



UNIVERSIDAD AUTONOMA DE BAJA CALIFORNIA

FACULTAD DE CIENCIAS MARINAS

**METALES TRAZA EN SEDIMENTOS SUPERFICIALES
MARINOS DE LA REGION NOROCCIDENTAL
FRONTERIZA MEXICO-E.U.A.**



T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

OCEANOLOGO

PRESENTA:

VICENTE ORTEGA LARA

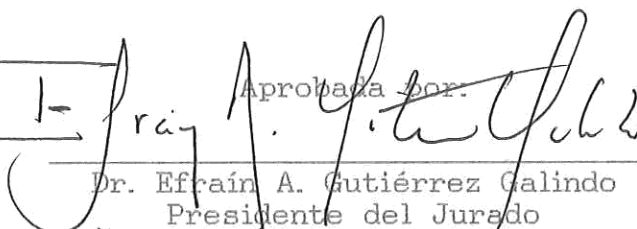
Ensenada, B.C. Mayo de 1991

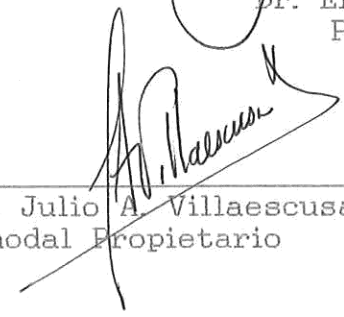
R E S U M E N

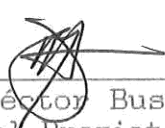
La Cuenca de California se caracteriza por presentar asentamientos humanos responsables de una emisión importante de contaminantes, dentro de esta zona se localiza la región fronteriza México-E.U.A., región donde se ubica el área de estudio. En esta investigación se determinó las concentraciones, la distribución y el enriquecimiento de metales traza en sedimento superficial (0-5 cm) en 19 estaciones ubicadas desde la línea de costa hasta la isobata de los 60 m (10-16 Km) en la región fronteriza México-E.U.A.. los resultados indican mayores concentraciones ($\mu\text{g g}^{-1}$ de peso seco) de Al (7493), Mn (78.8), Cr (24.2), Zn (16.5), Cu (6.2), Cd (0.29) y Ag (0.29) en las estaciones ubicadas en la isobata de los 60 m que en las estaciones adyacentes a la línea de costa. Estos metales muestran una abundancia relativa en los sedimentos superficiales de $\text{Al} > \text{Mn} > \text{Cr} > \text{Zn} > \text{Cu} > \text{Ag} > \text{Cd}$. Los análisis de componentes principales indican que la distribución de los metales traza examinados está controlado por el tamaño de grano (Al, Mn, Zn), por la materia orgánica natural y/o antropógena (Cu, Cd y Ag) y por una asociación al tamaño de grano y materia orgánica (Cr). Los factores de enriquecimiento calculados muestran que la Ag, Cd y Cr se encuentran enriquecidos para la totalidad del área investigada. El Cu, Mn y Zn presentan niveles similares a los niveles de referencia con respecto a la razón metal/Al de la corteza terrestre. En referencia a la distribución de los metales en las diferentes fracciones químicas del sedimento el Al, Mn, Cr, Zn y Cu se asociaron principalmente a la fracción residual. El Cd y Ag se asociaron a fracciones intercambiable y de carbonatos. Los altos factores de enriquecimiento de la Ag en los sedimentos del área de estudio, su gradiente de distribución, y el hallazgo de este elemento ligado a la fracción intercambiable (fracción más lábil), evidencia una hipótesis de transporte de las aguas residuales descargadas por la planta de tratamiento de Point Loma en San Diego, California, E.U.A., hacia aguas marinas mexicanas. Los resultados señalan niveles inferiores de Zn, Cu, Cd y Ag en los sedimentos superficiales de la región costera mexicana que en los sedimentos marinos de San Diego, California, E.U.A.. El Cr presentó concentraciones similares en los sedimentos de ambas regiones fronterizas.

METALES TRAZA EN SEDIMENTOS SUPERFICIALES MARINOS
DE LA REGION NOROCCIDENTAL FRONTERIZA
MEXICO-E.U.A.

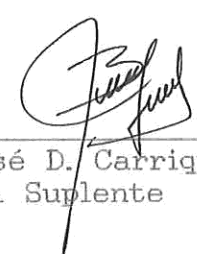
TESIS
QUE PRESENTA
VICENTE ORTEGA LARA

Aprobada por:

Dr. Efraín A. Gutiérrez Galindo
Presidente del Jurado


Oc. Julio A. Villaescusa C.
Sinodal Propietario


M.C. Héctor Bustos Serrano.
Sinodal Propietario


Oc. Francisco Delgadillo H.
Sinodal Suplente


Dr. José D. Carriquiry B.
Sinodal Suplente

DEDICATORIAS

A mis padres:

Gloria y Vicente

y a mi:

abuelita Esperanza y tios Doris y Luis

por su apoyo, cariño y confianza recibidos.

a mis hermanos:

Martha, Pepe, Yemina y Esperanza.

y a mis pequeños demonios:

Carlos Alberto y Kenneth Martin

y demas por llegar.

a mis amigos y compañeros.

AGRADECIMIENTOS

La realización de este estudio se llevó a cabo en el Instituto de Investigaciones Oceanológicas de la Universidad Autónoma de Baja California, gracias a una beca proporcionada por dicha institución.

A La Secretaría de Educación Pública por el apoyo económico recibido, a través de la Subsecretaría de Educación Superior e Investigación Científica, para la elaboración de esta investigación (Convenio económico 90-01-0379).

Al Dr. Efraín Abraham Gutiérrez Galindo, al Profesor Gilberto Flores Muñoz y al Oc. Julio Alberto Villaescusa Celaya por su colaboración y orientación de esta tesis y a los sinodales Dr. José Domingo Carriquiry Beltran, Oc. Francisco Delgadillo Hinojosa y M.C. Hector Bustos Serrano por su tiempo, comentarios y aportaciones dedicadas a la revisión de esta tesis.

A el Oc. José Antonio Segovia Zavala responsable del Programa de Estudios Costeros de Baja California (ECOBAC).

A las personas que participaron de los Cruceros del ECOBAC.

Al Oc. Pedro Castro Castro y Amilcar Cupul Magaña por su orientación y colaboración en los análisis granulométrico del sedimento.

A Ramón Moreno por su colaboración en la elaboración de las figuras.

I N D I C E

I.-	INTRODUCCION	1
	I.1.- Antecedentes	1
	I.2.- Objetivos	7
II.-	MATERIALES y METODOS	11
	II.1.- Localización del área de estudio	11
	II.2.- Procedimiento de colecta de sedimentos	11
	II.3.- Cuantificación de metales traza en el sedimento	14
	II.4.- Cuantificación de materia orgánica en el sedimento	17
	II.5.- Granulometría de los sedimentos	17
	II.6.- Análisis estadísticos	17
III.-	RESULTADOS	20
	III.1.- Uso de estándares certificados del NIST-EUA.	20
	III.2.- Concentración de metales traza biodisponibles en sedimentos	20
	III.3.- Distribución de metales traza en las diferentes fracciones químicas del sedimento	45
IV.-	DISCUSION.-	57
V.-	CONCLUSIONES.-	67
VI.-	BIBLIOGRAFIA.-	69

LISTA DE TABLAS

Tabla I.- Razones metal/aluminio de la corteza terrestre.	19
Tabla II.- Comparación de las concentraciones de metales ($\mu\text{g g}^{-1}$ de peso seco) certificados por la NIST (SRM-1646) y los valores recuperados en este estudio.	21
Tabla III.- Características granulométricas, materia orgánica y metales traza ($\mu\text{g g}^{-1}$ en peso seco) en sedimentos colectados en el área de estudio.	22
Tabla IV.- Análisis de correlación Producto-Momento de Pearson entre los metales traza, las características granulométricas (arena, limo y arcilla) y el contenido de carbón orgánico total.	40
Tabla V.- Distribución de aluminio ($\mu\text{g g}^{-1}$ de peso seco) en la fracción intercambiable (B1), de carbonatos (B2), de oxihidróxidos de Fe y Mn (B3), de materia orgánica (B4) y residual (B5).	46
Tabla VI.- Distribución de manganeso ($\mu\text{g g}^{-1}$ de peso seco) en la fracción intercambiable (B1), de carbonatos (B2), de oxihidróxidos de Fe y Mn (B3), de materia orgánica (B4) y residual (B5).	46

Tabla VII.- Distribución de cromo ($\mu\text{g g}^{-1}$ de peso seco) en la fracción intercambiable (B1), de carbonatos (B2), de oxihidróxidos de Fe y Mn (B3), de materia orgánica (B4) y residual (B5).	48
Tabla VIII.- Distribución de zinc ($\mu\text{g g}^{-1}$ de peso seco) en la fracción intercambiable (B1), de carbonatos (B2), de oxihidróxidos de Fe y Mn (B3), de materia orgánica (B4) y residual (B5).	48
Tabla IX.- Distribución de cobre ($\mu\text{g g}^{-1}$ de peso seco) en la fracción intercambiable (B1), de carbonatos (B2), de oxihidróxidos de Fe y Mn (B3), de materia orgánica (B4) y residual (B5).	50
Tabla X.- Distribución de cadmio ($\mu\text{g g}^{-1}$ de peso seco) en la fracción intercambiable (B1), de carbonatos (B2), de oxihidróxidos de Fe y Mn (B3), de materia orgánica (B4) y residual (B5).	50
Tabla XI.- Distribución de plata ($\mu\text{g g}^{-1}$ de peso seco) en la fracción intercambiable (B1), de carbonatos (B2), de oxihidróxidos de Fe y Mn (B3), de materia orgánica (B4) y residual (B5).	51

- Tabla XII.- Intervalos de concentración de metales traza ($\mu\text{g g}^{-1}$ de peso seco) en las diferentes fracciones químicas del sedimento colectado en diez estaciones del área de estudio. 52
- Tabla XIII.- Análisis de comparación de concentración de metales traza ($\mu\text{g g}^{-1}$ de peso seco) en sedimento superficial (0-5 cm) colectado en la zona costera fronteriza México-E.U.A. 64
- Tabla XIV.- Comparación de intervalos de metales traza ($\mu\text{g g}^{-1}$ de peso seco) en distintas fracciones químicas del sedimento colectado en la región costera de la Cuenca del Sur California y este estudio. 66

LISTA DE FIGURAS

Fig. 1.- Localización del área de estudio y distribución de las estaciones de muestreo.	12
Fig. 2.- Análisis de metales traza en diferentes fracciones químicas del sedimento marino.	16
Fig. 3.- Porcentaje de arcilla, carbón orgánico total y concentración de aluminio en sedimentos colectados en el área de estudio.	25
Fig. 4.- Concentración de aluminio en sedimentos superficiales marinos colectado en estaciones de la región fronteriza México-E.U.A.	26
Fig. 5.- Concentración de manganeso, cromo y zinc en sedimentos colectados en el área de estudio.	27
Fig. 6.- Concentración de manganeso en sedimento superficial marino colectado en estaciones de la región fronteriza México-E.U.A.	28
Fig. 7.- Concentración de cromo es sedimento superficial marino colectado en estaciones de la región fronteriza México-E.U.A.	29
Fig. 8.- Concentración de zinc en sedimento superficial marino en estaciones de la región fronteriza México-E.U.A.	30

Fig. 9.- Concentración de cobre, cadmio y plata en sedimentos colectados en el área de estudio.	31
Fig. 10.- Concentración de cobre en sedimento superficial marino colectado en estaciones de la región fronteriza México-E.U.A.	32
Fig. 11.- Concentración de cadmio en sedimento superficial marino colectado en estaciones de la región fronteriza México-E.U.A.	33
Fig. 12.- Concentración de plata en sedimento superficial marino colectado en estaciones de la región fronteriza México-E.U.A.	34
Fig. 13.- Análisis de regresión simple de la concentración de plata y aluminio <i>versus</i> el porcentaje de arcilla en sedimentos colectados en el área de estudio.	37
Fig. 14.- Análisis de regresión simple de la concentración de plata y aluminio <i>versus</i> el porcentaje de carbón orgánico total en sedimentos colectados en el área de estudio.	38
Fig. 15.- Factores de enriquecimiento de manganeso, cromo y zinc normalizados con la razón metal/aluminio de la corteza terrestre.	41

- Fig. 16.- Factores de enriquecimiento de cobre, cadmio y plata normalizados con la razón metal/aluminio de la corteza terrestre. 42
- Fig. 17.- Componentes principales entre los metales traza y las características granulométricas y contenido de carbón orgánico total. 44
- Fig. 18.- Concentración de aluminio en diferentes fracciones químicas del sedimento ($< 63 \mu\text{m}$) colectado en la isobata de los 60 m en el área de estudio. 54
- Fig. 19.- Concentración de cadmio en diferentes fracciones químicas del sedimento ($< 63 \mu\text{m}$) colectado en la isobata de los 60 m en el área de estudio. 55
- Fig. 20.- Concentración de plata en diferentes fracciones químicas del sedimento ($< 63 \mu\text{m}$) colectado en la isobata de los 60 m en el área de estudio. 56

I.- INTRODUCCION

I.1.- Antecedentes

La presente investigación se realizó en la zona fronteriza México-E.U.A., localizada en la llamada "Cuenca Oceanográfica del Sur de California", ubicada entre Punta Concepción, California, E.U.A. y Punta Colonet, Baja California, México. En esta zona se situa la mayor actividad urbana e industrial de la costa oeste del Continente Americano caracterizada por su gran desarrollo industrial, agrícola y de servicios. Debido a las características tecnológicas y culturales de este desarrollo, se han generado grandes masas de contaminantes de variada naturaleza química y bacteriológica los cuales han provocado abusos a este medio natural.

Entre las fuentes de contaminantes que se introducen a este medio marino destacan las que penetran por, la vía atmosférica (Hodge *et al.*, 1973), por las aguas de escurrimiento (Young *et al.*, 1973) y por las descargas de aguas residuales industriales y/o domésticas (Galloway, 1979; Schafer, 1980). Estas descargas residuales con origen en las metrópolis de Los Angeles y San Diego y los condados circunvecinos de California E.U.A., son llevadas al mar a través de 6 sistemas de emisores submarinos. Estos emisores, por lo general descargan sus aguas en la isobata de los 60 m, de

manera de garantizar que queden depositadas por debajo de la termoclina. Las fuentes contaminantes de aguas residuales de origen mexicano a la zona costera fronteriza, se producen principalmente en la ciudad de Tijuana B.C., cuya descarga principal es a cielo abierto sobre la línea de la costa.

Actualmente, más del 90 % de las emisiones de descargas municipales ubicadas en la región del Sur de California, E.U.A., están constituidas principalmente por seis grandes plantas de tratamiento, Oxnard, Hyperion, Joint Water Pollution Control Plant (JWPCP), County Sanitation District Orange County (CSDOC), South East Regional Reclamation Authority (SERRA) y Point Loma, descargando al mar un flujo combinado de 1673×10^9 litros año⁻¹ y una carga de 97 400 toneladas métricas año⁻¹ de sólidos suspendidos. Durante el período de 1978 a 1988 la emisión combinada de metales traza fue evaluada en 257, 267, 1774, 2889 y 5466 toneladas métricas de Ag, Cd, Cr, Cu y Zn respectivamente (SCCWRP, 1989).

En la actualidad, a raíz del cambio de tecnologías en la generación de desechos y/o de sistemas de tratamiento de aguas residuales en el Sur de California, E.U.A., se ha observado una disminución de elementos traza descargados al mar, de tal forma, que durante el período de 1971 a 1988, la descarga se redujo en

aproximadamente un 89 % para la mayoría de los elementos, con excepción de la Ag cuya disminución fue de 60 %. El mayor decremento registrado se realizó en el período de 1986-1988 con un 56 %. Investigaciones recientes señalan que los niveles de Ag descargados por aguas residuales en 1987 son iguales a los descargados en 1970 y que el 90 % de la Ag presente en las aguas costeras del Sur de California es producto de actividades antropógenas (SCCWRP, 1987). Esto ha sido la razón por la cual este elemento ha sido un buen trazador de las descargas de aguas residuales municipales de la región del Sur de California, E.U.A. (Martin *et al.*, 1989).

Investigaciones precedentes señalan que en la franja costera mexicana (hasta 100 km al sur de la frontera), existen dos fuentes principales de contaminantes: La primera, de características orgánicas y bacteriológicas y la segunda por contaminantes inorgánicos (metales traza, radioisotopos) y compuestos orgánicos sintéticos los cuales llegan a las costas mexicanas por transporte de corrientes (advectivo), atmosférico y por organismos (Nishikawa *et al.*, 1984). En particular en la zona costera fronteriza México-E.U.A. las principales fuentes potenciales de metales traza, están constituidas por las descargas de aguas residuales procedentes de la planta de tratamiento de Point Loma en la ciudad de San

Diego, California, E.U.A. y por la planta de tratamiento de la Comisión Estatal de Servicios Públicos de Tijuana (CESPT) localizada en Punta Bandera y cercana a la ciudad de Tijuana B.C., México.

Point Loma es una planta de tratamiento primario avanzado que descarga sus aguas de desecho a través de un emisor submarino ubicado a 4.0 km de la costa y a 60 m de profundidad. Esta planta de tratamiento durante el período de 1971 a 1988 aumentó al doble su flujo de descarga (el promedio anual de 1988 fue de 704.1×10^6 litros día⁻¹). Sin embargo, a raíz del cambio de tecnología en el tratamiento de aguas, durante el período de 1978 a 1988 el contenido de sólidos suspendidos disminuyó en un 20 % (con un promedio anual en 1988 de 17800 toneladas métricas año⁻¹) y se descargaron al mar 23.4, 17.0, 64.7, 203.4 y 384.2 toneladas métricas de Ag, Cd, Cr, Cu y Zn respectivamente (Schafer, 1980, 1982, 1984; SCCWRP, 1986, 1987, 1989a). Otra fuente potencial aportadora de metales traza en el área costera fronteriza México-E.U.A. lo constituye el depósito de material dragado en esa área. Según datos de SCCWRP (1989b) los aportes de Cr, Cu, Hg, Pb, y Zn provenientes del material dragado superan en magnitud a los introducidos por las descargas residuales del emisor de Point Loma. En un estudio de dispersión de partículas fluorescentes como trazadores realizado en este

emisor submarino, se observó que la dispersión de las partículas fue significativamente más grande de lo predicha por los modelos teóricos (Herring y Abati, 1978).

En referencia a la planta de tratamiento de aguas residuales ubicada en la ciudad de Tijuana señalan la descarga de aguas residuales para 1979-80 con un flujo diario de 1918 mg l^{-1} de sólidos totales (Sañudo-Wilhelmy y Suarez-Vidal, 1984). A partir de 1989, esta planta tiene incorporado un sistema de tratamiento secundario que descarga un flujo de 130×10^6 litros día^{-1} y una cantidad de 6000 toneladas de sólidos anual (SCCWRP, 1989b).

En la Cuenca del Sur de California, en la parte correspondiente a la región costera de E.U.A., se han realizado diversos estudios con el propósito de general conocimiento sobre los niveles de metales traza, el destino de ellas, su impacto ambiental, su toxicidad y su acumulación en distintos niveles de organización biológica y en sedimentos. Los hallazgos obtenidos de estas investigaciones han revelado niveles significativos de metales traza y de otras categorías de tóxicos en la biota y sedimentos de las áreas circundantes a las descargas residuales provenientes de los principales sistemas de emisores submarinos (Bruland *et al.*, 1974; Word y Mearns, 1979; Katz y Kaplan, 1981).

Bruland *et al.* (1974), encontraron en estudios geocronológicos realizados en las cuencas de Santa Mónica y San Pedro, que las tasas de acumulación de los metales Pb, Cr, Cd, Zn, Cu, Ag, V y Mo, son más altas en los sedimentos de reciente depositación (1960-1970), e infieren que una fracción importante de este enriquecimiento de metales se encuentra relacionado con actividades antropógenas. Katz y Kaplan (1981) proponen en relación a la distribución de los metales en las zonas de descarga sus hipótesis sobre la migración activa de los metales ligados a partículas y en forma disuelta después de ser descargados. Sus estudios sobre el comportamiento de los metales traza en sedimentos costeros del Sur de California, E.U.A., proponen tres mecanismos de migración: ligados a partículas suspendidas, solubilización en la columna sedimentaria antes de su depositación y por difusión de los metales del sedimento hacia la columna de agua. Estos mecanismos, los fundamentan en base a los estudios precedentes del Sur de California de Myers (1974), Galloway (1979), Sweeney *et al.* (1980). Myers (1974), señala que sólo el 1 % del carbón orgánico particulado descargado por el emisor de JWPCP entre 1934 a 1971 se mantuvo en los sedimentos adyacentes a la costa de Palos Verdes. Galloway (1979), señala que menos del 10 % de los metales traza inyectados por los emisores de aguas residuales permanecen dentro de un área de 130 km². Finalmente Sweeney *et al.* (1980), observaron que menos

de la mitad del aporte de carbón orgánico particulado persiste bajo el sitio de emisión, dando lugar a un transporte de los metales traza ligados a la materia orgánica.

En base al sistema de la Corriente de California el cual presenta un flujo advectivo dominante en dirección Sur a lo largo de todo el año en la Cuenca de California y a las hipótesis de migración de metales traza descargados por las aguas residuales descrito por Katz y Kaplan (1981), es de esperar un transporte de metales traza en la región costera fronteriza México-E.U.A. en dirección de Norte a Sur hacia aguas mexicanas. Actualmente esta hipótesis puede estar bien fundamentada, por los estudios de transporte de cadmio por fitoplancton marino en la Corriente de California (Martin *et al.*, 1974) y por las mediciones de plata en *Mytilus californianus* que describen un gradiente de concentración de Norte a Sur de la región de California, E.U.A., hacia Baja California, México (Martin *et al.*, 1989).

I.2.- Objetivos

Con la finalidad de evaluar el estado de salud así como el comportamiento de distribución de los metales traza en la región costera fronteriza México-E.U.A., en esta investigación se dió respuesta a los objetivos enunciados a continuación.

1.- Se midió las concentraciones de Al, Mn, Cr, Zn, Cu, Cd y Ag en sedimentos costeros superficiales de 19 estaciones de la zona fronteriza México-E.U.A.. Estableciendo sitios de mayor concentración de los elementos en el área de estudio.

2.- Se determinó el efecto de los factores físicos (tamaño de grano) y químicos (carbón orgánico total) que contribuyen a la distribución y variación de los metales en los sedimentos superficiales del área de estudio.

3.- Se determinó mediante especiación química el grado de abundancia y reactividad de los metales ligados al sedimento en forma adsorvido, coprecipitada con carbonatos y oxihidróxidos de Fe y Mn, asociada a materia orgánica e incorporada a la matrix del sedimento.

4.- Se realizó un análisis comparativo de los metales traza considerados en este estudio con valores de estudios precedentes en la costa del Sur de California, E.U.A..

Los estudios de metales en sedimentos marinos se han realizado desde dos puntos de vista: Uno que involucra la medición de la

concentración total del metal en el sedimento y otro que se refiere a la especiación operacional (distribución de los elementos en diferentes fracciones químicas del sedimento).

La medición de la concentración total de un metal en sedimento proporciona poca información sobre el poder de resolución para separar las cantidades de origen natural de las de origen antropógeno, así como la interacción potencial del sedimento con los componentes bióticos o abióticos del medio, debido a que los elementos se distribuyen en diferentes fracciones químicas (Tessier y Cambell, 1987). El utilizar técnicas de especiación operacional permite separar los metales debilmente unidos al sedimento así como los metales que se encuentran ligados más fuertemente. Dentro de estos métodos de extracción de metales traza en las diferentes fracciones químicas del sedimentos se han propuesto procedimientos iniciando bajo condiciones a pH neutro y gradualmente aumentan hasta condiciones extremadamente enérgicas, utilizando ácidos minerales concentrados tales como HNO_3 , HCl y HF (Bruland *et al.*, 1974; Tessier *et al.*, 1979; Solomons y Forstner, 1981; Fenex *et al.*, 1984; Rosental *et al.*, 1986; Talbot, 1988).

Sin embargo, cuando se trabaja con la concentración total del metal en el sedimento, se han propuesto distintos mecanismos de normalización con el fin de explicar los comportamientos "anómalos"

y que pueden ser atribuidos a un enriquecimiento producto de actividades antropógenas o a una "dilución" de los metales en el sedimentos. Estos mecanismos pueden ser el tamaño de grano (Forstner y Solomons, 1980; De Groot, 198; Martincic, 1989), utilizando al metal aluminio (Bruland *et al.*, 1974), al metal litio (Loring, 1990) o refiriendo la concentración metal/aluminio de la muestra con la de la corteza terrestre (Lantzy y Mackenzie, 1979; Sinex y Wrigt 1988).

II.- MATERIALES y METODOS

II.1.- Localización del área de estudio

El área de estudio se ubica dentro de la zona conocida como la Cuenca Oceanográfica del Sur de California (Fig. 1) y se localiza entre los 117°00' y 117°20' de longitud Oeste y a los 32°10' y 32°40' de latitud Norte. Limitada al Norte por la línea fronteriza México-E.U.A., al Este por las playas de Tijuana y Rosarito, al Sur el límite se encuentra a la altura del Río Rosarito y al Oeste el límite se localiza a 12 Km de la línea de costa y profundidades de hasta 60 m. Las estaciones de muestreo se distribuyeron en la plataforma continental, en una superficie aproximada de 455 km², incluyendo las Islas Coronado.

II.2.- Procedimiento de colecta de sedimentos

Durante el Crucero Oceanográfico de Estudios Costeros de Baja California II (ECOBAC II), desarrollado del 22 al 24 de Septiembre de 1989 en el barco de señalamiento marítimo "Alkaid" de la Secretaría de Comunicaciones y Transportes (SCT), se colectaron muestras de sedimento en 19 estaciones (Fig. 1), distribuidas perpendicularmente hasta una distancia de 10-16 km de la línea de costa del área de estudio. Para tal propósito, se empleo una draga tipo Van-Veen modificada con cubierta de pintura epóxica para minimizar la

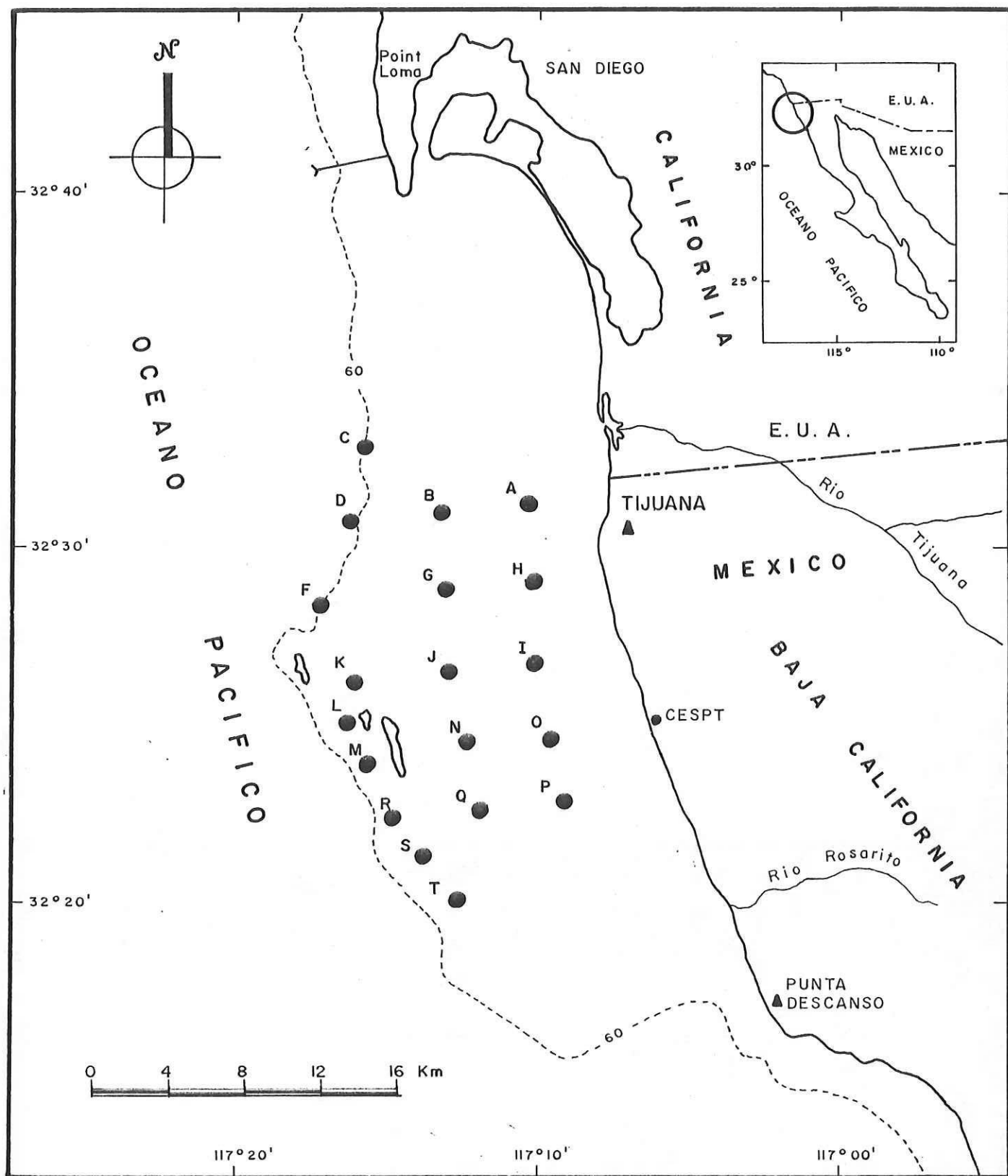


Fig.1 Localización del área de estudio y distribución de estaciones de muestreo.

contaminación por metales. Se colectaron muestras de sedimento para el análisis de metales, características granulométricas y materia orgánica.

Los sedimentos destinados para el análisis de metales se colectaron con cucharas de plástico de la parte central de la draga (0-5 cm de profundidad) y se almacenaron en frascos de polipropileno siguiendo el criterio propuesto por Word y Mearns (1979). En la periferia de la misma draga se obtuvo muestra para los análisis granulométricos y de materia orgánica almacenándolos en bolsas de polietileno. Las muestras fueron mantenidas a -20°C hasta su posterior análisis en el laboratorio. El material empleado en la colecta y en el tratamiento de las muestras en el laboratorio se sometió a un proceso de descontaminación similar al empleado por Stephenson *et al.* (1979). Tratamiento que consiste en mantener el material de plástico en detergente libre de fosfato (micro) por 48 horas, siendo enseguida enjuagado tres veces con agua destilada y desionizada y colocandolo posteriormente en HCl al 50 % por 48 horas. Finalmente el material fue enjuagado tres veces con agua desionizada. Para el material de vidrio empleado en el tratamiento de las muestras se aplicó el mismo procedimiento de descontaminación, unicamente sustituyendo el HCl por HNO_3 al 50 %.

II.3.- Cuantificación de metales traza en el sedimento

Cada muestra de sedimento colectado en el área de estudio se dividió en dos partes: Una para cuantificación de metales y la otra para estudios de la distribución de metales en las diferentes fracciones químicas del sedimento. Ambas muestras se secaron a 60°C durante 48 horas. Los sedimentos utilizados para la especiación operacional se separaron con una malla de "nitex" de 63 μm . Para este estudio se emplearon únicamente las estaciones que proporcionaron una cantidad suficiente de sedimento del tamaño de grano < a 63 μm (estaciones A, D, L, M, O, P, Q, R, S y T).

Los metales traza en sedimento se cuantificaron con la técnica descrita por Word y Mearns (1979). Los autores señalan que esta técnica de digestión moderada, extrae la mayoría de los metales generalmente considerados como "biológicamente disponibles", así como los adsorbidos a partículas, los asociada a materia orgánica y a los sulfuros y óxidos. Los metales asociados a la matriz del sedimento (fracción litogénica) en esencia no son biológicamente disponibles y no se extraen por este procedimiento. Para este tratamiento, se tomaron de 3-4 g de sedimento y se digirieron en dos ocasiones en forma abierta con 20 ml de HNO_3 grado "ultrex" al 50 % a temperatura de 110-120°C hasta obtener 3 ml. Posteriormente, al residuo de la segunda digestión se le agregaron 20 ml de agua desionizada y 1 ml de HCl grado "ultrex". Se mantuvo

la muestra bajo estas condiciones por 30 minutos, enseguida se filtró en frío con papel Whatman No.41 y finalmente se aforó a 50 ml con HCl al 10 %.

Los análisis de especiación operacional de metales en sedimento se efectuaron mediante la técnica descrita por Tessier *et al.* (1979) modificada por Rauret *et al.* (1989) en lo que respecta a las fracciones: intercambiable, carbonatos, oxihidróxidos de Fe y Mn y materia orgánica. Para la fracción residual o litogénica se empleó la técnica de Breder (1982) modificada (Fig. 2).

Para evaluar la calidad de los procedimientos analíticos empleados se analizaron muestras de sedimento estuarino SRM-1646 de la National Institute of Standards and Technology-E.U.A. (NIST), así como blancos de referencia. Los análisis de los metales biodisponibles y de especiación operacional fueron realizadas por duplicado.

La cuantificación de los metales en el sedimento se determinó en un espectrofotómetro de absorción atómica (AA) marca Thermo Jarrel Ash, modelo Smith Hietje 12 equipado con horno de grafito (GFAAS) modelo CTF 188. Para los metales Cu, Mn y Zn se utilizó una llama aire-acetileno, para los metales Al y Cr, una llama de acetileno-óxido nitroso y la Ag y Cd se midieron en horno de grafito.

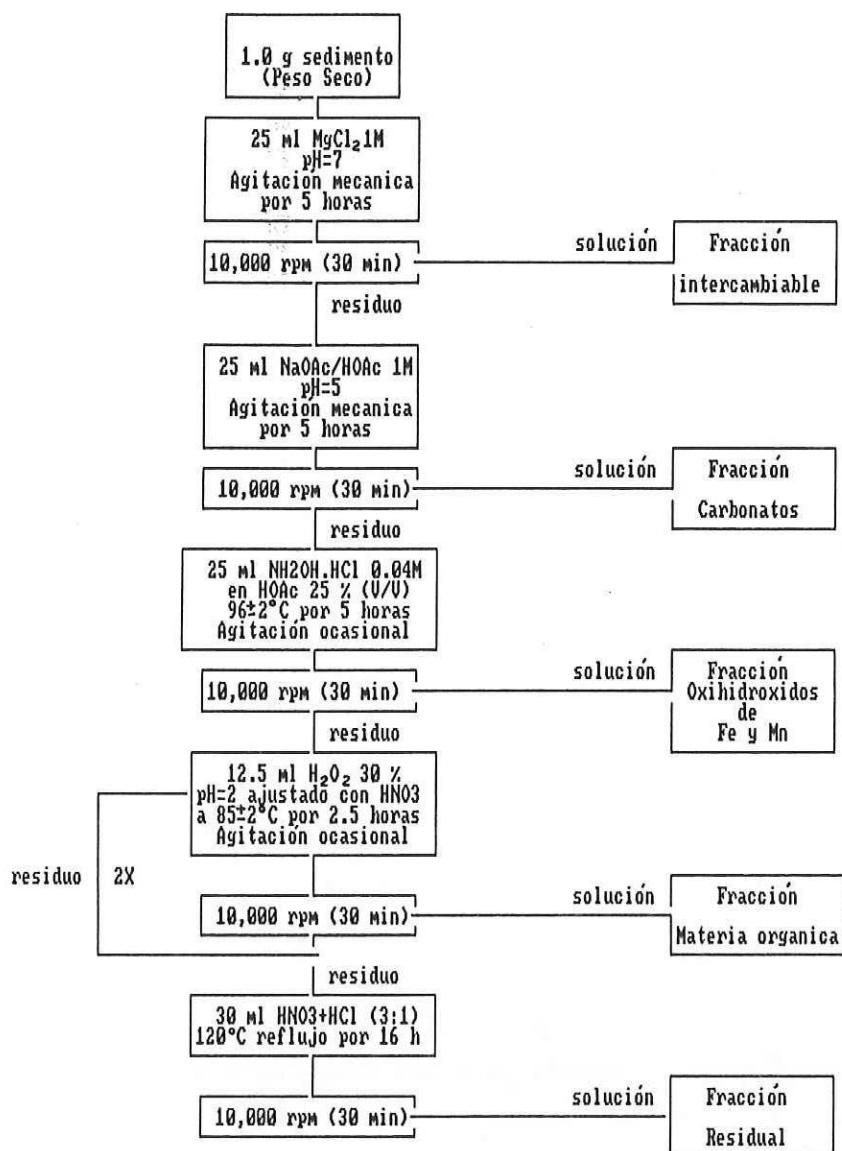


Fig. 2.- Análisis de metales traza en diferentes fracciones químicas del sedimento marino (Tessier et al., 1979; Rauret et al., 1989).

II.4.- Cuantificación de materia orgánica en el sedimento

El porcentaje de carbón orgánico total (COT) en las muestras de sedimento se evaluó mediante el método descrito por Olausson (1975).

II.5.- Granulometría de los sedimentos

Las características granulométricas de las muestras se obtuvieron mediante tamizado, en un intervalo de -1.0 a 4.0ϕ más el pan con un intervalo de 0.5ϕ , de acuerdo al método descrito por Ingram (1971). El análisis de pipeta fue realizado en un intervalo > 4.0 a 12ϕ con intervalo de 1.0ϕ , de acuerdo al método descrito por Galehouse (1971). Los porcentajes de arena, limo y arcilla del sedimento se calcularon en porcentaje relativo al peso de la muestra analizada. Además se definieron los parámetros texturales solo de media ($M\phi$) y dispersión ($SD\phi$) mediante el método de momentos descrito por Friedmant y Sanders (1978).

II.6.- Análisis estadísticos

Para conocer el grado de asociación entre los metales biodisponibles con las variables de tamaño de grano, contenido de materia orgánica y su contribución de estas dos variables a la variación de las concentraciones de metales en los sedimentos, se realizaron análisis de correlación producto-momento de Pearson, regresión simple y de componentes principales.

Con el propósito de conocer las anomalías en la distribución de los metales biodisponibles, se efectuó normalizaciones de los resultados con respecto a la razón metal/aluminio de la corteza terrestre (F_c).

El factor de enriquecimiento (F_c) se calculó siguiendo el criterio propuesto por Lantzy y Mackenzie (1979) y Sinex y Wrigt (1988). Para tal fin se empleó la razón metal/Al de la corteza terrestre señalados por Martin y Whitfield (1983), (Tabla I).

$$F_c = \frac{\left(\frac{[\text{Metal}]}{[\text{Aluminio}]} \right)_{\text{SEDIMENTO}}}{\left(\frac{[\text{Metal}]}{[\text{Aluminio}]} \right)_{\text{CORTEZA TERRESTRE}}}$$

Los análisis estadísticos se efectuaron con una computadora personal PC-IBM/compatible utilizando el paquete estadístico SYSTAT 4.0 (Wilkinson, 1988).

Tabla I.- Razones metal/aluminio de la corteza terrestre.

METAL	Metal/Al ¹ X 10 ⁻⁴
Mn	103.9
Cr	10.24
Zn	18.3
Cu	4.62
Cd	288.0
Ag	101.0

1.- Martin y Whitfield (1983)

III.- RESULTADOS

III.1.- Uso de estándares certificados del NIST-EUA.

En la Tabla II se presentan los resultados de los metales traza medidos en el presente estudio y comparados con los valores certificados por la NIST-EUA en un estándar de sedimento estuarino SRM-1646. Se describen además los límites de detección obtenidos para los distintos metales.

Con excepción del aluminio, el resto de los metales medidos se encontró en el intervalo de 55-110 % de los valores certificados por la NIST. Cabe destacar que los métodos de extracción utilizados en el presente estudio no destruyen totalmente la matriz del sedimento, lo cual explica los intervalos de porcentaje de recuperación.

III.2.- Concentración de metales traza biodisponibles en sedimentos

En la Tabla III se presentan los resultados de los metales traza extraídos en forma "biodisponible", así como las características granulométricas y de materia orgánica del sedimento examinado. Las concentraciones de los metales se reportan en $\mu\text{g g}^{-1}$ de peso seco y la granulometría y la materia orgánica se reportan en porcentaje.

Tabla II.- Comparación de las concentraciones de metales ($\mu\text{g g}^{-1}$ peso seco) certificados por la NIST (SRM-1646) y los valores recuperados en este estudio.

REFERENCIA	Ag	Al	Cd	Cr	Cu	Mn	Zn
SRM-1646 SEDIMENTO ESTUARINO	N.C.	62500	0.36 ± 0.07	76.0 ± 3.0	18.0 ± 3.0	375.0 ± 20.0	138.0 ± 6.0
METALES BIODISPONIBLES		13621 ± 86	0.374 ± 0.06	41.7 ± 0.1	16.7 ± 2.0	242.1 ± 3.2	95.3 ± 4.2
WORD Y MEARS 1979 (n=4)		(21.9)	(103.8)	(54.9)	(92.7)	(64.6)	(69.1)
ESPECIACION OPERACIONAL		2822.2 ± 203.3	0.396	50.9 ± 2.2	13.9 ± 0.2	244.0 ± 11.4	96.1 ± 4.0
B1+B2+B3+B4+B5 (n=3)		(4.5)	(110)	(66.9)	(77.2)	(65)	(69.6)
TOTALES BREDER, 1982 (n=3)		26903 ± 678	0.375	55.0 ± 0.2	17.7 ± 0.9	239.7 ± 2.7	111.9 ± 1.3
		(43)	(104)	72.1	98.3	63.9	81
LIMITE DE DETECCION ¹	0.0004		0.0004	0.06	0.051	0.054	0.044

N.C. No Certificado.

() Porcentaje recuperado.

1.- Límite de Detección= $2s$ ($[\text{Std}]/[\text{X}]$).

donde: s = desviación estandard

X = concentración promedio de cinco determinaciones

Std= para el Al, Mn, Cr, Cu y Zn se utilizó un estandard de 0.5 ppm y para la Ag y Cd un estandard de 5 ppb.

Tabla III.- Características granulométricas, materia orgánica y metales traza ($\mu\text{g gr}^{-1}$ de peso seco) en el sedimento colectado en el área de estudio..

EST.	% ARENA	% LIMO	% ARCILLA	M ϕ	SD ϕ	% COT	Ag	Al	Cd	Cr	Cu	Mn	Zn
A	4.5	92.5	2.8	3.738	0.492	0.097	0.083	5907	0.049	10.01	2.68	52.8	11.9
B	99.5	0.4	0.0	1.301	0.819	0.048	0.026	998	0.025	8.87	0.51	14.9	4.8
C	99.7	0.3	0.0	1.319	0.676	0.046	0.025	888	0.030	6.11	0.45	11.1	4.1
D	9.9	85.6	4.3	3.787	0.555	0.252	0.069	3269	0.161	8.75	1.81	32.8	6.9
F	92.2	05.1	2.5	2.829	0.889	0.237	0.204	3777	0.130	15.07	3.72	49.4	10.6
G	99.6	0.3	0.0	2.539	0.596	0.094	0.058	1321	0.044	5.79	0.54	13.0	2.7
H	99.7	0.3	0.0	1.436	0.686	0.046	0.007	577	0.014	5.88	0.49	4.8	1.3
I	99.9	0.1	0.0	1.554	0.655	0.061	N.D.	599	0.027	4.95	0.50	5.0	1.0
J	99.9	0.1	0.0	2.373	0.490	0.110	0.044	961	0.085	5.25	0.62	7.6	1.8
K	99.6	0.4	0.0	1.112	0.828	0.273	0.295	1229	0.291	8.60	4.90	29.6	3.3
L	32.2	57.9	6.7	3.912	0.698	0.612	0.291	7217	0.224	20.22	5.58	70.8	14.9
M	3.6	90.0	6.2	3.131	1.171	0.684	0.285	7493	0.200	24.23	6.22	78.8	16.2
N	99.9	0.3	0.0	2.490	0.454	0.089	0.078	1097	0.119	6.42	0.51	9.8	2.0
O	74.5	22.8	2.6	2.406	0.664	0.159	0.108	3270	0.085	11.28	2.26	37.4	6.9
P	0.4	96.7	2.8	3.667	0.383	0.105	0.095	2587	0.097	6.62	1.05	21.6	3.2
Q	28.3	65.5	6.1	3.361	0.645	0.363	0.153	4671	0.223	14.71	3.23	55.1	10.5
R	54.9	39.1	5.9	3.656	0.781	0.626	0.285	7485	0.229	22.28	5.17	60.5	13.5
S	82.9	12.4	4.6	3.559	0.899	0.330	0.262	5064	0.272	20.03	4.58	44.8	9.7
T	60.8	32.3	6.8	3.626	0.767	0.557	0.218	7203	0.211	21.07	4.53	60.1	12.6

Los resultados indican que el intervalo de concentración del aluminio muestra una razón máximo/mínimo de 11.98, observando un valor mínimo de 577 y un máximo de 7493, su valor promedio calculado fue de 3453. El manganeso presentó una razón máximo/mínimo de 16.5, con un valor mínimo de 4.76 y un máximo de 78.83, además de un valor promedio calculado de 34.7. La razón máximo/mínimo del cromo fue de 5.4, observándose un valor mínimo de 4.45 y un máximo de 24.23, el valor promedio calculado fue de 11.9. El zinc de acuerdo a su intervalo de concentración presentó una razón máximo/mínimo de 16.1, con un valor mínimo de 1.01 y un máximo de 16.25, el valor promedio calculado fue de 7.23. El cobre observó una razón máximo/mínimo de 13.8, presentando un valor mínimo de 0.45 y un máximo de 6.22, además de un valor promedio calculado de 2.59. El intervalo de concentración del cadmio mostró una razón máximo/mínimo de 10.7, con un valor mínimo de 0.027 y un máximo de 0.291, el valor promedio calculado fue de 0.132. La plata mostró una razón máximo/mínimo de 11.8, con un valor mínimo de 0.025 y un máximo de 0.295, su valor promedio calculado fue de 0.151.

En relación a la distribución de los metales en el área de estudio, las máximas concentraciones de Al, Mn, Cr, Zn y Cu se midieron en la estación M ubicada frente a las Islas Coronado. Las máximas concentraciones de Ag y Cd se encontraron en la estación K. Es conveniente señalar que las estaciones M y K están ubicadas

cerca de la isobata de los 60 m. Por otro lado, las concentraciones mínimas se midieron en las estaciones cercanas a la costa, en particular en la estación I para los metales Cr, Zn, Cd y Ag y en la estación H para los metales Al y Mn. Unicamente el Cu presentó concentraciones mínimas en la estación C cercana a la isobata de los 60 m. (Figs. 3 a 12). La interpretación de los resultados muestran que las estaciones con una concentración superior al valor promedio calculado, en general corresponden a las estaciones ubicadas en la isobata de los 60 m.

En relación al contenido de arcilla en el área de estudio se presentó valores mayores en las estaciones D, F, L, M, Q, R, S y T ubicadas en la isobata de los 60 m. Destacando la estación L con un 6.7 % . Los valores mínimos de arcilla se registraron en las estaciones B, C, G, H, I, J, K y N localizadas generalmente cercanas a la línea de costa (Tabla III, Fig. 3).

En referencia al contenido de COT en el sedimento, se observó un comportamiento similar al de la arcilla con concentraciones altas de COT en las estaciones de la isobata de los 60 m (L, M, R, T). Destacando la máxima concentración en la estación M con 0.684 %. Los valores mínimos se presentaron en general en las

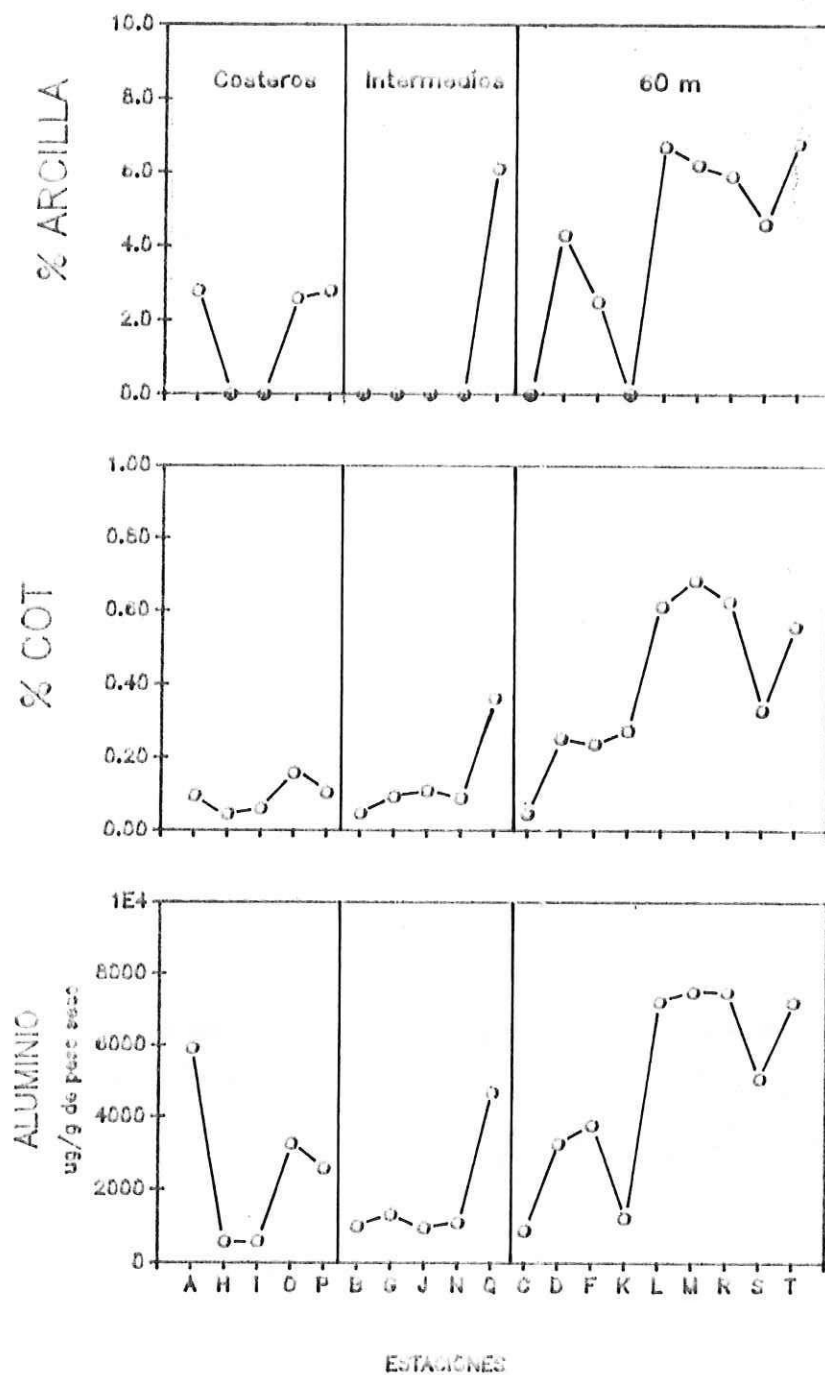


Fig. 3 - Porcentaje de arcilla, carbón orgánico total y concentración de aluminio en sedimentos colectados en el área de estudio.

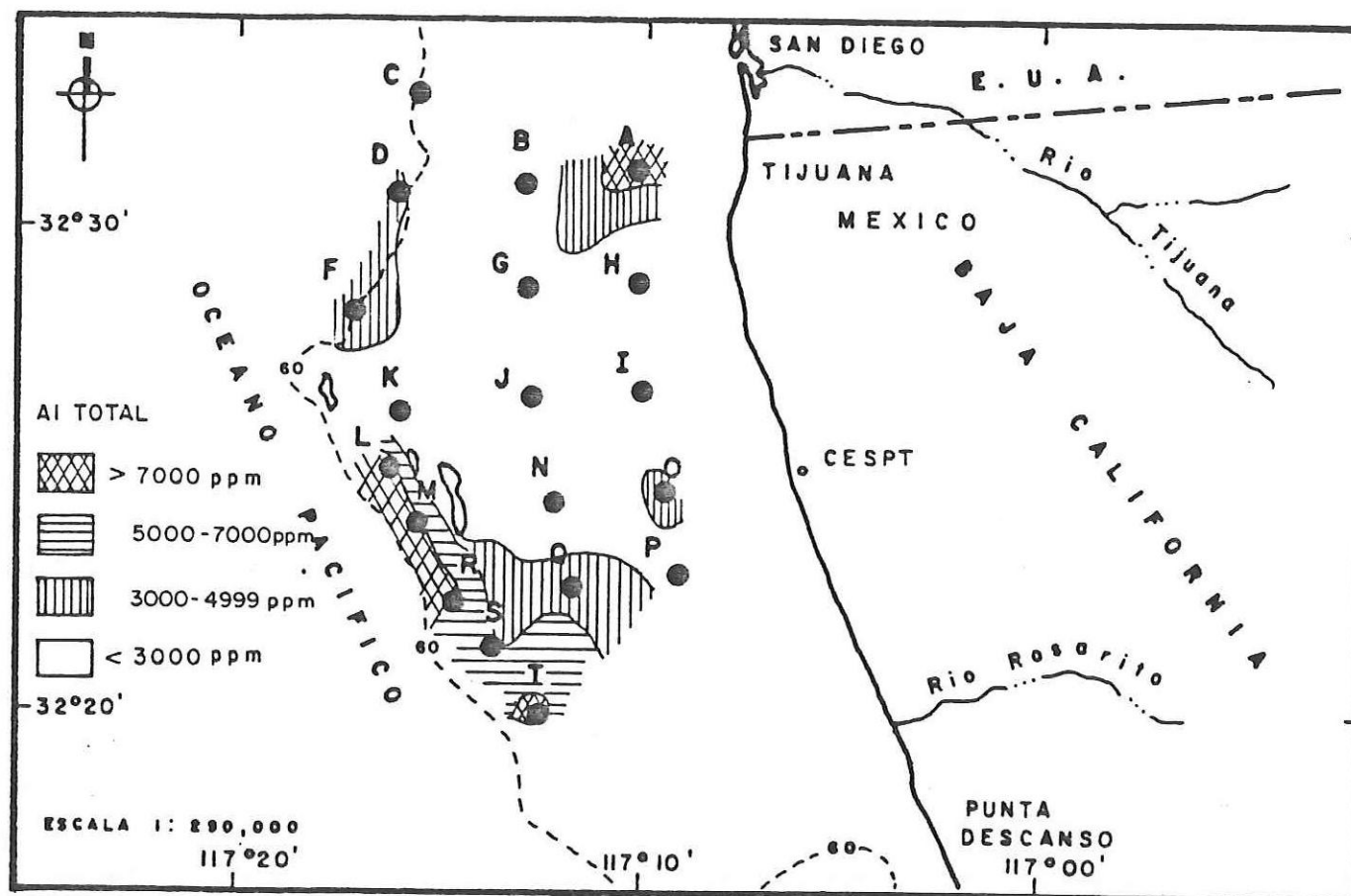


FIG. 4 CONCENTRACION DE ALUMINIO EN SEDIMENTO SUPERFICIAL MARINO COLECTADO EN ESTACIONES DE LA REGION FRONTERIZA MEXICO-E.U.A.

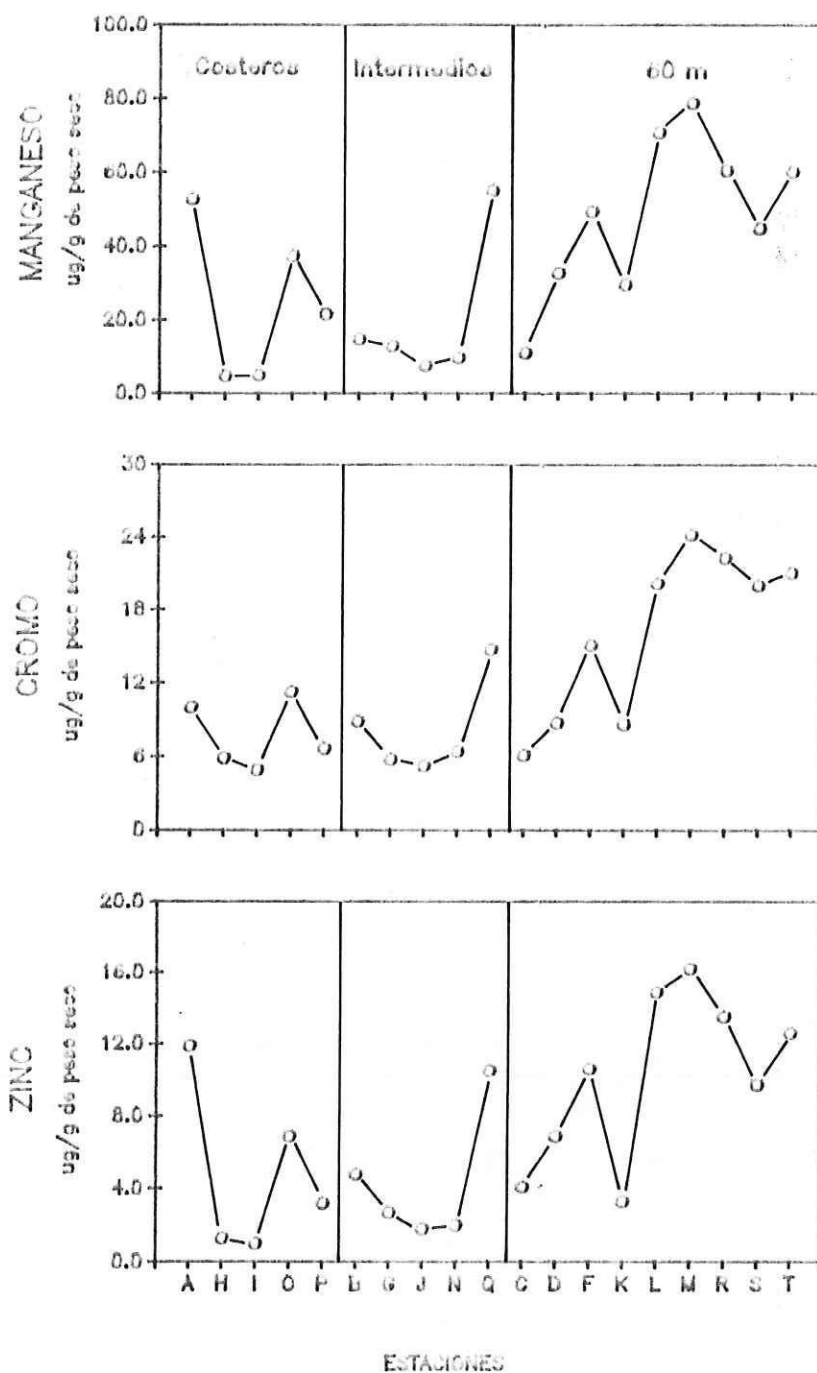


Fig. 5 - Concentración de manganeso, cromo y zinc en sedimentos colectados en el área de estudio.

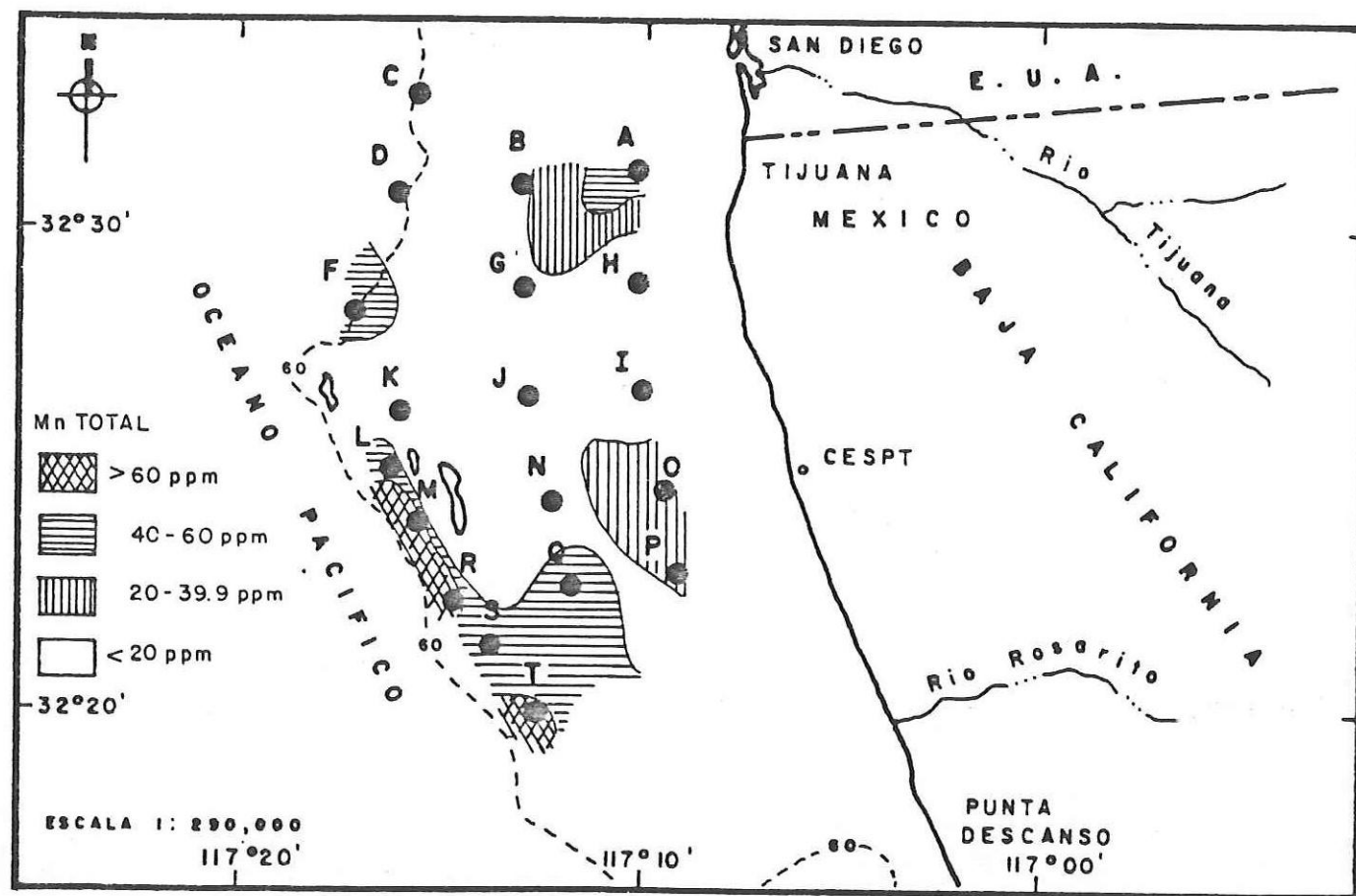


FIG. 6 CONCENTRACION DE MANGANESO EN SEDIMENTO SUPERFICIAL MARINO COLECTADO EN ESTACIONES DE LA REGION FRONTERIZA MEXICO - EUA.

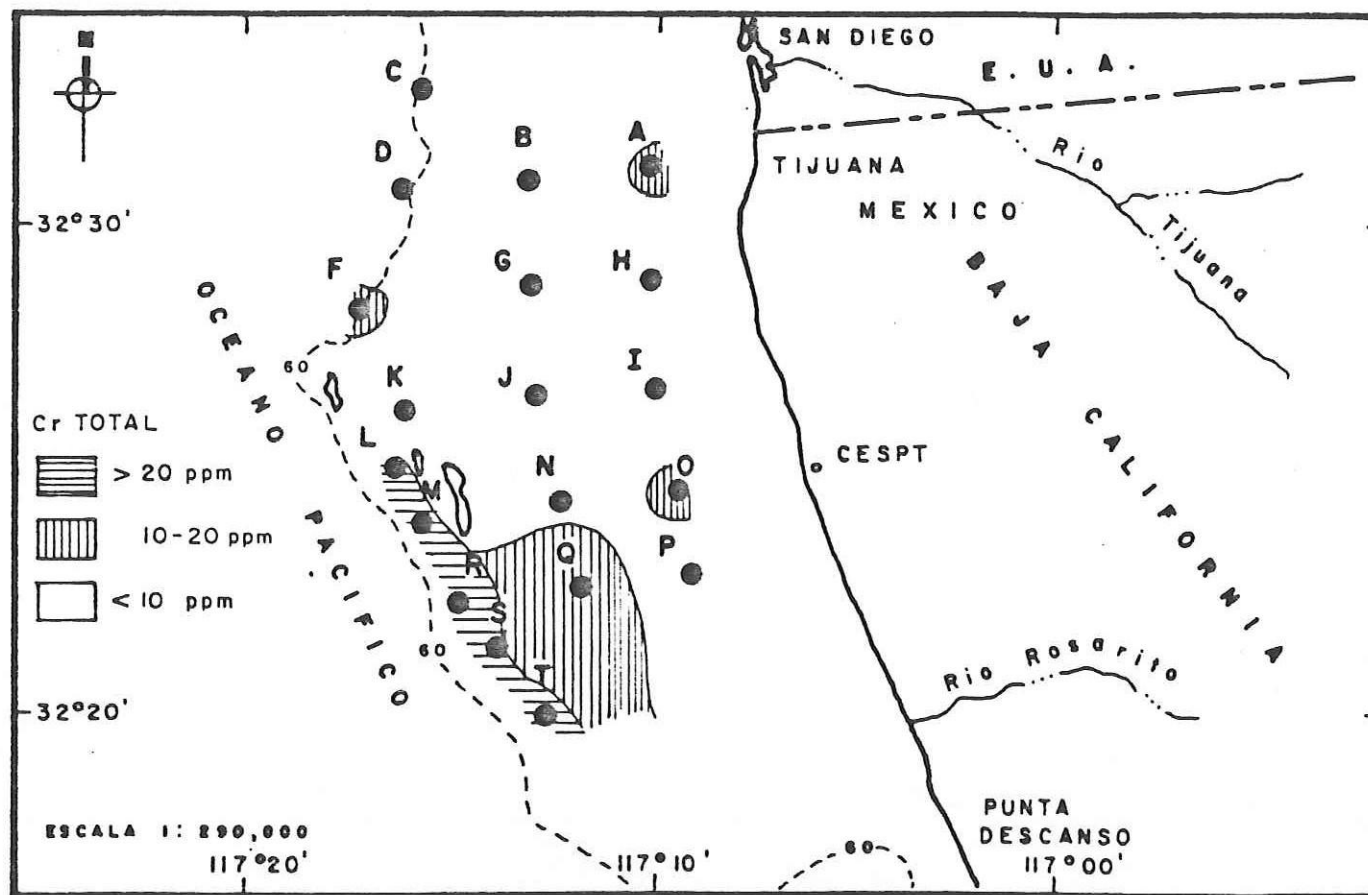


FIG. 7 CONCENTRACION DE CROMO EN SEDIMENTO SUPERFICIAL MARINO COLECTADO EN ESTACIONES DE LA REGION FRONTERIZA MEXICO-EUA .

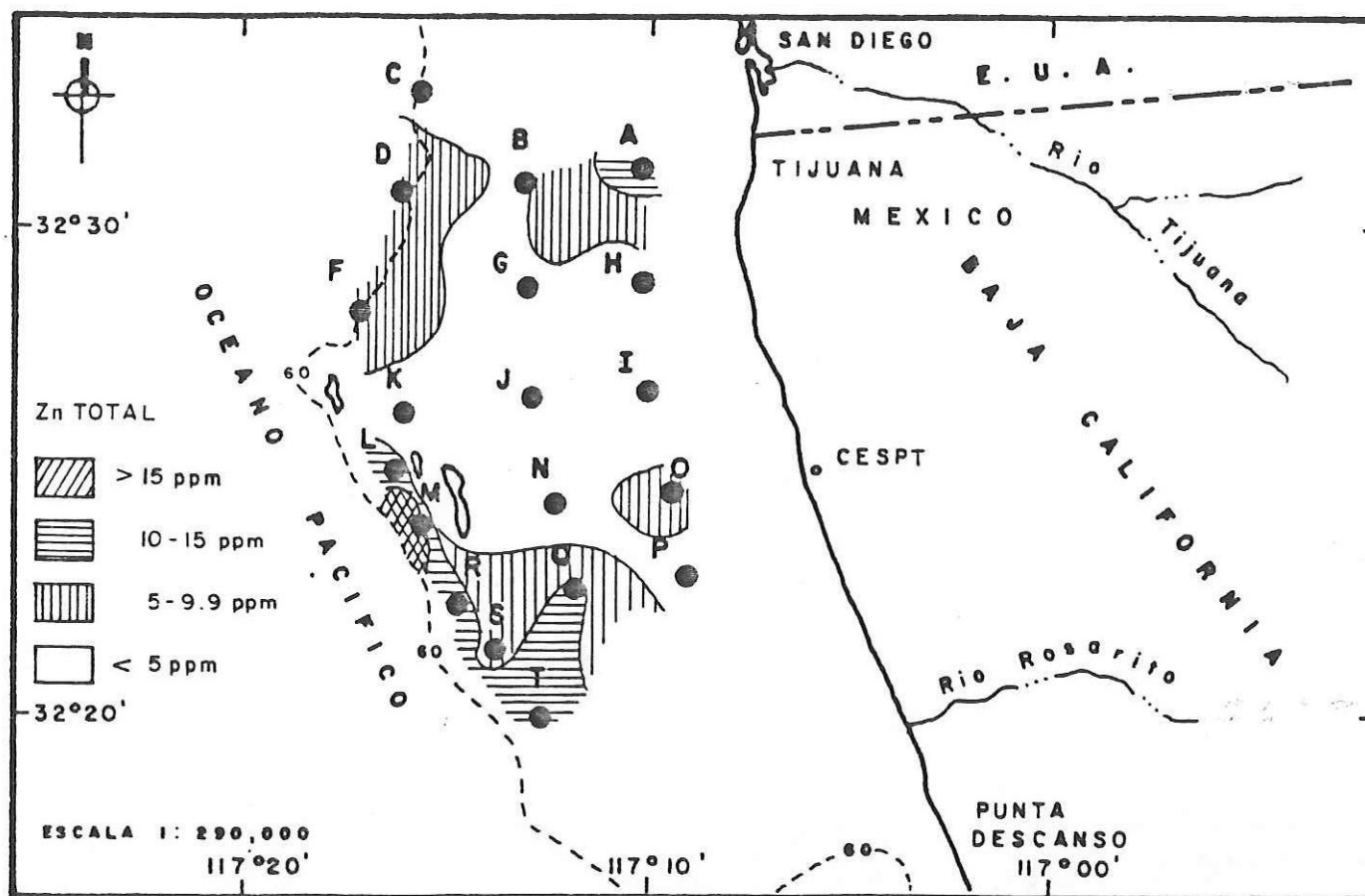


FIG. 8 CONCENTRACION DE ZINC EN SEDIMENTO SUPERFICIAL MARINO EN ESTACIONES DE LA REGION FRONTERIZA MEXICO-E.U.A.

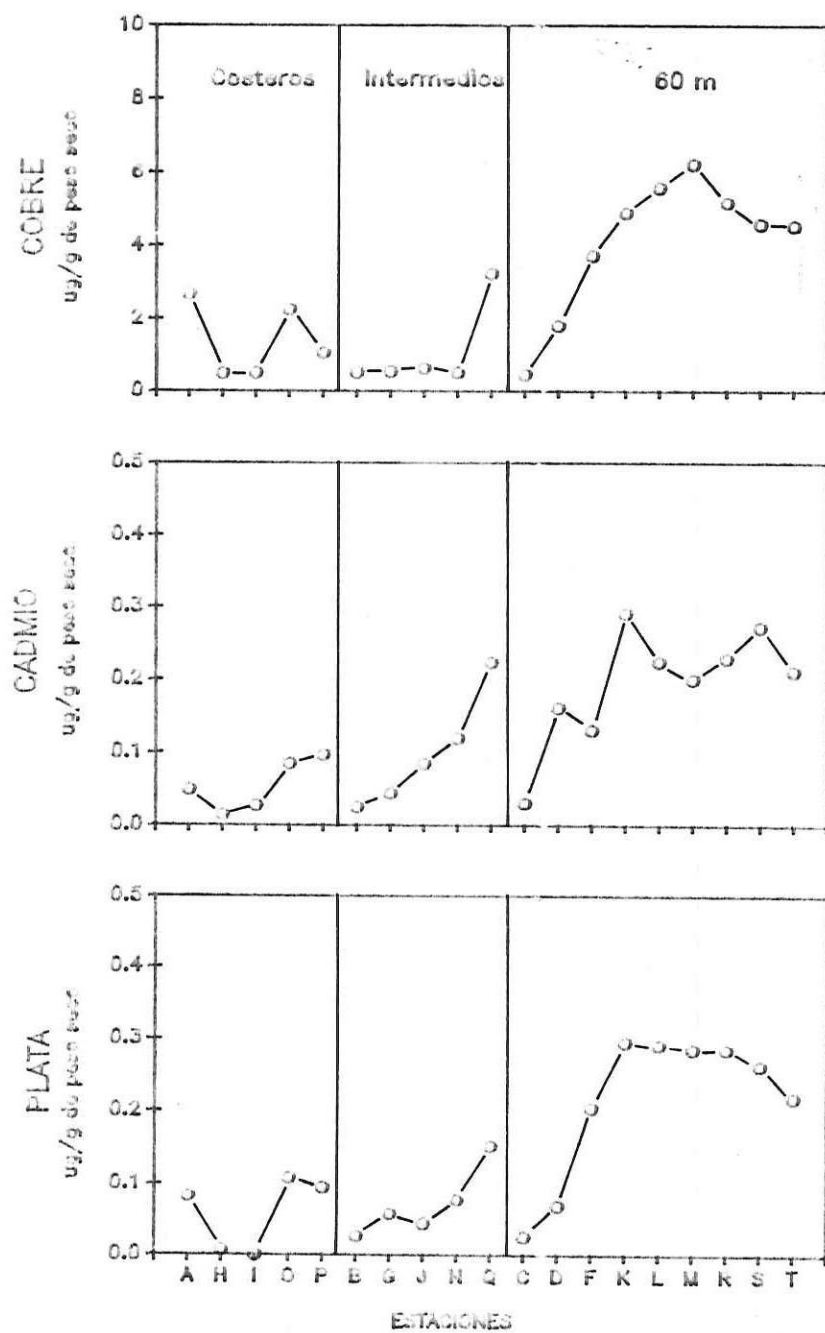


Fig. 9 - Concentración de cobre, cadmio y plata en sedimentos colectados en el área de estudio.

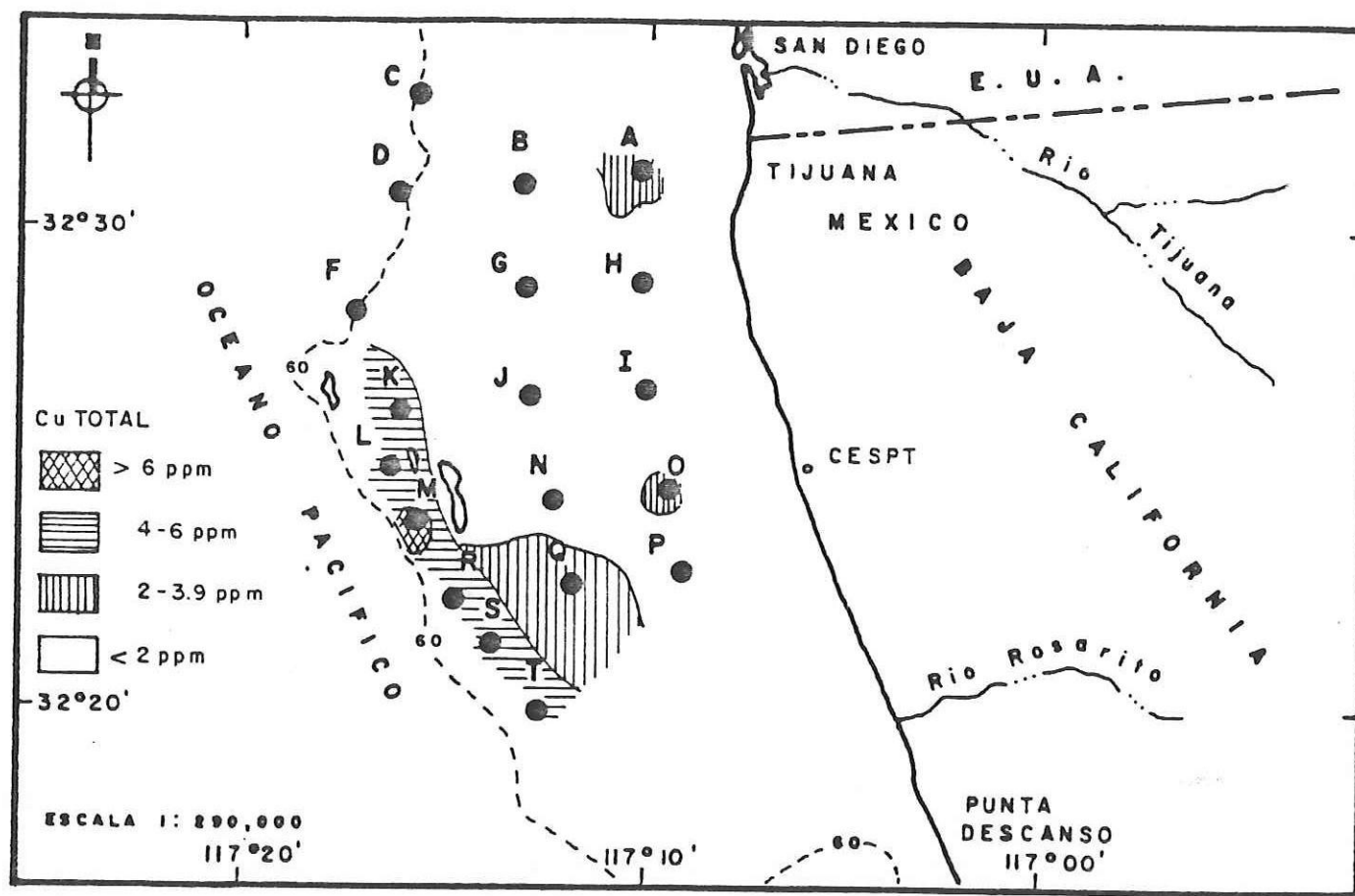


FIG. 10 CONCENTRACION DE COBRE EN SEDIMENTO SUPERFICIAL MARINO COLECTADO EN ESTACIONES DE LA REGION FRONTERIZA MEXICO-EUA.

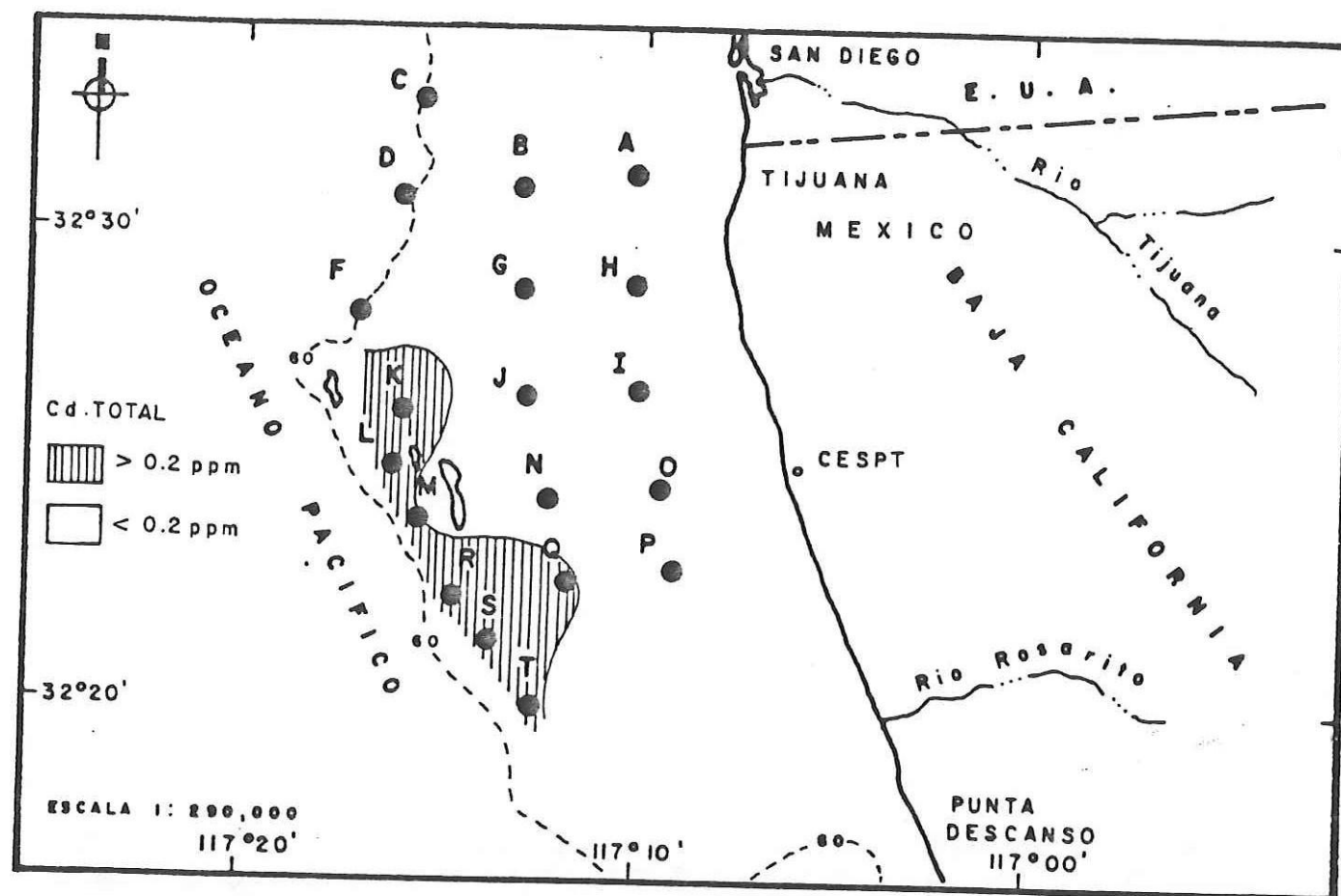


FIG. II CONCENTRACION DE CADMIO EN SEDIMENTO SUPERFICIAL MARINO COLECTADO EN ESTACIONES DE LA REGION FRONTERIZA MEXICO-EUA.

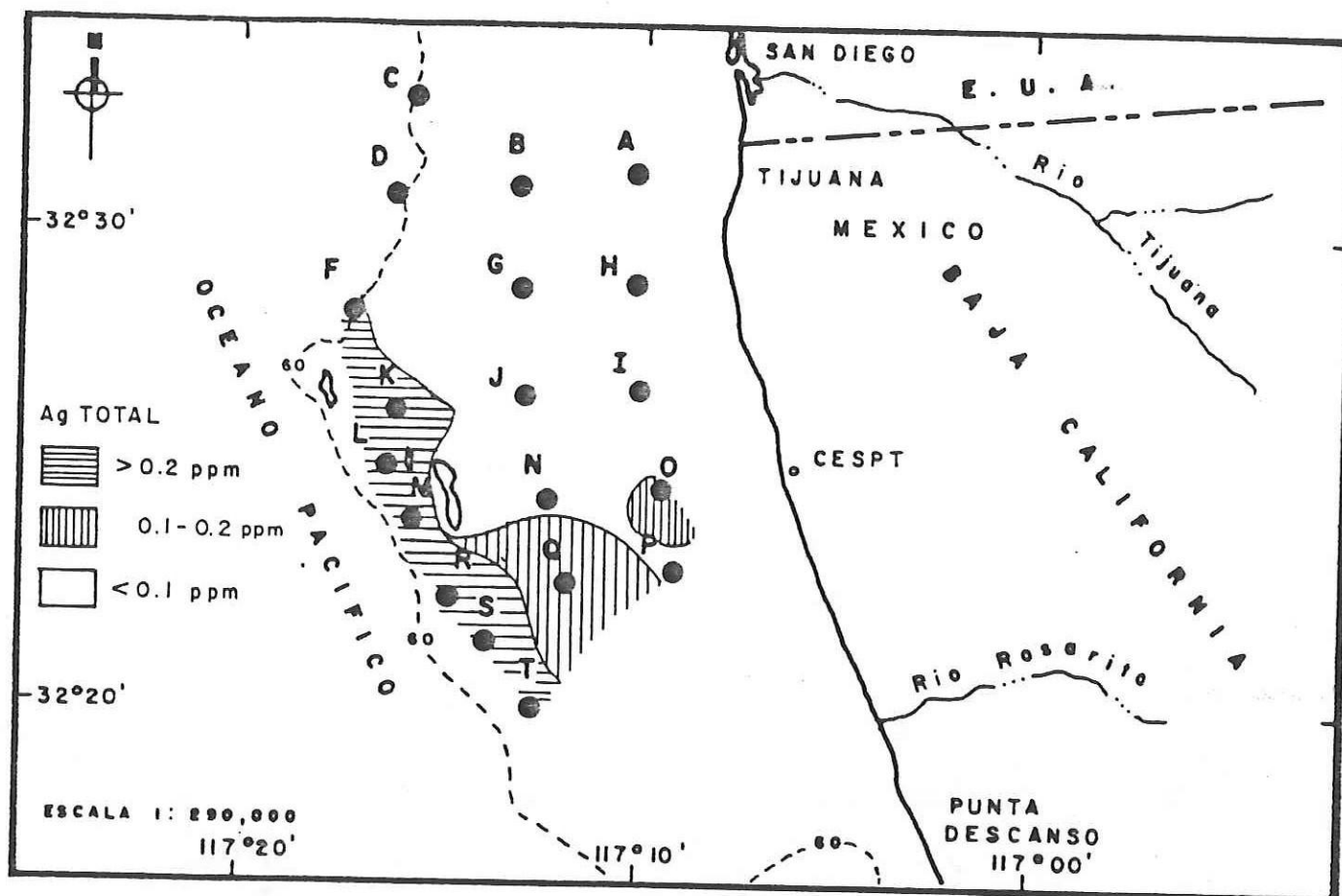


FIG.12 CONCENTRACION DE PLATA EN SEDIMENTO SUPERFICIAL MARINO COLECTADO EN ESTACIONES DE LA REGION FRONTERIZA MEXICO - EUA :

estaciones A, B, C, G, H, I, J, O y P las cuales se localizan en la parte cercana a la línea de costa, con excepción de la estación C (Tabla III, Fig. 3).

Con el fin de observar las "anomalías" de los metales analizados con las variables arcilla y COT, se procedió a efectuar un análisis de regresión simple al 95 % de confianza ($\alpha=0.05$) con duplicados de cada una de las estaciones analizadas. Las estaciones que se catalogaron como "anómalas" corresponden a aquellas en las que sus dos determinaciones de metales quedan fuera del intervalo de confianza. Se observó que las "anomalías" que se encuentran por encima de este intervalo de confianza reflejan un posible enriquecimiento atribuido a fuentes antropógenas. Los niveles "anómalos" encontrados por debajo del intervalo de confianza se atribuyen a una dilución natural de los metales (Lantzy y Mackenzie, 1979).

Las "anomalías" de los metales considerados en este estudio con la variable arcilla se presentan en algunas estaciones ubicadas en la isobata de los 60 m y en las estaciones A y B cercanas a la línea de costa. Las "anomalías" de enriquecimiento encontradas en las estaciones localizadas en la isobata de los 60 m fueron: En la estación F con los metales Mn, Cr, Zn, Cu y Ag; en la estación K con los metales Mn, Cu, Cd y Ag; en la estación M con los metales

Mn, Cr, Zn y Cu; en la estación S con los metales Cr, Cu, Cd y Ag y en la estación R con los metales Al y Cr. Las "anomalías" de enriquecimiento observadas en las estaciones cercanas a la línea de costa fueron en la estación A con Al, Mn y Zn y en la estación B únicamente con el metal Zn. En la Fig. 13, se describe un ejemplo del análisis de Ag y Al realizado para el establecimiento de las anomalías de enriquecimiento y dilución de estos metales en el área de estudio.

Las "anomalías" de enriquecimiento registradas con la variable COT, al igual que con la arcilla, se presentan para algunas de las estaciones ubicadas en la isobata de los 60 m. Las estaciones con enriquecimiento anómalo se registran en la estación F con los metales Ag, Cr, Cu, Mn y Zn. En la estación S con los metales Ag, Cr, Cu, Mn y Cd y en la estación K con los metales Cu, Cd y Ag. Las anomalías de enriquecimiento registradas en las estaciones aledañas a la costa fueron en la estación A con los metales Ag, Cr, Cu, Mn y Zn; en la estación B con el Cr; en la estación O con el Al, Mn y Cr; en la estación N con el Cd y finalmente en la estación Q con el Mn. En la Fig. 14 se describe el análisis de Ag y Al para el establecimiento de las anomalías de enriquecimiento y dilución observadas en el área de estudio.

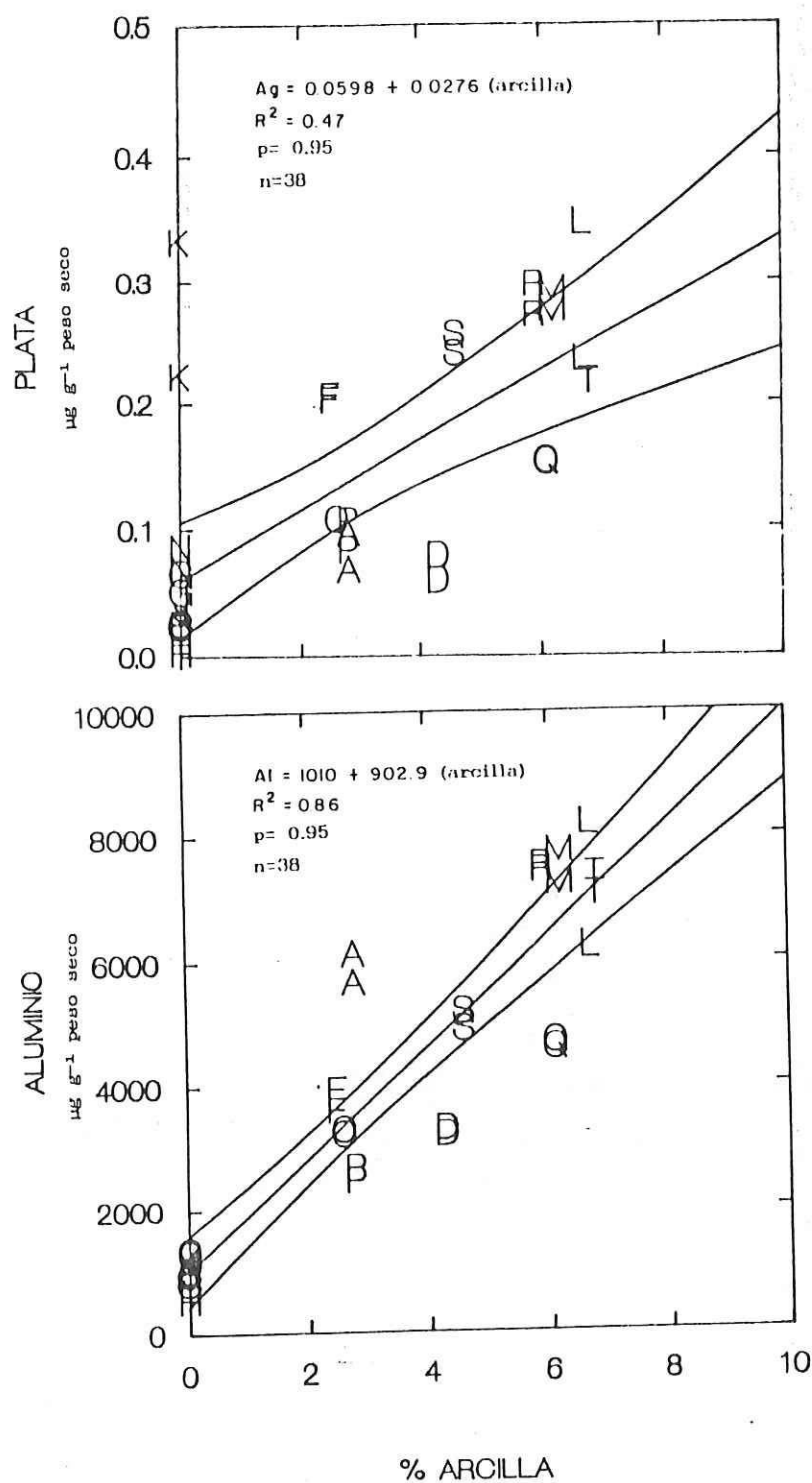


Fig. 13 Análisis de regresión simple de la concentración de plata y aluminio versus el porcentaje de arcilla en sedimentos colectados en el área de estudio.

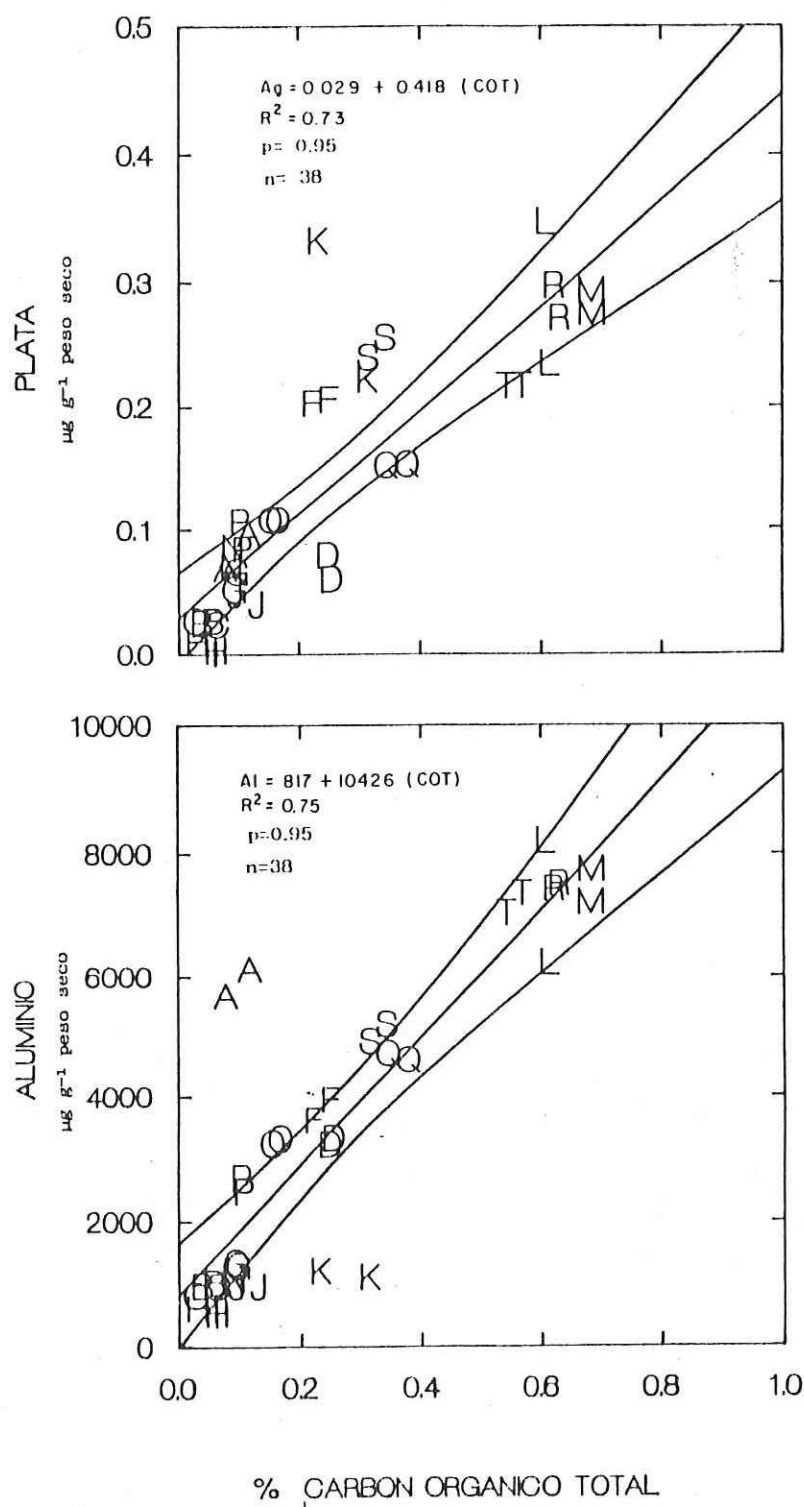


Fig.14 Análisis de regresión simple de la concentración de plata y aluminio versus el porcentaje de carbono orgánico total en sedimentos colectados en el área de estudio.

En la Tabla IV se muestran que los mayores índices de correlación de Pearson con los metales analizados fueron la arcilla y el COT. La arcilla presentó un índice de correlación de Al > Cd > Mn > Zn > Cr > Cu > Ag y el COT una correlación de Cu > Cr > Al > Ag > Mn > Zn > Cd.

En las Figs. 15 y 16 se describen los factores de enriquecimiento de los metales normalizados con la razón metal/aluminio de la corteza terrestre. Los resultados indican que el Mn, Zn y Cu muestran un comportamiento normal en el área de estudio, presentando factores de enriquecimiento en promedio de 0.95, 1.24 y 1.8 respectivamente. El Cr, Cd y Ag muestran factores de enriquecimiento en promedio del orden de 4.6, 14 y 37 mayores en el área de estudio, destacando las estaciones K y N aledañas a la isobata de los 60 m.

Con el fin de explicar los factores controladores que contribuyen a la distribución de los metales en el sedimento del área de estudio, se efectuó un análisis de componentes principales. Este tipo de análisis explica la distribución de una matriz de n-dimensiones de una manera más simple y sencilla utilizando nuevas variables. Los componentes principales se calcularon de la matrix correlación-covarianza utilizando los metales biodisponibles con las variables texturales y la orgánica. Previamente se transformó

Tabla IV.- Análisis de correlación Producto-Momento de Pearson entre los metales traza, las características granulométricas (arena, limo arcilla) y el contenido de carbón orgánico total.

	ARENA	LIMO	ARC.	COT	Ag	Al	Cd	Cr	Cu	Mn	Zn
ARENA	1										
LIMO	-0.999	1									
ARC.	-0.818	0.804	1								
COT	-0.611	0.592	0.854	1							
Ag	-0.425	0.400	0.687	0.894	1						
Al	-0.735	0.717	0.963	0.907	0.800	1					
Cd	-0.627	0.609	0.895	0.840	0.707	0.900	1				
Cr	-0.526	0.503	0.866	0.913	0.856	0.922	0.844	1			
Cu	-0.516	0.495	0.797	0.934	0.961	0.862	0.748	0.909	1		
Mn	-0.666	0.649	0.981	0.893	0.861	0.956	0.797	0.920	0.919	1	
Zn	-0.612	0.594	0.887	0.865	0.744	0.941	0.812	0.949	0.85	0.958	1

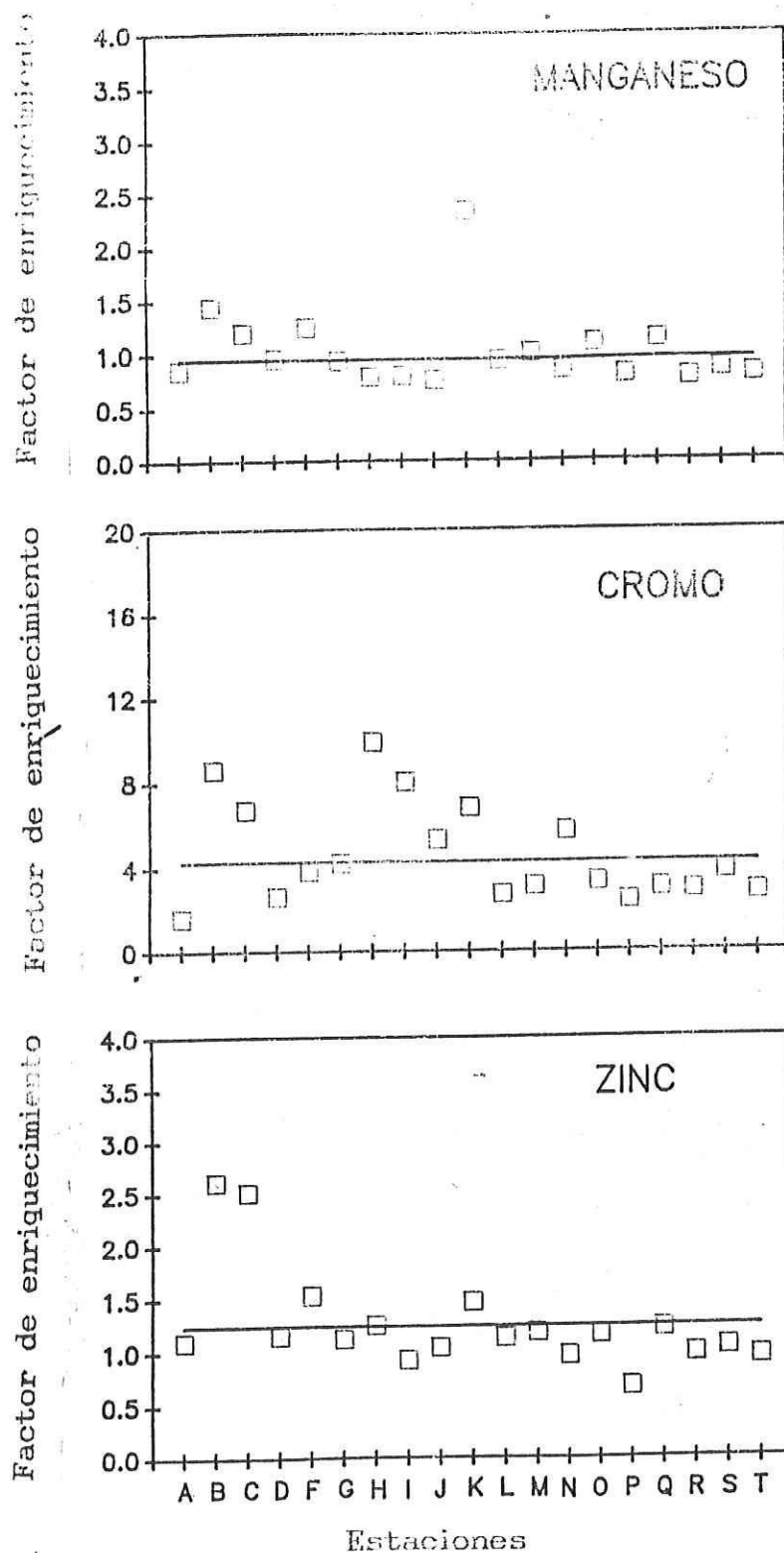


Fig.15 Factores de enriquecimiento de manganeso, cromo y zinc normalizados con la razón metal/aluminio de la corteza terrestre .

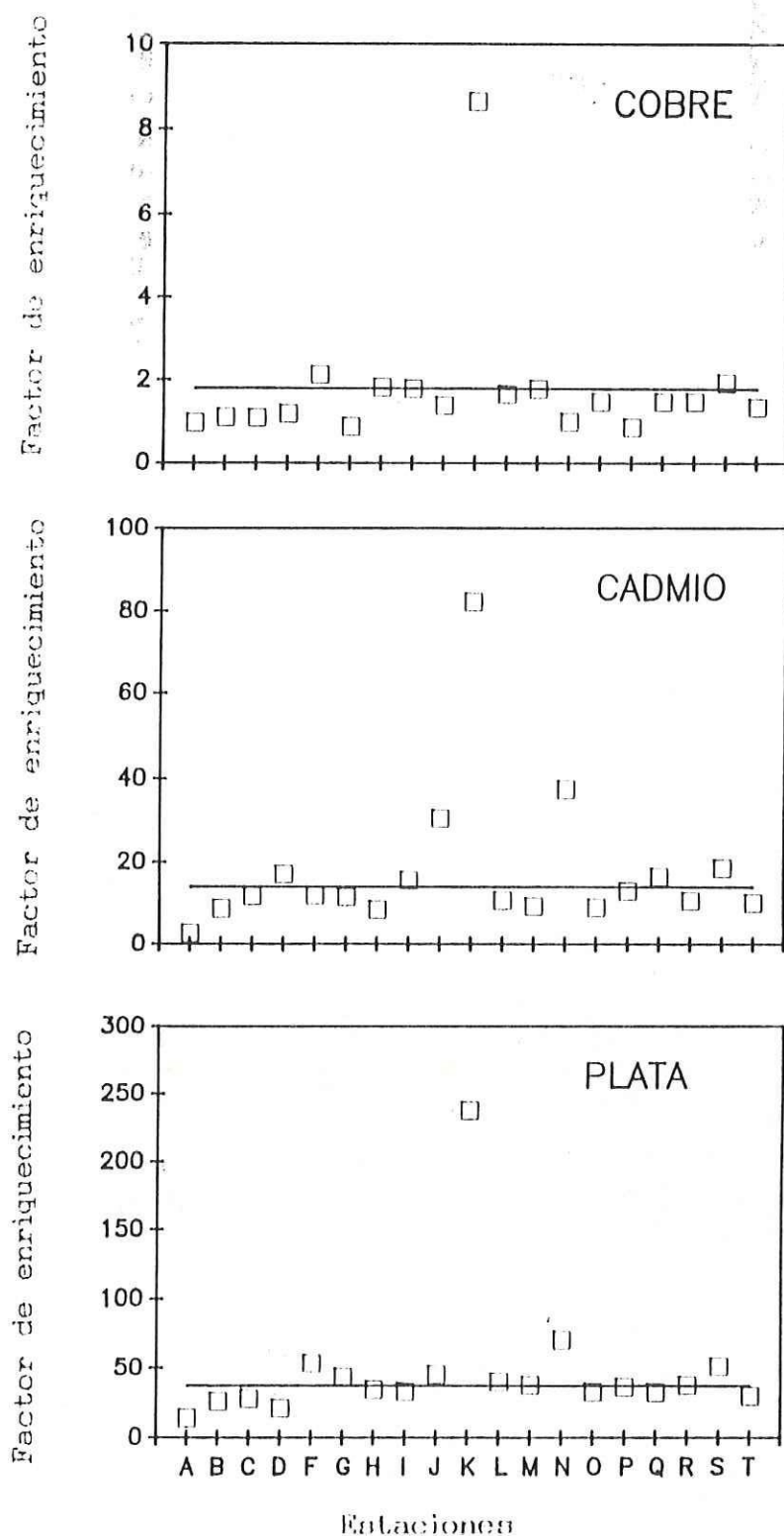


Fig. 16 Factores de enriquecimiento de cobre, cadmio y plata normalizados con la razón metal/aluminio de la corteza terrestre.

en Z los valores para normalizarlos. Los componentes principales calculados fueron rotados en posición varimax. Este tipo de análisis con tres componentes muestra una explicación de 94.3 % de la distribución de los metales en el sedimento del área de estudio, en base a las variables utilizadas (Fig. 17).

El primer componente (CP1) explica el 27.6 % de la distribución de los metales y es explicado por el grado de clasificación (dispersión) de las muestras de sedimento con los metales analizados.

El segundo componente (CP2) explica el 35.1 % de la distribución de los elementos. En el contribuye el efecto de los tamaños de grano del limo y la arcilla con todos los metales principalmente con el Al, Mn y Zn.

El tercer componente (CP3) explica el 30.6 % de la distribución de los metales. En este componente se asocia el contenido de materia orgánica (COT) y la arcilla, con los metales analizados, principalmente con la Ag, Cd y Cu. Este es considerado como un componente orgánico fino que utiliza a la fracción textural fina para la fijación de materia orgánica y los metales traza de origen natural y/o antropógeno.

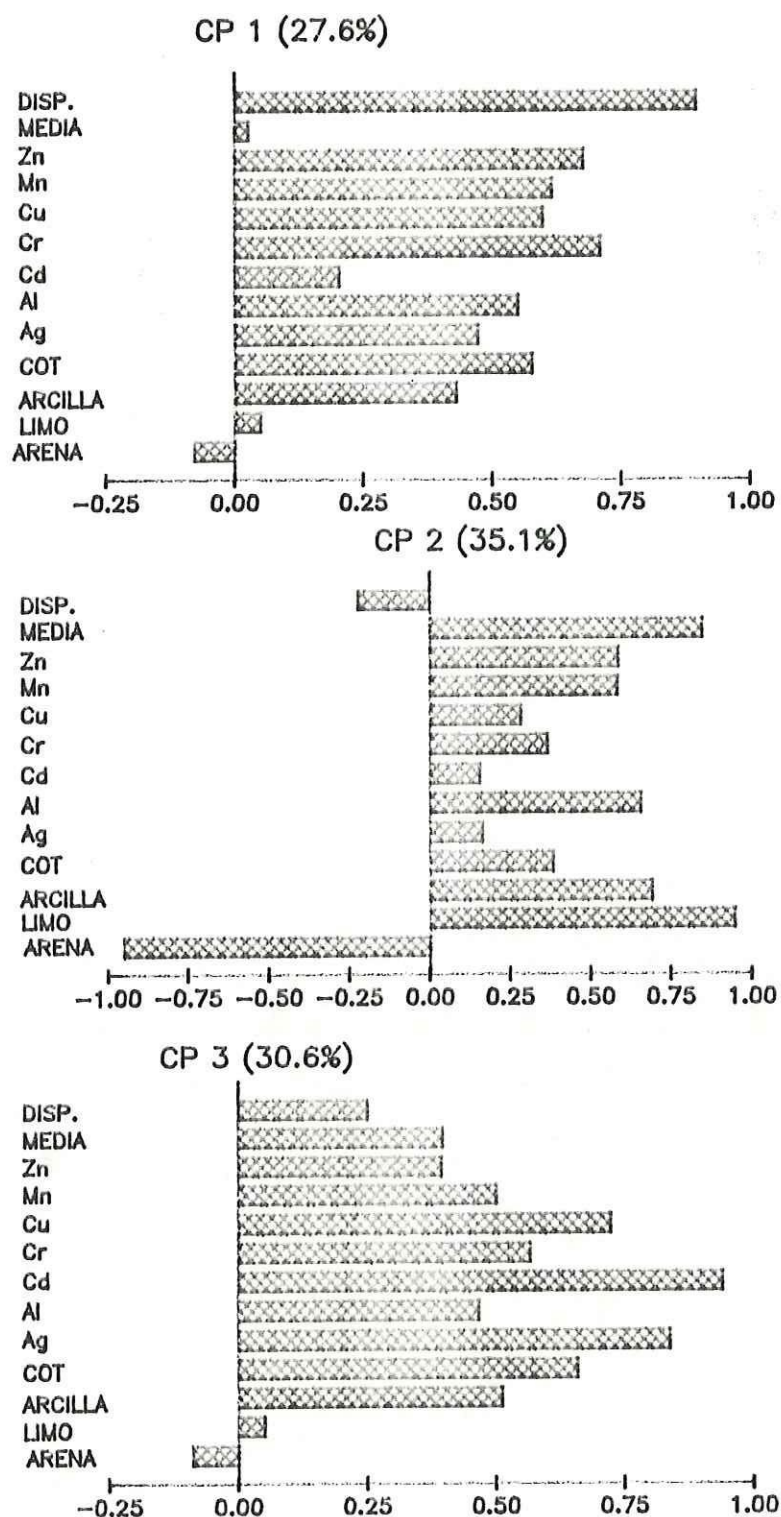


Fig. 17 Componentes principales entre los metales traza y las características granulométricas y contenido de carbón orgánico total.

El primer y segundo componente pueden ser catalogados como componentes naturales ya que se atribuyen a factores texturales de los sedimentos.

III.3.- Distribución de metales traza en las diferentes fracciones químicas del sedimento

Con la finalidad de evaluar la distribución de los metales en las diferentes fracciones químicas del sedimento se realizó especiación operacional obteniendo los metales ligados a las fracción química intercambiable, de carbonatos, de oxihidróxidos de Fe y Mn, de materia orgánica y residual o resistente. Para este análisis de especiación operacional se examinaron únicamente las diez estaciones A, D, L, M, O, P, Q, R, S y T del área de estudio debido a la disponibilidad de cantidad de sedimento colectado.

En las Tablas V a XI se presentan los resultados de los metales obtenidos en cada una de las fracciones químicas del sedimento. La Tabla XIII describe los intervalos de concentración ($\mu\text{g g}^{-1}$ de peso seco) de los elementos.

Los valores promedio calculados del aluminio (Tabla V), con las fracciones de carbonatos, oxihidróxidos de Fe y Mn, materia orgánica

Tabla V.- Distribución de aluminio ($\mu\text{g gr}^{-1}$ de peso seco) en la fracción intercambiable (B1), de carbonatos (B2), de oxihidróxidos de Fe y Mn (B3), de materia orgánica (B4) y residual (B5).

EST	B1	B2	B3	B4	B5	TOTAL
A	N.D.	7.6	232.7	181.4	410.3	832.0
D	N.D.	9.3	314.9	201.5	290.1	815.8
L	N.D.	11.6	308.9	235.9	783.4	1339.8
M	N.D.	9.3	281.1	226.9	738.5	1255.8
O	N.D.	11.4	299.6	211.4	720.9	1243.3
P	0.7	5.4	7.1	2.0	225.4	240.6
Q	N.D.	24.0	354.5	267.9	707.6	1354.0
R	N.D.	17.3	318.4	263.2	709.8	1308.9
S	N.D.	23.9	230.8	243.2	940.2	1438.1
T	N.D.	15.9	323.9	228.9	940.2	1508.9

N.D. No Detectado

Tabla VI.- Distribución de manganeso ($\mu\text{g g}^{-1}$ de peso seco) en la fracción intercambiable (B1), de carbonatos (B2), de oxihidróxidos de Fe y Mn (B3), de materia orgánica (B4) y residual (B5).

EST	B1	B2	B3	B4	B5	TOTAL
A	0.12	7.37	5.41	1.84	140.82	155.56
D	N.D.	6.21	7.76	1.55	127.95	143.47
L	N.D.	14.11	10.01	3.25	109.24	136.61
M	N.D.	13.00	9.56	3.43	92.7	118.72
O	0.24	8.37	8.62	3.69	95.4	116.72
P	0.73	5.4	7.12	1.96	255.4	270.61
Q	0.61	10.80	9.26	4.32	101.1	125.71
R	0.37	11.92	9.31	3.97	97.3	122.91
S	0.12	10.81	8.97	3.8	95.1	118.83
T	0.36	10.70	8.6	3.8	130.9	154.36

N.D. No Detectado

y residual fueron de 13.5, 267.2, 206.2 y 646.6 respectivamente. En la fracción intercambiable se detectó el Al únicamente en la estación P con 0.7.

El manganeso (Tabla VI), presentó valores promedio calculados de 0.36 en la fracción intercambiable, de 8.4 en la fracción de carbonatos, de 8.4 en la fracción de oxihidróxidos de Fe y Mn, de 3.16 en la materia orgánica y de 124.5 en la fracción residual.

El cromo (Tabla VII), en la fracción intercambiable no fue detectado y en la de carbonatos únicamente se detectó en las estaciones D y L con 0.31 y 0.24 respectivamente. Los valores promedio observados en las fracciones de carbonatos, oxihidróxidos de Fe y Mn, materia orgánica y residual fueron de 1.5, 1.79 y 19.6.

El zinc (Tabla VIII), mostró valores promedio calculados en las fracciones intercambiable, de carbonatos, de oxihidróxidos de Fe y Mn, de materia orgánica y residual de 0.71, 0.97, 2.3, 0.9 y 16 respectivamente.

El cobre (Tabla IX) mostró valores inferiores de 0.31 en las fracciones intercambiable, de carbonatos y de oxihidróxidos de Fe y Mn. En la fracción de materia orgánica y residual los valores promedio fueron de 0.53 y 4.5.

Tabla VII.- Distribución de cromo ($\mu\text{g g}^{-1}$ de peso seco) en la fracción intercambiable (B1), de carbonatos (B2), de oxihidróxidos de Fe y Mn (B3), de materia orgánica (B4) y residual (B5)

EST	B1	B2	B3	B4	B5	TOTAL
A	N.D.	N.D.	1.23	1.47	30.77	33.47
D	N.D.	0.31	1.55	1.24	10.55	13.65
L	N.D.	0.24	1.80	2.04	19.30	23.38
M	N.D.	N.D.	1.47	2.69	17.66	21.82
O	N.D.	N.D.	1.23	1.10	14.26	16.59
P	N.D.	N.D.	1.47	1.22	42.23	44.92
Q	N.D.	N.D.	1.97	2.22	13.39	17.58
R	N.D.	N.D.	1.24	1.73	13.62	16.59
S	N.D.	N.D.	1.72	2.20	14.45	18.37
T	N.D.	N.D.	1.35	2.08	20.66	29.09

N.D. No Detectado

Tabla VIII.- Distribución de zinc ($\mu\text{g g}^{-1}$ de peso seco) en la fracción intercambiable (B1), de carbonatos (B2), de oxihidróxidos de Fe y Mn (B3), materia orgánica (B4) y residual (B5).

EST	B1	B2	B3	B4	B5	TOTAL
A	0.12	0.24	0.97	N.D.	11.07	12.40
D	0.62	0.31	1.24	N.D.	9.93	12.10
L	0.12	0.24	2.04	0.35	15.43	18.18
M	1.22	1.22	2.94	0.73	15.70	21.81
O	1.23	1.23	2.09	0.98	17.76	23.29
P	0.98	1.96	1.96	N.D.	15.22	20.12
Q	0.74	1.35	3.20	1.35	20.01	26.65
R	0.87	1.24	2.98	0.99	17.14	23.22
S	0.73	1.10	2.94	1.10	17.44	23.31
T	0.49	0.85	2.70	0.85	20.66	25.55

N.D. No Detectado

El cadmio (Tabla X) en la fracción intercambiable y de materia orgánica no fue detectado mientras que en la fracción de oxihidróxidos de Fe y Mn observó valores inferiores de 0.016. En la fracción de carbonatos y residual los valores promedio fueron de 0.11 y 0.049 respectivamente.

La plata (Tabla XI) ligada a la fracción de la materia orgánica no fue detectada mientras que las fracciones intercambiable, de carbonatos, de oxihidróxidos de Fe y Mn y residual mostraron valores promedio de 0.90, 3.84, 0.15 y 0.042 respectivamente.

La interpretación de resultados de concentración de los elementos en las diferentes fracciones químicas del sedimento (Tabla XII), indican que el Al, Mn, Cr, Zn y Cu se asociaron principalmente a la fracción residual. Los metales Cd y Ag muestran las máximas concentraciones en las fracciones de carbonatos.

Las estaciones de la isobata de los 60 m en las cuales se observaron las mayores concentraciones de metales biodisponibles, así como el mayor número de concentraciones de metales con un enriquecimiento anómalo con respecto al contenido de arcilla y COT se observó que el aluminio (Fig. 18) se asoció con las fracciones más resistentes del sedimento (materia orgánica y residual). Las máximas concentraciones de cadmio se presentan en la fracción de

Tabla IX.- Distribución de cobre ($\mu\text{g g}^{-1}$ de peso seco) en la fracción intercambiable (B1), de carbonatos (B2), de oxihidróxidos de Fe y Mn (B3), de materia orgánica (B4) y residual (B5).

EST	B1	B2	B3	B4	B5	TOTAL
A	0.12	0.12	0.12	0.48	2.96	3.80
D	0.31	N.D.	0.31	0.93	2.48	4.03
L	0.12	0.23	0.12	0.47	5.54	6.48
M	N.D.	0.24	N.D.	0.49	5.88	6.61
O	N.D.	N.D.	0.12	0.24	3.92	4.28
P	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	5.40	5.40
Q	N.D.	0.12	N.D.	0.73	3.20	4.05
R	N.D.	N.D.	N.D.	0.49	3.96	4.45
S	N.D.	0.12	N.D.	0.48	5.40	6.00
T	N.D.	N.D.	N.D.	0.49	6.38	6.87

N.D. No Detectado

Tabla X.- Distribución de cadmio ($\mu\text{g g}^{-1}$ de peso seco) en la fracción intercambiable (B1), de carbonatos (B2), de oxihidróxidos de Fe y Mn (B3), de materia orgánica (B4) y residual (B5).

EST	B1	B2	B3	B4	B5	TOTAL
A	N.D.	0.066	N.D.	N.D.	0.038	0.104
D	N.D.	0.096	N.D.	N.D.	0.047	0.143
L	N.D.	0.164	0.010	N.D.	0.066	0.240
M	N.D.	0.138	0.007	N.D.	0.093	0.238
O	N.D.	0.091	N.D.	N.D.	0.033	0.124
P	N.D.	0.093	N.D.	N.D.	0.053	0.146
Q	N.D.	0.099	0.014	N.D.	0.055	0.168
R	N.D.	0.103	0.015	N.D.	0.027	0.145
S	N.D.	0.116	0.016	N.D.	0.056	0.188
T	N.D.	0.194	N.D.	N.D.	0.026	0.220

N.D. No Detectado

Tabla XI.- Distribución de plata ($\mu\text{g gr}^{-1}$ de peso seco) en la fracción intercambiable (B1), de carbonatos (B2), de oxihidróxidos de Fe y Mn (B3), de materia orgánica (B4) y residual (B5).

EST	B1	B2	B3	B4	B5	TOTAL
A	1.086	3.816	0.100	N.D.	0.033	5.035
D	1.320	5.081	0.131	N.D.	0.082	6.614
L	0.869	3.532	0.168	N.D.	0.073	4.642
M	0.987	4.111	0.219	N.D.	N.D.	5.317
O	1.079	3.621	0.155	N.D.	0.008	4.863
P	N.D.	3.879	0.105	N.D.	0.045	4.029
Q	1.324	3.657	0.167	N.D.	0.066	5.214
R	0.444	3.471	0.168	N.D.	0.012	4.095
S	0.089	3.616	0.172	N.D.	0.014	3.891
T	N.D.	3.646	0.150	N.D.	0.047	3.843

N.D. No Detectado

Tabla XII.- Intervalos de concentración de metales traza ($\mu\text{g g}^{-1}$ de peso seco) en las diferentes fracciones químicas del sedimento colectado en diez estaciones del área de estudio.

METAL	INTERCAMBIABLE	CARBONATOS	OXIHIDROXIDOS DE Fe y Mn	MATERIA ORGANICA	RESIDUAL
Al	N.D-0.7	5.4-24	7.1-354	2-268	225-940
Mn	<0.73	5.4-14.1	5.4-10	1.5-4.3	92.7-255.4
Cr	N.D. -	< 0.31	1.23-1.97	1.1-2.7	10.5-42.3
Zn	0.12-1.23	0.24-1.96	0.97-3.2	< 1.15	10-20.7
Cu	<0.31	< 0.24	< 0.31	< 0.93	2.48-6.38
Cd	N.D. -	0.06-0.19	<0.016	N.D. -	0.03-0.09
Ag	<1.32	3.47-5.08	0.1-0.22	N.D. -	< 0.08

N.D. No Detectado

carbonatos y las máximas concentraciones de plata se presentan en las fracciones intercambiable, carbonatos y oxihidróxidos de Fe y Mn (Figs. 19 y 20), fracciones consideradas como más lábiles. La figura 20, muestra un gradiente de concentración de la plata ligada a la fracción intercambiable, con máximas concentraciones en la estación D adyacente a la línea marina fronteriza México-E.U.A., con una disminución de concentración en dirección Sur hacia aguas mexicanas.

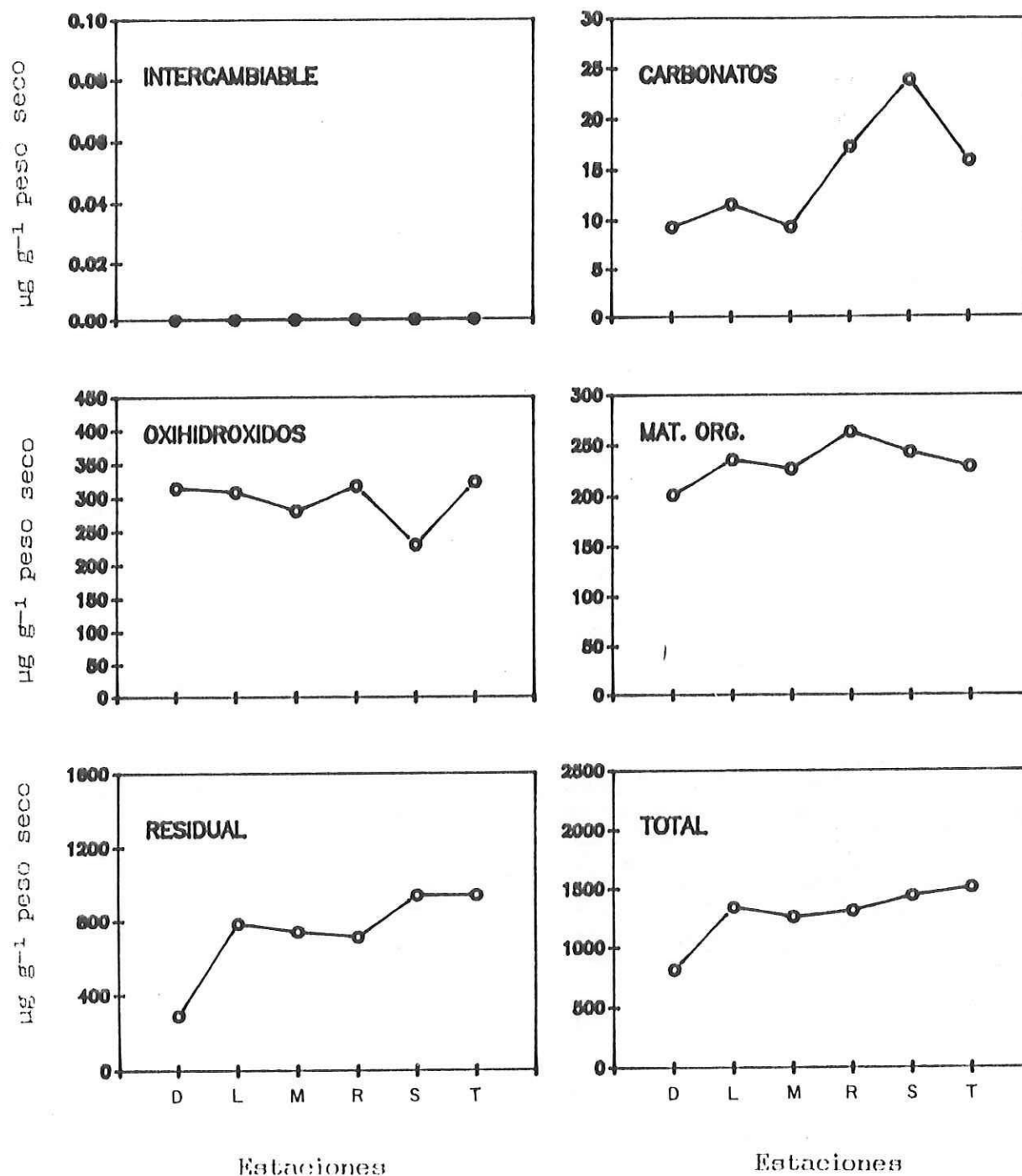


Fig.18 Concentración de aluminio en diferentes fracciones químicas del sedimento (< 63 μm) colectado en la isobata de los 60 m en el área de estudio .

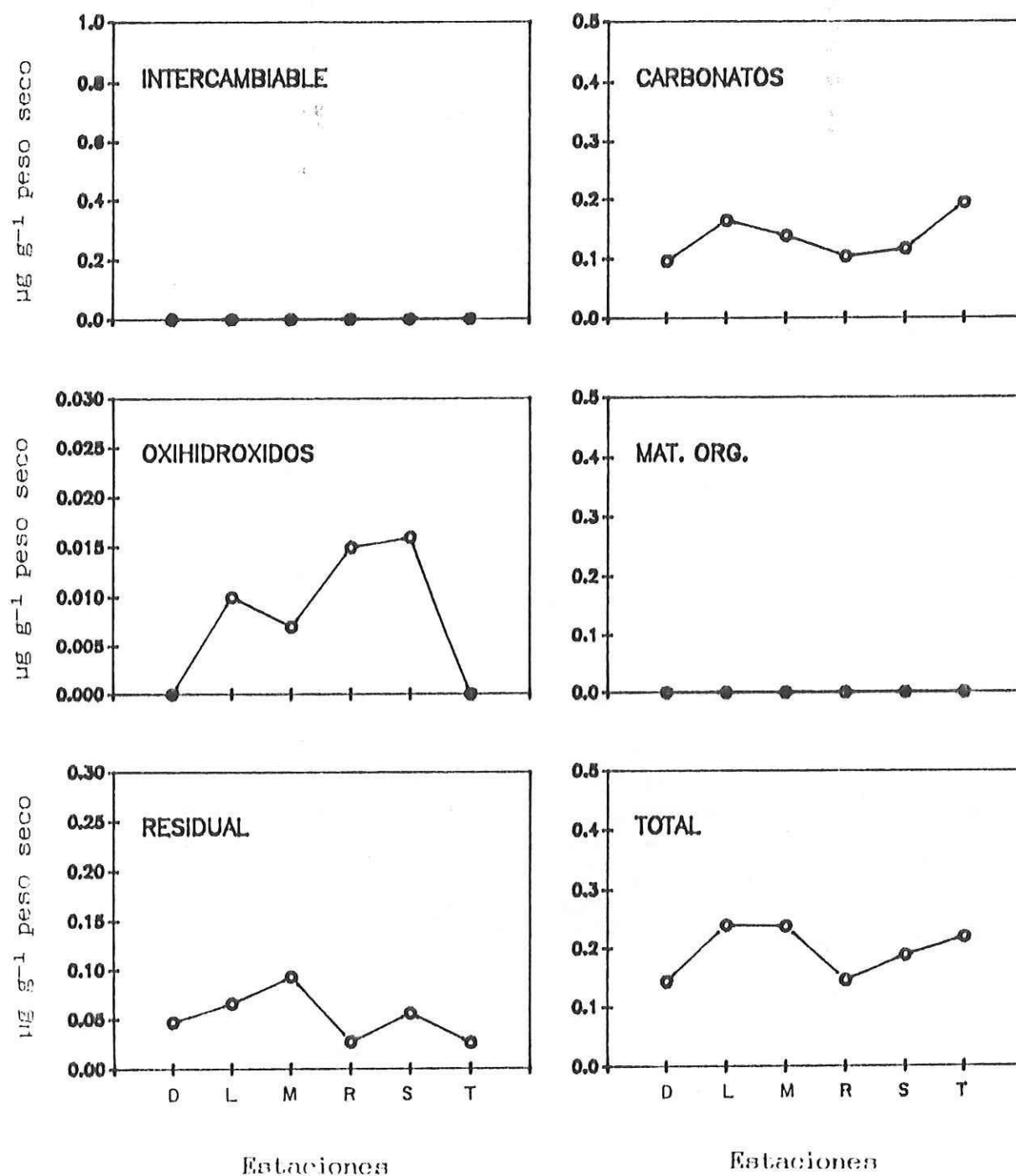


Fig. 19 Concentración de cadmio en diferentes fracciones químicas del sedimento ($< 63 \mu\text{m}$) colectado en la isobata de los 60 m en el área de estudio.

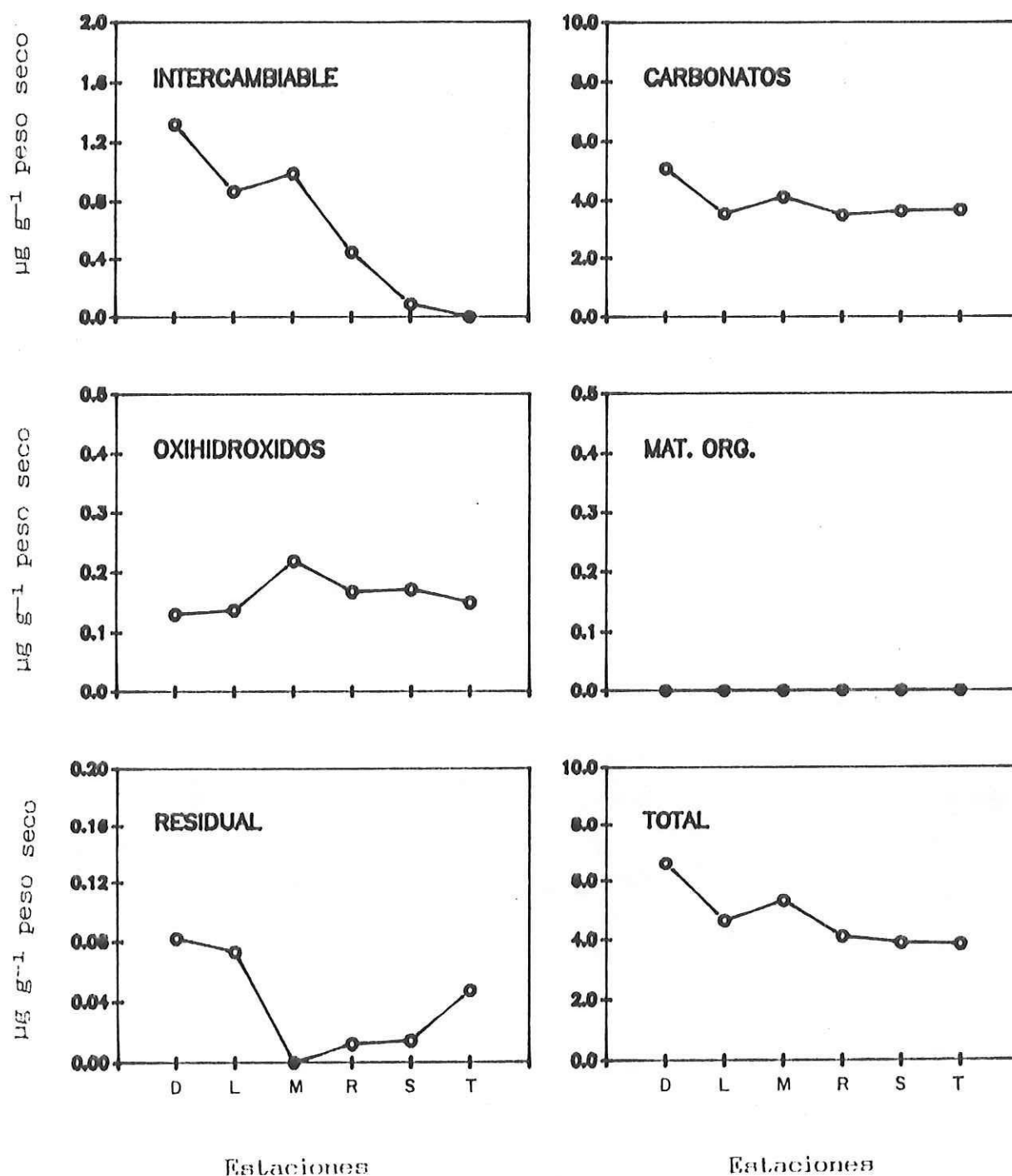


Fig. 20 Concentración de plata en diferentes fracciones químicas del sedimento (< 63 μm) colectado en la isobata de 60 m en el área de estudio.

IV.- DISCUSION

Este estudio, indica la presencia de concentraciones de Al, Mn, Cr, Zn, Cu, Cd y Ag en los sedimentos superficiales costeros de la región fronteriza México-E.U.A.. El patrón de comportamiento de las concentraciones de los metales traza examinados en esta investigación presentó una distribución en donde las más altas concentraciones se midieron en las estaciones ubicadas en la isobata de los 60 m (10-16 km alejadas de la línea de costa) y las más bajas concentraciones se midieron en las estaciones aledañas a la línea de costa. Las concentraciones altas ($\mu\text{g g}^{-1}$ de peso seco), se obtuvieron en la estación M con los metales Al (7493), Mn (78.8), Cr (24.2), Zn (16.2) y Cu (6.2), y en la estación K con los metales Cd (0.29) y Ag (0.29). Las concentraciones bajas se midieron en la estación I con los metales Cr (4.9), Zn (1.0), Cd (0.03) y Ag (< 0.1), en la estación H con el Al (577), Mn (4.8) y en la estación C localizada en la isobata de los 60 m con el metal Cu (0.45).

De acuerdo con los estudios realizados por Martin y Whitfield (1983), los metales considerados en este estudio muestran una abundancia relativa en la corteza terrestre de $\text{Al} > \text{Mn} > \text{Zn} > \text{Cr} > \text{Cu} > \text{Cd} > \text{Ag}$. En esta investigación los metales examinados muestran una abundancia relativa en los sedimentos superficiales de la

región fronteriza México-E.U.A. de $Al > Mn > Cr > Zn > Cu > Ag > Cd$. Este resultado destaca una mayor abundancia de Cr y Ag en los sedimentos costeros de esta región.

La interpretación de los análisis de componentes principales (Fig. 17), indican que la distribución de los metales traza en los sedimentos costeros es controlada por el tamaño de grano (arcilla), por la materia orgánica natural y/o antropógena y por una asociación de los metales al tamaño de grano y la materia orgánica. En esta investigación los metales Al, Mn y Zn se asociaron principalmente con las fracción del tamaño de grano fina (arcilla) del sedimento. El Cu, Cd y Ag muestran una asociación con el material orgánico. Este material orgánico puede estar como materia particulada o como carbón adsorbido sobre minerales de silicatos (Stumm y Morgan, 1981; citado por Talbot, 1988). En la región costera fronteriza el material orgánico puede tener su origen en el material planctónico, en la materia orgánica de origen terrestre y en la materia orgánica de origen antropogénico. El Cr fue el único elemento asociado con ambas variables de tamaño de grano (arcilla) y de materia orgánica. Otros estudios han señalado que el tamaño de grano y el material orgánico son los principales controladores de la distribución de los metales en el sedimento del medio ambiente acuático (Forstner y Solomons, 1980; Forstner y Whittman, 1981; Subramanian y Mohanachandran, 1990).

En lugares de alta productividad primaria, como es el caso de la Cuenca del Sur de California, se ha señalado un alto grado de movilización de la materia orgánica de la columna de agua hacia la fase sedimentaria. Estudios han descrito que la movilización de esta materia orgánica conlleva la incorporación de metales esenciales principalmente el Cu y Zn al sedimento (Jenne y Louma, 1977; Mantoura *et al.*, 1978; Talbot, 1988).

En la región de la Cuenca de California la incorporación de material orgánico de origen continental a las zonas costeras no es importante debido a los mínimos niveles de lluvia y a las pocas aguas de escurrimiento que ocurren durante todo el año en la región. La presencia del material orgánico de origen antropogénico en la zona costera fronteriza México-E.U.A. tiene como principales fuentes de origen a las descargas emitidas por la planta de tratamiento de aguas residuales de Point Loma de la ciudad de San Diego, California, E.U.A., y a la planta de tratamiento de la ciudad de Tijuana, B.C., México. Aparentemente los metales aportados por estos sistemas de descarga pueden ser adsorbidos a partículas orgánicas principalmente y estar ligados a las fracciones lábiles del sustrato. Este fenómeno puede enriquecer las concentraciones de metales traza en los sedimentos de áreas aledañas a los puntos de emisión de aguas residuales.

Si se analizan en general, los flujos de los metales traza introducidos por las aguas de escurrimiento en la región del Sur de California, E.U.A. (Young *et al.*, 1973) con los flujos de estos elementos introducidos por los emisores submarinos (Schafer, 1980), se observan niveles de metales superiores en los flujos introducidos por los emisores submarinos localizados en la región.

En referencia a los factores de enriquecimiento calculados para los metales estudiados en esta investigación muestran que la Ag, Cd y Cr se encuentran más enriquecidos para toda el área investigada. El Cu, Mn y Zn presentaron niveles similares a los niveles de referencia con respecto a la razón metal/aluminio de la corteza terrestre (Fig. 15 y 16).

Las anomalías de enriquecimiento de los metales con respecto a las variables arcilla y COT se observaron en las estaciones ubicadas en la isobata de los 60 m (profundidad aproximada a la cual son descargadas las aguas residuales para la planta de tratamiento de Point Loma de la ciudad de San Diego, California, E.U.A.). Estas anomalías de enriquecimiento se destacan además en la estación A cercana a la desembocadura del Río Tijuana y la estación O cercana al punto de descarga de las aguas residuales de la ciudad de Tijuana (CESPT).

En cuanto a la distribución de los metales en las diferentes fracciones químicas del sedimento, los resultados muestran una abundancia relativa en la fracción intercambiable de Ag> Zn> Mn> Cu> Al> Cr> Cd, en la fracción de carbonatos de Al> Mn> Ag> Zn> Cr> Cu> Cd, en la fracción de oxihidróxidos de Fe y Mn de Al> Mn> Zn> Cr> Ag> Cu> Cd, en la materia orgánica de Al> Mn> Cr> Zn> Cu> Cd> Ag, y finalmente en la fracción residual de Al> Mn> Cr> Zn> Cu> Cd> Ag. Las fracciones de los metales ligados a la materia orgánica y la residual presentan una abundancia semejante a la descrita en la corteza terrestre por Martin y Whitfield (1983).

Los metales Al, Mn, Zn, Cr y Cu obtenidos en las distintas fracciones químicas del sedimento mostraron asociarse principalmente a la fracción residual. Esta fracción química está constituida por los metales de la matriz del sedimento y se le considera como una fracción química natural del sedimento (Bruland *et al.*, 1974; Solomons y Forstner, 1980). Los metales Cd y Ag se asociaron principalmente con las fracciones intercambiable y de carbonatos, consideradas como las fracciones químicas más lábiles del sedimento y que junto con la fracción de los oxihidróxidos de Fe y Mn están consideradas como las fracciones no litogénicas (De Groot, 1982). Los metales ligados con estas fracciones químicas son consideradas por algunos autores como de origen antropogénico (Bruland *et al.*, 1974).

La Ag, asociada a la fracción química intercambiable del sedimento, presenta un gradiente de distribución con mayores concentraciones en los sedimentos localizados aledaños a la línea fronteriza marina México-E.U.A. y menores concentraciones en los sedimentos localizados hacia el Sur del área de estudio (Fig. 20). Este hallazgo, muestra una evidencia de transporte de Ag con dirección Sur. De acuerdo a SCCWRP (1987), el 90 % de la Ag presente en las aguas del Sur de California, E.U.A., tiene como fuente de origen las descargas urbanas. El Cd ligado a la fracción intercambiable no fue detectado, lo que supone su rápida movilización de la fase sedimentaria hacia la columna de agua, todo esto influenciado principalmente por el tipo de especiación de este metal, el cual mayormente es reconocido como ión libre en la columna de agua (Merian, 1989; GESAMP 22).

Globalmente, en este estudio se observó que los metales Al, Mn, Cr, Zn, Cu, Cd y Ag se concentran mayormente en los sedimentos marinos superficiales de las estaciones ubicadas en la isobata de los 60 m, presentando un gradiente de disminución de sus concentraciones hacia la línea de costa. Aparentemente, los factores controladores que contribuyen fuertemente a esta distribución son el contenido de materia orgánica y el porcentaje de la fracción fina del sedimento. Los metales Cu, Cd y Ag se asociaron principalmente con el carbón orgánico total. El Cd y Ag muestran

niveles de enriquecimiento superiores en un orden de magnitud (10 veces) con respecto a la razón metal/Al de la corteza terrestre. Los análisis de especiación operacional confirman un enriquecimiento de Cd y Ag en la fracción lábil del sedimento. Los altos factores de enriquecimiento de la Ag en los sedimentos del área de estudio, el hallazgo de este elemento ligado principalmente a las fracciones lábiles y a los estudios previos (Martín *et al.*, 1989) que señalan a la Ag como un elemento trazador de aguas residuales domésticas, sugiere que este elemento tiene un origen en las aguas residuales descargadas por la planta de tratamiento de Point Loma en la ciudad de San Diego, California E.U.A.. Estos hallazgos evidencian una hipótesis de un transporte de las aguas residuales descargas por Point Loma hacia aguas marinas del territorio mexicano.

Comparando los valores de Zn, Cu, Cd y Ag medidos en este estudio en los sedimentos de las aguas costeras de la franja fronteriza México-E.U.A., con los valores para los mismos metales medidos por Word y Mearns (1979), en los sedimentos de la costa norteamericana del área de San Diego, California (Tabla XIII), se observa que los niveles de estos elementos son inferiores en los sedimentos de la región costera mexicana. El Cr, presentó concentraciones similares en los sedimentos de ambas regiones costeras fronterizas. Para el Al y Mn no se presentan datos. En cuanto a una comparación de los resultados obtenidos en la costa

Tabla XIII.- Análisis de comparación de concentración de metales traza ($\mu\text{g.gr}^{-1}$ de peso seco) en sedimento superficial (0-5 cm) colectado en la zona costera fronteriza México-E.U.A..

METALES	ZONA DE SAN DIEGO, CALIFORNIA EUA(1)			ZONA FRONTERIZA MEXICO-EUA		
	INTERVALO		X	INTERVALO		X
Al	-	-	N.A.	577	7493	3453
Mn	-	-	N.A.	4.8	78.8	34.7
Cr	6.5	44	11.0	5.0	24.2	11.9
Zn	9.8	172	47	1.0	16.5	7.3
Cu	2.8	62	15.8	0.05	6.22	2.6
Cd	0.22	1.2	0.58	0.03	0.29	0.13
Ag	0.24	1.3	0.66	0.02	0.29	0.15

N.A. No Analizado

(1) Word y Mears (1979).

mexicana mediante especiación operacional con los valores señalados por Bruland *et al.* (1974) en tres cuencas del Sur de California, E.U.A. (Tabla XIV) se observa que los valores de metales traza en la fracción reducible (intercambiable, carbonatos y oxihidróxidos de Fe y Mn), en la de materia orgánica y en la residual son inferiores en los sedimentos examinados en la región marina mexicana, exceptuando únicamente a la Ag en la fracción reducible. Es necesario destacar, que los valores presentados por Bruland *et al.* (1974) se basan en el tratamiento de la muestra total del sedimento, mientras que en esta investigación se trató sedimentos en un tamaño de grano menor de 63 μm .

Tabla XIV.- Comparación de intervalos de metales traza ($\mu\text{g g}^{-1}$ de peso seco) en distintas fracciones químicas del sedimento colectado en la región costera Norte de la Cuenca del Sur de California y este estudio.

METAL	FRACCION	CUENCA DEL SUR DE CALIFORNIA ZONA DE EUA (1)			ZONA FRONTERIZA MEX-EUA
		San Pedro	Santa Monica	Santa Barbara	
Mn	Reducible	32	35	35	6.13-14.1
	Oxidable	18	14	11	1.5-4.3
	Residual	407	301	223	92.7-255.4
Cr	Reducible	8	10	9	1.23-2.04
	Oxidable	9	10	9	1.1-2.7
	Residual	84	71	97	10.5-42.3
Zn	Reducible	16	17	16	0.36-2.94
	Oxidable	11	10	11	< 1.35
	Residual	90	88	80	9.93-20.7
Cu	Reducible	2	2	2	0.12-0.35
	Oxidable	2	2	1	0.12-0.31
	Residual	41	37	26	3.41-6.87
Ag	Reducible	0.6	0.5	0.6	3.6-6.4
	Oxidable	<0.2	<0.1	<0.1	N.D
	Residual	0.8	0.6	0.6	0.033-0.082

N.D. No Detectado

(1) Bruland *et al.*, 1974.

V.- CONCLUSIONES

1.- Este estudio indica concentraciones de Al, Mn, Cr, Zn, Cu, Cd y Ag en sedimentos superficiales de la región costera fronteriza México-E.U.A. Estos elementos muestran una abundancia relativa en los sedimentos de $Al > Mn > Cr > Zn > Cu > Ag > Cd$. Esta investigación mostró además que los metales Zn, Cu, Cd y Ag en forma "biodisponible" presentan concentraciones inferiores a las reportadas para la región fronteriza del área de San Diego, California E.U.A.. El Cr se encontró en la misma concentración.

2.- Los factores controladores que influyen en la distribución y variación de metales en el área de estudio fueron: el contenido de material fino y grado de clasificación (dispersión) del sedimento (63.7 %) y el contenido de material orgánico (30.6 %).

3.- Los factores de enriquecimiento de los metales Mn, Zn y Cu respecto a la razón metal/Al de la corteza terrestre mostraron valores semejantes, mientras que el Cr presentó valores cuatro veces superiores y el Cd y Ag presentaron valores superiores en un orden de magnitud (10 veces).

4.- Las anomalías de enriquecimiento de los metales con el contenido de material fino (arcilla) y material orgánico (COT) se

localizan principalmente en las estaciones de la isobata de los 60 m frente a las Islas Coronado, en la estación A cercana a la desembocadura del río Tijuana y en la estación O frente a las descargas de aguas residuales de la ciudad de Tijuana en Punta Bandera.

5.- Los metales obtenidos mediante especiación operacional mostraron que el Al, Mn, Cr, Zn y Cu se asociaron mayormente con las fracciones resistentes (materia orgánica y residual) del sedimento, mientras que el Cd y la Ag se asociaron a las fracciones más lábiles (intercambiable, de carbonatos y de oxihidróxidos de Fe y Mn).

6.- La Ag ligada con la fracción química intercambiable del sedimento presentó un gradiente de concentración en las estaciones ubicadas frente a las Islas Coronado, en la isobata de los 60 m, lo que evidencia una hipótesis de transporte de las aguas residuales descargadas por Point Loma en la ciudad de San Diego, California, E.U.A., hacia aguas marinas del territorio mexicano.

VI.- BIBLIOGRAFIA

- Breder R.(1982). Optimization studies for reliable trace metal analysis in sediments by atomic absorption spectrometric methods. *Anal. Chem.* 313:395-402.
- Bruland K.W., Bertine K., Koide M y Goldberg D. (1974). History of metal pollution in Southern California Coastal Zone. *Environ. Sci. Technol.* 8(5):425-432.
- De Groot A.J., Zeschuppe K.H. y Solomons W. (1982). Standarization of methods of analysis for heavy metals in sediments. *Hidrobiologia.* 92:689-695.
- Fenex F.E., Span D., Flatau G.N., y Renard D. (1984). Behavior of some metals in superficial sediments of Northwest Mediterranean Continental Shelf, In: *Sediments and Water Interactions*, Peter G. Sly (ed), Springer-Verlag, New-York. pp.353-370.
- Forstner U. y Solomons W. (1980). Trace metal analysis on polluted sediments: Part I: Assessment of Sources and Intensities. *Environmetal Techology Letters.* 1: 494- 504.
- Forstner U. y Whittmann G.T.W. (1981). *Metal Pollution in the Aquatic Environment.* Springer-Verlag, Berlin.
- Friedman G.M. y Sanders J.E. (1978). *Principles of Sedimentology*, Johs Wiley and Sons (ed), New York, pp 788.

- Galehouse J.S. (1971). Sedimentation analysis. In: Procedures in Sedimentary Petrology. Carver R.E. (ed). Wiley-Interscience. pp. 69-94.
- Galloway J.M.(1979). Alteration of trace metal geochemical cycles due to the marine discharge of wastewater. *Geochemica et Cosmochemica Acta*. 43:207-218.
- GESAMP 22. (IMO/FAO/Unesco/WMO/WHO/IAEA/UN/UNEP) Joint Group Of Experts on the Scientific Aspects of Marine pollution, Review of Potentially Harmful Substances: Cadmium, Lead and Tin. Reports and Studies (22).
- Ingram J.S.(1971). Sieve Analysis. In: Procedures in Sedimentary Petrology, Carver R.E. (ed). Wiley-Interscience. New York. pp 49-68.
- Herring J.R. y Abati A.L.(1978). Effluent particle dispersion. Southern California Coastal Water Research Project. Annu. report 1978. El Segundo, Cal. pp.113-125.
- Hodge V., Johnson S.R. y Goldberg E.D.(1973). Influence of Atmospherically transported aerosols on surface ocean water composition. *Geochemical Journal*. 12: 7-20.
- Jenne E.A. y Louma S.N.(1977). Forms de trace elements in soils, sediments and associated water: an overview of their determinationand biological availability. In: Biological Implications of Metals in the Environment. H. Drucker y R.E. Wilddung (eds). U.S. NTIS. CONF-750929. Springfield, Va. pp.110-143.

- Katz A. y Kaplan I.R.(1981). Heavy metals behavior in coastal sediments of southern california: A critical review and synthesis. *Marine Chemistry*. 10:261-299.
- Lanzy R.J. y Mackenzie F.T.(1979). Atmospheric trace metals: Global cycles and assessment of man's impact. *Geochemica at Cosmochemica Acta*. 43:511-525.
- Loring D.H.(1990). Lithium- A new approach for the granulometric normalization of trace metal data. *Marine Chemistry*. 29:155-168.
- Mantoura R.F.C., Dickson A. y Riley J.P.(1978) The complexation of metals whith humic materials in natural water. *Est. Coast. Mar. Sci*. 6:387-408.
- Martin J.H., Bruland K.W. y Broenkow W.W (1974). Cadmium Transpor in the California Current. In: *Marine Pollutant Transfer*. H.L. Windom y R.A. Duce (eds). Lexington, Mass, pp. 159-184.
- Martin J.M. y Whitfield M. (1983). The Significance of River Imputs of Chemical Elements to the Oceans, In: *Trace Metals in the Sea Water*. Wong C.S., Boyle E., Bruland K.W., Burton J.D. y Goldberg E.D.(eds). Plenum Press, New York. pp. 265-296.
- Martin M., Stephenson M.D., Smith D.R., Gutiérrez-Galindo E.A. y Flores-Muñoz G. (1988). Use of silver in mussels as a tracer of domestic wastewater discharge. *Mar. Poll. Bull.*, 19(10): 512-520.
- Martincic D., Kwokal Z., Stoepler M. y Branica M.(1989). Trace metals in sediments from adriatic sea. *The Science of Total Environment*. 84: 135-147.

- Merian E. (1990) Environmental chemistry and biological effects of cadmium compounds. *Toxicological and Environmental Chemistry*, 26: 27-44.
- Myers E.D. (1974). The concentration and isotopic composition of carbon in marine sediments affected by a sewage discharge. Ph.D.Thesis, Cal.Inst.Technol., Pasadena, CA.
- Nishikawa R., Sañudo-Wilhelmy S.A. Y Rivera-Duarte I. (1984) Estado de la contaminación actual en la zona fronteriza México-E.U.A., perspectivas para su control y reducción. Reunión Regional de Ecología del Mar de Cortes. SEDUE 4-6 Abril. La Paz B.C.S. Pp.87-91.
- Olausson F. (1975) Methods for the chemical analysis of sediments. *FAO Fish Tech. Pop.* 137:201-211.
- Rauret G., Rubio R. y Lopez-Sanchez F.(1989). Optimization of Tessier procedure for metal solid speciation in river sediments. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 36: 69-83.
- Rosental R., Eagle G.A. y Orren M.J.(1986) Trace metal distribution in different chemical fractions of nearshore marine sediments. *Estuarine Coastal and Shelf Science*. 22(3):303-324.
- Sañudo-Wilhelmy S.A. y Suarez-Vidal C.E.(1984). Variación temporal de la carga orgánica en las aguas residuales de la ciudad de Tijuana, Baja California, México. *Ciencias Marinas*, 10(2): 107-128.
- SCCWRP (1986). Characteristics of municipal wastewater. Southern California Coastal Water Research Project 1986, pp. 1-5.

- SCCWRP (1987). Characteristics of municipal wastewater in 1986 and 1987. Southern California Coastal Water Research Project. Annu. Report 1987, Long Beach, California, pp. 5-12.
- SCCWRP (1989a). Recent changes and long term trends in the combined mass emissions discharged into the Southern California Bight. Southern California Coastal Water Research Project. Annu. Report 1989, Long Beach, California, pp. 20-28.
- SCCWRP (1989b). Marine Outfalls: 1987 inputs from wastewater treatment plants, power plants, and industrial facilities. Southern California Coastal water research Project. Annu. Report 1989, Long Beach, California, pp. 30-37.
- Schafer H.A.(1980). Characteristics of municipal wastewater. Coastal Water Research Project. Biennial Report 1979-1980., pp. 235-240.
- Schafer H.A.(1982). Characteristics of municipal wastewater. Coastal Water Research Project. Biennial Report 1981-1982, pp. 11-16.
- Schafer H.A.(1984). Characteristics of municipal wastewater. Coastal Water Research Project. Biennial report 1983-1984, pp. 11-20.
- Sinex S.A. y Wrigt D.A.(1988). Distribution of trace metals in the sediments and biota of Chesapeake Bay. Marine Pollution Bulletin. 19(9): 425-431.
- Solomons W. y Forstner U. (1980). Trace metal analysis on polluted sediments: Part II: Evaluation of environmental impact. Environmental Technology Letters, 1:506-

- Stephenson M.D., Martin M., Lange E., Flegal A.R. y Martin J.H.(1979).
Trace metal concentration in the californian mussel, *Mytilus californianus*. California Mussel Watch 1977-1978.
- Sweeney R.E. y Kaplan I.R. (1980). Tracing flocculent industrial and domestic sewage transport on San Pedro Shelf, Southern California, by nitrogen and sulfur isotope ratios. Mar. Environ. Res., 3: 215-224.
- Subramanian V. y Mahanachandran (1990). Heavy metals distribution and enrichment in the sediments of southern East coast of India. Mar. Pollut. Bull. 21(7): 324-330.
- Talbot J.F. (1988). Trace metal in the marine coastal environment and Their effect on Nitrogen recycling. Council for Scientific and Industrial research, CSIR Research Report No.637, Stellenbosch, South Africa.
- Tessier A., Campbell P.G.N. y Bisson M. (1979). Sequential Extraction Procedure for the speciation of particulate trace metals. Analytical Chemistry. 8(51):844-851.
- Tessier A. y Campbell P.G.R. (1987) Partitioning of metals in sediments: Relationships with bioavailability. Hydrobiologia. 149:43-52.
- Wilkinson L.(1988). SYSTAT: The System for Statistics. Evanston, IL: SYSTAT, Inc. 1988.
- Word J.Q. y Mearns A.J. (1979). 60-Meter survey control off southern californian. Southern California Coastal Water Research Project. T.M.No.229. pp.58.

Young D.R., Young C.S. y Hlavka (1973). Sources of trace metals from highly urbanized Southern California to adjacent marine ecosystems, en: Cycling and Control of Metal, U.S. E.P.A. National Environmental Research Center, Cincinnati, OH, U.S.A. pp. 21-39.