

**UNIVERSIDAD AUTONOMA DE BAJA
CALIFORNIA**

FACULTAD DE CIENCIAS MARINAS

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES OCEANOLOGICAS

**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

**Que para obtener el grado de MAESTRO EN CIENCIAS EN OCEANOGRAFIA
COSTERA**

PRESENTA

GASPAR SANDOVAL SALAZAR

Ensenada, B. C., México, noviembre de 1999.

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE BAJA CALIFORNIA

FACULTAD DE CIENCIAS MARINAS

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES OCEANOLOGICAS

Metales Pesados en Sedimentos Superficiales de la Cuenca de las Californias: Frontera
México-E.U.A. a Bahía Todos Santos, Ensenada, Baja California, México.

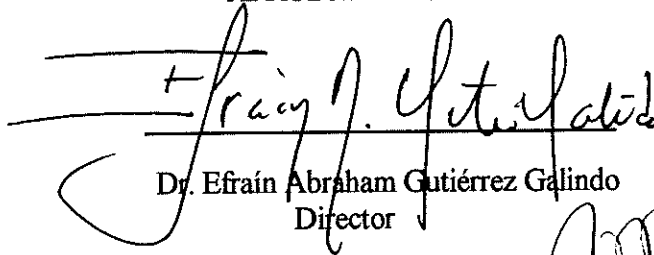
TESIS

Que para obtener el grado de MAESTRO EN CIENCIAS EN OCEANOGRAFIA
COSTERA

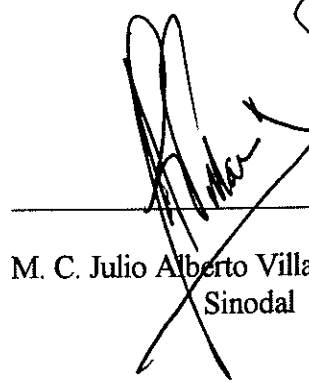
PRESENTA

GASPAR SANDOVAL SALAZAR

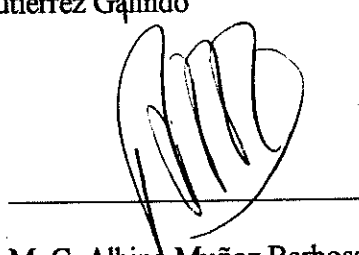
APROBADA POR



Dr. Efraín Abraham Gutiérrez Galindo
Director



M. C. Julio Alberto Villaescusa Celaya
Sinodal



M. C. Albino Muñoz Barbosa
Sinodal

Ensenada, B. C., México, noviembre de 1999.

RESUMEN

Con el objetivo de estudiar la distribución espacial de Cd, Ag, Pb, Cu, Cr, Fe, Mn, Ni, Zn y Co, se colectaron 72 muestras de sedimentos superficiales desde la frontera México-E.U.A. a Bahía Todos Santos. Las muestras se tomaron durante dos cruceros oceanográficos realizados en 1998: el primero del 31 de agosto al 5 de septiembre y el segundo el día 21 de septiembre. La ubicación de las estaciones de muestreo se estableció en base a un diseño estratificado mediante el cual se dividió el área de estudio en tres zonas que incluyeron 28, 21 y 23 estaciones en las zonas norte, centro y sur, respectivamente. Al oeste la zona de estudio se limitó por la isóbata de los 200 m. Las concentraciones promedio ($\mu\text{g g}^{-1}$ peso seco) de metales en los sedimentos superficiales fueron Cd (0.097), Ag (0.028), Pb (1.94), Cu (6.99), Cr (15.7), Fe (16879), Mn (152), Ni (12.5), Zn (25.5) y Co (6.07). En general, se encontró que las estaciones más enriquecidas se localizaron en el sur de la zona de estudio, específicamente en los alrededores de las Islas de Todos Santos. Entre los elementos más enriquecidos destacan el cadmio, plata, cobre, plomo y zinc. En lo que respecta al Cd, este enriquecimiento puede estar relacionado con el aporte de Cd por surgencias, incorporación a las partículas y a los sedimentos posteriormente. Por otro lado, los enriquecimientos de Ag, Cu, y Pb, pueden deberse a que en esta área se desechan los sedimentos, producto del dragado del puerto de Ensenada. De acuerdo a la relación entre la concentración de los metales y el porcentaje de sedimento fino ($<63\mu$), el porcentaje de estaciones enriquecidas varió del 4 al 7% para Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn y Ag. Los gradientes de concentración que presentaron la mayoría de los metales estudiados fue de sur a norte. Se identificó a la zona sur como la zona geográfica más impactada por metales pesados en los sedimentos.

DEDICATORIA

A MIS DOS AMORES RITA

MARCELAY AIME MARCELA

A LA GRANDE POR EL AMOR

QUE ME BRINDA CADA DIA

Y A LACHICA POR SER LA
MAS GRANDE
MOTIVACION
DE MI VIDA.

A MIS PADRES POR ESTAR

SIMPRE EN EL MOMENTO

QUE MAS LOS NECESITO

Y ADEMAS POR EL AMOR

QUE SIMPRE ME HAN
SABIDO BRINDAR.

A MIS HERMANOS POR

ESTAR SIMPRE AHI QUE HE

NECESITADO APOYO DE

CUALQUIER TIPO Y POR LA

CONFIANZA QUE SIMPRE

ME HAN TENIDO.

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Autónoma de Baja California, por el financiamiento del proyecto y por las facilidades para realizar esta investigación.

A SIMAC por el apoyo para la realización de este estudio a través del convenio 97 – 01 – 06 - 006.

Al M en C Albino Muñoz Barbosa por haber estado siempre en el momento apropiado y con la disponibilidad de ayudarme, además gracias por brindarme su amistad profesor y por saber comprender mi situación en todo momento, Gracias por ser mi amigo.

Al Dr Efraín Abraham Gutiérrez Galindo por permitirme realizar este trabajo.

Al M en C Julio Alberto Villaescusa Celaya, por sus consejos, buenos momentos y por estar siempre dispuesto a ayudar.

Al Oc. Arturo Siqueiros por la ayuda brindada en el espectrofotómetro de absorción atómica y por ser un buen amigo.

A los Drs. Jose Vinicio Maciaz Zamora, Miguel Angel Huerta, Pedro Castro y de todo aquel que se sienta aludido.

INDICE

	Página
1. INTRODUCCION	1
2. OBJETIVOS	5
3. MATERIALES Y MÉTODOS	7
3.1 Descripción del área de estudio	7
3.2 Colecta de muestras	7
3.3 Limpieza de materiales	9
3.4 Análisis de metales en sedimentos	9
3.5 Características del sedimento	9
3.6 Cuantificación de metales en sedimentos	10
3.7 Procesamiento de datos	10
3.7.1 Cálculo del enriquecimiento de metales	10
3.7.2 Cálculo del enriquecimiento en base a datos de Thompson <i>et al.</i> , 1987	12
3.7.3 Cálculo del enriquecimiento en base a la relación metal sedimento $<63\mu$	13
4. RESULTADOS	15
4.1 metales en sedimentos	15
5. DISCUSION	37
6. CONCLUSIONES	47
7. LITERATURA CITADA	48
ANEXO	

LISTA DE TABLAS

		Página
Tabla I	Concentración de metales en sedimento certificados Priority PollutnTT ^M /CLP Inorganic Soil y CRMO 16 – 050 .	11
Tabla. II	Análisis de varianza para observar diferencias entre zonas, obtenidas mediante la prueba Tukey a una probabilidad del 95 %.	Anexo
Tabla III	Ubicación geográfica de las estaciones de muestreo, concentraciones de todos los metales analizados así como el porcentaje de sedimento < 63µ.	Anexo
Tabla IV	Porcentajes de enriquecimiento (Eref) de (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn y Ag), en el total de las estaciones y zonas que presentaron algún enriquecimiento.	Anexo
Tabla V	Porcentaje de enriquecimiento de las estaciones que se salieron del intervalo de confianza 95 % (regresiones) metal vs porcentaje de sedimentos <63µ (Fig. 2 B, C, F, G) y (Fig.3 C, D y F).	Anexo

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 1. Area de estudio y ubicación de las estaciones de muestreo de sedimentos en la Cuenca de las Californias, desde la frontera México-E.U.A a la Bahía Todos Santos.	8
Figura 2. Distribución espacial de cadmio ($\mu\text{g g}^{-1}$ peso seco) en sedimentos superficiales del área de estudio.	16
Figura 3. Relación entre el porcentaje de sedimentos $<63\mu$ vs profundidad a la que se tomaron las muestras (A), relación de metales vs el porcentaje de sedimentos $<63\mu$: plata (B), cadmio (C), cobalto (D), cromo (F) y cobre (H).	16
Figura 4. Distribución de las estaciones enriquecidas de acuerdo con la relación metal-sedimento $<63\mu$. El diámetro de los círculos es proporcional al enriquecimiento. Los círculos de mayor diámetro para Ag =390, Cd=792 Cr=185 y 153% respectivamente.	18
Figura. 5. Distribución de las estaciones enriquecidas de acuerdo a Thompson <i>et al.</i> , (1987). El diámetro de los círculos es proporcional al enriquecimiento. Los círculos de mayor diámetro para Ag=231%, Cd=289%, Cr=50% y Cu=137%.	20
Figura 6. Distribución espacial de plata ($\mu\text{g g}^{-1}$ peso seco) en sedimentos superficiales del área de estudio.	21
Figura 7. Distribución espacial de plomo ($\mu\text{g g}^{-1}$ peso seco) en sedimentos superficiales del área de estudio.	22
Figura 8. Relación de metales con respecto al porcentaje de sedimentos $<63\mu$, a un intervalo de confianza del 95%: hierro (A), manganeso (B), níquel (C), plomo (D), zinc(F).	24
Figura 9. Distribución de las estaciones enriquecidas de acuerdo con la relación metal-sedimento $<63\mu$. El diámetro de los círculos es proporcional al enriquecimiento. Los círculos de mayor diámetro para Ni=220%, Pb=242% y Zn = 102%.	25
Figura 10. Distribución de las estaciones enriquecidas de acuerdo a Thompson <i>et al.</i> , (1987). El diámetro de los círculos es proporcional al enriquecimiento. Los círculos de mayor diámetro para Ni=169%, Pb=40% y Zn=27%.	26
Figura 11. Distribución espacial de cobre ($\mu\text{g g}^{-1}$ peso seco) en sedimentos superficiales del área de estudio.	27

Figura 12	Distribución espacial de cromo ($\mu\text{g g}^{-1}$ peso seco) en sedimentos superficiales del área de estudio.	29
Figura 13	Distribución espacial de hierro ($\mu\text{g g}^{-1}$ peso seco) en sedimentos superficiales del área de estudio.	30
Figura 14	Distribución espacial de manganeso ($\mu\text{g g}^{-1}$ peso seco) en sedimentos superficiales del área de estudio.	31
Figura 15	Distribución espacial de níquel ($\mu\text{g g}^{-1}$ peso seco) en sedimentos superficiales del área de estudio.	33
Figura 16	Distribución espacial de zinc ($\mu\text{g g}^{-1}$ peso seco) en sedimentos superficiales del área de estudio.	34
Figura 17	Distribución espacial de cobalto ($\mu\text{g g}^{-1}$ peso seco) en sedimentos superficiales del área de estudio	36

1 INTRODUCCIÓN

La Cuenca de las Californias comprende aproximadamente 600 Km de línea de costa, desde Punta Concepción, California, EUA a Cabo Colonet, Baja California, México. En esta región se encuentran recursos ecológicos importantes y es también una zona que tiene múltiples usos: depositación de desechos domésticos e industriales, producción de energía, transportación marítima, pesca comercial y deportiva, recreación, entre otros. Aproximadamente 15 millones de personas viven en esta región y el efecto causado por las diferentes actividades humanas sobre el medio ambiente costero es importante. Esta cuenca, comprende la costa noroccidental de Baja California y la región fronteriza Tijuana-San Diego, es un área altamente industrializada y densamente poblada. En esta zona se generan grandes cantidades de aguas residuales cuyo destino final es el mar. Entre las fuentes que introducen contaminantes a la zona costera de la Cuenca de las Californias destacan el aporte atmosférico (Hodges *et al.*, 1978), las aguas de escurrimiento (SCCWRP, 1992), descargas de aguas residuales (Galloway, 1979; SCCWRP, 1994) y el material de dragado (SCCWRP, 1989a).

En la zona costera fronteriza México-E.U.A., las principales fuentes de metales pesados son las descargas residuales procedentes de las plantas de tratamiento de Punta Loma, en la ciudad de San Diego, E.U.A. y la de la Comisión Estatal de Servicios Públicos de Tijuana (CESPT) localizada en Punta Bandera, muy cerca de la ciudad de Tijuana, Baja California, México. Punta Loma es una planta de tratamiento primario avanzado que descarga sus aguas de desecho a través de un emisor submarino a 4.0 km de la costa y a 60 m de profundidad. Esta planta de tratamiento duplicó su flujo de descarga durante el período de 1971 a 1992 (el promedio anual de 1992 fue de 704.1×10^6 litros día⁻¹). Sin embargo, debido al mejoramiento en el proceso de tratamiento de las aguas residuales, durante el período de 1978 a 1992, la descarga de sólidos suspendidos disminuyó en un 33% (con un total anual de 17, 870 toneladas métricas en 1992). Durante este mismo período se vertieron al mar alrededor de 25, 17, 65, 238, 99, 157 y

456 toneladas métricas de Ag, Cd, Cr, Cu, N, Pb y Zn, respectivamente (Schafer, 1980, 1982, 1984; SCCWRP, 1986, 1987, 1989a, 1992, 1994).

Por otro lado, Seamans (1988), reportó que la ciudad de Tijuana generaba aproximadamente 128×10^6 litro día⁻¹ de aguas residuales. Sin embargo, la planta de tratamiento de Punta Bandera, trabajando al máximo de su capacidad, solo podía tratar alrededor de 64×10^6 litro día⁻¹, descargando al océano 19×10^6 litro día⁻¹ de aguas residuales sin tratar. El resto del flujo generado por la ciudad (19×10^6 litro día⁻¹) era vertido al Río Tijuana, sin ningún tratamiento, descargado al mar por medio del estuario del mismo río en California, E.U.A. Reportes actuales indican que, a partir de 1989 la planta de tratamiento de Punta Bandera cuenta con un sistema de tratamiento secundario que descarga un flujo de 130×10^6 litro día⁻¹ y una cantidad aproximada de 6,000 toneladas de sólidos suspendidos anualmente (SCCWRP, 1989b). La información existente señala que por la planta de Punta Bandera se vierten aproximadamente 8.5, 13.6, 1.8, 7, 6.6, 0.07 y 0.75 toneladas métricas año⁻¹ de Cu, Zn, Ni, Cr, Pb, Cd y Ag, respectivamente (comunicación personal, José de J. Meléndez M., jefe de la planta de tratamiento de Punta Bandera, CESPT).

En relación a la Bahía de Todos Santos, B.C., una probable fuente antropogénica de metales pesados a la zona costera esta constituida por la actividad de dragado del Puerto de Ensenada. Sañudo-Wilhelmy *et al.* (1985), señalan que cerca del 8% de la industria local genera desechos metálicos diversos. Sin embargo, no existen antecedentes de estudios que proporcionen información de la cantidad de metales pesados introducidos por la actividad industrial y de tratamiento de aguas residuales por la planta de El Gallo en la Bahía de Todos Santos, B. C. Entre otras fuentes potenciales de aporte de metales pesados se encuentran los arroyos que desembocan a la Bahía como lo son: El Carmen, Ensenada, Gallo, San Carlos y San Antonio.

A sido reconocido que entre los contaminantes que se introducen al mar a través de las descargas residuales, se encuentran los metales pesados producidos por la actividad industrial, generación de productos agrícolas, motores de combustión interna y aguas de desecho (Forstner y Wittman, 1979). De los metales pesados introducidos a los océanos, natural o antropogénicamente, una parte importante son removidos hacia los sedimentos por procesos sedimentarios naturales. Además, pueden permanecer en solución o ser asimilados por los organismos (Osuna-López *et al.*, 1989). En los ambientes acuáticos los sedimentos juegan un papel fundamental, por ser ahí donde se encuentran naturalmente las mayores concentraciones de metales y por ser receptores de estos elementos provenientes del continente.

En los sedimentos ocurren procesos como la bioturbación y la diagénesis, que provocan que los metales puedan ser resuspendidos y de esta manera estar disponibles para la biota (Forstner y Wittman, 1979; Salomon y Forstner, 1984; Forstner, 1989; Horowitz, 1991). Además, en algunos casos la fracción soluble y parte de la particulada puede permanecer disponible para su transporte vertical u horizontal (Martin *et al.*, 1976). Los metales pesados al encontrarse en la columna de agua, son incorporados a los ciclos biogeoquímicos y finalmente alcanzan el fondo, donde llegan a ser parte del registro sedimentario (Villaescusa-Celaya, 1996). Los sedimentos marinos ubicados en áreas cercanas a zonas industriales y altamente urbanizadas, por lo general se encuentran contaminados con metales pesados y los niveles medidos pueden ser varias veces mayores a los niveles naturales (Martincic *et al.*, 1989). Entre los estudios de metales pesados llevados a cabo en la Cuenca de las Californias, se encuentran los realizados en agua de mar (Sañudo-Wilhelmy y Flegal, 1991, 1992, 1994, 1996), en organismos bioindicadores (Martin *et al.*, 1988; Stephenson y Leonard, 1994; Muñoz-Barbosa, 1997) y en sedimentos (Ortega-Lara, 1991; Gutiérrez-Galindo *et al.*, 1994; Romero Vargas-Márquez, 1995 y Villaescusa-Celaya, 1996).

A pesar de la gran importancia que tienen los estudios sobre contaminación por metales pesados en sedimentos, es muy difícil hacer comparaciones directas entre la mayoría de las investigaciones, esto debido a que las metodologías utilizadas a menudo son muy heterogéneas en cuanto a la obtención y preservación de las muestras, incluso hasta en la presentación de los resultados (De Groot *et al.*, 1982). En este trabajo se realizó un muestreo, simultáneo a otro efectuado por SCCWRP en la parte norteamericana de la cuenca, para determinar la distribución espacial de metales pesados en sedimentos de la costa noroccidental de Baja California que comprende desde la zona fronteriza México-E.U.A. hasta la Bahía Todos Santos ubicada en Ensenada, B.C. La importancia de este estudio radica, en que permite obtener conocimiento sobre la contaminación por metales pesados en la Cuenca de las Californias de manera continua a lo largo de aproximadamente 100 km de línea de costa.

2. OBJETIVOS

2.1 General

Determinar la distribución espacial de metales pesados totales en sedimentos superficiales de la Cuenca de las Californias, desde la frontera México-E.U.A a la Bahía Todos Santos, B.C.

2.2 Particulares

a) Determinar la concentración de Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn y Ag en sedimentos superficiales, teniendo como máxima profundidad de muestreo la isóbata de los 200 m de la plataforma costera.

b) Establecer la contribución del tamaño de grano en relación a la distribución de los metales pesados en el área de estudio.

c) Identificar las áreas geográficas impactadas por metales pesados en las tres zonas en las que se dividió la presente investigación, así como las concentraciones de metales anómalas a lo largo del área de estudio.

HIPÓTESIS

Es conocido que en los últimos años se han descargado cantidades significativas de metales pesados en la Cuenca de las Californias y éstas han impactado los sedimentos superficiales de esta región.

Si consideramos como principales factores en la distribución de las concentraciones de metales pesados a las descargas de aguas residuales y el tamaño de grano del sedimento, se esperaría que las distribuciones espaciales de metales pesados estén controlados por una combinación de ambos factores.

3. MATERIALES Y MÉTODOS

3.1 Área de estudio

El área de estudio se ubica en el sur de la Cuenca de las Californias, entre la frontera México-E.U.A. y la Bahía Todos Santos, Baja California. La zona de estudio se dividió en tres zonas: norte, centro y sur las cuales cuentan con 28, 21 y 23 estaciones respectivamente. Estas se encuentran ubicadas geográficamente entre los 32°32' y 31°40' de latitud norte y los 117°20' y 116°50' de longitud oeste. La distribución de las estaciones se estableció en base a un diseño estratificado de muestreo (Stevens, 1997), delimitado en profundidad con la isóbata de los 200 m (Fig. 1).

En el área de estudio las corrientes son variables, orientadas a lo largo de la costa y presentan velocidades promedio de 19 cm/s. Estas velocidades son suficientes para que se provoque una resuspensión de sedimentos en las regiones más someras y son capaces de transportar el material vertido por las aguas residuales (Hendricks, 1977; Alvarez *et al.*, 1990).

3.2 COLECTA DE MUESTRAS

Para la recolección de las muestras se realizaron dos cruceros oceanográficos: el primero del 31 de agosto al 5 de septiembre de 1998 y el segundo el 21 septiembre de 1998. Ambos cruceros se realizaron a bordo del barco "Alguita", propiedad de la fundación Alguita de Long Beach, California, y dentro de un programa simultáneo con instituciones estadounidenses, denominado "Bight '98". Para la colecta de las muestras se utilizó una draga van veen, de la cual se colectó sedimento superficial (primeros tres cm) de la parte central de la draga, con cucharas de plástico. El sedimento se almacenó en tubos de centrífuga de polipropileno de 50 ml. Posteriormente, las muestras se congelaron hasta su análisis en el laboratorio.

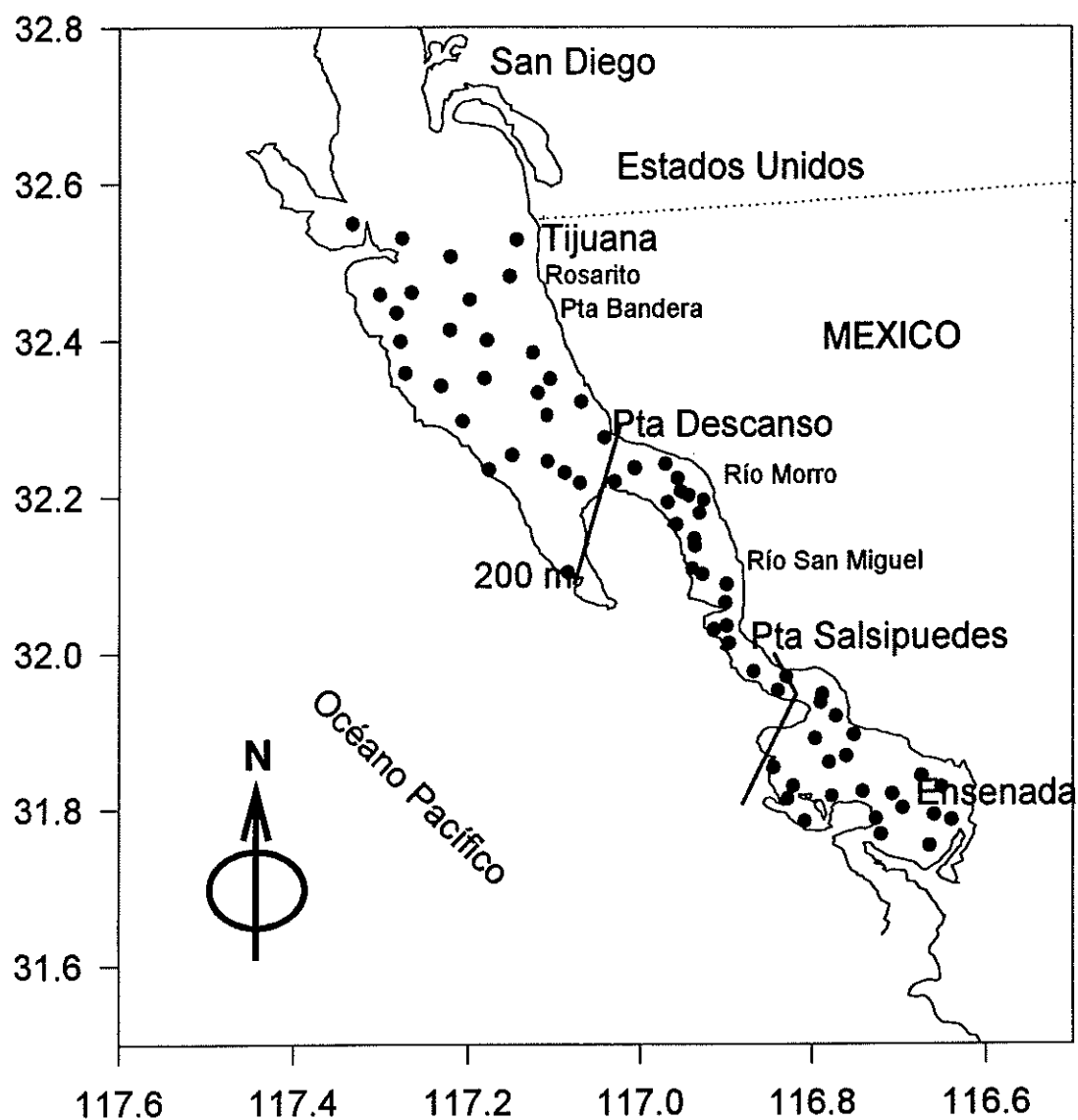


Figura 1. Area de estudio y ubicación de las estaciones de muestreo de sedimentos superficiales en la Cuenca de las Californias desde la Frontera México-EUA a Bahía de Todos Santos, Baja California.

3.3 LIMPIEZA DE MATERIAL

El material que se utilizó en el muestreo y análisis de esta investigación se descontaminó como se indica a continuación. Se mantuvo tres días en una solución de detergente Micro[®] al 2%, después se enjuagó tres veces con agua deionizada (18.1 megohm-cm). 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 deionizada, se secó y guardó en bolsas de plástico de cierre hermético previamente enjuagadas con agua deionizada hasta su uso.

3.4 ANÁLISIS DE METALES EN SEDIMENTOS

El análisis de metales se realizó con sedimento húmedo de acuerdo con el método 3050B (EPA, 1996). La digestión de los sedimentos se llevó a cabo en planchas de calentamiento, dentro de una campana de extracción. Se pesó aproximadamente 1.5 g de sedimento húmedo de cada muestra en vasos de precipitado de cristal de 30 ml, a los cuales se les agregaron 2.5 ml de HNO₃ y 10 ml de HCl grado metal traza. Para evitar reacciones violentas durante el calentamiento se dejó que la mezcla de ácidos y el sedimento permanecieran a temperatura ambiente durante 12 horas. Posteriormente, se digirieron durante cinco horas a reflujo constante a una temperatura de 95±5°C (con vidrio de reloj sobre cada vaso). Inmediatamente después, la solución se transfirió a tubos de centrifuga y se aforaron a 20 ml con agua deionizada.

3.5 CARACTERÍSTICAS DEL SEDIMENTO

Para la determinación de la fracción <63µ se colocaron diez g de sedimento en un tamiz de malla nitex[®] de 63µ. Enseguida, el tamiz se agitó por alrededor de tres horas en

un agitador mecánico. Para facilitar la separación de la fracción de interés se eliminó la materia orgánica utilizando el método descrito por Mook y Hoskin (1982). Este método consiste en una oxidación con hipoclorito de sodio al 10% a temperatura de 100 °C, por cuatro horas. Posteriormente, se enjuaga el sedimento con agua deionizada y se repite la operación tres veces más.

Para la determinación del porcentaje de humedad de las muestras se pesó aproximadamente un gramo de sedimento de cada una de ellas y se secó a 75-80°C por 24 horas .

3.6 CUANTIFICACIÓN DE METALES EN SEDIMENTOS

La cuantificación de metales se realizó por medio de un espectrofotómetro de absorción atómica marca Thermo Jarell Ash (TJA) modelo Smith Hiftje 12. Para los elementos Co, Cr Cu, Fe, Mn, Ni y Zn se utilizó flama aire-acetileno. En el caso de Ag, Cd y Pb se utilizó un horno de grafito TJA modelo CTF 188. Para evaluar la calidad de los procedimientos analíticos utilizados en la presente investigación, simultaneamente con las muestras se analizaron sedimentos estándar certificados Priority Pollutn TT^M/CLP Inorganic Soil, (alta concentración) y CRMO 16-050 (baja concentración) (Tabla I).

3.7 PROCESAMIENTO DE DATOS

3.7.1 Cálculo del enriquecimiento de metales.

En este estudio se calculó el índice de enriquecimiento de metales en sedimento de dos formas diferentes. En el primero se tomaron concentraciones de metales de localidades consideradas como limpias del sur de California y estas se establecieron como nivel base.

Tabla I. Concentración de metales en sedimento certificado Priority PollutnTT^M /CLP Inorganic Soil y CRMO 16-050. Los resultados se reportan en $\mu\text{g g}^{-1}$ de peso seco.

PRIORITY POLLUTNT (PPS)			C R M O 16 - 050	
METAL	I I O	CERTIFICADO	I I O	CERTIFICADO
Cadmio	145±21.3	141±36	0.432±0.07	0.47±0.15
Cobalto	76.5±6.64	73.7±21	6.38±0.94	5.96±0.5
Cromo	89.4±30.9	175±54	16.3±0.61	14.5±3.25
Cobre	98.6±12.3	91±26.2	14.7±0.52	15.5±0.8
Hierro	9198±981	9080±4235	13920±120	16831±1177.5
Manganeso	296±23.1	261±57.5	190±10.2	180±8
Níquel	61.9±5.89	68.3±34.2	17.2±2.47	16.7±0.95
Plomo	60.2±11.4	66±21.3	11±1.38	14.1±1.4
Zinc	188±41.8	190±46	68.9±7093	69.7±4.3
Plata	59.4±4.37	47.2±13.5	0.431±0.09	0.7±*

* Sin intervalo de confianza el material certificado

La otra manera como se calculó el enriquecimiento, se basó en el análisis de regresión entre la concentración de metales y el sedimento <63μ. Aquellas estaciones que fueron mayores al intervalo de confianza de la regresión se consideraron como enriquecidas.

3.7.2 Cálculo del enriquecimiento en base a datos de Thompson *et al* 1987.

Cálculo del enriquecimiento de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn y Ag, tomando como datos de referencia concentraciones de metales de lugares típicamente limpios del sur de California, obtenidos por Thompson *et al.* (1987). El cálculo se realizó mediante la siguiente ecuación.

$$E_{ref} = (([M]_m / [M]_{ref}) - 1) * 100 \quad \text{Ecuación} \quad 1$$

Donde:

E_{ref} = Factor de enriquecimiento

$[M]_m$ = Concentración del metal en la muestra

$[M]_{ref}$ = Concentración de referencia del metal

De los resultados que se obtuvieron a partir de la ecuación 1, un valor de cero se considera que la concentración de referencia y de la muestra son iguales y por lo tanto no hay enriquecimiento. Por otro lado, valores positivos indican un enriquecimiento y los negativos una posible remoción.

3.7.3 Cálculo del enriquecimiento en base a la relación metal-sedimento (<63μ).

El cálculo del enriquecimiento en base a la relación porcentaje de sedimento <63μ con la concentración del metal se realizó de acuerdo a la siguiente ecuación.

$$E = ((CMM/CMC) - 1) * 100 \quad \text{Ecuación} \quad 2$$

donde:

E= Porcentaje de enriquecimiento

CMM=Concentración medida de cada metal

CMC=Concentración esperada de cada metal en base al contenido de sedimento (<63 μ)

y;

$$CMC = PEND * SED + C \quad \text{Ecuación} \quad 3$$

donde:

PEND=Pendiente de la relación lineal entre la CMM y el porcentaje de sedimento <63μ

SED=Porcentaje de sedimento <63μ

C=Constante de la relación entre CMM y SED

Para detectar las diferencias estadísticamente significativas existentes entre las tres zonas que integran el área de estudio, se aplicó la prueba paramétrica de análisis de varianza (ANOVA), seguida de la prueba a posteriori de Tukey para conocer entre que zonas existían las diferencias.

Antes de aplicar el ANOVA se verificó que los datos fueran normales y las varianzas homogéneas. Una vez cumplidos estos requisitos se llevó a cabo el análisis. Los resultados se muestran en la Tabla II anexo.

4 RESULTADOS

4.1 Metales en sedimentos

Las concentraciones de los metales pesados en los sedimentos estudiados se presentan en la Tabla III anexo. A continuación se describe la distribución espacial de estos elementos en el área de estudio. Todos los resultados están expresados en $\mu\text{g g}^{-1}$ peso seco.

Cadmio

El promedio de concentración de cadmio de las 72 estaciones fue de $0.097 \mu\text{g g}^{-1}$ con un valor máximo de $0.658 \mu\text{g g}^{-1}$ y un mínimo de $0.004 \mu\text{g g}^{-1}$, ubicado el máximo a las afueras de la Bahía Todos Santos, al norte de las Islas del mismo nombre, y el mínimo en la parte central de la zona norte, entre Punta Bandera y Punta Descanso (Fig. 2). Este metal presentó tendencias a incrementar sus concentraciones hacia la zona sur, a las afueras de la Bahía Todos Santos. En la zona centro se incrementaron las concentraciones en $\sim 30\%$ con respecto al norte, en tanto para el sur el incremento fue de cuatro veces con respecto a la zona centro. La máxima concentración se ubicó al norte de las Islas de Todos Santos. La zona sur fue significativamente mayor a las zonas norte y centro ($P < 0.05$). No se encontraron diferencias significativas entre las zonas centro y norte (Tabla II anexo).

De acuerdo con la relación del Cd y el porcentaje de sedimento $< 63 \mu$ ($S < 63 \mu$), solo el 5.5 % de las estaciones se consideraron enriquecidas (Fig. 3C). Las estaciones más enriquecidas se encuentran en la parte sur de la zona de estudio, cerca de las Islas Todos Santos (Fig 4). Por otro lado, en relación a los valores de lugares típicamente limpios del sur de California (LTLSC) (Thompson *et al.* 1987), el 15.3% de la estaciones presentaron enriquecimientos. Al igual que en el caso de $S < 63 \mu$, las estaciones

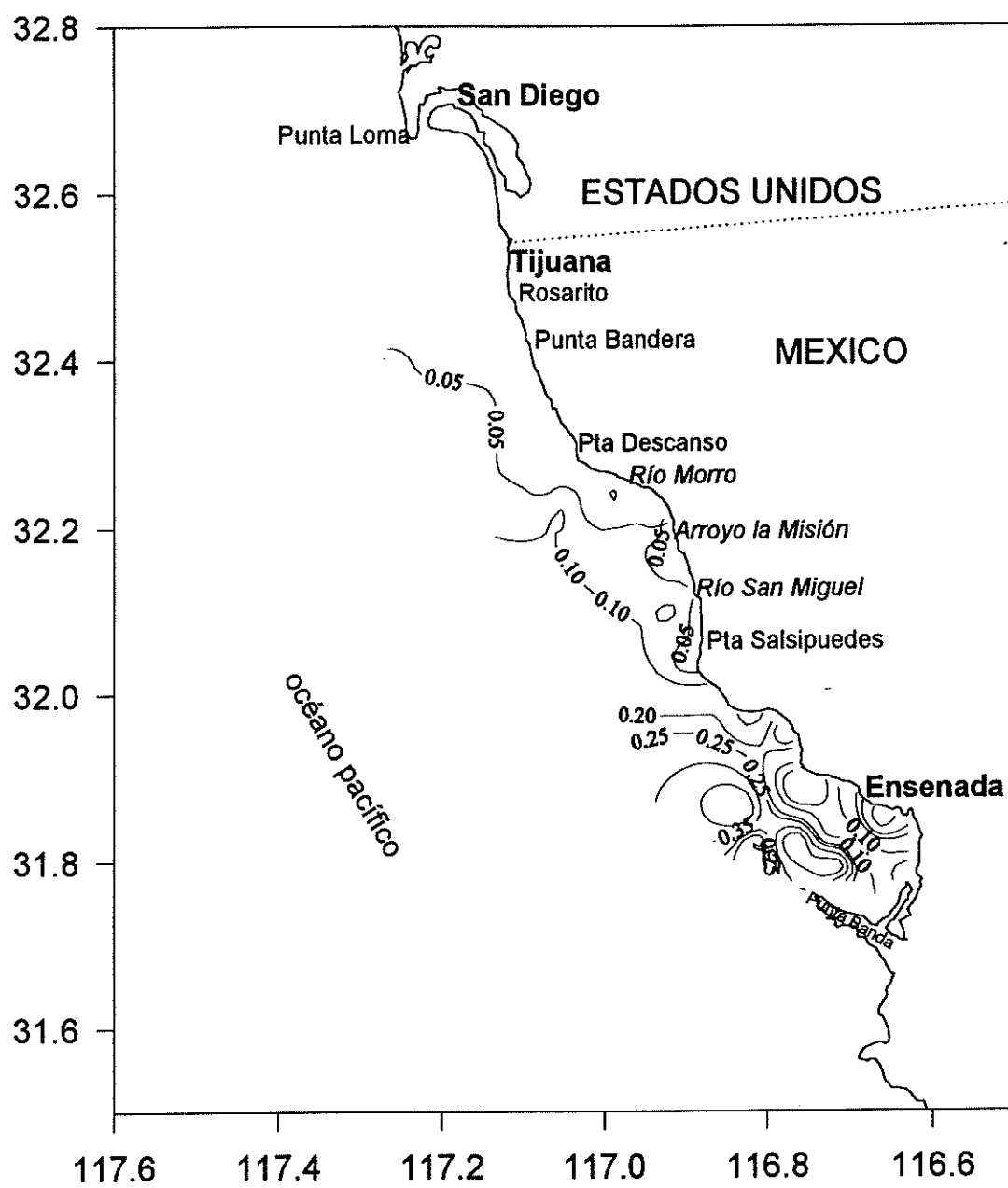


Figura 2. Distribución espacial de cadmio ($\mu\text{g g}^{-1}$ peso seco) en sedimentos superficiales del área de estudio.

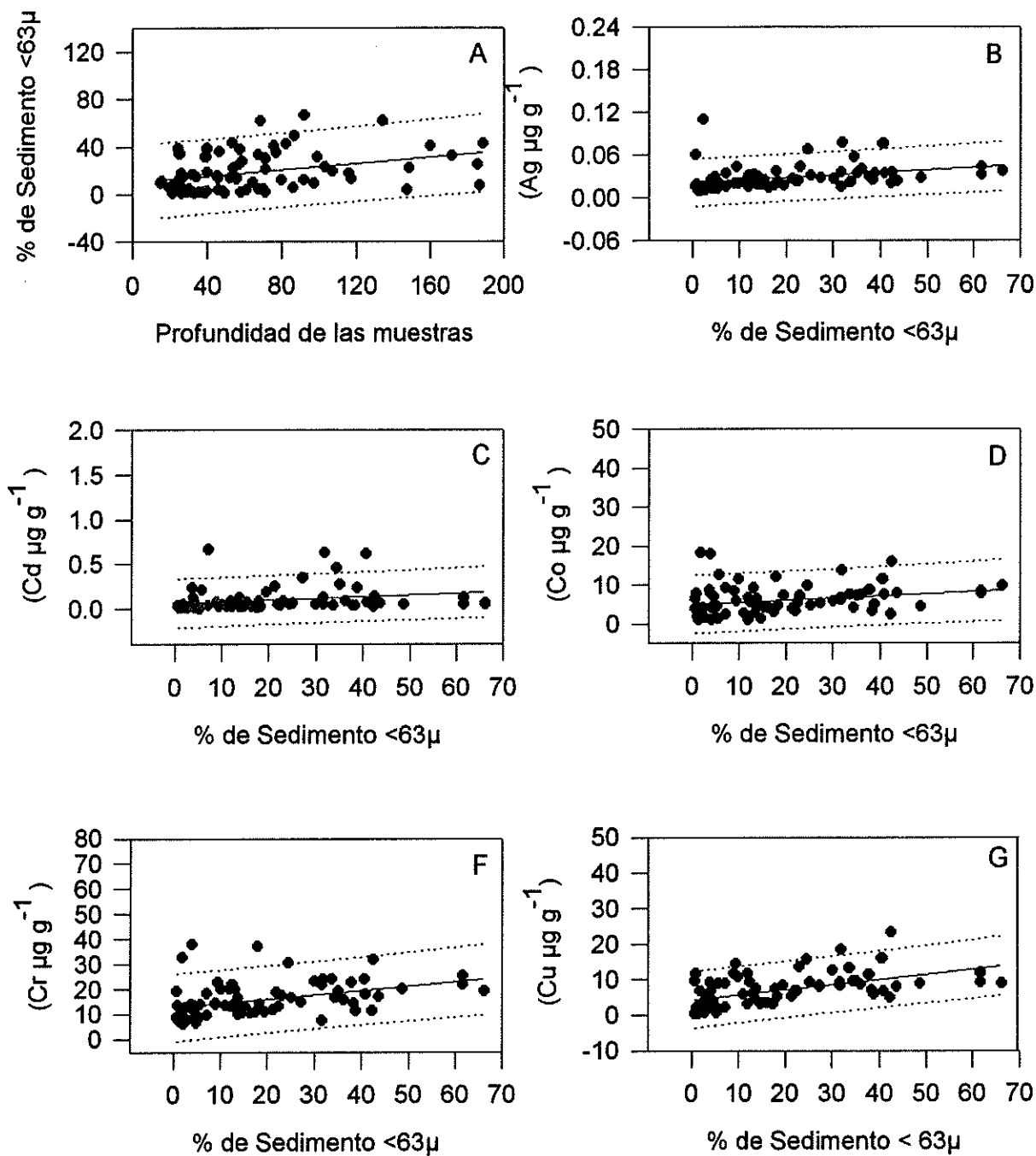


Figura 3. Relación entre porcentaje de sedimento < 63 μ vs profundidad a la que se tomaron las muestras (A) relación de metales vs porcentaje de sedimentos <63μ: plata (B) cadmio (C), cobalto(D), cromo (F) y cobre (G)

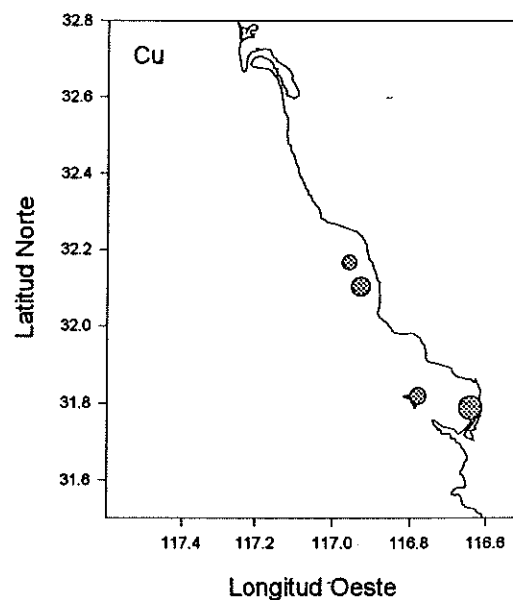
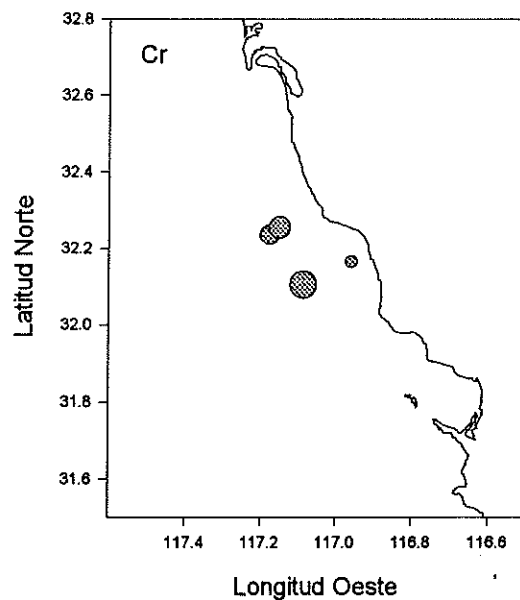
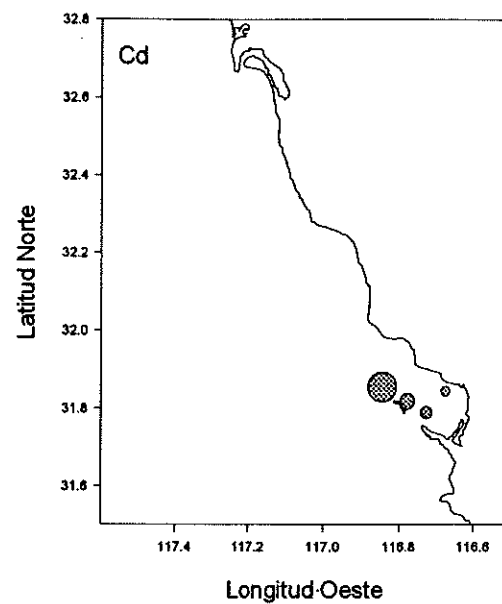
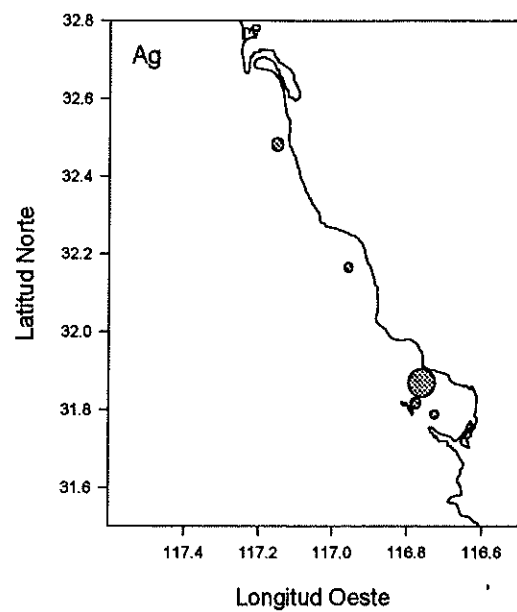


Figura 4. Distribución de las estaciones enriquecidas de acuerdo con la relación metal-sedimento $<63\mu$. El diámetro de los círculos es proporcional al enriquecimiento. Los círculos de mayor diámetro para Ag, Cd, Cr y Cu representan 390, 792, 185 y 153% respectivamente.

enriquecidas de acuerdo a LTLSC se encuentran en el sur de la zona de estudio, cerca de las Islas Todos Santos (Fig. 5).

Plata

Las mayores concentraciones de plata se presentaron en la zona sur, en la parte externa de la Bahía Todos Santos. El promedio de concentración fue de $0.028 \mu\text{g g}^{-1}$ con un máximo de $0.109 \mu\text{g g}^{-1}$, registrado, al norte de la Bahía Todos Santos, y un mínimo de $0.009 \mu\text{g g}^{-1}$, localizado entre Punta Bandera y Rosarito. (Fig. 6). En el interior de la Bahía Todos Santos es donde se encuentran las estaciones que presentan las máximas concentraciones de plata obtenidas en el presente estudio. La plata no presentó diferencias significativas entre ninguna de las zonas ($P < 0.05$).

De acuerdo a $S < 63 \mu$ el 7% de las estaciones registraron enriquecimiento con plata (Fig. 4). Por otro lado con respecto a LTLSC, el porcentaje de estaciones enriquecidas fue 15.3%. Las estaciones con los máximos enriquecimientos, en relación tanto a $S < 63 \mu$ como a LTLSC, coinciden espacialmente en la zona sur (Fig. 4 y 5).

Plomo

La concentración máxima de plomo se registró en la zona sur y la mínima en la zona norte (Fig. 7). Además, se presentan altas concentraciones entre Punta Descanso y Punta Bandera. Al igual que el Ni, el plomo presenta isolíneas paralelas a la costa, las cuales forman un gradiente donde las concentraciones aumentan hacia mar adentro. También se detectaron concentraciones altas ($6.22 \mu\text{g g}^{-1}$) en la zona sur alrededor de las Islas Todos Santos. A pesar de que el plomo no presenta diferencias significativas entre zonas ($p < 0.05$), los promedios de concentración de las zonas norte y centro son menores en aproximadamente un 50% con respecto a la zona sur.

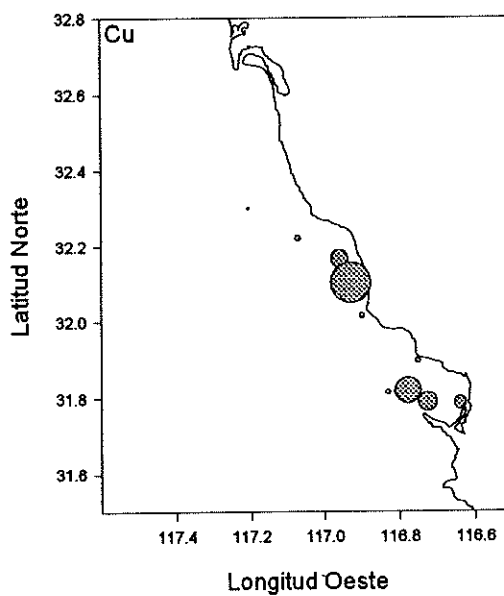
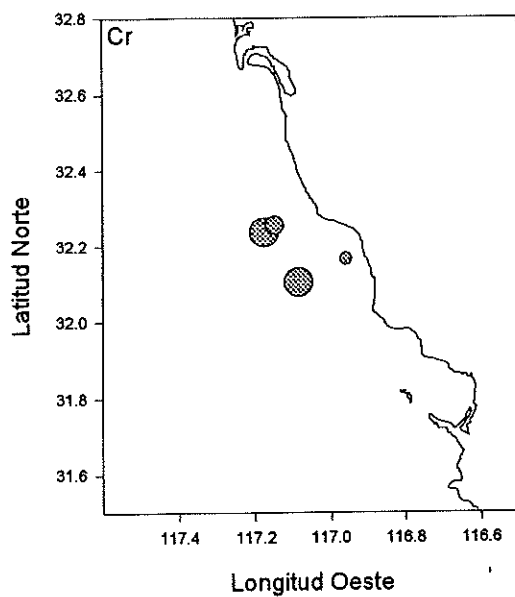
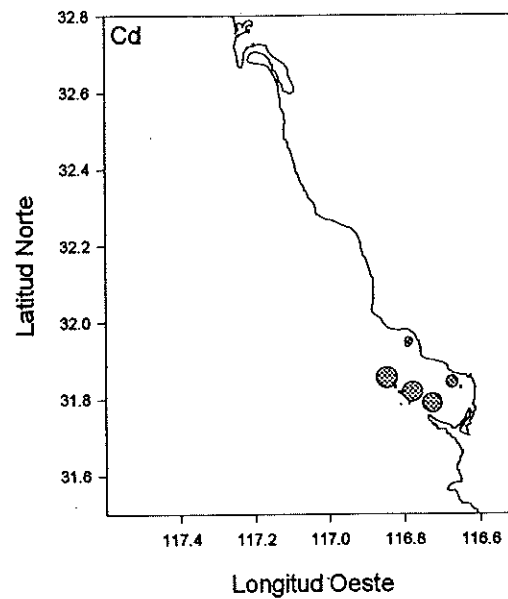
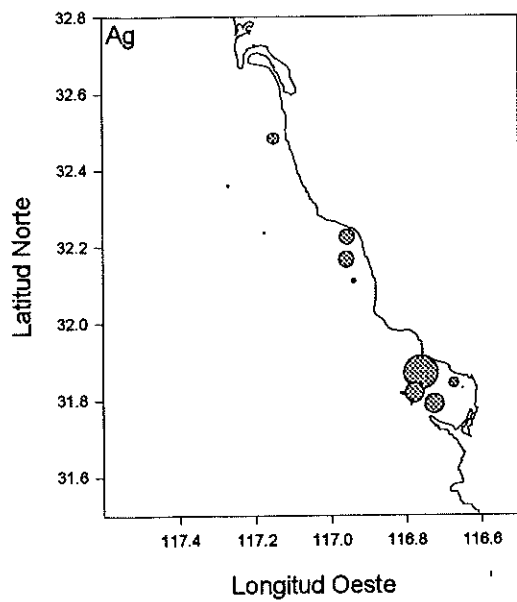


Figura 5. Distribución de las estaciones enriquecidas de acuerdo a Thompson *et al.*, (1987). El diámetro de los círculos es proporcional al enriquecimiento. Los círculos de mayor diámetro para Ag=231%, Cd=289%, Cr=50% y Cu=137%.

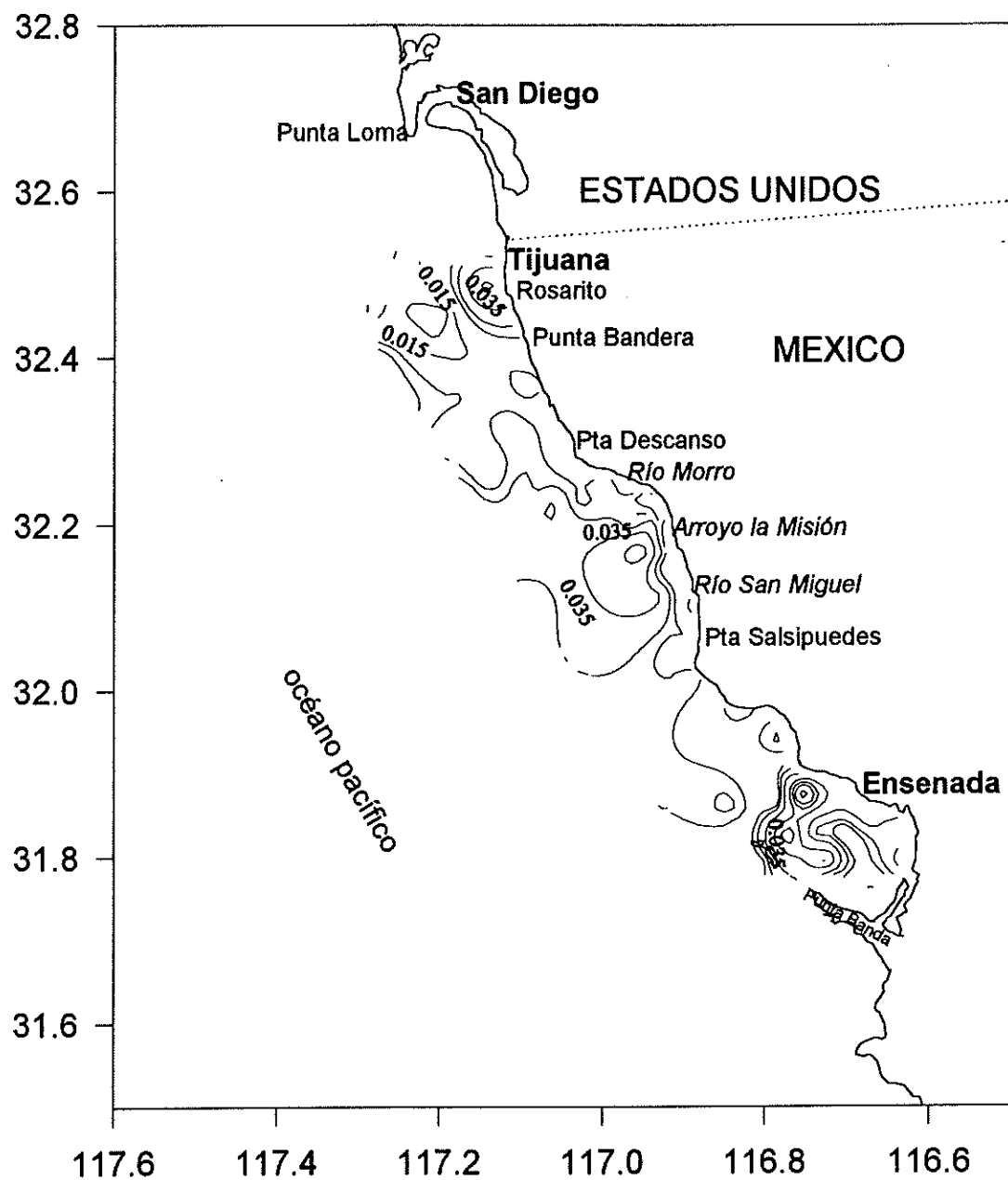


Figura 6. Distribución espacial de plata ($\mu\text{g g}^{-1}$ peso seco) en sedimentos superficiales del área de estudio.

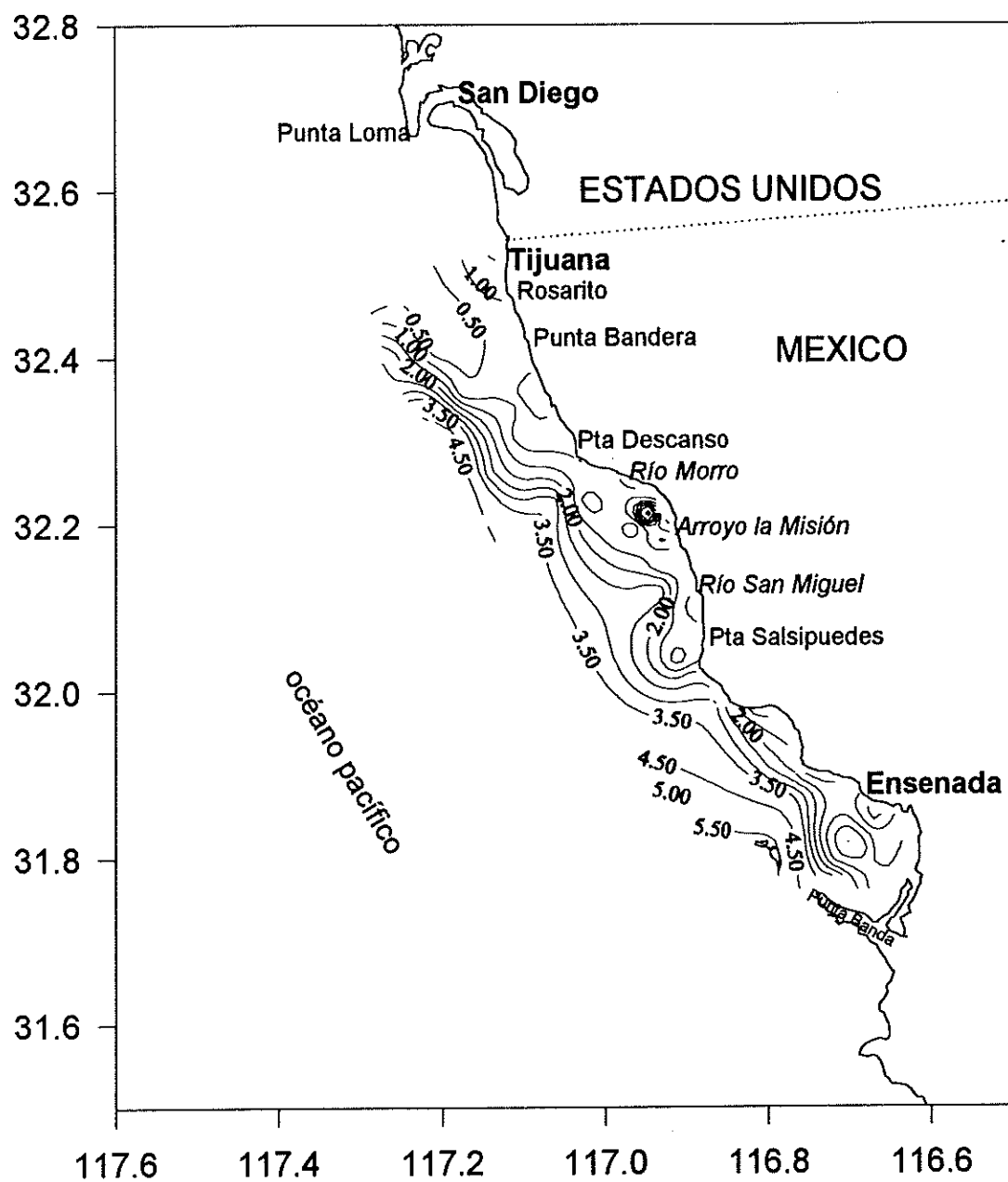


Figura 7. Distribución espacial de plomo ($\mu\text{g g}^{-1}$ peso seco) en sedimentos superficiales del área de estudio.

De acuerdo con $S < 63 \mu$, el 5.5% de las estaciones presentan enriquecimiento (Fig. 8D), mientras que en base a LTLSC el 11% están enriquecidas. Las estaciones enriquecidas en base a $S < 63 \mu$ y LTLSC coinciden espacialmente frente a Punta Descanso y en el sur de la zona de estudio (Figs. 9 y 10).

Cobre

El promedio de concentración para toda el área estudiada fue de $6.98 \mu\text{g g}^{-1}$, con un mínimo de $0.14 \mu\text{g g}^{-1}$ localizado frente a Punta Bandera y un máximo de $23.35 \mu\text{g g}^{-1}$, que se ubicó entre Punta Salsipuedes y el río San Miguel. En general las concentraciones más bajas se detectaron en el norte. Se presentaron núcleos de concentración alta frente a Punta Salsipuedes y entre Punta Banda y las Islas Todos Santos (Fig. 11). Las concentraciones en el norte son bajas y altas en la parte central y en algunos puntos cercanos a la Bahía Todos Santos en la zona sur. La concentración en la zona sur fue significativamente mayor a las del norte y centro ($P < 0.05$). No se detectaron diferencias entre el centro y norte.

La relación entre $S < 63 \mu$ y el cobre muestra que solamente el 2.5% de las estaciones presentaron enriquecimiento (Figs. 3G y 4). Con respecto al enriquecimiento basado en LTLSC se encontró que el 19.4% de las estaciones estuvieron enriquecidas (Fig. 5). Los mayores enriquecimientos, tanto en base a $S < 63 \mu$ como a LTLSC, coinciden espacialmente en el sur y el centro de la zona de estudio.

Cromo

El cromo presentó un promedio regional de $15.72 \mu\text{g g}^{-1}$, con un máximo de $37.79 \mu\text{g g}^{-1}$, ubicado al sur de la zona norte entre Punta Descanso y Punta Salsipuedes y un mínimo de $6.26 \mu\text{g g}^{-1}$ localizado también en la zona norte entre Punta Bandera y Punta Loma. En la zona norte fue donde se presentaron las más altas concentraciones de

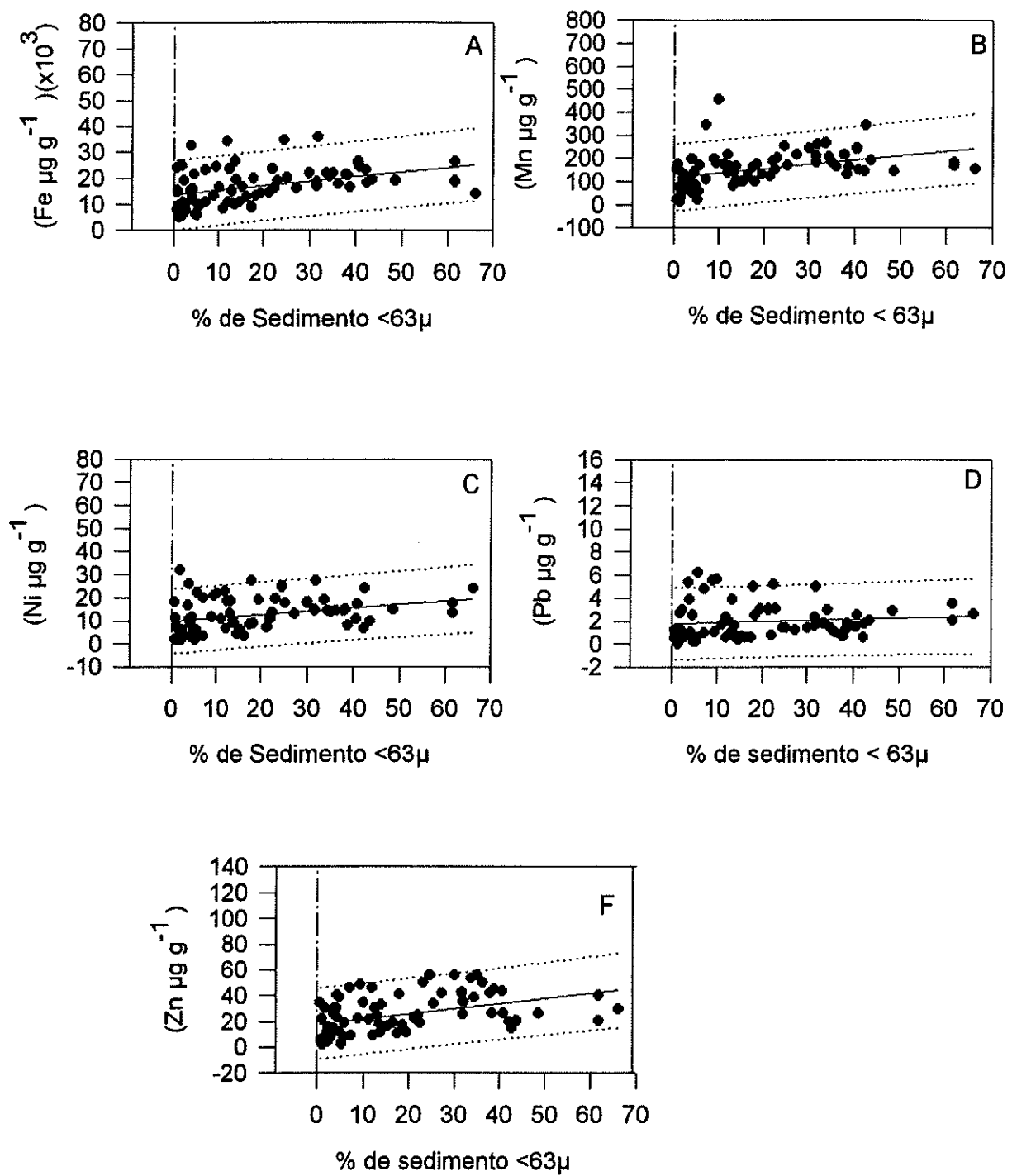


Figura 8. Relación de metales con respecto al porcentaje de sedimentos < 63 μm a un intervalo de confianza del 95%: hierro(A), manganeso(B), níquel(C), plomo(D) y zinc(F)

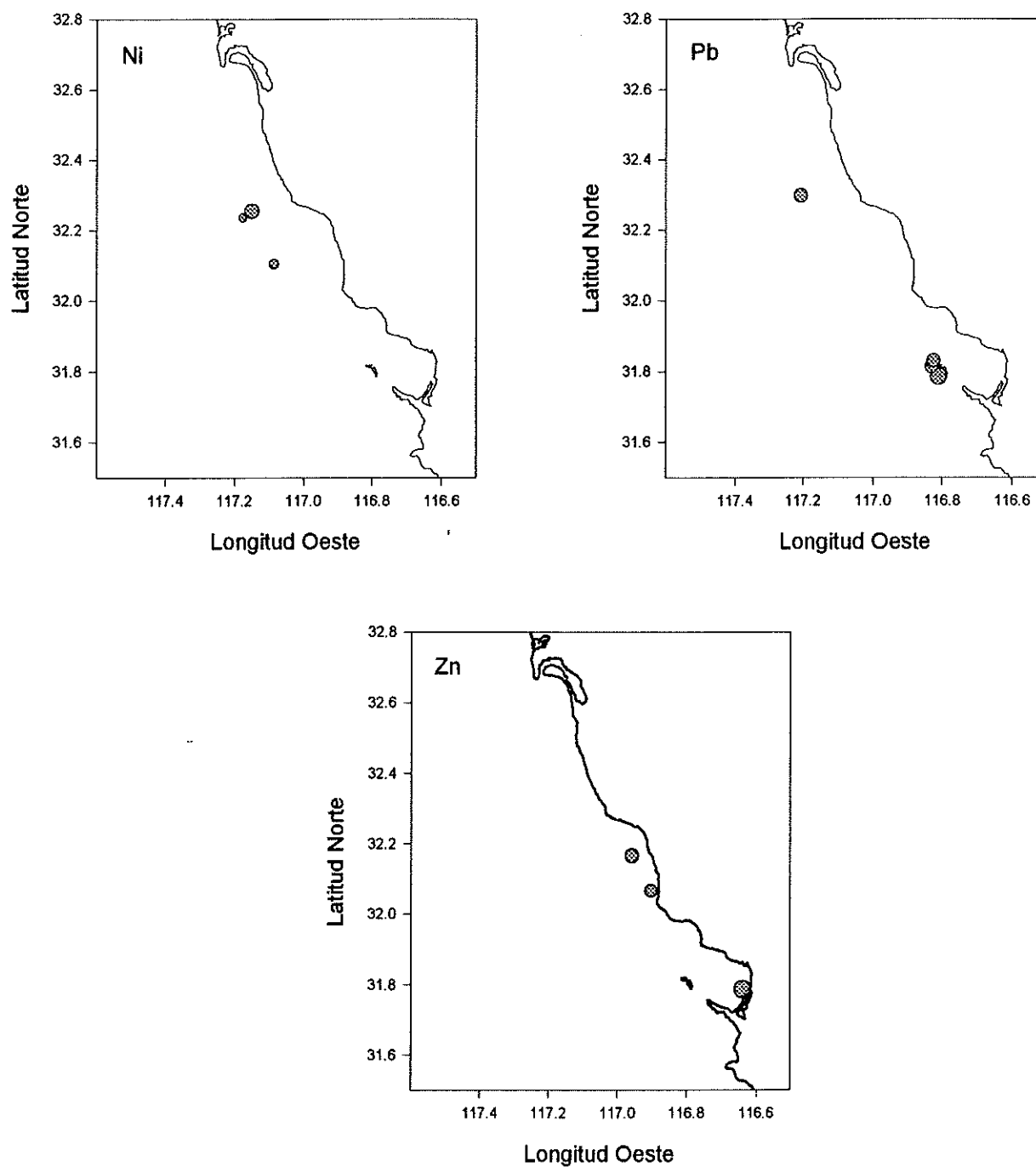


Figura 9. Distribución de las estaciones enriquecidas de acuerdo con la relación metal sedimento $<63\mu$. El diámetro de los círculos es proporcional al enriquecimiento. Los círculos de mayor diámetro para Ni=220%, Pb=242% y Zn=102%.

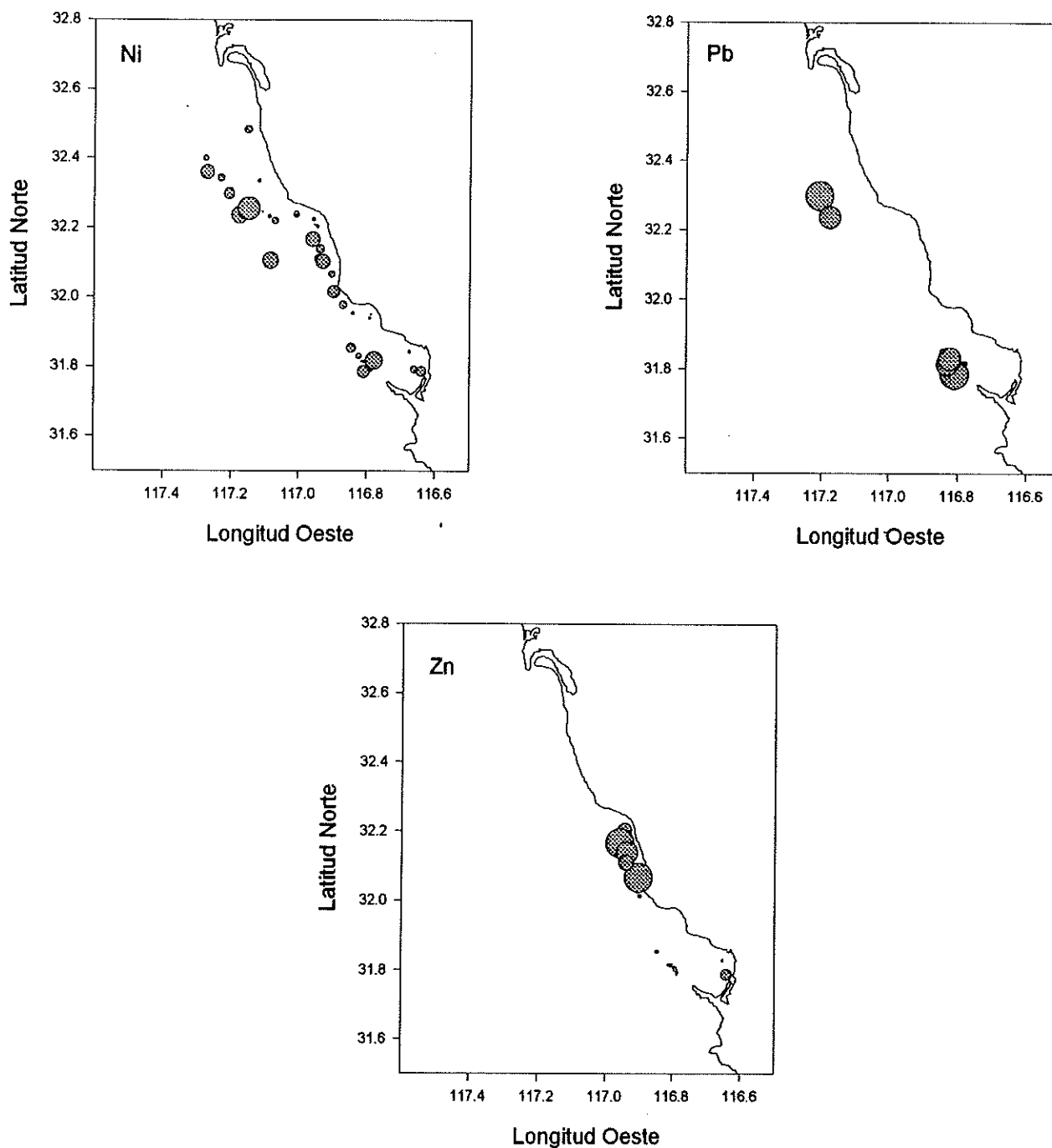


Figura 10. Distribución de las estaciones enriquecidas de acuerdo a Thompson *et al.*, (1987). El diámetro de los círculos es proporcional al enriquecimiento. Los círculos de mayor diámetro para Ni=169%, Pb=40% y Zn=27%.

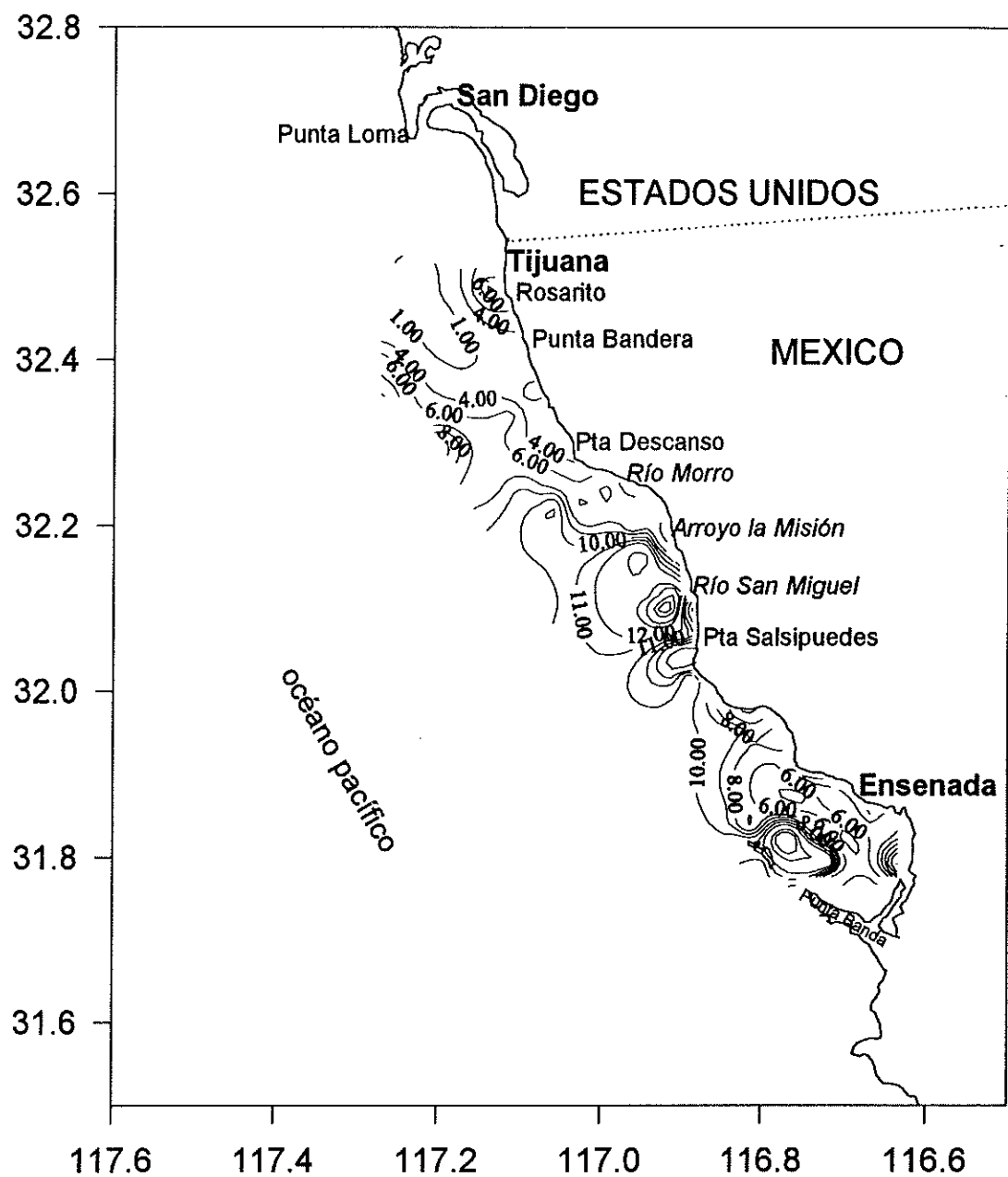


Figura 11. Distribución espacial de cobre ($\mu\text{g g}^{-1}$ peso seco) en sedimentos superficiales del área de estudio.

cromo, lo cual se observa en la distribución espacial (Fig. 12). Este metal presentó la tendencia a incrementar las concentraciones de norte a sur y en la parte central de la zona de estudio, de la costa hacia mar adentro. El cromo no presentó diferencias significativas entre las zonas estudiadas ($P < 0.05$).

Solamente el 5.5% de las estaciones presentaron enriquecimiento por cromo en relación a $S < 63 \mu$ (Fig. 3F), mientras que de acuerdo a LTLSC, el porcentaje de estaciones enriquecidas fue 5.5%. Las estaciones enriquecidas en relación tanto a $S < 63 \mu$ como a LTLSC, coinciden espacialmente en la parte central de la zona de estudio (Fig. 4 y 5).

Hierro

El hierro presentó un promedio de concentración de $16,879 \mu\text{g g}^{-1}$ con un mínimo de $5,343 \mu\text{g g}^{-1}$ y un máximo de $36,016 \mu\text{g g}^{-1}$. La concentración máxima se localizó en la zona sur y la mínima en la zona norte. A pesar de que el máximo de concentración se localizó en la zona sur, en la zona centro es donde se encontraron la mayor parte de las estaciones que presentan altas concentraciones (Fig. 13). No se presentaron diferencias significativas entre ninguna de las tres zonas estudiadas ($P < 0.05$).

Solamente el 5.5% de las estaciones presentaron enriquecimientos con hierro en relación a $S < 63 \mu$ (Fig. 8A). Los mayores enriquecimientos se presentaron en la zona centro.

Manganeso

El promedio de concentración para el manganeso fue de $152.13 \mu\text{g g}^{-1}$ con un máximo de $456.7 \mu\text{g g}^{-1}$, registrado entre Punta Bandera y Punta Descanso y un mínimo de $13.47 \mu\text{g g}^{-1}$ ubicado entre Punta Bandera y Rosarito. A pesar de que la mayor concentración fue registrada en la zona norte, fue en la zona centro donde se presentaron la mayor parte de las estaciones con altas concentraciones (Fig. 14). La mayor variabilidad

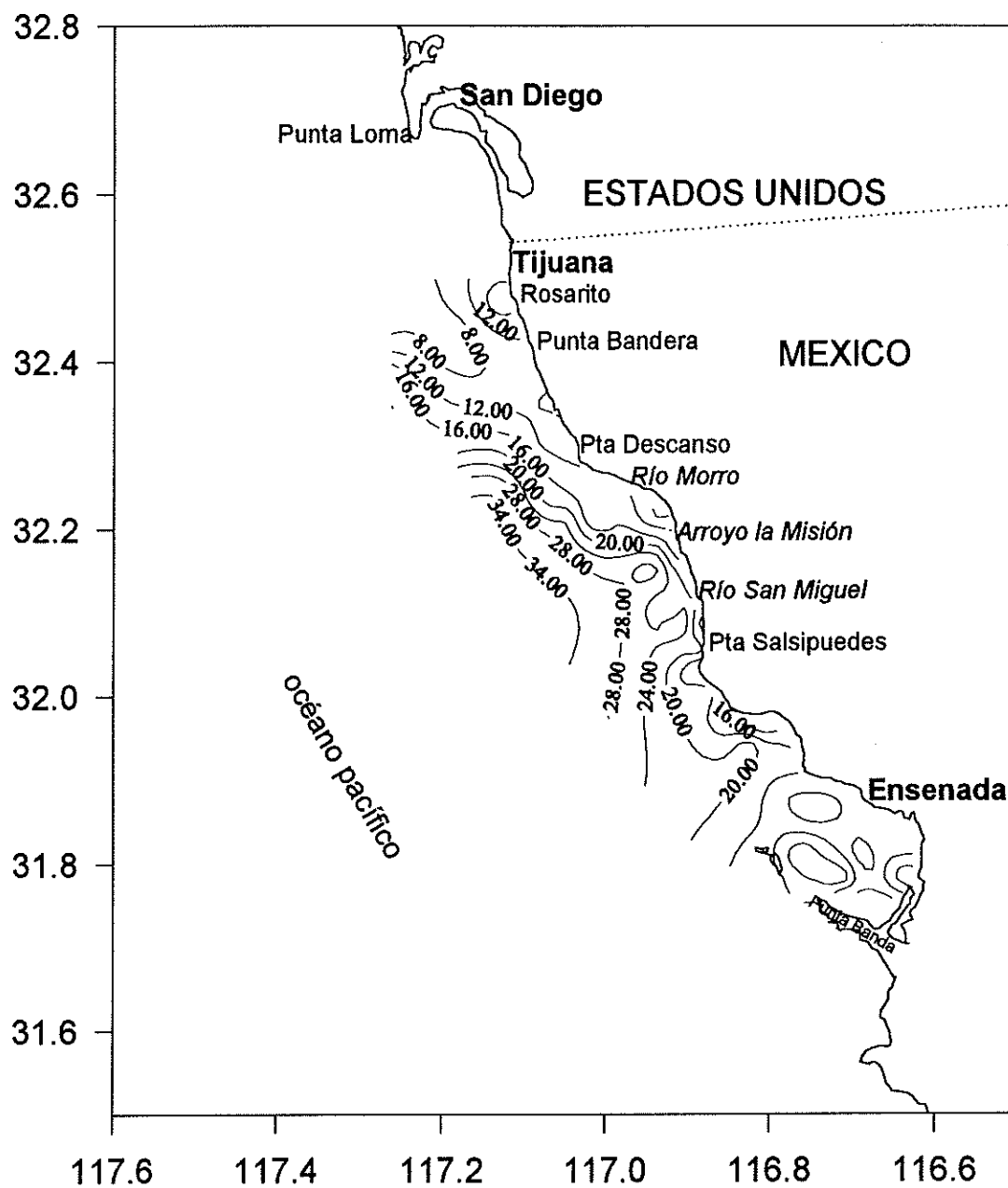


Figura 12. Distribución espacial de cromo ($\mu\text{g g}^{-1}$ peso seco) en sedimentos superficiales del área de estudio.

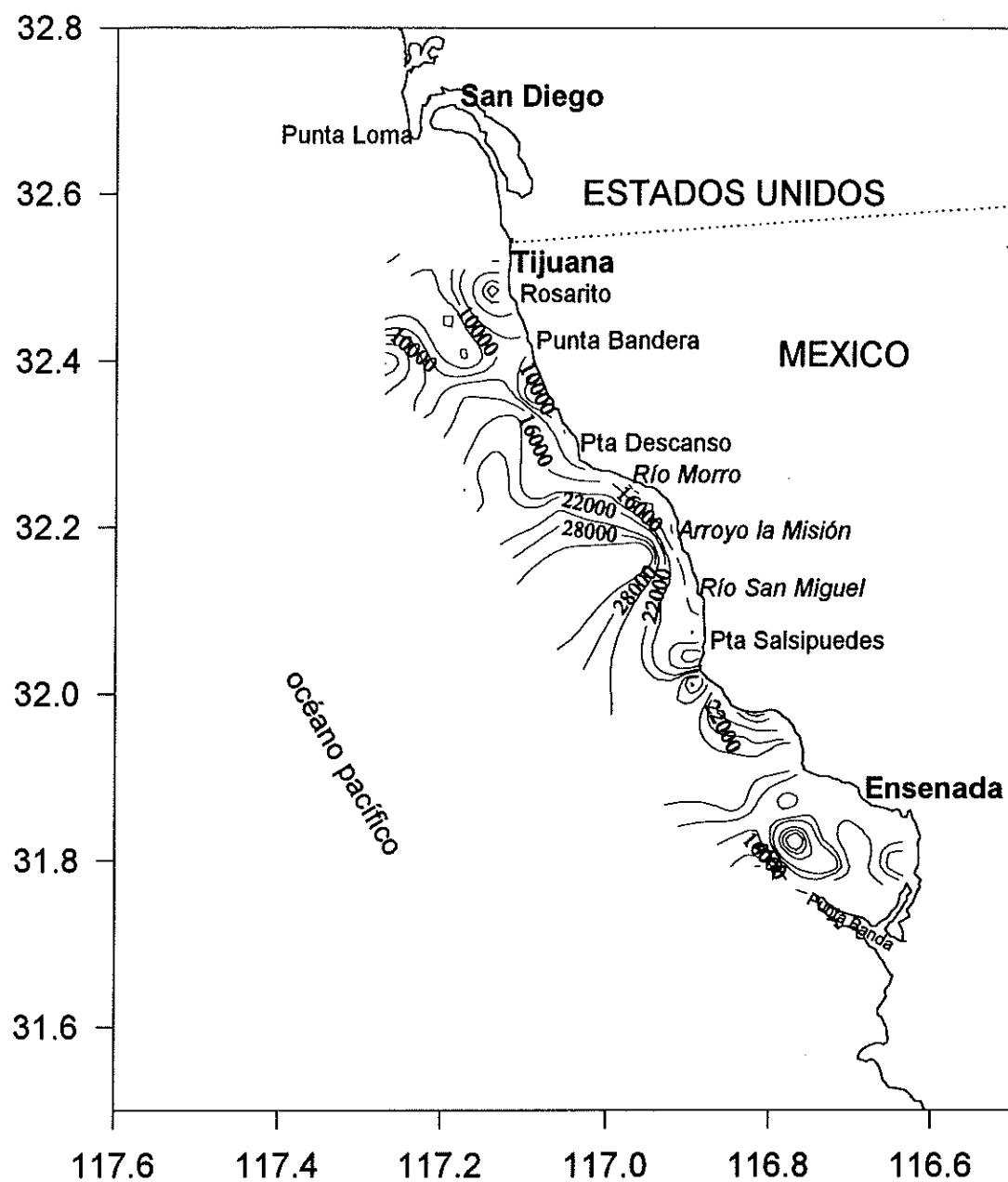


Figura 13. Distribución espacial de hierro ($\mu\text{g g}^{-1}$ peso seco) en sedimentos superficiales del área de estudio.

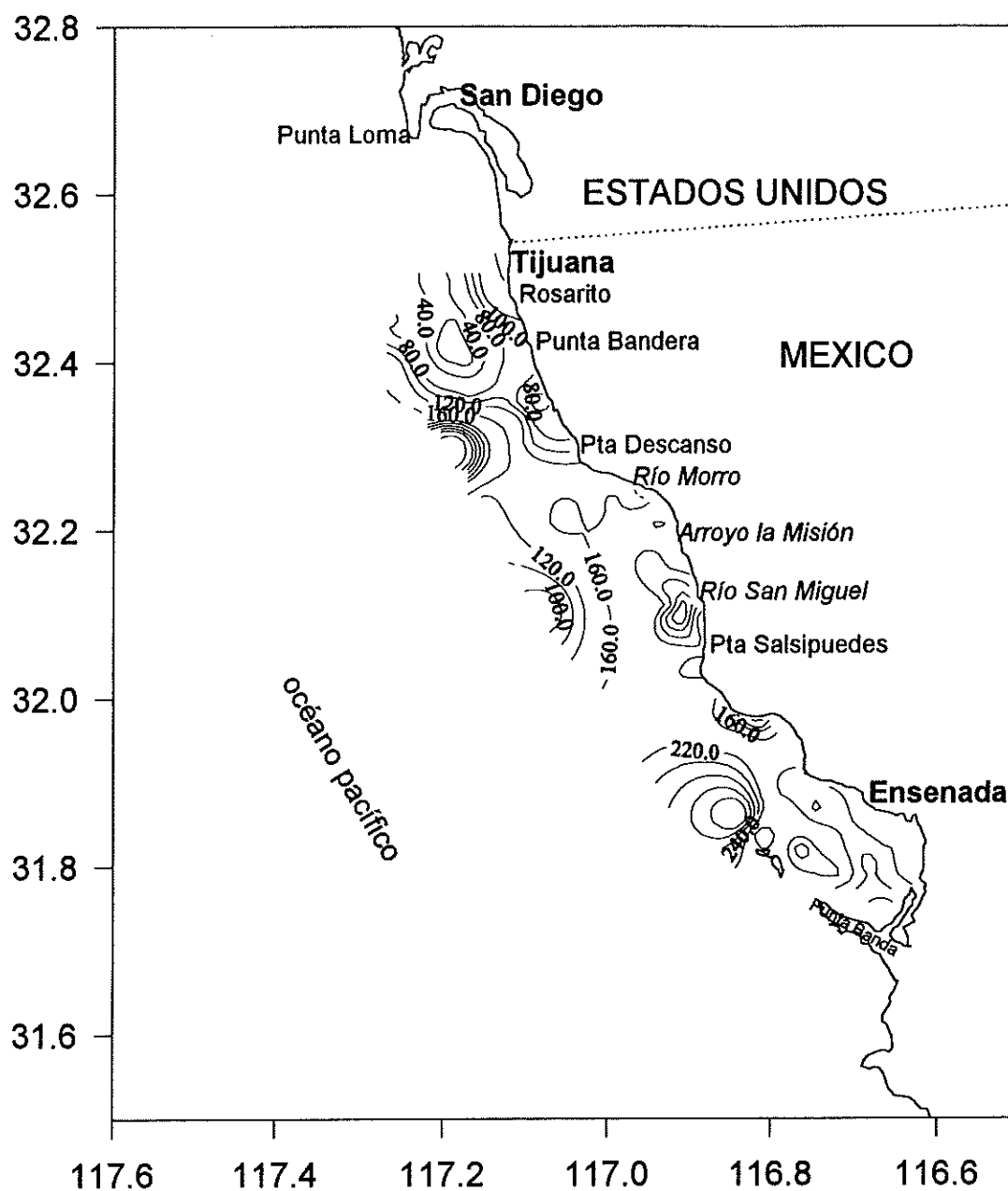


Figura 14. Distribución espacial de manganeso ($\mu\text{g g}^{-1}$ peso seco) en sedimentos superficiales del área de estudio.

se registró en la zona norte ya que ahí fue donde se presentó la máxima y mínima concentración de toda el área de estudio. La concentración del manganeso en la zona norte es significativamente menor a las zonas centro y sur ($P < 0.05$). Entre las zonas centro y sur no se presentaron diferencias significativas (Tabla II anexo). Solo el 2.5% de las estaciones presentaron enriquecimiento en base a $S < 63 \mu$ (Fig. 8B).

Níquel

El promedio de concentración para el níquel fue de $12.51 \mu\text{g g}^{-1}$ con una máxima de $32 \mu\text{g g}^{-1}$ y una mínima de $1.5 \mu\text{g g}^{-1}$, ambos valores se localizaron en el norte del área de estudio. Una característica importante en la distribución espacial del Ni, es que las isolíneas se presentan alineadas de forma paralela a la costa. De esta manera se forma un gradiente perpendicular a la línea de costa en el cual las concentraciones aumentan hacia mar adentro (Fig. 15). El níquel no presentó diferencias significativas entre ninguna de las tres zonas ($p < 0.05$).

El 2.5% de las estaciones presentan enriquecimiento en base a $S < 63 \mu$ (Fig. 8C), las estaciones enriquecidas se localizaron en la zona centro (Fig. 9). En relación a LTLSC se obtuvo que el 48.6% de las estaciones presentaron algún enriquecimiento, estas últimas estaciones se distribuyeron a lo largo de toda la zona de estudio (Fig. 10).

Zinc

Las estaciones con las mayores concentraciones se registraron, entre Punta Descanso y Punta Salsipuedes y entre Punta Salsipuedes y Ensenada. Este metal presentó en promedio una concentración de $25.45 \mu\text{g g}^{-1}$, con un máximo de $56.03 \mu\text{g g}^{-1}$ (zona centro) y un mínimo de $2.89 \mu\text{g g}^{-1}$ (zona norte). Los promedios obtenidos en la zona centro y sur son muy similares, y ambos son mayores en aproximadamente un 90% a la concentración promedio obtenida en la zona norte (Fig. 16). Las concentraciones registradas en la zona centro y sur son significativamente mayores a las obtenidas en la

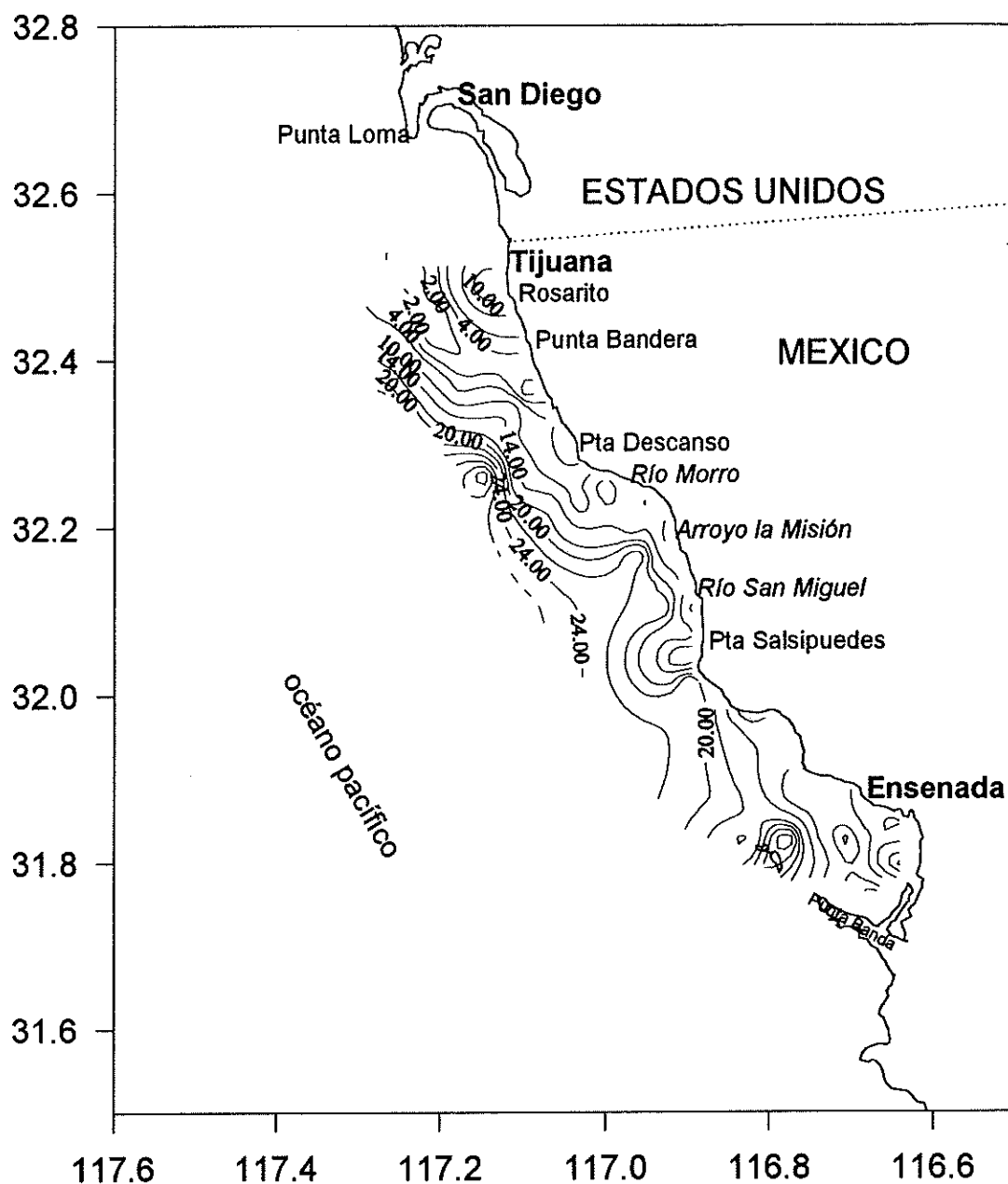


Figura 15. Distribución espacial de níquel ($\mu\text{g g}^{-1}$ peso seco) en sedimentos superficiales del área de estudio.

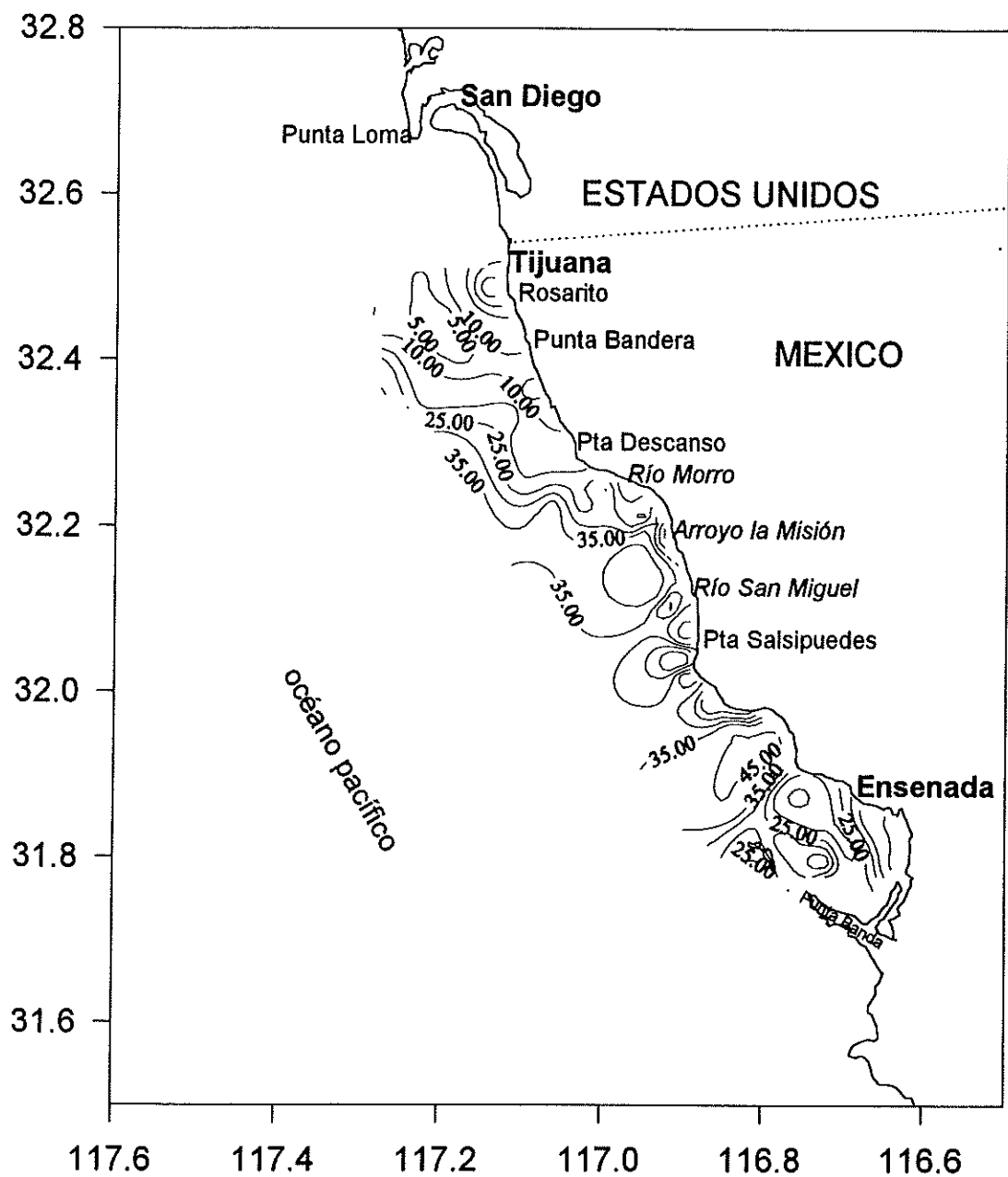


Figura 16. Distribución espacial de zinc ($\mu\text{g g}^{-1}$ peso seco) en sedimentos superficiales del área de estudio.

parte norte ($P < 0.05$). Sin embargo, entre el centro y el sur no se presentan diferencias significativas.

De acuerdo a la relación $S < 63\mu$, el 2.5 % de las estaciones presentan algún enriquecimiento (Fig. 9), y en base a LTLSC el 12.5% de las estaciones se encuentran enriquecidas. Ambos enriquecimientos coinciden espacialmente en la zonas centro y sur del área de estudio (Figs. 9 y 10).

Cobalto

La concentración promedio de cobalto fue de $6.08 \mu\text{g g}^{-1}$ con un máximo de 18.23 y un mínimo de 0.94, ambos valores se ubicaron en la zona norte. La concentración máxima se localizó entre Punta Salsipuedes y Punta Descanso y la mínima fue registrada en la parte central de la zona norte, frente a Punta Bandera. A pesar de que el cobalto no presentó diferencias significativas entre zonas ($P < 0.05$) y de que en el norte se encuentre la máxima concentración, los valores en el sur fueron relativamente mayores (Fig. 17). Tanto frente a Punta Descanso como cerca de Punta Banda se presentaron las mayores concentraciones. De acuerdo con $S < 63\mu$, solamente el 6% de las estaciones presentaron señal de enriquecimiento (Fig. 3D).

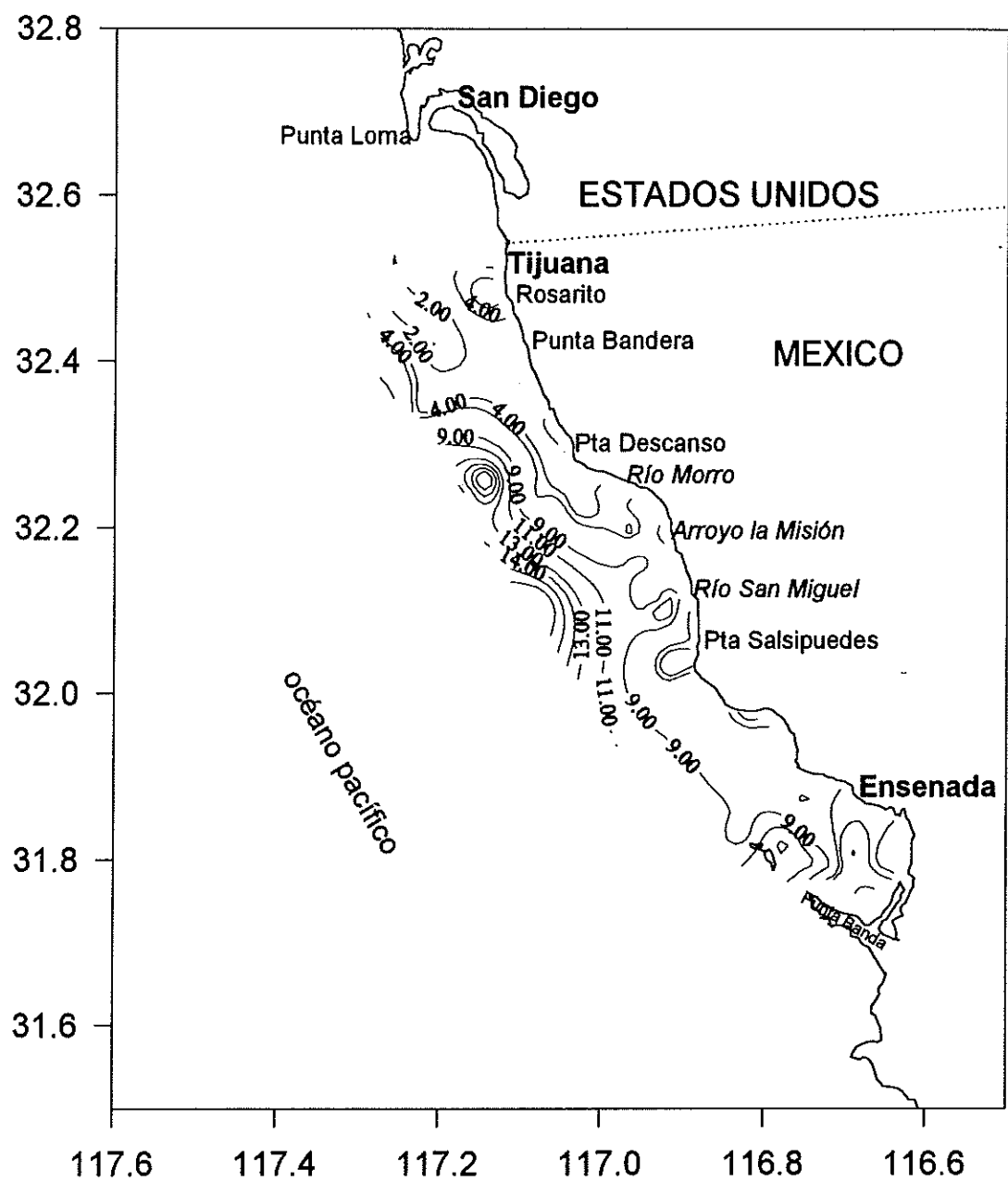


Figura 17. Distribución espacial de cobalto ($\mu\text{g g}^{-1}$ peso seco) en sedimentos superficiales del área de estudio.

5. DISCUSIÓN

Cadmio

Se ha decrito que el cadmio presenta una distribución tipo nutriente en el océano (De Baar *et al.*, 1994) y al igual que con los nutrientes, las surgencias son el principal mecanismo de transporte del cadmio a las aguas superficiales costeras (Bruland, 1983; Van Geen, 1996). En la zona de estudio, particularmente en el área de Punta Banda, este tipo de fenómenos son comunes (Gonzales-Morales y Gaxiola-Castro, 1991; Romero Vargas-Márquez, 1995).

En estudios realizados en aguas costeras de la frontera México-EUA, se estimó que el 99% del cadmio presente en aguas superficiales es producto de procesos físicos como las surgencias y que solamente el 1% se atribuía a los aportes antropogénicos (Sañudo-Wilhelmy y Flegal, 1991). Además, a pesar de que en el área de estudio existen varias descargas de aguas residuales importantes, la contribución de éstas al balance total de Cd en la zona, comparado con el aporte debido a las surgencias, puede ser limitada. Segovia-Zavala (1994), mediante una balance de masas, demostró que el aporte de cadmio por efecto de surgencias puede ser hasta ocho veces mayor a los aportes antropogénicos.

La distribución espacial de Cd en la zona de estudio presenta concentraciones significativamente mayores en la zona sur ($P < 0.05$). Las surgencias son características de esta zona y pueden ser un factor que determine la distribución espacial de este metal. La zona de Punta Banda, por efecto de la misma punta y las Islas Todos Santos, presentan algunas zonas protegidas; además, el abrupto cambio en la profundidad en la zona, forma un cañón el cual en su parte más profunda alcanza los 400m. Estas características no se presentan en ninguna otra parte del área de estudio y esta puede ser una de las razones por lo que, a pesar de que las surgencias se dan a lo largo de toda la zona de estudio, solo

en la zona de Punta Banda-Islas de Todos Santos se hayan detectado enriquecimientos de cadmio.

Todos estos factores, junto con la alta productividad primaria que generan las surgencias, pueden provocar que el cadmio presente en la columna de agua se incorpore a los sedimentos por medio de tejidos, mudas, heces fecales y muerte de organismos (Fowler, 1977; Cherry *et al.*, 1978; Segovia-Zavala *et al.*, 1998). Es probablemente por esto último, que la fase orgánica de los sedimentos puede representar la fase más importante en la contribución de las concentraciones totales de cadmio (Windom *et al.*, 1989). Las mayores abundancias de fitoplancton en la Bahía Todos Santos se han registrado entre Islas y Punta Banda (Rivas y Millán, 1991) que fue donde se registraron las mayores concentraciones de cadmio. En tanto las mayores abundancias de zooplancton se han registrado entre Punta San Miguel y Punta Banda (Castro y Hammann, 1989).

En base a la relación $Cd\ S < 63\mu$ se presentan cuatro estaciones ubicadas en la zona sur, muy próximas a Punta Banda, con enriquecimientos mayores en las máximas profundidades de 260, 337, 416 y 792% a los 25, 160, 172 y 187 m respectivamente (Figs. 3C y 4). Los enriquecimientos de acuerdo a LTLSC coincidieron con los obtenidos mediante la relación $Cd\ S < 63\mu$ en cuanto al lugar de las estaciones, mas no en los porcentajes de enriquecimiento, para LTLSC estuvieron entre 12 y 289% (Fig. 5). Los enriquecimientos de acuerdo a LTLSC fueron mayores porque los valores de referencia son de lugares limpios.

Plata

La plata en los sedimentos del área de estudio presentó una estación con alta concentración en la zona norte ($0.06\ \mu g\ g^{-1}$), próxima a Punta Bandera, lo que representa un enriquecimiento del 81.43% según Thompson *et al.* (1987) (Tabla IV y fig. 5).

También se presentó un enriquecimiento del 128 % ($0.069 \mu\text{g g}^{-1}$), no explicado por la relación con los sedimentos finos en la zona centro, entre Punta Descanso y Punta Salsipuedes (fig. 4), el cual puede deberse al transporte advectivo de la plata vertida en Punta Bandera y Punta Loma. En tres estaciones, al norte de la Bahía Todos Santos (zona sur), se presentaron los mayores enriquecimientos: 390, 136 y 113% (Tabla V, figura 4). En este caso la posible fuente de plata puede ser el dragado del puerto de Ensenada, cuyos materiales son descargados en el cañon, muy próximo a las estaciones enriquecidas.

Se ha reconocido que la plata esta asociada directamente con los aportes antropogénicos y que en la zona de estudio no existen aportes naturales de plata (Sañudo-Wilhelmy y Flegal, 1992; Van Geen y Luoma, 1999). Sin embargo, y aunque los enriquecimientos son importantes en la zona sur, las concentraciones máximas registradas están por debajo de los máximos valores registrados en otros lugares de la Cuenca de las Californias. Por ejemplo, en Santa Mónica, California se reportan valores que exceden a los máximos de la presente investigación en aproximadamente un 14,000% (Southern California Bigh Pilot Project SCBPP, 1998).

Además de que las concentraciones en algunos lugares de California son considerablemente mayores, en algunos lugares costeros se han detectado tendencias a incrementar las concentraciones de plata en los sedimentos con respecto al tiempo. Hornberger *et al.*, (1999), mencionan que al sur de la Bahía de San Francisco California, durante las últimas dos décadas, los sedimentos han presentado un enriquecimiento de plata producto de aportes antropogénicos, mientras que el aluminio, cobre, cromo y vanadio han disminuido sus concentraciones.

Plomo

Las mayores concentraciones de plomo (6.22 , 5.53 y $5.35 \mu\text{g g}^{-1}$) de toda el área estudiada se registraron en la zona sur alrededor de las Islas Todos Santos, dos de ellas al norte y una al sur (Figs. 9 y 10). Por otro lado, la relación plomo $\text{S}<63\mu$, mostró enriquecimientos, en tres estaciones de la zona sur (dentro de la Bahía Todos Santos) y en una de la zona norte (fig. 9).

Sañudo-Wilhelmy y Flegal (1994), mencionan que la depositación eólica es la principal aportadora de plomo antropogénico a la Cuenca de las Californias. Además, se ha encontrado que la depositación eólica puede ser hasta 30 veces mayor que las emisiones naturales (Nriagua y Pacyna, 1988). Una de las principales causas con las que se asocia la contaminación por plomo en sedimentos de la plataforma continental, es por la cercanía con lugares densamente poblados donde existe un uso intenso de combustibles fósiles. Una vez que el plomo, a través de la depositación eólica, se introduce al océano, puede ser adsorbido por partículas y transportado a los sedimento (Grousset *et al.*, 1995).

Todos los enriquecimientos encontrados en el presente estudio se ubicaron en zonas cercanas a asentamientos humanos importantes. En el caso de los enriquecimientos en la zona norte, estos se pueden asociarse a transporte atmosférico proveniente de las ciudades de San Diego y Tijuana, mientras que los del sur se pueden asociar a transporte proveniente de la ciudad de Ensenada. Sin embargo, el caso de los enriquecimientos en el sur, además del posible transporte eólico, los enriquecimientos se presentan cercanos al lugar donde se depositan los productos del dragado del puerto de Ensenada. Esto último también puede ser un factor importante en las altas concentraciones encontradas en este lugar.

Los enriquecimientos más importantes de plomo se registraron en la zona sur, los cuales estuvieron entre el 200 y 242%, en relación a los sedimentos finos. La concentración con la que se obtuvo el máximo enriquecimiento ($6.22 \mu\text{g g}^{-1}$), es más baja incluso que el mínimo valor obtenido de plomo para la Bahía de Santa Mónica, California, E.U.A. ($6.6 \mu\text{g g}^{-1}$). El máximo obtenido en esa Bahía fue de $77.8 \mu\text{g g}^{-1}$ (SCBPP, 1998). Este último valor es 1,250% mayor que el máximo obtenido en la presente investigación.

Cobre

La distribución espacial del cobre presenta las más altas concentraciones (23.4 y $15.6 \mu\text{g g}^{-1}$) en dos estaciones que no se explicaron por la distribución de sedimentos finos. La estación más enriquecida en cuanto a la relación con los sedimentos finos se ubicó frente al río San Miguel y las otras dos dentro de la Bahía Todos Santos (fig. 4).

La posible fuente de Cu dentro de la Bahía Todos Santos pueden ser los desechos de pinturas de las embarcaciones del puerto de Ensenada, que al ser retirada en los astilleros posiblemente transporten partículas enriquecidas con Cu hacia diferentes lugares de la Bahía y posteriormente se depositan en los sedimentos.

El mayor enriquecimiento de cobre se ubicó en la zona sur, en el interior de la Bahía Todos Santos el cual fue del 153% (Fig. 4). Esto puede estar asociado principalmente con el material de dragado del puerto de Ensenada que es vertido en el interior del cañon ubicado en la Bahía. Esta hipótesis se hace en base a los resultados de Cu que obtuvo Romero-Vargas Márquez (1995), en sedimentos de la rada portuaria donde se registraron niveles de Cu de $99.8 \mu\text{g g}^{-1}$, valor que es aproximadamente cuatro veces mayor al obtenido en la presente investigación.

Cromo

La distribución espacial del cromo refleja la menor concentración ($6.26 \mu\text{g g}^{-1}$) en la zona fronteriza, con una tendencia a incrementarse hacia el sur de la zona norte donde se presentaron las mayores concentraciones ($37.79 \mu\text{g g}^{-1}$) y en general las más altas de toda el área de estudio. Se observó, mediante la relación $\text{Cr S} < 63\mu$, que solo el 4% presenta concentraciones anómalas de cromo, ubicadas todas al sur de la zona norte entre Punta Salsipuedes y Punta Descanso con enriquecimientos entre 138 y 185% (Tabla V y Fig. 4). Esta distribución muy probablemente sea producto de la hidrodinámica frente a las descargas de aguas residuales, la cual es probable que transporte el cromo vertido por las plantas de tratamiento de Punta Bandera y Punta Loma.

Se ha descrito que el 90% del cromo que penetra a las aguas costeras del sur de California está asociado con las aguas residuales (Galloway, 1979). En cuanto a la máxima concentración ($37.79 \mu\text{g g}^{-1}$) registrada en este trabajo, es menor a los valores promedios ($68 \mu\text{g g}^{-1}$) reportados por Villaescusa-Celaya (1996), en la zona norte del área de estudio. La máxima concentración ($71.7 \mu\text{g g}^{-1}$) que registró Romero Vargas-Márquez (1995), en la Bahía Todos Santos fue mayor aproximadamente dos veces a la obtenida en la presente investigación. Estas diferencias pueden estar relacionadas con el método de extracción total. Estos autores emplearon un procedimiento de extracción con ácido fluorhídrico.

Hierro

Las distribuciones espaciales de hierro muestran que las mayores concentraciones se registraron en la zona centro, a pesar de que la máxima concentración se obtuvo en la zona sur ($36,016 \mu\text{g g}^{-1}$). El hierro no presentó diferencias significativas entre zonas ($P < 0.05$). De acuerdo con Morel *et al.*, (1975), las concentraciones de hierro en los sedimentos, de manera natural, se encuentran más enriquecidas que los valores obtenidos

directamente del material particulado de las aguas de desecho. Núcleos sedimentarios extraídos en lugares del mediterráneo, cercanos a descargas antropogénicas, no presentaron alteraciones en sus concentraciones (Palanques y Díaz, 1994). Lo anterior sugiere que los procesos naturales son los más importantes en la distribución del hierro en los sedimentos marinos del área de estudio.

En base a la relación de hierro con los sedimentos fino se obtuvo que el 94.5 % de las estaciones fueron explicadas por esta relación. Bruland *et al.*, (1974), asocian las concentraciones de hierro con procesos naturales mas que con aportes antropogénicos. El hierro al igual que el manganeso forma parte de los procesos redox en el océano y bajo condiciones óxicas, forma los óxidos de hierro que a su vez forman coloides, los cuales son muy eficientes para adsorber metales del agua. Los óxidos de hierro son una de las fases geoquímicas más importantes de los sedimento (Tessier, *et al.*, 1979).

Manganeso

Este elemento presenta una distribución de bajas concentraciones ($16\text{--}86.5\ \mu\text{g g}^{-1}$) en la mayoría de las estaciones próximas a la frontera. Sin embargo dos localidades muestran enriquecimiento relativo, uno ubicado entre Punta Bandera y Punta Descanso en la zona norte, donde se presentó la máxima concentración ($457\ \mu\text{g g}^{-1}$) y la otra al norte de las Islas Todos Santos que fue donde se presentaron concentraciones de 345 y $260\ \mu\text{g g}^{-1}$ (Fig. 14).

Las mayores concentraciones de manganeso en la zona estudiada pudiesen deberse a las condiciones particulares de enriquecimiento natural. Abu-Hilal (1993), menciona que el Mn no esta influenciado por efectos antropogénicos. Romero-Vargas Márquez (1995) no registró ninguna anomalía de Mn en la Bahía Todos Santos y atribuyó las concentraciones obtenidas al contenido natural en los sedimentos. Palanques y Díaz (1994), no registraron anomalías en mediciones de Mn sobre depósitos de desecho

antropogénicos. Morel *et al.*, (1975), encontraron que el Mn y el Fe, presentaron concentraciones más bajas en la forma particulada de las aguas residuales que en los sedimentos naturales de manera local. Goldberg y Arrhenius (1958), señalan que el Mn proviene de las rocas continentales. Al igual que el hierro, el manganeso tiene un comportamiento muy similar, al formar los óxidos de manganeso y de esta manera adsorber metales.

Las mayores concentraciones de Mn obtenidas en este trabajo ($457 \mu\text{g g}^{-1}$) son muy similares a las obtenidas por Villaescusa-Celaya, (1996), para la zona norte ($428 \mu\text{g g}^{-1}$).

Níquel

La distribución de este metal en la zona de estudio fue contrastante, ya que la mínima concentración de 1.5 y a máxima de $32 \mu\text{g g}^{-1}$, se presentaron hacia el sur de la zona norte.

En base a la relación con los sedimentos finos se obtuvo que solamente tres estaciones presentaron enriquecimiento no explicado por esta relación (Fig. 8C). Las tres estaciones que presentaron los máximos enriquecimientos de níquel, en base a los sedimentos finos se ubican en la zona norte, frente a Punta Descanso, las cuales presentaron enriquecimientos de 119, 220 y 151 % respectivamente (Tabla V y Fig.9).

Según Galloway (1979), solamente el 10% del Ni presente en los sedimentos costeros puede ser explicados por las descargas de aguas residuales. Cantillo y O' Connor (1992), coinciden en que las altas concentraciones de níquel no pueden ser atribuidas a las actividades humanas. Romero Vargas-Márquez (1995), no registró ninguna anomalía de níquel en la Bahía Todos Santos, y consideró que el total del níquel presente en la bahía es producto de procesos naturales. Los valores de níquel obtenidos

en la Bahía de Santa Mónica, California (SCBPP 1998), fueron aproximadamente 150% mayor al que se obtuvo en el presente estudio.

Zinc

La distribución del zinc en los sedimentos estudiados mostró las mayores concentraciones hacia la parte central del área de estudio, con una concentración máxima de $55.6 \mu\text{g g}^{-1}$ ubicada entre Punta Salsipuedes y Punta Descanso (Fig. 16). La relación del zinc $S < 63 \mu$, explicaron las concentraciones de este metal en 69 de las 72 estaciones. Las tres estaciones que no se explicaron por esta relación se ubicaron, una frente al arroyo La Misión y la otra frente al río San Miguel lo que sugiere que los enriquecimientos de estas estaciones pueden atribuirse a los aportes terrígenos, la tercer estación fue la más enriquecida y se ubicó dentro de la Bahía Todos Santos, la cual también puede ser producto de los aportes terrígenos de los diferentes arroyos que desembocan a la Bahía.

Los aportes de Zn a los sedimentos de manera general tienden asociarse con las partículas una vez que son introducidos al océano por el transporte atmosférico (Grousset *et al.*, 1995). Aparentemente la distribución del Zn en los sedimentos costeros de la zona de estudio son producto de los procesos naturales de intemperismo (Bruland, *et al.*, 1974). Este metal no ha sido asociado con aportes de descargas urbanas (Windom *et al.*, 1989) y se ha señalado que aun cuando se presenten altas concentraciones de Zn en los sedimentos, el lugar puede considerarse como no contaminado al menos que las concentraciones de otros elementos sean también altas (Cantillo y O'Connor, 1992). Sañudo-Wilhelmy y Flegal (1991), mediante un balance de masas estimaron que la contribución por efecto de los aportes antropogénicos de zinc es del 9%, en la Cuenca de las Californias. En este estudio la zona centro fue donde se registró la máxima concentración de zinc, la cual fue de $55.6 \mu\text{g g}^{-1}$, concentración cinco veces menor a la registrada en la Bahía de Santa Mónica (SCBPP 1998).

Cobalto

El cobalto presenta una distribución general de menores concentraciones en la zona norte frente a Punta Bandera y mayores al sur de esta. En la zona norte se registró la más alta concentración $18.2 \mu\text{g g}^{-1}$ (Fig 17).

La relación $\text{Co S} < 63\mu$ explicó el 95% de las localidades muestreadas. Las estaciones enriquecidas se ubicaron frente a Punta Descanso y la mayor concentración de toda el área estudiada, se localizó entre Punta Descanso y Punta Salsipuedes ($18.2 \mu\text{g g}^{-1}$).

Las altas concentraciones de cobalto tendieron a localizarse hacia la parte central del área de estudio, posiblemente debido a los aportes continentales. Se ha descrito que niveles elevados de cobalto en agua se asocian principalmente con procesos naturales (Sañudo-Wihelmy y Flegal, 1992). Las estaciones más enriquecidas ($9.81-18.2 \mu\text{g g}^{-1}$) con cobalto se encuentran muy próximas a las descargas de los ríos San Miguel y Morro y arroyo La Misión. Es posible que el aporte de cobalto a la zona de estudio sea por aportes terrígenos como un reflejo de los procesos naturales.

6 CONCLUSIONES

- ☛ De manera general los metales pesados en los sedimentos estudiados mostraron un gradiente con concentración menor en el norte y mayor en el sur.
- ☛ La proporción de estaciones de muestreo que mostraron un enriquecimiento relativo de metales, basado en la relación metal porcentaje de sedimento fino ($<63\mu$) fue muy bajo. Esta proporción varió entre 4 y 7% para Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn y Ag.
- ☛ La plata es el único metal que parece estar relacionado directamente con las descargas de aguas residuales. En contraste, el Pb cuyo enriquecimiento se presentó en sedimentos colectados fuera de la costa muy posiblemente son producto de la depositación atmosférica.
- ☛ Las estaciones más enriquecidas (792, 390 y 242% para el Cd y Ag y Pb, respectivamente) que no pudieron ser explicadas solo con la relación metal sedimento fino, se ubicaron en la zona sur.
- ☛ El resto de los metales estudiados muestran niveles de concentración que reflejan la composición o los aportes naturales de estos elementos a los sedimentos costeros de la región.
- ☛ La zona más impactada por los metales considerados como antropogénicos Ag, Pb y Cu fue la zona sur.

7 LITERATURA CITADA

- Abu-Hilal, A. (1993). Observation on heavy metal geochemical association in marine sediments of the Jordan Gulf of Aqaba. *Marine Pollution Bulletin*, 26(2), 85-90.
- Alvarez, L., Godinez, V.M. y Lavin M. F. (1990). Dispersion en la franja costera de Tijuana, Baja California. *Ciencias Marinas* 16 (4), 870-109.
- Bruland, K.W. (1983). Trace Elements in Sea-water. In: J. P. Riley and R. Chester. (Eds.). *Chemical Oceanography*. Academic Press. London. Vol. 5, pp. 157-220.
- Bruland, K. W., Bertine, K., Koiden, M. y Goldberg, E. D. (1974). History of metal pollution in Southern California Coastal Zone. *Environmental Science and Technology*, (8), 425-432.
- Cantillo, A. Y. y O'Connor, T. P. (1992). Trace elements contaminant in sediments from the NOAA National Status and Trends Programme compared to data from throughout the world. *Chemistry and Ecology*, (7), 31-50.
- Castro, L. E. y Hammann, M. G., (1989). Biomasa y composición general de la comunidad de zooplancton en la Bahía de Todos Santos, B. C., México, durante el evento de el niño 1982-1983.
- Cherry, R. D., Higgo, J. J. W. And Fowler, S. W. (1978). Zooplankton fecal pellets and elements residence times in the ocean. *Nature* (274), 246-248.
- De Baar, H. J. W., Saager, P. M., Nolting, R. F. y Van der Meer, J., (1994). Cadmium versus phosphate in the world ocean. *Mar. Chem.* (46), 261-281.

- De Groot , A. J. W., Saager, P. M. Nolting, R. F. y Van der Meer, J. (1982). Standarization of methods analysis for heavy metals in sediments. *Hydrobiologia*, (92), 689-695.
- Environmental Protection Agency EPA, (1996). Acid digestion of sediments, sludges, and soils (Method 3050B). Revision 2. pp 1-12.
- Forstner, U. (1989). Contaminated sediments. Lectures notes in earth science No 21. Springer-Verlag, Berlin, pp 446.
- Forstner, U. y Wittmann, G. T. W., 1979. Metal pollution in the aquatic environment. Springer-Verlag, Berlin. pp. 475.
- Fowler, S. W. (1977). Trace elements in zooplankton particulate products. *Nature*, (219), 51-52.
- Galloway, J.M. (1979). Alteration of trace metals gechemical cycles due to the marine discharges of wastewaters. *Geochemical Cosmochemical Acta*, 43: 207-218.
- Goldberg, E. D. y Arrhenius, G. O. S. (1958). Chemistry of pacific pelagic sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, (13), 153-212.
- Gonzales Morales, A. T. y Gaxiola Castro, G. (1991). Variación día a día de características fisico-químicas, biomasa y productividad primaria del fitoplancton en una zona de surgencias costeras de Baja California. *Ciencias Marinas*, 17(3), 21-37.
- Grousset, F. E., Quetel, C. R., Thomas, B., Donard, Q. F. X. Lambert, C. E. Gullard, F. y Monaco, A. (1995). Anthropogenic vs lithogenic origins of trace elements (As,

Cd, Pb, Rb, Sb, Sc, Sn, Zn) in water column particles: norwestern Mediterranean sea. *Marine Chemistry* (48), 291-310.

Gutiérrez-Galindo, E. A., Flores-Muñoz, G., Ortega-Lara, V. y Villaescusa-Celaya, J. A. (1994). Metales pesados en sedimentos de la costa fronteriza de Baja California, (México) y California (EUA), *Ciencias Marinas*, (20), 105-124.

Hendricks, T. J. (1977). Coastal current. In *Southern California Coastal water Research Project*, annual report, el segundo, 53-62.

Hodges, V., Johnson, S. R. y Goldberg, E. D. (1978). Influence of atmospherically transported aerosols on surface ocean water composition. *Geochemical Journal*. (12), 7-20.

Hornberger, M. I., Luoma, S. N., Van Geen, A., Fuller, C. y Anima, R. (1999). Historical trends of metals in sediments of San Francisco Bay California. *Marine Chemistry*, (64), 39-55.

Horowitz, A. J. (1991). *A primer on sediment trace element chemistry*. 2ed ed., Lewis publishers, Inc., Chelsea, Michigan. pp136.

Martin, J. H., Bruland, K. W. y Broenkow, W.W. (1976). Cadmium transport in the California current. En: H. L. Windom y R. A. due (Eds). *Marine Pollution tranfer*. Health, Lexington, MA, 159-197.

Martin, M., Stephenson, M. D., Smith, D. R., Gutiérrez-Galindo, E. A. y Flores-Muñoz G. (1988). Use of silver in mussels as a tracer of domestic wastewater discharge. *Marine Pollution Bulletin*, (19), 512-520.

- Martincic, D., Kwokal, Z., Stoeppler, M. y Branica, M. (1989). Trace metal in sediment from the Adriatic sea. *Science Total Environmental*. 135-147.
- Morel, F. M. M., Westall, J. C. O'Melia, C. R. y Morgan, J. J., (1975). Fate of trace metals in Los Angeles county wastewater discharge. *Environmental. Sci. Technology*, (9), 756-761.
- Mook, D. H y Hoskin C. (1982). Organic determinations by ignition: caution advised, *Estuarine, Coastal and Shelf Science*. (15), 697-699.
- Muñoz-Barbosa A. (1997). Variabilidad espacial y temporal de metales pesados en la costa noroccidental de Baja California mediante el uso de *Mytilus californianus* como bioindicador. Tesis de maestría en oceanografía costera de la Fac. Cs Mar.
- Nriagua, J. O. y Pacyna , J. M. (1988). Quantitative assessment of worldwide contamination of air water and soil by trace metals. *Nature*, (333), 134-139.
- Ortega-Lara, V. (1991). Metales traza en sedimentos superficiales marinos de la región noroccidental fronteriza México-EUA. Tesis licenciatura Facultad de Ciencias Marina, UABC. pp. 75.
- Osuna-López, J. I., Páez-Osuna, F., Marmolejo-Rivas, C., Ortega-Romero, P. (1989). Metales pesados y particulados en el puerto de Mazatlán. *An. Inst. Cienc. del Mar y limnol. UNAM*.
- Palanques, A. y Díaz, J. I. (1994). Anthropogenic heavy metals pollution in sediments of the Barcelona continental shelf (Norwest mediterranean). *Marine Environmental Research*, (38), 17-31.

- Rivas, L. A. M. y Millán, N. R. (1991). Distribución y abundancia de fitoplancton en la Bahía de Todos Santos. *Ciencias Marinas*, 17(1), 13-24.
- Romero Vargas-Márquez, I. P. (1995). Metales pesados y su fracción química en sedimentos de la Bahía de Todos Santos, Baja California, México. Tesis Maestría. Fac. Cs. Mar. UABC.
- Salomon, W. y Forstner, U. (1984). *Metals in the hydrocycle*. Springer-Verlag, Berlin, pp 349.
- Sañudo-Wilhelmy, S. A., Rivera-Duarte, I., Segovia-Zavala, J. A., Orozco-Borbón, M. V., Delgadillo-Hinojosa, F. y Del Valle-Villorin, J. (1985). Estado actual de la contaminación marina en la Bahía de Todos Santos, B. C. Diagnóstico y alternativas para su reducción y control, Reporte Técnico, IIO-UABC. México.
- Sañudo-Wilhelmy, S.A. y Flegal, A. R. (1991). Trace elements distribution in coastal waters along U.S.A. Mexican Boundary: Relative contribution of natural processes vs. anthropogenic inputs. *Marine Chemistry*, (33), 371-392.
- Sañudo-Wilhelmy, S.A. y Flegal, A. R. (1992). Anthropogenic silver in the Southern California Bight: a new tracer of sewage in the coastal waters. *Environmental Science and Technology*, (26), 2147-2151.
- Sañudo-Wilhelmy, S.A. y Flegal, A. R. (1994). Temporal variation in lead concentration and isotopic composition in the Southern California Bight. *Geochimica Cosmochimica Acta*, (58), 3315-3320.

Sañudo-Wilhelmy, S.A. y Flegal, A. R. (1996). Trace metal concentration in the surf zone and in coastal water off Baja California, Mexico. *Environmental Science and Technology* (30), 1575–1580.

SCCWRP, (1986). Characteristics of municipal wastewaters discharges, In Southern California Coastal Waters Research Project. annual report (1986). Southern California Coastal Waters Research Project, Long Beach California. 1-5.

SCCWRP, (1987). Characteristics of municipal wastewaters discharges, In Southern California Coastal Waters Research Project. annual report (1987). Southern California Coastal Waters Research Project, Long Beach California, 1-5.

SCCWRP, (1989a). Recent changes and long term trennd in the combined mass emission discharged into the Southern California Bight. In Southern California Coastal Waters Research Project, annual report 1988. Southern California Coastal Waters Research Project, Long Beach California, 20-28.

SCCWRP, (1989b). Marine outfall: 1987, inputs from wastewaters tratment plants, power plants, and industries facilities, In Southern California Coastal Waters Research Project, annual report 1988. Projet Long Beach California, 30–37.

SCCWRP, (1992) Characteristics of effluents from large municipal wastewater treatments facilities, Annual Report, (1990-1991). In Southern California Coastal Water Research Project: Long Beach CA, 8–18.

SCCWRP, (1994). Characteristics of effluents from large municipal wastewaters treatment facilities in 1992,. In Southern California Coastal Waters Research

- Project, annual report 1992-1993. Southern California Coastal Waters Research Project, 10-19.
- Schafer, H.A. (1980). Characteristics of municipal wastewaters SCCWRP. Biennial report 1979 - 1980, Southern California Coastal Water Research Project. Long Beach, California, 235-240.
- Schafer, H.A. (1982). Characteristics of municipal wastewaters. SCCWRP. Biennial report 1981-1982, Southern California Water Research Project, Long Beach California, 11-16.
- Schafer, H.A. (1984). Characteristics of municipal wastewaters SCCWRP. Biennial report 1983 - 1984, Southern California Coastal Water Research Project. Long Beach, California, 11-20.
- Segovia-Zavala, J. A. (1994). Variación de cadmio en zona de surgencias de la costa noroccidental de Baja California, Tesis de maestria de la Fac Cs. Mar., pp 49.
- Segovia-Zavala, J. A., Delgadillo-Hinojosa, F. y Alvarez-Borrego, S. (1998). Cadmium in coastal upwelling area adjacent to the California-México Border. *Estuarine Coastal and Shelf Science* (46), 1-7.
- Stephenson, M. D. y Leonard, G. H. (1994). Evidence for decline of silver lead and the increase of copper from 1977 to 1990 in the coastal marine water of Baja California. *Marine Pollution Bulletin*, (28), 148-153.
- Steves JR. D. L. (1997). Variable density grid-based sampling designs for continuous spatial population. *Environmetrics*, (8) 167-195.

- Tessier, A., Campbell, P.G.C. y Bisson, M., (1979). Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metal. *Anal. Chem.* (51), 844-851.
- Thompson, B. E., Laughlin, J. D. y Tsukada, D.T. (1987). 1985 reference site survey. SCCWRP. Technical report. Southern California Coastal Research Project, Long Beach California.
- Van Geen, A. (1996). Cadmium in the California current system: Tracer of past and present upwelling. *Journal of Geophysical Research*, vol. (101)C2, 3489-3507.
- Van Geen, A. y Luoma, S. N. (1999). The impact of human activities on sediments of San Francisco Bay California: an overview. *Marine Chemistry*, (64), 1-16.
- Villaescusa-Celaya, J. A. (1996). Metales pesados y coprostanol en sedimentos costeros como indicadores de contaminación por aguas residuales de la región fronteriza de Baja California, México y California E.U.A. Tesis de maestría de la Fac. Cs. Mar., pp. 81.
- Windom, H. L., Schropp, S. J., Calder, F. D., Ryan, J. D., Smith, R. G., Burney, L. C., Lewis, F. G. y Rawlinson, C. H. (1989). Natural trace metals concentrations in estuarine and coastal marine sediments of the southeastern United States. *Environmental Science and Technology*. 23(3), 314-320.

ANEXO

Tabla. II Análisis de varianza para observar ~~las~~ diferencias entre zonas, obtenidas mediante la prueba Tukey a una probabilidad del 95 % .

METAL	DIFERENCIAS	CUALES	SIN DIFERENCIAS
Cadmio	SI	norte<sur y centro<sur	norte y centro
cobalto	NO		
cromo	NO		
cobre	SI	norte<sur y centro>sur	norte centro
hierro	NO		
manganeso	SI	norte<sur y norte<centro	centro-sur
níquel	NO		
plomo	NO		
zinc	SI	norte<sur y norte<centro	centro-sur
plata	NO		

Tabla III. Ubicación geográfica de las estaciones de muestreo, concentraciones de todos los metales analizados (todas las concentraciones se presentan en $\mu\text{g g}^{-1}$) así como el porcentaje de sedimento $< 63\mu$.

SCCWRP	ZONA	LONG	LAT	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn	Ag	% $<63\mu$
E2592	NORTE	117.1514	32.4818	0.04	6.48	19.2	9.36	24109	152	18.2	1.17	34.7	0.06	0.71
E2567	NORTE	117.1438	32.52859	0.027	2.76	13.5	5.96	8564.8	172	10.6	1.67	21.7	0.022	11.1
E2617	NORTE	117.3323	32.54869	0.044	9.14	20	6.07	15185	81.8	13.1	1.03	24.7	0.033	13.2
E2583	NORTE	117.2745	32.52986	0.031	1.74	6.26	1.44	10808	57.7	1.59	0.4	7.24	0.015	2.04
E2604	NORTE	117.2192	32.50639	0.024	3.76	8.66	0.37	7881.5	21.1	2.04	0.47	5.34	0.016	0.82
E2584	NORTE	117.2999	32.45826	0.006	3.81	6.66	2.01	6513.2	86.5	6.02	0.18	12.1	0.029	4.91
E2616	NORTE	117.2805	32.43467	0.019	4.25	8.9	2.03	9841.1	79.1	7.25	1.17	5.37	0.012	1.14
E2568	NORTE	117.2635	32.46025	0.016	1.51	7.54	0.74	7563.7	84.6	3.79	0.56	7.07	0.012	2.91
E2587	NORTE	117.1976	32.45146	0.041	1.68	6.72	0.34	5879.2	19	1.63	0.24	3.34	0.009	1.51
E2630	NORTE	117.2198	32.41268	0.008	0.94	6.87	0.38	7729.6	13.5	1.65	0.003	3.83	0.011	1.48
E2621	NORTE	117.2761	32.39825	0.074	7.4	17.9	6.78	24212	150	17.1	2.47	26.1	0.034	40.9
E2576	NORTE	117.1777	32.3998	0.009	1.99	7.19	0.14	5343.7	16.4	1.86	0.29	2.86	0.014	1.25
E2570	NORTE	117.1250	32.38445	0.035	2.35	9.48	2.24	10999	108	3.25	0.95	9.1	0.015	7.21
E2637	NORTE	117.2710	32.35812	0.055	9.89	19.1	8.89	14171	157	24.1	2.63	29.4	0.037	66.2
E2643	NORTE	117.230	32.34177	0.079	2.69	14.6	5.4	10582	142	18.4	3.87	18.4	0.03	13.4
E2602	NORTE	117.1809	32.35202	0.076	4.08	12.4	3.37	16671	98	6.26	0.64	16	0.025	15.3
E2593	NORTE	117.1054	32.35097	0.004	4.35	8.15	0.52	5904.8	19.9	1.5	0.2	2.89	0.012	5.33
E2558	NORTE	117.1193	32.33295	0.035	3.37	14.2	6.99	21095	131	14.8	1.23	26.6	0.026	38.3
E2624	NORTE	117.0684	32.32228	0.013	1.35	8.58	1.81	9962.2	59.3	6.09	0.56	8.21	0.02	5.65
E2560	NORTE	117.1086	32.30454	0.037	5.02	13	4.1	19430	102	8.98	0.53	15.4	0.03	14.1
E2575	NORTE	117.2055	32.29652	0.05	11.4	20.2	10.8	16674	457	21.5	5.6	34.4	0.021	10.1
E2606	NORTE	117.1754	32.23468	0.089	12	37.1	7.34	19971	102	27.1	4.99	41.4	0.037	17.9
E2628	NORTE	117.1484	32.25318	0.053	18.2	32.7	6.84	24651	138	32	2.69	30.5	0.015	1.84
E2588	NORTE	117.1082	32.24549	0.047	8.47	21.5	9.25	18834	170	13.5	2	20.4	0.033	61.8
E2623	NORTE	117.0417	32.27608	0.022	2.02	12.5	3.49	9581.3	127	4.07	0.97	15.5	0.015	2.53
E2585	NORTE	117.0881	32.23067	0.049	4.32	20.2	8.77	18893	145	14.9	2.88	26.5	0.028	48.6
E2611	NORTE	117.0702	32.21805	0.117	7.93	25	11.8	26576	183	17.6	3.53	40.3	0.044	61.8
E2595	NORTE	117.0841	32.10327	0.12	18	38	9.1	32439	56	26	3.9	30	0.03	4

E2589	CENTRO	117.0294	32.21939	0.019	2.46	11.1	4.84	22983	147	6.66	0.59	19.8	0.021	42.2
E2561	CENTRO	117.0062	32.23682	0.058	4.81	16.5	9.27	20075	170	17.6	1.36	33.5	0.031	25.3
E2574	CENTRO	116.9710	32.24198	0.02	4.19	9.91	4.34	9851.7	105	10.1	0.83	11.4	0.018	13.8
E2601	CENTRO	116.9563	32.22322	0.053	6.64	7.41	8.27	17110	209	14.6	1.55	25.2	0.036	31.8
E2622	CENTRO	116.9528	32.20656	0.04	5.45	13.2	6.71	16063	153	13.4	5.18	19.1	0.024	22.5
E2555	CENTRO	116.944	32.20169	0.084	7.42	15.6	8.6	17744	166	14.5	1.02	49.8	0.041	36.2
E2619	CENTRO	116.9682	32.19302	0.054	3.34	18.6	6.75	23468	186	10.5	0.72	24.3	0.024	22
E2556	CENTRO	116.9267	32.19561	0.009	2.92	10.7	3.07	8997	158	8.32	0.58	10.7	0.018	17.5
E2569	CENTRO	116.9313	32.17925	0.029	4.69	13.9	5.19	13132	175	8.92	2.49	17.5	0.021	18.5
E2559	CENTRO	116.9581	32.16459	0.046	9.81	30.6	15.6	34537	250	24.7	1.43	56	0.069	24.6
E2591	CENTRO	116.9371	32.14634	0.04	8.76	22.6	11.2	21628	216	14.3	0.62	41.5	0.029	37.7
E2596	CENTRO	116.9366	32.13692	0.04	7.62	24.1	13.1	21887	265	18.9	1.76	53.5	0.023	33.6
E2618	CENTRO	116.9398	32.10809	0.089	7.12	17.3	13.4	19210	202	19.5	3.02	50.3	0.044	23.1
E2633	CENTRO	116.9281	32.10093	0.128	15.9	31.9	23.4	18195	343	24.2	1.72	14.8	0.037	42.5
E2641	CENTRO	116.9002	32.08818	0.018	4.14	13.4	6.72	15844	197	8.6	0.75	40.4	0.013	4.3
E2578	CENTRO	116.9020	32.06436	0.05	5.92	23	12.7	21991	243	17.8	1.37	56	0.026	30
E2613	CENTRO	116.9005	32.03489	0.011	2.92	9.23	2.67	6124.4	106	4.51	1.23	11.7	0.013	2.19
E2603	CENTRO	116.9144	32.03057	0.022	1.01	12.9	3.11	10784	139	6.36	0.52	9.4	0.016	12.1
E2644	CENTRO	116.8975	32.01315	0.081	6.76	20.2	11.7	34316	215	22.5	2.28	45.9	0.031	12
E2572	CENTRO	116.8690	31.97668	0.19	7.16	10.7	8.31	14246	131	18.7	3.06	11.8	0.018	19.4
E2625	CENTRO	116.8403	31.9528	0.12	6.2	22	9.2	18820	185	14	2.3	42	0.02	32
E2590	SUR	116.8304	31.97032	0.022	2.82	6.97	1.83	6395.4	37.2	5.89	0.67	7.7	0.01	1.73
E2597	SUR	116.7881	31.94799	0.342	5.27	14.9	8.11	16342	215	12.7	1.2	41.5	0.028	27.3
E2638	SUR	116.7906	31.93769	0.268	7.16	19.3	9.54	21805	184	13.8	1.36	55.6	0.034	35
E2639	SUR	116.7723	31.91967	0.126	6.4	16.5	7.46	26420	163	9.13	1.59	32.7	0.024	13.8
E2634	SUR	116.7518	31.89553	0.011	7.77	13.4	11.6	15173	172	11.2	0.86	22.4	0.019	1.07
E2614	SUR	116.7969	31.89023	0.042	6.87	12.3	3.94	21377	139	11.7	2.53	38.6	0.015	4.76
E2631	SUR	116.8450	31.85339	0.658	9.12	18.3	8.93	23016	345	19.7	4.85	45.6	0.034	7.1
E2577	SUR	116.7806	31.86014	0.045	7.91	12	4.52	11727	196	10.5	3.92	13.5	0.016	3.93
E2615	SUR	116.7601	31.86821	0.022	4.29	8.68	2.11	19253	98.2	6.18	2.98	3.65	0.109	2.38
E2607	SUR	116.8225	31.82945	0.235	8.64	13.8	5.47	15531	97.6	16.6	5.35	25.1	0.02	3.68
E2598	SUR	116.8289	31.81331	0.073	8.52	14.1	11.8	13457	197	11.8	5.53	22.4	0.021	9.03

E2563	SUR	116.8086	31.78404	0.209	12.6	13.9	8.94	9392.8	169	22.2	6.22	18.9	0.02	5.87
E2565	SUR	116.7204	31.76682	0.247	3.94	11.8	5.19	14457	124	7.17	3.01	22.5	0.027	21.3
E2579	SUR	116.7261	31.78726	0.61	11.6	24	15.8	26273	244	10.5	1.49	43.4	0.076	40.5
E2636	SUR	116.7772	31.8167	0.634	13.7	23.8	18.4	36017	261	27.3	4.99	35	0.077	32
E2594	SUR	116.7418	31.8224	0.064	7.77	17	7.93	19391	192	9.86	2.01	20.4	0.023	43.6
E2608	SUR	116.6737	31.84188	0.459	4.2	16.4	9.63	20710	205	14.3	2.99	38.6	0.057	34.4
E2620	SUR	116.6509	31.82764	0.237	5.09	11.4	5.86	16758	164	7.75	1.74	45.2	0.035	38.8
E2582	SUR	116.7074	31.81898	0.029	4.2	10.3	3.23	12833	128	3.41	0.57	18.5	0.015	16.4
E2645	SUR	116.6954	31.80108	0.028	1.28	10.2	3.08	10950	99.6	4.07	0.35	15.6	0.019	14.8
E2609	SUR	116.6597	31.79195	0.066	5.63	21.8	9.07	23737	164	18.3	2.07	30.3	0.031	12.6
E2610	SUR	116.6395	31.78521	0.026	5.78	22.7	14.3	24347	180	20.7	1.05	48.5	0.044	9.4
E2599	SUR	116.6650	31.75202	0.073	1.16	7.95	1.81	12897	91.5	2.69	0.98	22.7	0.014	4.28

Tabla IV Porcentajes de enriquecimiento (E_{ref}) de (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn y Ag), en el total de las estaciones y zonas que presentaron algun enriquecimiento.

% E_{ref} de / estación	cadmio	cromo	cobre	níquel	plomo	zinc	plata
E2615(sur)							231.6
E2592 (norte)				52.99			81.43
E2559 (centro)		21.37	58.01	107.7		27.06	108.6
E2636 (sur)	274.94		87.10	129.6	12.16		134.3
E2579 (sur)	261.23		60.7				131.1
E2631 (sur)	289.51			65.86	9.005	3.463	4.11
E2608 (sur)	171.65			20.19			72.93
E2606 (norte)		47.24		128.28	12.23		11.25
E2628 (norte)		29.76		169.24			
E2595 (norte)		49.97		117.90			
E2610 (sur)			44.81	73.73		9.88	
E2633 (centro)			136.87	103.68			
E2607 (sur)	39.024			39.74	20.28		
E2563 (sur)	23.55			87.11	39.69		
E2575 (norte)			9.2	81.11	25.91		
E2598 (sur)			19.38		24.29		
E2578 (centro)			28.87	49.76		27.07	
E2617 (norte)				9.878			
E2643 (norte)				55.04			
E2558 (norte)				24.44			
E2585 (norte)				25.57			
E2625 (centro)				20.96			
E2621 (norte)				43.51			3.319
E2637 (norte)				102.68			13.61
E2588 (norte)				13.44			1.38
E2611 (norte)			19.96	48			

Tabla V Porcentaje de enriquecimiento de las estaciones que se salieron del intervalo de confianza 95 % (regresiones) metal vs porcentaje de sedimentos $<63\mu$ (Fig. 2 B, C, F, G) y (Fig.3 C, D y F).

%E _{ref} de / Estación.	cadmio	cromo	cobre	níquel	plomo	zinc	plata
E2615 (sur)							390.1
E2592 (norte)							175.3
E2559 (centro)		82.9	98.1			102.3	128.6
E2636 (sur)	416.2		106.5				136.6
E2579 (sur)	337.4						113.8
E2631 (sur)	792.2						
E2608 (sur)	260.1						
E2606 (norte)		138.1		119.1			
E2628 (norte)		154.1		220.6			
E2595 (norte)		185.5		151.2			
E2610 (sur)			153.1			122.7	
E2633 (centro)			122.9				
E2607 (sur)					198.2		
E2563 (sur)					242.3		
E2575 (norte)					201.9		
E2598 (sur)					199.6		
E2578 (centro)						88.1	

E2561 (centro)				47.83			
E2601 (centro)				22.84			105
E2622 (centro)				12.42	1.63		
E2555 (centro)				22.31		12.93	
E2591 (centro)			13.85	20.16			
E2596 (centro)			32.83	59.23		21.41	
E2618 (centro)			36.31	64.06		14.15	32.02
E2644 (centro)			18.47	88.9		4.08	
E2572 (centro)	12.19			57.64			
E2597 (sur)	102.14			6.9			
E2638 (sur)	58.76			16.38			
E2609 (sur)				53.68			
E2565 (sur)	46.44						
E2620 (sur)	40.4					2.52	5.7
E2634 (sur)			18.01				