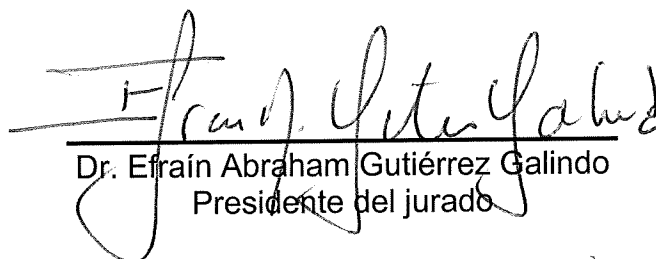
QUE PARA CUBRIR PARCIALMENTE LOS REQUISITOS NECESARIOS
PARA OBTENER EL GRADO DE

MAESTRA EN CIENCIAS

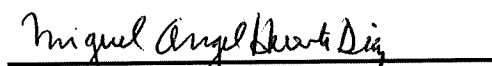
PRESENTA

MARIA DEL REFUGIO MANDUJANO VELASCO


Aprobada por



Dr. Efraín Abraham Gutiérrez Galindo
Presidente del jurado



Dr. Miguel Ángel Huerta Díaz
Sinodal



M.C. Albino Muñoz Barbosa
Sinodal

Dedicada a mi familia que me apoya y me inspira todos los días de mi vida. Especialmente a mis padres que toda su vida se han sacrificado por nosotros sus hijos. Te admiro mamá, gracias por confiar siempre en mí. Te amo papá Amado, gracias por incluirme en tu vida y apoyarme incondicionalmente.

AGRADECIMIENTOS

A mi director de tesis, Dr. Efraín Abraham Gutiérrez Galindo, por su paciencia, el apoyo y dirección de este trabajo.

A los miembros del comité de tesis: Dr. Miguel Ángel Huerta Díaz y M.C. Albino Muñoz Barbosa, por la amistad, por la revisión de esta tesis, sus sugerencias y comentarios.

A la Universidad Autónoma de Baja California, a la Facultad de Ciencias Marinas y al Instituto de Investigaciones Oceanológicas.

A CONACYT por su apoyo económico, al otorgarme una beca para estudiar la Maestría.

Al Dr. Luis Walter Daesslé por su amistad, su enseñanza y ayuda en los análisis de carbono orgánico y tamaño de grano.

A mis amigos M.C. Siqueiros y M.C. Atilano por su disposición, ayuda y enseñanza en el manejo de los aparatos de absorción atómica.

Al M.C. Segovia por su apoyo en la toma de muestras.

Al Biol. Eder Estrada Martínez por su ayuda académica a largo de la Maestría y por su apoyo para poder terminar la tesis.

Al Biol. Iván Cervantes Zarate por las porras que me brindo, por su interés en que finalizara la tesis y sus revisiones.

Así como a todas aquellas personas que contribuyeron de manera directa como indirecta en la realización de esta tesis.

CONTENIDO

1. INTRODUCCIÓN.....	1
2. HIPÓTESIS.....	8
3. OBJETIVO GENERAL.....	9
3.1. Objetivos particulares.....	9
4. MATERIALES Y MÉTODOS.....	10
4.1. Área de estudio.....	10
4.2. Colecta de muestras	14
4.3. Limpieza de material.....	14
4.4. Análisis de carbono orgánico y tamaño de grano.....	15
4.5. Análisis de metales en sedimentos.....	16
4.6. Cuantificación de metales en sedimentos.....	16
4.7. Análisis de datos.....	18
5. RESULTADOS.....	21
5.1. Carbono orgánico y tamaño de grano.....	21
5.2. Metales en sedimentos superficiales.....	24
5.2.1. Hierro.....	25
5.2.2. Manganeseo.....	28
5.2.3. Níquel.....	28
5.2.4. Zinc.....	29
5.2.5. Cobre.....	29
5.2.6. Cobalto.....	30
5.2.7. Cadmio.....	32
5.2.8. Plomo.....	32
5.2.9. Plata.....	33
6. DISCUSIONES.....	35
6.1. Carbono orgánico y tamaño de grano	35
6.2. Distribución espacial de los metales pesados en los sedimentos de la BTS.....	36

6.3. Factores de enriquecimiento de metales en sedimento.....	40
6.4. Relación de los metales con el carbono orgánico y el tamaño de grano.....	47
6.5. Comparación con la guía de calidad en los sedimentos.....	49
7. CONCLUSIONES.....	51
8. REFERENCIAS.....	53

Tabla	LISTA DE TABLAS	Página
1	Análisis del material de referencia MESS-3 (concentración del metal \pm la desviación estándar), desviación estándar relativa y límite de detección.	18
2	Posición geográfica de las estaciones muestreadas, profundidad, tipo de sedimento, porcentaje del tamaño de grano $<63 \mu\text{m}$ y carbono orgánico (CO) en la BTS.	22
3	Concentración de metales en el sedimento superficial de la BTS.	24
4	Concentración promedio y desviación estándar de metales pesados en cada una de las zonas de la BTS.	25
5	Análisis de una vía por variación de rangos Kruskal-Wallis y prueba de comparación para muestras independientes Wilcoxon para ver si existe diferencia entre zonas ($P < 0.05$).	27
6	Análisis de muestras independientes U Mann-Whitney para ver si existe diferencia entre las estaciones del cañón submarino y el resto de la BTS ($P < 0.05$).	37
7	Coefficiente de correlación de Pearson para todos los parámetros geoquímicos medidos en los sedimentos superficiales de la BTS. Donde Z corresponde a la profundidad y $\% < 63 \mu\text{m}$ a la fracción fina del sedimento.	49

Figura	LISTA DE FIGURAS	Página
1	Área de estudio y estaciones de muestreo de la Bahía de Todos Santos. Las estrellas marcan la zona de tiro de sedimentos dragados del Puerto de Ensenada.	11
2	Distribución de sedimentos en la Bahía de Todos Santos, descrita por Riveroll-Schroeder, 1985.	13
3	Distribución espacial del a) CO (%) y b) tamaño de grano (fracción <63 μm) en la BTS.	23
4	Distribución de Fe (%), Mn, Ni y Zn ($\mu\text{g g}^{-1}$ peso seco) en los sedimentos superficiales de la BTS.	26
5	Distribución de Cu, Co, Cd y Pb ($\mu\text{g g}^{-1}$ peso seco) en los sedimentos superficiales de la BTS.	31
6	Distribución de Ag ($\mu\text{g g}^{-1}$ peso seco) en los sedimentos superficiales de la BTS.	34
7	Razón Metal-Fe en sedimentos superficiales de la Bahía de Todos Santos. Las estaciones dentro del intervalo de predicción son consideradas no contaminadas; las estaciones sobre el intervalo de predicción se consideran enriquecidas.	41

- 8 Razón Metal-Fe en sedimentos superficiales de la Bahía de Todos Santos. Las estaciones dentro del intervalo de predicción (O) son consideradas no contaminadas; las estaciones sobre el intervalo de predicción (●) se consideran enriquecidas. 43

1. INTRODUCCIÓN

La Bahía de Todos Santos (BTS) se localiza en la costa Noroccidental de la península de Baja California, aproximadamente a 100 km al sur de la frontera México-Estados Unidos de América. Es una bahía importante por su actividad comercial, pesquera, turística y acuacultural. En ella se cultivan mejillones *Mytilus californianus* y *Mytilus galloprovincialis*, el ostión *Crassostrea gigas* y el abulón *Haliotis* sp. (Vera-González *et al.*, 1998; Ramírez-Gutiérrez, 1999). Sin embargo, también es receptora de descargas de aguas residuales, domésticas e industriales, de aguas de escurrimientos agrícolas, de aportes atmosféricos, así como también presenta actividad de dragado y de navegación (Sañudo-Wilhelmy *et al.*, 1984; Jiménez-Pérez *et al.*, 1992; Vargas-Márquez, 1995; Carreón-Martínez *et al.*, 2002). Es reconocido que estas fuentes y actividades pueden aportar contaminantes hacia su ambiente acuático (Schiff *et al.*, 2000), como consecuencia del desarrollo industrial y crecimiento poblacional que se presenta en la zona (INEGI, 2006). Dentro de los contaminantes que se han identificado en la BTS se encuentran los metales pesados (Vargas-Márquez, 1995), los cuales pueden estar disponibles para organismos bentónicos y eventualmente transferirse al siguiente nivel trófico (Rainbow *et al.*, 1990).

En los sistemas costeros las descargas de aguas residuales son una fuente de contaminación primaria (Schiff *et al.*, 2000; Steinberger y Stein, 2004). Basándose en los resultados del proyecto SCCWRP, Steinberger y Stein (2004) mencionan que en la cuenca del sur de California las plantas municipales de

tratamiento de aguas domésticas durante el año 2002 descargaron un volumen combinado de $1,426 \times 10^9$ litros, con un flujo de 3,906 millones de litros por día y una emisión de 56 toneladas métricas (tm) de zinc, 51 tm de cobre, 34 tm de níquel, 3.4 tm de plata, 2.5 tm de plomo y 0.19 tm de cadmio. No obstante a nuestro conocimiento, en la BTS no existe un estudio que cuantifique en forma periódica las emisiones de metales pesados por este tipo de afluentes.

En la BTS se ha considerado como fuente de emisión e introducción de contaminantes el arroyo "El Gallo", ya que en su cauce convergen las aguas residuales de la industria pesquera, de tipo doméstico e industrial, las cuales son ricas en materia orgánica y metales (Sañudo-Wilhelmy *et al.*, 1984; Mendoza-Vega, 1996). Estas aguas, que se generan en la Ciudad de Ensenada, son recolectadas por las plantas de tratamiento de El Naranjo y El Gallo, con una descarga aproximada de 316 y 93 L s⁻¹, respectivamente (Pérez-Morga, 2004). Además, este arroyo no solo descarga aguas residuales tratadas, sino también, aunque en menor cantidad, aguas residuales provenientes de eventos pluviales y de los servicios turísticos que se vierten al mar sin tratamiento previo. Muñoz-Arriola (1994) encontró que durante el año 1991 el arroyo El Gallo aportó a la BTS 580.86 Kg de Cu, 454.79 Kg de Pb y 19.92 Kg de Cd. Cabe mencionar que los arroyos El Carmen, San Carlos y San Antonio también transportan desechos contaminantes, los cuales son depositados en diferentes zonas de la bahía (Muñoz-Arriola, 1994). También es importante considerar la constante actividad de dragado en el puerto, la cual se ha

realizado durante los últimos 30 años, trayendo como consecuencia la resuspensión de metales en la columna de agua (Vargas-Márquez, 1995).

Con el fin de evaluar el grado de contaminación y determinar la influencia de los diferentes aportes a la bahía, durante las últimas dos décadas se han realizado varias investigaciones en la BTS referentes a la calidad del ambiente marino. En estos estudios se ha encontrado que la calidad bacteriológica del agua de mar es influenciada por los desechos de las aguas residuales (Orozco-Borbón y Segovia-Zavala, 1986; Orozco-Borbón *et al.*, 1994; Orozco-Borbón *et al.*, 2006). Además, un análisis de especies indicadoras de zonas contaminadas registró la presencia del poliqueto *Capitella capitata*, *Armandia bioculata* y *Schistomeringos longicornis*, organismos que indican el alto grado de contaminación de la rada portuaria y frente a la descarga de aguas residuales del arroyo El Gallo (Encalada-Fleites *et al.*, 1990; Jiménez-Pérez *et al.*, 1992).

Asimismo, en la BTS se han realizado estudios referentes a metales pesados en agua de mar (Sañudo-Wilhelmy y Russell-Flegal, 1996), en aguas residuales (Muñoz-Arriola, 1994), en organismos bioindicadores (Muñoz-Barbosa *et al.*, 2000; Gutiérrez-Galindo y Muñoz-Barbosa, 2001; Gutiérrez-Galindo y Muñoz-Barbosa, 2003; Segovia-Zavala *et al.*, 2003) y en sedimentos (Vargas-Márquez, 1995; Sandoval-Salazar, 1999; Carreón-Martínez *et al.*, 2002; Muñoz-Barbosa *et al.*, 2004).

Los metales pesados son de gran interés para el estudio de sistemas costeros, debido a sus efectos tóxicos y a su biomagnificación (Rainbow *et al.*, 1990). Los metales Cu, Fe, Mn, Co, Zn son esenciales para la vida, sin

embargo en altas concentraciones provocan efectos negativos en la salud de los organismos marinos (Venegas *et al.*, 1997). Existen otros elementos como el Pb, al cual no se le conoce función bioquímica alguna (Pinto *et al.*, 2003) y, junto con el Cd, son elementos potencialmente tóxicos en cantidades traza para los organismos marinos (Shumilin *et al.*, 2001; Keskin *et al.*, 2007). Se ha considerado que la Ag, Hg y Cu son los elementos más tóxicos para los invertebrados y algas en ecosistemas marinos y estuarinos (Sunda *et al.*, 1995; Garnier *et al.*, 1997; Carreón-Martínez *et al.*, 2002; Pinto *et al.*, 2003).

Los metales pesados son transportados, principalmente, asociados a material particulado. Villaescusa-Celaya (1996) señala que el tamaño de grano es un factor importante en el control de la distribución de los elementos en los sedimentos, y estos últimos reflejan la calidad de las aguas superficiales además de proveer información vital acerca del transporte y destino de contaminantes en el ambiente marino (Wang *et al.*, 2003). Se sabe también que los sedimentos constituyen un reservorio de metales traza biodisponibles para los organismos (Griscom *et al.*, 2000; Qian *et al.*, 2005). En la actualidad la transferencia directa de metales pesados de los sedimentos a los organismos se considera la ruta principal para muchas especies (Zoumis *et al.*, 2001). Garnier *et al.* (1997) señalan que la biodisponibilidad de los metales traza en sedimentos puede cambiar cuando estos son transformados por procesos físicos, químicos y biológicos (ciclos de oxido reducción, liberación de materia orgánica, bioturbación y eventos de resuspensión). Por consiguiente, los metales pesados llegan a ser más biodisponibles durante la oxidación de los

sedimentos, como puede ocurrir en las actividades de dragado (Fichet *et al.*, 1998). Por otro lado, el tiempo que un metal reside en un sedimento puede afectar su disponibilidad ya que los metales que están en contacto con sedimentos por largos periodos de tiempo son generalmente menos biodisponibles (Griscom *et al.*, 2000).

Los metales en los sedimentos se encuentran principalmente unidos a la materia orgánica, arcillas y óxidos de Fe y Mn (Canavan *et al.*, 2007; Nava-López, 2002). Sin embargo, los metales no son fijados permanentemente en el sedimento, ya que cambios en parámetros geoquímicos pueden causar su movilización (Zoumis *et al.*, 2001). De acuerdo a varios autores, la movilización de los metales en los sedimentos está asociada a la descomposición de la materia orgánica y a la disolución reductiva de los óxidos de Fe y Mn (Zoumis *et al.*, 2001; Nava-López, 2002; Tankere-Muller *et al.*, 2007; Sengör *et al.*, 2007). Nava-López (2002) menciona que una vez que los elementos están disueltos emigran hacia la superficie de los sedimentos y pueden reprecipitar en caso de encontrar condiciones óxicas o incorporarse a los oxihidróxidos que se encuentren presentes, lo cual puede originar enriquecimientos superficiales. También se ha reportado que la descomposición de la materia orgánica y la reducción de óxidos de Fe y Mn tienden a ser más altas en la interfase sedimento agua y pueden inducir la difusión de metales a la columna de agua (Zoumis *et al.*, 2001; Canavan *et al.*, 2007).

En general, la BTS puede ser considerada como una región cuyos niveles de metales en sedimentos son relativamente bajos, excepto en la zona

del puerto (área aproximada de 1.15 Km²). Se ha encontrado que las concentraciones de Cu, Zn, Cd, Fe, Ni, Cr, Al y Mn en el puerto van de 1.1 a 14.3 veces el promedio de concentración de metales pesados en los sedimentos del resto de la bahía (Vargas-Márquez, 1995). Según Carreón-Martínez *et al.* (2002), los metales se acumulan en el puerto porque es una zona de baja energía en la cual los sedimentos de grano fino tienden a acumularse, los cuales debido a que poseen una mayor área superficial, incorporan altas concentraciones de metales traza. Otro factor son las actividades de reparación y mantenimiento de barcos que involucran liberación de contaminantes por pinturas y escoria metálica.

Por otro lado, es importante resaltar que el cañón submarino ubicado en la BTS funciona como una trampa estructural del material sedimentario (Vargas-Márquez, 1995). Esto se presume principalmente porque las concentraciones de varios compuestos y elementos, tales como, pesticidas, bifenilos policlorados, hidrocarburos y metales pesados (Ríos-Mendoza, 1994; Villegas-Jiménez, 1994; Vargas-Márquez, 1995) son relativamente más altas en esta zona que en el resto de la bahía. Estas altas concentraciones se atribuyen a las características geológicas y al vertimiento directo del material de dragado del puerto en esta zona (Barrera-Gaona, 1998). Durante el año de muestreo de este estudio (2004) se dragaron 660,655 m³ de material sedimentario del puerto de Ensenada, el cual fue vertido en el área del cañón submarino (31°48' latitud Norte y 116°45' longitud Oeste, Ing. Gallegos-Gallegos, Administración Portuaria Integral (API), comunicación personal,

2007). Se ha encontrado también que los sedimentos pueden ser más tóxicos después del dragado (Wirth *et al.*, 1996), ya que debido a la resuspensión se liberan contaminantes, se incrementa su biodisponibilidad y pueden potencialmente causar un riesgo ecotoxicológico en sistemas acuáticos (Hyötyläinen y Oikari, 1999).

En este estudio se evalúa la distribución espacial y el enriquecimiento de metales pesados en sedimentos superficiales de la BTS con el propósito de generar información de niveles actuales de concentración de metales en el sistema. Este estudio se centra, además, en la identificación de los sitios de concentraciones anómalas y el impacto que las alteraciones antropogénicas, derivadas de descargas de aguas residuales y actividades de dragado han tenido sobre los sedimentos superficiales de la BTS. La información aquí generada será de utilidad para quienes toman decisiones y/o administran los recursos marinos pues les permitirá establecer programas de rehabilitación y conservación de la calidad de los sedimentos en la BTS.

2. HIPÓTESIS

- A.) Se espera que la distribución espacial de los metales pesados a estudiar esté controlada por las descargas de aguas residuales, la actividad de dragado del puerto y el tamaño de grano del sedimento.
- B.) Debido al constante dragado en el puerto de Ensenada y a que el producto del mismo ha sido depositado en la zona de Punta Banda – Islas de Todos Santos, esperaríamos encontrar altas concentraciones de metales en esta zona de depositación.

3. OBJETIVO GENERAL

Caracterizar la distribución espacial y enriquecimiento de metales pesados en sedimentos superficiales de la BTS, con la finalidad de diagnosticar el grado de enriquecimiento o empobrecimiento de metales pesados de la bahía.

3.1. Objetivos particulares

- a) Cuantificar las concentraciones de Cd, Fe, Co, Ni, Mn, Pb, Cu, Ag y Zn en los sedimentos superficiales e identificar sitios de enriquecimiento o empobrecimiento en los sedimentos de la BTS.
- b) Caracterizar los sedimentos en el área de estudio en base al carbono orgánico y tamaño de grano.
- c) Aportar información de referencia que sea de utilidad para conocer la evolución de los niveles de concentración por metales en la BTS.

4. MATERIALES Y MÉTODOS

4.1. Área de estudio

La BTS se localiza en la costa noroeste de México, entre los paralelos 31°40'N y 31°55'N y entre los meridianos 116°36'W y 116°50'W (Fig.1). La bahía está limitada al norte por Punta San Miguel, al sur por Punta Banda, al oeste por las Islas de Todos Santos y al este por la ciudad y puerto de Ensenada, principal centro de población con influencia directa sobre el sistema. El área es de origen tectónico y está compuesta por rocas ígneas y sedimentarias del período Cretácico (Secretaría de Marina, 1974). La BTS presenta una forma trapezoidal con un área aproximada de 180 Km², cuenta con dos conexiones hacia mar abierto, separadas por las Islas de Todos Santos. La boca más al norte es de 12 km de ancho con profundidades máximas de 40 m. La boca ubicada hacia el sur, entre Punta Banda y las Islas de Todos Santos, es de 6 km de ancho y se caracteriza por un cañón submarino de más de 300 m de profundidad conectado al océano Pacífico. El área del cañón submarino representa aproximadamente el 10% de la bahía. El área restante de la BTS tiene una profundidad promedio de 50 m (Lobato-Trejo *et al.*, 2005).

El clima característico de la zona es tipo Mediterráneo (semiseco templado) con una temperatura promedio anual de 11 a 21°C, veranos frescos y lluvias en invierno (Secretaría de Marina, 1974).

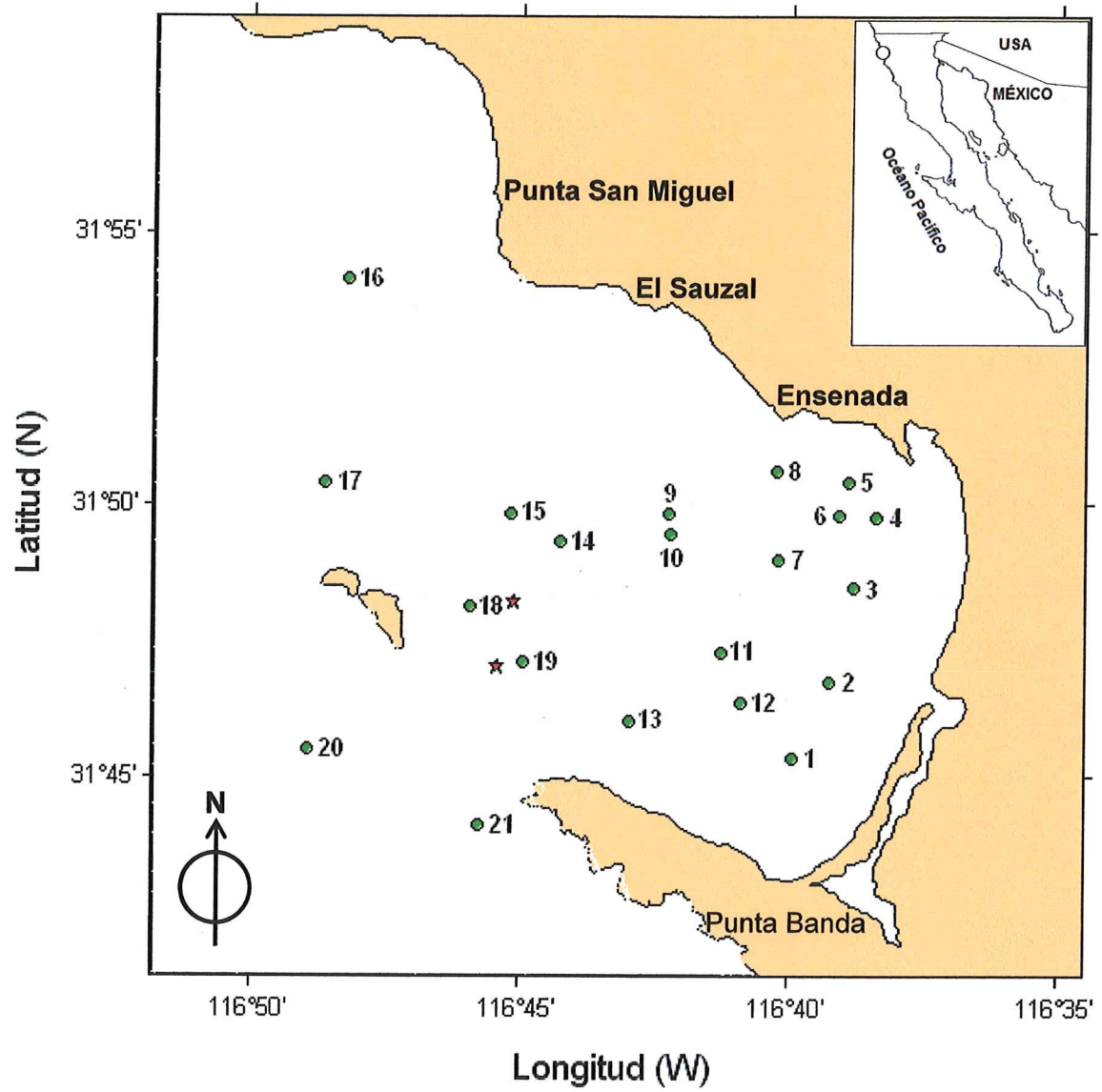


Figura 1. Área de estudio y estaciones de muestreo de la Bahía de Todos Santos. Las estrellas marcan la zona de tiro de sedimentos dragados del puerto de Ensenada.

La BTS se encuentra en la trayectoria de la Corriente de California, un ecosistema marino de aguas frías y productivas (Sañudo-Wilhelmy *et al.*, 1991). Las corrientes en la bahía son muy variables debido a que el desplazamiento del agua esta influenciado principalmente por la acción del viento (Argote-Espinoza *et al.*, 1975). El patrón de circulación general de las aguas superficiales de la bahía presenta dos giros: Uno anticiclónico en la parte norte y otro ciclónico en la parte sur. El agua superficial en la parte norte de la BTS se mueve siguiendo el contorno de la línea de costa desde Punta San Miguel hacia la región central del litoral costero de la bahía. De la misma forma el agua superficial en la parte sur se desplaza formando un flujo paralelo a la costa desde Punta Banda hacia la parte central del litoral (boca del Estero de Punta Banda), en donde ambas corrientes convergen hacia el centro de la BTS (Argote-Espinoza *et al.*, 1975).

Riveroll-Schroeder (1985) menciona que la distribución espacial de los sedimentos superficiales en la BTS comprende a tres grupos principales de acuerdo a su tamaño de grano (Fig. 2): El grupo I, consiste en sedimentos entre 1 Ø y 3 Ø localizados en Punta Banda, la boca del Estero de Punta Banda y la zona comprendida entre Punta San Miguel y las Islas de Todos Santos. El grupo II esta formado por sedimentos entre 3 Ø y 5 Ø, ubicados en la parte central de la bahía, y el grupo III, localizado al oeste y al sur de las Islas Todos Santos está constituido por sedimentos con tamaños mayores a 5 Ø.

La distribución de la materia orgánica en la BTS presenta los valores más altos en la rada portuaria (>5%), la mayor parte de la bahía presenta valores de

0 - 0.85%, mientras que en la zona que bordea el cañón submarino de Todos Santos hasta las islas se localizan valores de 1.7 - 3.4% (Riveroll-Schroeder, 1985).

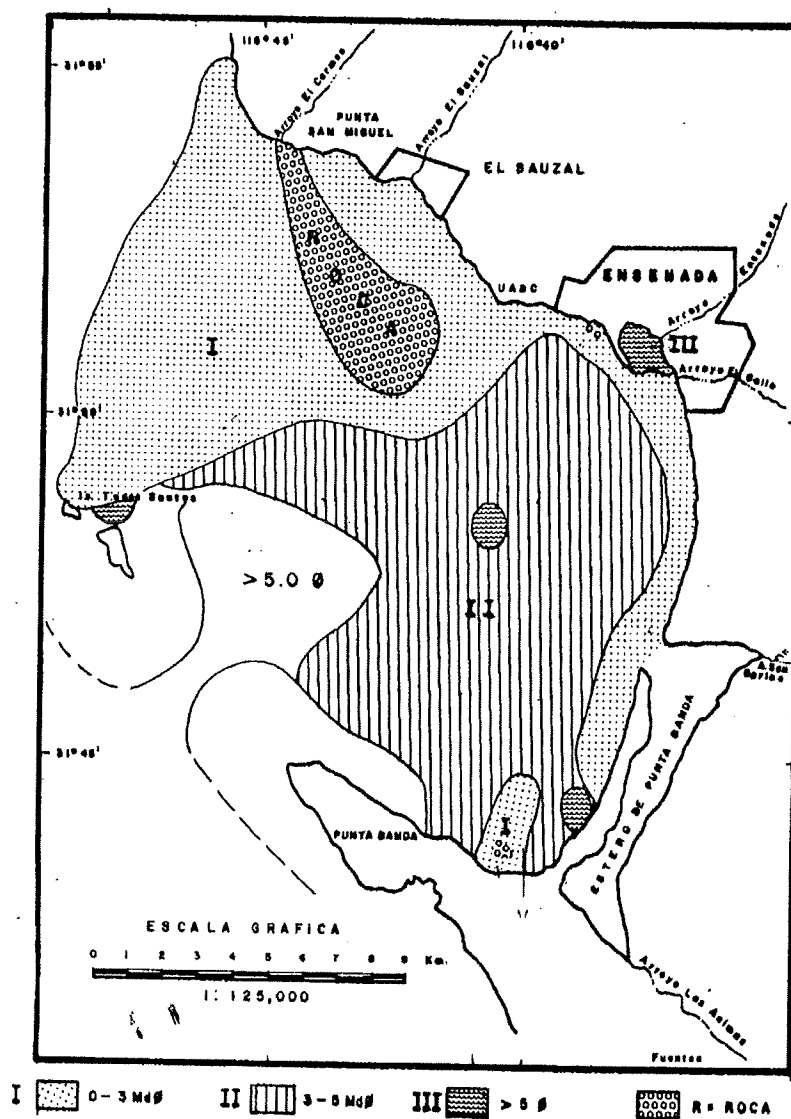


Figura 2. Distribución de sedimentos en la Bahía de Todos Santos, descrita por Riveroll-Schroeder (1985).

Las descargas de aguas residuales se presentan en tres zonas: La norte, donde se localizan los aportes de la zona industrial El Sauzal, la porción central

con los aportes urbanos del centro de Ensenada, el movimiento portuario desarrollado dentro de la dársena del puerto y los aportes del arroyo El Gallo, y en el sur en donde se presentan los aportes urbanos e industriales del ejido Chapultepec y los producidos por la actividad agrícola en el valle de mandadero (Vera-González *et al.*, 1998).

4.2. Colecta de muestras

En Abril del 2004 se realizó un crucero oceanográfico a bordo del barco "MATAMOROS", en el cual se colectó sedimento superficial en 21 estaciones dentro de la BTS (Fig. 1).

Para la colecta se utilizó una draga Van Veen, de la cual se muestreó sedimento superficial (primeros 3 cm) de la parte central de la draga, con cucharas de plástico. El sedimento se almacenó en tubos de centrifuga de polipropileno de 50 ml y se mantuvieron a -10°C hasta su análisis en el laboratorio.

4.3. Limpieza de material

Para minimizar la posible contaminación por metales a lo largo de los procedimientos de muestreo y análisis, el material que se utilizó en ambos se descontaminó previamente. Durante tres días el material se mantuvo en una solución con jabón libre de fosfatos al 2%, después se enjuagó tres veces con

agua desionizada. Posteriormente, el material de plástico se transfirió a una solución al 5% de HCl por tres días y el material de vidrio a una de HNO₃ a la misma concentración. Una vez realizado lo anterior, se enjuagó tres veces con agua desionizada, se secó y guardó en bolsas de plástico de cierre hermético previamente enjuagadas con agua desionizada hasta su uso.

4.4. Análisis de carbono orgánico y tamaño de grano

Previo al análisis, el sedimento se liofilizó y la distribución por tamaño de grano del sedimento se determinó mediante un analizador de tamaño de partículas Horiba modelo LA-910, usando la técnica descrita por Daesslé *et al.* (2002).

El porcentaje de carbono orgánico en sedimento se midió por duplicado utilizando un analizador de carbono LECO CHNS-932. Previo a este análisis, el sedimento se homogenizó en un mortero de ágata, se tomó una submuestra de 1 g y se colocó en viales de vidrio. La digestión se llevó a cabo con 20 ml de HCl 0.5 N a 50°C utilizando planchas de calentamiento para evaporar las muestras a sequedad. Como estándar de referencia se utilizó MAG-1 (sedimento marino del servicio geológico de Estados Unidos).

4.5. Análisis de metales en sedimento

La digestión de los sedimentos se llevó a cabo en planchas de calentamiento dentro de una campana de extracción, usando el método 3050B del protocolo SW-846 de la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (US EPA). Se pesó 1 g de sedimento seco de cada muestra en vasos de precipitado de cristal de 30 ml, a los cuales se le agregó 2.5 ml de HNO₃ 11 N y 10 ml de HCl 10 N grado metal traza. Para evitar reacciones violentas durante la digestión, se dejó la mezcla de ácidos y el sedimento reposar a temperatura ambiente durante 12 horas. Posteriormente se realizó la digestión de las muestras a reflujo constante durante 5 horas a una temperatura de 95 ± 5°C (con vidrio de reloj sobre cada vaso). La solución se dejó reposar hasta que alcanzó la temperatura ambiente, se transfirió a tubos de centrifuga y se aforó a un volumen final de 30 ml con una solución de HNO₃ al 5% (Muñoz-Barbosa *et al.*, 2004).

4.6. Cuantificación de metales en sedimentos

La cuantificación de metales se realizó mediante espectroscopía de absorción atómica. Para los elementos Fe, Co, Ni, Mn, Cu y Zn se utilizó flama aire-acetileno en un espectrofotómetro VARIAN modelo SpectrAA 220 FS usando el método 6010 del protocolo SW-846 de la US EPA. En el caso de la Ag, Pb y Cd se utilizó un espectrofotómetro VARIAN modelo SpectrAA 880

(método 7010 de la US EPA) con horno de grafito. Los límites de detección se muestran en la tabla 1.

Para evaluar la calidad de la metodología analítica empleada, las muestras fueron analizadas en grupos, los cuales consistían de ocho muestras, un blanco de procedimiento y un material de referencia de sedimento marino MESS-3 (National Research Council of Canada). Los porcentajes de recuperación y la desviación estándar relativa fueron 78 ± 5 , 80 ± 6 , 83 ± 15 , 88 ± 4 , 90 ± 6 , 92 ± 4 , 94 ± 6 , 95 ± 4 y $110 \pm 6\%$ ($n=10$) para el Ni, Cu, Cd, Zn, Fe, Mn, Ag, Pb y Co, respectivamente.

Tabla 1. Análisis del material de referencia MESS-3 (concentración del metal \pm la desviación estándar), desviación estándar relativa y límite de detección.

Metal	Material de referencia MESS-3		Desviación estándar relativa (%) [*]	Límite de detección ^{**} ($\mu\text{g g}^{-1}$ peso seco)
	Este estudio [*] ($\mu\text{g g}^{-1}$ peso seco)	Certificado ($\mu\text{g g}^{-1}$ peso seco)		
Fe	39.0 \pm 2.2 ^{***}	43.4 \pm 1.1 ^{***}	6	0.76
Mn	299 \pm 11	324 \pm 12	4	0.13
Cu	27.2 \pm 1.5	33.9 \pm 1.6	6	0.13
Ni	36.4 \pm 1.8	46.9 \pm 2.2	5	0.59
Zn	140 \pm 5	159 \pm 8	4	0.52
Co	15.9 \pm 0.9	14.4 \pm 2.0	6	2.49
Cd	0.20 \pm 0.03	0.24 \pm 0.01	15	0.001
Pb	20.1 \pm 0.9	21.1 \pm 0.7	4	0.04
Ag	0.17 \pm 0.01	0.18 \pm 0.02	6	0.01

^{*}n=10 (n es el número de replicas).

^{**}El límite de detección fue calculado como tres veces la desviación estándar del blanco de procedimiento (Carreón-Martínez *et al.*, 2002).

^{***}La concentración del Fe esta dado en mg g^{-1} peso seco.

4.7. Análisis de datos

Para identificar sitios enriquecidos por Ni, Zn, Cu, Cd, Pb, Ag, Mn y Co en los sedimentos superficiales de la BTS y excluir las variaciones debido a

propiedades físicas de las partículas como lo son las diferencias en el tamaño de grano, se elaboraron relaciones línea base Fe-metal.

Schiff y Weisberg (1999), mencionan que las relaciones línea base Fe-metal permiten separar las concentraciones naturales del metal en los sedimentos de las afectadas antropogénicamente. Se sabe que el Fe es un elemento abundante en la corteza terrestre y se encuentra asociado a la superficie de las partículas (Daskalakis y O'Connor, 1995; Feng *et al.*, 1998). No obstante, el Fe es susceptible a una rápida oxidación y reducción y su distribución puede ser afectada por especies químicas no estables y procesos físicos asociados con la degradación del carbono orgánico (Feng *et al.*, 1998). Para eliminar estos problemas, se usa el Al para la normalización de los metales (Windom *et al.*, 1989). Sin embargo, en este estudio se utilizó el Fe como elemento de referencia por dos razones. Primero, para esta zona el Fe se ha usado extensivamente por su alta correlación significativa con metales traza, e incluso para algunos metales el Fe explica mejor las variaciones de sus concentraciones en los sedimentos que el Al (Schiff y Weisberg, 1999). Para la BTS el Fe presenta una alta correlación significativa ($P < 0.05$) con el Co ($r = 0.99$), Ni ($r = 0.95$), Cu ($r = 0.91$), Cd ($r = 0.82$), Mn ($r = 0.79$), Zn ($r = 0.72$), Ag ($r = 0.69$) y Pb ($r = 0.56$). Segundo, el Fe se seleccionó para este estudio como un trazador conservativo más apropiado que el Al, en parte, por la técnica de digestión. Se realizó una digestión ácida fuerte con HCl-HNO₃, la cual extrae los metales unidos a la superficie de las partículas de los sedimentos y solo parcialmente extrae metales en la matriz del sedimento. Dado que el

procedimiento de digestión no incluye HF para una digestión total, la recuperación del Al fue muy bajo (10-13%) y más alta para el Fe (90%).

Para obtener la línea base Fe-metal e identificar las estaciones enriquecidas, se realizó un análisis de regresión entre el metal y el Fe. De acuerdo a este análisis los datos que se encontraron por encima al intervalo de predicción del 99% fueron descartados y con los datos restantes se volvió a realizar el análisis de regresión. Este procedimiento se repitió hasta que ningún dato estuviera sobre el intervalo de predicción del 99%. Los datos eliminados del cálculo de la regresión fueron nuevamente graficados para marcar los sitios enriquecidos para cada metal. Se consideraron como enriquecidas las estaciones mayores al intervalo de confianza de la regresión.

Por otro lado, para detectar las diferencias existentes entre las estaciones que integran el área de estudio, éstas se agruparon en tres zonas de acuerdo a la profundidad. La zona 1 abarcó las estaciones 1-9 presentes en profundidades menores a 30 metros; la zona 2 comprendió a las que se localizaron entre los 30 a 100 metros (estaciones 10-16); y por último la zona 3 agrupó las estaciones 17-21 localizadas a profundidades mayores a 100 m. Se eligió este criterio buscando que los grupos representaran un patrón similar en cuanto al comportamiento de los metales y buscando que el número de datos fuera igual para las tres zonas. Debido que los datos presentaron una distribución no normal (análisis de normalidad basado en la comparación cuantil-cuantil, prueba Q-Q utilizando la correlación de Pearson) se aplicó la prueba no paramétrica de análisis de una vía por variación de rangos Kruskal-

Wallis, seguida de una prueba de comparación para muestras independientes Wilcoxon y en caso de $n > 10$ (n es el número de replicas) se usó la prueba U Mann-Whitney.

Por último, para evaluar las relaciones entre el tamaño de grano, carbono orgánico y los metales pesados, se realizó un análisis de correlación producto-momento de Pearson.

Los análisis estadísticos se realizaron con los programas SigmaStat 3.5 y Minitab 14.

5. RESULTADOS

5.1. Carbono orgánico y tamaño de grano

La media del carbono orgánico (CO) medido en el sedimento superficial fue de $0.49 \pm 0.50\%$ ($n=21$), y el intervalo de variación fue de 0.11 a 2.1% (Tabla 2). La distribución espacial del CO en el sedimento de la bahía se muestra en la figura 3. En general el CO mostró una tendencia a incrementar su concentración de la línea de costa hacia afuera de la bahía, con los valores máximos en la zona del cañón submarino entre las Islas Todos Santos y Punta Banda, cabe mencionar que las estaciones 19 y 20 registran un valor promedio de $1.8 \pm 0.3\%$ de CO, este valor es 6 veces mayor al promedio del resto de la bahía ($0.35 \pm 0.20\%$ de CO).

Tabla 2. Posición geográfica de las estaciones muestreadas, profundidad, tipo de sedimento, porcentaje del tamaño de grano <math><63 \mu\text{m}</math> y carbono orgánico (CO) en la BTS.

Estación	Latitud (N)	Longitud (W)	Profundidad (m)	Tipo de sedimento	%<math><63 \mu\text{m}</math>	CO (%)
1	31.7556	116.6657	22.3	Arena fina	10.2	0.13
2	31.7787	116.6539	20.6	Arena fina	36.4	0.24
3	31.8075	116.6467	20.0	Arena fina	17.5	0.14
4	31.8292	116.6398	17.4	Arena muy fina	34.0	0.22
5	31.8403	116.6485	17.3	Arena fina	22.0	0.30
6	31.8301	116.6514	20.5	Arena muy fina	51.6	0.32
7	31.8166	116.6701	23.0	Arena fina	12.5	0.13
8	31.8434	116.6706	20.7	Arena muy fina	45.4	0.39
9	31.8304	116.7041	29.7	Arena fina	13.8	0.11
10	31.8240	116.7036	32.6	Arena muy fina	72.8	0.83
11	31.7881	116.6875	35.7	Arena muy fina	42.7	0.31
12	31.7727	116.6812	35.0	Arena fina	19.5	0.21
13	31.7672	116.7163	66.0	Arena muy fina	71.2	0.57
14	31.8220	116.7374	77.7	Arena muy fina	73.3	0.75
15	31.8304	116.7530	55.0	Arena fina	31.6	0.31
16	31.9029	116.8037	100.0	Arena fina	29.7	0.31
17	31.8399	116.8104	166.0	Arena muy fina	76.1	0.54
18	31.8021	116.7657	234.0	Arena fina	44.4	0.37
19	31.7853	116.7489	266.0	limo grueso	89.9	2.1
20	31.7584	116.8157	383.0	limo grueso	87.3	1.6
21	31.7347	116.7625	120.0	Arena muy fina	61.6	0.40
Promedio					45	0.49
Desviación estándar					26	0.50
Valor mínimo					10	0.11
Valor máximo					90	2.1

El tamaño de grano de los sedimentos superficiales varió de arena fina (profundidades menores a 50 m) a limo grueso en el área más profunda de la BTS (zona del cañón submarino). La distribución espacial de los sedimentos finos (porcentaje de sedimentos <math><63 \mu\text{m}</math>), muestra que éstos aumentan

conforme nos alejamos de la costa (Fig. 3). Esta distribución espacial está fuertemente asociada con la batimetría y geomorfología de la BTS. El promedio de los sedimentos finos ($\% < 63 \mu\text{m}$) en la zona somera de la bahía (zona 1) fue de $27.0 \pm 15.3\%$, en la zona intermedia (zona 2) de $48.7 \pm 23.2\%$ y en la zona profunda de $71.9 \pm 19.0\%$.

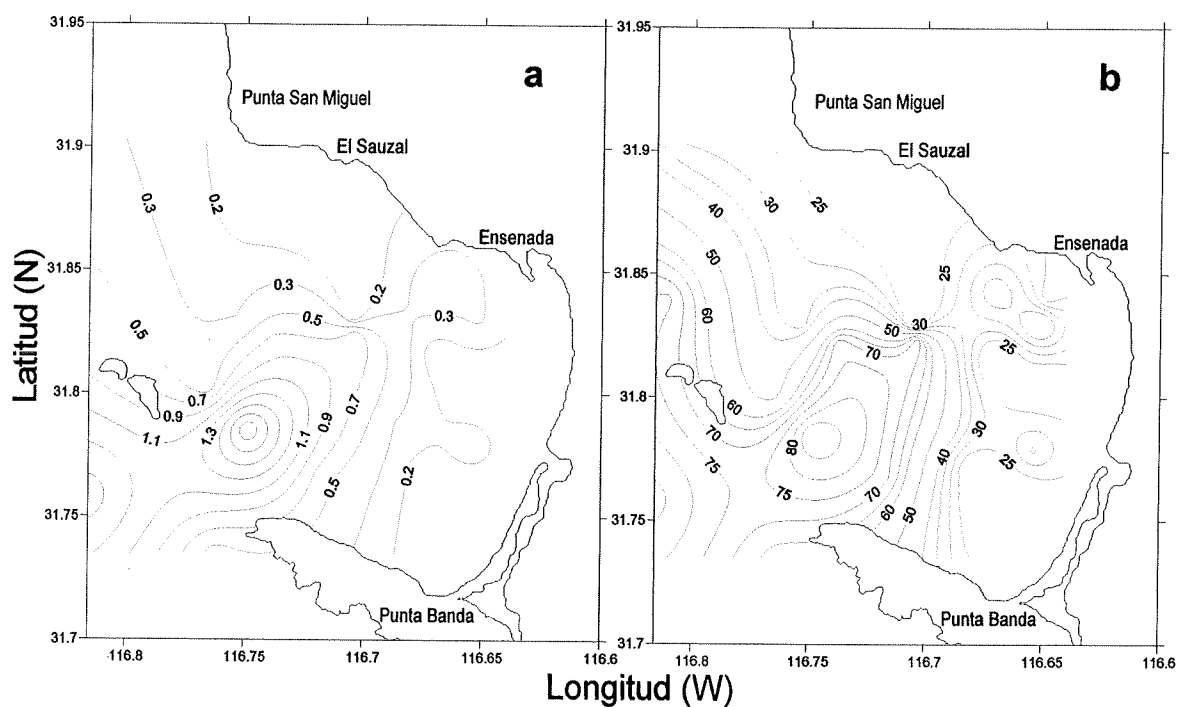


Figura 3. Distribución espacial del (a) CO (%) y (b) tamaño de grano (fracción $< 63 \mu\text{m}$) en la BTS.

5.2. Metales en sedimentos superficiales

Las concentraciones de los metales pesados en los sedimentos superficiales de la BTS por estación se presentan en la Tabla 3 y por zona en la Tabla 4.

Tabla 3. Concentración de metales en el sedimento superficial de la BTS.

Estación	Fe (%)	Mn ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Cu ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Ni ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Zn ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Co ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Cd ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Pb ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Ag ($\mu\text{g g}^{-1}$)
1	0.54	76	2.06	3.64	11.6	2.74	0.10	1.72	0.015
2	1.05	131	3.84	4.94	19.8	3.97	0.093	2.33	0.021
3	1.23	137	3.51	4.84	18.2	3.97	0.041	2.27	0.018
4	1.58	192	7.51	6.84	35.2	5.92	0.17	2.67	0.037
5	1.41	185	4.95	6.57	23.6	4.54	0.086	1.50	0.023
6	1.44	161	5.73	7.49	26.5	4.67	0.24	1.75	0.030
7	1.03	106	3.83	4.69	19.6	3.56	0.053	1.54	<0.01
8	1.72	190	6.22	8.66	29.8	6.08	0.27	2.51	0.027
9	1.04	126	3.22	5.13	19.4	3.68	0.053	0.48	0.016
10	2.66	234	12.4	14.3	53.8	8.51	0.37	2.11	0.044
11	1.51	151	5.46	7.11	28.3	5.08	0.21	1.19	0.026
12	1.06	138	3.66	5.96	21.5	3.89	0.16	2.79	0.020
13	2.02	177	7.78	10.3	50.8	6.61	0.36	2.91	0.035
14	2.56	215	11.3	13.1	54.5	8.22	0.30	1.19	0.037
15	1.06	124	4.38	8.34	21.4	4.56	0.18	1.19	0.024
16	1.28	114	4.50	8.57	22.5	5.62	0.17	2.69	0.019
17	2.17	156	7.82	13.7	40.3	7.40	0.42	5.07	0.032
18	1.81	168	8.00	8.06	33.7	6.48	0.11	2.09	0.051
19	3.70	269	21.5	22.0	79.7	11.5	0.75	3.99	0.064
20	4.01	255	18.4	24.6	21.2	11.4	1.9	4.47	0.035
21	2.90	420	5.71	11.5	70.9	8.79	0.47	1.89	0.071
Promedio	1.8	177	7.2	9.5	33.4	6.1	0.3	2.3	0.03
Desviación estándar	0.9	74	5.0	5.5	18.4	2.5	0.4	1.1	0.02
Mínimo	0.5	76	2.1	3.6	11.6	2.7	0.04	0.5	0.02
Máximo	4.0	420	21.5	24.6	79.7	11.5	1.9	5.1	0.07

Tabla 4. Concentración promedio y desviación estándar de metales pesados en cada una de las zonas de la BTS.

Metal ($\mu\text{g g}^{-1}$ peso seco)	Zona 1 (Estaciones 1-9)	Zona 2 (Estaciones 10-16)	Zona 3 (Estaciones 17-21)
Fe*	1.2 ± 0.4	1.7 ± 0.7	2.9 ± 0.9
Mn	145 ± 40	165 ± 46	254 ± 106
Cu	4.5 ± 1.7	7.1 ± 3.6	12.3 ± 7.1
Ni	5.9 ± 1.6	9.7 ± 3.1	16.0 ± 7.0
Zn	22.6 ± 7.0	36.1 ± 16.0	49.2 ± 25.0
Co	4.3 ± 1.1	6.1 ± 1.8	9.1 ± 2.3
Cd	0.12 ± 0.08	0.25 ± 0.09	0.73 ± 0.70
Pb	1.9 ± 0.7	2.0 ± 0.8	3.5 ± 1.4
Ag	0.02 ± 0.01	0.03 ± 0.01	0.05 ± 0.02

*Los valores del Fe se reportan en %.

A continuación se describe la distribución espacial de los metales pesados en el área de estudio.

5.2.1. Hierro

El Fe en los sedimentos de la BTS (Fig. 4) presentó una concentración promedio de 1.8 ± 0.9 % (n=21), con un máximo de 4.0 % (estación 20) y un mínimo de 0.5 (estación 1). La distribución espacial del Fe dentro de la BTS muestra un incremento gradual de la concentración de aguas someras a aguas profundas exhibiendo isolíneas de menor a mayor concentración de este a oeste. Los valores máximos se observan en las estaciones localizadas entre Punta Banda y las Islas Todos Santos (3.7 a 4.0%). Mientras que los valores mínimos se localizan sobre aguas someras entre el puerto de Ensenada y el Estero Punta Banda (0.54 a 1.6 %).

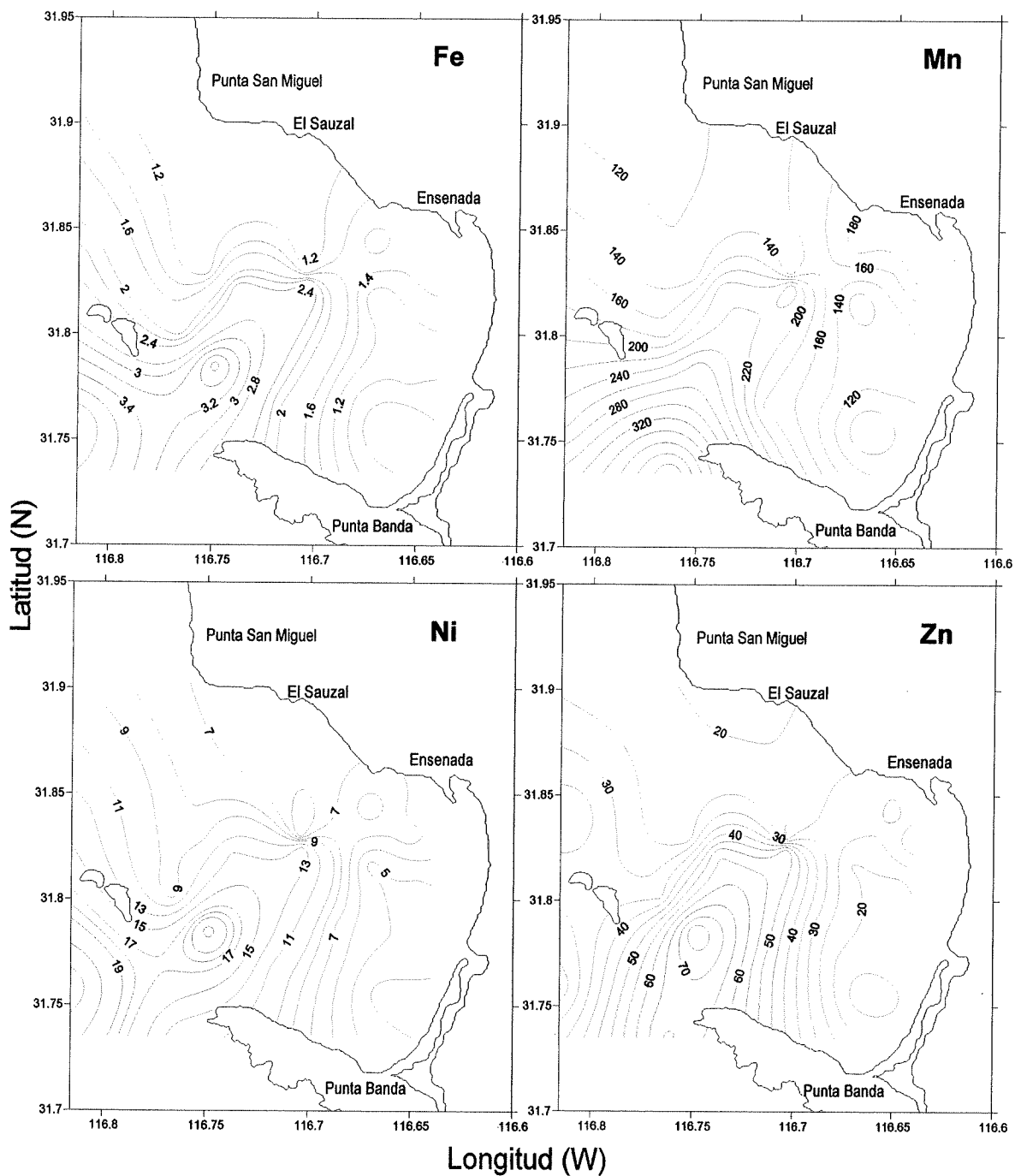


Figura 4. Distribución de Fe (%), Mn, Ni y Zn ($\mu\text{g g}^{-1}$ peso seco) en los sedimentos superficiales de la BTS.

Asímismo, la zona 1, caracterizada por presentar una profundidad menor a 30 m, registró una concentración promedio de $1.2 \pm 0.4 \%$, la zona 2 de $1.7 \pm 0.7\%$ y la zona 3 (profundidades mayores a 100 m) presentó una concentración promedio de $2.9\% \pm 0.9\%$ de Fe (Tabla 4). De acuerdo al análisis de una vía por variación de rangos Kruskal-Wallis la zona 3 (estaciones localizadas alrededor de las Islas Todos Santos sobre aguas profundas) fue significativamente mayor a la zona 1 (aguas someras) ($P < 0.05$). No se encontraron diferencias significativas entre la zona 3 y 2, así como entre la zona 1 y 2 (Tabla 5).

Tabla 5. Análisis de una vía por variación de rangos Kruskal-Wallis y prueba de comparación para muestras independientes Wilcoxon para ver si existe diferencia entre zonas ($P < 0.05$).

Metal	Diferencias	P	Cuales	Sin diferencia
Fe	Si	0.005	Zona 1 < Zona 3	Zona 1 vs Zona 2 Zona 2 vs Zona 3
Mn	No	0.071		
Cu	Si	0.018	Zona 1 < Zona 3	Zona 1 vs Zona 2 Zona 2 vs Zona 3
Ni	Si	0.003	Zona 1 < Zona 2 Zona 1 < Zona 3	Zona 2 vs Zona 3
Zn	Si	0.035	Zona 1 < Zona 3	Zona 1 vs Zona 2 Zona 2 vs Zona 3
Co	Si	0.003	Zona 1 < Zona 3	Zona 1 vs Zona 2 Zona 2 vs Zona 3
Cd	Si	0.006	Zona 1 < Zona 2 Zona 1 < Zona 3	Zona 2 vs Zona 3
Pb	No	0.131		
Ag	Si	0.017	Zona 1 < Zona 3	Zona 1 vs Zona 2 Zona 2 vs Zona 3

Zona 1 (n=9); Zona 2 (n=7); y Zona 3 (n=5). n=número de replicas.

5.2.2. Manganeso

La distribución espacial del Mn se muestra en la Fig. 4. Se observa un comportamiento similar que el Fe, con una tendencia a incrementar hacia el oeste de la BTS en dirección al cañón submarino. La media de la concentración para el Mn es de $177 \pm 74 \mu\text{g g}^{-1}$, con un máximo de $420 \mu\text{g g}^{-1}$ en la estación 21, frente a Punta Banda; y un mínimo de $76 \mu\text{g g}^{-1}$ (estación 1) cerca del Rincón de Ballenas.

El promedio de la concentración de Mn en la zona 1 es de $145 \pm 40 \mu\text{g g}^{-1}$, en la zona 2 es de $165 \pm 46 \mu\text{g g}^{-1}$ y en la zona 3 es de $254 \pm 106 \mu\text{g g}^{-1}$ (Tabla 4). Aún cuando la concentración promedio de la zona 3 es 1.75 veces mayor que la concentración promedio de la zona 1, no se encontraron diferencias significativas entre las tres zonas ($P < 0.05$) (Tabla 5).

5.2.3. Níquel

La distribución espacial para el Ni (Fig. 4) muestra una relación significativa con la batimetría ($P < 0.05$; $r = 0.83$) formando un gradiente perpendicular a la línea de costa en la cual las concentraciones aumentan mar adentro, con una media de $9.5 \pm 5.5 \mu\text{g g}^{-1}$, un máximo de $24.6 \mu\text{g g}^{-1}$ (estación 20) y un mínimo de $3.6 \mu\text{g g}^{-1}$ (estación 1). El valor máximo se ubica en la zona del cañón submarino y el mínimo en la parte media entre Punta Banda y el Estero de Punta Banda.

El promedio de la concentración de este elemento en la zona 1 fue de $5.9 \pm 1.6 \mu\text{g g}^{-1}$, en la zona 2 de $9.7 \pm 3.1 \mu\text{g g}^{-1}$ y en la zona 3 de $16.0 \pm 7.0 \mu\text{g g}^{-1}$.

g^{-1} (Tabla 4). La zona 1 fue significativamente menor a la zona 2 y 3 ($P < 0.05$). En contraste, no se encontraron diferencias significativas entre la zona 2 y 3 (Tabla 5).

5.2.4. Zinc

La distribución del Zn en la BTS muestra un gradiente de concentración que aumenta conforme nos alejamos de la línea de costa (Fig. 4). Las estaciones que exhiben las concentraciones mayores de este metal se encuentran en la zona comprendida entre las Islas Todos Santos y Punta Banda. La concentración de Zn presenta un promedio general de $33.4 \pm 18.4 \mu\text{g g}^{-1}$, con un intervalo de variación de $11.6 \mu\text{g g}^{-1}$ (estación 1) a $79.7 \mu\text{g g}^{-1}$ (estación 19).

El promedio obtenido en la zona 3 ($49.2 \pm 25.0 \mu\text{g g}^{-1}$) es similar a los de la zona 2 ($36.1 \pm 16.0 \mu\text{g g}^{-1}$) y significativamente mayor ($P < 0.05$) a las concentraciones registradas en la zona 1 (promedio $22.6 \pm 7.0 \mu\text{g g}^{-1}$) (Tabla 4). Por el contrario, no se encontraron diferencias significativas entre la zona 1 y 2 (Tabla 5).

5.2.5. Cobre

Al igual que el Zn, la distribución espacial del Cu muestra un gradiente de concentración que aumenta conforme nos alejamos del litoral costero. La concentración promedio del Cu en los sedimentos de la BTS es de $7.2 \pm 5.0 \mu\text{g g}^{-1}$, registrándose la máxima concentración en la estación 19, entre las Islas

Todos Santos y Punta Banda, con un valor de $21.5 \mu\text{g g}^{-1}$, mientras que la concentración mínima de $2.1 \mu\text{g g}^{-1}$ se observa en la estación 1, entre Punta Banda y el Estero de Punta Banda (Fig. 5).

En general las estaciones con las concentraciones más altas de Cu se detectaron en la zona 3 con un promedio de $12.3 \pm 7.1 \mu\text{g g}^{-1}$ siendo significativamente mayor ($P < 0.05$) a las estaciones de la zona 1 ($4.5 \pm 1.7 \mu\text{g g}^{-1}$) (Tabla 4). No obstante no se observaron diferencias significativas entre la zona 2 y 3 y entre la zona 1 y 2 (Tabla 5).

5.2.6. Cobalto

El Co muestra una distribución espacial similar a la de los metales anteriormente descritos (Fig. 5), donde la concentración de Co en los sedimentos superficiales aumenta conforme nos alejamos de la costa en dirección al cañón submarino. El Co presenta una media de concentración de $6.1 \pm 2.5 \mu\text{g g}^{-1}$, y un intervalo observado de $2.7 \mu\text{g g}^{-1}$ (estación 1) a $11.5 \mu\text{g g}^{-1}$ (estación 19). La concentración máxima se localizó en la zona del cañón submarino, dentro de las coordenadas donde se deposita el sedimento dragado del puerto de Ensenada. Por otra parte, la concentración mínima de Co se registró entre Punta Banda y el Estero de Punta Banda.

El promedio obtenido en la zona 3 de $9.1 \pm 2.3 \mu\text{g g}^{-1}$ es significativamente mayor ($P < 0.05$) a la concentración promedio registrada en la zona 1 de $4.3 \pm 1.1 \mu\text{g g}^{-1}$ (Tabla 4). No se observan diferencias significativas entre la zona 1 y 2, así como entre la zona 2 y 3 (Tabla 5).

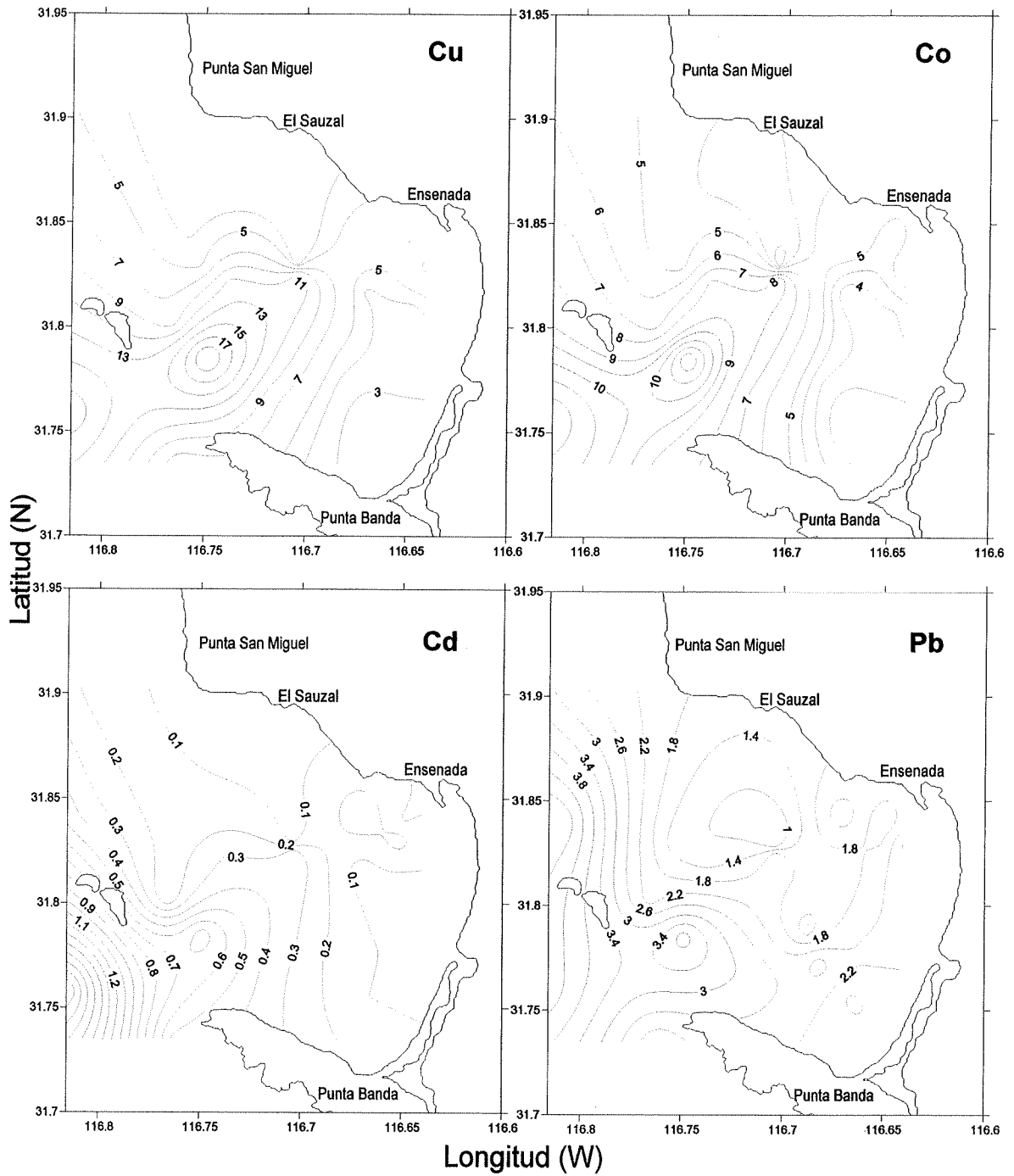


Figura 5. Distribución de Cu, Co, Cd y Pb ($\mu\text{g g}^{-1}$ peso seco) en los sedimentos superficiales de la BTS.

5.2.7. Cadmio

Las concentraciones del Cd tienen una distribución espacial similar al Ni, exhibiendo una relación significativa con la batimetría ($r = 0.82$), con una tendencia a incrementar sus concentraciones hacia las afueras de la BTS (Fig. 5). Las máximas concentraciones fueron localizadas en las estaciones más profundas de la BTS: $1.9 \mu\text{g g}^{-1}$ (estación 20) y $0.75 \mu\text{g g}^{-1}$ (estación 19). Mientras que las concentraciones mínimas se localizan en zonas someras: $0.041 \mu\text{g g}^{-1}$ (estación 3) y $0.053 \mu\text{g g}^{-1}$ (estaciones 7 y 9). El Cd fue el elemento que mostró la mayor variación de concentración en los sedimentos de la BTS, la razón máximo/mínimo del Cd fue de 48, mientras que los demás elementos analizados en este estudio presentan un rango de variación de 3.5 a 10.6 veces.

El promedio de la concentración de este elemento en la zona 1 fue de $0.12 \pm 0.08 \mu\text{g g}^{-1}$, en la zona 2 de $0.25 \pm 0.09 \mu\text{g g}^{-1}$ y en la zona 3 de $0.73 \pm 0.70 \mu\text{g g}^{-1}$ (Tabla 4). La zona 1 (aguas someras) fue significativamente menor ($P < 0.05$) a la zona 2 y 3 (aguas profundas). No se encontraron diferencias significativas entre la zona 2 y 3 (Tabla 5).

5.2.8. Plomo

La distribución espacial del Pb en los sedimentos superficiales muestra un patrón similar a los metales anteriormente descritos (Fig. 5). El promedio de concentración fue de $2.3 \mu\text{g g}^{-1}$, con un intervalo de variación de 0.5 a $5.1 \mu\text{g g}^{-1}$. Las máximas concentraciones se observan al norte de las Islas Todos Santos

(estación 17 con $5.1 \mu\text{g g}^{-1}$) y en la zona del cañón submarino (estaciones 19 y 20 con 4.0 y $4.5 \mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente).

En la zona 1 el Pb registró una concentración promedio de $1.9 \pm 0.7 \mu\text{g g}^{-1}$, en la zona 2 de $2.0 \pm 0.8 \mu\text{g g}^{-1}$ y en la zona 3 fue de $3.5 \pm 1.4 \mu\text{g g}^{-1}$ (Tabla 4). A pesar de que el plomo no presentó diferencias significativas entre ninguna de las zonas ($P < 0.05$) (Tabla 5), el promedio de la concentración de la zona 3 fue 1.8 veces mayor que el promedio de las concentraciones registradas en la zona 1 y 2.

5.2.9. Plata

La distribución espacial de Ag mostró un patrón donde las concentraciones tienden a incrementarse hacia fuera de la bahía (Fig. 6). El promedio de la concentración de Ag en los sedimentos superficiales de la BTS es de $0.03 \mu\text{g g}^{-1}$, con un valor máximo de $0.07 \mu\text{g g}^{-1}$ (estación 21) localizado en la zona del cañón submarino entre Punta Banda y las Islas Todos Santos. El valor mínimo de Ag ($0.02 \mu\text{g g}^{-1}$) fue registrado en las estaciones cercanas al litoral costero (1, 2, 3, 5 y 16) y las estaciones ubicadas en la parte central de la bahía (9, 12 y 15). A diferencia del Cd, la Ag fue el elemento que mostró la menor variación en los sedimentos, con respecto a los valores de concentración (la razón máximo/mínimo fue de 3.5).

El promedio de la concentración de la Ag en la zona 1 fue de $0.02 \pm 0.01 \mu\text{g g}^{-1}$, en la zona 2 de $0.03 \pm 0.01 \mu\text{g g}^{-1}$ y en la zona 3 de $0.05 \pm 0.02 \mu\text{g g}^{-1}$ (Tabla 4). De acuerdo al análisis no paramétrico de Kruskal-Wallis y la prueba

Wilcoxon, la concentración promedio de la zona 3 es significativamente mayor ($P < 0.05$) a la concentración promedio de la zona 1. Sin embargo, no se observan diferencias significativas entre la zona 1 y 2, así como entre la zona 2 y 3 (Tabla 5).

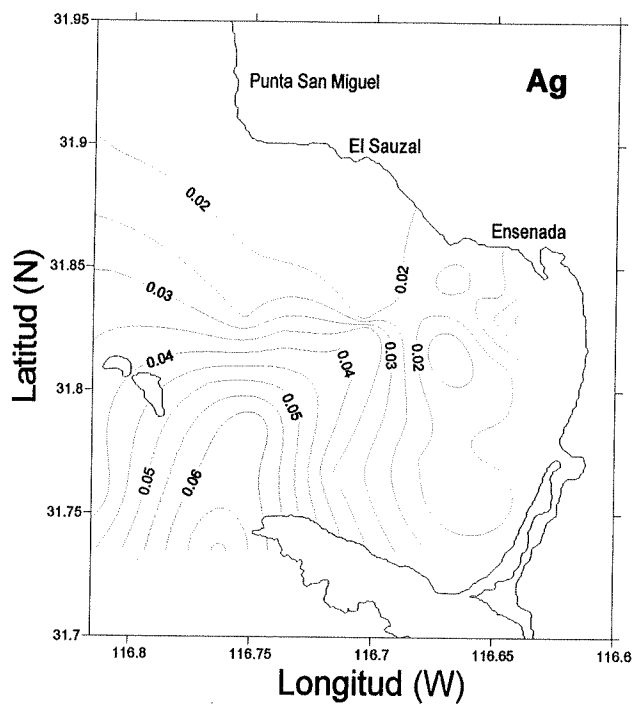


Figura 6. Distribución de Ag ($\mu\text{g g}^{-1}$ peso seco) en los sedimentos superficiales de la BTS.

6. DISCUSION

6.1. Carbono orgánico y tamaño de grano

Los sedimentos superficiales en este estudio presentan un patrón de distribución similar al descrito por Riveroll-Schroeder (1985), con una dominancia de arenas finas en las zonas someras y limo grueso en las regiones profundas.

La distribución espacial del CO en los sedimentos de la BTS muestra que la zona 3 localizada sobre profundidades mayores a 100 m (alrededor de la zona del cañón submarino) tiene una concentración promedio mayor (1.01%) que la zona 2 (0.47%) y que la zona 1 (0.22%). Esta distribución está relacionada con los procesos que regulan la distribución del tamaño de grano. Las altas concentraciones de CO ocurren en áreas de depósito de sedimentos de granos finos, mientras que las bajas concentraciones de CO se presentan en sedimentos de granos gruesos cerca de zonas de erosión.

El CO y la fracción $<63 \mu\text{m}$ del sedimento correlacionaron significativamente ($P < 0.05$; $r = 0.80$), esto sugiere que el tamaño de grano afecta la concentración de CO en los sedimentos superficiales de la BTS. Se sabe que gran parte del CO presente en el sedimento marino es adsorbida a la superficie de los minerales, mientras que otra fracción de CO puede comportarse hidrodinámicamente como partículas. Keil y colaboradores (1994), señalan que el área superficial de las matrices minerales inorgánicas se

incrementa cuando decrece el tamaño de grano, así mismo, la relación entre la materia orgánica y el tamaño de grano de los sedimentos se debe a la gran capacidad de adsorción de los sedimentos finos (Mayer, 1993). La correlación significativa entre el CO con la profundidad ($P < 0.05$; $r = 0.78$) puede atribuirse a que zonas caracterizadas por procesos hidrodinámicos de baja energía inducen la acumulación de sedimentos finos con CO (Valdés *et al.*, 2005).

6.2. Distribución espacial de los metales pesados en los sedimentos de la BTS

En general, los metales pesados examinados presentan un patrón de distribución espacial similar en los sedimentos de la BTS. Las mayores concentraciones de estos elementos se encuentran en los límites de la bahía, en la zona profunda localizada en el área del cañón submarino de la BTS (Fig. 4-6). De acuerdo a la prueba estadística U Mann-whitney la concentración de los metales Fe, Mn, Cu, Ni, Co, Cd y Ag en las estaciones localizadas dentro del cañón submarino (estaciones 18 a 21) son diferentes significativamente ($P < 0.05$) con respecto al resto del área de la bahía (Tabla 6). Las posibles causas que originan esta zona de mayor acumulación son el tamaño de grano y la depositación del material de dragado del puerto.

Tabla 6. Análisis de muestras independientes U Mann-Whitney para ver si existe diferencia entre las estaciones del cañón submarino y el resto de la BTS ($P < 0.05$).

Metal ($\mu\text{g g}^{-1}$)	BTS* (n=17)	Cañón submarino (n=4)**	P	Diferencias
Fe (%)	1.5 ± 0.6	3.1 ± 1.0	0.01	Si
Mn	154 ± 41	278 ± 105	0.01	Si
Cu	5.8 ± 2.8	13.4 ± 7.7	0.03	Si
Ni	7.9 ± 3.3	16.6 ± 8.0	0.04	Si
Zn	29.2 ± 13.2	51.4 ± 28.3	0.14	No
Co	5.2 ± 1.7	9.6 ± 2.4	0.01	Si
Cd	0.2 ± 0.1	0.8 ± 0.8	0.04	Si
Pb	2.1 ± 1.0	3.1 ± 1.3	0.23	No
Ag	0.03 ± 0.01	0.06 ± 0.02	0.01	Si

*Este grupo abarca las estaciones 1 a 17.

**Este grupo corresponde a las estaciones 18 a 21.

De acuerdo a Vargas-Márquez (1995), los metales Cu, Zn, Cd, Fe, Ni y Mn en los sedimentos superficiales de la zona portuaria representan respectivamente 14.3, 5.2, 4.4, 2.8, 2.2 y 1.1 veces la concentración promedio del resto de área de la BTS. Según Gallegos-Gallegos (comunicación personal, 2007) en un área de 577,430 m² del Puerto de Ensenada el volumen promedio anual de sedimento dragado es de 300,000 m³ y son depositados entre las coordenadas 31°48' latitud Norte y 116°45' longitud Oeste, en la zona del cañón submarino. Considerando los primeros 5 cm de material dragado (28,872 m³), una densidad promedio de los sedimentos de 2.6 g cm⁻³ (Carreón-Martínez *et al.*, 2002) y usando los promedios de las concentraciones del Cd (0.15 $\mu\text{g g}^{-1}$), Cu (40.46 $\mu\text{g g}^{-1}$), Zn (94.77 $\mu\text{g g}^{-1}$), Mn (609.32 $\mu\text{g g}^{-1}$) y Fe (40265 $\mu\text{g g}^{-1}$) de los sedimentos superficiales cuantificados para esta zona por Vargas-Márquez

(1995), se obtiene que las cantidades de Cd, Cu, Zn, Mn y Fe que pueden ser exportados fuera de la zona del puerto después de cada operación de dragado hacia la zona del cañón submarino son aproximadamente 0.01, 3.04, 7.11, 45.74 y 3023 toneladas, respectivamente. Por otro lado, comparando estos valores con los producidos por la descarga de la planta de tratamiento Point Loma en San Diego, California, durante el año 2002 (Steinberger y Stein, 2004), se puede observar que el Cd, Cu y Zn descargado por esta planta es 9.0, 5.6 y 0.9 veces, respectivamente, lo que exporta la actividad de dragado en el Puerto de Ensenada a la BTS. Esto sugiere que el dragado es una fuente importante de algunos metales para la BTS y puede afectar las concentraciones naturales en los sedimentos del cañón submarino.

Por otra parte, el Fe, Ni y Cd muestran su máxima concentración en la estación 20 localizada a una profundidad de 383 m dentro del área del cañón submarino a las afueras de la BTS, estos metales presentan una fuerte correlación con la profundidad (Tabla 7), lo cual sugiere que su distribución espacial esta siendo afectada por la batimetría. Mendoza-Vega (1996) menciona que el cambio abrupto de la profundidad en la zona del cañón submarino afecta la dinámica de las corrientes permitiendo la acumulación de sedimentos finos.

A diferencia de los demás metales analizados, la distribución espacial del Cd en la zona de estudio presenta concentraciones significativamente mayores ($P < 0.05$) fuera de la bahía (estaciones 17, 20 y 21) que en la parte interna. Gutiérrez-Galindo y Muñoz-Barbosa (2001) encontraron datos similares, con

concentraciones de Cd en *Mytilus californianus* significativamente más altas al exterior de la BTS frente a Punta Banda. Segovia-Zavala y colaboradores (1998) también encontraron que las surgencias son el principal mecanismo de transporte de Cd en las aguas costeras de Baja California. De acuerdo a la literatura las surgencias en esta zona ocurren todo el año, con eventos extremos en verano (Gutiérrez-Galindo y Muñoz-Barbosa, 2001). La posible razón de que las máximas concentraciones de Cd se localicen a las afueras de la bahía se debe a que la parte interna de la BTS se encuentra protegida por Punta Banda, Punta San Miguel y las Islas, motivo por el cual las surgencias se presentan con menor intensidad que al exterior (Millán-Núñez *et al.*, 1981).

La concentración de Ag aumenta de manera casi lineal del arroyo El Gallo hacia el cañón submarino (estación 4<10<13<14<18<19<21) y el valor promedio de estas 7 estaciones ($0.05 \pm 0.01 \mu\text{g g}^{-1}$) es significativamente mayor ($P<0.05$) a las 14 estaciones restantes de la BTS ($0.02 \pm 0.01 \mu\text{g g}^{-1}$), esto podría deberse a las descargas de aguas residuales y a las actividades de dragado. Gutiérrez-Galindo y Muñoz-Barbosa (2001) encontraron que las concentraciones de Ag en *Mytilus californianus* frente al Puerto de Ensenada fueron significativamente ($P<0.05$) mayores que frente a Punta Banda. Estos autores sugieren que este comportamiento podría estar asociado a las descargas municipales.

6.3. Factores de enriquecimiento de metales en sedimento

Para la identificación de sitios enriquecidos por Ni, Zn, Cu, Cd, Pb, Ag, Mn y Co en los sedimentos superficiales de la BTS, se elaboraron relaciones línea base metal-Fe. La línea base se define como la relación entre el Fe (%) y la concentración de los metales de sitios no impactados (Muñoz-Barbosa *et al.*, 2004).

Manganeso

De acuerdo a la relación Mn-Fe la estación 20 localizada en el cañón submarino a las afueras de BTS se encuentra enriquecida (Fig. 7). El Mn es un elemento litogénico que exhibe una correlación significativa con la Ag ($r=0.84$), lo cual, sugiere que los mismos factores regulan el ciclo biogeoquímico para ambos elementos en los sedimentos de la BTS. No obstante, a diferencia de la Ag, el Mn no se considera un elemento antropogénico, lo que sugiere que el enriquecimiento por Mn en la estación 20 tiene una fuente natural, producto de la movilización diagenética, esta hipótesis se apoya en estudios realizados por Vargas-Márquez (1995), quien no encontró anomalías de Mn en los sedimentos de la BTS. Sandoval-Salazar (1999), atribuyó las altas concentraciones de Mn en la zona a las condiciones particulares de enriquecimiento natural. Morford *et al.*, (1999) encontró que el Mn presenta enriquecimientos autigénicos en sedimentos óxicos. Nava-López (2002), reportó máximos superficiales de Mn-tot y Mn-HCl en la mayoría de los núcleos de sedimentos estudiados en la

Costa de Baja California, sugiriendo que la presencia de estos máximos se debe a la movilización diagenética del Mn hacia las capas superiores del sedimento.

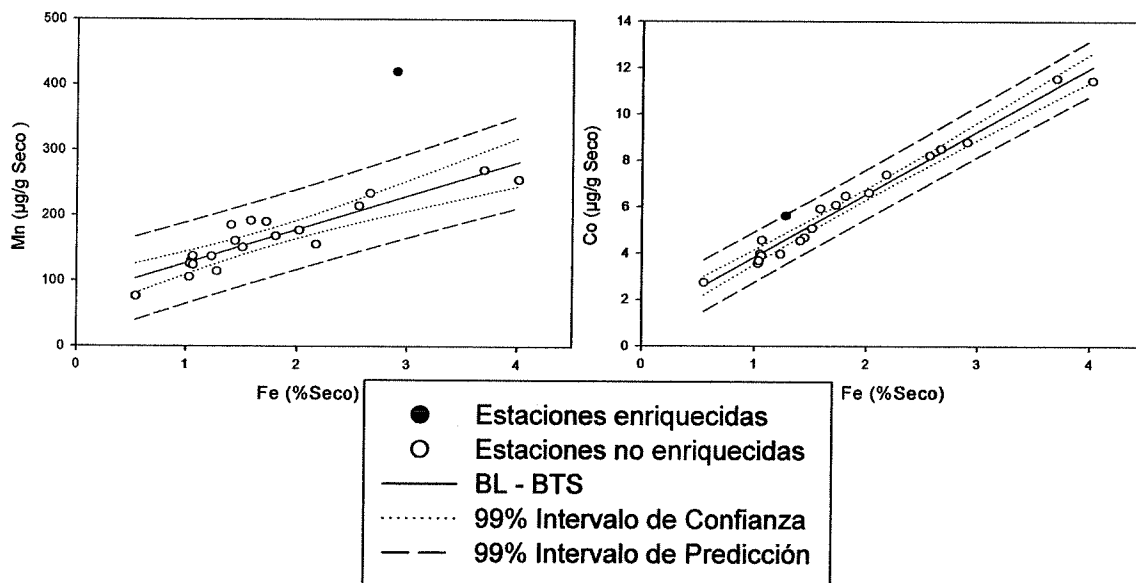


Figura 7. Razón Metal-Fe en sedimentos superficiales de la Bahía de Todos Santos. Las estaciones dentro del intervalo de predicción son consideradas no contaminadas; las estaciones sobre el intervalo de predicción se consideran enriquecidas.

Cobalto

De acuerdo a la relación Co-Fe se observa una estación enriquecida (16) localizada frente a Punta San Miguel (Fig. 7). Su enriquecimiento puede tener una fuente natural, ya que su cercanía a los arroyos El Carmen y El Sauzal, así como, la correlación significativa que guarda con el tamaño de grano ($P < 0.05$; $r = 0.91$) nos sugiere que tiene un origen detrítico. Sandoval-Salazar (1999)

encontró que los enriquecimientos de Co en la costa Noroccidental de Baja California son por aportes terrígenos.

Níquel

No existen enriquecimientos de Ni en los sedimentos superficiales de la BTS (Fig. 8). Estudios realizados por Vargas-Márquez (1995) y Sandoval-Salazar (1999) señalan que en la bahía no existen fuentes antropogénicas para este metal y el Ni presente es producto de procesos naturales.

Zinc

La relación Zn-Fe muestra 2 estaciones enriquecidas (13 y 21), ambas localizadas cerca de Punta Banda (Fig. 8). Los resultados indican que los escasos enriquecimientos por Zn están restringidos a ciertas áreas de depositación. En general, el Zn en la BTS puede ser afectado por diversos factores naturales y antropogénicos, como las surgencias, tamaño de grano, aporte detrítico, dispersión del material dragado y descargas de aguas residuales. Como consecuencia de lo anterior, los resultados se enmascaran y es difícil discernir sobre la principal fuente de enriquecimiento en las estaciones 13 y 21. Vargas-Márquez (1995) y Sandoval-Salazar (1999) atribuyen los enriquecimientos de Zn en la BTS al material dragado del Puerto de Ensenada y a los aportes terrígenos de los diferentes arroyos que desembocan en la bahía.

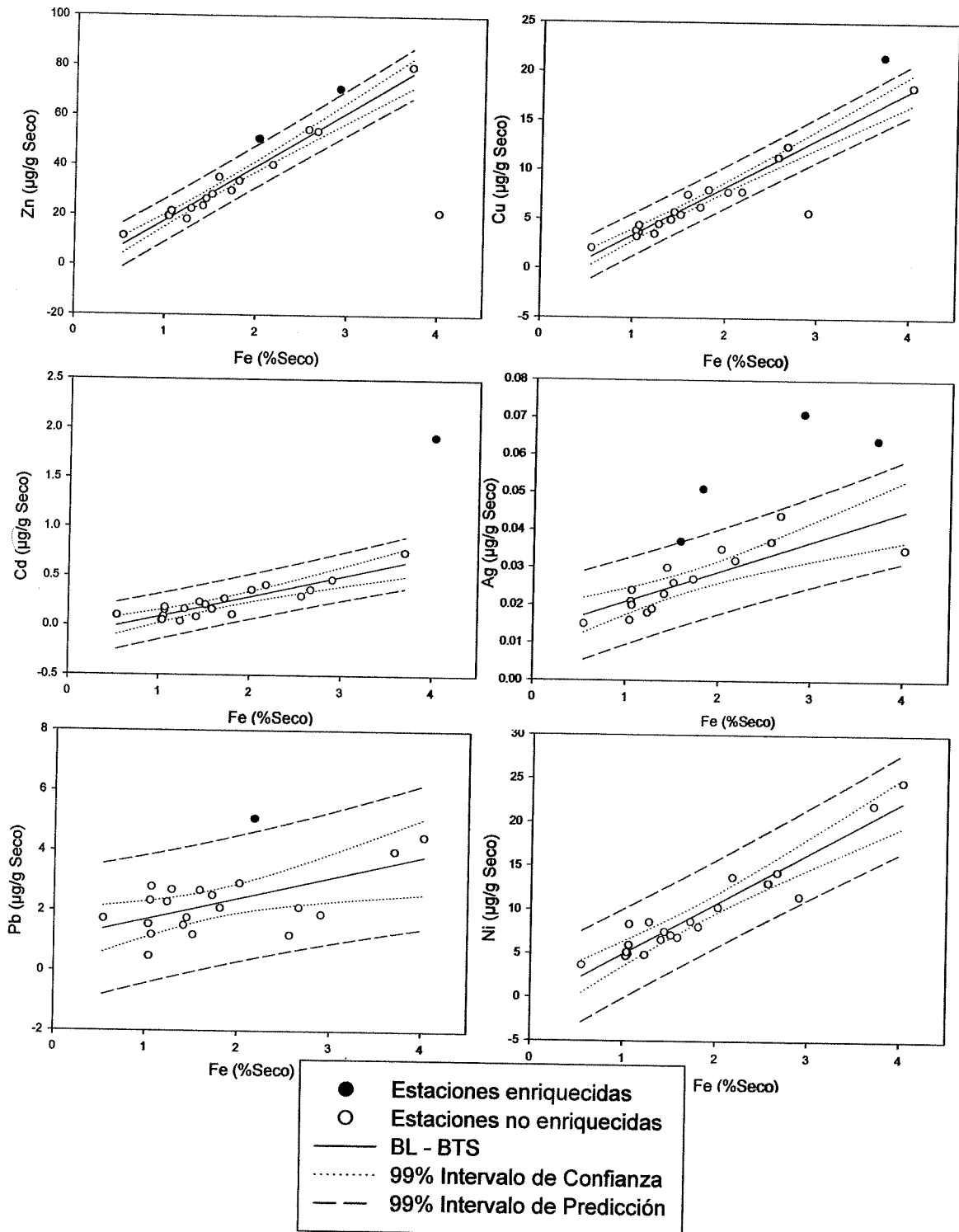


Figura 8. Razón Metal-Fe en sedimentos superficiales de la Bahía de Todos Santos. Las estaciones dentro del intervalo de predicción (○) son consideradas no contaminadas; las estaciones sobre el intervalo de predicción (●) se consideran enriquecidas.

Cobre

De acuerdo a la relación Cu-Fe se presenta una estación enriquecida (19) (Fig. 8) localizada en el área del cañón submarino, en la zona de tiro de sedimento dragado del Puerto de Ensenada. Adelson *et al.* (2001) mencionan que el Cu es utilizado en grandes cantidades en la actividad industrial, por lo que altos niveles en ambientes costeros están asociados con descargas de aguas municipales y reparaciones de barcos (Gibbs y Guerra, 1997). Vargas-Márquez (1995) encontró enriquecimientos de Cu en el Puerto de Ensenada y lo asoció a fuentes antropogénicas como son la pintura que se utiliza como agente antiincrustante y la escoria metálica.

En general, el material sedimentario de la rada portuaria de Ensenada es de grano fino, lo que le permite la acumulación de una mayor concentración de metales que los sedimentos de grano grueso porque poseen una mayor área superficial. Asimismo, durante un evento de dragado se transporta aproximadamente 3.04 toneladas de Cu del puerto a las coordenadas 31°48' latitud Norte y 116°45' longitud Oeste, donde se localizan las estaciones 18 y 19. Si se considera que los metales en los sedimentos de la zona portuaria se encuentran en un medio anóxico, el ser dragados y colocados en un ambiente oxidante como lo es el cañón submarino (zona de acumulación) permite su precipitación asociados a oxihidróxidos de Fe y Mn, adsorbidos por la superficies de partículas o incorporados en material biogénico (Morford *et al.*, 1999). Lo anterior sugiere que el enriquecimiento de Cu en la estación 19 se debe al material dragado del Puerto de Ensenada y al efecto del tamaño de

grano. La estación 18, que también está ubicada dentro de la zona usada para el vertimiento del material de dragado, no presenta enriquecimiento de Cu, tal como sucede en la estación 19, por lo anterior, se cree que las descargas del material dragado en el puerto fueron más intensas y continuas en la estación 19 que en la 18.

Cadmio

El Cd existe en el océano y en los sedimentos como Cd (II) y tiene un comportamiento tipo nutriente (Morford *et al.*, 1999). Algunos autores mencionan que las aguas de surgencia constituyen una fuente importante de Cd en las costas de Baja California (Sañudo-Wilhelmy y Russell-Flegal, 1996; Segovia-Zavala *et al.*, 1998; Gutiérrez-Galindo *et al.*, 1994). Así mismo, Sañudo-Wilhelmy y Russell-Flegal (1991) mencionan que la distribución de Cd en las aguas costeras de Baja California es causada por procesos naturales y los fenómenos de surgencias contribuyen con el 99% de la concentración de Cd en el agua, mientras que el 1% de Cd tiene un origen antropogénico.

Los resultados de la relación Cd-Fe indican que la estación 20 de la BTS se encuentra enriquecida (Fig. 8). Dichos resultados coinciden con los obtenidos por Vargas-Márquez (1995) y Sandoval-Salazar (1999), quienes también encontraron enriquecimiento de Cd en la zona comprendida entre las Islas Todos Santos y Punta Banda, y sugieren que este enriquecimiento se debe a una fuente natural como son las surgencias. No obstante, resulta complicado aseverar que el enriquecimiento por Cd se deba solamente a los

eventos de surgencias. No hay que pasar por alto el hecho de que esta zona también se encuentra cercana a el punto de vertimiento de materiales dragados provenientes del puerto. Otro probable factor es la morfología de esta zona, ya que en el cañón funciona como una trampa de materiales biogénicos y sedimentos finos.

Plomo

De acuerdo a la relación Pb-Fe encontrada en este trabajo, la estación 17, la cual se localiza al norte de las Islas Todos Santos, se encuentra enriquecida (Fig. 8). En general, el Pb es un metal tóxico, cuya entrada principal a los sistemas costeros es en forma particulada vía atmósfera (Clozel *et al.*, 2006). Entre las posibles fuentes de contaminación eólica por Pb destaca la combustión de productos de petróleo (gasolina y aceite diesel), actividades industriales y procesos metalúrgicos (Rafiq *et al.*, 2006). Estudios realizados en la zona, como el de Sandoval-Salazar (1999) reporta para la BTS enriquecimientos de Pb al norte de las islas asociados a un posible transporte atmosférico proveniente de la ciudad de Ensenada. Por otro lado, Muñoz-Barbosa *et al.* (2000) encontró que la concentración de Pb en el mejillón *Mytilus californianus* de la costa noroccidental de Baja California se encuentra estrechamente ligada a fuentes antropogénicas. Esto nos sugiere que el enriquecimiento en la estación 17 tiene un origen eólica producto del uso de combustibles fósiles y actividades industriales de la ciudad de Ensenada, debido a que no se observa otra fuente cercana de Pb, así como al efecto del

tamaño de grano, ya que las estaciones adyacentes (15, 16 y 18) a este lugar presentan sedimentos más gruesos.

Plata

El análisis de la relación Ag-Fe muestra cuatro estaciones enriquecidas (4, 18, 19 y 21) (Fig. 8). La Ag ha sido reportada como un buen trazador de descargas de aguas municipales en los ambientes marinos (Sañudo-Wilhelmy y Russell-Flegal, 1992). Por consiguiente, el hecho de que exista una zona enriquecida frente al arroyo El Gallo (4), dos más en el área donde se deposita el material dragado del puerto (18 y 19) y tomando en cuenta que en el puerto descargan los arroyos Ensenada y El Gallo, sugiere que estos enriquecimientos tienen su origen en las descargas de aguas residuales, lo cuál, coincide con Gutiérrez-Galindo y Muñoz-Barbosa (2001), quienes reportan que la Ag en la BTS se encuentra asociada a las descargas de aguas municipales.

6.4. Relación de los metales con el carbono orgánico y el tamaño de grano

La distribución espacial del Fe, Mn, Ni, Zn, Cu, Co, Cd, Pb y Ag fue muy similar al CO y tamaño de grano, los cuales presentaron un aumento en la concentración hacia las afueras de la BTS, registrándose las máximas concentraciones en la zona del cañón submarino entre las Islas Todos Santos y Punta Banda. Esto está de acuerdo con Villaescusa-Celaya *et al.* (1997), quienes encontraron que el tamaño de grano, los oxihidróxidos de Fe y Mn y la

materia orgánica, constituyen las principales fases que acumulan metales pesados en los sedimentos.

Las correlaciones significativas ($P < 0.05$) entre los metales (Cu ($r = 0.97$), Ni ($r = 0.94$), Fe ($r = 0.89$), Co ($r = 0.89$), Cd ($r = 0.79$), Zn ($r = 0.59$), Pb ($r = 0.58$), Mn ($r = 0.52$) y Ag ($r = 0.48$)) y el CO (Tabla 7), sugieren que este último puede estar influyendo en la concentración de los metales pesados en los sedimentos, pues como ya se ha encontrado en otros trabajos, esta variable puede servir como una matriz para formar complejos y secuestrar al metal disuelto (Daskalakis *et al.*, 1995). No obstante la correlación entre el CO y los metales en la BTS, es muy probable que sea indirecta, producto de la distribución del tamaño de grano.

La distribución del tamaño de grano en los sedimentos se considera como uno de los factores más importantes que influyen en las concentraciones naturales de los metales (Windom *et al.*, 1989). Esto debido a que los sedimentos finos poseen un área superficial mayor que los sedimentos gruesos, favoreciendo los procesos de adsorción (Wang *et al.*, 2003). En este trabajo se encontró que el porcentaje de sedimento fino ($< 63 \mu\text{m}$) correlacionó significativamente ($P < 0.05$) con la concentración del Co ($r = 0.91$), Fe ($r = 0.90$), Ni ($r = 0.88$), Cu ($r = 0.84$), Zn ($r = 0.74$), Cd ($r = 0.69$), Mn ($r = 0.65$), Ag ($r = 0.64$) y Pb ($r = 0.59$), lo cual sugiere que la concentración de estos metales en los sedimentos de la BTS también está influenciada por el tamaño de grano (Tabla 7).

Tabla 7. Coeficiente de correlación de Pearson para todos los parámetros geoquímicos medidos en los sedimentos superficiales de la BTS. Donde Z corresponde a la profundidad y %<63 μm a la fracción fina del sedimento.

	%Fe	Mn	Cu	Ni	Zn	Co	Cd	Pb	Ag	Z	%<63 μm
Mn	0,79										
Cu	0,91	0,55									
Ni	0,95	0,61	0,94								
Zn	0,72	0,78	0,62	0,59							
Co	0,99	0,76	0,92	0,96	0,75						
Cd	0,82	0,50	0,77	0,88	0,24	0,78					
Pb	0,56	0,23	0,56	0,65	0,26	0,58	0,61				
Ag	0,69	0,84	0,54	0,50	0,89	0,71	0,27	0,19			
Z	0,78	0,43	0,76	0,83	0,33	0,78	0,82	0,65	0,43		
%<63 μm	0,90	0,65	0,84	0,88	0,74	0,91	0,69	0,59	0,64	0,65	
CO	0,89	0,52	0,97	0,94	0,59	0,89	0,79	0,58	0,48	0,78	0,80

Los valores resaltados en negrita representan un coeficiente de correlación significativo ($P < 0.05$).

6.5. Comparación con la guía de calidad en los sedimentos

La comparación de los valores máximos de Cu ($21.50 \mu\text{g g}^{-1}$), Pb ($5.07 \mu\text{g g}^{-1}$), Ag ($0.07 \mu\text{g g}^{-1}$) y Zn ($79.68 \mu\text{g g}^{-1}$) en este estudio con los valores de la guía de calidad en los sedimentos marinos de la National Status and Trends Program (NOOA) de Estados Unidos de América (Long *et al.*, 1995) que presentan efectos de toxicidad de rango bajo (Cu $34 \mu\text{g g}^{-1}$, Pb $47 \mu\text{g g}^{-1}$, Ag $1.0 \mu\text{g g}^{-1}$ y Zn $150 \mu\text{g g}^{-1}$) y de rango medio (Cu $270 \mu\text{g g}^{-1}$, Pb $218 \mu\text{g g}^{-1}$, Ag $3.7 \mu\text{g g}^{-1}$ y Zn $410 \mu\text{g g}^{-1}$) sugiere que la BTS es una zona que no está significativamente impactada por estos elementos.

Sin embargo, el Cd en la estación 20 ($1.92 \mu\text{g g}^{-1}$) y el Ni en la 19 ($21.98 \mu\text{g g}^{-1}$) y 20 ($24.63 \mu\text{g g}^{-1}$) exceden los valores de efectos de toxicidad de rango bajo (Cd $1.2 \mu\text{g g}^{-1}$ y Ni $21 \mu\text{g g}^{-1}$) de la guía de calidad en los sedimentos marinos de la NOAA, por lo que es posible que existan zonas impactadas por estos elementos en la BTS. Sin embargo, es posible que su origen no se deba a fuentes antropogénicas sino a fenómenos físicos como las surgencias que son comunes en la zona y, de acuerdo a varios autores, responsables por las altas concentraciones no solo de Cd, sino también de Ni, frente a las costas de Baja California (Sañudo-Wilhelmy y Russell-Flegal, 1996; Segovia-Zavala *et al.*, 1998).

7. CONCLUSIONES

Los sedimentos superficiales de la BTS presentan para el Fe, Mn, Cu, Ni, Zn, Co, Cd, Pb y Ag una concentración promedio de 1.8%, 177, 7.2, 9.5, 33.4, 6.1, 0.3, 2.3 y 0.03 $\mu\text{g g}^{-1}$ (peso seco). Estas concentraciones se encuentran dentro del rango natural para sedimentos marinos y proveen una línea base para estudiar el impacto de futuras actividades industriales en la bahía.

En general, la distribución espacial de la concentración de metales pesados en los sedimentos superficiales de la BTS, muestra un patrón de concentraciones menores en las zonas costeras internas de la bahía y mayores en la zona del cañón submarino. Este comportamiento está influenciado por el tamaño de grano de los sedimentos y la concentración del Fe.

Existe correlaciones significativas ($P < 0.05$) entre el tamaño de grano, el carbono orgánico y la batimetría y la concentración de Fe, Mn, Cu, Ni, Zn, Co, Cd, Pb y Ag, lo que indica que la distribución de los metales estudiados en los sedimentos superficiales de la BTS está siendo controlada por estos factores.

La proporción de estaciones de muestreo que mostraron enriquecimientos de metales (relación metal-Fe) varió de 4.8 a 19% para Mn, Cu, Co, Cd, Pb, Zn y Ag. Las zonas más impactadas por los metales

considerados antropogénicos fueron la zona del cañón submarino (Cu y Ag) y la zona al norte de las islas Todos Santos (Pb).

La plata es el único metal, cuya distribución espacial y enriquecimientos estuvo directamente relacionada con fuentes antropogénicas como las descargas de aguas residuales.

El cañón submarino es una zona de acumulación de metales pesados en la BTS, la concentración de los metales Fe, Mn, Cu, Ni, Co, Cd y Ag fueron 2.1, 1.8, 2.3, 2.1, 1.8 y 4.2 veces respectivamente la concentración promedio en el resto del área de la bahía. En esta zona la dinámica de las corrientes favorece la acumulación de sedimentos finos y con ello la concentración de los metales. Además, también se encuentra bajo la influencia de fuentes antropogénicas, como las actividades de dragado del Puerto de Ensenada.

8. REFERENCIAS

- Adelson, J., G. Helz y C. Millar. 2001. Reconstructing the rise of recent coastal anoxia; molybdenum in Chesapeake bay sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 65 (2): 237-252.
- Argote-Espinoza, M. L., M. Buenrostro y C. Morales-Zúñiga. 1975. Distribución de los parámetros salinidad y temperatura y tendencia de la circulación en la Bahía de Todos Santos, Baja California. Memorias de la primera reunión de los centros de investigación en Baja California y la Institución SCRIPPS de oceanografía. CICESE, Ensenada Baja California. 3-30 pp.
- Barrera-Gaona, J. 1998. Patrón de dispersión de sedimentos en la Bahía de Todos Santos, B. C. México. Tesis de licenciatura, Universidad Autónoma de Baja California, Ensenada, B.C. 54 pp.
- Canavan, R. W., P. V. Cappellen, J. J. G. Zwolsman, G. A. Van den Berg and C. P. Slomp. 2007. Geochemistry of trace metals in a fresh water sediment: field result and diagenetic modeling. *Science of the Total Environment*. 381:263-279.
- Carreón-Martínez, L. B., M. A. Huerta-Díaz, C. Nava-López y A. Siqueiros-Valencia. 2002. Levels of reactive mercury and silver in sediments from the Port of Ensenada, Baja California, México. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. 68: 138-147.

- Clozel, B., V. Ruban, C. Durand y P. Conil. 2006. Origen and mobility of heavy metals in contaminated sediments from retention and infiltration ponds. *Applied Geochemistry*. 21: 1781-1798.
- Daesslé, L.W., S. E. Ramos, J. D. Carriquiry y V. F. Camacho. 2002. Clay dispersal and the geochemistry of manganese in the northern Gulf of California. *Continental Shelf Research*. 22: 1311-1323.
- Daskalakis, K. D. y T. P. O'connor. 1995. Normalization and element sediment contamination in the coastal United States. *Environmental Science and Technology*. 29: 470 – 477.
- Encalada-Fleites, R. y E. Millán-Núñez. 1990. Impacto de las aguas residuales industriales y domésticos sobre las comunidades bentónicas de la Bahía de Todos Santos, Baja California, México. *Ciencias Marinas*. 16 (4): 121-139.
- Feng, H. J., Cochran K., Lwiza H., Brownawell J. y Hirschberg D. J. 1998. Distribution of heavy metal and PCB contaminants in the sediments of an urban estuary: The Hudson River. *Marine Environmental Research*. 45(1):69-88.
- Fichet, D., G. Radenac y P. Miramand. 1998. Experimental studies of impacts of harbour sediments resuspension to marine invertebrates larvae: Bioavailability of Cd, Cu, Pb and Zn and toxicity. *Marine Pollution Bulletin*. 36 (7): 509-518.
- Gallegos-Gallegos, J. J. Comunicación personal 2007. Administración Portuaria Integral. Ensenada, Baja California, México.

- Garnier, M. J., M. Khanh Pham, P. Ciffroy y J. M. Martin. 1997. Kinetics of trace element complexation with suspended matter and with filterable ligands in freshwater. *Environmental Science and Technology*. 31: 1597 – 1606.
- Gibbs, R. J. y C. Guerra. 1997. Metals of the bottom muds in Belice City harbor, Belice. *Environmental Pollution*. 98:135-138.
- Griscom, S. B., N. S. Fisher y S. N. Luoma. 2000. Geochemical influences on assimilation of sediment – bound metals in clams and mussels. *Environmental Science and Technology*. 34 : 91 – 99.
- Gutiérrez–Galindo, E. A., A. Muñoz-Barbosa. 2001. Short-term temporal variability of Ag, Cd and Cu in *Mytilus californianus* and the effectiveness of this organism as a bioindicator. *Ciencias Marinas*. 27 (2): 269-288.
- Gutiérrez–Galindo, E. A., A. Muñoz-Barbosa. 2003. Geographic variability of the concentration of Hg, Co, Fe and Ni in mussels *Mytilus californianus* (Conrad, 1837) from the coast of Baja California. *Ciencias Marinas*. 29 (1): 21-34.
- Gutiérrez–Galindo, E. A., G. Flores–Muñoz, V. Ortega–Lara and J. A. Villaescua–Celaya. 1994. Heavy metals in coastal sediments of the Baja California (México)-California (USA) border zone. *Ciencias Marinas*. 20 (1): 105 – 124.
- Hyötyläinen, T. y A. Oikari 1999. Assessment of toxicity hazards of dredged lake sediment contaminated by creosote. *Science of the Total Environment*. 243/244: 97-105.
- INEGI, 2006. Cuaderno estadístico municipal Ensenada.

- Jiménez-Pérez, L.C., F. Molina-Perálta y E. Núñez-Fernández., 1992. Efectos de las aguas residuales sobre la Macrofauna bentónica de Playas arenosas en la Bahía de Todos Santos. *Ciencias Marinas*. 18(1): 35-54.
- Keil, R., F. Hu, E. Tsamakis y J. Hedges. 1994. Mineralogical and textural controls on the organic composition of coastal marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 58: 879-893.
- Keskin, Y. Ruhtan Baskaya, Oguz Özyaral, Türkan Yurdun, Nimet Emel Lüleci y Osman Hayran. 2007. Cadmium, lead, mercury and copper in fish from the Marmara Sea, Turkey. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. 78: 258–261.
- Lobato-Trejo, E. R., M. I. Ramírez-Aguilar, X. Flores-Vidal, M. L. Argote-Espinoza, F. Plaza-Flores, C. Morales-Zuñiga, S. Czitrom-Baus y C. Rendón. 2005. Circulación en la Bahía de Todos Santos, Baja California, México. Campañas: BTS070804 y BTS130804. *Comunicaciones Académicas, Series Oceanografía Física*. CICESE, Ensenada Baja California. 54 pp.
- Long, E. R., D. D. MacDonald, S. L. Smith y F. D. Calder. 1995. Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments. *Environmental Management*. 19: 81-97
- Mayer, L. M. 1993. Organic matter at the sediment-water interface. In: Engel M. and Macko S. (eds.) *Organic Geochemistry: Principles and applications*. *Topics in Geology*, Vol. 11, Plenum Press. 171-184 pp.

- Mendoza-Vega, E. 1996. Origen y transporte de algunos hidrocarburos poliaromáticos en sedimentos recientes de la Bahía de Todos Santos, B. C. México. Tesis de licenciatura, Universidad Autónoma de Baja California, Ensenada, B.C. 79 pp.
- Millán-Núñez, E. F. J. Ortiz-Cortez y S. Álvarez-Borrego. 1981. Variabilidad temporal y espacial de nutrientes y fitoplancton en una laguna costera a finales de verano. *Ciencias Marinas*. 7:103-126.
- Morford, J. L. y Emerson S. 1999. The geochemistry of redox sensitive trace metals in sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 63 (11/12): 1735-1750.
- Muñoz-Arriola, F. 1994. Variabilidad de Cd, Cu y Pb en los aportes de aguas residuales del arroyo El Gallo a la Bahía de Todos Santos durante el periodo Mayo-Diciembre de 1991. Tesis de licenciatura, Universidad Autónoma de Baja California, Ensenada, B.C. 69 pp.
- Muñoz-Barbosa, A., E. A. Gutiérrez-Galindo y G. Flores-Muñoz. 2000. *Mytilus californianus* as an indicator of heavy metals on the northwest coast of Baja California, México. *Marine Environmental Research*. 49: 123-144.
- Muñoz-Barbosa, A., E. A. Gutiérrez-Galindo, J. A. Segovia-Zavala, F. Delgadillo-Hinojosa y G. Sandoval-Salazar. 2004. Trace metal enrichment in surficial sediments of the northwest coast of Baja California, Mexico. *Marine Pollution Bulletin*. 48: 587-603.

- Nava-López, M. del C. 2002. Biogeoquímica de metales traza en sedimentos frente a la costa noroccidental de Baja California, México. Tesis de doctorado, Universidad Autónoma de Baja California, Ensenada, B.C. 154 pp.
- Orozco-Borbón, M. V. y J. A. Segovia-Zavala. 1986. Bacteriological quality of the mussel *Mytilus californianus* in the northwestern shoreline of Baja California, México. *Ciencias Marinas*. 12(1): 7-17.
- Orozco-Borbón, M. V., J. A. Segovia-Zavala, F. Delgadillo-Hinojosa y A. Muñoz-Barbosa. 1994. Bacteriological study of seawater for the culture of bivalve molluscs in Baja California. *Ciencias Marinas*. 20(2): 183-198.
- Orozco-Borbón, M. V., R. Rico-Mora, S. B. Weisberg, R. T. Noble, J. H. Dorsey, M. K. Leecaster y C. D. McGee. 2006. Bacteriological water quality along the Tijuana-Ensenada, Baja California, México shoreline. *Marine Pollution Bulletin*. 52: 1190-1196.
- Pérez-Morga, N. 2004. Características de la circulación y dispersión de contaminantes frente al arroyo El Gallo, en la Bahía de Todos Santos, Baja California, México. Tesis de maestría, Universidad Autónoma de Baja California, Ensenada, B.C. 128 pp.
- Pinto, E., T. C. S. Sigaud-Kutner, M. A. S. Leitao, O. K. Okamoto, D. Morse y P. Colepicolo. 2003. Heavy metal – inducer oxidative stress in algae. *Journal of Phycology*. 39: 1008 – 1018.

- Qian, Y., M. H. Zheng, L. Gao, B. Zhang, W. Liu, W. Jiao, X. Zhao y K. Xiao. 2005. Heavy metal contamination and its environmental risk assessment in surface sediments from Lake Dongting, People's Republic of China. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. 75:204–210.
- Rainbow, P. S., D. J. H. Phillips y M. H. Depledge. 1990. The significance of trace metal concentrations in marine invertebrates: A need for laboratory investigation of accumulation strategies. *Marine Pollution Bulletin*. 21 (7), 321-324.
- Rafiq, N., Z. T. Maqsood y Z. Parveen. 2006. Lead and Cadmium in wheat grain. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. 76: 1044-1052.
- Ramírez-Gutiérrez, S. C. 1999. Fijación de mitílidos sobre colectores artificiales en la Bahía de Todos Santos, B. C. México. Tesis de licenciatura, Universidad Autónoma de Baja California, Ensenada, B.C. 42 pp.
- Ríos-Mendoza, L. M. 1994. Hidrocarburos clorados en sedimentos superficiales de la costa Noroccidental fronteriza México-EUA y Bahía de Todos Santos, B. C. México. Tesis de maestría, Universidad Autónoma de Baja California, Ensenada, B.C. 84 pp.
- Riveroll-Schroeder, E. G. 1985. Distribución de materia orgánica en sedimentos de la Bahía de Todos Santos, Baja California. Tesis de licenciatura, Universidad Autónoma de Baja California, Ensenada, B.C. 26 pp.

- Sandoval-Salazar, G. 1999. Metales pesados en sedimentos superficiales de la cuenca de las Californias: Frontera México – E.U.A. a Bahía Todos Santos, Ensenada, Baja California, México. Tesis de maestría, Universidad Autónoma de Baja California, Ensenada, B.C. 55 pp.
- Sañudo-Wilhelmy, S. A. y A. Russell-Flegal. 1991. Trace elements distribution in coastal waters along USA Mexican boundary: relative contribution of natural processes vs. anthropogenic inputs. *Marine Chemistry*. 33: 371-392.
- Sañudo-Wilhelmy, S. A. y A. Russell-Flegal. 1992. Anthropogenic silver in the Southern California bight: a new tracer of sewage in coastal waters. *Environmental Science and Technology*. 6: 2147 – 2151.
- Sañudo-Wilhelmy, S. A. y A. Russell-Flegal. 1996. Trace metal concentrations in the Surf Zone and Coastal Waters off Baja California, Mexico. *Environmental Science and Technology*. 30: 1575 – 1580.
- Sañudo-Wilhelmy, S. A., A. Morales-Yáñez and J. A. Vargas-Flores. 1984. Contaminación fecal en la Bahía de Ensenada, Baja California, México. *Ciencias Marinas*. 10 (1):7-17.
- Schiff, C. K., M. J. Allen, E. Y. Zeng y S. M. Bay. 2000. Southern California. *Marine Pollution Bulletin*. 41: 76-93.
- Schiff, K. C. y S. B. Weisberg. 1999. Iron as a referente element for determining trace metal enrichment in Southern California coastal shelf sediments. *Marine Environmental Research*. 48: 161-176.

- Secretaría de Marina. 1974. Estudio geográfico de la región de Ensenada, Baja California, México. Dirección General de Oceanografía y Señalamiento Marítimo. 462 pp.
- Segovia-Zavala, J. A., F. Delgadillo-Hinojosa, y S. Alvarez-Borrego. 1998. Cadmium in the coastal upwelling area adjacent to the California-Mexico border. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*. 46: 475-481.
- Segovia-Zavala, J. A., F. Delgadillo-Hinojosa, R. Vidal-Talamantes, A. Muñoz-Barbosa y E. A. Gutiérrez-Galindo. 2003. *Mytilus californianus* transplanted as upwelling bioindicators to two areas off Baja California, México. *Ciencias Marinas*. 29(4B): 665-675.
- Sengör, S. S., N. F. Spycher, T. R. Ginn, R. K. Sani y B. Peyton. 2007. Biogeochemical reactive-diffusive transport of heavy metals in Lake Coeur d'Alene sediments. *Applied Geochemistry*. En prensa.
- Shumilin E., F. Paez-Osuna, C. Green-Ruiz, Dmitry Sapozhnikov, G. D. Rodríguez-Meza y L. Godinez-Orta. 2001. Arsenic, antimony, selenium and other trace elements in sediments of the La Paz Lagoon, Peninsula of Baja California, Mexico. *Marine Pollution Bulletin*. 42(3):174 – 178.
- Steinberg A. y Stein E.D. 2004. Effluent discharges to the southern California Bight from large municipal waste water treatment facilities in 2001 and 2002, In: S.B. Weisberg and D. Elmore (eds.), Southern California Coastal Water Research Project Biennial Report 2003-2004. Southern California Coastal Water Research Project. Westminsler, C.A. pp 2-15.

- Sunda, W. G. y S. A. Huntsman. 1995. Regulation of copper concentration in the oceanic nutricline by phytoplankton uptake and regeneration cycles. *Limnology and Oceanography*. 40 (1): 132 – 137.
- Tankere-Muller, S., H. Zhang, W. Davison, N. Finke, O. Larsen, H. Stahl y R. N. Glud. 2007. Fine scale remobilisation of Fe, Mn, Co, Ni, Cu and Cd in contaminated marine sediment. *Marine Chemistry*. 106:192-207.
- Valdés, J., G. Vargas, A. Sifeddine, L. Ortlieb y M. Guíñez. 2005. Distribution and enrichment evaluation of heavy metals in Mejillones Bay (23°S), Northern Chile: Geochemical and statistical approach. *Marine Pollution Bulletin*. 50: 1558-1568.
- Vargas-Márquez, I.P.R. 1995. Metales pesados y su fracción química en sedimentos de la Bahía de Todos Santos, Baja California, México. Tesis de maestría, Universidad Autónoma de Baja California, Ensenada, B.C. 86 pp.
- Venegas C., S. Espina, A. V. Botello y S. Villanueva. 1997. Acute toxicity and synergism of cadmium and zinc in white shrimp, *Penaeus setiferus*, juveniles. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. 58: 87 – 92.
- Vera-González, R., T. Nassar-Prado y L. Martínez-Zabatdeny. 1998. Informe de calidad de agua y producto de la zona de cultivo de moluscos “Rincón de Ballenas”.

- Villaescusa–Celaya, J. A. 1996. Metales pesados y coprostanol en sedimentos costeros como indicadores de contaminación por aguas residuales en la región fronteriza de Baja California, México – California, E.U.A. Tesis de maestría, Universidad Autónoma de Baja California, Ensenada, B.C. 81 pp.
- Villaescusa–Celaya, J. A., E. A. Gutiérrez-Galindo y G. Flores-Muñoz. 1997. Heavy metals in geochemical sediment fractions of the border region between Baja California, México and California, USA. *Ciencias Marinas*. 23(1): 43-70.
- Villegas-Jiménez, A. 1994. Determinación de algunos hidrocarburos alifáticos y poliaromáticos en sedimentos recientes de la Bahía de Todos Santos. Tesis de licenciatura, Universidad Autónoma de Baja California, Ensenada, B.C. 81 pp.
- Wang, S. X., S. Z. Zhang y X. Q. Shan. 2003. Fractionation of heavy metals in different particle-size sediments and its relationship with heavy metal pollution. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. 71: 873 – 880.
- Windom, H. L., A. J. Schropp, F. D. Calder, J. D. Ryan, R. G. Smith, L. C. Burney, F. G. Lewis y C. H. Rawlinson. 1989. Natural trace metal concentrations in estuarine and coastal marine sediments of the southeastern United States. *Environmental Science and Technology*. 23 : 314-320.

- Wirth, E. F., G. I. Scott, M. H. Fulton, R. F. Van Dolah, P. P. Maler, N. Huddley, J. W. Daugonmali y P. B. Key. 1996. In situ monitoring of dredged water spoil sites using the oyster *Crassostrea virginica*. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*. 30: 340-348.
- Zoumis, T., A. Schmidt, L. Grigorova y W. Calmano. 2001. Contaminants in sediments: remobilization and demobilization. *Science of the total Environment*. 266: 195-202.