

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA**

**FACULTAD DE CIENCIAS MARINAS**

**INSTITUTO DE INVESTIGACIONES OCEANOLÓGICAS**

**"PORFIRINAS DE NÍQUEL Y VANADIL: DISTRIBUCIÓN Y SU  
POSIBLE USO COMO INDICADORES DE ACTIVIDAD  
PETROLERA EN SEDIMENTOS DE LA SONDA DE CAMPECHE,  
MÉXICO".**

**TESIS  
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRO  
EN CIENCIAS EN OCEANOGRAFÍA COSTERA**

**PRESENTA:**

**OCEAN: FRANCISCO MUÑOZ ARRIOLA**

**ENSENADA, B.C.**

**NOVIEMBRE DE 1997.**

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA

FACULTAD DE CIENCIAS MARINAS  
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES OCEANOLÓGICAS

**PORFIRINAS DE NÍQUEL Y VANADIL: DISTRIBUCIÓN Y SU POSIBLE USO COMO  
INDICADORES DE ACTIVIDAD PETROLERA EN SEDIMENTOS DE LA SONDA DE  
CAMPECHE, MÉXICO.**

Tesis de Maestría  
en Oceanografía Costera  
Presenta

**FRANCISCO MUÑOZ ARRIOLA**



**DR. JOSÉ VINICIO MACÍAS ZAMORA**

Director de Tesis



---

**DR. VICTOR F. CAMACHO IBAR**

Sinodal



---

**DR. JOSÉ D. CARRIQUIRY BELTRÁN**

Sinodal

Ensenada, B.C. México. Noviembre de 1997.

## RESUMEN

El contenido de porfirinas de Ni y V (V=O; vanadil) fue investigado como posible trazador de la actividad petrolera en sedimentos superficiales en la *Sonda* de Campeche. El área de estudio, se localizó en la costa occidental de la Península de Yucatán, donde se encuentra el campo petrolero más importante del sur del Golfo de México. Las muestras de sedimentos superficiales fueron colectadas en 27 estaciones durante la campaña oceanográfica Xaman Ek I en la primavera de 1993. En las diferentes capas sedimentarias de 0-2, 2-6 y 6-10 cm, se observó la estrecha relación entre las porfirinas y el petróleo. Esto permitió indicar las posibles fuentes de contaminación, a través de los gradientes formados a partir del contenido de las etioporfirinas de Ni y VO, con dirección hacia las estaciones del transecto A (cercanas a la zona de actividad petrolera). Las relaciones espacio-temporales entre las porfirinas y variables como el porcentaje de carbonatos, contenido de vanadio e hidrocarburos en los sedimentos, coincidieron con las zonas propuestas en estudios previos en donde se confirma la preponderancia de la circulación anticiclónica y la influencia del sistema fluvial como los principales fenómenos físicos que determinan el movimiento de los materiales al área de estudio. Finalmente se presentaron evidencias que soportan la hipótesis de que el petróleo (y por ende su *proxi*, las porfirinas) se localiza en la zona donde el efecto hacia las familias de organismos bentónicos aparece. Esto se observó en el patrón de variación de las familias del macrobentos ya que respondió a la variabilidad espacial de las variables asociadas al petróleo (porfirinas y metales pesados), mostrando a las familias SABELIDAE, SPIONIDAE, PARAONIDAE, LUMBRERIDAE, CIRRATULIDAE, ASPIDOSIPHONIDAE, ONUPHIDAE, COSSURIDAE y MALDANIDAE como las más afectadas.

## DEDICATORIA

A mis Padres, Abel y Cruz, por ser ejemplo de amor, rectitud y honestidad.

A mis hermanos Abel, Miguel y Leticia por su cariño.

A Mayra, por su apoyo incondicional.

A mis ahijados Luisito, Andrea y Jorgito.

A mis amigos ("El orden de los factores no altera el producto"):

Lucia Villegas, Alejandra de la Mora Eduardo Ortiz, Angel Chavez, Victor Macías, Margarita Cervantes, Julio Villaescusa, Vinicio Macías, Francisco Delgadillo, Albino Muñoz, Martin Hernandez, Alberto Sanchez, Jorge Olivos, Thelina Cardenas, Leopoldo Mendoza, Pedro Castro, Daniel, Jorge Pacheco, Victor Castro, Wbaldo Carrillo, Demetrio Mendoza, Victoria Garay, Carmen Escamilla, Martin Botello, René Valdivia, Aramis Olivos, Enrique Movellan, Gabriel Lopez, Roberto Martinez, Octavio de Neira, Emilio Alvarez, J. J. Castellon y familia, Martha Enriquez, Martin "El che", Fernando Garza, Laura, Familia Villegas Ramirez, ... y aquellos que me falto mencionar.

## AGRADECIMIENTOS

Con respeto y admiración al Dr. José Vinicio Macias Zamora, por sus enseñanzas, consejos, ayuda, paciencia y a esa manera de eliminar la barrera "maestro-alumno" que siempre permitió desarrollarme en su grupo de trabajo.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el apoyo económico brindado durante esta Maestría.

Al Instituto de Investigaciones Oceanológicas de la Universidad Autónoma de Baja California por la infraestructura utilizadas en este proyecto.

Al Dr. Gerardo Gold Boulchot y su grupo de investigación, por las muestras, datos e información brindados (a través de un proyecto del CINVESTAV, apoyado por el CONACyT y la Comunidad Económica Europea).

Al Dr Victor F. Camacho Ibar y al Dr José D. Carriquiry Beltrán por los comentarios y sugerencias a este trabajo.

Al M.C. Julio Villaescusa y la M. C. Lorena M. Ríos por sus siempre acertados consejos de laboratorio.

Al M.C. Francisco Delgadillo Hinojosa, por la orientación académica que nunca he dejado de recibir.

Al M.C. J. Ángel Chavez Vargas por su ayuda en la impresión de este trabajo.

Al Dr. Alberto Zirino Weiss, por sus enseñanzas y por ser un ejemplo digno de seguir.

# CONTENIDO

INTRODUCCIÓN.....	1
OBJETIVOS .....	8
HIPÓTESIS .....	9
ÁREA DE ESTUDIO.....	10
METODOLOGÍA.....	13
Muestreo.....	13
Determinación de Ni y VO porfirinas.....	13
Preparación de sedimento estándar .....	13
Extracción de porfirinas.....	15
Separación de las porfirinas.....	15
Separación de Níquel y de Vanadil porfirinas.....	16
Análisis por Cromatografía Líquida de Alta Presión.....	16
Variables Complementarias.....	17
Análisis Estadístico de la Información.....	18
Distribución de Ni y VO Etioporfirinas .....	18

Efecto de la Actividad Petrolera sobre el Macrobentos .....	19
RESULTADOS .....	20
Método de Extracción .....	20
Identificación de Porfirinas de Ni y VO .....	20
Distribución de Ni y VO Porfirinas en los Sedimentos de la Sonda de Campeche .....	22
Efecto de la Actividad Petrolera sobre el Macrobentos .....	41
DISCUSIÓN.....	45
CONCLUSIONES.....	60
LITERATURA CITADA .....	62
ANEXOS .....	68
APENDICE.....	77

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1. Productos de la diagénesis de la Clorofila a: Deoxofoeritroetioporfirina (DPEP) y Etioporfirina (Etio); X = CH<sub>3</sub>. ..... 7
- Figura 2. Distribución de las plataformas petroleras en la Sonda de Campeche. (Obtenido de: Lizarraga-Partida *et al.*, 1991). ..... 12
- Figura 3. Localización del área de estudio (en el área restringida se encuentra el campo petrolero *Sonda* de Campeche), isobatas y estaciones de muestreo (Wartel y Salinas, 1996). ..... 14
- Figura 4. Cromatogramas de porfirinas de VO (a) y Ni (b) y los respectivos espectros de absorción obtenidos del detector de arreglo de diodos. .... 21
- Figura 5. Isolneas de contenido (ng/g) de VO porfirina C (a), D (b) y E (c) correspondientes a la profundidad sedimentaria de 0-2 cm. .... 23
- Figura 6. Isolneas de contenido de Ni porfirina (ng/g) VI (a) y VII (c) correspondientes a la profundidad sedimentaria de 0-2 (a) y 2-6 cm (b y c). .... 25
- Figura 8. Isolneas de contenido de VO porfirina E (ng/g) correspondiente a la profundidad sedimentaria de 2-6 cm. .... 27
- Figura 9. Isolneas de contenido (ng/g) de VO porfirina C (a), D (b) y E (c) correspondientes a la profundidad sedimentaria de 6-10 cm. .... 29
- Figura 10. Isolneas de contenido de Ni porfirina VI (ng/g) correspondientes a la profundidad sedimentaria de 6-10 cm. .... 30
- Figura 11. Agrupación de estaciones en función de las variables porfirínicas, químicas y geológicas en sedimentos de 0-2 cm (a y b), de 2-6 cm (c y d) y de 6-10 cm (e y f). 34

Figura 12. Representación de las variables canónicas en función de los valores de correlación canónica para las variables porfirínicas y las variables químicas y geológicas, de la columna sedimentaria de 0-2 cm (a-d); 2-6 cm (e y g) y 6-10 (f y h).	38
Figura 13. Isolneas transversales del contenido (ng/g) de VO porfirinas C (a), D (b) y E (c) correspondientes al transecto A.	40
Figura 14. Agrupación de estaciones en función de las porfirinas y los metales pesados (a) y la abundancia de 92 familias (b).	44
Figura 15. Gradientes coloreados de porcentaje de carbonatos (de tonos amarillos a verdes) e isolneas de contenido (ng/g) de porfirina E en la capa sedimentaria de 0-2 cm.	49
Figura 16. Gradientes coloreados de contenido de vanadio (ug/g; de tonos cremas a azules) e isolneas de contenido (ng/g) de porfirina E en la capa sedimentaria de 0-2 cm.	52
Figura 17. Gradientes coloreados del contenido de Hidrocarburos totales (ug/g; de amarillo a marrón) e isolneas de contenido (ng/g) de porfirina E en la capa sedimentaria superficial de 0-2 cm.	54
Figura 18. Agrupación de estaciones en función de a) las variables ambientales (contenido de porfirinas y metales pesados) y b) variables biológicas (abundancia de 92 familias del macrobentos).	58
Figura 19. Diagrama del detector de arreglo de diodos de as sencillo. Reproduccion gráfica un modelo Hewlwt Packard (Parriot, 1993).	80

## LISTA DE TABLAS

TABLA I. Valores correspondientes a la capa sedimentaria de 0-2 cm. a)Valores de VO (letras mayúsculas) y Ni (números romanos) etio porfirinas en ng/g. b)Variables químicas y geológicas. DLD = Debajo del límite de Detección.....	68
TABLA II. Valores promedio y desviación estándar a la capa sedimentaria de 0-2 cm, para cada transecto correspondientes. a)Valores de VO (letras mayúsculas) y Ni (números romanos) etio porfirinas en ng/g. b)Variables químicas y geológicas. DLD = Debajo del límite de Detección.....	69
TABLA III. Valores correspondientes a la capa sedimentaria de 2-6 cm. a)Valores de VO (letras mayúsculas) y Ni (números romanos) etio porfirinas en ng/g. b)Variables químicas y geológicas. DLD = Debajo del límite de Detección.....	70
TABLA IV. Valores promedio y desviación estándar correspondientes a la capa sedimentaria de 2-6 cm, para cada transecto a)Valores de VO (letras mayúsculas) y Ni (números romanos) etio porfirinas en ng/g. b)Variables químicas y geológicas. DLD = Debajo del límite de Detección.....	71
TABLA V. Valores correspondientes a la capa sedimentaria de 6-10 cm. a)Valores de VO (letras mayúsculas) y Ni (números romanos) etio porfirinas en ng/g. b)Variables químicas y geológicas. DLD = Debajo del límite de Detección.....	72
TABLA VI. Valores promedio y desviación estándar correspondientes a la capa sedimentaria de 6-10 cm, para cada transecto correspondientes. a)Valores de VO (letras mayúsculas) y Ni (números romanos) etio porfirinas en ng/g. b)Variables químicas y geológicas. DLD = Debajo del límite de Detección.....	73
Tabla VII. Grupos de familias a partir del analisis de agrupacion.....	74
Tabla VIII. Abundancias por grupos de familias del Macrobentos (ver tabla VII para saber las familias que comprenden los grupos).....	75
Tabla IX. Promedios de las abundancias de las familias agrupadas por transecto.....	76

## INTRODUCCIÓN

Las porfirinas son moléculas con estructura tetrapirrólica, cuando presentan un núcleo metálico se les designa como metaloporfirinas. De manera particular, el Ni y V (V=O; vanadil) son de los principales metales que se asocian al petróleo y que forman parte de las porfirinas. Debido a su complejidad estructural son descompuestas muy lentamente, y por lo tanto utilizadas como indicadores de procesos relacionados con la actividad diagenética de la materia orgánica. También existen otras familias de compuestos tales como los hidrocarburos alifáticos, aromáticos y totales que forman parte del petróleo y que son usados para su caracterización. Así mismo, compuestos como los antes mencionados y parámetros como el BTEX (benceno, tolueno, etilbenceno y xileno) son empleados para indicar el grado de contaminación ambiental debido a la actividad petrolera en sedimentos y agua (Morgan y Watkinson, 1994).

En este contexto, las porfirinas (también conocidas como geoporfirinas) de Ni y VO, podrían ser utilizadas como indicadores de contaminación por petróleo, ya que son compuestos con una mayor estabilidad estructural en relación con los hidrocarburos y los BTEX. Por consiguiente, son afectados en menor medida por la acción microbiológica y física.

Una aplicación de este tipo de biomarcadores podría localizarse en sitios donde los indicadores comunes del petróleo no mostraran concentraciones consideradas como contaminantes; sin embargo, se observara un efecto sobre los organismos del entorno. De esta manera, la presencia de las porfirinas pudiera ser un buen indicador de contaminación por petróleo. De manera indirecta, se podría entonces mostrar el posible

efecto que la actividad petrolera presentaría sobre la distribución espacial de organismos bentónicos.

Lo anterior, se basa en que las porfirinas son el producto final de la diagénesis de las clorofilas, bacterioclorofilas y grupos heme (Fig. 1); estructuralmente, son moléculas compuestas de cuatro anillos pirrólicos enlazados para formar un ciclo y conteniendo núcleo metálico (Baker y Louda, 1984; Louda y Baker, 1986; Furlong y Carpenter, 1988). Debido a su complejidad estructural, a la distribución en el medio de sus predecesores moleculares y a su presencia como parte del petróleo, son consideradas biomarcadores fósiles (Quirke *et al.*, 1982; Baker y Louda, 1984; Bonnett *et al.*, 1984; Louda y Baker, 1986; Petters y Maldowan, 1993). De la misma manera que el petróleo, su formación está gobernada por los diferentes procesos desarrollados durante las tres etapas diagenéticas, denominadas diagénesis temprana, media y tardía.

El entendimiento de los cambios estructurales sufridos por la molécula tetrapirrólica ayuda a la interpretación de los procesos ambientales que ocurrieron durante la diagénesis de la materia orgánica. La diagénesis temprana de la clorofila, se caracteriza por la pérdida del núcleo metálico de Mg y el grupo fitol. Esto usualmente se debe al decaimiento molecular y la acción de los predadores sobre los productores primarios a lo largo de la columna de agua y al momento de la sedimentación (Gill *et al.*, 1976 y Peters y Maldowan, 1993). Durante esta etapa, se producen las feofitinas y feoforbidas, mismas que en presencia de oxígeno, se transforman a pirofeoforbidas y clorinas (Baker *et al.*, 1978; Baker y Palmer, 1979; Baker y Louda, 1979; Baker y Louda, 1980; Gieskes y Kraay, 1983; Welshmeyer y Lorenzen, 1985).

En la diagénesis intermedia, la aromatización de la molécula tetrapirrólica produce las bases libres etio, desoxofiloeritroetio (DPEP) y di DPEP entre otras (Baker y Palmer, 1979; Palmer *et al.*, 1979; Louda y Baker, 1986; Sundaraman y Boreham, 1993). La formación de las bases libres, responde al incremento del grado de madurez térmica de la materia orgánica, reflejándose en un aumento en la razón etio/DPEP (Sundaraman *et al.*, 1988).

Finalmente, durante la diagénesis tardía la base libre quela un metal y se produce la metaloporfirina. Factores como la disponibilidad de cationes bivalentes, el radio iónico y una configuración electrónica favorable contribuyen a la formación de la metaloporfirina. El Ni y el V (V=O; vanadil) son los metales que mayormente forman parte de las porfirinas en el petróleo; sin embargo, el Cu, Co, Zn, Fe, Mg, Mn y Ga también producen complejos tetrapirrólicos (Lewan y Maynard, 1982 y Lewan, 1984; Kowalewska, 1990). Esta etapa del proceso es muy importante puesto que la disponibilidad del metal se encuentra supeditada a las condiciones oxidoreductoras del medio. Este criterio se usa como indicador de paleoambientes depositacionales, cuando se estudian las proporciones entre Ni y VO porfirinas (Sundaraman *et al.*, 1993).

Por otra parte, el uso de las porfirinas tiene una aplicación en la evaluación del grado de madurez térmica de la materia orgánica (MTMO). La MTMO es la caracterización evolutiva de la materia orgánica sedimentaria en función del hundimiento del material en los sedimentos y el incremento de la temperatura (Killops y Killops, 1993). Los cambios estructurales que sufre la molécula tetrapirrólica conforme se incrementa la profundidad sedimentaria, indican el avance del proceso diagenético del material

orgánico en su transformación a petróleo (Baker y Louda, 1980; Baker *et al.*, 1978; Baker y Palmer, 1979; Baker y Louda, 1979).

Por otro lado, la presencia de una alta MTMO en los sedimentos superficiales puede ser causada por factores diferentes a la diagénesis en dicha profundidad. Las fuentes hidrotermales, los derrames naturales o la contaminación por la actividad petrolera, son algunas de las modificaciones que sufre el ciclo biogeoquímico de la materia orgánica. La primera, se refiere al estrés térmico causado por márgenes continentales activos asociados a sedimentos superficiales; esto trae consigo la alteración diagénética *in situ* sobre el material orgánico superficial (Simoneitt, 1991). El segundo, se relaciona con la existencia de mantos petrolíferos superficiales (Payne *et al.*, 1985). El tercer caso, se presenta en zonas donde se llevan a cabo tareas relacionadas con la perforación de pozos, la exploración, petroquímica y extracción de crudo.

Una manera de evaluar directamente el nivel de contaminación causado por la actividad petrolera es a través del análisis del contenido hidrocarburos totales del petróleo, hidrocarburos poliaromáticos e hidrocarburos aromáticos volátiles (BTEX) (Xu *et al.*, 1994). Por otra parte, Payne *et al.* (1985), utilizaron un índice basado en el contenido de hidrocarburos en sedimentos y organismos para determinar el origen de la contaminación. Sin embargo, el contenido de estos compuestos es afectado por la actividad física y microbiológica, además de la volatilidad y solubilidad de los mismos (Anid *et al.*, 1993 y Morgan y Watkinson, 1994). Las porfirinas, comparadas con otros biomarcadores fósiles, son moléculas resistentes y no volátiles debido a su estabilidad

estructural y su núcleo metálico (Sundararaman y Raedke, 1993; Xu *et al.*, 1994). Se han realizado estudios bajo condiciones extremas de temperatura, donde se evalúa la resistencia del complejo tetrapirrólico en el tiempo; el resultado obtenido es que sometidas a una temperatura de 170°C se calcula un tiempo de vida de 50,000 años (Baker y Louda, 1980; Baker *et al.*, 1978). Considerando estas características, se propone que su resistencia a ser modificadas estructuralmente las coloca como buenos indicadores de la presencia de petróleo.

Una manera de evaluar el posible impacto de la actividad petrolera en una zona es a través del estudio de la composición biológica de la misma. En los sedimentos, son utilizados los patrones de variación de la comunidad bentónica para dilucidar el posible efecto de variables ambientales (Long y Lewis, 1987; Valente *et al.*, 1992; Jackson, 1993). De manera particular, Payne *et al.*, (1985) empleó un índice basado en el contenido de hidrocarburos en los sedimentos y en organismos del bentos para entender el posible efecto y el origen de la contaminación por petróleo sobre la distribución de la comunidad bentónica. Por otro lado, los estudios antes mencionados llevan a cabo la identificación de organismos a nivel especie, lo que resulta ser costoso debido al tiempo invertido en la identificación y a la complejidad en el manejo de la información. Warwick (1988) y Gray *et al.*, (1988) proponen que el efecto de un gradiente de ambiental, se refleja en la distribución y abundancia de los organismos del bentos aún en niveles taxonómicos elevados (a nivel familia), disminuyendo así los problemas antes mencionados.

Para evaluar el contenido de porfirinas en sedimentos y crudos, existen diferentes métodos instrumentales, muchos de los cuales, requieren de un tratamiento previo sobre la molécula. Este tratamiento, se basa en el rompimiento térmico u oxidativo de la fracción del kerogeno, lo que puede propiciar una modificación de la estructura original. Entre las técnicas empleadas, se encuentran la espectroscopia de masas y cromatografía de gases (Baker y Louda, 1980; Baker *et al.*, 1978; Baker y Palmer, 1979; Baker y Louda , 1979; Keelly *et al.*, 1994); espectroscopia vibracional: resonancia RAMAN (Rankin y Czernuszewics, 1993); y la espectrofotometría. Sin embargo otras técnicas como la espectroscopia de reflectancia y la cromatografía liquida de alta presión no requieren del rompimiento térmico u oxidativo para eliminar el núcleo metálico (Holden *et al.*, 1993; Sundararaman y Boreham, 1993; Sundararaman *et al.*, 1993a; Sundararaman y Raedke, 1993; Ocampo, 1994; Huseby *et al.*, 1996). En particular, el análisis por HPLC presenta ventajas que radican en lo relativamente barato del instrumental, la facilidad de análisis y la eliminación del proceso de desmetalización (Sundararaman y Maldowan, 1993).

El presente trabajo se llevó a cabo en la denominada *Sonda* de Campeche. Se trata de un área en la que se encuentra ubicando el campo petrolero con el mismo nombre, considerado el más importante en el sur del Golfo de México. (Lizarraga-Partida *et al.*, 1991). Es una zona que recibe un tercio del aporte fluvial nacional a los mares, a través de los ríos Grijalva y Usumacinta, además del aporte de la laguna de Términos. Lo anterior permite que se soporte una gran variedad de especies de interés ecológico y comercial (Stevensen, 1981: en Furnas y Smayda, 1987).

En este contexto, se decidió investigar la posibilidad de que la distribución espacial de las Ni y VO etioporfirinas pudieran usarse como indicadores de contaminación por petróleo en la *Sonda* de Campeche. Con la ayuda del fechado de los sedimentos, el estudio de la distribución espacial en diferentes profundidades sedimentarias indica la variabilidad temporal de las porfirinas en el área. Así mismo, se buscó asociar el comportamiento horizontal en la capa sedimentaria superficial con la distribución espacial de las familias del macrobentos para determinar un posible efecto.

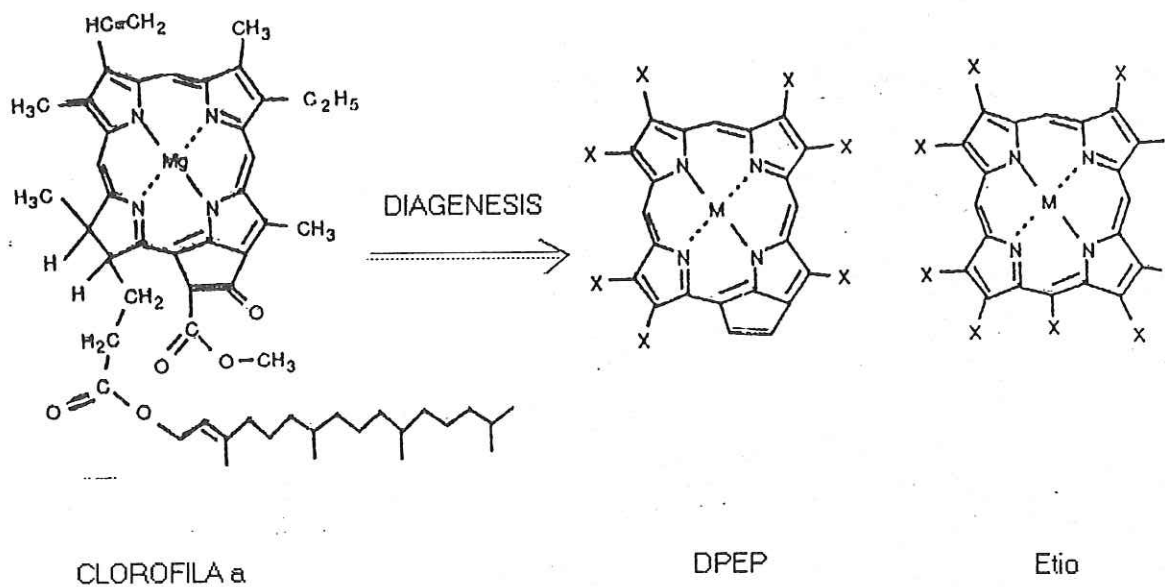


Figura 1. Productos de la diagénesis de la Clorofila a: Deoxifloeritroetioporfirina (DPEP) y Etioporfirina (Etio); X = CH<sub>3</sub>.

## OBJETIVOS

- Investigar el posible uso de las metaloporfirinas como indicadores de contaminación por petróleo en sedimentos marinos.
- Identificar los procesos que actúan sobre la variabilidad espacial de las Ni y VO etioporfirinas en tres capas sedimentarias de la *Sonda* de Campeche (0-2, 2-6 y 6-10 cm).
- Estudiar la posible relación entre las distribuciones espaciales de la abundancia de familias del macrobentos respecto de las variables asociadas con la actividad petrolera en los sedimentos superficiales.

## HIPÓTESIS

Debido a la asociación que presentan las porfirinas con el petróleo, su presencia en sedimentos superficiales puede deberse a una alteración en el ciclo biogeoquímico del material orgánico. Esto sugiere, que la actividad antropogénica relacionada con la explotación del petróleo sea una de las causas. Con base en lo anterior, se propone que la variabilidad espacial en el contenido de las Ni y VO etioporfirinas pudiera funcionar como trazador indirecto de la actividad petrolera en los sedimentos superficiales de la *Sonda* de Campeche. Así mismo, se esperaría que los gradientes de concentración de etioporfirinas de níquel y vanadil estarán dirigidos hacia las estaciones cercanas a la zona de actividad petrolera.

Estudios simultáneos en la zona han mostrado que el contenido de hidrocarburos totales, comúnmente utilizado como indicador de contaminación por petróleo en sedimentos costeros, no supera los valores que podrían ser dañinos para los organismos del área de estudio (Gold-Boulchot et al., 1996). Sin embargo, hay evidencias de que existe cierto grado de estrés en algunas poblaciones bentónicas como lo muestran algunos parámetros biológicos en los sitios cercanos al campo petrolero. Esto sugiere un posible efecto por contaminación. De esta manera, se espera que las porfirinas, en adición con otras variables representativas de la actividad petrolera, puedan ayudar a explicar la variabilidad en la abundancia de las familias del macrobentos.

## ÁREA DE ESTUDIO

El área de estudio se encuentra localizada al sur del Golfo de México en la costa oeste de la península de Yucatán (Fig. 1), en la llamada *Sonda de Campeche* entre los 18°50' y 21°30' N y los 90°30' y 92°20' W (Furnas y Smayda, 1987; Carranza-Edwards *et al.*, 1993). Representa un área de 70,000 km<sup>2</sup>. Las fronteras oeste y norte se delimitan por la pendiente continental con una profundidad aproximada de 200m. Se ha reportado la presencia de tres provincias mineralógicas, de oeste a este, conformadas por una provincia carbonatada, una intermedia y finalmente una de grano fino (Carranza Edwards *et al.*, 1993).

La dinámica de sus aguas se ve afectada por el aporte dulceacuicola de los ríos Grijalva y Usumacinta, equivalente a un tercio del aporte fluvial nacional; además de recibir el aporte de la laguna de Términos (Carranza-Edwards *et al.*, 1991). Esto influencia la formación de frentes oceánicos que definen un patrón de corrientes perpendiculares a la costa en esa parte del Golfo. Sheinbaum *et al.*, (1996) predicen una circulación anticiclónica influenciada por la topografía de la zona frente a las costas de Campeche. Esta circulación ha sido confirmada mediante la aplicación de un modelo numérico (Sheinbaum *et al.*, 1996). Así mismo, Vazquez-Cerda (1976) (en:García-Montes *et al.*, 1988) menciona que las máximas velocidades en las corrientes ocurren de julio a septiembre, mientras las mínimas ocurren en enero y febrero.

Por otra parte, algunos estudios han mostrado que la *Sonda* de Campeche es un área influenciada por los aportes fluviales del sistema Grijalva-Usumacinta y el intercambio con la Laguna de Términos. Furnas y Smayda (1987) mencionan que la

distribución espacial del contenido de clorofilas y nutrientes, se ve influenciada por la corriente de Yucatán y muestra diferencias respecto del resto del Golfo de Campeche y de México. En este contexto, las aguas de la *Sonda* de Campeche están influenciadas por el aporte continental y la corriente de Yucatán. Esta última, por efecto de la topografía del área produce surgencias y por tanto, un enriquecimiento de las aguas superficiales. Con base en lo anterior, la zona presenta diversos factores que favorecen la pesquería de algunos organismos (Machain-Castillo, 1989).

Por otra parte, en el área de estudio se localiza el campo petrolero *Sonda* de Campeche, considerado la fuente de petróleo más importante en el sur del Golfo de México (Fig. 2). En dicho campo se encuentran ubicadas siete plataformas petroleras, localizadas en la porción cercana a la parte sur del transecto A (Fig. 3): AKAL C, AKAL J, IXTOC A, ABKATUMA, KUKULKAN, XOCHITL y NOHOCH A (Lizarraga-Partida *et al.*, 1991).

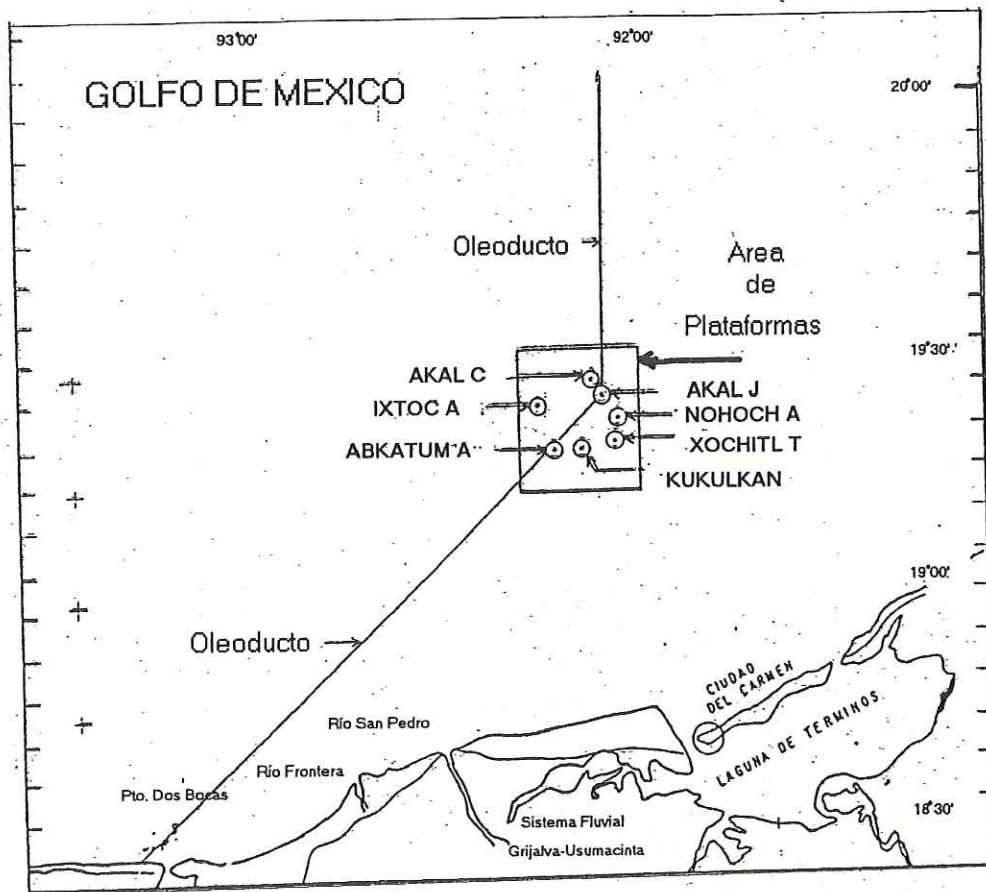


Figura 2. Distribución de las plataformas petroleras en la Sonda de Campeche. (Obtenido de: Lizarraga-Partida *et al.*, 1991).

## METODOLOGÍA

### Muestreo

Como parte del proyecto *Long Term Influences on Meiobenthic Fauna Associations Relevant to Impacts of Oil and Gas Development Activities on the Campeche Shelf, Yucatán (México)*, en marzo de 1993, se efectuó una campaña oceanográfica denominada *Xaman Ek I* (Gold-Boulchot y Fiers, 1993). Se muestrearon sedimentos de 27 estaciones distribuidas a lo largo de 5 transectos perpendiculares a la costa (Fig. 3). Las muestras se obtuvieron con un nucleador de caja *Kessler-Sandia MK-II*; se colectaron, núcleos de 10 cm y de ellos se obtuvieron submuestras cada 2 cm. Las muestras superficiales (0-2 cm) fueron colectadas por triplicado; del resto de las profundidades se obtuvo sólo una muestra. Los sedimentos fueron liofilizados y almacenados hasta el momento de la extracción. Debido a que se disponía de 2 a 4 g de sedimento, para el análisis de etioporfirinas de níquel (Ni-porfirinas) y vanadio (en su forma de vanadil; VO) los triplicados de los sedimentos de la capa superficial se homogeneizaron y se obtuvieron así dos pseudorélicas. De igual manera, las muestras de los 2-4 y de 4-6cm se homogeneizaron y se consideraron como una sola profundidad intermedia; este mismo procedimiento se utilizó para las muestras de 6-8 y 8-10cm.

### Determinación de Ni y VO porfirinas

### Preparación de sedimento estándar

Con el objeto de comprobar la calidad del procedimiento de extracción por reflujo y por ultrasonido, se preparó un sedimento que se le denominó estándar. El procedimiento de preparación consistió en eliminar la materia orgánica de una cierta

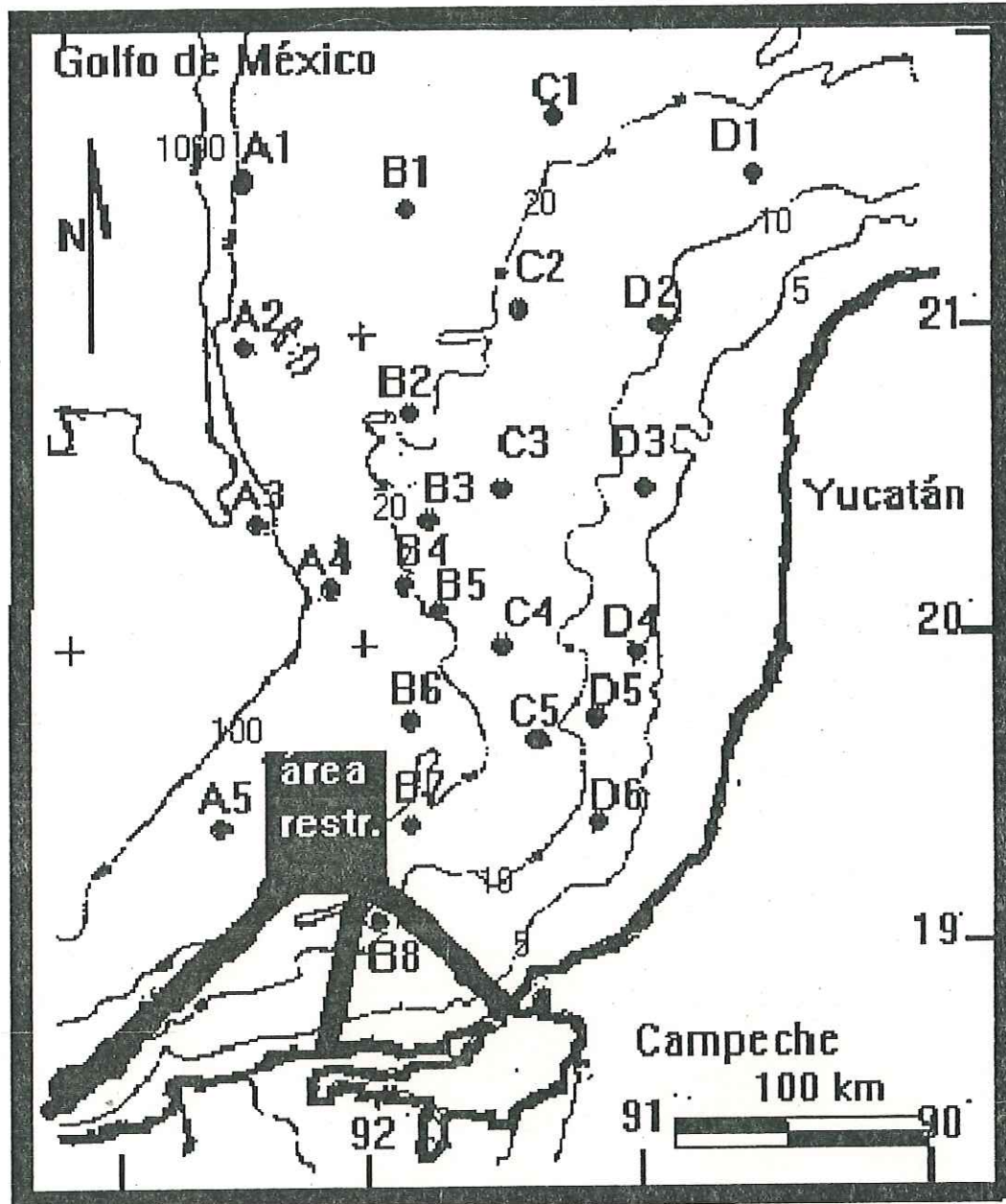


Figura 3. Localización del área de estudio (en el área restringida se encuentra el campo petrolero Sonda de Campeche), isobatas y estaciones de muestreo (Wartel y Salinas, 1996).

cantidad de sedimento y pesarlo. En seguida, se agregó una cantidad conocida de porfirinas, con lo cual se obtuvo un sedimento estándar conteniendo 5.1 µg/g y 4.7 µg/g de etioporfirinas de Ni y VO respectivamente. El sedimento fue homogenizado y almacenado hasta su uso.

### **Extracción de porfirinas**

La extracción de las porfirinas, se llevó a cabo de manera comparativa mediante las técnicas de extracción por reflujo de solventes y extracción ultrasónica. Se usaron tres réplicas de sedimento estándar previamente preparado para cada opción. Basados en el porcentaje de recuperación, se eligió la técnica de extracción ultrasónica. Esta técnica, es una modificación al método planteado por Sundararaman y Boreham (1993) en el que se aplica una extracción por reflujo de solventes. Las diferencias con ese método son la sustitución del sistema Soxhlet por el ultrasonido y la disminución del volumen del disolvente empleado.

Típicamente, a una muestra de 5 a 8 g de sedimento, se le agregó una mezcla de tolueno:metanol (34:66) y se colocó en ultrasonido por una hora, con intervalos de agitación de 15 min; se centrifugó y se extrajo el sobrenadante. Esta misma secuencia, se aplicó con una segunda mezcla de cloroformo metanol (87:13). Esta secuencia se repitió tres veces por cada mezcla, se juntaron los sobrenadantes y se evaporaron a sequedad.

### **Separación de las porfirinas**

Para efectuar la separación de los compuestos, se utilizaron 4 g de alúmina (Aldrich, Brockmann I), la cual fue desactivada parcialmente al 5% y colocada en una

columna de 15 ml de capacidad. El extracto fue redisolto y cuantitativamente transferido a la columna. Se eluyó con tolueno para eliminar los compuestos saturados y aromáticos, mientras que las porfirinas fueron eluidas con cloroformo (Sundararaman, 1985). Para verificar la salida de los compuestos, se uso una lampara manual de luz ultravioleta enfocada hacia las columnas cromatográficas; las bandas que mostraban una coloracion rosa a púrpura fueron identificadas en los estándares y en las muestras.

### **Separación de Níquel y de Vanadil porfirinas**

La separación de las níquel porfirinas de las vanadil porfirinas se realizó colocando la mezcla de porfirinas en una columna de 15 ml de capacidad que contenía 4.5 g de sílica gel (Aldrich, Davisil) desactivada parcialmente al 1%. Mediante la elucion con acetato de etilo al 2% y 8% en hexano, se obtuvo la elución de las VO y Ni porfirinas, respectivamente.

### **Análisis por Cromatografía Líquida de Alta Presión**

El análisis de los extractos se realizó por medio de la técnica de cromatografía líquida, conocida como HPLC (por sus siglas en ingles), esta técnica instrumental fue utilizada para la separación y cuantificación de las etioporfirinas(Apéndice I). El método empleado en este trabajo representa una modificación al planteado por Verne-Mismer (1988); Boreham y Folkes (1989) y Sundararaman y Boreham (1993). A cada fracción de porfirinas, se le aplicó una técnica particular. Se utilizó un cromatografo líquido de alta presión marca Hewlett Packard modelo 1090 de la serie II, equipado con un detector de arreglo de diodos cuyo espectro de longitud de onda abarca de los 190 a 590 nm. El

equipo se controló desde una computadora 486 DX2 mediante el programa HPCHEM. La información, fue capturada y manejada con el mismo programa.

Se empleó un arreglo de dos columnas de fase inversa. Las columnas, una Phenomenex (150 x 2.0mm) y una Hewlet Packard ODS (100 x 2.1mm), contienen sílica con una superficie modificada con octadecilsilano (C<sub>18</sub>) y con un tamaño de partícula de 3μ y 5μ, respectivamente. La superficie hidrofóbica de estas partículas en la fase estacionaria, permite una separación de los grupos no polares de la muestra. Esto se logra a través de interacciones hidrofóbicas diferenciales, entre los grupos funcionales de la matriz y los componentes de la muestra. Además, se usó una precolumna con sílica C<sub>18</sub> de 5μ para captar el material particulado que pudiera dañar las columnas.

Para las Ni porfirinas, el análisis consistió de una corrida isocrática con piridina al 2% en metanol con un flujo de 0.3 ml/ min. Para la construcción del cromatograma, el detector de arreglo de diodos fue mantenido a 390 nm con un ancho de banda de 8 nm. Las VO porfirinas también fueron analizadas mediante una corrida isocrática con metanol 47.5%, acetonitrilo 47.5% y agua 5% con el mismo flujo de 0.3ml/min. Para su detección la longitud de onda del detector se mantuvo a 406 nm con un ancho de banda de 8 nm. La identificación y cuantificación de las etioporfirinas se efectuó a través de una calibración externa con estándares de Ni y VO etioporfirinas (Stream Chemicals, 1993).

### **Variables Complementarias**

Durante el mismo crucero, otros grupos de trabajo efectuaron diversos análisis que incluyeron variables de tipo químico, geológico y biológico en los sedimentos. Entre las variables de tipo químico que fueron medidas están el contenido de Hidrocarburos

totales, alifáticos, aromáticos y no identificados (UCM) (Gold-Boulchot *et al.*, 1996), metales traza como V, Ni, Cr, Fe, Cd, Pb y Cu (Macias-Zamora *et al.*, en preparación). Las variables geológicas que se determinaron fueron el tamaño de grano, contenido de carbonatos y materia orgánica. Por último, las variables biológicas incluyeron los valores de abundancia del macrobentos a nivel familia (Sanchez-García *et al.*, 1996), manejados de esa manera según lo propuesto por Warwick (1985). Todos estos datos fueron facilitados por el proyecto previamente mencionado y se emplean en este trabajo como parte complementaria al mismo que se llevo a cabo de manera conjunta.

### **Análisis Estadístico de la Información**

El manejo estadístico de la información se divide en dos partes: la primera, incluye el análisis de la distribución espacial de las porfirinas; mientras la segunda, consiste en observar la posible relación de la actividad petrolera sobre la abundancia del bentos. Esta última, mediante el empleo de las porfirinas como indicadores de la presencia de petróleo.

### **Distribución de Ni y VO Etioporfirinas**

La distribución espacial de las porfirinas se estudió a través del análisis gráfico con isoclinas, análisis de agrupamiento y de asociación. Se hicieron isoclinas del contenido de etio porfirinas de Ni y VO, con el método de mapeo Krigin (SURFER, ver. 6.0). El análisis de agrupamiento, se llevo a cabo mediante el método de promedios no ponderados (UPGWMA, por sus siglas en ingles) y calculando la distancia cordal. Con lo anterior, se distinguieron las estaciones agrupadas a partir de las variables ambientales.

Para evaluar la posible asociación entre la distribución de las variables químicas y geológicas sobre la distribución de las variables porfirínicas (Ni y VO etioporfirinas) se aplicó el análisis de correlación canónica (ACC). Las variables fueron estandarizadas con el logaritmo base 10 y el análisis se llevó a cabo utilizando el Programa STATISTICA (versión 4.2, 1993).

### **Efecto de la Actividad Petrolera sobre el Macrobentos**

El posible efecto de la actividad petrolera sobre la macrofauna bentónica es evaluado mediante la clasificación de las estaciones en los sedimentos superficiales de la *Sonda* de Campeche. El método de clasificación empleado es el mencionado anteriormente (UPGWMA) y calculando la distancia cordal. La comunidad macrobentónica en la zona, incluye 92 familias que previamente fueron identificadas y reportadas por Sanchez-García *et al.*, (1996) .

Para evaluar a las variables biológicas, la agrupación de las estaciones se logró considerando la abundancia de las familias como los atributos. Mientras que la clasificación de las estaciones para las variables ambientales, se llevó a acabo con el contenido de las diferentes porfirinas y metales pesados (variables porfirínicas).

Por último, las familias del macrobentos fueron agrupadas para identificar los diferentes grupos en función de las estaciones (modo "Q").

## RESULTADOS

### Método de Extracción

Los métodos de extracción ultrasónica y por reflujo, fueron aplicados al sedimento estándar para seleccionar el mejor de ellos. Se observó que no existieron diferencias significativas entre el contenido de Ni y VO etioporfirinas extraídas por ambas técnicas. La eficiencia en la extracción para las VO etioporfirinas fue del 97.2% (SD = 4.3%) y del 56.4% (S.D. = 3.8%) para las Ni etioporfirinas. Sin embargo, una disminución de 40% en el uso de disolventes y un reducción en el tiempo de extracción de 7 a 6 hs permitió elegir a la extracción ultrasónica.

### Identificación de Porfirinas de Ni y VO

Las muestras inyectadas al HPLC fueron previamente aisladas de los extractos mediante procesos de fraccionación en columnas cromatográficas; esto representa una primera etapa de identificación puesto que fueron separadas en porfirinas de Ni y VO. Después, cada una de las fracciones conteniendo las etioporfirinas de Ni y VO fueron inyectadas en el HPLC y usando el tiempo de retención y el estándar externo fueron nuevamente identificadas. La etioporfirina de Ni ( $C_{32}$ ) presentó un tiempo de retención de 20 min, mientras que en la etioporfirina de VO ( $C_{32}$ ) fue de 12 min (Fig. 4a y 4b, respectivamente). Por otra parte, a través de los espectros de absorción de los diferentes picos en el cromatograma, se logró una tercer identificación; se utilizaron los máximos típicos en los 390 nm para las Ni porfirinas y 406 nm para las VO porfirinas. Adicionalmente, los cromatogramas de cada fracción fueron evaluados a través de los

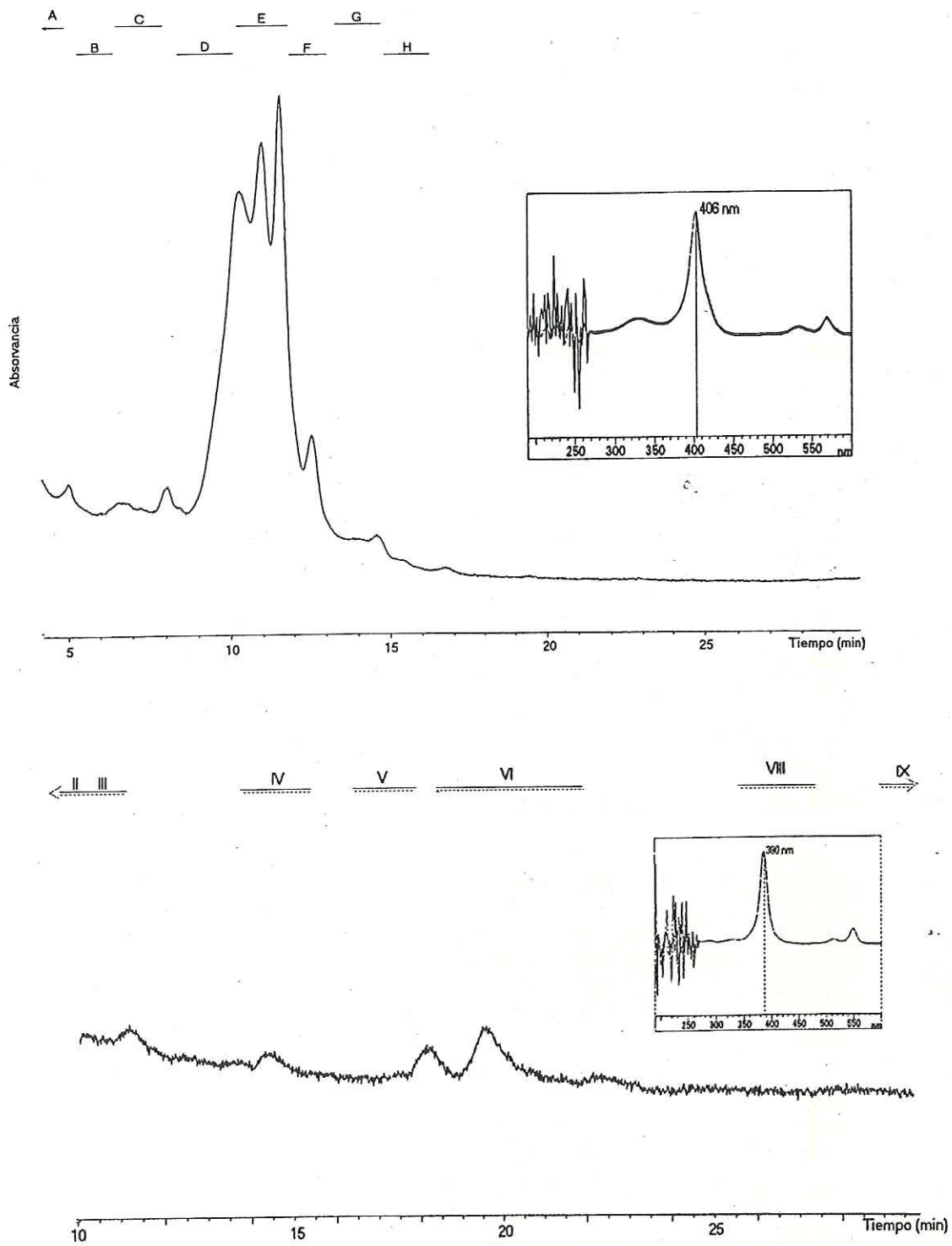


Figura 4. Cromatogramas de porfirinas de VO (a) y Ni (b) y los respectivos espectros de absorción obtenidos del detector de arreglo de diodos.

espectros de absorción. Los picos con un tiempo de retención diferente al registrado en el estándar y cuyos máximos de absorción fueron iguales, se consideraron como una misma porfirina (Fig.4). Las porfirinas de vanadio, se etiquetaron con letras mayúsculas de la A a la H, mientras que las porfirinas de níquel con números romanos del I al IX. Las etiquetas E y VI, representaron los picos identificados para las Ni y VO etioporfirinas (C<sub>32</sub>), mediante el uso de estándares (Fig. 4a y 4b).

### **Distribución de Ni y VO Porfirinas en los Sedimentos de la Sonda de Campeche**

Para estudiar la variabilidad espacial del contenido de porfirinas en los sedimentos de la *Sonda* de Campeche, se utilizaron dos tipos de variables. Inicialmente, las variables porfirínicas que son el contenido de porfirinas de vanadio ( C, D y E) y de níquel (IV, VI y VII); y en segundo termino, las variables químicas y geológicas que caracterizan al sedimento y apoyan la descripción del medio ambiente sedimentario en el área.

En la capa sedimentaria superficial (0-2 cm), las porfirinas C, D y E se encontraron en 4 de las 5 estaciones pertenecientes al transecto A, con valores que van de 5.1 ng/g en la estación A1, hasta 202.2 y 240.3 ng/g en las estaciones A3 y A5, respectivamente (Fig. 5). En el transecto B, el contenido de porfirinas C y D se presentaron en todas las estaciones; los valores más altos fueron encontrados en la estación A7 (7.0-77.1 ng/g). El contenido de las porfirinas C, D y E disminuyó de 4 a 12 veces del transecto A al C (Tabla II).

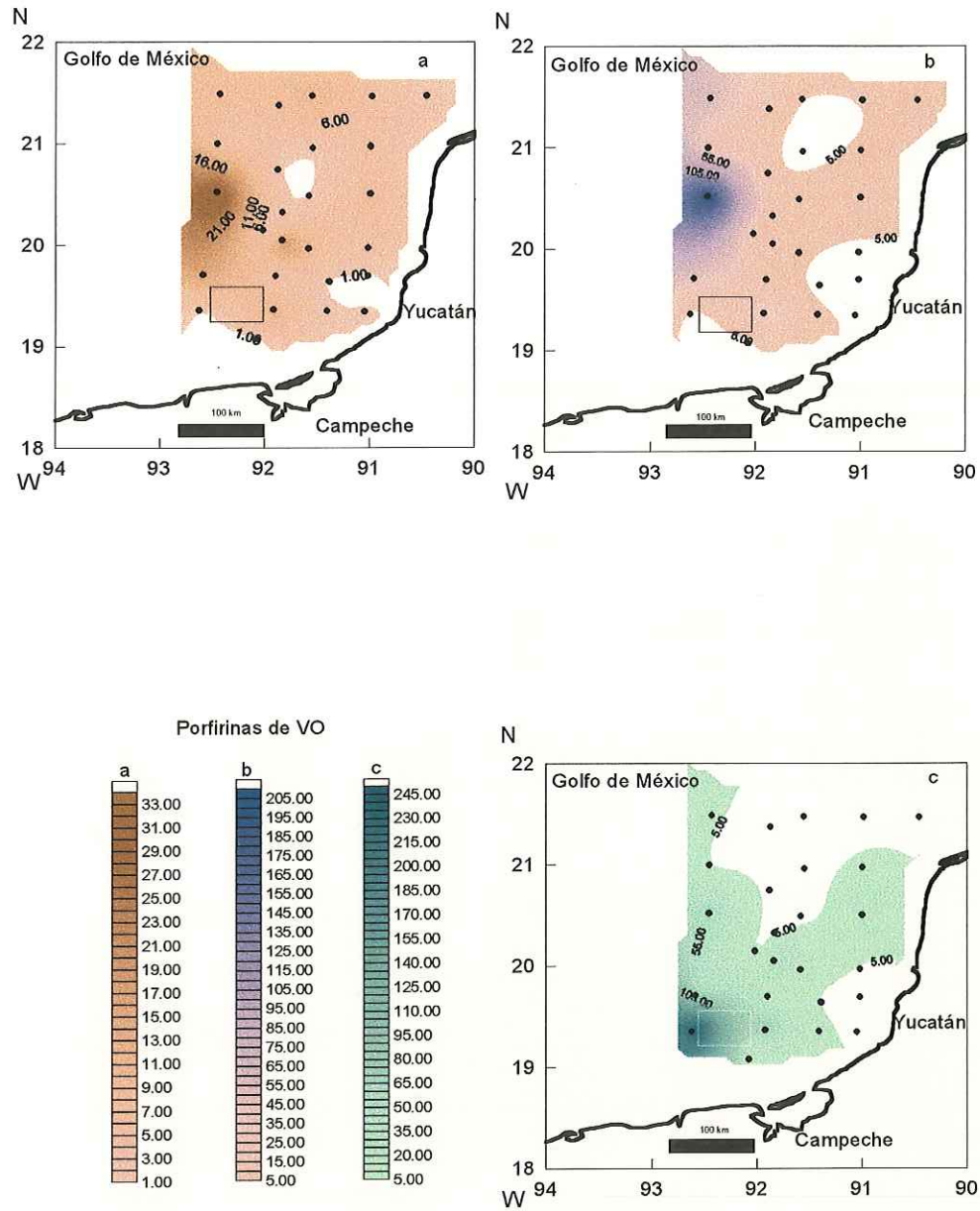


Figura 5. Isolneas de contenido (ng/g) de VO porfirina C (a), D (b) y E (c) correspondientes a la profundidad sedimentaria de 0-2 cm.

El promedio del contenido de la porfirina D fue 63.2 ng/g en el transecto A, es decir, 5 a 8 veces más alto respecto al resto de los transectos. En el porcentaje de carbonatos en los sedimentos superficiales sucedió lo contrario, ya que en el transecto A éste presentó un valor de 60.4%, el más bajo comparativamente al resto de los transectos (Tabla II). En este contexto, las porfirinas C y D, presentaron un gradiente que partió de la estación A3 con un valor de 34.9 y 202.0 ng/g, respectivamente y disminuyó hacia las estaciones del transecto B (Figs. 5a y 5b). La porfirina E presentó una concentración máxima de 240.0 ng/g en la estación A5 y disminuyó hacia el transecto B (Fig. 5c).

En la misma capa sedimentaria, el contenido de etioporfirinas de Ni estuvo de uno a tres ordenes de magnitud por debajo del contenido de las etio porfirinas de VO; además de estar presente en un menor número de estaciones. La distribución de las porfirina VI presentó la concentración más alta de los sedimentos superficiales en la estación A3 (3.7 ng/g). Sin embargo, la porfirina VI en el transecto B se detectó en 6 de las 7 estaciones evaluadas y presentando un máximo de 2 ng/g en la estación B7 (Fig. 6). En el resto de los transectos sólo la estación C5 presentó porfirinas IV, V y VI (0.8, 0.5, 1.0 ng/g, respectivamente). Lo anterior hace notar la presencia de dos gradientes, dirigidos hacia la estación A3 y B7.

En relación a las distribuciones verticales, la presencia de porfirinas de VO, disminuyó en la capa intermedia respecto de la superior. La porfirina E, es la única que estuvo representada en las 5 estaciones del transecto A, con valores entre 3.0 ng/g en la estación A2 y 252.5 ng/g en A3 (Fig. 7).

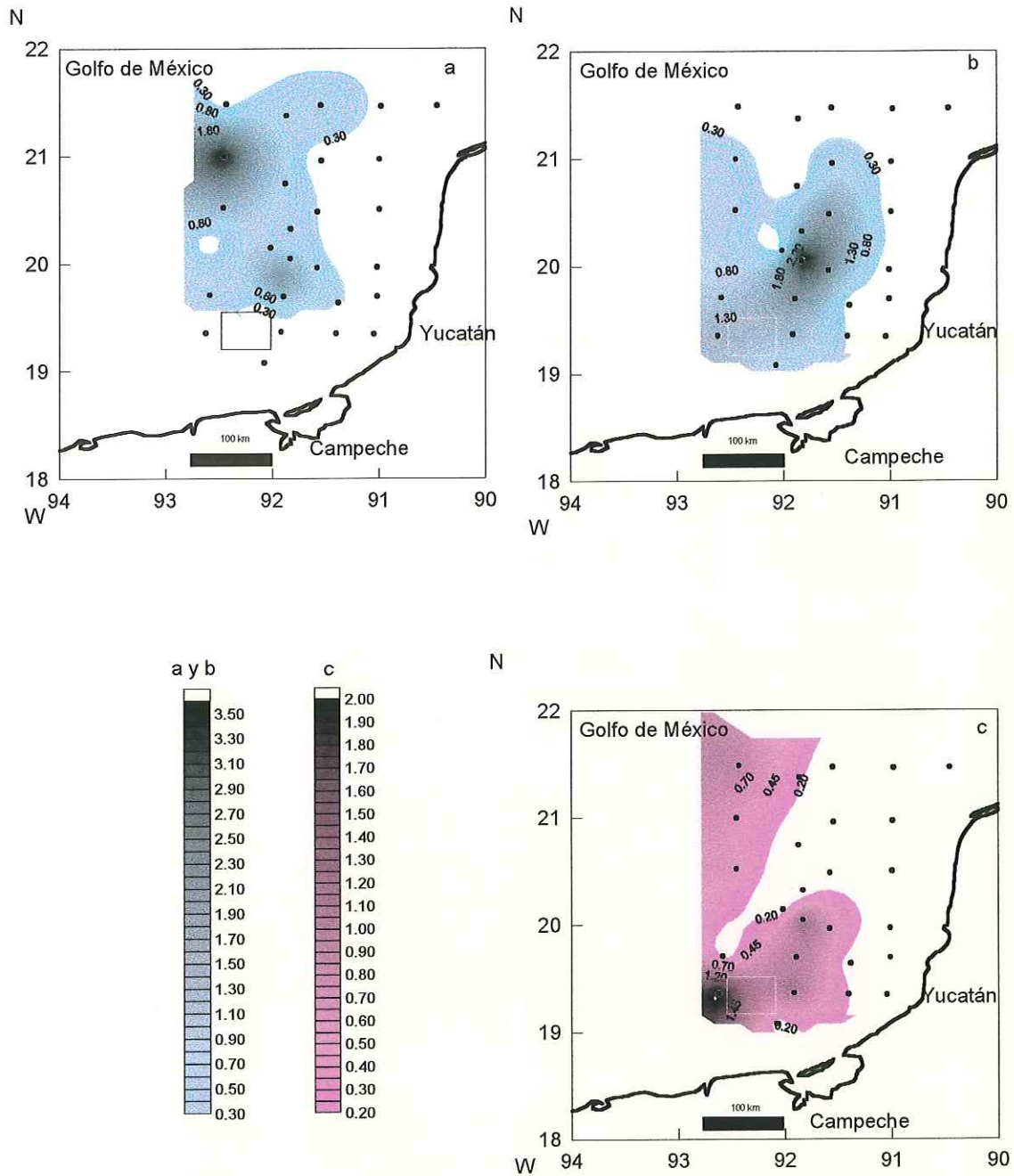


Figura 6. Isolneas de contenido de Ni porfirina (ng/g) VI (a) y VII (c) correspondientes a la profundidad sedimentaria de 0-2 (a) y 2-6 cm (byc).

Aunque la distribución de porfirina E en el transecto B es amplia, pues se encontró en 7 de 8 estaciones; el contenido de dicha porfirina en la capa intermedia disminuyó casi un orden de magnitud respecto de la capa superior, (Tablas III y IV). En el resto de los transectos, no se detectaron porfirinas de VO, con excepción de la estación C4 que presentó un valor de 0.7ng/g (Fig. 7).

En la capa sedimentaria intermedia, las porfirinas IV, VI y VII, se presentaron en un mayor número de estaciones. En el transecto A se encontraron en 4 de las 5 estaciones y en la estación A1 no se detectaron valores (1.0-2.2 ng/g). En el transecto B, se encontraron el mismo tipo de porfirinas en 4 de las 8 estaciones, excepto la porfirina VI que se presentó en sólo 6 estaciones (0.3-3.9 ng/g). Nuevamente, en el resto de los transectos la estación C5 y en ocasiones la C4 y la C6, fueron las únicas que presentaron valores de porfirinas (5.3-2.0 ng/g). Tanto la porfirina VI como la porfirina VII tuvieron gradientes de concentración hacia las estaciones del transecto B (Fig. 6b y 6c). La porfirina VI presenta un máximo de 3.9 ng/g en la estación B5 (Tabla III). Sin embargo, se observó que el gradiente presentó una discontinuidad hacia el sudoeste, donde se encontró la estación A5 con un contenido de 1.5 ng/g, máximo en el transecto A (Fig. 6b). La porfirina VII tuvo máximos de 1.3 ng/g en la estación B5 y de 2.2 ng/g en la estación A5. A diferencia de la porfirina VI, la porfirina VII mostró un gradiente bien marcado hacia el transecto A y en menor grado hacia el transecto B (Fig. 6b y 6c).

Por otro lado, en la capa profunda (6-10 cm) el contenido de porfirinas promedio en el primer transecto, disminuyó cerca de 3 veces el promedio de la capa anterior. Sin embargo, la porfirina E estuvo presente en todas las estaciones del transecto A, mientras

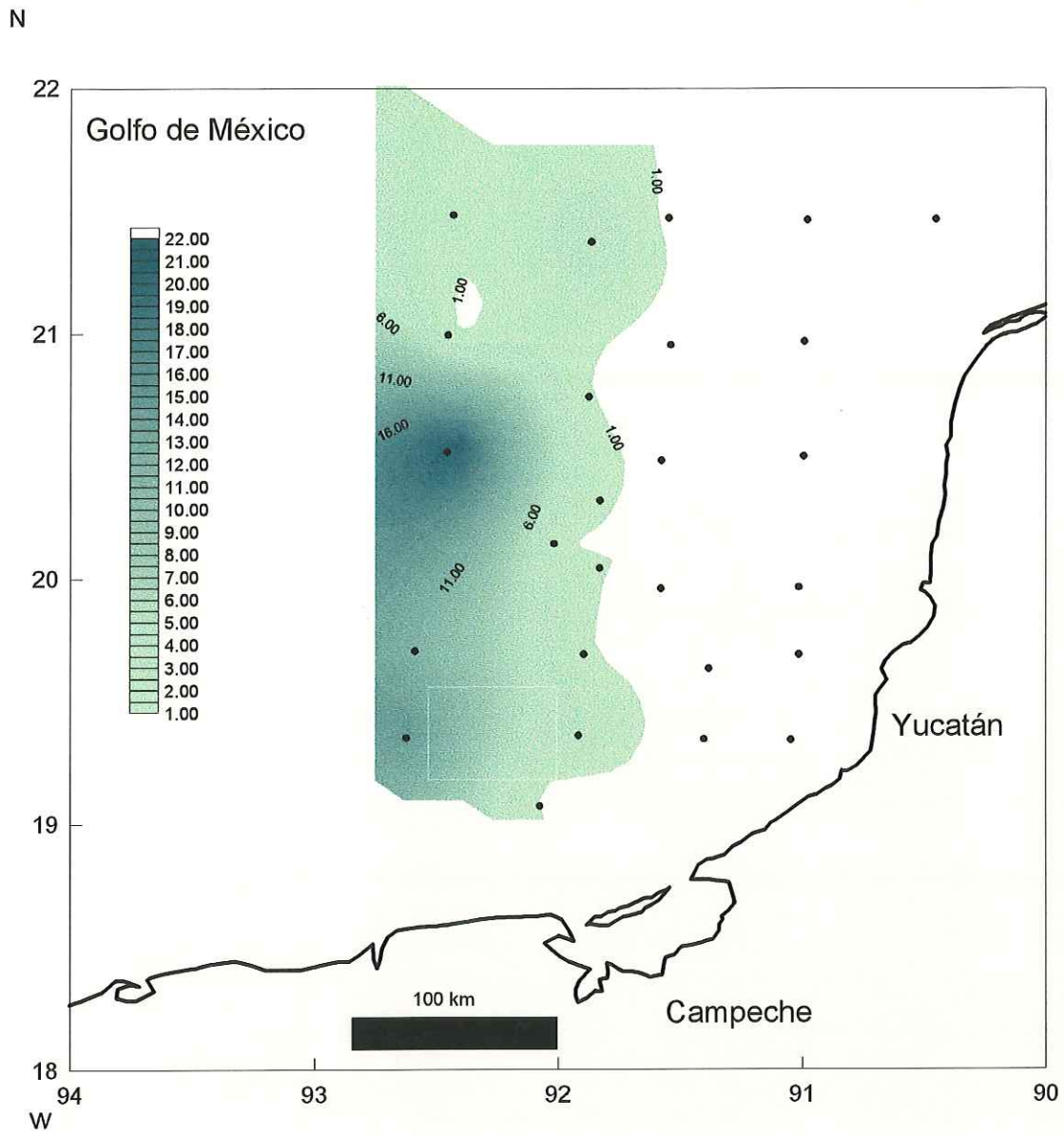


Figura 8. Isolneas de contenido de VO porfirina E (ng/g) correspondiente a la profundidad sedimentaria de 2-6 cm.

las porfirinas C y D sólo se encontraron en 3 de las 5 estaciones del mismo transecto. El transecto B presentó porfirinas C, D y E en 6 de las 8 estaciones, con valores promedio hasta 2 veces por arriba del promedio de las concentraciones de la profundidad anterior (0.8, 2.3 y 4.2 ng/g, respectivamente; Tabla VI). Los transectos C y D, tuvieron una menor presencia de porfirinas en sus estaciones; sin embargo, hubo valores altos en las estaciones C4 y B6 (21.4 y 48.5 ng/g, respectivamente ; Tabla V).

Las porfirinas C y D, mostraron gradientes que parten de la estación A2 con valores de 7.8 y 46.5 ng/g, respectivamente (figura 9a y 9b). En esta estación el porcentaje de carbonatos fue de 88.2%, más de 20 puntos porcentuales por arriba de los valores mostrados en la columna sedimentaria superior.

En ésta misma capa, la porfirina E presentó valores máximos de 61.6 ng/g y 90.5 en las estaciones A3 y A4 respectivamente (Fig. 9c); dichas concentraciones tienden a disminuir hacia el transecto D. A diferencia de la estación A2, el contenido de carbonatos en las estaciones ubicadas al sur del transecto A es bajo, mientras el porcentaje de carbono orgánico es alto (Tabla V y VI).

Finalmente, las porfirinas IV, VI y VII mostraron un gradiente dirigido a la estación B5, con máximos de 3.4, 2.4 y 2.3 ng/g, respectivamente. Sin embargo, las estaciones del transecto A mostraron valores cercanos a los máximos del transecto B, tal es el caso de la porfirina VI con un máximo de 2.7 ng/g en la estación A2 (Fig 10). Como caso particular, la porfirina II en los transectos A y B presentaron los valores más altos respecto del resto de las porfirinas y las profundidades (4.3-16.0 ng/g). La estación A1,

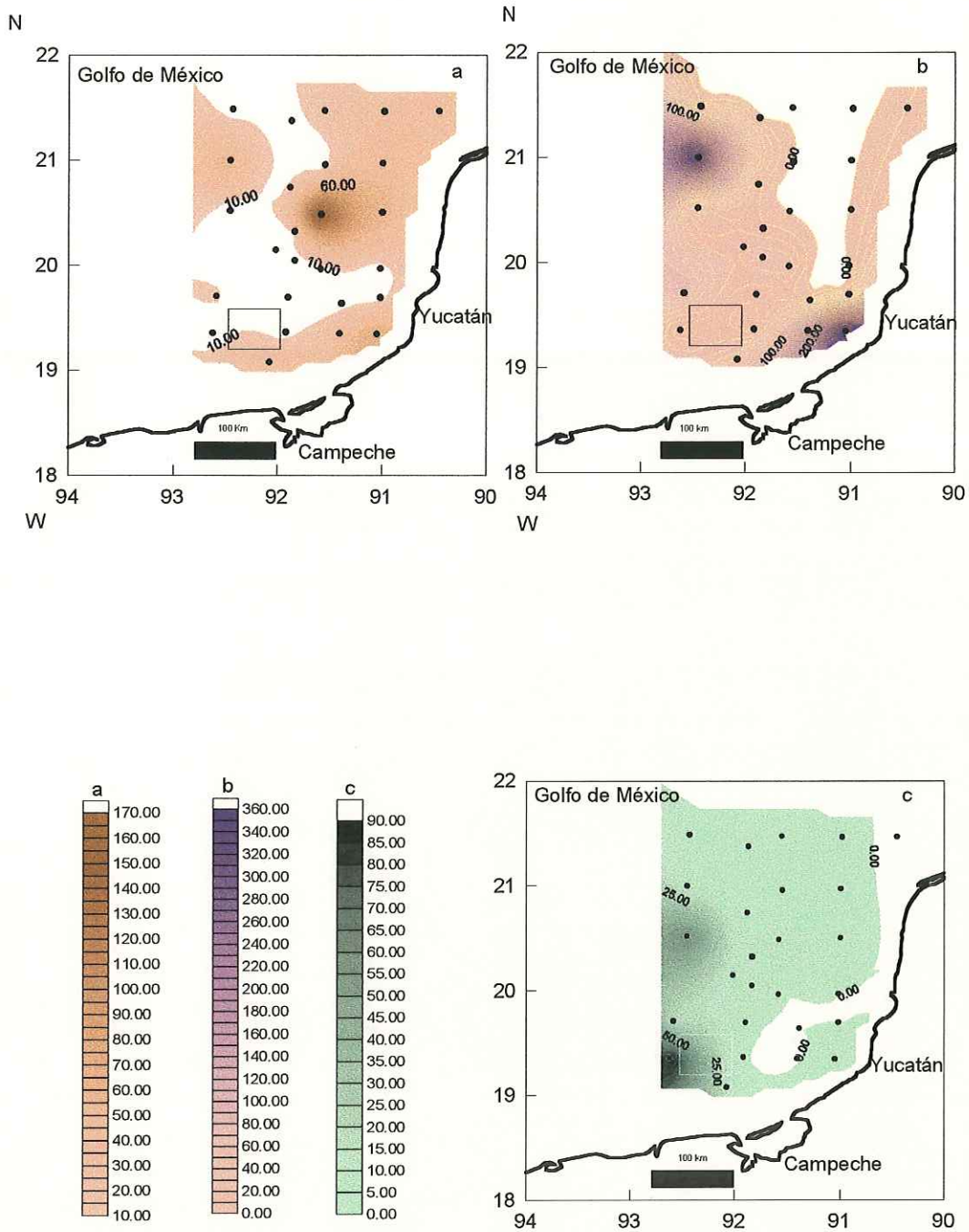


Figura 9. Isolineas de contenido (ng/g) de VO porfirina C (a), D (b) y E (c) correspondientes a la profundidad sedimentaria de 6-10 cm.

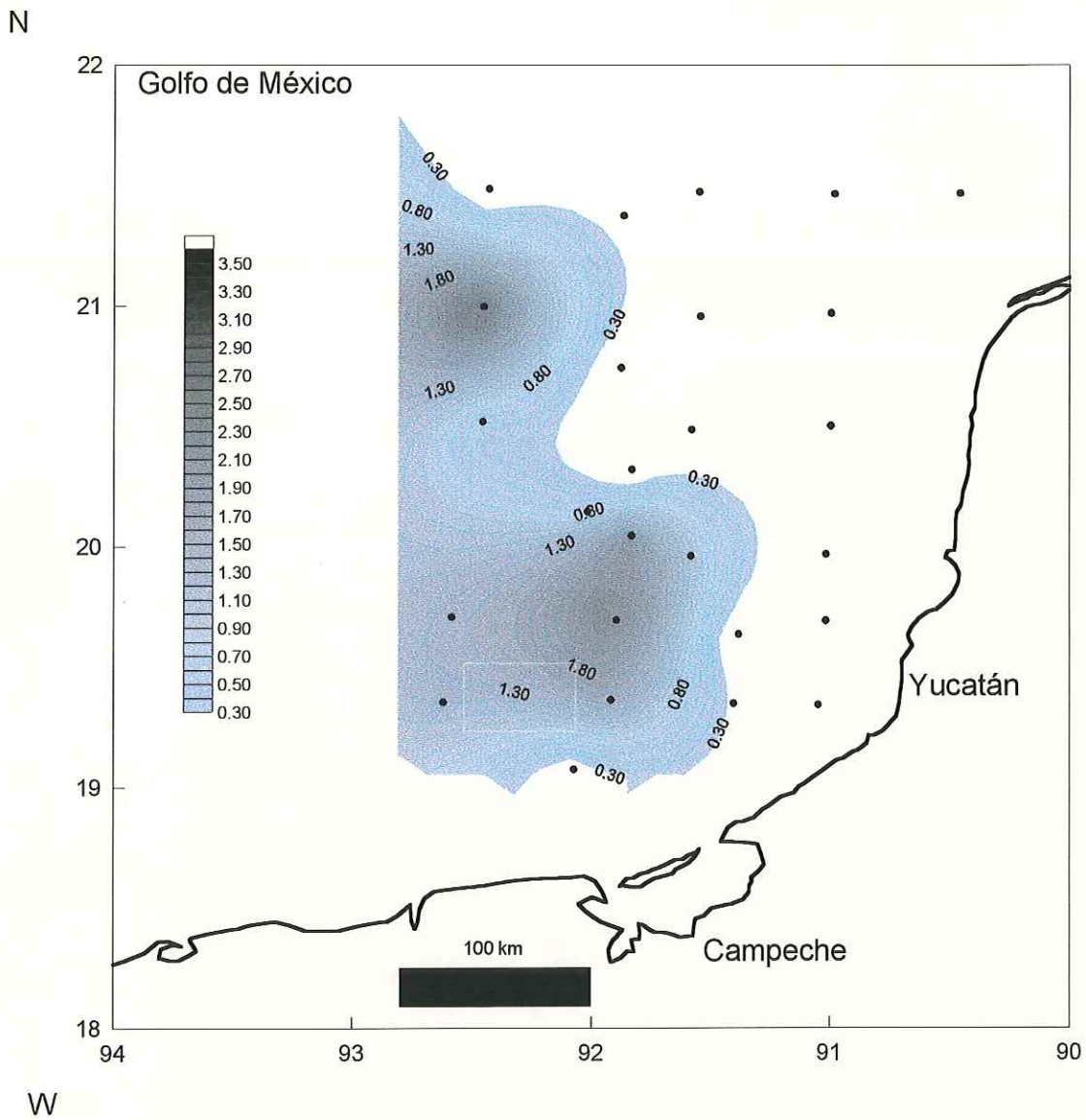


Figura 10. Isolneas de contenido de Ni porfirina VI (ng/g) correspondientes a la profundidad sedimentaria de 6-10 cm.

presentó una concentración de 16.0 ng/g, el valor mas alto y el único en el transecto A. En el transecto B hubo una distribución más amplia de esta molécula y los valores de las estaciones B3-B6 estuvieron por arriba de los máximos en cualquiera de las profundidades (Tabla V).

Por otro lado, para la evaluación estadística del los procesos que definen la variabilidad en relación al contenido de las etioporfirinas, se requirió de un tratamiento multivariado de datos para cada profundidad sedimentaria. Se aplicó el análisis de agrupamiento o "Cluster" (AG) así como el análisis de correlación canónica (ACC) (Manley, 1993 y Davis, 1991).

Inicialmente, en el AG las variables porfirínicas, químicas y geológicas, son consideradas los atributos que definen la clasificación de las estaciones. Se empleó la distancia cordal conjuntamente con el método de amalgamamiento de promedios pareados no ponderados (UPGWMA) para obtener un mejor agrupamiento entre variables que presentan diferentes unidades y valores extremos (Com. Per. Solana, 1996).

La capa sedimentaria de los 0 a 2 cm consideró una distancia cordal de 10.0, se observaron seis grupos que respondieron a patrones de distribución similares. En el primer grupo, se ubicaron estaciones al norte de los transectos A y B (A1, A2, A4, B2, B3, B4 y B5). En el segundo grupo, se encontraron estaciones de los transectos B (B7 y B8) C (C3 y C5) y D (D3, D4 y D5). El tercer grupo, lo formaron las estaciones C4 y C6, ubicadas en la parte centro-sur del área de muestreo. Finalmente, los tres grupos restantes los fueron constituidos por las estaciones A3, A5 y B7 de manera

independiente (Fig. 11a y 11b). En las estaciones A3, A5 y B7 se presentaron las concentraciones más elevadas de porfirinas del área estudio, además de ser las más cercanas geográficamente a las plataformas petroleras; así mismo, en la mayoría de las estaciones del transecto B las porfirinas fueron detectadas; finalmente, en gran parte de las estaciones de los transectos C y D el contenido de porfirinas no se detectó (Fig.5).

Con la distancia cordal usada en la profundidad anterior, la capa sedimentaria de 2 a 6 cm forma tres grupos. Sin embargo, con una distancia de 5.6 los grupos formados fueron seis y la información observada es mayor. Hay dos grupos conformados por estaciones pertenecientes al transecto A; el primero, se integró por las estaciones A3, A4 y A5, ubicadas al sur; en el segundo, por las estaciones A1, A2 y B4. Hay un tercer grupo con un elemento independiente (B7) cercano tanto en distancia cordal como geográficamente a la parte sur del transecto A. En un cuarto grupo, fueron identificadas las estaciones sureñas del transecto C (C4, C5 y C6). En el quinto grupo, se encontraron estaciones del transecto B. Por último, el sexto grupo, no muestra una identificación bien definida pues se localizaron estaciones de los transectos B, C y D (B2, C2, C3, D3, D4 y D5); en este caso existe una similitud en algunas de las estaciones agrupadas con respecto a la profundidad anterior (Fig. 11b). Nuevamente, el grupo formado por las estaciones A3, A4, A5 y B7 presentaron los valores más altos de porfirinas, especialmente la porfirina E (Fig. 7); además, metales como el Ni, V, Zn y Cr presentaron un comportamiento similar (Tabla III).

En los sedimentos más profundos (6 a 10 cm), se utilizó una distancia cordal de 7.0 y dio como resultado la formación de siete grupos. En esta profundidad sedimentaria, la agrupación de las estaciones fue muy disímil. Existen dos grupos relacionados con las

estaciones del transecto A: en el primer caso se encontraron las estaciones A5 y A3, mientras en el segundo, se observaron las estaciones A1, A4 y B7. Otro grupo, lo formaron las estaciones B3, B4, B5 y B6. El cuarto grupo se conformó por las estaciones B1, C2, C3, C5, D3 y D4 de los transectos B, C y D; algunas de ellas igualmente presentes en los grupos formados en las dos profundidades sedimentarias anteriores. Finalmente, el resto de los grupos mostraron estaciones correspondientes a la parte sur de los transectos B y C, la estación C4 de manera independiente y un último grupo formado por las estaciones D5 y A2 (Fig 11c). La presencia de porfirinas, fue mayor en las estaciones A3, A4 y A5; a diferencia de a profundidad anterior, sólo los metales pesados ya mencionados mostraron valores elevados en las estaciones A3, A4, A5, B7 y B8 (Tabla V).

Con base en lo anterior, el AG muestra a las estaciones que presentan una variabilidad similar en función de las variables evaluadas. Sin embargo, no es posible evaluar los procesos que determinan la distribución espacial de variables como las porfirinas. Con el uso del análisis de asociación, se puede estudiar la posible relación entre la distribución espacial de las etioporfirinas de Ni y VO con respecto a la variabilidad que muestran las variables químicas y geológicas en los sedimentos a las diferentes profundidades evaluadas. De esta manera, ambas técnicas multivariadas muestran información complementaria, ya que una indica los grupos formados a partir de las diferentes variables y el otra, la asociación entre variables. Así pues, una asociación positiva entre las variables puede indicar un origen común; mientras que la clasificación de la estaciones a partir de las variables ambientales y los gradientes de concentración muestran espacialmente la fuente de contaminación.

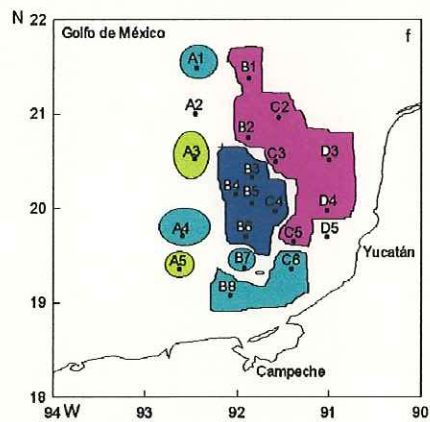
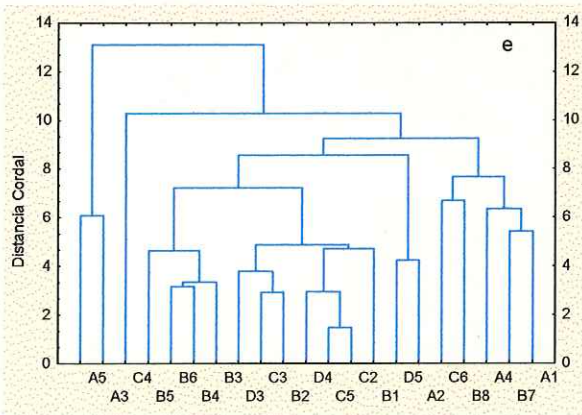
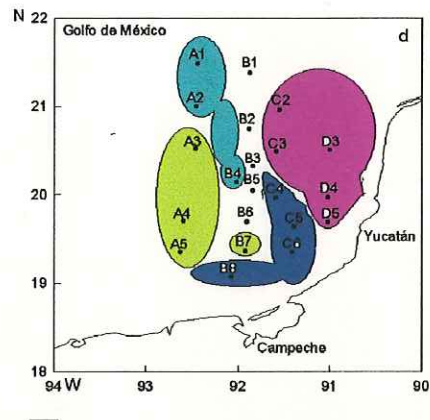
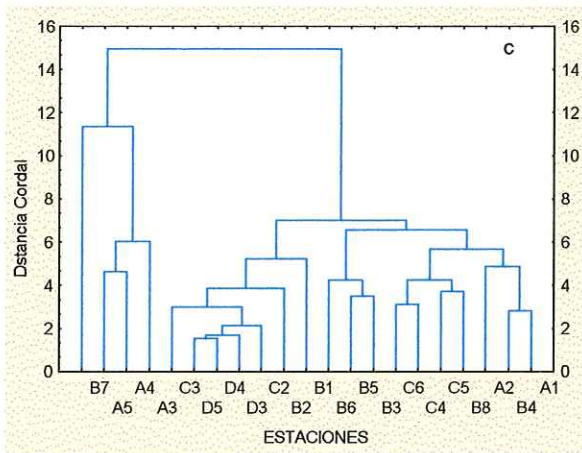
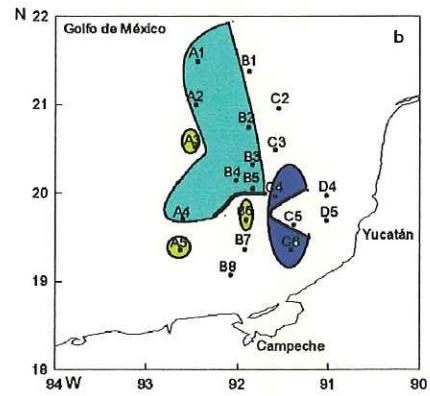
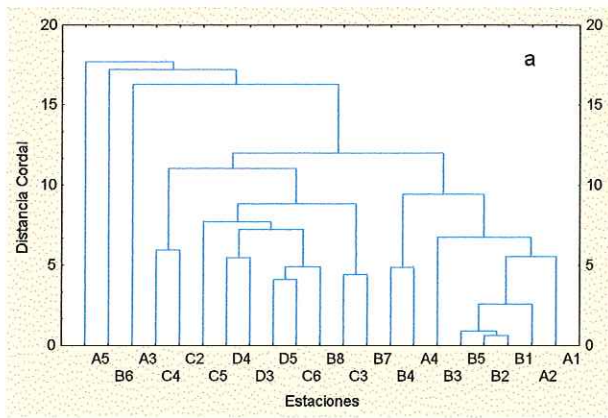


Figura 14. Agrupación de estaciones en función de las variables porfirínicas, químicas y geológicas en sedimentos de 0-2 (a y b), de 2-6 (c y d) y de 6-10 cm (e y f).

El análisis de correlación canónica (ACC), es un análisis multivariado que permite dilucidar la asociación entre dos grupos de variables, dependientes e independientes. Manley (1991) lo sugiere para evaluar la asociación entre variables ambientales y variables de tipo biológico. En este caso, se evaluó la relación entre las variables químicas y geológicas respecto a las variables porfirínicas en 21 estaciones. La evaluación de esta relación, se determinó mediante las combinaciones lineales entre las variables canónicas que mostraron la más alta asociación entre los dos grupos medidos a través de las correlaciones canónicas.

Como resultado del ACC, se obtienen el mismo número de variables canónicas que de variables independientes aplicadas. Para conocer cuáles de estas variables son significativas, se aplica una prueba de Bartlett. Cooley, (1971) y Manley (1991) mencionan que los coeficientes de las variables canónicas (coeficientes canónicos) aportan cierta información al sistema; sin embargo, las correlaciones canónicas son las que mejor describen la relación entre las variables. Para obtener una buena resolución y evitar problemas de multicolinealidad, se disminuyó el número de variables mediante la asociación entre variables correlación de *Pearson*. El ACC, se realizó en cada una de las profundidades sedimentarias así se obtuvo el patrón de asociación a lo largo de 10 cm de columna sedimentaria.

Las porfirinas evaluadas en el análisis fueron aquellas que se encontraban representadas en más del 50% de las estaciones y no estuvieran asociadas significativamente. En la capa sedimentaria de 0-2 cm, el análisis de correlación de *Pearson* indicó que la porfirina C y D presentaron una asociación arriba de 0.8 y significativa ( $p < 0.05$ ). Entre el V, Ni, Cu, Cr, Zn, Fe y CO hubo correlaciones mayores a

0.9 y significativas ( $p < 0.05$ ). Así mismo, los hidrocarburos totales (Tot), los Alifáticos (Al) y la UCM presentaron correlaciones mayores a 0.8 ( $p < 0.05$ ); el tamaño de grano se relacionó positivamente con los hidrocarburos aromáticos ( $p < 0.05$ ) y las porfirinas de Ni IV y VI presentaron un valor de asociación positivo de 0.7 y significativo ( $p < 0.05$ ). De esta manera, las variables evaluadas fueron las porfirinas A, D, E, F, VI, el contenido de V, Cd, los hidrocarburos totales e hidrocarburos aromáticos y el porcentaje de carbonatos ( $\text{CO}_3^{2-}$ ). Los diferentes grupos de variables formados a partir de la correlación de *Pearson* también presentan una asociación geoquímica.

En este contexto, la relación entre el contenido de los metales pesados en los sedimentos superficiales de la zona, tiene un significado geoquímico basado en un origen común, pues son de los principales metales que componen el petróleo (Lewan y Maynard, 1982 y Lewan, 1984). Por otra parte, los hidrocarburos totales, alifáticos y no identificados, también presentan un origen geoquímico común (Peters y Maldowan, 1992). Finalmente, las porfirinas de Ni son formadas por procesos diagenéticos semejantes; de una manera análoga ocurre con las porfirinas de VO (Sundararaman y Boreham, 1993; Sundararaman *et al.*, 1993).

En los sedimentos de 0-2 cm (sedimentos superficiales), se presentaron dos pares de variables canónicas designadas típicamente con los nombres de U y V; éstos pares de variables fueron significativas bajo la prueba de Bartlett ( $p < 0.05$ ). Las variables U, representaron a las variables químicas y geológicas, mientras las V a las etioporfirinas de Ni y VO. Las correlaciones canónicas mostradas en las figuras 12a-12d indican de manera clara que en sedimentos con bajo contenido de carbonatos, las concentraciones de VO etioporfirinas D y E fueron altas. Considerando que la porfirina C presentó una

alta asociación con la porfirina D, se supone un comportamiento similar. Así mismo, el contenido de V y por consiguiente del resto de los metales (a excepción del Cd) presentaron un comportamiento semejante al de las porfirinas de VO (Fig 12a-12d).

Las Ni etioporfirinas (VI y VII) se presentaron de manera significativa en un menor número de correlaciones canónicas. En la capa superficial aparece negativa (Fig. 12a-12d), lo que supone su presencia en sitios carbonatados.; además de ratificar lo observado mediante el ACC, ya que su distribución es muy amplia en los sedimentos carbonatados.

Los valores de la correlación de *Pearson* en las variables en la capa sedimentaria de 2-6 cm muestran que se conservan las asociaciones, excepto la correspondiente al tamaño de grano con los hidrocarburos aromáticos. De esta forma, en la capa intermedia, se registraron dos variables canónicas significativas. En conjunto, las correlaciones nuevamente sugieren que las concentraciones altas de porfirina E se presentaron en sedimentos con bajo contenido de carbonatos y con alto contenido de vanadio (Fig. 12e y 12g). A diferencia de las muestras superficiales (0-2 cm), los hidrocarburos totales presentaron una asociación positiva y con un valor superior a 0.75, lo que indicó un alto contenido en aquellas estaciones donde el contenido de porfirina E también es alto.

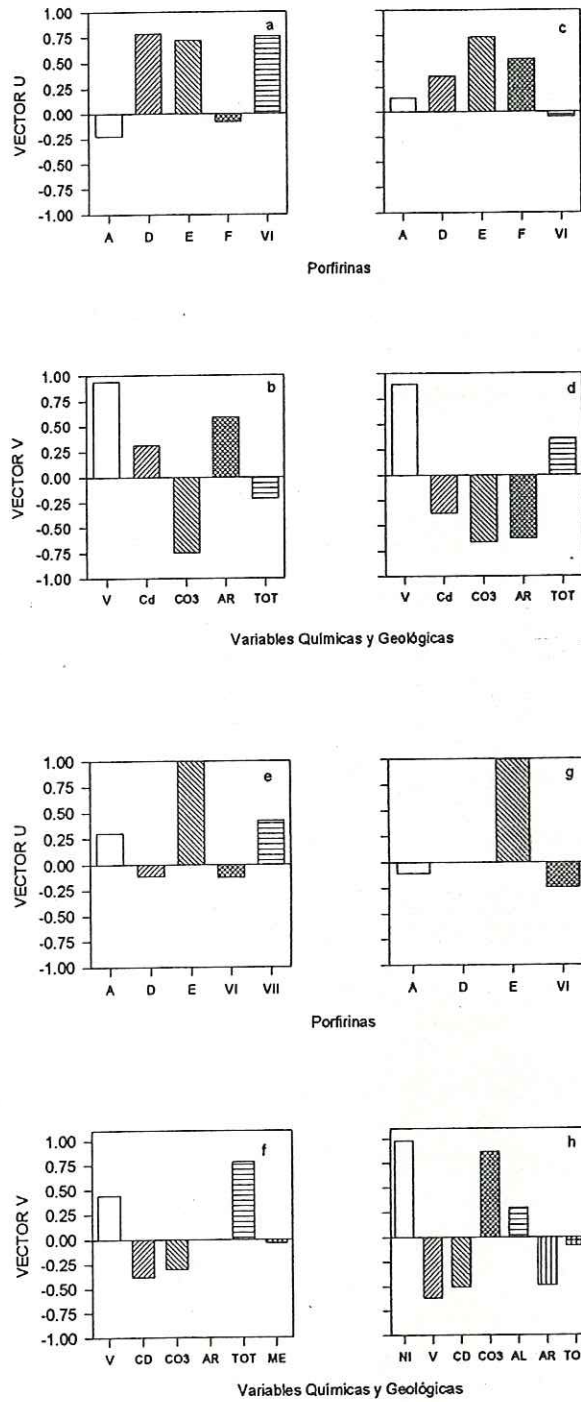


Figura 12. Representación de las variables canónicas en función de los valores de correlación canónica para las variables porfirínicas y las variables químicas y geológicas, de la columna sedimentaria de 0-2 cm (a-d); 2-6 cm (e y g) y 6-10 (f y h).

Para llevar a cabo la disminución de variables, las correlaciones de *Pearson* en los sedimentos correspondientes a la profundidad de 6 a 10 cm mostraron asociaciones similares a las que se presentaron en las profundidades anteriores. Las únicas excepciones fueron el Ni y los hidrocarburos alifáticos que no se asociaron. Así pues, en el ACC, sólo hubo dos variables canónicas significativas. Éstas denotaron la presencia altas concentraciones de VO etioporfirinas en los sitios con alto contenido de Ni. A diferencia de los sedimentos más superficiales, las variables se asociaron positivamente a sedimentos con un alto porcentaje de carbonatos (Fig. 12f y 12h). El conteido de los metales pesados y del porcentaje de CO tuvo un asociación baja y negativa con respecto a la porfirina E y el Ni.

Por otra parte, en los cambios que presentaron las variables con respecto a la profundidad, se observó que las correlaciones canónicas de la VO etioporfirina E, el vanadio y el porcentaje de  $\text{CO}_3^{2-}$  fueron significativas en todas las capas sedimentarias (Fig. 12). La porfirina D, fue significativa en la capa superior e inferior. En este sentido, el transecto A representó la zona donde se originaron los gradientes horizontales. La evaluación vertical de este transecto, indica los posibles cambios temporales de las fuentes.

En las isolneas verticales del transecto A, se observó que las concentraciones de la porfirina C mostraron un claro gradiente hacia la parte superior de la columna sedimentaria, con concentraciones de 34.9 ng/g en la estación A3 y un promedio de 12.7 ng/g para el transecto A (Fig. 13). Comparativamente, el valor promedio en el transecto fue mayor que el contenido promedio para el mismo transecto en las profundidades de

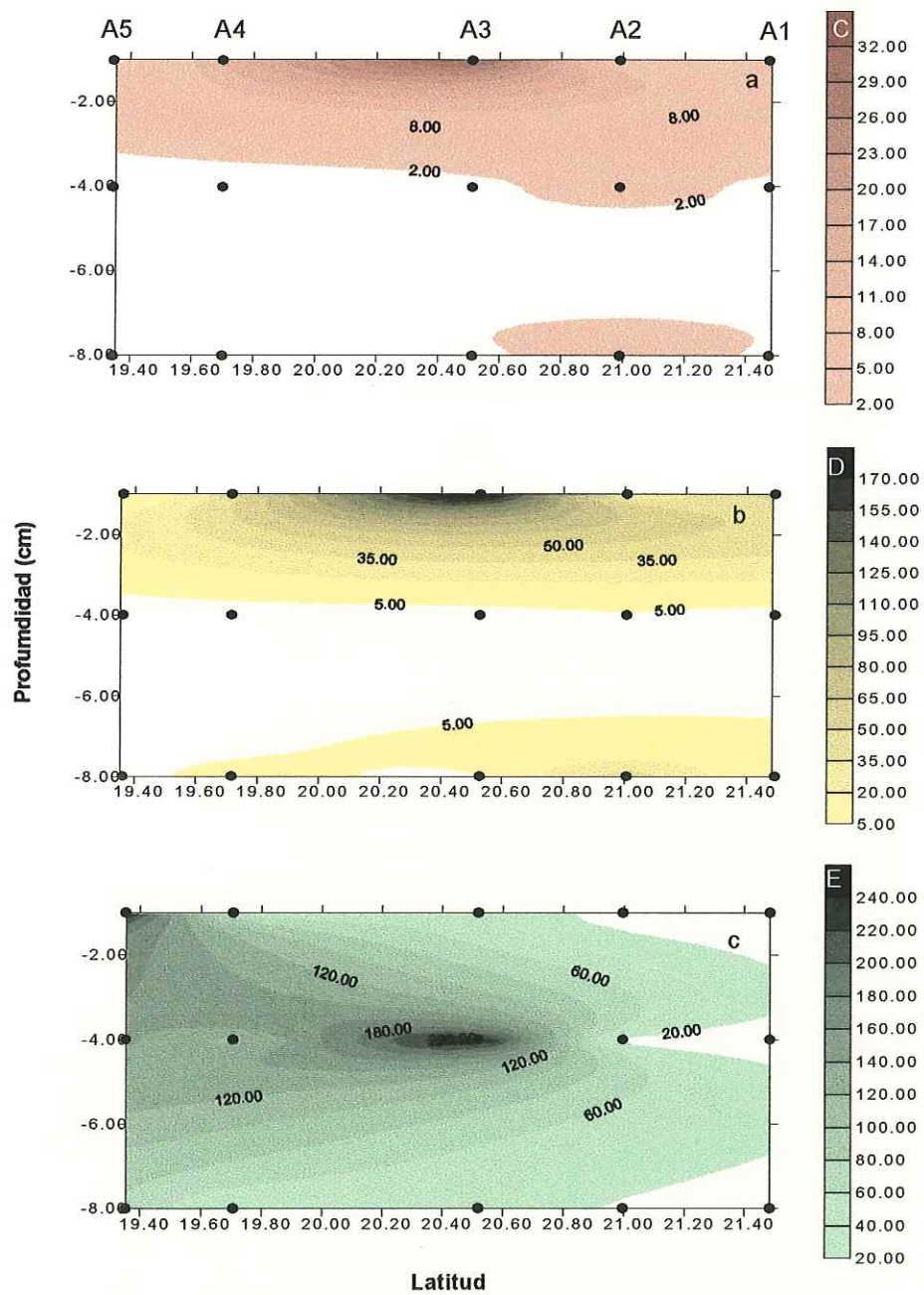


Figura 13. Isolneas transversales del contenido (ng/g) de VO porfirinas C (a), D (b) y E (c) correspondientes al transecto A.

2-6 y 6-10 cm, es decir, 1.2 y 2.0 ng/g, respectivamente (Fig. 13a). También se presentó un gradiente dirigido hacia la estación A4 de la capa sedimentaria más profunda.

La porfirina D mostró un gradiente de concentraciones hacia la capa superficial, con una concentración promedio de 63.2 ng/g en la capa de 0-2 cm y de 202.2 ng/g en la estación A3. Sin embargo, las concentraciones más bajas se localizaron en la capa intermedia y no en la más profunda, con promedios de 0.9 y 11.7 ng/g respectivamente (Fig. 13b). Al igual que la porfirina C, la D presenta un gradiente hacia la estación A4 en la capa sedimentaria de 6-10 cm.

El valor de la correlación canónica que describe el comportamiento de la porfirina E, siempre fue elevado y positivo. Como caso particular, dicha porfirina presentó dos máximos de 240.3 ng/g en la estación A5 superficial y de 252.5 ng/g en la estación A3 intermedia. Así que el gradiente se desplazó hacia la costa y la superficie (Fig. 13c).

De este modo, se observó que el porcentaje promedio de carbonatos, de carbono orgánico y el tamaño de grano (60%, 0.92% y 5.4  $\mu\text{m}$ , respectivamente) fueron constantes en las capas sedimentarias superficial e intermedia del transecto A. Lo anterior se confirmó mediante el análisis de correlación canónica y de manera particularmente clara, para el caso de los carbonatos.

### **Efecto de la Actividad Petrolera sobre el Macrobentos**

Existen diferentes maneras de evaluar el posible efecto de variables ambientales sobre la comunidad bentónica. Algunas de ellas, se basan en el análisis espacial de variables y parámetros biológicos como la abundancia, biomasa, diversidad y riqueza.

También existen métodos estadísticos que permiten definir patrones de variabilidad espacial o temporal de las diferentes variables y parámetros. Por ejemplo, los análisis multivariados de clasificación, asociación y ordenamiento, son empleados para determinar el grado de similitud o disimilitud en la composición de especies del bentos.

Los cambios en los patrones de variación de la comunidad bentónica, son debidos a modificaciones en las características del sedimento, la influencia de alguna variable ambiental o el efecto de algún contaminante (Long y Lewis, 1987; Warwick, et al., 1987; Engle et al., 1994). De esta manera la evaluación de variables ambientales y biológicas, puede surgir un posible efecto de las variables indicadoras de contaminación sobre la distribución del bentos.

Por otra parte, los criterios para evaluar las diferencias espaciales en la abundancia y diversidad de la comunidad bentónica, permiten mostrar la influencia de un gradiente ambiental. Warwick (1985) observó que aún en niveles taxonómicos elevados el gradiente de alguna variable ambiental tiene repercusiones sobre la distribución espacial de la abundancia y diversidad de la comunidad del bentos, denominándole suficiencia taxonómica. De esta manera, en el presente trabajo se consideraron los datos de abundancia a nivel de familia.

Con base en lo anterior, el análisis multivariado de agrupamiento, permitió la clasificación de sitios, especies o variables (van Tongeren, 1987). De manera que el AG apoyó el agrupamiento de las estaciones, identificando la estructura de los datos de abundancia de las familias del macrobentos y de las variables porfirínicas (el contenido

de las diferentes porfirinas y los metales pesados). Así pues, la posible influencia de la actividad petrolera sobre la abundancia del macrobentos en la *Sonda* de Campeche, se observó a través de la similitud entre los grupos de estaciones identificados para ambos tipos de variables (biológicas y porfirínicas). Esto significa que un patrón de clasificación similar entre los grupos formados por ambas variables.

Mediante el AG de las variables porfirínicas y considerando una distancia cordal de 12.5, se observó la formación de tres grupos. El primero, esta compuesto por las estaciones A1, A3, A4, B5 y B7; con excepción de la B5, el resto de las estaciones pertenecen al transecto A , esto es, se encuentran cercanas al área de actividad petrolera. En el segundo grupo, se encuentran el resto de las estaciones de los transectos B, C, D y E. Esta clasificación permite observar cuatro subgrupos, compuestos por las estaciones B2, B3, B4, B6, B8 y C5 (I); C2, D4 y E2 (II); D3, D5 y D6 (III); y C4 y C6 (IV). Finalmente, la estación A5 se agrupa de manera independiente al resto de los grupos, presentando la mayor distancia cordal (Fig. 14a).

El AG. que considero a las 92 familias del macrobentos como atributos, mostró una mayor cantidad de grupos. Sin embargo, la clasificación agrupó a las estaciones pertenecientes al transecto A con la menor de las distancias cordales (8); en seguida, se observó el grupo de las estaciones C4, C5, C6 y B8. Considerando la misma distancia cordal, el resto de los grupos formados estuvieran compuestos por no más de dos estaciones. Aunque por la semejanza de las distancias cordales, las estaciones B2, C3, D4 y D5 y las estaciones B3, B4, C1 y C2 conformaron dos grupos (Fig. 14 b).

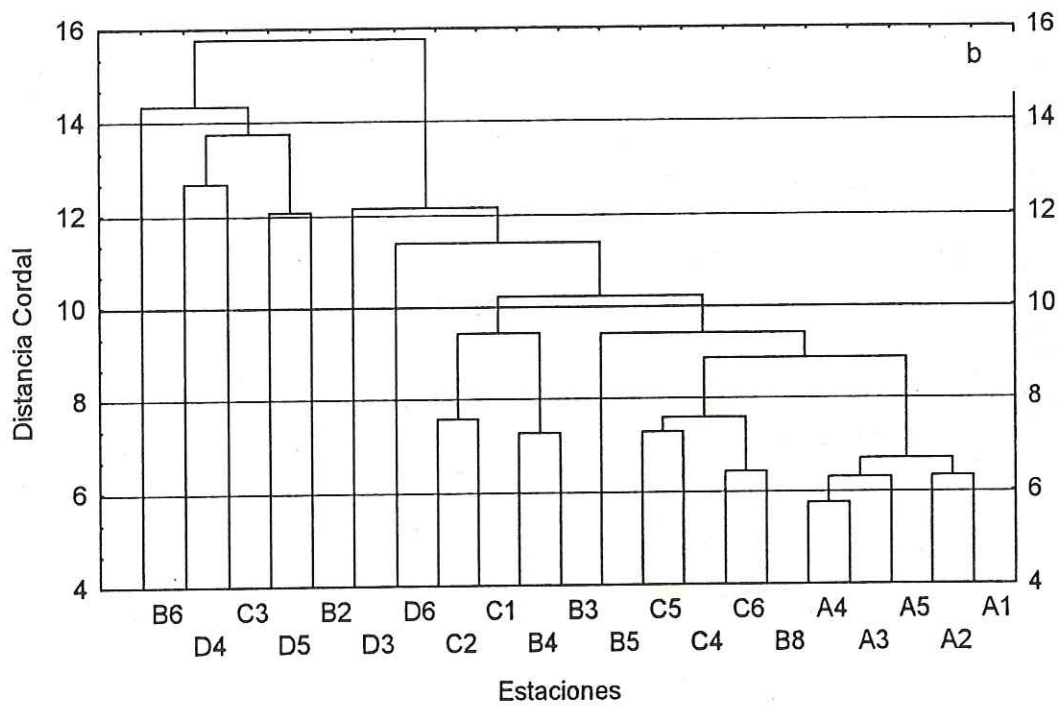
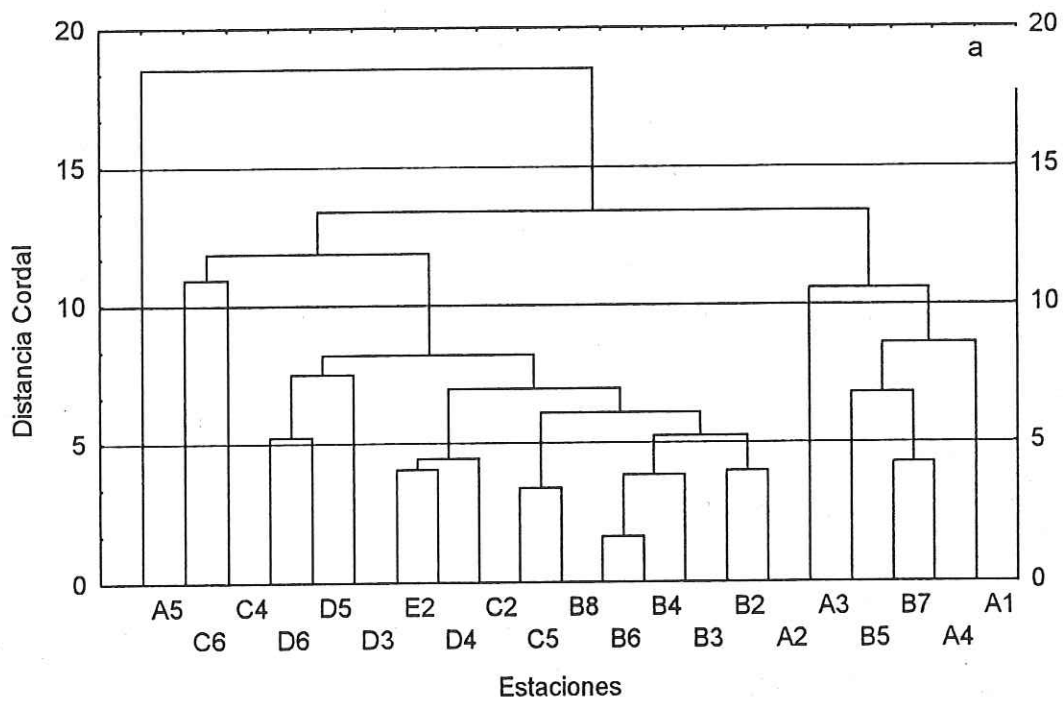


Figura 14. Agrupación de estaciones en función de las porfirinas y los metales pesados (a) y la abundancia de 92 familias (b).

## DISCUSIÓN

El uso de la extracción por reflujo de disolventes por parte de diversos autores se plantea como una de las mejores metodologías (Quirke et al., 1982; Sundararaman, 1985; Holden et al., 1991; Sundararaman y Boreham, 1993; Huseby et al., 1996). Sin embargo, el ahorro de tiempo y de disolventes favoreció la utilización de técnicas de extracción como el ultrasonido. En el presente trabajo se demostró que la extracción por ultrasonido fue una técnica adecuada que permitió el ahorro en el consumo de disolventes, a la vez que redujo el tiempo de extracción. Es necesario mencionar que la matriz sedimentaria sobre la cual se realizó el monitoreo del porcentaje de recuperación no presenta las características naturales del sedimento en la zona. Sin embargo, fue de utilidad en la extracción, ya que permito comparar dos técnicas de extracción a a partir de las mismas condiciones. Por otro lado, el porcentaje de recuperación obtenido, se torna más valioso ya que se aplicó a sedimentos superficiales y habitualmente se utilizaba en crudos y sedimentos profundos cuyo material orgánico presentaba un alto grado de madurez térmica y mayor complejidad.

Una parte importante para la identificación de las porfirinas lo es el uso del análisis instrumental adecuado. En los últimos años han existido avances importantes en la adecuación de metodologías que favorecen la evaluación de las metaloporfirinas; esto significa poder trabajar con las moléculas tetrapirrólicas sin la necesidad de remover el núcleo metálico. La cromatografía líquida de alta presión se considera una técnica sencilla, relativamente barata y que permite eliminar el proceso de desmetalización de la molécula (Sundararaman y Maldowan, 1993). En este estudio, se aplicó una

modificación al análisis instrumental propuesto por Sundararaman y Boreham (1993). Las modificaciones consistieron principalmente en la disminución de la longitud y el número de columnas; esto redujo el tiempo de corrida de una muestra hasta en un 50%.

Por otro lado, el contenido de algunos biomarcadores en los sedimentos y crudos es muy variable y depende de factores como la fuente, madurez térmica de la materia orgánica, biodegradación y mecanismos de migración (Phillip, 1993). De manera particular, las diferentes familias de porfirinas de Ni y VO pueden ser empleadas para caracterizar geoquímicamente diferentes crudos. Palmer, (1993) presentó valores característicos de porfirinas de Ni y VO (de 3.3 a 11.1  $\mu\text{g/g}$  y 26.2 a 66.1  $\mu\text{g/g}$ , respectivamente) correspondientes a sedimentos superficiales influenciados por derrames naturales, crudos degradados y no degradados. En este trabajo, los valores correspondientes a los sedimentos superficiales del transecto A se encuentran de uno hasta tres ordenes de magnitud por debajo de los anteriormente mencionados. Sin embargo, la estación de muestreo más cercana al campo petrolero *Sonda* de Campeche en el transecto A se encuentra aproximadamente a 35 km de distancia.

En cuanto a la caracterización de la zona, las muestras de sedimento superficial de la *Sonda* de Campeche representan un área aproximada de 70'000  $\text{km}^2$  incluyendo las áreas asociadas a la actividad petrolera. Coexiste con una zona de relativamente alta producción biológica, influenciada por los aportes de los ríos Grijalva y Usumacinta. La perforación de pozos, la petroquímica, la exploración, la extracción y el transporte de crudo, son parte de las actividades relacionadas con la industrialización del petróleo. La alta actividad petrolera y la existencia de derrames accidentales en la *Sonda* hacen

probable la presencia de petróleo en los sedimentos superficiales. Sin embargo la degradación e intemperismo de algunos compuestos asociados a los crudos puede disminuir su contenido en la superficie sedimentaria y por ende subestimar su posible efecto en la zona. A diferencia de los compuestos biodegradables, volátiles o solubles, las porfirinas son más persistentes en el sedimento por lo que su estructura se puede utilizar como indicador de la presencia de crudo en los sedimentos. De esta manera, la complejidad estructural de la metaloporfirina, relacionada con su estabilidad molecular y la amplia distribución de sus predecesores las coloca como excelentes biomarcadores (Quirke et al., 1982; Baker y Louda, 1984; Bonnett et al., 1984; Louda y Baker, 1986). Por ejemplo, Baker y Louda, (1978 y 1980) estudiaron la resistencia de los complejos tetrapirrólicos a altas temperaturas calculado su resistencia por arriba de los 1000 años.

Por otro lado, se ha comentado que a diferencia de otros biomarcadores, empleados como indicadores de contaminación por petróleo, las metaloporfirinas de Ni y VO son difícilmente degradadas por la actividad microbiológica (Anid et al., 1993; Palmer, 1993; Sundararaman y Raedke, 1993; Morgan y Watkinson, 1994; Xu et al., 1994). Sin embargo, Tyson (1994) especifica que la oxigenasa (una enzima presente en los microorganismos aerobios) puede oxidar los componentes moleculares de la materia orgánica refractaria, entre los que se encuentran las estructuras aromáticas, los hidrocarburos, lípidos, tóles caroteneos y porfirinas. En sitios donde se llevó a cabo una degradación del crudo presente en los sedimentos, el contenido de porfirinas de Ni y VO es de 3.8µg/g y 40.5µg/g, respectivamente (Palmer, 1993); en el presente trabajo, se puede observar que los valores obtenidos para los sedimentos superficiales en el transecto A, están de uno a dos ordenes de magnitud por debajo.

Con base en lo anterior, se sugiere el uso de las porfirinas como indicadores *proxi* de contaminación, en sedimentos donde se lleven a cabo actividades asociadas a la explotación del petróleo. Para lo cual se elaboro un análisis de la distribución espacial de las etioporfirinas de Ni y VO, apoyado en variables que reflejen los procesos ambientales (sedimentarias) y aporten información sobre las actividades antropogénicas del área (químicas).

Las variables sedimentarias ( $\%CO_3^{2-}$ ,  $\%CO$  y media), muestran a la Sonda de Campeche integrada por tres provincias sedimentarias (Carranza-Edwards *et al.*, 1993; Wartel y Salinas, 1996). La primera incluye las estaciones A1, A2, A3, A4 y A5 y está compuesta por sedimentos de grano fino y con una profundidad promedio de 70 m. La segunda incluye estaciones B1, C2, C3, D4, D5 y presenta sedimentos con alto porcentaje de carbonatos. Por ultimo, existe una tercer provincia (B2, B3, B4, B5, B6, B7, B8, C4, C5, D5 y C6) considerada la zona de transición entre las dos anteriores. La presencia de tres provincias mineralógicas y su variabilidad en el contenido de carbonatos, representó un punto clave en la dilucidación de los procesos que afectaron la distribución espacial de las porfirinas. En el análisis de correlación canónica el porcentaje de carbonatos fue significativo y su relación con las variables asociadas al contenido de materia orgánica fue negativo, tanto en la columna sedimentaria superficial como en la intermedia (Figs. 5 y 12).

En este sentido, se observó que el contenido de porfirinas estuvo inversamente asociado con el porcentaje de carbonatos, mientras que el alto contenido de porfirinas

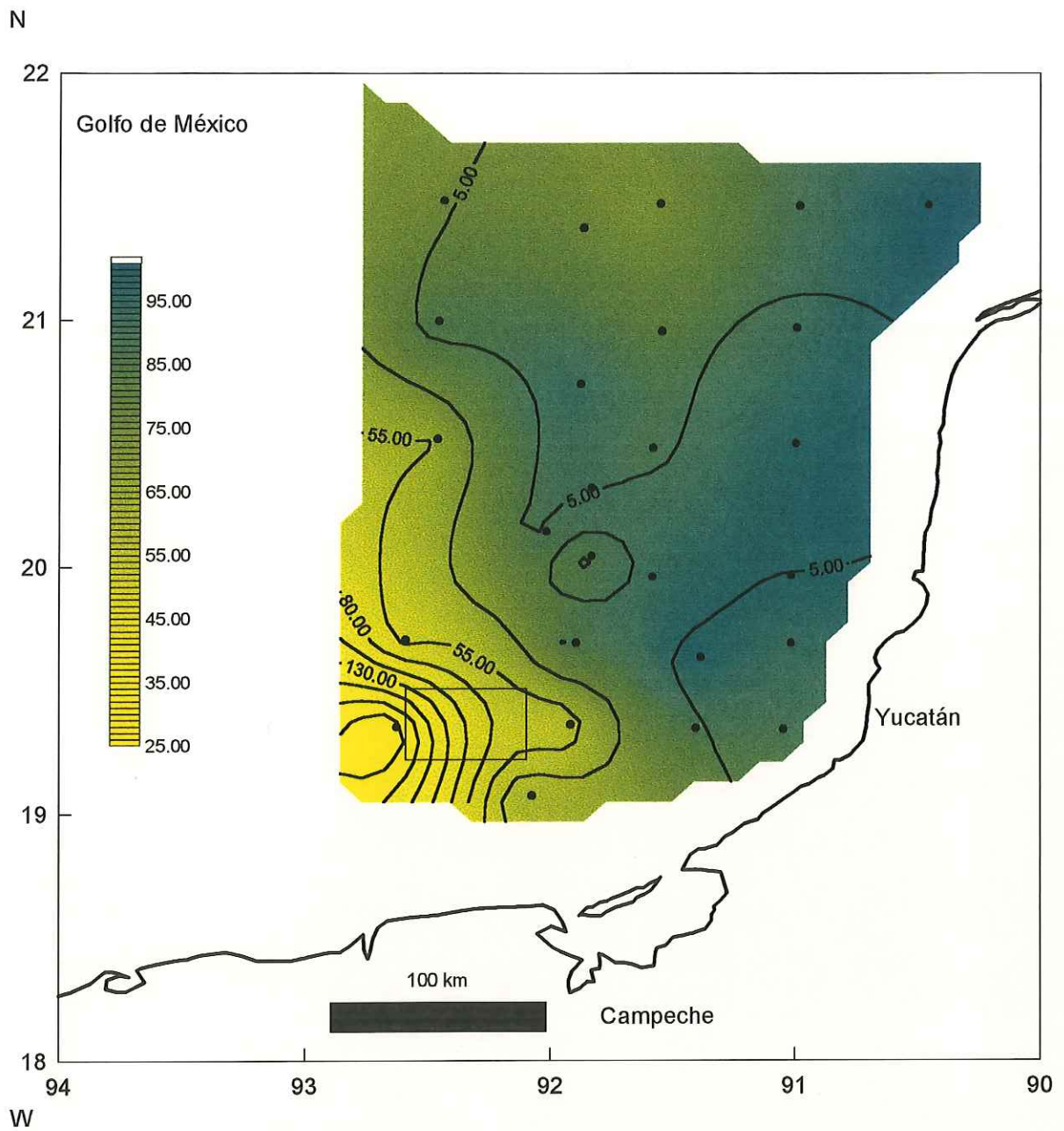


Figura 15. Gradientes coloreados de porcentaje de carbonatos (de tonos amarillos a verdes) e isoclinas de contenido (ng/g) de porfirina E en la capa sedimentaria de 0-2 cm.

en los sedimentos de grano fino posiblemente se debe a su ubicación en el área de actividad petrolera dentro la provincia mineralógica grano fino (Fig. 15). Lo anterior sugiere que la distribución de las etioporfirinas fuera del transecto A, se deba al transporte sedimentario provocado por la acción de las corrientes conocidas como el giro central; mismo que permite el establecimiento de la provincia mineralógica de transición y que puede transportar material sedimentario hacia la plataforma carbonatada.

Por otra parte, el contenido de los metales pesados en los sedimentos superficiales presentó dos grupos en función de las distribuciones espaciales de dadas por sus concentraciones. El primero, lo conformaron el V, Ni, Cu, Cr, Pb, Zn y Fe; éstos, mostraron gradientes de concentración en dirección al transecto A, donde existe la mayor cantidad de sedimentos de grano fino. En el segundo grupo se encuentra el Cd, el cual parece ser afectado por otro tipo de procesos, ya que no hubo asociación con el resto de los metales pesados. Por otra parte, el ACC indicó que el contenido de Cd se incrementa en los sitios en donde el porcentaje de carbonatos y el contenido de hidrocarburos poliaromáticos es alto. Así mismo, el Cd en los sedimentos mostró una baja variabilidad. Las mayores concentraciones se encontraron en la plataforma de Yucatán, donde las estaciones reciben la influencia del aporte de material proveniente de los ríos y de la Laguna de Términos (Macias-Zamora, *et al.*, 1996).

De los metales evaluados en este trabajo, el V, Ni y Zn han sido estudiados por su posible asociación con el petróleo, ya que es posible encontrarlos libres o formando parte de compuestos organometálicos producidos por la actividad diagenética (Lewan y Minard, 1982; Louda y Baker, 1986; Sundararaman y Boreham, 1993). La disponibilidad

y quelación de estos metales por parte de bases libres (moléculas tetrapirrólicas) aunado a la relación con las características estructurales de las metaloporfirinas, definen el medio ambiente sedimentario y el estado de madurez térmica de la materia orgánica (Sundararaman, et al., 1993a). En este caso, sólo se les está utilizando como indicadores de la presencia de petróleo y la variabilidad en su distribución fue indicativa de los procesos ambientales que definen al gradiente contaminante.

La distribución espacial de las porfirinas (C, D, E y VI) y los metales pesados en los sedimentos superficiales, muestra un incremento hacia las estaciones cercanas a las zonas petroleras (Fig. 5 y 6a). A través de la clasificación, se observaron los grupos de estaciones donde el contenido de VO y Ni etioporfirinas y metales pesados fueron altos e indicativos de una posible fuente (Fig. 11a). De igual manera, la figura 16 muestra la similitud en los gradientes de concentración entre la porfirina E y el vanadio.

Otras variables tales como los hidrocarburos totales, mostraron concentraciones por debajo de 70 µg/g que es el límite internacional permitido para sedimentos costeros (en: Gold- Boulchot, *et al.*, 1996). Esto sugeriría una baja influencia antropogénica en la zona y diferencias en sus ciclos biogeoquímicos, ya que presentaban fuentes distintas y mecanismos de remoción más efectivos (biodegradación, lavado y volatilización). Las concentraciones más altas de hidrocarburos alifáticos, totales y alifáticos no resueltos (UCM), se encontraron en la porción sur del transecto C; mientras que en los aromáticos, el máximo ocurrió al norte del mismo transecto (Gold-Bouchot, 1994).

En este contexto, es posible observar que las concentraciones de los principales indicadores de contaminación por petróleo (hidrocarburos) se presentaron en sitios

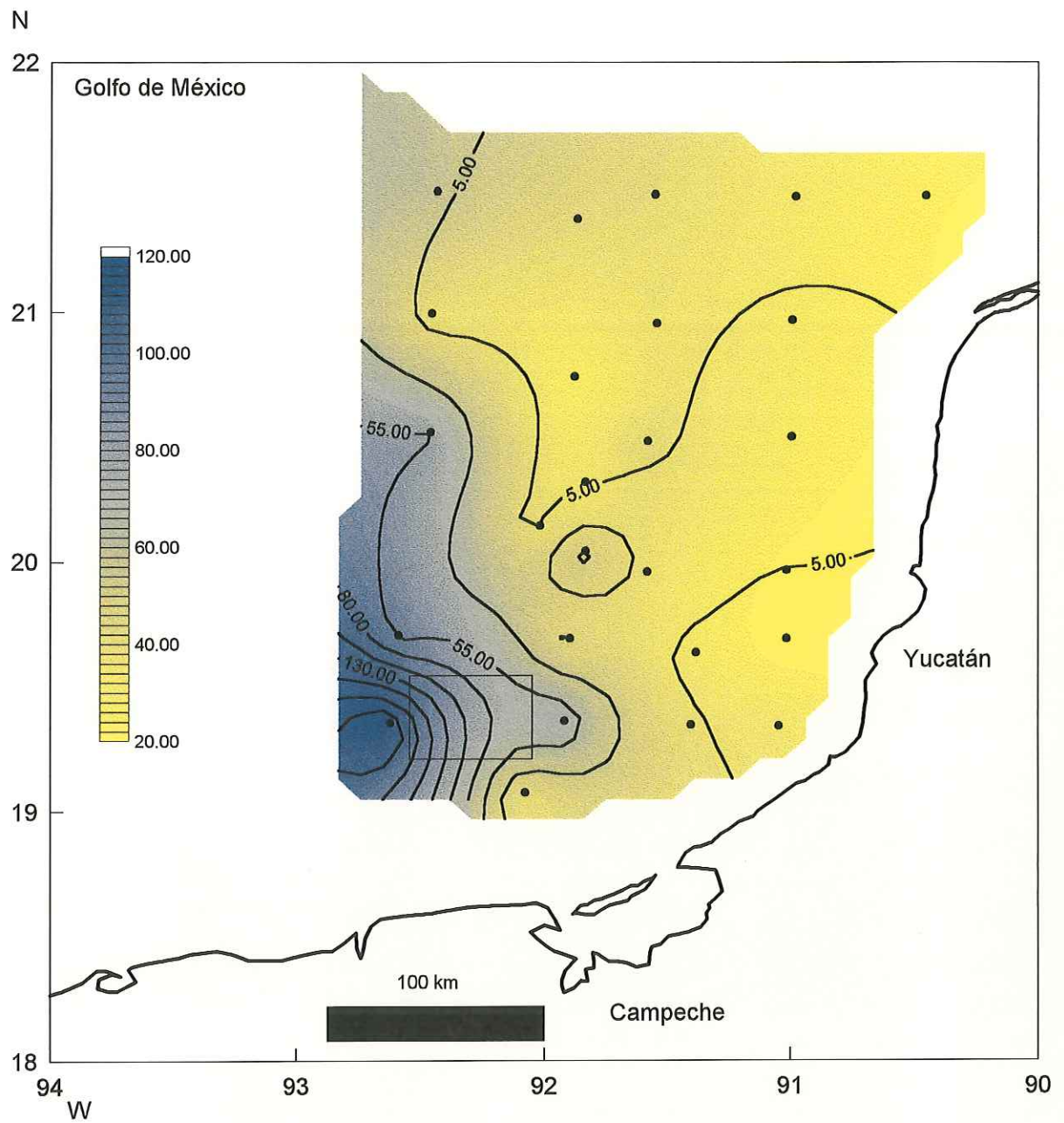
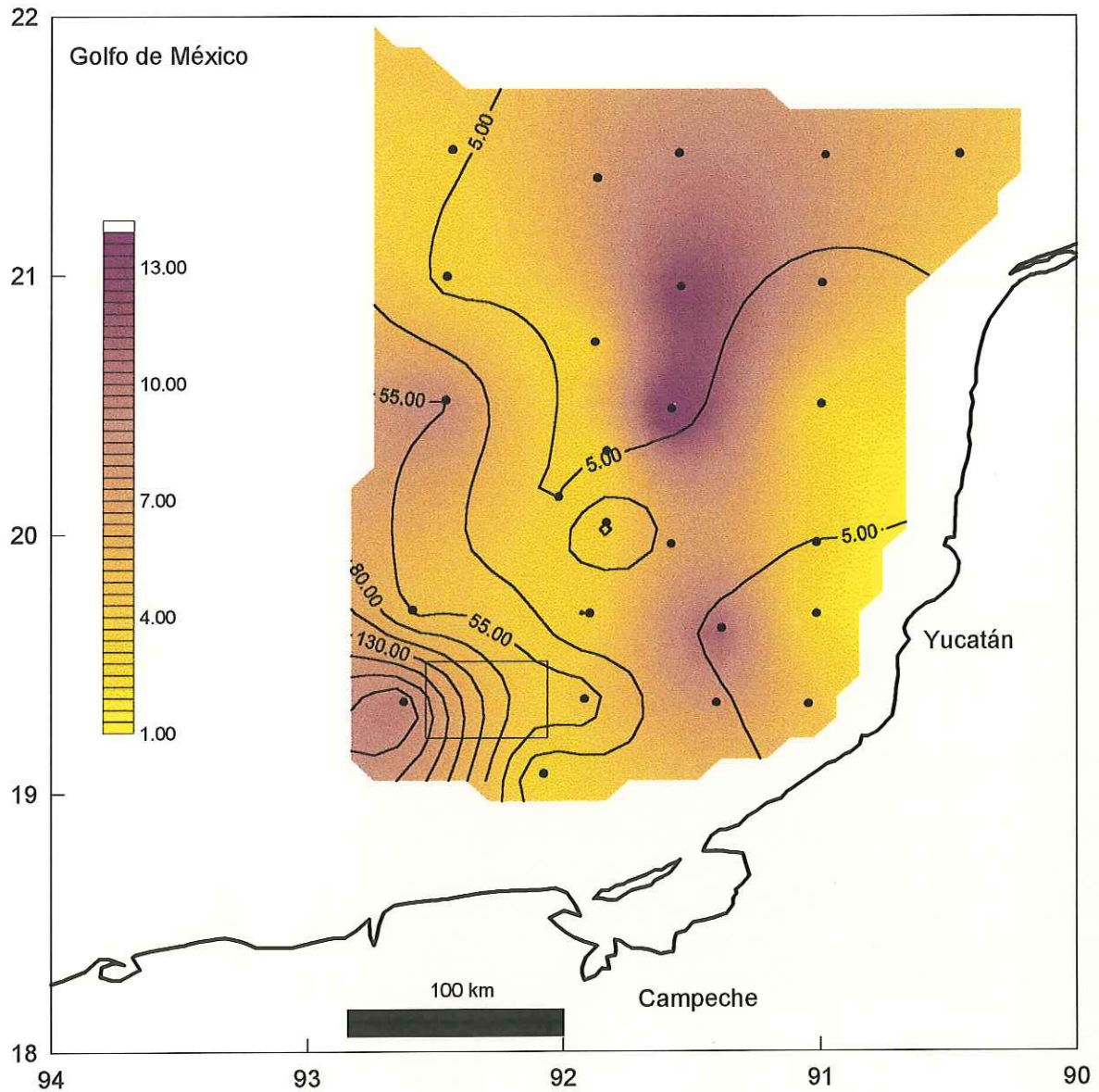


Figura 16. Gradientes coloreados de contenido de vanadio ( $\mu\text{g/g}$ ; de tonos cremas a azules) e isoclinas de contenido ( $\text{ng/g}$ ) de porfirina E en la capa sedimentaria de 0-2 cm.

alejados de las plataformas petroleras y por debajo de los límites internacionalmente permitidos. De igual manera, la localización de estos gradientes nuevamente sugiere el transporte sedimentario como un mecanismo de movilización de estas moléculas de las fuentes a las estaciones del transecto C. Wartel y Salinas (1996) sugieren que el efecto de un giro en la parte central del área de estudio aunado a la circulación de sur a norte pueden ser las causas de la dispersión de partículas de grano medio de la provincia mineralógica de transición y en la que encontramos a las estaciones del transecto C.

Suponiendo que las porfirinas, los hidrocarburos y parte de los metales pesados provienen de la misma fuente asociada al petróleo, se esperaría que su distribución espacial fuera similar. Sin embargo, existen diferencias entre la distribución de las porfirinas y los metales pesados respecto de los hidrocarburos. Mientras los primeros presentan gradientes de concentración hacia el transecto A, los segundos, se dirigen hacia el transecto C (Figs. 16 y 17). Lo anterior es observado en el análisis de correlación canónica, ya que el contenido de hidrocarburos nunca mostró un valor alto en las variables canónicas. En este sentido, el transecto A recibe la influencia del aporte de los ríos y de la laguna de Términos, lo cual se refleja en el relativamente más alto % de carbono orgánico, producto de la alta producción primaria (Carranza-Edwards et al., 1993; Wartel y Salinas, 1996). Así pues, el alto contenido de material orgánico favorece el desarrollo de microorganismos capaces de degradar los hidrocarburos en el transecto A. En este sentido, el giro central se encarga de distribuir el sedimento hacia la provincia de transición. Se sugiere la conjunción de ambos procesos, como el mecanismo encargado de mantener los valores de hidrocarburos en concentraciones bajas y con

N



W

Figura 17. Gradientes coloreados del contenido de Hidrocarburos totales ( $\mu\text{g/g}$ ; de amarillo a marron) e isolneas de contenido ( $\text{ng/g}$ ) de porfirina E en la capa sedimentaria superficial de 0-2 cm.

gradientes hacia el transecto C. Los metales pesados y las porfirinas, no presentan cambios importantes debidos a la acción biológica, de manera que su distribución espacial esta supeditada principalmente a la dinámica de la zona.

En la profundidad sedimentaria de 2-6 cm, la distribución espacial de las etioporfirinas de VO (E) y Ni (VII) presentaron un efecto similar al de la capa superficial (Figs. 7 y 10). De acuerdo con Wartel y Salinas (1996) en los primeros 4 cm del sustrato se concentra la actividad biológica, lo que trae consigo una bioturbación del sedimento. Lo anterior se refleja en los grupos formados por el análisis de agrupación aplicado a las variables y que muestra a las estaciones pertenecientes al transecto A agrupadas de manera similar en ambas profundidades (Figs. 11a y 11b). En menor grado, se encuentra un grupo en el cual consistentemente se presentan las estaciones pertenecientes a la provincia mineralógica de transición (estaciones de los transectos B, C y D). Con apoyo del análisis de correlación canónica, se observó que los grupos formados por la estaciones del transecto A se formaron como producto de la variabilidad de las variables asociadas al petróleo, mientras que el resto fue debido a las propiedades del sedimento.

En la capa de 6-10 cm, se observó una disminución en la concentración de etioporfirinas y un cambio en la relación con el % de carbonatos con respecto a las dos anteriores, ya que en el ACC para esta profundidad las correlaciones canónicas indicaron que en sitios carbonatados se encuentran porfirinas (Figs. 9, 10 y 13). La existencia de gradientes en el contenido de porfirinas C y D hacia las estaciones A2 y B5 en la superficie, contrastan con los gradientes hacia las estaciones C4, D6 y A2 en los

sedimentos más profundos; además, en ésta capa se presenta un incremento en 20 unidades porcentuales de carbonato respecto a la capa superior, lo que indica posibles cambios en las provincias mineralógicas del área. La porfirina E también mostró diferencias en los gradientes, pues se dirigen hacia las estaciones A5 y A3 (Fig. 9).

En los gradientes verticales, se observó una clara tendencia a incrementar el contenido de las etioporfirinas hacia la capa superior (Fig.13). Sin embargo, la etioporfirina E, mostró valores superiores en la capa intermedia y sobre todo la parte central del transecto A (Fig. 13c). Los promedios de la porfirina E en el transecto A, mostraron que la capa intermedia superaba a la capa superior por más de 30ng/g (Tablas IIa y IVa). Esto no sucedió con el Ni y V, pues los valores son semejantes en ambas capas (Tabla IIb y IVb).

Utilizando, el fechado ( $^{210}\text{Pb}$ ) aplicado a los sedimentos por Wartel y Salinas, (1996) encontraron que la columna sedimentaria de 10 cm representa entre 35 y 100 años. Considerando un registro de 35 años, la porfirina E mostró un incremento hacia la capa intermedia entre 1974 y 1986; tomando en cuenta el registro promedio, el incremento se presenta entre 1953 y 1980. En ambos casos, el contenido de porfirina E en la capa intermedia, es coincidente con el derrame del IXTOC ocurrido en el año de 1979. En este contexto, los gradientes del contenido de porfirina E parecen sugerir de manera consistente la fuente de emisión petrolera, tanto horizontal como verticalmente (espacial como temporalmente).

Finalmente, la posible influencia de la actividad petrolera sobre la comunidad del bentos, es evaluada a través de la similitud entre los patrones de variación entre las

variables biológicas y las variables ambientales. Los valores de abundancia en las diferentes estaciones dan una idea del estado de la comunidad macrobentónica en el área, ya que presentaron una serie de características que parecen estar supeditadas a la constitución del sedimento y en otros casos influenciada por las variables asociadas a la actividad petrolera (Fig. 17). Parámetros como riqueza, abundancia, biomasa, diversidad y dominancia, evaluados en 21 estaciones correspondientes a 4 transectos mostraron la formación de tres grandes grupos: el primero, lo forman las estaciones cercanas a la zona de actividad petrolera con los valores mas bajos de riqueza, abundancia, biomasa y diversidad (transecto A); el segundo y el tercero lo conforman las estaciones de transectos que mostraron mediana (transecto B) y alta (transecto C y D) riqueza, abundancia, biomasa y diversidad, respectivamente (Sanchez-Garcia, et al., 1996).

Por otro lado, la clasificación de las familias del macrobentos en el área de estudio, mostró 19 grupos (Tabla VII). Éstos grupos parecen generarse a partir de las características del sedimento, ya sea el contenido de carbonatos o el contenido de porfirinas. A partir del análisis de agrupación, se pudo observar como la distribución espacial de la abundancia de las familias del bentos se asoció a la distribución de las variables ambientales (Fig. 14). Los dendogramas mostraron la agrupación de las estaciones en función de la abundancia de las familias, de la misma forma en que lo hacen las variables porfirínicas. En ambos casos, se pudieron diferenciar las estaciones pertenecientes al transecto A, en donde hay sitios localizados de actividad petrolera sobre la provincia mineralógica de grano fino (Figs. 14a y 17a).

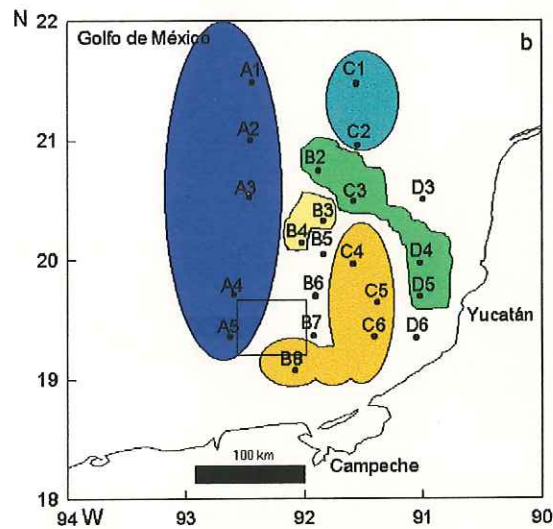
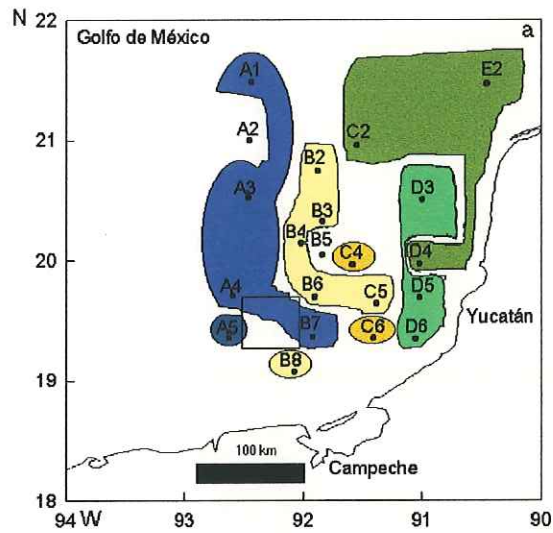


Figura 18. Agrupación de estaciones en función de a) las variables ambientales (contenido de porfirinas y metales pesados) y b) variables biológicas (abundancia de 92 familias del macrobentos).

La agrupación de las estaciones en función del contenido de porfirinas y metales pesados, mostró grupos de estaciones que representaban una disminución gradual de la actividad petrolera del transecto A al D. Así mismo, el análisis de correlación canónica indicó la relación inversa entre el contenido de porfirinas el porcentaje de carbonatos. Dicha variable caracterizó de manera natural el sedimento en la zona y pudo definir el estado del bentos en las estaciones de los transectos B al D. Con base en lo anterior, podemos observar que hay estaciones que fueron clasificadas a través de la abundancia del macrobentos y cuyos grupos se acoplan en las áreas cercanas a las plataformas y a las provincias mineralógicas (Fig. 17b). En este contexto, grupos como el I, II, III y V presentaron los valores más bajos de abundancia de en el transecto A respecto del resto de los transectos (Tablas I, II, VIII y IX). Así pues, las familias SABELLIDAE, SPIONIDAE, PARAONIDAE, LUMBIRENIDAE, CIRRATULIDAE, ASPIDOSIPHONIDAE, ONUPHIDAE, COSSURIDAE y MALDANIDAE fueron influenciadas por los gradientes en el contenido de porfirinas. Esto indica que los valores más bajos de abundancia para dichas familias, pudieran ser provocados por la acción de la actividad petrolera observada a través de variables como porfirinas de VO y metales como el Ni y V.

## CONCLUSIONES

- Se extrajeron e identificaron con éxito las etioporfirinas de Ni y VO a partir de sedimentos superficiales de la Sonda de Campeche, obteniendo a partir del sedimento estándar un porcentaje de recuperación cercano al 60% y 100%, respectivamente. Se puede decir, por lo tanto, que la metodología utilizada es adecuada para los propósitos de aislar e identificar estos compuestos en muestras de sedimentos.
- Se reconoce también la limitación que se establece debido a la ausencia estándares comerciales que permiten la identificación de otras familias de porfirinas asociadas. Por otro lado, se carece de una herramienta analítica (HPLC-MS) que permitiera identificar otras estructuras orgánicas. Esta es sin duda, la continuación de esta línea en investigaciones futuras.
- Las etioporfirinas C, D, E y VI presentaron un patrón de distribución aparentemente gobernado por la actividad petrolera, debido a los patrones de distribución tanto de las porfirinas como las variables asociadas al petróleo.
- La distribución de las etioporfirinas, mostró gradientes de concentración hacia las áreas de actividad petrolera y fue coincidente con la distribución del contenido de vanadio y n-hidrocarburos. Aunque estos últimos mostraron gradientes adicionales hacia las estaciones de los transectos centrales (C y D) con concentraciones por debajo de los límites establecidos por las normas internacionales para sedimentos

costeros. Por lo que se concluye que las porfirinas son derivadas de la extracción de petróleo en la zona.

- La diferencia entre los gradientes del contenido de etioporfirinas en los sedimentos superficiales, respecto de los sedimentos intermedios y de fondo, pueden indicar los posibles cambios en los aportes (derrames accidentales) y los procesos que definen los patrones de distribución.
- El fechado de los sedimentos permito observar que variabilidad temporal en el contenido de metaloporfirinas, presentó un incremento de las etioporfirinas C y D aproximadamente de 1975 a la fecha del muestreo; mientras que el contenido de etioporfirina E se incrementó de 1960 a la fecha del muestreo. Esto significa el posible registro de eventos como el derrame del IXTOC I ocurrido en 1979.
- El tratamiento estadístico realizado, refuerza la opinión de que el petróleo tiene un posible efecto en la distribución espacial de organismos bentónicos pertenecientes a las familias SABELIDAE, SPIONIDAE, PARAONIDAE, LUMBRERIDAE, CIRRATULIDAE, ASPIDOSIPHONIDAE, ONUPHIDAE, COSSURIDAE y MALDANIDAE reflejandose en la disminución de sus abundancias. Aunque se reconoce que el establecimiento de la relación causa efecto es difícil de demostrar.

## LITERATURA CITADA

- Anid, P. J.; P. J. J. Alvarez y T. M. Vogel (1993). Biodegradation of monoaromatic hydrocarbons in aquifer columns amended hydrogen peroxide and nitrate. *Water Research*, VI. 27(4): pp. 685-691.
- Baker, E. W. y W. Louda (1980). Geochemistry of chlorophyll derivatives: deep sea drilling project Leg 61, site 462, northern Nauru Basin. *Int. Rep. DSDP*, 61: pp. 619-620.
- Baker, E. W. y W. Louda (1980). Chlorophyll diagenesis in Japan Trench sediments, Deep Sea Drilling Project Sites 438, 439 and 440. In *Scientific Party. Repts. DSDP*, 56, 57, Pt. 2: pp. 1397-1408.
- Baker, E. W. y W. Louda (1984). Highly dealkylated copper and nickel etioporphyrins in marine sediments. *Organic Geochemistry*, 6: pp. 183-192.
- Baker E. W. y S. E. Palmer (1979). Chlorophyll diagenesis in IOPD Leg 47A, Site 397 Core Samples. In Von Rad, U., Ryan, W.B.F., et al., *Init. Repts. DSDP*, 47, Pt. 1: pp. 547-551.
- Baker E. W.; S. E. Palmer y W. Y. Wang (1979). Intermediate and late diagenetic tetrapirrole pigments. Leg 41: Cape Verde Rise and Basin. In: Lancelot, Y., Seibold, E., *et al.*, *Init. Rep. of Deep Sea Drilling Project*, 41: pp.825-837.
- Bonnett, R. ; P. J. Burke; F. Czechowsky y A. Reszca (1984). Porphyrins and metalloporphyrins in coal. *Organic Geochemistry*, Vol. 6. pp. 177-182.
- Boreham, C. J. y C. J. R. Fookes (1989). Separation of Nickel (II) Alkylporphyrins by reversed phase High-Performance Liquid Chromatography. *Journal of Chromatography*, Vol. 467: pp. 195-208.
- Carranza-Edwards, A; L. Rosales-Hoz y A. Monreal-Gómez (1993). Suspended sediments in the southeastern Gulf of Mexico. *Marine Geology*, Vol. 112; 257-269.
- Cooley, W. W. y P. R. Lohnes (1971). *MULTIVARIATE DATA ANALYSIS*. John Willey & Sons. 363pp.
- Davis, J. C. (1991). *STATISTICS AND DATA ANALISIS IN GEOLOGY*. . John Willey & Sons. 646 pp.

- Furlong, E. T. y R. Carpenter (1988). Pigment preservation and mineralization in oxic coastal marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Vol. 52: pp. 87-99.
- Furnas, M. J. y T.J. Smayda (1987). Inputs of subtermocline waters and nitrate onto the Campeche Bank. *Continental Shelf Research*, Vol. 7 92): PP 161-175.
- Gieskes, W. W. y W. Kraay (1983). Unknown chlorophyll a derivatives in the north sea and and tropical Atlantic Ocean revealed by HPLC analysis. *Limnology Oceanography*. Vol. 28 (4): pp.757-766.
- Gill, J. P.; R. P. Evershed y G. Eglinton (1986). Comparative computerised gas chromatographic-mass spectrometric analysis of petroporphyrins. *Journal of Chromatography*. 369: pp. 281-312
- Gould-Boulchot, G. y F. Fires (1993). Long Term Influences on Meiobenthic Faunal Associations Relevant to Oil Gas Development Activities on Campeche Shelf, Yucatán (México). Second report of the joint research proposal. CINVESTAV-IPN. Unidad Merida; K. B. I. N., Bruselas, Bélgica; L. U. C., Diepenbeek, Bélgica.
- Gold-Boulchot, G. (1994). Influencia a largo plazo de los hidrocarburos del petróleo sobre la Meiofauna de la Sonda de Campeche, México. Reporte de avance. CINVESTAV-IPN. Unidad Merida.
- Gold-Boulchot, G.; O. Zapata Pérez; V. Ceja Moreno; M.A. Herrera Rodriguez y M. del Río (1996). Petroleum hydrocarbons in sediments. Longterm influences on meionenthic faunal associations relevant to oil and gas development activities on the Campeche Shelf, Yucatán (México). Third report of the joint research proposal. pp. 7-15.
- Gray, J.S.; M. Aschan; M. R. Carr; K. R. Clarke; R. H. Green; T.H. Pearson; R. Rosenberg y R. M. Warwick (1988). Analysis of community attributes of benthic macrofauna of Frierfjord/Langesundfjord and in a mesocosm experiment. *Marine Ecology-Progress Series*, Vol. 46: pp. 151-165.
- Holden, P. N. ; P. Sundararaman y M. J. Gaffey (1991). Estimation of porphyrin concentration in the kerogen fraction shales using high-resolution reflectance spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 55. pp 3893-3899.

- Huseby, B.; T. Barth y R. Ocampo (1996). Porphyrins upper Jurassic source rocks and correlations with other source rock descriptors. *Organic Geochemistry*, Vol. 25 (5-7). pp 273-294.
- Jackson, D. A. (1993). Multivariate analysis of benthic invertebrate communities: the implication of choosing particular data standardizations, measures of association, and ordination methods. *Hydrobiologia*, Vol. 268: pp. 9-26.
- Keely, B. J. ; P.G. Harris; B. N. Popp; J. M. Hayes; D. Meischner y J. R Maxwell (1994). Porphyrin and chlorin distributions in a late Pliocene lacustrine sediment. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol 58 (17): pp. 3691-3701.
- Killops, S. D. y V. J. Killops (1993). AN INTRODUCTION TO ORGANIC GEOCHEMISTRY. Longman Scientific & Technical. 265 pp.
- Kowalewska, G. (1990). Copper complexes with the porphyrin system in sediments of the Baltic Sea. *Polskie Archiwum Hydrobiologii*, Vol. 37 (3): pp 327-329.
- Lewwan M. D. y J. B. Maynard (1982). Factors controlling enrichment of vanadium and nickel in bitumen of organic sedimentary rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 46: pp. 2547-2560.
- Lewwan M. D. (1984). Factors controlling the proportionality of vanadium to nickel in crude oils. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 48: pp. 2231-2238.
- Lizárraga- Partida, M. L.; F. B. Izquierdo-Vicuña e I. Wong-Chang (1991). Marine bacteria on the Campeche bank oil field. *Marine Pollution Bulletin*. Vol. 22 (8): pp. 401-405.
- Long, B. y B. Lewis (1987). Distribution and community structure of the benthic fauna of the Gulf of St. Lawrence described by numerical methods of classification and ordination. *Marine Biology*, Vol. 95: pp. 93-101.
- Louda, J. W. y E. W. Baker (1986). The Biogeochemistry of Chlorophyll. *ORGANIC GEOCHEMISTRY*. Ed. M. L. Sohn, pp. 107-128.
- Louda, J. W.; S. E. Palmer y E. W. Baker (1980). Early products of chlorophyll diagenesis in Japan Trench sediments of Deep Sea Drilling Project Sites 434, 435 and 436. In Scientific Party, Int. Repts.
- Macias-Zamora, J. V.; J. A. Villaescusa-Celaya y A. Muñoz-Barbosa (1996). Trace metals in sediments. Petroleum hydrocarbons in sediments. Longterm influences on meionenthic faunal associations relevant to oil and gas development activities on

- the Campeche Shelf, Yucatán (México). Third report of the joint research proposal. pp. 67-84.
- Macias-Zamora, J. V.; J.A. Villaescusa-Celaya y A. Muñoz-Barbosa (En preparación).
- Manley, B. F. J. (1991). MULTIVARIATE STATISTICAL METHODS: A PRIMER. Chapman and Hall. 159 pp.
- Morgan, P. y R. T. Watkinson (1994). Biodegradation of components of petroleum. En: Biogeochemistry of Microbial Degradation (Ed. C. Ratledme). Holanda. pp. 1-30.
- Palmer, S. E.; W. Y. Wang y E.W. Baker (1979). Tetrapyrrole pigments from Bermuda Rise: DSDP Leg 43. In: Tucholke, B., Vogt, P., *et al.*, Init. Rep. of the Deep Sea Drilling Project, 43: pp. 657-661
- Palmer, S. (1996). Effect of Biodegradation and water washing on crude oil composition. ORGANIC GEOCHEMISTRY. Ed M. H. Engel y S. A. Macko. Plenum Press. pp. 511-532.
- Payne, J. R.; J. R. Clayton Jr; C. R. Phillips; J. L. Lambach y G. H. Farmer (1985). Marine oil pollution index. Oil & Petrochemical Pollution. Vol. 2: pp. 173-191.
- Peters, K. E. y J. M. Maldowan (1993). INTRODUCTION TO THE BIOLOGICAL BIOMARKERS. THE BIOMARKER GUIDE. INTERPRETING MOLECULAR FOSSILS IN PETROLEUM AND ANCIENT SEDIMENTS. Printice Hall. U.S.A. 363pp.
- Phillp, R. P. (1996). Oil-Oil and Oil-Source rock correlations: Techniques. ORGANIC GEOCHEMISTRY. Ed M. H. Engel y S. A. Macko. Plenum Press. pp. 445-458.
- Quirke, J. M. E. ; G. Eglinton; S. E. Palmer y E. W. Baker (1982). High performance liquid chromatography and mass spectrometric analyses of porphyrins from deep-sea sediments. Chemical Geology, Vol. 35: pp. 65-85.
- Rankin, D. J. y R. S. Czernuszewics (1993). Fingerprinting petroporphyrin structures with vibrational spectroscopy: Resonance Raman spectra of Nickel and Vanadyl etioporphyrins I y III. Organic Geochemistry, Vol. 20 (5): pp. 521-538.
- Sanchez-Garcia, L. H. Hernández-Arana y M. López-Vega (1996). Long Term Influences on Meiobenthic Faunal Associations Relevant to Oil Gas Development Activities on Campeche Shelf, Yucatán (México). Third report of the joint research proposal.

- CINVESTAV-IPN. Unidad Merida; K. B. I. N., Bruselas, Bélgica; L. U. C., Diepenbeek, Bélgica. Pag. 189-229.
- Schaeffer, P.; R. Ocampo; H. J. y P. Albrecht (1993). Extraction of bound porphyrins from sulphur-rich sediments and their reconstruction of paleoenvironments. *Nature*, Vol. 364: pp. 133-136.
- Sheinbaum, J. ; J. Zavala y J. Candela (1996). Modelación numérica del Golfo de México y Mar Caribe. *Contribuciones a la Oceanografía Física en México, Monografía No. 5*. Union Geofísica Mexicana. Ed. M. F. Lavín: pp. 301-330.
- Simoneit, B. R. T. (1991). Hydrothermal effects on the recent diatomeaceous sediment in Guaymas basin-generation, migration, and deposition petroleum. The Gulf and Peninsular Province of the Californias. J. P. Dauphin and R. T. Simoneit. *Amer. Assoc. of Petrol. Geol. Memoriv. 47*. pp. 793-825.
- Sundararaman, P. y C. J. Boreham (1993). Comparison of nickel and vanadylporphyrin distributions of sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 57: pp. 1367-1377.
- Sundararaman, P. (1985). High-Performance liquid chromatography of vanadyl porphyrins. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 57: pp. 2204-2206.
- Sundararaman, P. ; W. R. Bigs; J. G. Reynolds y J. C. Fetzer (1988). Vanadylporphyrins, indicators of kerogen breakdown and generation of petroleum. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 52: pp. 2337-2341.
- Sundararaman, P. ; M. Schoell; R. Littke; D. R. Baker; D. Leythaeuser y J. Rullkotter (1993a). Depositional environment of Toarcian shales from northern Germany as monitored with porphyrins. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 57: pp. 4213-4218.
- Sundararaman, P. y M. Maldowan (1993). Comparison of maturity based on steroid and vanadyl porphyrin parameters: A new vanadyl porphyrin maturity parameter for higher maturities. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 57: pp. 1379-1386.
- Sundararaman, P. y L. D. Raedeke (1993). Vanadyl porphyrins in exploration: maturity indicators for source rocks and oils. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 8: pp. 245-254.

- Valente, R. M.; D.C. Rhoads; J. D. Germano y V. J. Cabelli (1992). Mapping of benthic enrichment patterns in Narragansett Bay, Rhode Island. *Estuaries*, Vol. 15(1): pp. 1-17.
- van Tongeren, O. F. R. (1987). Cluster Analysis. En: *DATA ANALYSIS IN COMMUNITY AND LANDSCAPE ECOLOGY* (Eds. Jongman, R. H. G.; C. J. F. Ter Braak y O. F. R. Van Tongeren). Cambridge University Press. pp. 175-207.
- Verne-Mismer, J.; R. Ocampo; C. Bauder; H. J. Callot y P. Albrecht (1990). Structural comparison of nickel, vanadyl, copper and free base porphyrins from Ouland Abdoun oil shale (Maastrichtian, Morocco). *Energy and Fuels*, Vol. 4: pp639-643.
- Wartel S. y C. Salinas (1996). Long Term Influences on Meiobenthic Faunal Associations Relevant to Oil Gas Development Activities on Campeche Shelf, Yucatán (México). Third report of the joint research proposal. CINVESTAV-IPN. Unidad Merida; K. B. I. N., Bruselas, Bélgica; L. U. C., Diepenbeek, Bélgica. Pag. 85-187.
- Warwick, R. M. (1985). The level of taxonomic discrimination required to detect pollution effects on marine benthic communities. *Marine Pollution Bulletin*, Vol. 19(6): pp. 259-268.
- Warwick, R.M.; T. H. Pearson y Ruswahyuni (1987). Detection of pollution effects on marine macrobenthos: further evaluation of the species abundance/biomass method. *Marine Biology*, Vol. 95: pp. 193-200.
- Warwick, R. M.; M. R. Carr; K. R. Clarke; J. M. Gee y R. H. Green (1988). Amesocosm experiment on the effects of hydrocarbon and copper pollution on a sublittoral soft-sediment meiobenthic community. *Marine Ecology-Progress Series*, Vol. 46: pp. 181-191.
- Welshmeyer, N. A. y C. J. Lorenzen (1985). Chlorophyll budgets: zooplankton grazing and phytoplankton growth in temperate fjord and Central Pacific gyres. *Limnology Oceanography*, 30: pp. 1-21.
- Xu, H. ; S. Lesage y S. Brown (1994). Petroporphyrins as chemical indicators of soil contamination by crude. *Chemosphere*, Vol. 28 (9): pp. 1599-1609.

## ANEXOS

TABLA I. Valores correspondientes a la capa sedimentaria de 0-2 cm. a)Valores de VO (letras mayúsculas) y Ni (números romanos) etio porfirinas en ng/g. b)Variables químicas y geológicas. DLD = Debajo del límite de Detección.

**a**

Estc.	A	B	C	D	E	F	G	H	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
A1	DLD	DLD	7.9	56.7	7.1	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD
A2	DLD	DLD	5.1	15.5	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	0.607	DLD	DLD
A3	DLD	5.6	34.9	202.1	57.8	DLD	2.3	DLD	DLD	DLD	1.1	DLD	3.7	DLD	DLD	DLD
A4	DLD	DLD	15.6	41.4	49.6	12.5	1.9	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD
A5	0.1	DLD	DLD	DLD	240.3	DLD	0.2	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	0.8	1.2	0.7	4.9
B2	1.7	DLD	1.1	9.6	DLD	DLD	3.6	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	0.6	DLD	DLD	DLD
B3	0.7	DLD	1.4	11.9	DLD	DLD	3.1	DLD	20.3	5.5	DLD	0.3	0.7	0.8	2.9	DLD
B4	2.5	DLD	1.4	5.3	DLD	DLD	1.9	0.4	10.2	2.0	DLD	DLD	0.8	DLD	DLD	DLD
B5	0.9	DLD	19.8	17.5	62.2	11.8	7.5	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	0.7	DLD	DLD	DLD
B6	0.9	DLD	1.5	6.7	DLD	DLD	2.8	DLD	9.1	1.5	DLD	DLD	0.6	DLD	DLD	DLD
B7	DLD	DLD	12.9	43.7	77.1	42.5	7.0	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	2.2	DLD	DLD	DLD
B8	8.8	DLD	DLD	1.9	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD
C2	0.6	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD
C4	0.7	0.3	1.1	17.1	DLD	74.5	16.3	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD
C5	21.4	DLD	1.1	DLD	0.7	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	0.7	0.4	1.0	DLD	DLD	DLD
C6	0.1	0.6	10.6	4.0	DLD	122.8	DLD	0.5	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD
D3	DLD	DLD	7.8	17.4	20.0	22.8	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD
D4	DLD	DLD	4.6	0.7	4.1	DLD	5.9	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD
D5	0.1	0.1	0.2	1.6	DLD	6.4	DLD	36.0	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD
D6	0.4	DLD	1.4	3.1	DLD	30.7	2.0	5.1	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD
E2	DLD	DLD	1.4	6.8	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD

**b**

Estc.	Ni (ppm)	V (ppm)	Cu (ppm)	Zn (ppm)	Cr (ppm)	Cd (ppm)	Pb (ppm)	Fe (% Fe2O3)	Carb. Org. (%)	CO-3 (%)	Alif. (ppm)	UCM (ppm)	Arom. (ppm)	Tot. (ppm)	Media (um)
A1	31.70	59.34	10.46	33.55	48.90	0.16	8.53	3.11	0.80	76.60	0.13	3.40	0.07	3.60	14.05
A2	17.65	38.41	7.35	16.15	30.21	0.08	3.67	1.29	0.73	86.80	0.12	3.16	0.03	3.31	8.35
A3	49.75	81.68	10.79	42.27	74.60	0.12	8.49	3.31	1.22	64.97	0.26	9.05	0.19	9.48	3.53
A4	65.26	95.27	13.61	51.73	90.80	0.11	11.27	5.71	1.04	47.87	0.15	4.43	0.09	4.68	1.85
A5	67.39	113.24	14.87	70.70	83.50	0.13	18.67	6.74	1.02	25.67	0.23	9.63	0.13	9.99	0.38
B2	7.23	26.13	4.91	5.88	20.43	0.10	1.27	0.67	0.50	95.03	0.14	2.19	0.09	2.43	21.19
B3	12.74	31.82	7.02	9.16	29.35	0.08	1.49	0.71	0.71	91.53	0.15	2.01	0.09	2.26	14.50
B4	20.39	37.82	5.27	16.15	42.19	0.10	3.30	1.75	0.71	87.73	0.16	3.77	0.07	3.67	13.98
B5	21.81	51.36	6.71	16.92	46.13	0.08	3.31	1.98	0.98	84.00	0.19	2.76	0.10	3.05	13.33
B6	23.04	41.57	6.27	18.74	41.87	0.08	8.31	2.61	0.56	85.50	0.14	2.71	0.08	2.92	49.24
B7	66.66	75.92	8.43	40.29	81.43	0.06	8.25	3.93	1.07	55.30	0.21	3.79	0.16	4.17	3.01
B8	29.46	37.61	5.70	18.26	47.89	0.08	5.47	2.87	0.56	62.80	0.16	2.29	0.08	2.53	9.23
C2	3.17	30.37	5.93	5.79	20.23	0.07	0.64	0.24	0.37	99.07	0.39	11.08	0.35	11.82	356.18
C4	20.23	43.25	6.26	14.42	40.99	0.10	0.72	1.41	0.93	86.43	0.45	14.33	0.12	14.90	8.00
C5	25.25	38.17	6.32	15.05	41.33	0.22	3.25	2.22	0.98	83.20	0.43	12.57	0.10	13.10	15.90
C6	21.74	42.17	5.22	13.30	39.43	0.06	3.86	2.40	0.46	73.73	0.22	8.99	0.04	9.25	
D3	2.63	28.87	5.85	1.07	20.88	0.03	0.38	0.24	0.39	97.07	0.09	2.46	0.03	2.58	
D4	0.72	22.58	7.26	1.53	9.51	0.04	0.34	0.41	0.45	97.73	0.14	2.85	0.08	3.07	65.07
D6	4.43	21.02	5.29	2.93	14.23	0.06	0.73	0.39	0.56	93.03	0.12	2.15	0.06	2.33	14.23
D6	7.38	34.57	5.26	4.55	20.45	0.03	1.17	0.49	0.60	87.70	0.13	4.93	0.08	5.15	63.39
E2	1.43	24.80	5.29	1.51	2.99	0.01	0.33	0.06	0.84	100.00	0.35	4.90	0.06	5.31	

TABLA II. Valores promedio y desviación estándar a la capa sedimentaria de 0-2 cm, para cada transecto correspondientes. a)Valores de VO (letras mayúsculas) y Ni (números romanos) etio porfirinas en ng/g. b)Variables químicas y geológicas. DLD = Debajo del límite de Detección.

a

transecto		A	B	C	D	E	F	G	H	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
A	MEDIA	0.03	1.13	12.74	63.18	70.97	2.50	0.90	DLD	DLD	DLD	0.22	DLD	0.91	0.36	0.16
	D.E..	0.06	2.52	13.65	80.77	98.00	5.60	1.14	DLD	DLD	DLD	0.49	DLD	1.61	0.54	0.35
B	MEDIA	2.24	DLD	5.48	13.87	19.90	7.78	3.74	0.06	5.67	1.31	DLD	0.05	0.83	0.12	0.42
	D.E.	3.01	DLD	7.75	14.11	34.26	15.96	2.71	0.17	7.93	2.06	DLD	0.13	0.68	0.32	1.11
C	MEDIA	5.76	0.23	3.25	5.28	0.19	49.35	4.08	0.13	DLD	DLD	0.19	0.12	0.25	DLD	DLD
	D.E.	10.50	0.29	4.98	8.11	0.37	60.30	8.15	0.25	DLD	DLD	0.39	0.24	0.50	DLD	DLD
D	MEDIA	0.14	0.02	3.53	5.73	6.03	15.01	2.00	10.30	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD
	D.E	0.18	0.04	3.41	7.83	9.52	14.22	2.82	17.34	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD
E	MEDIA	DLD	DLD	1.50	6.89	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD

b

transecto		Ni (ppm)	V(ppm)	Cu (ppm)	Zn (ppm)	Cr (ppm)	Cd (ppm)	Pb (ppm)	Fe (% Fe2O3)	Carb.Org. (%)	CO-3 (%)	Alifáticos (ppm)	UCM (ppm)	Aromáticos (ppm)	Totales (ppm)	Media (um)
A	MEDIA	46.35	77.59	11.42	42.88	65.60	0.12	10.13	4.03	0.96	60.38	0.18	5.93	0.10	6.21	0.81
	D.E..	21.51	29.45	2.94	20.34	25.34	0.03	5.50	2.18	0.20	24.21	0.06	3.15	0.06	3.26	0.50
B	MEDIA	25.90	43.18	6.33	17.91	44.18	0.08	4.49	2.07	0.73	80.27	0.17	2.79	0.10	3.00	1.00
	D.E.	19.37	16.44	1.20	11.01	19.14	0.01	2.94	1.18	0.22	15.11	0.03	0.73	0.03	0.70	0.42
C	MEDIA	17.60	38.49	5.93	12.14	35.50	0.11	2.12	1.57	0.69	85.61	0.37	11.74	0.15	12.27	1.25
	D.E.	9.85	5.84	0.51	4.29	10.21	0.07	1.68	0.98	0.31	10.47	0.11	2.27	0.13	2.37	1.38
D	MEDIA	3.79	26.76	5.92	2.52	16.27	0.04	0.66	0.38	0.50	93.88	0.12	3.10	0.06	3.28	1.96
	D.E	2.83	6.21	0.94	1.57	5.43	0.01	0.39	0.10	0.10	4.62	0.02	1.25	0.02	1.28	0.86
E	MEDIA	1.43	24.80	5.29	1.51	2.99	0.01	0.33	0.06	0.84	100.0	0.35	4.90	0.06	5.31	DLD

TABLA III. Valores correspondientes a la capa sedimentaria de 2-6 cm. a)Valores de VO (letras mayúsculas) y Ni (números romanos) etio porfirinas en ng/g. b)Variables químicas y geológicas. DLD = Debajo del límite de Detección.

a

transec to	A	B	C	D	E	F	G	H	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
A1	DLD	DLD	DLD	DLD	8.9	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	0.8	DLD
A2	DLD	DLD	6.2	4.3	2.9	DLD	DLD	DLD	7.9	DLD	0.2	DLD	0.4	0.4	DLD
A3	0.4	DLD	DLD	DLD	252.5	DLD	DLD	DLD	6.0	DLD	1.5	DLD	0.7	0.5	DLD
A4	0.04	DLD	DLD	DLD	109.6	DLD	DLD	DLD	6.1	DLD	1.0	DLD	0.9	DLD	DLD
A5	0.1	DLD	DLD	DLD	144.0	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	1.6	DLD	1.4	2.1	0.7
B1	0.4	DLD	DLD	DLD	21.4	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	0.6	0.2	0.5	0.3	DLD
B2	0.5	DLD	DLD	DLD	1.7	1.5	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	1.2	DLD	DLD	DLD
B3	2.8	DLD	DLD	DLD	4.7	9.4	6.9	DLD	DLD	14.3	1.9	1.6	DLD	1.5	DLD
B4	DLD	DLD	DLD	DLD	7.7	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD
B5	1.0	DLD	DLD	5.7	10.5	10.0	2.4	DLD	18.6	3.1	3.2	DLD	3.8	1.3	DLD
B6	1.6	DLD	DLD	1.6	4.0	8.8	DLD	DLD	5.9	0.9	DLD	DLD	2.2	0.9	DLD
B7	0.3	DLD	11.0	8.7	36.4	8.9	14.8	DLD	DLD	25.1	2.7	DLD	1.3	1.1	DLD
B8	16.1	DLD	DLD	4.5	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	0.6	DLD	DLD
C2	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD
C3	16.6	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD
C4	3.7	DLD	2.2	DLD	0.7	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	0.6	0.5	1.9	DLD	DLD
C5	19.6	DLD	DLD	1.0	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	0.6	0.5	0.6	DLD	DLD
C6	1.1	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	0.5	DLD	DLD	DLD	DLD
D3	1.8	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD
D4	6.9	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD
D5	1.8	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD

B

trans ecto	Ni (ppm)	V (ppm)	Cu (ppm)	Zn (ppm)	Cr (ppm)	Cd (ppm)	Pb (ppm)	Fe (% Fe2O3)	Carb. Org. (%)	CO-3 (%)	Alif. (ppm)	UCM (ppm)	Arom. (ppm)	Tot. (ppm)	Media (um)
A1	29.17	45.01	7.30	31.61	43.04	0.15	5.46	3.54	0.68	80.10	0.12	2.30	0.08	2.49	14.75
A2	17.56	43.23	7.50	17.90	33.32	0.12	2.76	1.12	0.67	88.05	0.11	1.54	0.08	1.73	8.20
A3	56.00	78.93	9.17	46.19	75.28	0.14	11.15	4.02	1.18	56.45	0.15	4.83	0.12	5.10	1.95
A4	62.45	99.16	13.19	49.69	87.93	0.07	8.79	4.69	1.07	47.90	0.14	3.54	0.09	3.77	0.50
A5	70.32	116.72	18.03	71.72	79.33	0.13	19.70	7.80	1.02	24.95	0.17	4.49	0.11	4.76	0.45
B1	2.81	26.68	6.22	1.99	13.01	0.07	0.54	0.14	0.45	97.90	0.13	1.28	0.04	1.45	76.75
B2	8.03	38.44	6.51	9.30	20.78	0.10	0.96	0.37	0.55	95.80	0.13	1.47	0.04	1.63	24.60
B3	12.43	32.53	5.23	9.27	27.56	0.08	1.30	0.91	0.70	92.00	0.17	2.38	0.09	2.64	17.20
B4	18.44	44.11	6.99	14.77	35.65	0.05	2.19	0.55	0.78	88.55	0.15	2.67	0.09	2.91	18.95
B5	23.92	41.94	6.86	17.36	43.23	0.12	1.98	2.01	0.94	85.20	0.21	4.29	0.09	4.58	6.74
B6	23.24	55.09	7.32	19.42	41.94	0.40	8.91	2.64	0.51	87.60	0.16	3.06	0.07	3.29	126.90
B7	69.70	105.69	10.43	44.68	94.59	0.10	8.62	5.17	1.15	55.20	0.21	2.78	0.24	3.22	0.80
B8	30.41	49.00	5.84	18.21	51.27	0.05	5.74	2.22	0.49	64.60	0.16	3.92	0.06	4.15	12.87
C2	1.64	26.41	5.38	1.87	19.79	0.06	0.74	0.46	0.42	99.00	0.09	4.42	0.05	4.56	346.05
C3	3.56	26.29	4.97	1.64	17.00	0.04	0.68	0.23	0.22	10DLD	0.10	5.60	0.03	5.73	42.10
C4	21.46	40.92	6.18	16.47	39.49	0.09	1.41	1.34	1.22	86.60	0.29	10.72	0.15	11.15	8.85
C5	24.90	48.45	5.47	16.15	45.15	0.07	3.10	2.17	1.21	79.85	0.67	16.80	0.14	17.61	30.20
C6	24.08	40.69	4.89	13.97	41.80	0.07	4.13	3.07	0.74	72.70	0.18	6.10	0.08	6.36	--
D3	2.21	23.46	5.43	0.50	24.93	0.03	0.27	0.06	0.31	98.50	0.08	2.86	0.05	2.97	--
D4	3.00	27.84	5.37	1.81	17.83	0.04	0.30	0.11	0.25	97.60	0.12	2.94	0.04	3.09	69.15
D5	4.31	24.86	5.33	3.43	16.75	0.06	0.76	0.29	0.46	93.40	0.16	3.00	0.10	3.24	10.00

TABLA IV. Valores promedio y desviación estándar correspondientes a la capa sedimentaria de 2-6 cm, para cada transecto a)Valores de VO (letras mayúsculas) y Ni (números romanos) etio porfirinas en ng/g. b)Variables químicas y geológicas. DLD = Debajo del límite de Detección.

a

transect		A	B	C	D	E	F	G	H	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
A	MEDIA	0.11	DLD	1.24	0.87	103.63	DLD	DLD	DLD	4.02	DLD	0.90	DLD	0.72	0.83	0.15
	D.E..	0.17	DLD	2.49	1.74	92.67	DLD	DLD	DLD	3.35	DLD	0.67	DLD	0.49	0.73	0.30
B	MEDIA	2.88	DLD	1.38	3.20	11.43	4.55	2.17	DLD	4.86	3.89	1.04	0.20	1.27	0.46	DLD
	D.E.	5.08	DLD	3.66	3.06	11.32	4.25	4.88	DLD	7.06	8.10	1.26	0.43	1.23	0.54	DLD
C	MEDIA	8.26	DLD	0.45	0.21	0.14	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	0.38	0.22	0.53	DLD	DLD
	D.E.	8.24	DLD	0.90	0.42	0.28	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	0.31	0.27	0.77	DLD	DLD
D	MEDIA	3.55	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD
	D.E	2.42	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD

b

transecto		Ni (ppm)	V(ppm)	Cu (ppm)	Zn (ppm)	Cr (ppm)	Cd (ppm)	Pb (ppm)	Fe (% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	Carb.Org. (%)	CO-3 (%)	Alifáticos (ppm)	UCM (ppm)	Aromáticos (ppm)	Totales (ppm)	Media (um)
A	MEDIA	47.10	76.61	11.03	43.42	63.78	0.12	9.57	4.23	0.92	59.49	0.14	3.34	0.09	3.57	5.17
	D.E..	20.24	29.11	4.09	18.10	21.52	0.03	5.81	2.15	0.21	22.70	0.02	1.26	0.02	1.29	5.58
B	MEDIA	23.62	49.18	6.92	16.87	41.00	0.12	3.78	1.75	0.69	83.36	0.16	2.73	0.09	2.98	35.60
	D.E.	19.36	22.93	1.47	11.85	23.41	0.11	3.24	1.56	0.23	14.29	0.03	0.99	0.06	1.02	40.81
C	MEDIA	15.13	36.55	5.38	10.02	32.64	0.06	2.01	1.45	0.76	87.63	0.26	8.73	0.09	9.08	106.8
	D.E.	10.31	8.78	0.46	6.80	11.81	0.02	1.37	1.06	0.40	10.65	0.21	4.57	0.05	4.82	138.6
D	MEDIA	3.17	25.38	5.37	1.91	19.83	0.04	0.44	0.15	0.34	96.50	0.12	2.93	0.06	3.10	39.58
	D.E	0.86	1.82	0.04	1.20	3.63	0.01	0.22	0.10	0.09	2.22	0.03	0.06	0.03	0.11	29.58

TABLA V. Valores correspondientes a la capa sedimentaria de 6-10 cm. a)Valores de VO (letras mayúsculas) y Ni (números romanos) etio porfirinas en ng/g. b)Variables químicas y geológicas. DLD = Debajo del límite de Detección.

a

Estc.	A	B	C	D	E	F	G	H	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
A1	DLD	DLD	0.3	1.2	1.0	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD
A2	DLD	DLD	7.8	46.5	8.7	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	0.7	DLD	2.7	DLD	DLD	DLD
A3	0.1	DLD	DLD	DLD	61.5	DLD	DLD	DLD	16.0	DLD	0.916	DLD	0.4	0.9	DLD	DLD
A4	1.0	DLD	1.6	10.8	14.6	2.5	0.7	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	1.3	DLD	DLD	DLD
A5	0.1	DLD	DLD	DLD	90.5	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	1.3	DLD	1.2	1.6	0.8	4.4
B1	1.0	DLD	DLD	DLD	3.0	DLD	1.6	9.4	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD
B2	DLD	DLD	0.6	1.5	DLD	17.4	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD
B3	1.0	DLD	DLD	1.4	2.4	2.3	DLD	DLD	4.3	0.5	DLD	DLD	0.7	DLD	DLD	DLD
B4	1.0	DLD	DLD	3.7	6.3	5.9	DLD	DLD	8.9	1.7	2.1	DLD	2.1	0.7	DLD	DLD
B5	4.0	DLD	DLD	4.4	10.9	7.7	DLD	DLD	15.4	1.7	3.4	DLD	2.3	2.3	1.2	5.8
B6	3.2	DLD	DLD	1.7	2.0	2.5	DLD	DLD	5.8	0.6	DLD	DLD	1.5	0.6	DLD	DLD
B7	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD
B8	DLD	DLD	5.3	5.7	8.7	11.5	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	1.1	DLD	DLD
C2	0.2	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD
C3	0.4	DLD	DLD	4.7	DLD	9.2	1.0	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD
C4	DLD	DLD	21.4	DLD	11.9	2.8	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	0.3	DLD	0.6	DLD	DLD
C5	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD
C6	0.2	DLD	2.6	DLD	5.0	33.7	DLD	1.3	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD
D4	0.1	DLD	DLD	DLD	DLD	9.8	DLD	3.9	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD
D5	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD
D6	DLD	DLD	10.1	48.5	3.0	1.5	DLD	2.2	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD

B

Estc	Ni (ppm)	V (ppm)	Cu (ppm)	Zn (ppm)	Cr (ppm)	Cd (ppm)	Pb (ppm)	Fe (% Fe2O3)	Carb. Org. (%)	CO-3 (%)	Alif. (ppm)	UCM (ppm)	Arom. (ppm)	Tot. (ppm)	Media (um)
A1	29.87	56.54	9.90	31.22	43.49	0.12	5.87	3.91	0.66	80.60	0.13	2.66	0.05	2.84	19.93
A2	16.04	47.97	7.68	15.72	31.69	0.13	2.71	1.14	0.67	88.20	0.10	1.43	0.05	1.57	--
A3	54.01	90.89	13.05	45.91	84.29	0.12	11.05	4.14	1.17	58.00	0.15	4.04	0.11	4.30	0.55
A4	61.33	91.02	12.92	47.97	81.18	0.14	8.47	4.23	1.04	49.00	0.19	4.93	0.09	5.20	--
A5	69.68	107.96	17.27	72.41	81.75	0.27	17.40	3.37	0.91	25.65	0.18	3.51	0.12	3.80	--
B1	3.03	25.94	6.35	1.56	13.77	0.03	0.63	0.17	0.32	98.40	0.11	1.37	0.04	1.52	--
B2	7.27	33.88	4.98	6.18	21.78	0.08	1.19	0.37	0.53	96.40	0.15	1.61	0.10	1.86	--
B3	13.78	31.31	4.77	9.12	28.69	0.08	1.78	1.06	0.58	91.65	0.15	1.91	0.06	2.11	--
B4	19.40	39.13	12.22	15.61	39.23	0.12	2.31	1.63	0.71	88.25	0.14	2.02	0.05	2.21	--
B6	24.82	27.61	9.63	17.33	44.39	0.13	4.16	1.87	0.43	85.35	0.22	2.89	0.10	3.21	11.31
B6	25.71	48.72	5.67	19.57	41.59	0.13	8.20	2.15	0.44	89.35	0.14	1.93	0.04	2.11	--
B7	62.45	81.51	9.71	36.26	97.00	0.04	7.50		1.29	55.05	0.25	5.28	0.48	6.01	--
B8	97.00	43.11	4.81	18.14	38.93	0.09	4.85	2.16	0.56	65.65	0.18	4.14	0.14	4.46	8.10
C2	2.69	30.60	6.11	1.93	20.67	0.04	0.62	0.27	0.24	10DLD	0.10	10.70	0.05	10.84	237.84
C3	4.57	34.71	5.52	3.11	17.02	0.07	0.62	0.26	0.32	10DLD	0.18	6.34	0.05	6.56	--
C4	23.08	DLD	6.57	14.69	42.30	0.06	2.15	1.37	1.06	88.45	0.49	15.31	0.19	15.98	--
C5	0.95	25.26	4.90	2.81	19.13	0.07	0.66	0.21	1.01	83.55	0.29	11.36	0.03	11.73	--
C6	25.89	55.68	5.10	10.36	46.10	0.09	4.21	2.49	0.48	70.65	0.25	12.88	0.18	13.31	--
D3	0.80	34.83	5.53	0.94	15.97	0.05	0.47	0.10	0.41	97.80	0.11	1.61	0.05	1.76	--
D4	3.68	30.71	5.23	4.00	16.07	0.07	0.91	0.23	0.54	93.70	0.12	1.96	0.12	2.21	29.36
D5	7.34	31.40	4.91	6.14	20.73	0.08	1.32	0.83	0.80	87.55	0.14	2.51	0.06	--	--

TABLA VI. Valores promedio y desviación estándar correspondientes a la capa sedimentaria de 6-10 cm, para cada transecto correspondientes. a)Valores de VO (letras mayúsculas) y Ni (números romanos) etio porfirinas en ng/g. b)Variables químicas y geológicas. DLD = Debajo del límite de Detección.

a

transecto		A	B	C	D	E	F	G	H	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
A	MEDIA	0.25	DLD	1.96	11.72	35.31	0.52	0.15	DLD	3.22	DLD	0.60	DLD	1.15	0.51	0.18	0.89
	D.E..	0.41	DLD	2.99	17.88	34.77	1.04	0.29	DLD	6.44	DLD	0.52	DLD	0.94	0.66	0.35	1.78
B	MEDIA	1.30	DLD	0.76	2.32	4.20	5.94	0.20	1.18	4.33	0.59	0.70	DLD	0.85	0.61	0.15	0.73
	D.E.	1.43	DLD	1.76	1.95	3.80	5.73	0.54	3.11	5.28	0.72	1.25	DLD	0.96	0.77	0.40	1.93
C	MEDIA	0.17	DLD	4.82	0.95	3.39	9.18	0.20	0.27	DLD	DLD	DLD	0.07	DLD	0.13	DLD	DLD
	D.E.	0.16	DLD	8.36	1.91	4.69	12.73	0.41	0.54	DLD	DLD	DLD	0.14	DLD	0.25	DLD	DLD
D	MEDIA	0.05	DLD	3.36	16.17	1.02	3.78	DLD	2.06	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD
	D.E	0.07	DLD	4.76	22.86	1.45	4.30	DLD	1.62	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD	DLD

b

transecto		Ni (ppm)	V (ppm)	Cu (ppm)	Zn (ppm)	Cr (ppm)	Cd (ppm)	Pb (ppm)	Fe (% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	Carb.Org. (%)	CO-3 (%)	Alifáticos (ppm)	UCM (ppm)	Aromáticos (ppm)	Totales (ppm)	Media (um)	Agrupación
A	MEDIA	46.18	78.88	12.16	42.64	64.48	0.16	9.10	3.36	0.89	60.29	0.15	3.31	0.08	3.54	10.24	4.16
	D.E..	20.09	22.77	3.25	18.87	22.29	0.06	4.99	1.15	0.20	22.47	0.03	1.19	0.03	1.25	9.69	0.64
B	MEDIA	31.68	41.40	7.27	15.47	40.67	0.09	3.83	1.34	0.61	83.76	0.17	2.64	0.13	2.93	9.70	3.30
	D.E.	29.97	16.80	2.67	9.87	23.50	0.03	2.68	0.76	0.28	14.33	0.05	1.29	0.14	1.46	1.60	0.14
C	MEDIA	11.43	29.25	5.64	6.58	29.04	0.07	1.65	0.92	0.62	88.53	0.26	11.32	0.10	11.68	237.84	1.53
	D.E.	10.75	17.90	0.62	5.06	12.49	0.01	1.41	0.90	0.34	11.02	0.13	2.95	0.07	3.10	DLD	DLD
D	MEDIA	3.94	32.31	5.22	3.69	17.59	0.06	0.90	0.39	0.58	93.02	0.12	2.03	0.07	1.98	29.36	2.56
	D.E	2.67	1.80	0.25	2.13	2.22	0.01	0.35	0.32	0.16	4.21	0.01	0.37	0.03	0.23	DLD	DLD

Tabla VII. Grupos de familias a partir del analisis de agrupacion.

SABELLIDAE	I
SPIONIDAE PARAONIDAE	
LUMBRIRENIDAE CIRRATULIDAE	II
ASPIDOSIPHONIDAE ONUPHIDAE	
COSSURIDAE MALDANIDAE	III
PILARGIDAE	IV
CAPITELLIDAE AMPHELISIDAE APSEUDIDAE NEMERTINO PENNEIDO FAM. 1 TEREBELIDAE DECAPODA FAM. 1	V
OSTRACODA FAM. 1 AMPHARETIDAE	
LINGULIDAE SYLLIDAE	VI
NEREIDAE SIPUNCULIDA FAM. 1 BRACHYURA FAM. 1 LUCINIDAE MAGELONIDAE HYSSURIDAE	VII
OPHELLIDAE ORBINIDAE NEPHTYIDAE SIGALIONIDAE	VIII
SIPUNCULIDAE FAM. 1	IX
CUMACEA FAM.1 EUNICIDAE PHASCOLIONIDAE CHAPTOTERIDAE GOLFINGIDAE COROPHIODEA TEMISTIDAE	X
ANTHURIDAE SOLENIIDAE PHACOLOMATIDAE TELLINIDAE	XI
TRICHOBRANCHIDAE DENTALIDAE HESIONIDAE OEDICEROTIDAE DEXAMINIDAE ANAMIXIDAE	XII

CHRYSOPTALIDAE GONIADIDAE AMPHINOMIDAE	XIII
STOMATHOPODA FAM. 1 OPHIUREIDEA FAM. 1 PIRAMIDELLIDAE FLABELLIGERIDAE	XIV
PHYLLODOCIDAE GASTEROPODA FAM. 1 DORVILLEIDAE OPHIUROIDEA FAM. 1 CORBICULIDAE VENERIDAE NUCULANIDAE MARGINELIDAE	XV
EULEPHETIDAE NUCULIDAE ECHIURA FAM. 1 CARDIDAE	XVI
POECILOCHAETIDAE GOLFINGIDAE ARCIDAE COLLUMBELLIDAE MYACIDAE TANAIDIDAE PECTINIDAE PINNIDAE	XVII
STERNASPIDAE AMPHILOCHIDAE OPHIUROIDEA FAM. 3 CIRRATULIDAE ATYLIDAE GLYCERIDAE HIATELLIDAE POLYNOIDAE	XVIII
OPHIUROIDEA FAM. 2 ERYCINIDAE OWENIDAE MACTRIDAE ANOMURA FAM. 1 LACYDONIDAE	XIX

Tabla VIII. Abundancias por grupos de familias del Macrobentos (ver tabla VII para saber las familias que comprenden los grupos).

									E	S	T	A	C	I	O	N	E	S				
		A1	A2	A5	A3	A4	B2	B3	B4	B5	B6	B8	C1	C2	C3	C4	C5	C6	D3	D4	D5	D6
GRUPOS DE FAMILIAS	I	0	0	2	0	0	74	16	8	5	43	0	7	13	241	1	0	1	5	77	107	21
	II	7	3	6	12	16	78	70	53	64	59	29	17	26	62	33	32	17	6	26	63	36
	III	6	4	6	15	5	26	16	21	0	46	0	4	9	27	1	8	11	48	39	141	50
	IV	2	1	0	5	1	1	0	0	0	1	0	0	15	3	1	6	0	37	2	2	0
	V	0	2	0	3	7	22	33	38	12	16	22	28	30	60	22	28	41	21	14	37	13
	VI	0	2	1	2	0	35	6	0	10	106	0	10	7	5	0	0	0	2	4	11	4
	VII	4	2	5	1	1	36	0	0	7	11	6	6	8	12	6	13	7	9	18	41	5
	VIII	3	3	3	2	4	5	2	11	5	7	1	1	5	2	2	1	1	8	6	12	5
	IX	0	3	0	0	0	0	0	0	0	6	0	0	0	1	5	0	0	0	1	2	0
	X	4	1	0	2	2	14	16	2	1	2	0	6	7	5	1	2	4	5	2	7	16
	XI	0	1	0	0	0	4	0	0	0	4	2	0	0	0	0	4	0	3	0	17	6
	XII	0	0	7	1	2	4	1	0	0	0	0	1	3	6	0	1	0	3	15	2	1
	XIII	4	0	0	0	0	0	5	0	0	1	0	0	3	0	0	1	1	0	0	0	0
	XIV	1	2	2	0	0	2	0	3	0	0	0	0	0	1	0	0	1	3	0	3	2
	XV	2	2	0	0	0	2	0	0	2	14	0	1	0	0	0	1	0	0	0	2	0
	XVI	0	0	1	1	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4	1	0	0	0	3
	XVII	0	0	0	0	0	5	0	0	3	0	0	0	1	0	1	0	0	0	1	0	0
	XVIII	0	2	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	7	0	2	2
	XIX	8	0	1	0	0	2	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1

Tabla IX. Promedios de las abundancias de las familias agrupadas por transecto

a

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
A	0.40	8.80	7.20	1.80	2.40	1.00	2.60	3.00	0.60	1.80
B	24.33	58.83	18.17	0.33	23.83	26.17	10.00	5.17	1.00	5.83
C	3.75	27.00	7.25	5.50	30.25	1.75	8.50	2.25	1.25	3.50
D	52.50	32.75	69.50	10.25	21.25	5.25	18.25	7.75	0.75	7.50

b

	XI	XII	XIII	XIV	XV	XVI	XVII	XVIII	XIX
A	0.20	2.00	0.80	1.00	0.80	0.40	0.00	0.60	1.80
B	1.67	0.83	1.00	0.83	3.00	0.17	1.33	0.00	0.50
C	1.00	1.00	1.25	0.25	0.25	1.25	0.50	0.00	0.00
D	6.50	5.25	0.00	2.00	0.50	0.75	0.25	2.75	0.50

## APENDICE

La cromatografía líquida, tiene sus bases en la competencia selectiva que ejercen un conjunto de fuerzas por un compuesto; las cuales provienen de una fase estacionaria y una móvil. Así mismo, la separación de los compuestos se realiza en función de la interacción diferencial de los compuestos hacia la fase estacionaria y la disolución también diferente del soluto en la fase móvil.

En este contexto y desde el punto de vista instrumental, la cromatografía líquida de alta presión (HPLC, por sus siglas en inglés) se encuentra dividida por áreas, mismas que representan una función trascendental en el desarrollo de la técnica. El instrumento se puede dividir en 6 áreas que son: la de inyección, área de baja presión, de alta presión, zona de separación, detección y captura de datos.

Los sistemas de inyección pueden ser muy variados, y van desde el manual hasta el automatizado. Este último fue el empleado en el presente trabajo. Entre las funciones que realiza se encuentra el de inyectar volúmenes exactos entre 2 y 25  $\mu\text{L}$ , controlar las razones de inyección, mezclar, almacenar, inyectar y limpiar. Finalmente, el sistema de inyección permite tener una dispersión mínima de la muestra al momento de entrar al sistema de separación.

En segundo término, se encuentra la zona de baja presión. De manera general, en ella se desarrolla la función de hacer la mezcla de los solventes y bombearlos hacia el sistema de alta presión.

Así pues, el sistema de alta presión junto con el sistema de separación, se encargan de la separación de las moléculas. Las columnas cromatográficas son el componente del sistema de separación. Por lo general, son columnas que en su interior presentan resinas compuestas de cadenas de hidrocarburos ligadas a una fase inerte sólida, normalmente de sílice ("sílica"); sin embargo, las hay de otros materiales en donde el grupo terminal de la resina define la capacidad de la columna para separar compuestos. Por ejemplo, las columnas de fase inversa o hidrofóbicas, son excelentes en la separación de grupos no polares; mientras que las columnas de fase normal o hidrofílicas, son utilizados para separan grupos polares.

El detector en este caso es un sistema de arreglo de diodos. Las partes que lo componen son: una lampara, un obturador, sistema de lentes acromáticos, celda de flujo, lentes, "slit", gradilla holográfica y un arreglo de fotodiodos (Fig. 19). De esta manera, la lampara es la fuente de luz que se encarga de proveer de energía radiante en el intervalo de longitudes de onda requerido para el análisis. Esta energía pasa por un obturador y entra al policromador que ayuda a que una gran cantidad de longitudes de onda pasen por la muestra que se encuentra en la celda de flujo. Una vez que la luz atravesó la muestra y que parte de ella fue absorbida, la luz es fracionada en los diferentes componentes de la longitud de onda, es enfocada hacia el arreglo de diodos. Los elementos foto-sensibles son arreglados como paquetes lineales, similares a los usados en los circuitos integrados (un elemento por cada longitud de onda analizada). Entre mayor sea el número de diodos, mejor la distinción de la luz en dos longitudes de onda adyacentes (Fig. 19).

En estas series de diodos cada diodo es un capacitor que es cargado por un circuito en el arreglo. Cuando la luz golpea el diodo, este conduce corriente y descarga el capacitor. La cantidad de electricidad descargada es proporcional a la cantidad de luz que choca en el diodo y la eficiencia de "quantum" del diodo. La magnitud de la descarga se mide cuando el circuito intenta recargar el capacitor. Cada descarga eléctrica en cada elemento es medido separadamente. El arreglo por completo es barrido a un intervalo determinado para determinar la carga de cada elemento. La razón de barrido se obtiene a través del promedio de la energía luminosa que golpea los elementos y el tamaño físico del elemento. Los arreglos que poseen grandes elementos que son capaces de transportar más carga y no tienen que ser barridos tan frecuente como los elementos pequeños. Entre más veces que se efectue el barrido habra más oportunidades de que el ruido electrónico limite la capacidad del instrumento para distinguir entre el fondo y una señal verdadera, por lo tanto, afectando el límite de detección.

Finalmente, la señal llega a un integrador en donde se lleva a cabo el manejo de la misma. Con el adelanto de los sistemas computacionales, se ha logrado crear programas que permiten de manera mas amigable y efectiva el análisis de la información generada por el HPLC.

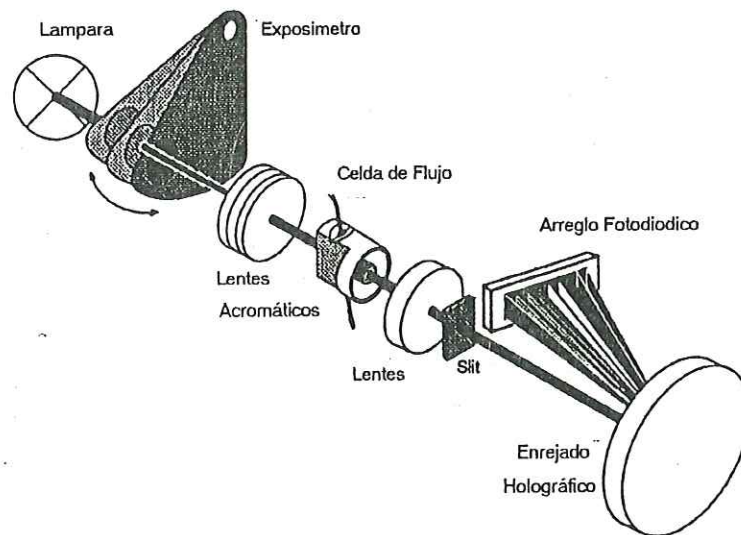


Figura 19. Diagrama del detector de arreglo de diodos de as sencillo. Reproduccion gráfica un modelo Hewlwt Packard (Parriot, 1993).