

**UNIVERSIDAD AUTONOMA DE BAJA
CALIFORNIA**

**FACULTAD DE CIENCIAS MARINAS
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES OCEANOLOGICAS**

Mercurio en Sedimentos Superficiales en la Costa Noroccidental de Baja
California, México.

TESIS

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

PRESENTA

DIEGO ARMANDO CASAS BELTRAN

Ensenada, Baja California, México, noviembre de 2006.

**UNIVERSIDAD AUTONOMA DE BAJA
CALIFORNIA**

**FACULTAD DE CIENCIAS MARINAS
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES OCEANOLOGICAS**

Mercurio en Sedimentos Superficiales en la Costa Noroccidental de Baja
California, México.

TESIS


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

PRESENTA

DIEGO ARMANDO CASAS BELTRAN

APROBADA POR


Dr. Efraín Abraham Gutiérrez Galindo
Director


M.C. José Antonio Segovia Zavala
Sinodal


M.C. Sergio Raúl Canino Herrera
Sinodal

Ensenada, Baja California, México, noviembre de 2006.

RESUMEN

Con el objetivo de estudiar concentración, distribución espacial y temporal de Hg en la costa noroccidental y en la Bahía de Todos Santos, se colectaron muestras de sedimentos superficiales en la costa noroccidental de Baja California en 1998 y dentro de la Bahía de Todos Santos en 1998, 2002 y 2004. El promedio de la concentración de Hg en la costa noroccidental fue de 58.19 ng g^{-1} muy similar a las reportadas para la CSC (50 ng g^{-1}). En general la influencia antropogénica sobre la distribución espacial fue mínima y puntual. Se encontraron cuatro estaciones enriquecidas en la costa noroccidental, estos valores son inferiores a las concentraciones que representen un riesgo al medio ambiente a corto plazo (150 ng g^{-1}). La Bahía de Todos Santos presentó una disminución significativa de la concentración promedio de Hg de 1998 (58.36 ng g^{-1}) a 2002 y 2004 (27.342 ng g^{-1} y 23.02 ng g^{-1} respectivamente) sugiriéndose que la remoción de Hg ocurre a través de las surgencias en la región y los procesos de metilación que ocurren en los sedimentos.

DEDICATORIA

A MIS PADRES....

POR CREER SIEMPRE EN MÍ
A PESAR DE LOS TROPIEZOS Y
FRACASOS.

AGRADECIMIENTOS

Al Instituto de Investigaciones Oceanológicas y a la Universidad Autónoma de Baja California por el financiamiento del proyecto y por las facilidades para realizar esta investigación.

Al Dr. Efraín Abraham Gutiérrez Galindo por permitirme realizar este trabajo y jalarme las orejas cuando era necesario.

Al M.C. José Antonio Segovia Zavala por sus observaciones y consejos sobre este trabajo.

Al M.C. Sergio Raúl Canino Herrera por las consideraciones prestadas.

Al M.C. Albino Muñoz Barbosa por su disposición y ayuda incondicional durante el proceso de esta tesis, gracias por brindarme su tiempo y amistad.

Al Ocean. Arturo Sequeiros y al M.C. Héctor Atilano Silva por su ayuda brindada en el espectrofotómetro de absorción atómica y por su amistad.

A todos los viejos amigos ORCAS que siempre han estado ahí a pesar de todo: **Steephen**, Geovanni, Gabo y Alex.

A los amigos de toda la vida Alonso, Karla y Silvia Name gracias por creer en mi, y aguantarme en mis etapas más difíciles, en verdad los aprecio.

A Janette y Amparo por jalarme las orejas y preocuparse por mí, gracias chicas.

Un agradecimiento especial a la banda de los pingüinos (Maria, Eder y Ramón) por no solo ofrecerme un lugar donde vivir, sino un hogar y una amistad, gracias chicos por soportarme durante estas 3 semanas que resultaron en más de un año ups!!.

A todas y cada una de las personas que me ayudaron en su momento para que esto fuese realidad

INDICE	Pagina
1. INTRODUCCION	1
2. OBJETIVOS	15
2.1 Hipótesis	16
3. MATERIALES Y METODOS	16
3.1 Descripción del área de estudio	16
3.2 Colecta de muestras	21
3.3 Limpieza de materiales	22
3.4 Análisis de mercurio en sedimentos	22
3.5 Características del sedimento	23
3.6 Cuantificación de materia orgánica en sedimentos	24
3.7 Cuantificación de mercurio en sedimentos	24
3.8 Procesamiento de datos	25
3.8.1 Calculo de enriquecimiento de mercurio en sedimentos	25
3.9 Mercurio normalizado con hierro	26
4. RESULTADOS	26
4.1 Costa noroccidental	26
4.1.1 Mercurio en sedimentos	26
4.1.2 Materia orgánica en sedimentos	27
4.1.3 Tamaño de grano (grados Φ) en sedimentos	30
4.2 Bahía Todos Santos 1998	30
4.2.1 Mercurio en sedimentos	30
4.2.2 Materia orgánica en sedimentos	33
4.2.3 Tamaño de grano (grados Φ) en sedimentos	33
4.3 Bahía Todos Santos 2002	34
4.3.1 Mercurio en sedimentos	34
4.3.2 Materia orgánica en sedimentos	35
4.3.3 Tamaño de grano (grados Φ) en sedimentos	35
4.4 Bahía Todos Santos 2004	36
4.4.1 Mercurio en sedimentos	36
4.4.2 Materia orgánica en sedimentos	39
4.4.3 Tamaño de grano (grados Φ) en sedimentos	39
5. DISCUSIÓN	44
6. CONCLUSIONES	74
7. LITERATURA CITADA	76

LISTA DE TABLAS

		Página
Tabla I	Sitios de muestreo de sedimento superficial, concentración de Hg (ng/g peso seco), porcentaje del contenido de Fe, porcentaje de materia orgánica y promedio del tamaño de grano (grados Φ) en la costa noroccidental de Baja California en 1998.	28
Tabla II	Sitios de muestreo de sedimento superficial, concentración de Hg (ng/g peso seco), porcentaje del contenido de Fe, materia orgánica y promedio del tamaño de grano (grados Φ) en la Bahía de Todos Santos Baja California en 1998.	37
Tabla III	Sitios de muestreo de sedimento superficial, concentración de Hg (ng/g peso seco), porcentaje del contenido de Fe, materia orgánica y promedio del tamaño de grano (grados Φ) en la Bahía de Todos Santos Baja California en el 2002.	42
Tabla IV	Localización de muestreo de sedimento superficial, concentración de Hg (ng/g peso seco), porcentaje del contenido de Fe, materia orgánica y promedio del tamaño de grano (grados Φ) en la Bahía de Todos Santos Baja California en el 2004.	43
Tabla V	Porcentajes de enriquecimiento de Hg, concentración (ng/g peso seco) y ubicación para las estaciones que se salieron del intervalo de predicción 95% Hg vs % Fe en la costa noroccidental en 1998.	50
Tabla VI	Valores de Hg en sedimentos marinos en la Cuenca Sur de California EUA (Schiff & Weisberg, 1999) en ng/g peso seco.	50
Tabla VII	Guías de Calidad de sedimento (ng/g peso seco) de la NOAA (Long et al., 1995) y la ISQG Environment Canadá (ISQG, 1995).	54
Tabla VIII	Matriz de correlación Producto-Momento de Pearson entre la concentración de mercurio (ng/g peso seco), porcentaje de materia orgánica y el promedio del tamaño de grano (grados Φ) en sedimentos superficiales de la costa noroccidental de Baja California en 1998.	54

Tabla IX	Matriz de correlación Producto-Momento de Pearson entre la concentración de metales en sedimentos superficiales de la costa noroccidental de Baja California en 1998.	57
Tabla X	Matriz de correlación Producto-Momento de Pearson entre la concentración de mercurio (ng/g peso seco), porcentaje de materia orgánica y el promedio del tamaño de grano (grados Φ) en sedimentos superficiales de la Bahía de Todos Santos Baja California en 1998, 2002 y 2004.	63
Tabla XI	Matriz de correlación Producto-Momento de Pearson entre la concentración de metales en sedimentos superficiales en la Bahía de Todos Santos Baja California en 1998.	64
Tabla XII	Porcentajes de enriquecimiento de Hg, concentración (ng/g peso seco) y ubicación para las estaciones que se salieron del intervalo de predicción 95% Hg vs % Fe en Bahía Todos Santos 2002.	68
Tabla anexa	Análisis de varianza para observar diferencias entre zonas, obtenidas mediante la Prueba de Kruskal-Wallis a una probabilidad de 95%.	

LISTA DE FIGURAS

		Página
Figura 1	Diagrama de flujo del mercurio post a) y pre b) era industrial	10
Figura 2	Esquema ciclo del Hg en ambientes marinos (tomado de Fitzgerald y Lamborg, 2004).	14
Figura 3	Área de estudio y estaciones de muestreo de sedimentos superficiales en 1998 en la zona norte (♦), centro (■) y sur (▲) de la costa noroccidental de Baja California.	17
Figura 4	Área de estudio (a) y sitios de muestreo de sedimentos superficiales durante (b) 1998, (c) 2002 y (d) 2004 en la Bahía de Todos Santos, Baja California.	20
Figura 5	Distribución espacial de Hg (ng/g peso seco) normalizado con Fe (%) en sedimentos superficiales de la costa noroccidental de Baja California.	29
Figura 6	Distribución espacial de materia orgánica (%) en sedimentos superficiales de la costa noroccidental de Baja California.	31
Figura 7	Distribución espacial del promedio tamaño de grano (Φ) en sedimentos superficiales de la costa noroccidental de Baja California.	32
Figura 8	Distribución espacial de Hg (ng/g peso seco) normalizado con Fe (%) en sedimentos superficiales de la Bahía de Todos Santos, Baja California para a) 1998, b) 2002 y c) 2004.	38
Figura 9	Distribución espacial de materia orgánica (%) en sedimentos superficiales de la Bahía de Todos Santos, Baja California durante a) 1998, b) 2002 y c) 2004.	40

Figura 10	Distribución espacial del promedio de tamaño de grano (Φ) en sedimentos superficiales de la Bahía de Todos Santos, Baja California durante a) 1998 b) 2002 y c) 2004.	41
Figura 11	Relación mercurio-hierro sobrepuesto con respecto a la línea base del Sur de California (Schiff & Weisberg, 1999).	49
Figura 12	Distribución de las estaciones enriquecidas en la costa noroccidental en 1998 de acuerdo con la relación Hg/Fe.	51
Figura 13	Dendograma de análisis de agrupamiento entre metales en la costa noroccidental de Baja California en 1998.	56
Figura 14	Distribución de sedimentos en la Bahía de Todos Santos, B. C. Riveroll-Schroeder, 1985.	62
Figura 15	Distribución de las estaciones enriquecidas en la Bahía de Todos Santos en el 2002 de acuerdo con la relación Hg/Fe.	69

1. INTRODUCCION.

La costa noroccidental de Baja California (CNBC), se encuentra ubicada dentro de la Cuenca del Sur de California (CSC) la cual comprende una extensión de 600 km de línea de costa desde Punta Concepción, California, E.U.A. hasta Punta Colonet, Baja California, México. La CSC, representa un importante medio ambiente biológico, económico, geopolítico y recreacional para los aproximadamente 19 millones de personas (U.S. Census Bureau, 2002). Este medio ambiente marino ha sido un área utilizada permanentemente para la transportación marítima, la recreación, la pesca comercial, así como hábitat de diversas especies y como deposito final de contaminantes de origen antropogénico (Nishikawa et al., 1988). Su densa población costera asociada a su acelerada urbanización e industrialización, en particular, la línea fronteriza de California-Baja California, representan un riesgo potencial de contaminación antropogénica del ecosistema costero de esta región.

En el área costera, en ambos lados de la frontera California-Baja California, diversas fuentes de contaminación han sido identificadas, las cuales incluyen: Descargas de aguas residuales domésticas e industriales, escurrimientos de aguas de tormenta de zonas altamente urbanizadas, dragado de materiales en puertos, aportes vía atmosférica, residuos peligrosos y descargas de plantas termoeléctricas, astilleros, entre otras fuentes (Nishikawa, 1988; Schiff, 2000; Steinberger y Stein, 2004).

En la CSC, en la parte de California, se localizan cuatro plantas municipales de tratamiento de aguas domésticas que descargan diariamente 100 millones de galones de agua tratada por día. Esta infraestructura municipal, incluye las Plantas de Tratamiento de Hyperion, operada por la ciudad de Los Angeles; la Joint Water Pollution Control Plant, operada por el Distrito Sanitario del Condado de Los Angeles; la Planta de Tratamiento No. 2, operada por el Distrito Sanitario del Condado de Orange; y la Planta de Tratamiento de Point Loma, bajo la responsabilidad de la ciudad de San Diego. Estudios muestran, que estas cuatro principales plantas de tratamiento del sur de California presentaron en 1998 un volumen combinado de emisión a la CSC de 1602 litros $\times 10^9$, con un flujo de 4,508 millones de litros por día y una emisión de 0.03 toneladas métricas (1 mt=1000 kg) de mercurio (Steinberg y Schiff, 2003); y en 2002 presentaron 1,426 litros $\times 10^9$, con un flujo de 4,128 millones de litros por día y una emisión de 0.02 toneladas métricas de mercurio, lo cual equivale a 7.3 toneladas anuales de Hg (Steinberg y Stein, 2004).

En la Cuenca de California, en el área correspondiente a Baja California, se localizan cuatro plantas municipales de tratamiento de aguas residuales domésticas: La planta de Punta Banderas, con descarga en la línea costera fronteriza y operada por la Comisión Estatal de Servicio Público de Tijuana (CESPT) la cual presenta a partir de 1998 un flujo de descarga de agua de 130 millones de litros por día (Melendez, J. CESPT, comunicación personal); las plantas de tratamiento operadas por la Comisión Estatal de Servicio Público de Ensenada (CESPE) de El Naranjo, con un flujo de 310 litros por segundo, la

Planta del Gallo con un flujo de 98 litros por segundo y la Planta del Sauzal con un flujo de 32 litros por segundo, las tres con descarga a la zona costera de la Bahía de Todos Santos, ubicada en la ciudad de Ensenada (Mendoza Espinoza, 2001). A nuestro conocimiento, no se tienen estimaciones de descarga de mercurio vía plantas de tratamiento en la costa noroeste de Baja California. Sin embargo, las plantas de tratamiento de aguas residuales domésticas del sur de California y de Baja California han sido consideradas como una fuente primaria de contaminantes a la zona costera (Steinberg y Stein, 2004; Orozco Borbón et al., 2006).

Se ha establecido que las actividades urbanas e industriales en áreas costeras introducen cantidades significativas de metales pesados en el medio ambiente marino, causando disturbios permanentes en el ecosistema marino costero (Berrow, 1991). Las concentraciones de diversos contaminantes han mostrado que covarían con la emisión de aguas residuales domésticas y con los escurrimientos de aguas aledañas a su localidad de descarga (Phillips y Hershelmann, 1996). Se demostró que los metales pesados están presentes en las aguas marinas en forma disuelta y sólida por lo tanto juegan un rol en los ciclos biogeoquímicos. Estos metales son rápidamente removidos al sedimento vía la adsorción en partículas superficiales, la precipitación y la incorporación en el material biogénico (Morford y Emerson, 1999; Cho et al., 1999). También, varios metales pueden ser incorporados al ecosistema marino como resultado de las actividades humanas, creando concentraciones anómalas en sedimentos costeros donde el desarrollo industrial (puertos) es intenso (Valdés et al., 2005).

Es conocido, que el sedimento juega un rol importante en la dinámica fisicoquímica y ecológica de los metales pesados en el sistema acuático (Mathew et al., 2003). Los metales pesados cuando entran en las aguas estuarinas, muchos de ellos son rápidamente adsorbidos por la materia suspendida y removidos al sedimento del fondo (De Groot et al., 1976).

Trabajos realizados por Bryan y Langston, (1992) y González Caccia *et al*, (2003), indican que las concentraciones de metales en sedimento usualmente exceden tres o cuatro ordenes de magnitud a los metales presentes en la columna de agua. Como consecuencia, los metales originados por las actividades humanas pueden ser mejor identificados por el análisis de sedimentos que mediante la cuantificación de la concentración del metal en solución (Forstner y Wittmann, 1981). Las evaluaciones de metales pesados en sedimento juegan un rol clave para la identificación de fuentes contaminantes en los sistemas acuáticos Green-Ruiz y Páez-Osuna,(2003).

En los años recientes, se ha dado especial atención a la composición química de los sedimentos marinos en las regiones costeras aledañas a zonas urbanas e industriales, debido a que su desarrollo está ligado al deterioro de los ecosistemas oceánicos (Mudroch et al., 1988). Los problemas de contaminación en las citadas zonas pueden incrementar las concentraciones de metales pesados en los sedimentos marinos, los cuales pueden estar asociados a las altas concentración de estos elementos en los organismos. Así como también, la carga biodisponible de los metales en los sedimentos costeros pueden afectar la distribución y la composición de comunidades bentónicas marinas

(Kress et al., 2004). Antecedentes muestran que en los sedimentos de sistemas costeros de áreas urbanizadas e industriales contienen cantidades de metales pesados que pueden ser disponibles a los organismos bentónicos y eventualmente estos elementos pueden ser transferidos a niveles tróficos superiores, con ello afectando la cadena trófica marina (Bryan y Langston, 1992). En la CSC, la contaminación de sedimentos ha mostrado tener efectos agudos y crónicos en los recursos biológicos de esta región (Schiff, 2000).

Los sedimentos en la zona costera, están dominados normalmente por partículas terrígenas debido a la aportación importante de material continental. Sin embargo, los sedimentos de áreas de surgencias frecuentes están principalmente compuestos de materia orgánica y detritus de fitoplancton (Valdés et al., 2005). Diversos estudios, indican que las condiciones hidrodinámicas del medio ambiente del fondo; la composición sedimentaria (contenido mineral y de materia orgánica) y el tamaño de grano controlan el comportamiento de metales pesados (Murray y Kuivila, 1990; Dean et al., 1997; Keil y Cowie, 1999). Se ha reportado que la cantidad de metales pesados en sedimentos afectan sus características, particularmente, el tipo y la cantidad de materia orgánica, el tamaño de grano, la capacidad de intercambio catiónica y los constituyentes minerales (Tam y Wong, 1995). La mayoría de los metales pesados están en la fracción de grano fino ($< 63\mu\text{m}$), mayormente debido a su alta área de superficie-tamaño de grano y al contenido de sustancias húmicas (Horowitz y Elrick, 1987; Moore et al., 1989); esta fracción de grano fino tiene un mayor potencial de disponibilidad biológica (Bryan y Langston, 1992; Everaert y

Fischer, 1992). Daka, (1996), menciona que el contenido de materia orgánica y la distribución del tamaño de grano, afectan la concentración de metales en los estuarios.

De acuerdo a Zwolsman et al., (1996), existen tres razones para estudiar la distribución de metales pesados en los sedimentos: (1) Una importante fracción de los metales pesados acumulados en el sedimento existen en forma inestable, haciéndolos biodisponibles para su incorporación en el ciclo de vida de la fauna bentónica. (2) Los sedimentos pueden convertirse en una fuente de metales para la columna de agua, si el equilibrio entre los sedimentos superficiales y la columna de agua se rompe. (3) Datos de metales pesados en sedimentos pueden ser usados para conocer la historia de la contaminación en un sistema acuático, ya que son más reales que las concentraciones de metales pesados disueltos en el sistema de agua. El propósito de este estudio se centra en el tercer objetivo descrito, de manera de proporcionar mediciones de referencia, en condiciones locales, con fines de vigilancia para la implementación de políticas en relación a la protección de la costa noroccidental de Baja California. Pocas restricciones y controles gubernamentales en esta región sugieren la medición de contaminantes en el ecosistema costero de Baja California. Para evaluar la distribución de ciertos metales pesados e identificar las fuentes y los procesos que determinan su comportamiento en el ambiente costero de Baja California, se han realizado estudios en agua (Segovia-Zavala et al., 1998), en sedimentos (Villaescusa-Celaya et al., 2000; Muñoz Barbosa et al., 2004), en organismos (Gutiérrez-Galindo et al., 2003; Segovia-Zavala et al.,

2004). Sin embargo, a nuestro conocimiento no se han realizado estudios extensivos de mercurio en sedimentos en la costa noroeste de Baja California. Los objetivos de esta investigación son: (1) Caracterizar la concentración y distribución espacial y temporal de mercurio en sedimentos superficiales en 100 km de línea de costa desde la zona fronteriza California-Baja California hasta la Bahía de Todos Santos, ubicada en la ciudad de Ensenada. (2) Analizar factores geoquímicos que afectan la concentración de mercurio en los sedimentos y se examina su influencia sobre la distribución de este elemento. (3) Identificar sitios de enriquecimiento de mercurio en los sedimentos.

La extensa aplicación de compuestos de mercurio en la agricultura y en la industria ha tenido como resultado una seria contaminación en el ambiente. Actualmente, el mercurio es un contaminante global debido a las altas concentraciones que han sido detectadas en el fondo del océano, en la atmósfera y en la Antártica y en el Ártico (Fergusson, 1990). Estudios indican que el mercurio es un contaminante tóxico de importancia, debido a su persistencia, a su biomagnificación y a su bioacumulación a través de la cadena alimenticia (USEPA, 1995). La contaminación por mercurio en los sistemas costeros ha sido de gran preocupación ya que su toxicidad representa un daño a la salud humana (Lacerda y Solomons, 1998), el mercurio ha sido incorporado al medio ambiente por diferentes fuentes: La minería, la combustión de combustibles fósiles, por plantas termoeléctricas, por su uso en fungicidas, por bactericidas y por farmacéuticos (Khangarot, 2003). Estudios de balance de masas, han mostrado que el transporte atmosférico y depositación es la vía

dominante de incorporación de mercurio a los océanos del mundo (Rada et al., 1989; Swain et al., 1992). González (1991), menciona que la industria que utiliza mercurio, es una fuente importante de este elemento al medio ambiente acuático y una vez descargado este metal en ríos, en lagos o en las aguas costeras, se acumula en los sedimentos y en la cadena alimenticia acuática. En el sistema acuático, el sedimento es un importante depósito y fuente de mercurio (Shi et al., 2005).

Para comprender la magnitud de este problema es necesario conocer el ciclo de este elemento el cual se define como el flujo continuo de mercurio entre atmósfera, tierra y agua. Este ciclo está basado en el comportamiento del Hg en los diferentes medios, en las reacciones químicas implicadas, así como en parámetros de transporte y su destino final. En cualquier punto de la Tierra, la cantidad de mercurio presente será función de:

- El ciclo global natural.
- El ciclo global perturbado por la actividad humana.
- Fuentes regionales de mercurio.
- Fuentes locales de mercurio.

Para dar valores cuantitativos a dicho ciclo, es necesario conocer las cantidades de mercurio presentes en las diferentes reservas terrestres. Se ha estimado que los océanos son, con diferencia, los mayores reservas de mercurio, con alrededor de 10^{17} g de mercurio principalmente en forma de HgS. Las aguas oceánicas contendrían alrededor de 10^{13} g, la misma cantidad que

suelos y sedimentos conjuntamente; la biosfera, principalmente en forma de biota terrestre, contendría 10^{11} g; 10^8 g la atmósfera y 10^7 g las aguas terrestres. En este balance quedaría sin embargo excluido el mercurio presente en minas y otros reservas subterráneos (Fitzgerald et al., 1991, Nriagu , 1979).

Para conocer las cantidades que se manejan en este ciclo, se han realizado diversas investigaciones, las cuales no son coincidentes entre si, pero estudios recientes indican por ejemplo que de las aproximadamente 200.000 toneladas de mercurio emitidas a la atmósfera desde 1890, aproximadamente el 95% se encuentran en suelos terrestres, alrededor de un 3% en aguas oceánicas y un 2% en la atmósfera. También se estima que entre el 40 y el 75% del mercurio atmosférico actual tiene como origen fuentes antropogénicas.

Partiendo de estos valores, Mason et al 1994. proponen los siguientes diagramas de flujo post y pre era Industrial (Figura 1 a y b respectivamente).

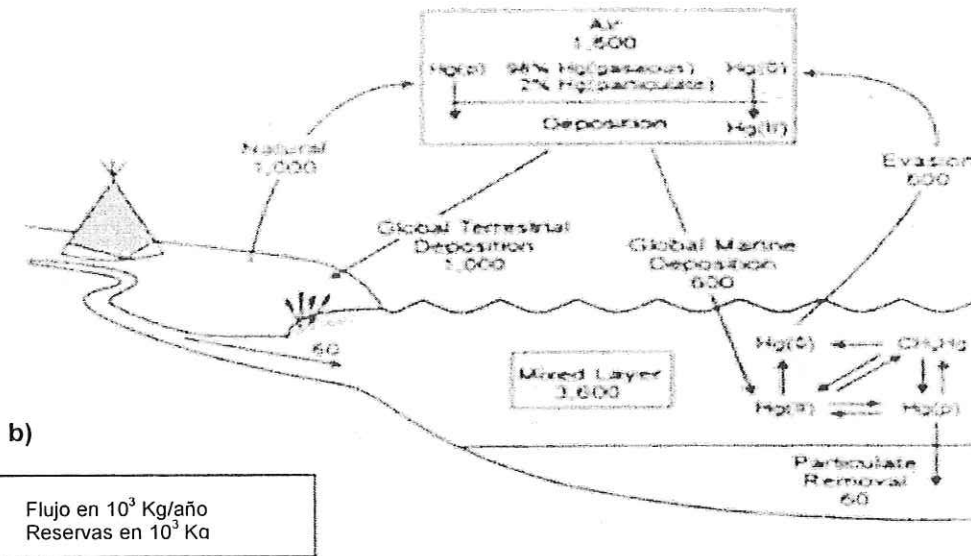
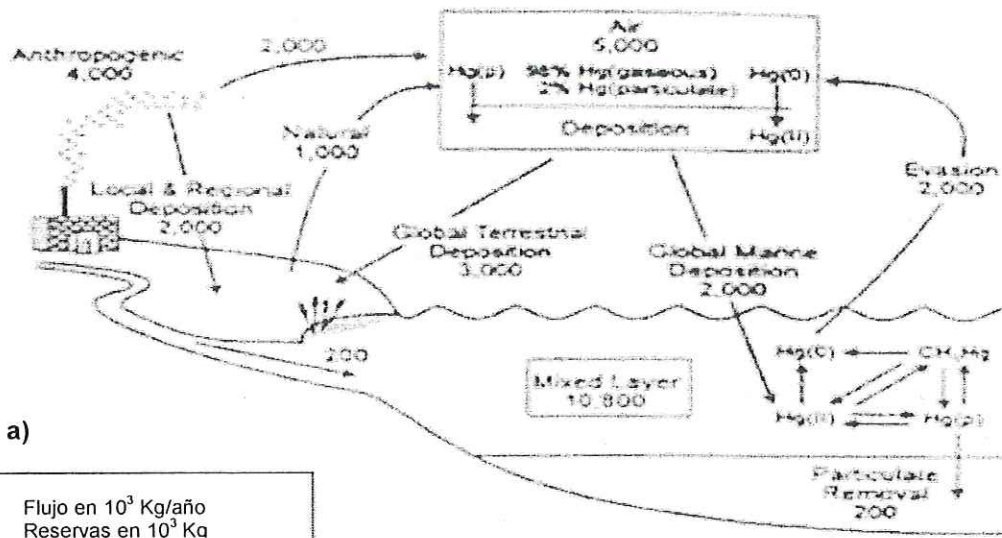


Figura 1. Diagrama de flujo del mercurio post a) y pre b) era industrial

Como se puede observar en la Figura 1 los procesos atmosféricos, son los que rigen el transporte del mercurio, Los procesos que definen el transporte y destino del mercurio en la atmósfera son básicamente las emisiones, la transformación y transporte en la atmósfera y la deposición. La emisión puede tener como origen procesos naturales o bien antropogénicos. Entre los primeros, se encuentran la volatilización del mercurio desde medios acuáticos y marinos, la volatilización a partir de la vegetación, la liberación de gases de materiales geológicos y las emisiones volcánicas. Es importante remarcar que las emisiones naturales de mercurio tienen lugar principalmente en forma de mercurio elemental. En cuanto a las emisiones antropogénicas, éstas están dominadas por procesos industriales y fuentes de combustión de contenido variable en mercurio, pudiendo darse tanto en forma gaseosa (Hg^0 u otras formas oxidadas) como en forma particular. En este segundo caso (forma particular), el mercurio suele encontrarse en alguna de sus formas oxidadas dada la elevada presión de vapor del mercurio elemental. Una vez liberado a la atmósfera, el mercurio tiene un tiempo de residencia que varía bastante en función de la forma en la que se encuentre. Así, el Hg^0 tiene un tiempo de residencia medio de alrededor de un año, mientras que el mercurio oxidado (Hg^{+2}) tiene tiempos de residencia que oscilan entre horas y meses, ya que puede ser depositado con relativa facilidad tanto por vía húmeda como por vía seca.

En contraste con el mercurio inorgánico, el mercurio elemental no es

susceptible a ninguno de los principales mecanismos de deposición seca, a la vez que presenta una muy baja solubilidad en agua. Sin embargo, el mercurio elemental puede ser depositado a través de una serie de mecanismos que implican su conversión a mercurio inorgánico en las propias gotas de agua de las nubes.

El otro aspecto importante, y que es el que interesa en este estudio es el ciclo en ambientes marinos. Para describir correctamente la presencia y flujos de Hg en ambientes marinos, es necesaria una primera clasificación de estos ambientes en aguas costeras y aguas oceánicas.

Las aguas costeras están potencialmente afectadas en mayor grado por especies reactivas de Hg y mercurio particular liberados a la atmósfera por fuentes antropogénicas cercanas. Para algunos estuarios contaminados por Hg, la principal fuente de este contaminante puede llegar a ser la descarga acuática y no la deposición atmosférica. Las atmósferas cercanas a estas aguas costeras pueden contener también una mayor proporción de agentes oxidantes, dando lugar a ambientes más reactivos.

Los flujos de mercurio desde estas aguas costeras incluyen (por orden de significancia): sedimentación del Hg particular, flujo hacia el océano y evaporación a la atmósfera. El mercurio (y en particular el metilmercurio) presenta una clara acumulación en las cadenas alimenticias costeras. Esta bio-acumulación puede ser separada en dos grandes subgrupos, como son la comunidad de micro-invertebrados presente en los sedimentos bénticos y la comunidad de fitoplancton y zooplancton (así como peces plantívoros y piscívoros) que

reside en la columna de agua. En el caso de las aguas oceánicas, el aporte de Hg es mucho menor que el descrito para las aguas costeras. Para estas aguas, el aporte de Hg tiene lugar por deposición desde la atmósfera y por flujos desde las aguas costeras. Estas entradas de mercurio se presume ocurren principalmente en la fase mixta superior. Desde esta capa superior, el mercurio reactivo es transportado (normalmente en forma particular) a regiones o capas oceánicas más profundas donde la metilación ocurre (capas con menor contenido en oxígeno). Además, las partículas que contenían el Hg van degradándose con la profundidad, liberando en consecuencia el Hg al agua. El mercurio es entonces transportado a la fase mixta (a profundidades inferiores a 100 metros), donde es incorporado a la cadena alimenticia. El metilmercurio, puede sin embargo ser también demetilado, dando lugar a mercurio elemental que satura las capas superiores y acaba finalmente volatilizándose a la atmósfera, todos estos procesos se resumen en la figura 2.

Con este panorama general del comportamiento del Hg se puede interpretar mejor las concentraciones de mercurio en sedimentos y su distribución en el medio ambiente.

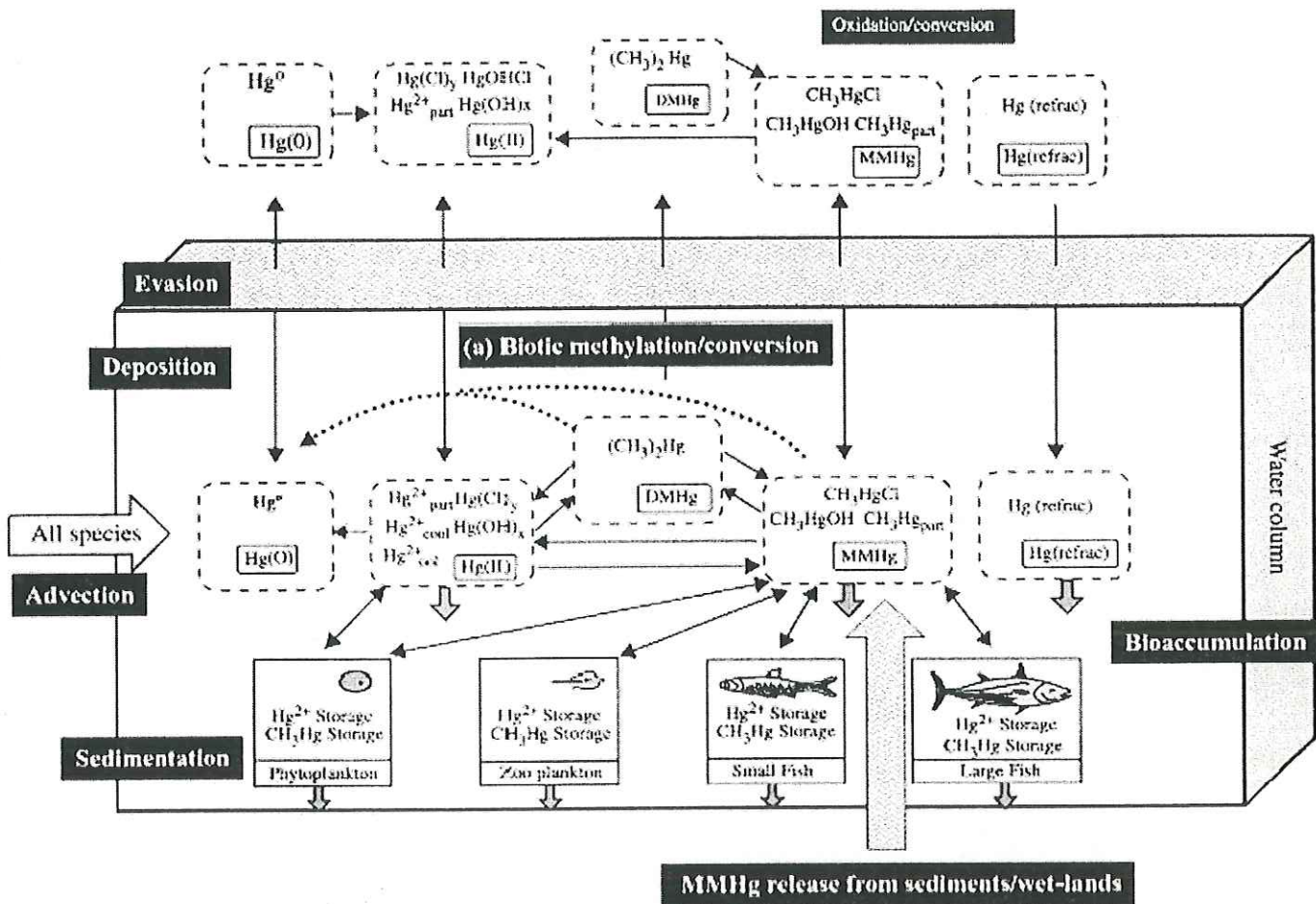


Figura 2. Esquema ciclo del Hg en ambientes marinos (tomado de Fitzgerald y Lamborg, 2004).

2. OBJETIVOS.

a). Caracterizar la concentración y distribución espacial y temporal de mercurio en sedimentos superficiales en una extensión de 100 km de línea de costa desde la zona fronteriza California-Baja California hasta la Bahía de Todos, ubicada en Ensenada, Baja California.

b). Identificar sitios de enriquecimiento de mercurio en los sedimentos de las áreas estudiadas.

c). Analizar factores geoquímicos asociados la concentración de mercurio y examinar su influencia sobre su distribución, así como, la correlación de este elemento con otros metales pesados en el sedimento superficial analizado.

d). Obtener información de referencia base para la comparación futura de los resultados de este estudio, con la finalidad de conocer la variabilidad que ocurra en los niveles de mercurio en sedimento de esta región.

2.1 Hipótesis.

Las concentraciones y la distribución de mercurio en los sedimentos superficiales de la costa noroccidental y la Bahía de Todos Santos de Baja California estarán asociadas a la densidad de población, a la urbanización y a la industrialización de las localidades; así como a las descargas de aguas residuales domésticas, a los escurrimientos de aguas de tormenta y a los eventos de dragado que han sido identificados como fuentes primarias de contaminantes en las localidades costeras de la región. Así como también, el comportamiento del patrón de mercurio en el área examinada, estará asociado a los parámetros geoquímicos del sedimento.

3. MATERIALES Y METODOS

3.1 Descripción del área de estudio.

El área de estudio, comprende la costa noroccidental desde la línea costera de la zona fronteriza de California-Baja California hasta el interior de la Bahía de Todos Santos, ubicada en la ciudad de Ensenada, Baja California (Figs. 3 y 4). Esta región se encuentra dentro de la Cuenca del Sur de California, la cual se extiende desde Punta Concepción, California (latitud 34°30' N; longitud 120°30' W) hasta Punta Colonet en Baja California (latitud 31°00' N; longitud 116°20' W) y con límite con la corriente de California (Dailey et al., 1993). Incluye un área de aproximadamente 78,000 km² con una distancia de línea de costa de 300 km (Dailey et al., 1993).

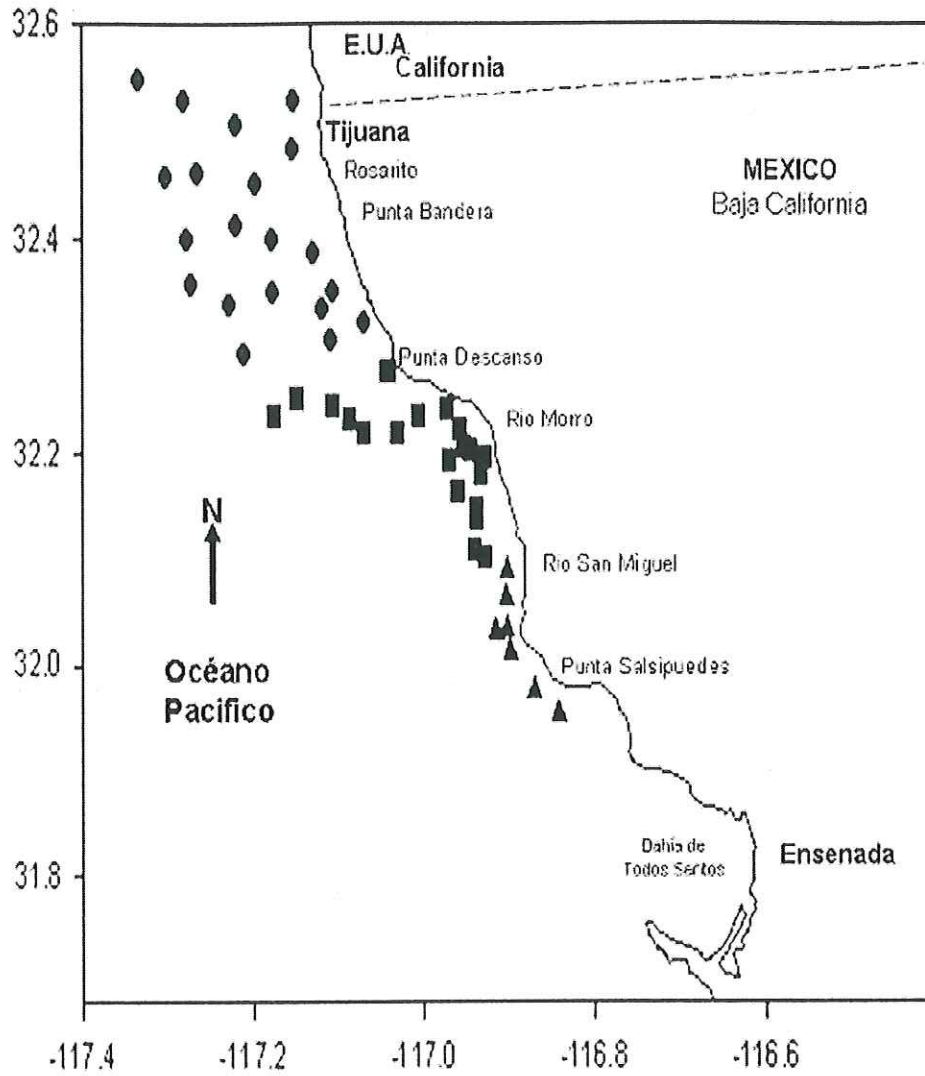


Figura 3. Área de estudio y estaciones de muestreo de sedimentos superficiales en 1998 en la zona norte (◆), centro (■) y sur (▲) de la costa noroccidental de Baja California.

La circulación de las aguas superficiales que fluyen a lo largo de la costa de la Cuenca Sur de California es en forma de eddy en contra de las manecillas del reloj. La temperatura del agua presenta un intervalo de 12°C a 16°C al norte de Punta Concepción y 14°C a 20°C en Baja California (Eber, 1977). La hidrodinámica de la zona de estudio es compleja, el patrón de corrientes se encuentra constituido por un sistema en el cual la corriente de California predomina transportando aguas hacia el sur (Lynn et al., 1982). Dorman y Palmer (1981), afirman que frente a las costas de Baja California se presenta un giro que divide al Sistema de la Corriente de California en dos partes, una que fluye hacia el norte o contracorriente y otra que fluye hacia el sur a lo largo de la costa. El ambiente de fondo dominante en la Cuenca del Sur de California consiste principalmente de arena y sedimento lodosos. En la plataforma generalmente dominan los sedimentos con altos porcentajes de arena (Emery, 1960; Dailey et al., 1993)

El medio ambiente oceánico del sur de California tiene una variación decadal (Smith, 1995), por los eventos El Niño (anormalidad tibia) y la Niña (anormalidad fría). Durante periodos normales la Corriente de California es fuerte, las surgencias en las costas de Baja California se presentan durante todo el año y las más intensas ocurren de abril a julio. Las aguas de advección, provienen de profundidades inferiores a los 100 m y la extensión hacia el mar de la estructura horizontal superficial típica de surgencia se observa hasta 50 km mar adentro (Gomez, 1983). La Cuenca del Sur de California, es un ecosistema rico en

especies: Cerca de 5000 especies de invertebrados, 480 especies de peces y 195 especies de aves son encontrados en esta región (Dailey et al., 1993).

La Bahía de Todos Santos (Fig. 2), se encuentra a 100 km al sur de la frontera de California-Baja California en la latitud $31^{\circ} 43' N$ y $31^{\circ} 54' N$ y longitud $116^{\circ} 36' W$ y $116^{\circ} 49' W$. Es una bahía abierta al océano con un área aproximada de 330 km^2 y una profundidad promedio de 50 m. Entre las Islas de Todos Santos y Punta Banda se encuentra un cañón con una profundidad de 400 m (Secretaría de Marina, 1974). En la costa externa de Punta Banda, se presentan surgencias durante primavera y verano (González y Gaxiola, 1991). Hacia el este de la Bahía se localiza el puerto, con actividades de transportación, de pesquerías y de astilleros. La ciudad de Ensenada cuenta con una población de 450,000 habitantes. Estudios sedimentológicos muestran registros de arenas, limos y arcillas. La acción de las olas y corrientes parecen ser el control de la naturaleza y distribución de los sedimentos en la bahía (Emery et al., 1957). Los principales problemas de contaminación marina están relacionados a las descargas de aguas residuales domésticas, escurrimientos de aguas de tormentas y agrícolas, a las actividades de transportación y astilleros en la rada portuaria (Nishikawa et al., 1988).

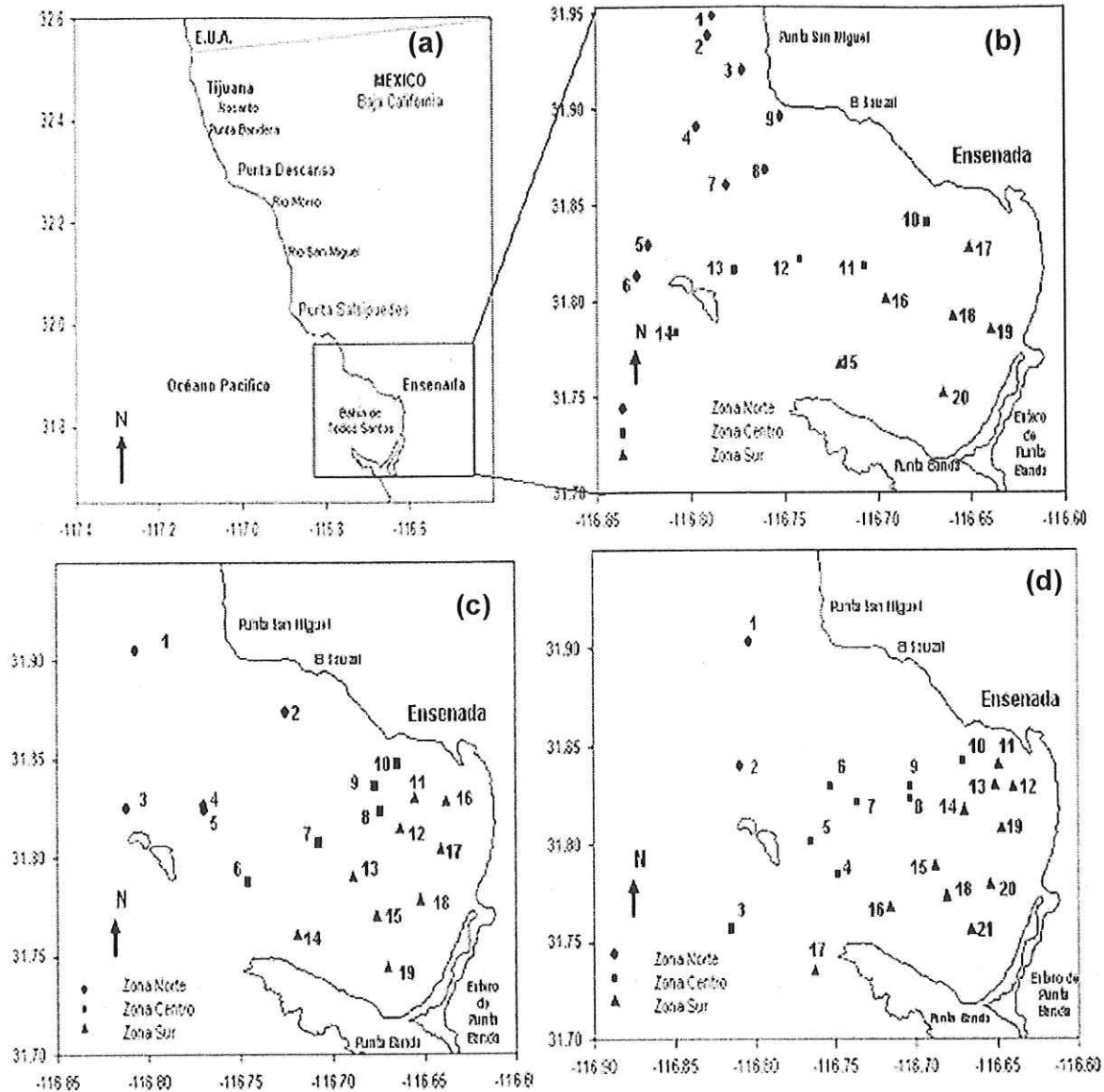


Figura 4. Área de estudio (a) y sitios de muestreo de sedimentos superficiales durante (b) 1998, (c) 2002 y (d) 2004 en la Bahía de Todos Santos, Baja California.

3.2 Colecta de muestras

Costa noroccidental

Para la colecta de las muestras se realizaron dos cruceros oceanográficos: el primero del 31 de agosto al 5 de septiembre de 1998 y el segundo el 21 de septiembre de 1998. Ambos cruceros se realizaron a bordo del barco "Alguita" propiedad de la Fundación Alguita de Long Beach, California. Para la colecta de las muestras se utilizó una draga Van Veen, de la cual se colectó con cucharas de plástico el sedimento superficial (primeros tres cm) de la parte central de la draga,. El sedimento se almacenó en tubos de centrífuga de polipropileno de 50 ml. Posteriormente, las muestras se congelaron hasta su análisis en el laboratorio.

Bahía de Todos Santos

Para la colecta de las muestras se realizaron 3 cruceros oceanográficos: uno en septiembre de 1998, en abril del 2002 y en abril del 2004, el primer crucero se realizó a bordo del barco "Alguita ". Los cruceros del 2002 y 2004 se realizaron a bordo de los buques el "Yaqui" y "Matamoros" ambos propiedad de la Armada de México. Para la colecta de las muestras se utilizó una draga Van Veen, de la cual se colectó con cucharas de plástico el sedimento superficial (primeros tres cm) de la parte central de la draga,. El sedimento se almacenó en tubos de centrífuga de polipropileno de 50 ml. Posteriormente, las muestras se

congelaron hasta su análisis en el laboratorio. La distribución de las estaciones de la costa noroccidental de Baja California se estableció con base a un diseño estratificado de muestreo teniendo como límite la isobata de los 200 m (Steves, 1997), para los muestreos de la Bahía de Todos Santos se utilizó la red de estaciones oceanográficas Facultad de Ciencias Marinas.

3.3 Limpieza de materiales

Todo el material utilizado en los análisis y en la colecta de sedimentos se mantuvo en condiciones de ultralimpieza, siendo previamente lavado con jabón libre de fosfatos, enjuagado con agua destilada, y dejado durante 24 horas en una solución de HCl al 5% para el material de vidrio y en HNO₃ al 5% para el material de plástico. Posteriormente el material era enjuagado tres veces con agua grado Mili-Q y secado a temperatura ambiente.

3.4 Análisis de mercurio en sedimentos

La digestión de los sedimentos se llevó a cabo de acuerdo a los apéndices técnicos de Varian (AA-72, Abril 1987) en planchas de calentamiento, dentro de una campana de extracción. Se pesó aproximadamente 0.5 g de sedimento seco de cada muestra en vasos de precipitado de cristal de 30 ml, a los cuales se les agregaron 3 ml de HNO₃, 9 ml de HCl grado metal traza y 5 ml de K₂Cr₂O₇ como fijador. Para evitar reacciones violentas durante el calentamiento se dejó que la mezcla de ácidos y el sedimento permanecieran a

temperatura ambiente durante 12 horas. Posteriormente, se digirieron durante 4 horas a reflujo constante a una temperatura de $150 \pm 5^\circ\text{C}$ (con vidrio de reloj sobre cada vaso). Inmediatamente después, se transfirió a tubos de centrifuga, posteriormente para su cuantificación se aforaron a 50 ml con agua deionizada.

3.5 Características del sedimento

El análisis de la distribución del tamaño de grano se realizó mediante un analizador láser de partículas Horiba LA-910. A la muestra humedad se agregó hexametáfosfato de sodio como agente dispersante y se colocó en agitación para homogenizar y evitar la sedimentación de las partículas gruesas de la muestra. A continuación se tomó una alícuota con un gotero y se colocó en el recipiente del flujo del analizador. La muestra se encuentra en constante circulación en una mezcla de agua y dispersante que es bombeada por el aparato. Posteriormente la muestra es disgregada con el fin de eliminar agregados mediante un sistema de ultrasonido. El equipo, controlado por computadora analiza la información y reporta los resultados de distribución de tamaño de grano para cada muestra, en forma de diagramas de frecuencia, histogramas y datos estadísticos tales, como la media, moda y desviación estándar. El análisis se basa en el promedio del cruce del área seccional de las partículas, utilizando el índice de refracción del cuarzo en el agua. El control de calidad se lleva a cabo mediante estándares de arenas y esferas de polietileno certificadas (Malagamba-Rosshandler, 2004).

3.6 Cuantificación de materia orgánica en sedimento

Los datos que se presentan fueron tomados de Sandoval –Salazar (1999) y de Mandujano-Velasco (No publicados), la cuantificación de materia orgánica fue realizada por el método modificado de Chang (1996).

3.7 Cuantificación de mercurio en sedimentos

La metodología utilizada es la descrita en los apéndices técnicos de Varian (AA-72, Abril de 1987) la cuantificación del mercurio se realizó por la técnica de vapor frío por medio de un espectrofotómetro de absorción atómica marca Varian modelo SpectraAA 220.

En los análisis se llevaron a cabo blancos de prueba y se analizaron estándares certificados para determinar la recuperación de las extracciones, que en este caso fue el estándar certificado Marine Estuarine Standard Sediment (MESS-3; National Research Council of Canada), teniéndose para el estándar certificado un valor promedio 91 ± 1 ng/g peso seco y en el presente trabajo los valores fueron de 89 ± 10 ng/g peso seco. La recuperación del estándar de referencia fue de 97.8%. Todos los reactivos utilizados fueron grado reactivo o superior. El límite de detección fue calculado como tres veces la desviación estándar del estándar menos concentrados (Bruland *et al.*, 1979), el cual fue de 9 ng/g peso seco. Las muestras fueron analizadas en grupos, los cuales consistían: blancos de prueba y sedimentos de referencia. Estos fueron

medidos en cada 10 muestras de sedimento y para controlar la calidad analítica del grupo analizado.

3.8 Procesamiento de datos

3.8.1 Calculo de enriquecimiento de mercurio en sedimentos

El calculo del enriquecimiento del mercurio en sedimentos, se tomó como datos de referencia concentraciones de mercurio de lugares típicamente limpios del sur de California, obtenidos por Schiff & Weisberg (1999). El cálculo se realizó mediante a siguiente ecuación:

Ecuación 1

$$E_{ref} = \left(\frac{[M]_m}{[M]_{ref}} - 1 \right) * 100$$

Donde:

E_{ref} = Factor de enriquecimiento

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

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

De los resultados que se obtuvieron a partir de la ecuación 1, un valor de cero se considera que la concentración de referencia y de la muestra son

iguales, por lo tanto no hay enriquecimiento. Así mismo, valores positivos indican un enriquecimiento y los negativos una posible remoción.

3.9 Mercurio normalizado con hierro

La concentración de Hg total fue normalizado con el porcentaje de Fe de acuerdo a Schiff et Weisberg (1999). Esto con el fin de hacer mas evidente el enriquecimiento de Hg que pudiera existir en las muestras

4 RESULTADOS

4.1 Costa noroccidental

4.1.1 Mercurio en sedimentos

La concentración mercurio en los sedimentos se presentan en la Tabla I. A continuación se describe la distribución espacial del mercurio en el área de estudio. El promedio de concentración de mercurio para las 37 estaciones en la costa noroccidental fue de 58.19 ng g^{-1} con un valor máximo de 96.46 ng g^{-1} y un mínimo de 30.41 ng g^{-1} , ubicado el máximo en la zona norte, comprendida entre Tijuana y Rosarito, y el mínimo en la parte media de la zona centro entre Río Morro y Río San Miguel. Para conocer si existían diferencias significativas en al distribución espacial de la concentración de Hg se dividió el área de estudio en 3 zonas de acuerdo a los criterios de Sandoval-Salazar, (1999). El promedio de la concentración de cada zona fue de 57.26 ng g^{-1} para la zona norte, 57.59 ng g^{-1} para la zona centro y de 62.06 ng g^{-1} para la zona sur. La distribución del Hg normalizado con Fe (Fig. 5) presento concentraciones

promedio de 10 ng/g en la zona norte, para la zona centro las concentraciones se mantuvieron constantes hasta la altura de Río Morro y se redujeron a 5 ng/g en Río San Miguel, la zona sur los valores se incrementaron de 10 hasta 30 ng/g a la altura de Punta Salsipuedes.

4.1.2 Materia orgánica en sedimento

La concentración de materia orgánica en los sedimentos estudiados se presenta en la Tabla I.

Tabla I. Sitios de muestreo de sedimento superficial, concentración de Hg (ng/g peso seco), porcentaje del contenido de Fe, materia orgánica (MO) y promedio del tamaño de grano (grados Φ) en la costa noroccidental de Baja California en 1998.

Estación	Latitud	Longitud	Zona	Hg	Fe*	MO*	Φ
1	32.5486	117.3323	Norte	57.54	1.52	1.16	3.37
2	32.5298	117.2745	Norte	45.58	1.08	0.40	2.66
3	32.5063	117.2192	Norte	33.91	0.79	0.16	1.45
4	32.4602	117.2635	Norte	88.48	0.76	0.40	2.64
5	32.4582	117.2999	Norte	65.84	0.65	4.40	2.93
6	32.4514	117.1976	Norte	38.83	0.59	0.23	2.39
7	32.399	117.1777	Norte	70.58	0.53	0.19	1.73
8	32.3982	117.2761	Norte	96.46	2.42	1.10	4.00
9	32.3581	117.2710	Norte	48.02	1.42	1.49	4.45
10	32.3520	117.1808	Norte	48.75	1.67	0.64	3.26
11	32.3417	117.2302	Norte	54.19	1.06	1.22	3.09
12	32.3329	117.1190	Norte	68.74	2.11	1.17	3.77
13	32.3222	117.0684	Norte	35.45	1.00	0.43	3.09
14	32.3045	117.1086	Norte	49.27	1.94	0.74	3.38
15	32.2965	117.2055	Centro	89.51	1.67	**	3.03
16	32.2760	117.0417	Centro	32.50	0.96	0.34	2.72
17	32.2531	117.1484	Centro	78.41	2.47	**	2.56
18	32.2454	117.1082	Centro	35.77	1.88	1.64	4.01
19	32.2419	116.9710	Centro	53.37	0.99	0.64	4.12
20	32.2368	117.0062	Centro	51.56	2.01	1.36	3.26
21	32.2346	117.1754	Centro	36.63	2.00	**	3.61
22	32.2232	116.9563	Centro	56.50	1.71	1.09	3.61
23	32.2193	117.0294	Centro	46.66	2.30	2.74	3.77
24	32.2065	116.9528	Centro	60.83	1.61	1.17	3.77
25	32.2016	116.9440	Centro	72.93	1.77	1.54	***NA
26	32.1956	116.9267	Centro	89.05	0.90	0.76	4.48
27	32.1930	116.9682	Centro	30.41	2.35	2.22	3.70
28	32.1792	116.9313	Centro	47.96	1.31	0.71	2.52
29	32.1645	116.9581	Centro	91.89	3.45	2.50	4.12
30	32.1463	116.9371	Centro	39.21	2.16	1.08	3.56
31	32.1032	117.0841	Centro	65.90	3.24	8.57	***NA
32	32.0643	116.9020	Sur	57.50	2.20	1.37	3.29
33	32.0348	116.9005	Sur	60.66	0.61	0.11	2.53
34	32.0305	116.9144	Sur	63.67	1.08	2.80	3.95
35	32.0131	116.8975	Sur	61.74	3.43	3.59	3.68
36	31.9766	116.8690	Sur	59.25	1.43	3.39	3.36
37	31.9528	116.8403	Sur	69.56	1.88	3.15	3.95
Promedio				58.19	1.65	1.47	3.31
Desviación estándar				17.98	0.77	1.64	0.71
Intervalo de valores				(30.41 - 96.46)	(0.53 - 3.45)	(0.16 - 8.57)	(1.45 - 4.48)

* Valores descritos por Sandoval-Salazar, 1999.

** Valores por debajo del límite de detección.

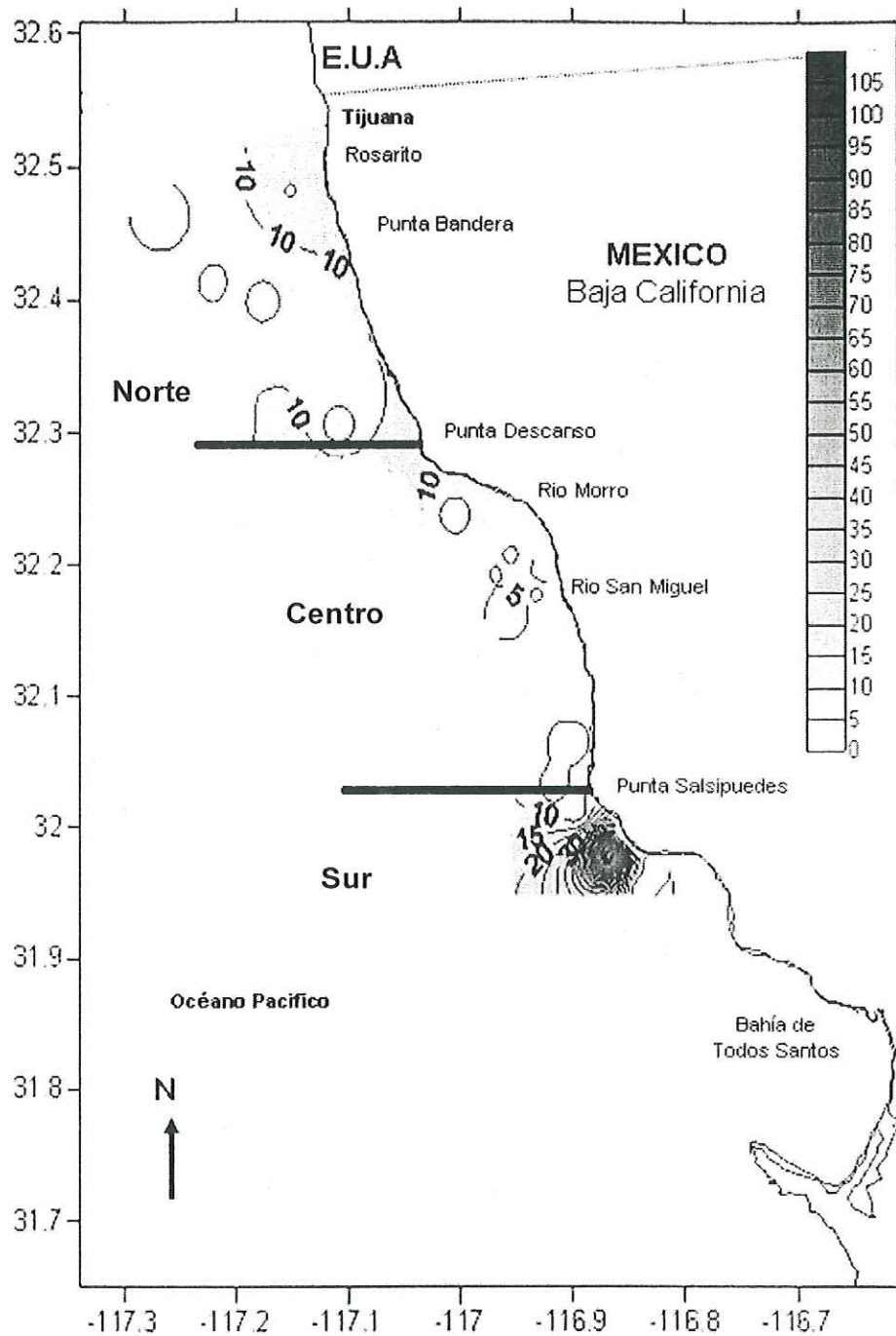


Figura 5. Distribución espacial de Hg (ng/g peso seco) normalizado con Fe (%) en sedimentos superficiales de la costa noroccidental de Baja California.

El promedio del porcentaje de materia orgánica en la costa noroccidental fue de 1.47% con un valor máximo de 8.57% y un mínimo de 0.11%, ubicado el máximo en la zona centro, cercano a Río Morro, y el mínimo en la zona norte próxima a Tijuana (Fig. 6). Los promedios de los porcentajes de cada zona fueron de 0.97% para la zona norte, 1.88% para la zona centro y de 2.4% para la zona sur.

4.1.3 Tamaño de grano (grados Φ) en sedimentos

El promedio del tamaño de grano en la costa noroccidental fue de 3.31Φ con un valor máximo de 4.48Φ y un mínimo de 1.45Φ (Tabla I), ubicado el máximo en la zona centro, a la altura de Río Morro, y el mínimo en la zona norte cercano a la frontera con California, EUA. La distribución espacial del promedio de tamaño de grano se presenta en la Figura 7, donde la parte norte presento un promedio de 3.01Φ , la parte central de 3.52Φ y la parte sur con 3.46Φ .

4.2 Bahía de Todos Santos 1998

4.2.1 Mercurio en sedimentos

En la Bahía de Todos Santos para 1998 el promedio de la concentración de mercurio fue de 58.36 ng g^{-1} , el máximo fue de 81.28 ng g^{-1} y el mínimo de 29.58 ng g^{-1} (Tabla II). El máximo se localizo en la zona norte cercana a las islas, el mínimo se ubico en la parte central de la bahía. Los valores promedio de las zonas de la bahía fueron de 54.72 ng g^{-1} para la parte norte, 50.52 ng

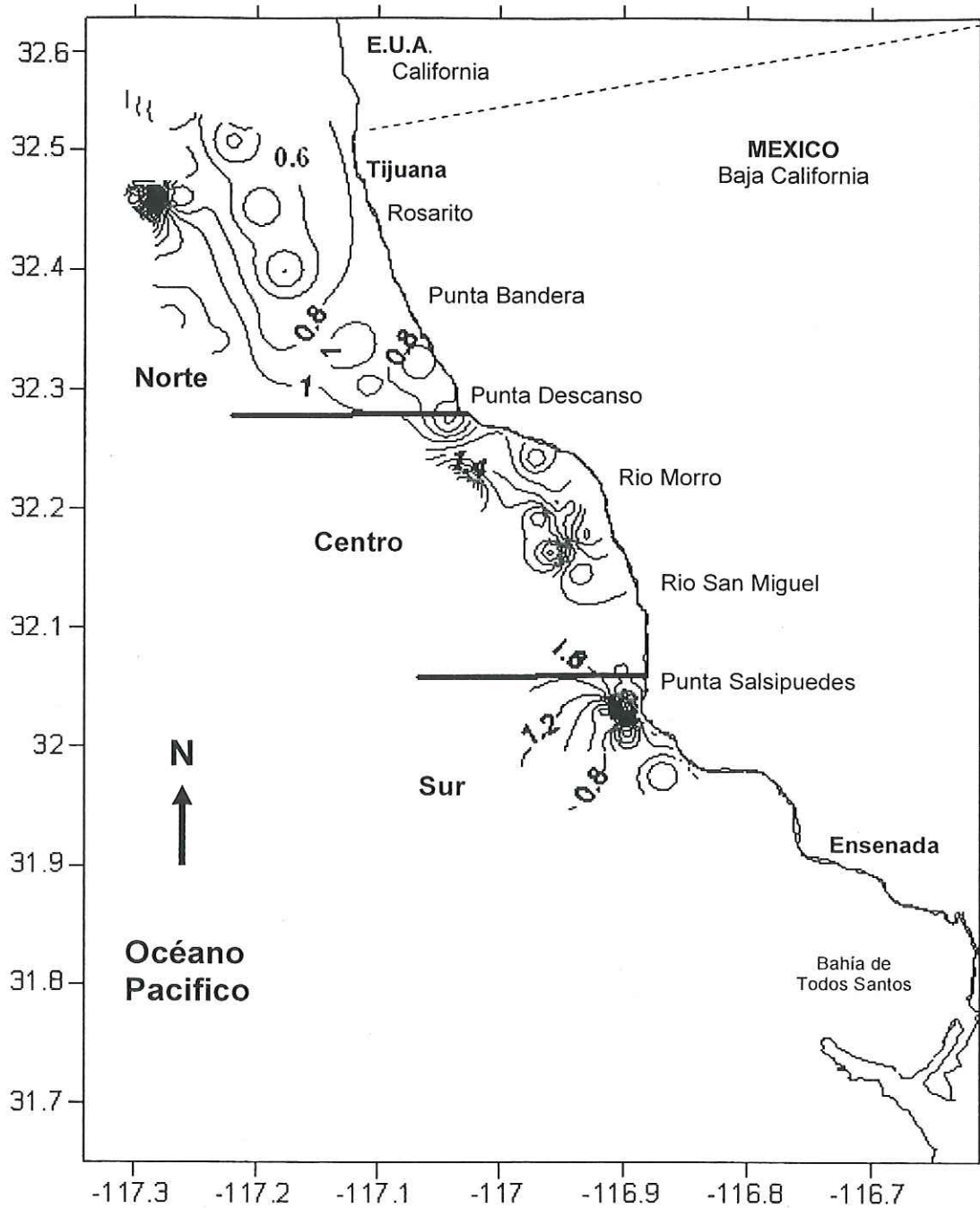


Figura 6. Distribución espacial de materia orgánica (%) en sedimentos superficiales de la costa noroccidental de Baja California.

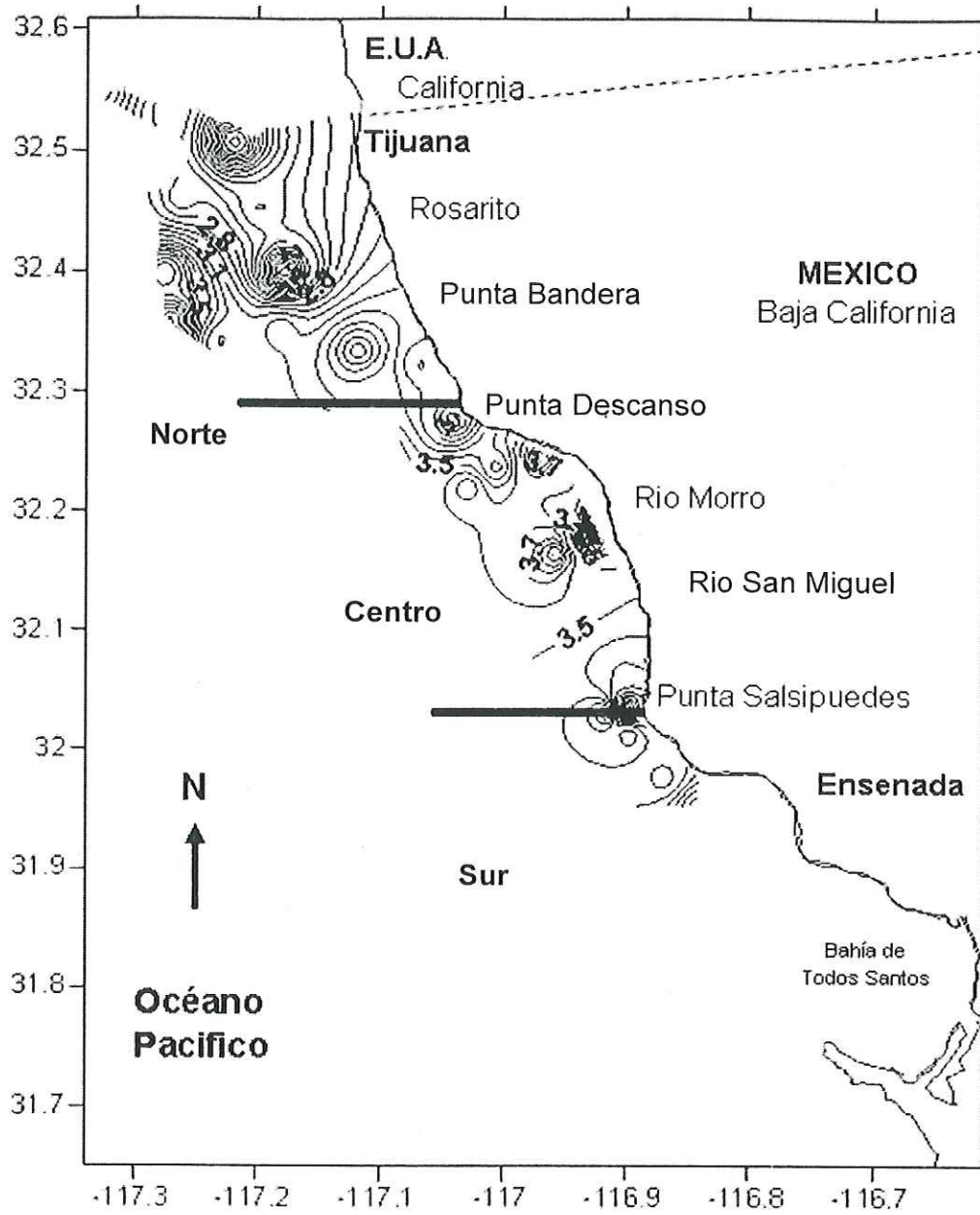


Figura 7. Distribución espacial del promedio tamaño de grano (Φ) en sedimentos superficiales de la costa noroccidental de Baja California.

g^{-1} para la parte central y de 63.46 ng g^{-1} para la parte sur. La distribución espacial de mercurio normalizado con hierro (Fig. 8a) muestra como la zona sur tiene las mayores concentraciones (40-60 ng/g) en la zona cercana al cañón de Punta Banda, la parte central de la bahía presento concentraciones de 25-35 ng/g y concentraciones de 40-45 ng/g en la zona cercana a las islas, la parte norte de la bahía presento concentraciones de 30 ng/g en la zona de Punta San Miguel y concentraciones de 30 a 40 ng/g en la zona comprendida entre las islas y El Sauzal.

4.2.2 Materia orgánica en sedimentos

El comportamiento del porcentaje de materia orgánica en la Bahía de Todos Santos para 1998 tuvieron un promedio de 1.43%, el máximo fue de 3.79% y el mínimo de 0.41% (Tabla II). El máximo se ubicó frente a Punta San Miguel, el mínimo se localizo también en la zona norte a altura de El Sauzal, pero más alejado de la costa. La distribución espacial del porcentaje de materia orgánica (Fig. 9a) presento valores promedio de 1.88% para la zona norte, 1.66% para la zona centro y 1.13 % para la zona sur.

4.2.3 Tamaño de grano (grados Φ) en sedimentos

El promedio del tamaño de grano en la Bahía de Todos en 1998 fue de 5.19Φ y el mínimo de 1.59Φ (Tabla II). El máximo se ubico en la zona sur frente a la barra del Estero de Punta Banda, el mínimo se ubico en la zona norte

a la altura de El Sauzal, cercano a las islas. La distribución espacial de tamaño de grano (Fig. 10a) muestra como el norte tiene un promedio de 3.11Φ , mientras que para el centro es de 3.8Φ y finalmente el sur presenta un promedio de 4.08 .

4.3 Bahía de Todos Santos 2002

4.3.1. Mercurio en sedimentos

En el 2002 en la Bahía de Todos Santos el promedio de la concentración de mercurio fue de 27.342 ng g^{-1} y fue significativamente inferior ($P < 0.005$) a la presentada en 1998, esto también se vio reflejado en el máximo y el mínimo que fueron de 62.25 ng g^{-1} y 13.84 ng g^{-1} (Tabla III), ubicadas en la zona norte cercana a frente a Punta San Miguel y en la zona sur muy próximo a la zona portuaria respectivamente. La parte norte de la bahía presentó una concentración promedio de 36.43 ng g^{-1} , mientras que la zona centro presentó una concentración de 21.38 ng g^{-1} y finalmente la zona sur presentó una concentración promedio de 24.20 ng g^{-1} . La distribución espacial del Hg normalizado (Fig. 8b) muestra como la zona norte las concentraciones varían desde los 18 ng g^{-1} en la zona comprendida entre Ensenada y El Sauzal, hasta valores entre 20 y 36 ng g^{-1} frente a Punta San Miguel, y valores entre 28 y 36 ng g^{-1} en las inmediaciones de las islas. La porción central de la Bahía Todos Santos presentó concentraciones de $16-18 \text{ ng g}^{-1}$ cercano a la ciudad de Ensenada y concentraciones que varían desde los 18 ng g^{-1} hasta

los 28 ng g⁻¹ en las cercanías de las islas, la parte sur presentó concentraciones entre 16 y 20 ng g⁻¹.

4.3.2 Materia orgánica en sedimento

La concentración de materia orgánica en los sedimentos estudiados se presenta en la Tabla III. Todos los resultados están expresados en porcentaje de peso seco.

De manera similar a lo obtenido para el mercurio, el promedio del porcentaje de materia orgánica fue significativamente inferior ($P < 0.005$) a la presentada en 1998. Dicho comportamiento también se vió reflejado con un valor máximo (2.79%) y un valor mínimo (0.19%) en la zona centro entre las islas y Punta Banda y en la zona sur cercano a la boca del estero de Punta Banda respectivamente. La distribución espacial del porcentaje de materia orgánica aunque se muestra en la figura 9b, en la que la parte norte tiene porcentajes de 0.49% mientras que la parte central, tiene porcentajes que van desde 0.49% en las zona cercanas a la costa hasta 1.54% en la zona comprendida entre las islas y Punta Banda, mientras que para la parte sur de la bahía los porcentajes fueron mas bajos cercanos a la costa (0.34%), hasta valores también de 1.24% en la zona cercana al cañón submarino.

4.3.3 Tamaño de grano (grados Φ) en sedimentos

El promedio de tamaño de grano para el 2002 fue de 3.41 Φ , el máximo fue de 4.01 Φ y el mínimo fue de 2.75 Φ , estos se ubicaron en la zona centro de

la bahía y la zona sur cercano a la barra de estero de Punta Banda respectivamente. La distribución espacial del tamaño de grano promedio se muestra en la Figura 10b, la zona centro presento el tamaño mas fino con un promedio de 3.64Φ , seguida de la zona norte con un promedio de 3.53Φ , y por ultimo la zona con 3.19Φ .

4.4 Bahía Todos Santos 2004

4.4.1 Mercurio en sedimentos

Se presenta un comportamiento muy similar de este muestreo con respecto al del 2002, ya que no hubo diferencias significativas entre estos dos años ($P > 0.05$, tabla anexa). La concentración promedio fue de 23.02 ng g^{-1} , (Tabla IV) con un valor máximo de 63.467 ng g^{-1} ubicándose en la zona norte cercana a las islas, y un valor mínimo de 10.80 ng g^{-1} dentro de la zona sur en la parte media de la bahía. La concentración promedio en cada zona de la bahía fue para la parte norte de 42.06 ng g^{-1} , la parte central tuvo 23.73 ng g^{-1} y la zona sur presento las menores concentraciones con un promedio de 14.71 ng g^{-1} . La distribución espacial de Hg normalizado con Fe (Fig. 8c), muestra como en la parte norte tiene una concentración que va desde los 11 ng g^{-1} cercano a la ciudad de Ensenada y hasta los 16 ng g^{-1} frente a Punta San Miguel, la parte central presenta concentraciones de $10\text{-}11 \text{ ng g}^{-1}$ cercanos a la costa, y concentraciones de hasta 18 ng g^{-1} en la zona cercana a las islas, la parte sur presento concentraciones inferiores a los 10 ng g^{-1} .

Tabla II. Sitios de muestreo de sedimento superficial, concentración de Hg (ng/g peso seco), porcentaje del contenido de Fe, materia orgánica y promedio del tamaño de grano (grados Φ) en la Bahía de Todos Santos Baja California en 1998.

Estación	Latitud	Longitud	Zona	Hg	Fe*	Materia Orgánica*	Φ
1	31.9480	116.7881	Norte	48.23	1.63	3.00	3.78
2	31.9377	116.791	Norte	50.53	1.63	3.00	3.55
3	31.9197	116.772	Norte	50.73	2.18	3.79	3.27
4	31.8902	116.797	Norte	53.06	1.52	0.41	2.93
5	31.8295	116.823	Norte	81.28	1.93	0.52	2.57
6	31.8133	116.829	Norte	59.02	1.55	**	4.09
7	31.8601	116.781	Norte	32.45	2.30	2.76	***NA
8	31.8682	116.760	Norte	69.60	1.17	0.84	1.59
9	31.8955	116.752	Norte	47.64	2.64	0.74	***NA
10	31.8419	116.674	Centro	56.24	1.94	1.26	4.45
11	31.8190	116.707	Centro	29.58	1.68	1.13	3.30
12	31.8224	116.742	Centro	33.28	3.60	2.72	3.66
13	31.8167	116.777	Centro	79.66	2.63	2.67	4.66
14	31.7852	116.640	Centro	53.88	2.37	0.68	2.92
15	31.7520	116.665	Sur	68.25	2.44	0.37	2.64
16	31.7873	116.726	Sur	78.00	1.45	1.30	4.59
17	31.8276	116.651	Sur	67.65	2.07	1.58	4.02
18	31.7920	116.660	Sur	39.99	1.10	0.78	3.24
19	31.7840	116.809	Sur	75.10	1.35	1.04	3.87
20	31.7668	116.720	Sur	71.13	0.94	**	5.19
Promedio				58.36	1.91	1.43	3.69
Desviación Estándar				16.14	0.64	1.14	0.75
Intervalo de valores				(29.58 - 81.28)	(0.94 - 3.60)	(0.41 - 3.79)	(1.59 - 5.19)

* Valores descritos por Sandoval-Salazar, 1999.

** Valores por debajo del límite de detección.

*** NA No Analizada

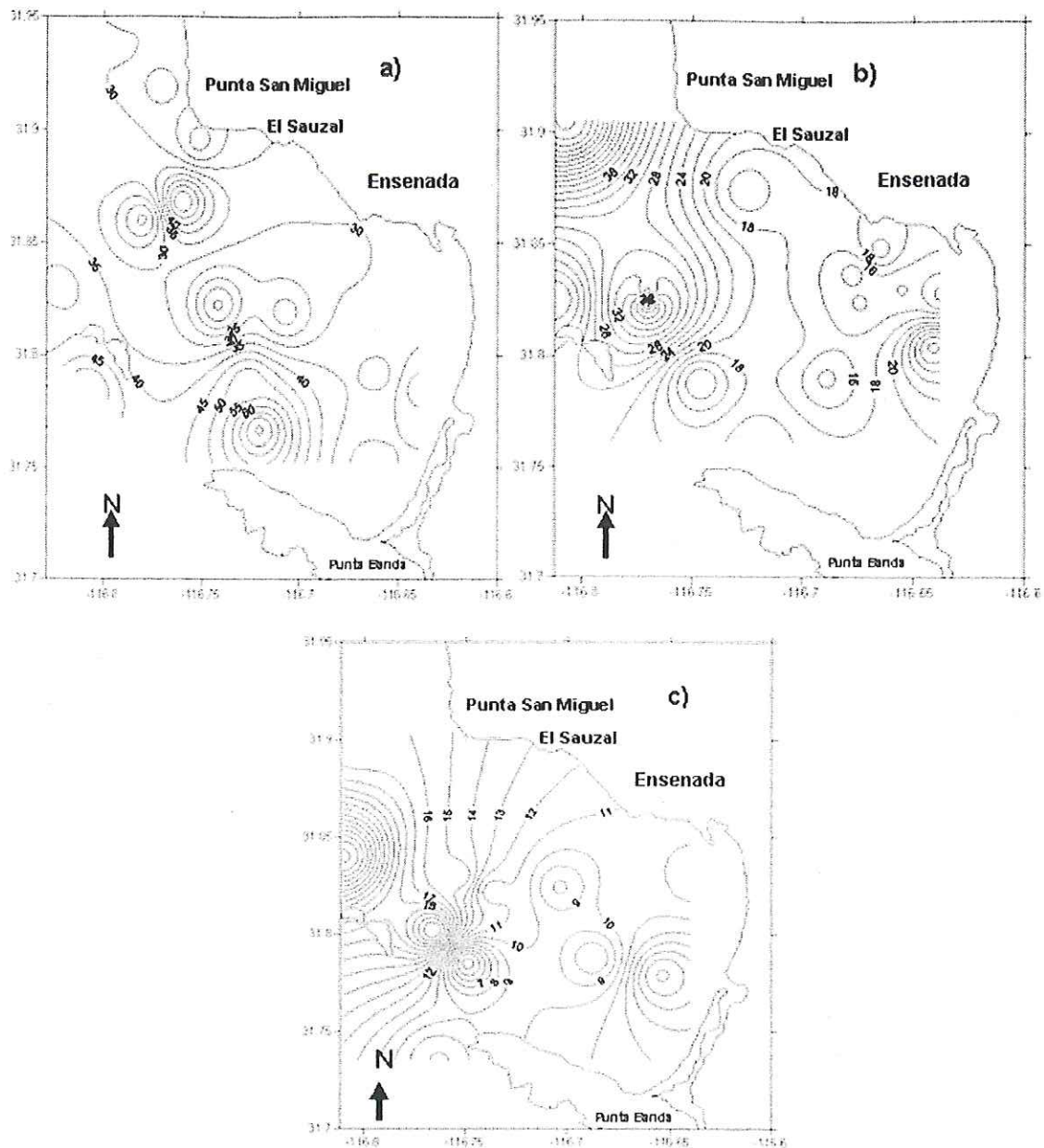


Figura 8. Distribución espacial de Hg (ng/g peso seco) normalizado con Fe (%) en sedimentos superficiales de la Bahía de Todos Santos, Baja California para a) 1998, b) 2002 y c) 2004.

4.4.2 Materia orgánica en sedimento

Para el 2004 no hubo diferencias significativas con respecto al 2002 ($P > 0.05$, tabla anexa), el porcentaje promedio fue de 0.66% (tabla IV), el máximo fue de 2.74% ubicándose este en la zona centro entre la península de Punta Banda y las islas, el mínimo fue de 0.14% dentro de la zona centro en la parte media de la bahía. La distribución espacial de la materia orgánica en el sedimento (Figura 9c), muestra como la parte central tiene porcentajes mayores con un promedio de 1.05%, mientras que la zona norte presenta 0.59% y la zona sur 0.38%.

4.4.3 Tamaño de grano (grados Φ) en sedimentos

Para el 2004 el comportamiento de la distribución fue similar al 2002, el promedio fue 3.76 Φ , con un tamaño máximo de 2.75 Φ ubicado en la zona centro cercano al cañón submarino, un tamaño mínimo de 5.12 Φ próximo a la barra del estero de Punta Banda. La distribución espacial (Fig. 10c), siendo la parte central la que presentaba los granos mas finos con 4.07 Φ , seguida de la zona norte con 3.7 Φ y por ultimo la zona sur con 3.55 Φ .

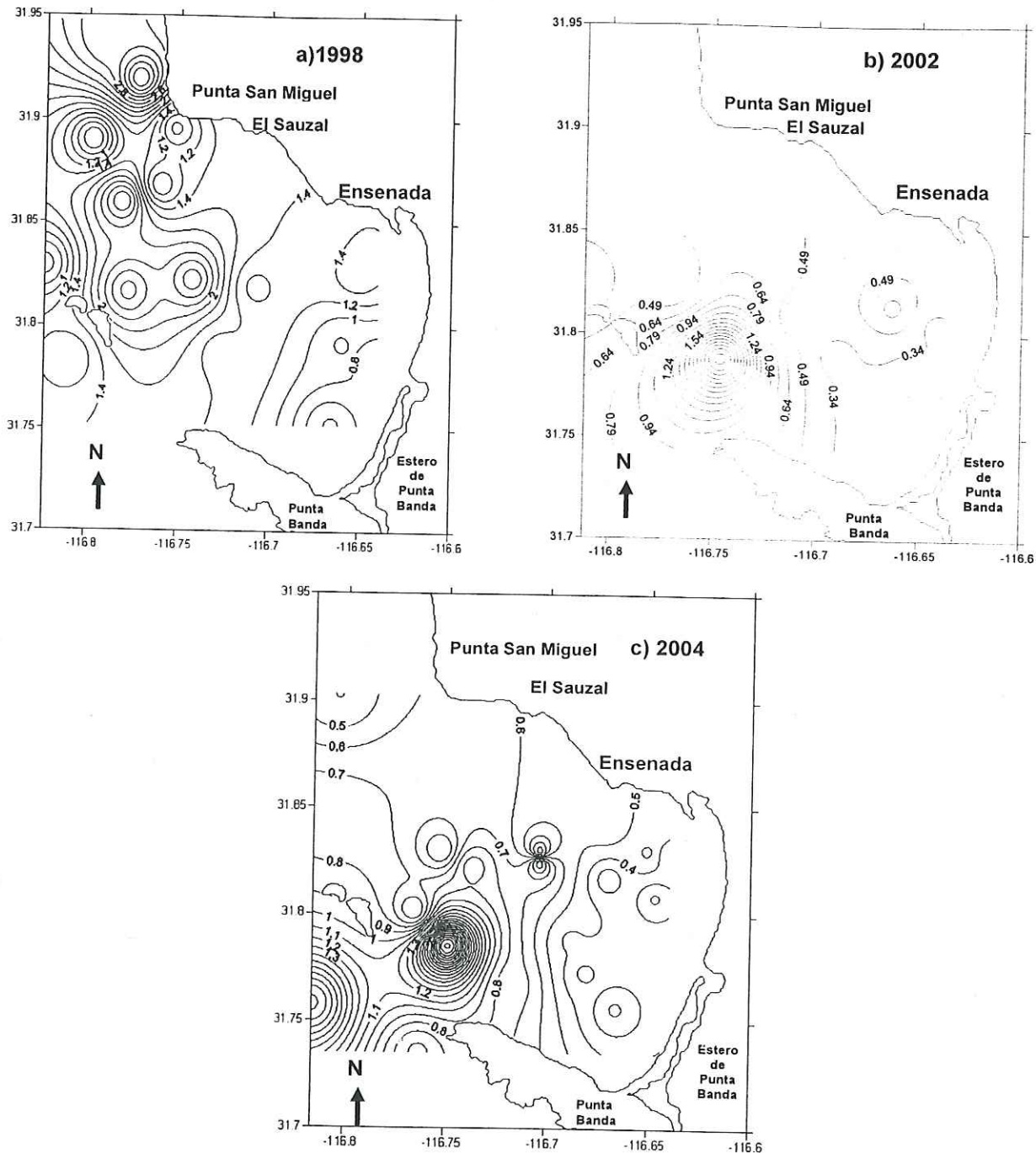


Figura 9. Distribución espacial de materia orgánica (%) en sedimentos superficiales de la Bahía de Todos Santos, Baja California durante a) 1998, b) 2002 y c) 2004.

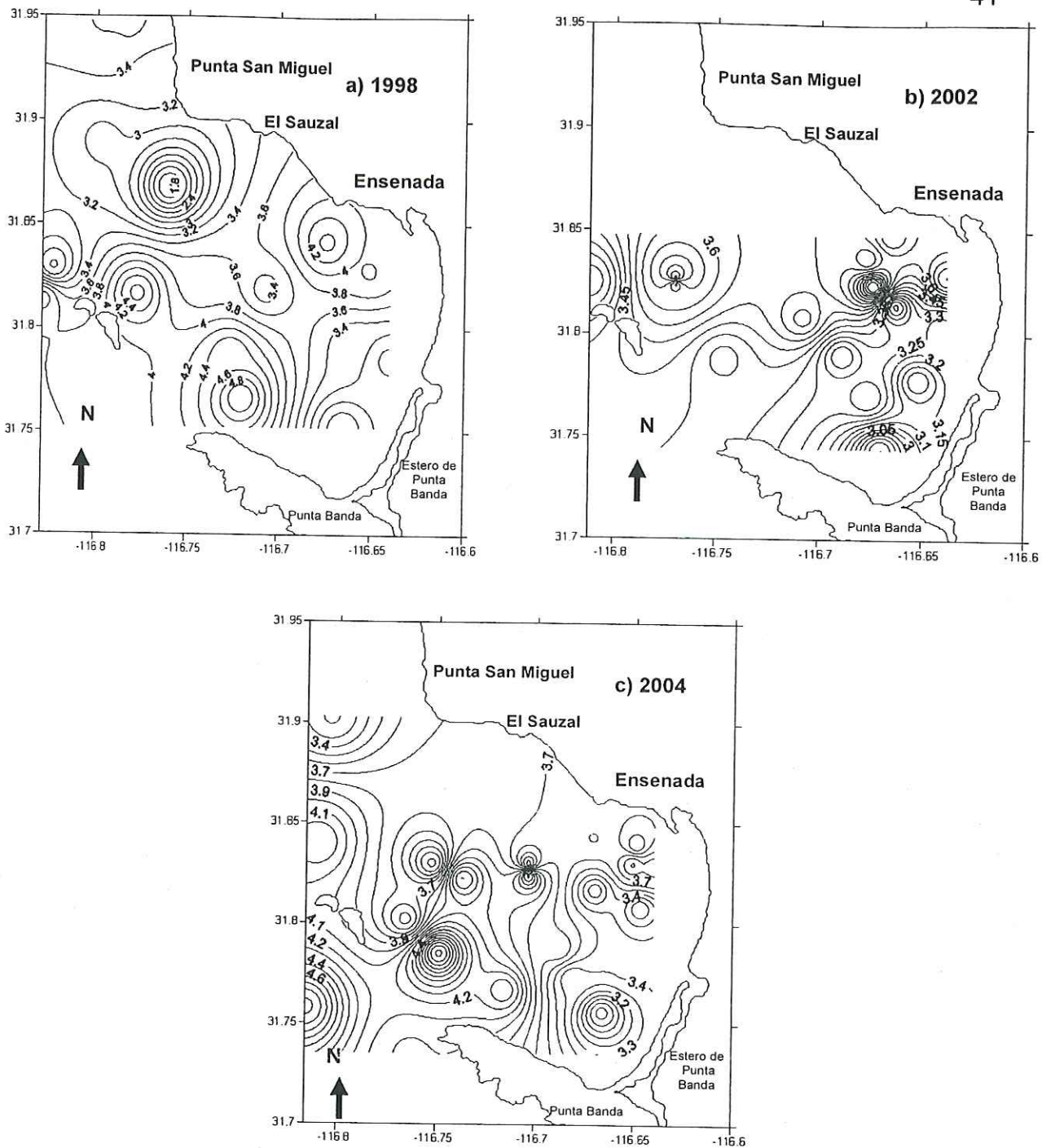


Figura 10. Distribución espacial del promedio de tamaño de grano (Φ) en sedimentos superficiales de la Bahía de Todos Santos, Baja California durante a) 1998, b) 2002 y c) 2004.

Tabla III. Sitios de muestreos de sedimento superficial, concentración de Hg (ng/g peso seco), porcentaje del contenido de Fe, materia orgánica y promedio del tamaño de grano (grados Φ) en la Bahía de Todos Santos Baja California en el 2002.

Estación	Latitud	Longitud	Zona	Hg	Fe*	Materia Orgánica*	Φ^*
1	31.905	116.807	Norte	62.25	1.06	NA***	NA ***
2	31.874	116.725	Norte	18.63	1.26	NA***	NA***
3	31.825	116.812	Norte	22.15	1.38	0.19	3.22
4	31.827	116.770	Norte	38.74	1.50	0.43	3.88
5	31.824	116.770	Norte	40.39	0.87	0.35	3.52
6	31.788	116.746	Centro	14.42	1.17	2.80	3.33
7	31.808	116.708	Centro	19.44	1.04	0.38	3.62
8	31.824	116.674	Centro	15.63	1.14	0.50	4.01
9	31.837	116.677	Centro	25.18	1.91	0.35	3.51
10	31.848	116.665	Centro	32.27	1.55	0.46	3.75
11	31.830	116.655	Sur	24.29	1.76	NA***	NA***
12	31.814	116.663	Sur	**	0.98	0.69	3.08
13	31.790	116.689	Sur	21.83	1.61	0.26	3.16
14	31.761	116.719	Sur	31.14	1.44	NA***	NA ***
15	31.770	116.676	Sur	**	0.95	0.23	3.35
16	31.828	116.638	Sur	13.85	1.20	0.45	3.80
17	31.804	116.641	Sur	29.93	0.98	0.30	3.21
18	31.778	116.652	Sur	**	1.14	0.19	3.01
19	31.744	116.670	Sur	**	0.42	0.20	2.75
Promedio				27.34	1.23	0.52	3.41
Desviación Estándar				12.71	0.35	0.65	0.36
Intervalo de valores				(13.85 -62.25)	(0.42 - 1.91)	(0.19 - 2.80)	(2.75 - 4.01)

* Valores no publicados por Mandujano-Velasco.

** Valores por debajo del límite de detección.

*** NA No Analizada.

Tabla IV. Sitios de muestreo de sedimento superficial, concentración de Hg (ng/g peso seco), porcentaje del contenido de Fe, %materia orgánica y promedio del tamaño de grado (grados Φ) en la Bahía de Todos Santos Baja California en el 2004.

Estaciones	Latitud	Longitud	Zona	Hg	Fe*	Materia Orgánica*	Φ^*
1	31.903	-116.804	Norte	20.66	1.28	0.40	3.19
2	31.84	-116.81	Norte	63.47	2.17	0.78	4.29
3	31.758	-116.816	Centro	**	4.01	2.03	5.03
4	31.785	-116.749	Centro	13.19	3.70	2.74	5.13
5	31.802	-116.766	Centro	41.40	1.81	0.50	3.47
6	31.83	-116.753	Centro	16.51	1.06	0.40	3.17
7	31.822	-116.737	Centro	26.74	2.56	0.96	4.41
8	31.824	-116.704	Centro	20.84	2.66	1.07	4.44
9	31.83	-116.704	Centro	**	1.04	0.14	3.23
10	31.843	-116.671	Centro	**	1.72	0.60	3.71
11	31.83	-116.651	Sur	**	1.44	0.52	3.92
12	31.829	-116.64	Sur	14.69	1.58	0.31	3.88
13	31.84	-116.649	Sur	**	1.41	0.48	3.41
14	31.817	-116.67	Sur	11.24	1.03	0.23	3.14
15	31.788	-116.688	Sur	10.80	1.51	0.38	3.78
16	31.767	-116.716	Sur	**	2.02	0.74	4.38
17	31.735	-116.763	Sur	19.88	2.90	0.57	3.98
18	31.773	-116.681	Sur	**	1.06	0.28	3.31
19	31.808	-116.647	Sur	**	1.23	0.19	3.11
20	31.779	-116.654	Sur	16.92	1.05	0.31	3.42
21	31.756	-116.666	Sur	**	0.54	0.19	2.76
Promedio				23.03	1.80	0.66	3.77
Desviación Estándar				15.20	0.91	0.64	0.65
Intervalo de valores				(10.80 - 63.47)	(0.54 - 4.01)	(0.14 - 2.74)	(2.76 - 5.13)

Valores no publicados por Mandujano-Velasco.

5. DISCUSIÓN

Costa noroccidental de Baja California

Mercurio

El intervalo de la concentración de mercurio en la costa noroccidental, fue restringido en sus valores ya que se observó un valor máximo de 96.46 ng g^{-1} y un mínimo de 30.41 ng g^{-1} , ubicado el primero en la zona norte, comprendida entre Tijuana y Rosarito, y el segundo en la parte media de la zona centro entre Río Morro y Río San Miguel, esto con un promedio para las 37 estaciones en la costa noroccidental de 58.19 ng g^{-1} (Tabla I). Estas concentraciones coinciden con los valores promedio presente en la Cuenca Sur de California en la parte de Estados Unidos (50 ng g^{-1}).

La distribución espacial del Hg resultó homogénea tanto para el Hg total como para el Hg normalizado con Fe, esto debido a que las diferencias entre cada zona no fueron significativas ($P < 0.05$, ver tabla anexa). Este comportamiento es contrario a lo que se esperaría, ya que se deduciría observar un gradiente de mayor a menor concentración debido a la dispersión del mercurio proveniente de las descargas de San Diego y Tijuana, ya que esta zona se encuentra influenciada por el Sistema de la Corriente de California, y que este sistema presenta una velocidad de $10\text{-}15 \text{ cm/s}$, la cual es relativamente baja pero con una amplitud de aproximadamente 300 km . que hace que transporte un volumen variable de agua anual del orden de $1 \times 10^7 \text{ m}^3/\text{s}$ (Dailey et al., 1993). Cabe mencionar que lo anterior solo fue congruente con las estaciones con mayor concentración que se ubicaron en la parte norte y

centro, ubicada la primera a la altura de la frontera México-EU con una concentración de 88.47 ng/g peso seco, y la otra a la altura de planta de tratamiento de Punta Bandera con una concentración de 96.45 ng/g peso seco. En la zona centro se ubicó tres estaciones consideradas altas (9, 15 y 26 ver Tabla I), con concentraciones de entre 89.04 y 91.89 ng/g peso seco, estas estaciones se ubicaron dos ellas a la altura de Punta Descanso y otra en la parte sur de Rió Morro. Este comportamiento de un gradiente norte sur corresponde con otro trabajo en la misma zona en el cual se observó una tendencia a disminuir la concentración de mercurio de norte a sur y de profundo a somero (Nava-Lopez, 2002). Para la identificación de sitios enriquecidos se graficó los valores de las concentraciones sobreponiéndolos a la línea de base propuesta por Schiff y Weisberg (1999), identificandose 4 estaciones enriquecidas (Fig. 11a), estas cuatro estaciones fueron las que presentaron las concentraciones mas altas comprendiendo sus valores entre 88.48 y 96.46 ng/g, con un intervalo de enriquecimiento que va desde el 2.2% hasta 802.36% (estaciones 8 y 4 respectivamente Tabla V), estas estaciones se ubicaron en la parte norte y centro del área de estudio, la mas alta localizada en la zona fronteriza EUA-México, y la segunda en la zona de Bajamar, entre Punta Descanso y Rió Morro (Fig. 12). Estos valores aunque altos en el enriquecimiento, al compararlo con valores promedio de zonas cercanas como la CSC (50 ng/g, Tabla VI) se pueden considerar como normales, u otros lugares del mundo que se encuentran dentro del mismo orden como la Bahía de San Francisco que presenta concentraciones de Hg de 60 ± 10 ng/g

(Hornberger et al., 1999) y el Mar de Yatsushiro con valores de 59 ± 13 ng/g (Tomiyasu et al., 2000). Al comparar las concentraciones mas altas con otros lugares considerados como impactados como lo es la Bahía de Santa Mónica E.U., que presenta valores de 146 ng/g peso seco, el golfo de Trieste con concentraciones de mercurio total desde 64 a 3038 ng/g peso seco y un promedio 504 ng/g (Covelli et al., 2001), o en el caso de los sedimentos superficiales de Yatsushiro en el Mar de Japón con un máximo de concentraciones de mercurio en la Bahía de Minamata de 86 a 3460 ng/g peso seco (Tomiyasu et al., 2000).

Se realizo una comparación del valor mas alto registrado de 96.46 ng/g con los valores de efecto a corto plazo emitidas por la NOAA (150 ng/g) y de las Guías Internas de Calidad de Sedimento de Canadá (130 ng/g ver Tabla VII), estableciéndose que la concentración se encuentra por debajo de estos limites. Estos resultados nos sugieren que en relación a la concentración de Hg total, la costa noroccidental de Baja California es una zona limpia o prístina. Otro aspecto importante a tomar en la Figura 11a es que las estaciones que se encuentran poder debajo de la línea base existe un proceso de remoción de Hg.

Una de las posibles procesos de remoción de mercurio en lo sedimentos son las surgencias que son muy comunes en esta zona, ya que en estudio llevados a cabo en el Pacifico Ecuatorial se encontró correlaciones entre el mercurio gaseoso disuelto provenientes de lo sedimentos y la clorofila, lo sugiere que el mercurio disuelto en las aguas superficiales de las aguas del Pacifico Ecuatorial pueden ser volatizada por el fitoplancton a una forma

inorgánica que es muy probable sea Hg^0 , además en estudios en laboratorio han mostrado que las algas son capaces de convertir mercurio disuelto a Hg^0 . Esto se observó al encontrar altas concentraciones de mercurio gaseoso ocurridas en aguas frías, ricas en nutrientes (condiciones muy semejantes al área de estudio) que caracterizan a las surgencias que incrementaban la productividad biológica en las aguas superficiales, estas aguas superficiales estaban supersaturadas con mercurio elemental, Esto representa un flujo significativo de mercurio a la atmósfera para el Pacífico Ecuatorial. Además se encontró que cuando se normalizaba la producción primaria a nivel global, el efluente de los océanos puede rivalizar con las emisiones antropogénicas lanzadas a la atmósfera. (Kim J.P., Fitzgerald W.F., 1986), ya que el Pacífico ecuatorial emite $0.32 \pm 0.26 \times 10^9$ g/año. Esto es aproximadamente el 4% del flujo total anual de mercurio hacia a la atmósfera (8×10^9 g/año). Si esto lo escalamos a nivel global, sería de $2.9 \pm 1.8 \times 10^9$ g/año, esto es el 36% del mercurio que entra a la atmósfera comparable con las emisiones atmosféricas estimados por Watson que es de 2.4×10^9 g/año.

Otra posible explicación de esta "remoción" de Hg se deba a los procesos que ocurren en el mismo sedimento al ser depositados ya que una vez en el agua, los metales pueden acomplejarse con sustancias orgánicas solubles en el agua intersticial y emigrar a través del sedimento hacia la columna de agua (Sikora & Keeney, 1983) y de esta manera no ser detectados en el sedimento. En este proceso entran en juego las moléculas órgano-sulfurosas,

las cuales son particularmente resistentes a la oxidación y están enriquecidas en sedimentos profundos costeros, los cuales juegan un papel importante en la complejación, solubilización y difusión de los metales, en particular el mercurio (Boulegue et al., 1982; Rasmussen, 1994). Aunque después de la depositación, estos substratos geoquímicas son eficientes sumideros de mercurio, la oxidación de los sedimentos junto con varios procesos puede removilizar el mercurio asociado (Marins *et al.*, 1998).

Estos complejos órgano-mercurio pueden facilitar la metilación del mercurio por la actividad bacteriana aumentando la biodisponibilidad del mercurio hacia la cadena alimenticia acuática y el transporte ambiental (Krishnamurthy, 1992) haciendo que el mercurio total en los sedimentos decrezca. La metilación del mercurio está ligada con el ciclo del azufre en los sedimentos acuáticos, probablemente por la vía de la sulfato-reducción (Campeau et Bartah, 1985; Gilmour et Henry, 1991).

Los sedimentos ricos en sulfuros están relacionados íntimamente con condiciones anóxicas o subóxicas, las cuales se ha reportado que los sedimentos presentan un ambiente subóxico no sulfídico (Berner, 1981), con la zona redox alrededor de los primeros 5 cm de profundidad (Nava-Lopez, 2002). En estos sedimentos suboxicos, es donde se puede encontrar especies oxidadas y reducidas traslapadas en el mismo sedimento, pudiendo representar esto una posible vía de salida para el mercurio, además de la emisión de Hg elemental.

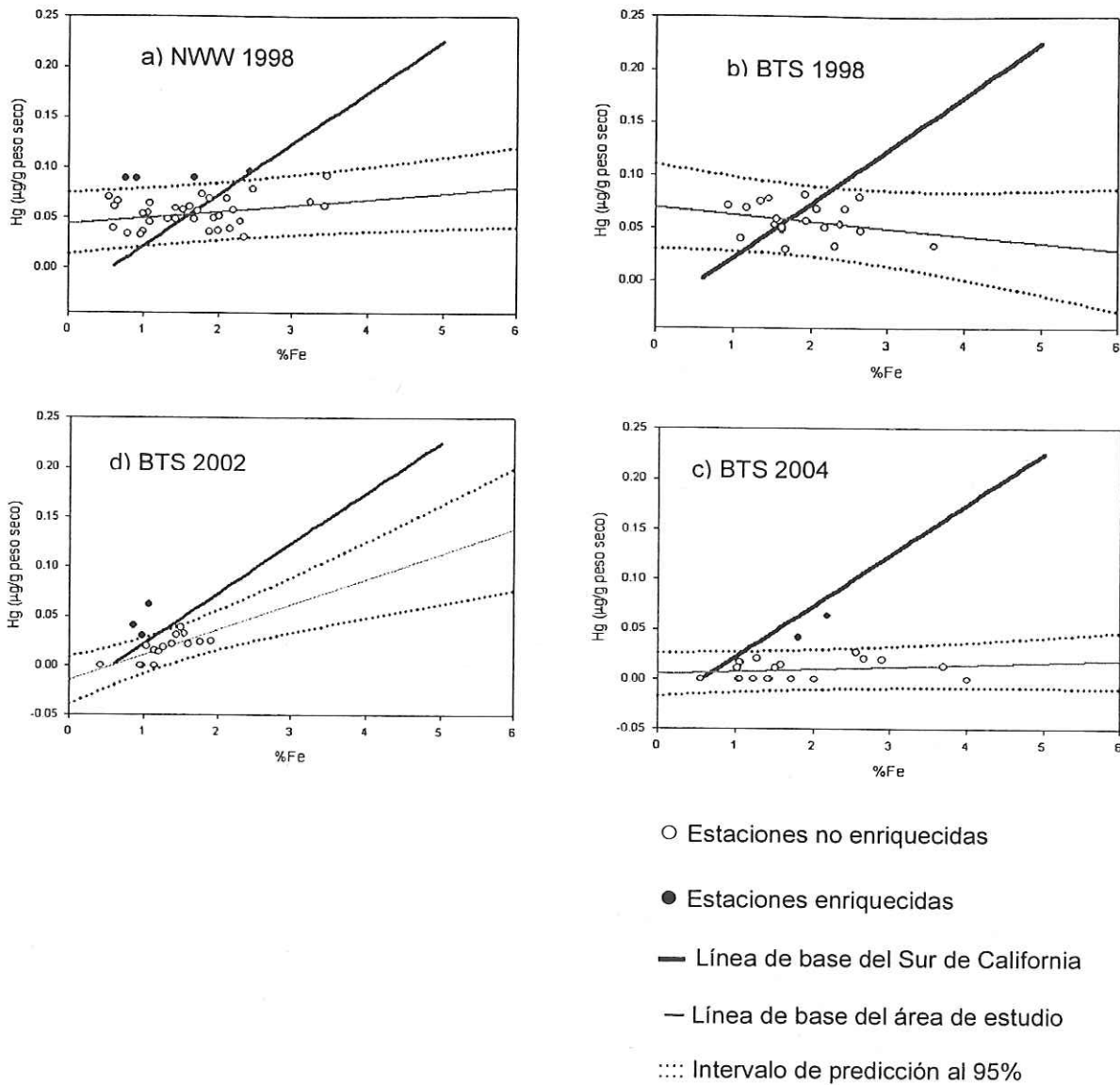


Figura 11. Relación mercurio-hierro sobrepuesto con respecto a la línea base del Sur de California (Schiff & Weisberg, 1999). Las estaciones dentro del intervalo de predicción (○) se consideran no enriquecidas y las estaciones por arriba del intervalo de predicción (●) se consideran enriquecidas.

Tabla V. Porcentajes de enriquecimiento de Hg, concentración (ng/g peso seco) y ubicación para las estaciones que se salieron del intervalo de predicción 95% Hg vs % Fe en la costa noroccidental en 1998.

Estación	% Enriquecimiento	Hg	Zona
4	802.36	88.48	Norte
8	2.20	96.46	Norte
15	59.60	89.51	Centro
26	420.13	89.05	Centro

Tabla VI. Valores de Hg en sedimentos marinos en la Cuenca Sur de California EUA (Schiff & Weisberg, 1999) en ng/g peso seco.

Elemento	Mínimo	Media	Máximo
Hg	< 5	50	580

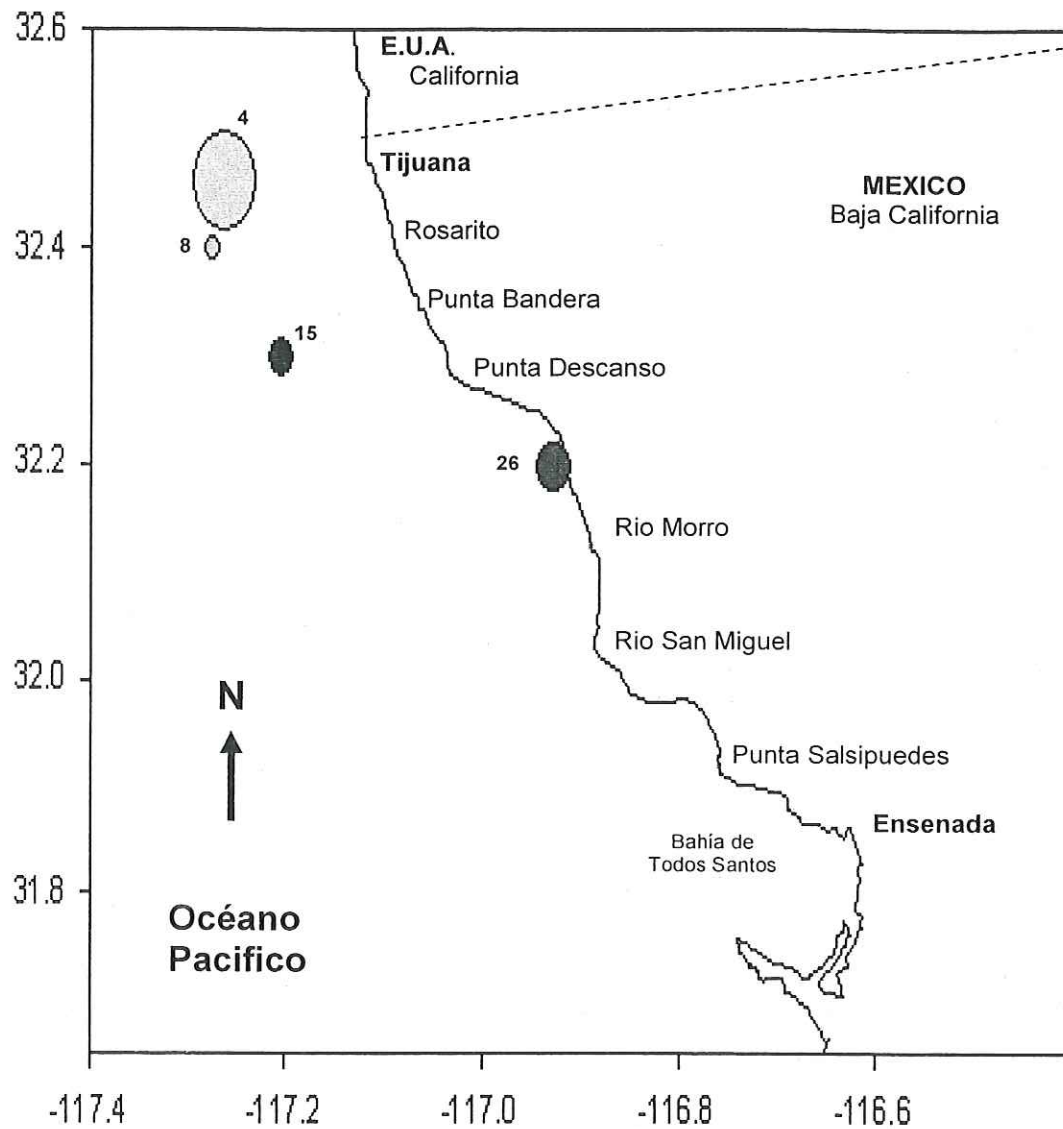


Figura 12. Distribución de las estaciones enriquecidas en la costa noroccidental en 1998 de acuerdo con la relación Hg/Fe. El diámetro es proporcional al enriquecimiento de Hg.

El promedio general para el porcentaje de materia orgánica fue de 1.47% para la costa noroccidental (Tabla II), su distribución espacial presento un gradiente positivo de norte a sur (promedio en el norte 0.98%, centro 1.88% y sur 2.40%), el cual resulto significativo al $P < 0.05$ (Tabla anexa). Lo cual puede sugerir que la dinámica de la zona sur y su depositación son mayores, ya que las otras zonas tienen mas cerca las fuentes de materia orgánica (plantas de tratamiento de San diego y Tijuana), pero la dinámica en cada zona no permite que esta se deposite.

El tamaño promedio de grano fue de 3.31Φ , ubicándose la mayoría como limos y arcillas, la distribución espacial no presentó tendencias (Fig. 7) y se considera homogénea al no presentarse diferencias significativas entre las tres zonas ($P < 0.005$, Tabla anexa). esto coincide con otro estudio realizado en la zona en la cual la abundancia de limos y arcillas, es constante e indican que los procesos de sedimentación han sido similares en la región durante por lo menos los últimos cien años (Nava-Lopez, 2002).

Relación del Mercurio con las otras variables

Para conocer si la materia orgánica y el tamaño de grano pudieran afectar en la distribución del mercurio se realizó una correlación producto-momento de Pearson. La correlacion entre metales pesados con la materia orgánica en lo sedimentos sugiere que la adsorción de esta es significativa y puede ser una ruta viable de entrada de los metales en los sedimentos (Daka et al., 2003). De acuerdo a Summers et al (1996) y Zhang et al. (2002), el área de

superficie de partículas en los sedimentos depende del tamaño de grano y controla los procesos de adsorción de los metales. Para este estudio, el mercurio no correlacionó con ninguna de las dos variables (Tabla VIII), por lo cual se puede sugerir que otros procesos (como las surgencias o los procesos geoquímicos en el sedimento) rigen su distribución espacial. Aunque la materia orgánica y el tamaño de grano sí correlacionaron entre sí, esto pueda deberse a la afinidad que tiene la materia orgánica para adherirse a las partículas finas, tales como limos y arcillas y precipitar junto con ellas.

Antecedentes de estudios señalan que correlaciones entre metales pueden explicar un origen similar, el cual puede ser mineralógico o por contaminación (Conde y García-Montelongo, 2004). Para ubicar el posible origen del mercurio se realizó un análisis de agrupamiento con otros metales descritos en el trabajo de Sandoval-Salazar, 1999 (Figura 11) y una correlación de producto-momento de Pearson (Tabla IX). La plata se ha demostrado que es un excelente trazador de aguas asociada a la descarga de aguas residuales, y una relación con este metal podría inferir un posible aporte por descargas residuales, y en el caso del plomo, una vía de aporte atmosférico es debido a la combustión de gasolina y diesel, característica que comparte junto con el mercurio (Sañudo-Wilhelmy y Flegal, 1992). En este estudio el mercurio no se relacionó con ninguno de los elementos en ambas pruebas., este comportamiento de no correlacionar el mercurio con otros metales, se ha observado en otros trabajos, Mora et al., 2004 en su estudio de sedimentos del

Tabla VII. Guías de calidad de sedimento (ng/g peso seco) de la NOAA (Long et al., 1995) y la Environment Canadá (ISQG, 1995).

Elemento	ERL ^a	ERM ^b	ISQG ^c	PEL ^d
Hg	150	710	130	700

^aERL = Efecto a corto plazo (Effect range low, NOAA).

^bERM = Efecto a mediano plazo (Effect Range Medium, NOAA).

^cISQG = Guías Interinas de Calidad de Sedimento (ISQG, Environment Canadá).

^dPEL = Nivel de Efectos Probables (Probable Effects Level, Environment Canadá).

Tabla VIII. Matriz de correlación Producto-Momento de Pearson entre la concentración de mercurio (ng/g peso seco), porcentaje de materia orgánica y el promedio del tamaño de grano (grados Φ) en sedimentos superficiales de la costa noroccidental de Baja California en 1998. En el análisis se utilizó la transformación \log_{10} para los parámetros. Las correlaciones marcadas (*) son significativas a $P < 0.05$.

		Hg	% MO	Φ
	Hg	1		
Costa noroccidental	% MO	0.253	1	
	Φ	-0.0988	0.0647*	1

Mar Caspio, el mercurio no correlacionó con ninguno de los 18 metales estudiados, ni con el porcentaje de la fracción menor a 63μ ni con el carbono orgánico total. Estos autores afirman que el comportamiento del mercurio está influenciado por otras fuentes distintas a las arcillas y los carbonatos, tales como el aporte terrígeno y los biogénicos. Finalmente cuando no existe una correlación y agrupamiento entre el metal y las demás variables, puede sugerirse que el origen y la distribución del metal, obedece a otros procesos (Conde y García-Montelongo, 2004), como los procesos de remoción en el sedimento explicado anteriormente.

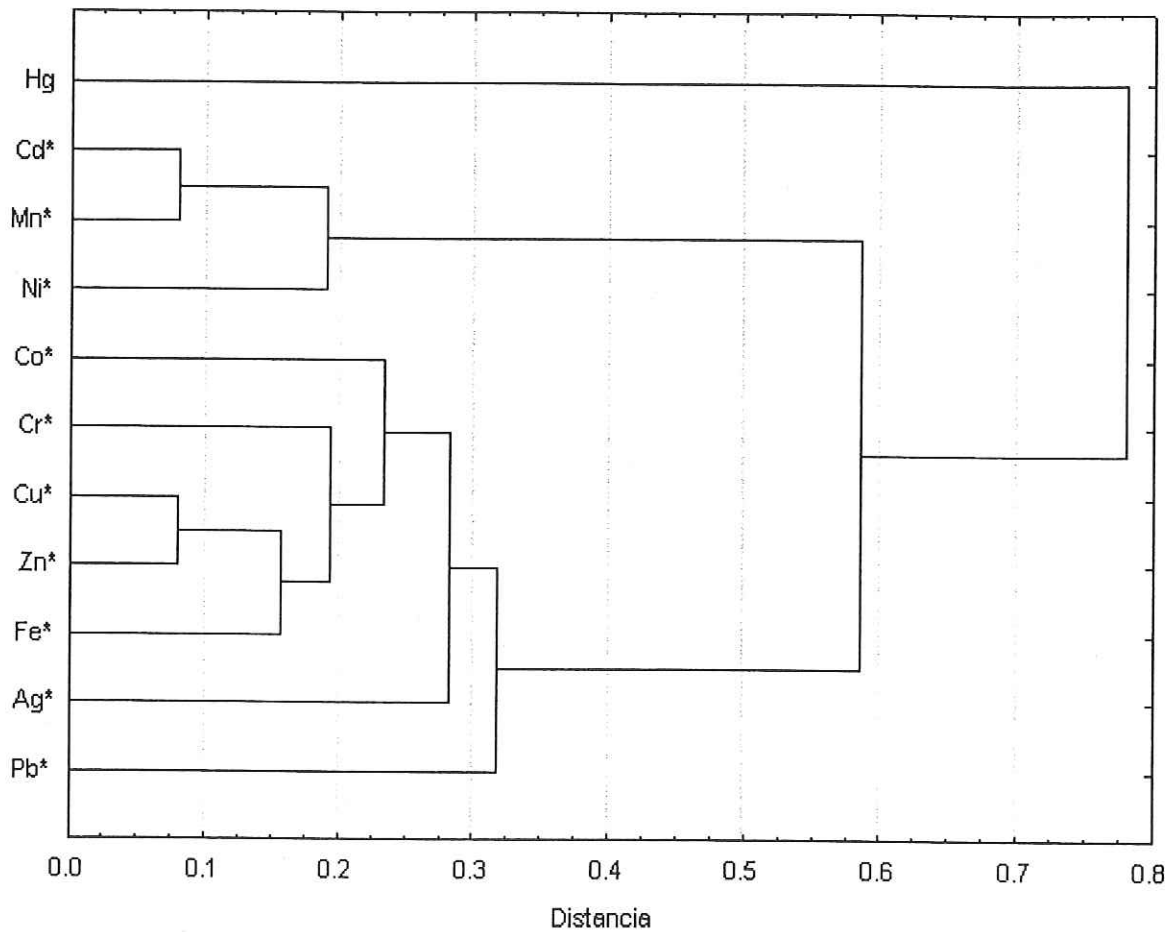


Figura 13. Dendrograma de análisis de agrupamiento entre metales en la costa noroccidental de Baja California en 1998. En el análisis se utilizó la transformación log10 de la concentración de metales.

Tabla IX. Matriz de correlación Producto-Momento de Pearson entre la concentración de metales en sedimentos superficiales de la costa noroccidental de Baja California en 1998. En el análisis se utilizó la transformación \log_{10} de la concentración de metales en sedimentos superficiales tomados de Sandoval-Salazar, (1999). Las correlaciones marcadas (*) son significativas a $P < 0.05$.

	Hg	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn	Ag
Hg	1										
Cd	0.0015	1									
Co	0.219	0.612*	1								
Cr	0.109	0.611*	0.766 *	1							
Cu	0.150	0.596 *	0.666 *	0.724 *	1						
Fe	0.119	0.675*	0.674 *	0.788 *	0.810 *	1					
Mn	0.265	0.336 *	0.419 *	0.500 *	0.874 *	0.607 *	1				
Ni	0.297	0.622 *	0.787 *	0.807 *	0.892 *	0.772 *	0.724 *	1			
Pb	0.207	0.665 *	0.665 *	0.669 *	0.683 *	0.550 *	0.551 *	0.777 *	1		
Zn	0.187	0.589 *	0.724 *	0.806 *	0.921 *	0.843 *	0.793 *	0.863 *	0.627 *	1	
Ag	-0.076	0.386 *	0.574 *	0.524 *	0.670 *	0.649 *	0.504	0.665 *	0.362 *	0.718 *	1

Bahía de Todos Santos 1998

Mercurio

El intervalo de las concentraciones de mercurio en la Bahía de Todos Santos, también fue moderado en el intervalo de sus valores, teniéndose un valor máximo de 81.28 ng g^{-1} ubicado en la zona norte cercana a las islas, y un mínimo de 29.58 ng g^{-1} , en la parte central de la bahía con un promedio de 58.36 ng g^{-1} (Tabla II).

La distribución espacial de mercurio fue homogénea dentro de la bahía, ya que no encontró diferencias significativas entre las zonas ($P < 0.005$, Tabla anexa). Lo cual sugiere que las posibles fuentes de Hg como las plantas de tratamiento o la cementera, no tienen una influencia directa sobre la distribución espacial.

El promedio del porcentaje de materia orgánica en la Bahía de Todos Santos para 1998 fue de 1.43%, muy similar al encontrado en la costa noroccidental, el valor máximo fue de 3.78% y el valor mínimo de 0.41% (Tabla II). La distribución de Hg fue homogénea ya que no se presentaron diferencias significativas ($P < 0.005$, Tabla anexa) entre las tres zonas dentro de la bahía.

En estudios anteriores llevado a cabo por Riveroll-Schroeder, 1985, el patrón de distribución de sedimentos superficiales en la Bahía de Todos Santos comprende tres grupos principales de acuerdo a su tamaño de grano (Fig. 14), el grupo I, consiste en arenas media a fina entre $1 \text{ } \phi$ y $3 \text{ } \phi$ localizados en

Punta Banda, la boca del Estero y la zona comprendida entre Punta San Miguel y las Islas de Todos Santos. El grupo II, esta formado por sedimentos finos a muy finos entre 3 Φ y 5 Φ (limos) ubicados en la parte central de la Bahía, y el grupo III esta constituidos por sedimentos con tamaños mayores a 5 Φ (limos y arcillas) localizado al oeste y al sur de las Islas Todos Santos (Riveroll-Schroeder, 1985).

Los valores obtenidos en este estudio no han variado mucho de los anteriores, ya que siguen el mismo patrón, presentándose una distribución muy similar a la Zona I aunque los valores son un poco mas altos llegando hasta 4 Φ , la parte central coincide con los valores establecidos para la zona II con valores entre 3.4 a 4 Φ . La zona cercana a las islas aunque no llega a valores mayores de 5 Φ , si es la que presenta los valores más altos con respecto a las demás. Por lo anterior, puede decirse que la distribución a lo largo del tiempo no ha variado mucho con los años, lo cual nos indica de un sistema más o menos estable. Lo cual nos sugiere que los mecanismos o procesos que le dan la distribución a lo largo del tiempo no rigen al Hg y que este esta regido por procesos de una periodicidad mucho menor.

Relación del Mercurio con las otras variables

Como en el caso de la costa noroccidental se llevo a cabo una correlación producto momento de Pearson para conocer si la materia orgánica y el tamaño de grano podrían afectar la distribución espacial del Hg,

encontrándose nuevamente que el Hg no correlaciono con ninguna de las dos variables (Tabla Xa), este comportamiento de no correlacionar el mercurio se ha visto en otros trabajos como en el de Denton et al (2005) en el cual no se encontró correlación de la materia orgánica y el tamaño de partícula con el Hg en cuatro puertos de Guam en el Pacífico Sur, atribuyéndose el comportamiento de la distribución a otros procesos, como los procesos diagenéticos. Cabe mencionar que caso contrario al de la costa noroccidental la materia orgánica y el tamaño de grano no correlacionaron entre sí, lo cual puede sugerirnos que las variables que rigen el comportamiento y la distribución del mercurio están más relacionadas con los procesos que ocurren dentro del sedimento.

También en esta zona se llevó a cabo una correlación producto-momento de Pearson con los metales descritos en el trabajo de Sandoval-Salazar, 1999 (Tabla XI), obteniéndose el mismo resultado de un comportamiento muy independiente del Hg con el resto de los metales, lo cual nos sugiere que el origen y los procesos que controlan la distribución espacial del Hg son otros.

Comparación costa noroccidental vs. Bahía de Todos Santos en 1998.

La concentración del mercurio dentro de la Bahía Todos Santos fue muy similar a la presentada en la costa noroccidental, ya que las concentraciones promedio fueron muy similares, aunque ligeramente más altas que las presentes en la costa (58.19 y 58.36 ng/g peso seco respectivamente). El porcentaje de materia orgánica fueron prácticamente iguales siendo 1.47%

para la costa noroccidental y de 1.43% para la Bahía de Todos Santos. En cuanto al promedio de tamaño de grano en la Bahía Todos Santos este fue ligeramente mas fino (3.69ϕ) que el promediado en la costa noroccidental (3.69ϕ).

Estas ligeras diferencias entre la costa noroccidental y la Bahía de Todos Santos, no fueron significativas ($P < 0.05$, Tabla anexa) para los tres parámetros, por lo que se podría decir que la Bahía Todos Santos es una “extensión” que presenta un comportamiento similar a la costa noroccidental.

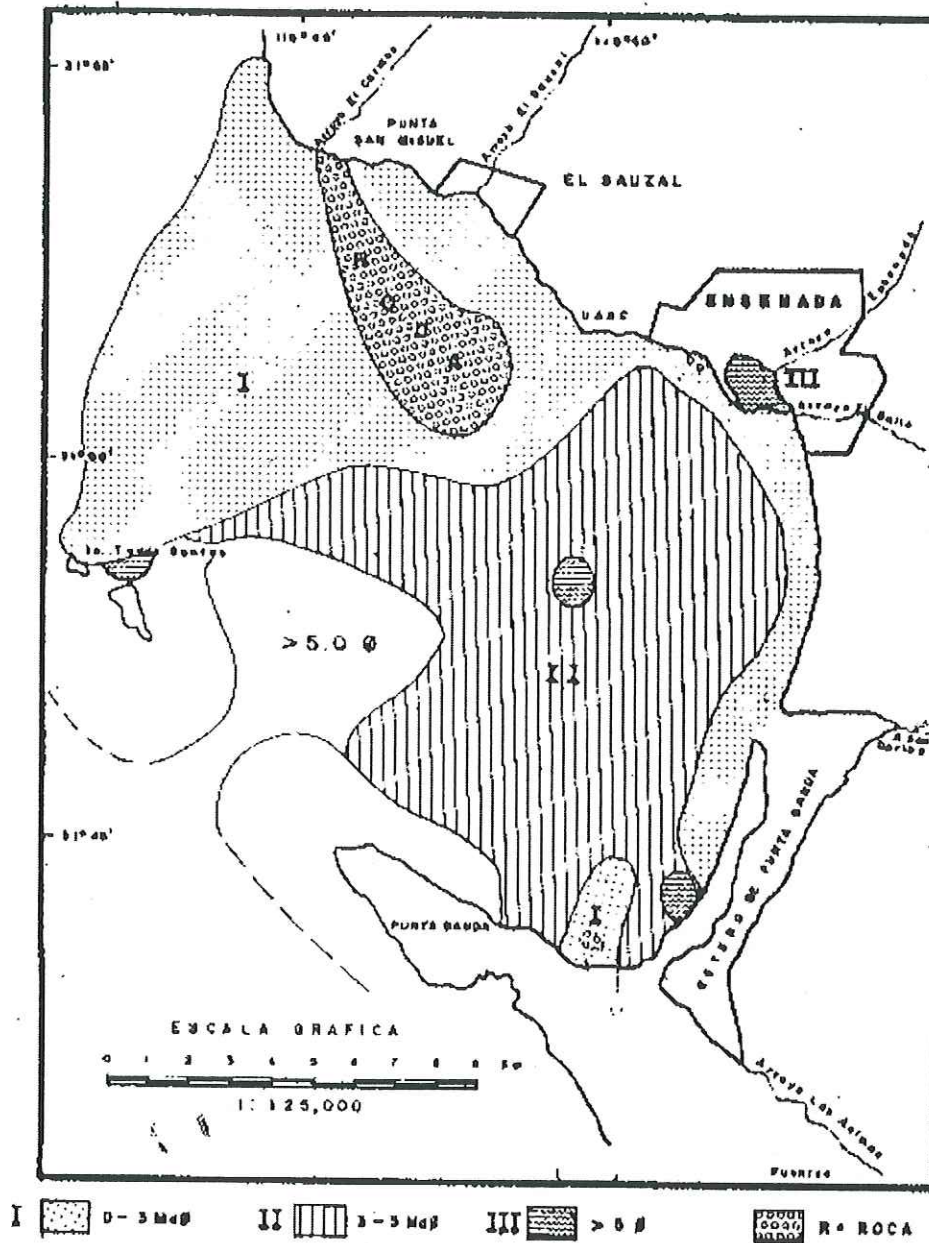


Figura 14- Distribución de sedimentos en la Bahía de Todos Santos, B. C.

Riveroll-Schroeder, 1985.

Tabla X. Matriz de correlación Producto-Momento de Pearson entre la concentración de mercurio (ng/g peso seco), porcentaje de materia orgánica y el promedio del tamaño de grano (grados Φ) en sedimentos superficiales de la Bahía de Todos Santos Baja California en 1998, 2002 y 2004. En el análisis se utilizó la transformación \log_{10} para los parámetros. Las correlaciones marcadas (*) son significativas a $P < 0.05$.

		Hg	% MO*	Φ^*
a) 1998	Hg	1		
	% MO	-0.293	1	
	Φ	0.188	-0.276	1
b) 2002	Hg	1		
	% MO	0.347	1	
	Φ	-0.222	0.510*	1
c) 2004	Hg	1		
	% MO	0.241	1	
	Φ	0.202	0.903*	1

Tabla XI Matriz de correlación Producto-Momento de Pearson entre la concentración de metales en sedimentos superficiales en la Bahía de Todos Santos Baja California en 1998. En el análisis se utilizó la transformación \log_{10} de la concentración de metales en sedimentos superficiales tomados de Sandoval-Salazar, (1999). Las correlaciones marcadas (*) son significativas a $P < 0.05$.

	Hg	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn	Ag
Hg	1										
Cd	-0.146	1									
Co	-0.101	0.472 *	1								
Cr	-0.101	0.472	1.00*	1							
Cu	-0.271	0.738*	0.425	0.425	1						
Fe	0.0259	0.720*	0.411	0.411	0.556*	1					
Mn	-0.078	0.655*	0.44*	0.449 *	0.570 *	0.470*	1				
Ni	-0.182	0.276	0.63*	0.637 *	0.249	0.232	-0.021	1			
Pb	-0.101	0.472*	1.00*	1.000*	0.425	0.411	0.449*	0.637*	1		
Zn	-0.358	0.320	0.353	0.353	0.361	-0.018	0.515*	0.289	0.353	1	
Ag	0.366	-0.149	0.097	0.0975	0.0658	-0.250	0.120	-0.039	0.0975	0.0798	1

Bahía Todos Santos 2002

Mercurio

Para 2002, la Bahía de Todos Santos presento un promedio de la concentración de mercurio de 27.342 ng g^{-1} (Tabla III) la cual fue significativamente inferior ($P < 0.05$) a la presentada en 1998 (Tabla anexa), esto también se vio reflejado en el máximo y el mínimo que fueron de 62.48 ng g^{-1} y 13.84 ng g^{-1} ubicadas en la zona norte cercana a El Sauzal y en la zona sur muy próximo a la zona portuaria respectivamente. La distribución dentro de la bahía fue homogénea ya que no existió una diferencia significativa en la concentración de mercurio entre las tres zonas en que se dividió la bahía (Tabla anexa), aunque se muestra como en la parte norte de la bahía tiene una concentración aparentemente mayor que la zona centro y como esta es inferior a la promediada en la zona sur (Fig. 8b). Las concentraciones promedio de estas zonas fueron de 36.43 ng g^{-1} , 21.38 ng g^{-1} y 24.20 ng g^{-1} respectivamente. Todos estos valores de concentración se encuentran en la categoría de prístinos comparándolos con valores en otras líneas de base en sedimentos no contaminados que son del orden de 30 ng/g (Bryan & Langston, 1992; Benoit et al; 1994), o lugares como La Bahía de La Paz que presenta concentraciones de $20 \pm 11 \text{ ng/g}$ (Kot *et al.*, 1999).

Aunque las concentraciones de mercurio encontradas en 1998 son superiores, estas como se mencionó no representan un posible riesgo al medio

ambiente, las encontradas en el 2002 son todavía inferiores, lo cual habla del estado "limpio" de los sedimentos al menos en este metal.

En general las concentraciones fueron inferiores a 1998, pero se encontró 3 estaciones enriquecidas (Fig. 11d) referente a la línea de base propuesta por Schiff y Weisberg (1999). Dos de estas tres estaciones presentaron las concentraciones más altas (estación 1 con 62.25 ng/g y la estación 5 con 40.39 ng/g) y son respectivamente las mismas que presentan los mayores enriquecimientos (estación 1 con 145.07% y la estación 5 con 163.28%, Tabla XII). Estas estaciones se ubicaron en la parte norte y centro de la bahía, la más alta ubicada en la zona cercana a las islas, y la segunda más alta en las cercanías del puerto de El Sauzal (Fig. 15). Aunque cabe hacer mención el hecho de que la estación más enriquecida y con mayor concentración fuese la estación que está más cercana a la zona de tiro del material dragado del puerto de Ensenada, la cual no representa un riesgo a la salud, mas sin embargo empieza haber un enriquecimiento.

El comportamiento de la distribución de materia orgánica en este estudio es muy parecido al presentado por Vera - González, *et al.*, (1998), sobre todo en la distribución central en la bahía (0 - 0.85%) la cual se observó entre 0.4% y 0.8% (Fig. 7b), sin embargo, es la parte de las islas donde los valores aunque más altos (1.1% - 1.4%) son mucho menores a los descritos (> 3.4%) por este autor. Esta disminución aparente de las concentraciones de materia orgánica se deba tal vez a la puesta en marcha de la Planta de Tratamiento El Naranjo, la cual tiene un sistema de tratamiento más avanzado que las plantas de El

Sauzal y el Gallo, además de el cierre de las plantas de procesadores de pescado ubicadas en las cercanías del arroyo El Gallo, las cuales presentaba volúmenes de descarga con alto contenido de materia orgánica.

Otro aspecto importante a tomar es el periodo en que fue tomado los muestreos (Septiembre de 1998 y Abril para 2002), ya que el muestreo de 1998 fue en la época post-surgencia donde la cantidad de materia orgánica acumulada es mayor, en cambio para el 2002 es en el comienzo de la época de surgencia, donde la cantidad de materia orgánica en el sedimento superficial ha sido consumida en un periodo de tiempo mayor. Por lo que se sugiere que estas diferencias pueden deberse a eventos más estacionales que a eventos de mayor duración. Lo cual podría explicar también la disminución del Hg, por efecto de las surgencias como se explicó anteriormente. Aunque como se mencionó anteriormente Hg y Materia orgánica no correlacionaron entre sí.

El tamaño de grano promedio para el 2002 fue de 3.43Φ (Tabla III), el máximo fue de 4.01Φ en la zona centro de la bahía y el mínimo fue de 2.74Φ , en la zona sur cercano a la barra de estero de Punta Banda. La distribución espacial se presentó muy homogénea con valores muy cercanos entre las zonas, siendo la zona centro la que presentaba el tamaño más fino con un promedio de 3.64Φ , seguida de la zona norte con un promedio de 3.53Φ , y por último la zona sur con 3.19Φ (Fig. 8b). Al comparar distribución del tamaño de grano con la presentada en 1998 no se encontró diferencias significativas ($P < 0.05$, Tabla anexa) lo cual indica un periodo de cuatro años de estabilidad de los procesos sedimentarios que ocurren en la bahía.

Tabla XII. Porcentajes de enriquecimiento de Hg, concentración (ng/g peso seco) y ubicación para las estaciones que se salieron del intervalo de predicción 95% Hg vs % Fe en Bahía Todos Santos 2002.

Estación	% Enriquecimiento	Hg	Zona
1	145.07	62.25	Norte
5	163.28	40.39	Centro
17	40.94	29.93	Sur

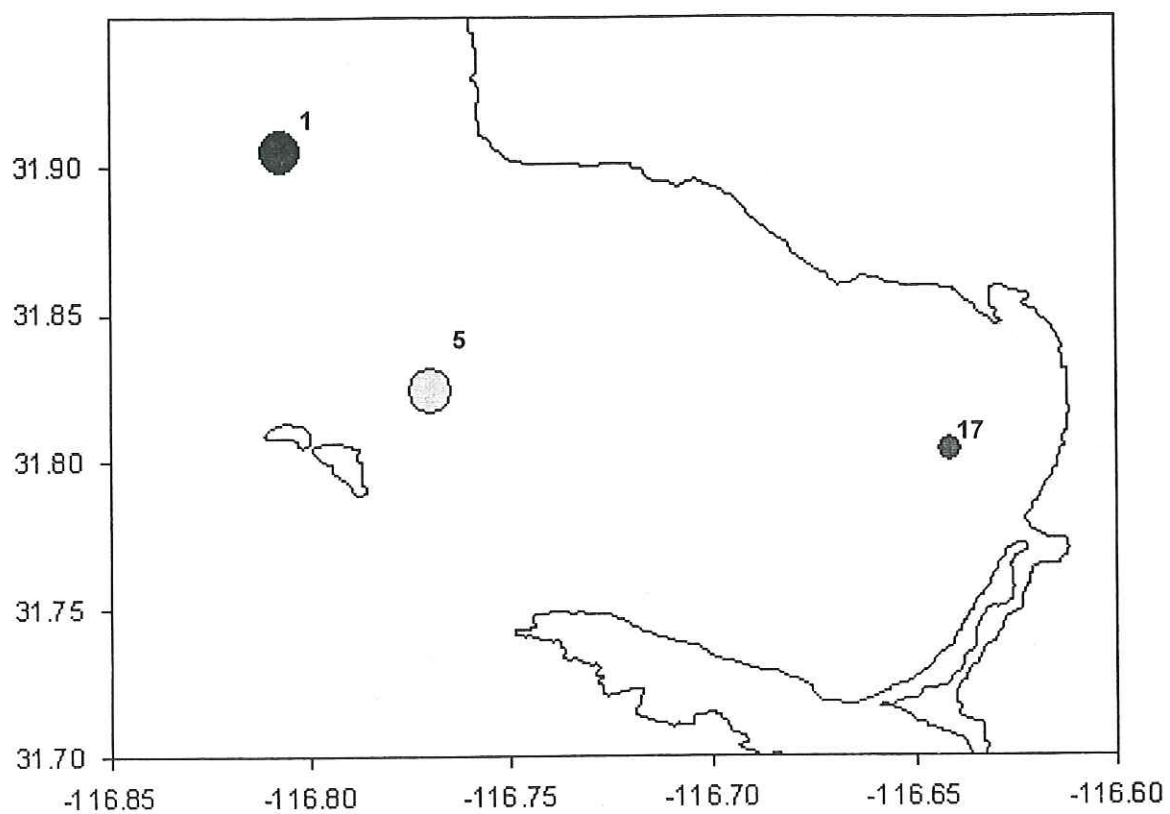


Figura 15. Distribución de las estaciones enriquecidas en la Bahía de Todos Santos en el 2002 de acuerdo con la relación Hg/Fe. El diámetro es proporcional al enriquecimiento.

Relación del Mercurio con las otras variables

El mercurio no presentó ninguna correlación con la materia orgánica ni con el tamaño de grano (Tabla XIIb), lo cual sugiere que son otros los procesos que intervienen en su distribución. Además al ser valores tan bajos y relativamente “normales” comparados con valores de 40 ng/g en la corteza terrestre en rocas sedimentarias (Turekian & Wedepohl, 1961) y en suelos de 30 – 800 ng/g (Bowen, 1966) y de 10 – 50 ng/g (Fergusson, 1990), es difícil encontrar alguna influencia antropogénica que intervenga en ellos. Como en el caso de la costa noroccidental la materia orgánica y el tamaño de grano correlacionaron entre sí, lo cual puede indicarnos como la materia orgánica proveniente de las descargas puede estar precipitándose y asociarse con los sedimentos finos. Mas como se menciono anteriormente estas dos variables parecen no tener relación con el mercurio.

Bahía Todos Santos 2004

Mercurio

Las concentraciones de Hg para el 2004 prácticamente no variaron de las presentadas en el 2002, ya que no hubo diferencias significativas entre ambas ($P < 0.05$, ver tabla anexa). La distribución espacial (Fig. 8c) aunque muestra algunas tendencias resulto ser homogénea al no presentarse diferencias significativas entre las tres zonas ($P < 0.05$, tabla anexa). Esto

nuevamente nos confirma que los procesos dinámicos de la bahía son estables en los últimos años.

La materia orgánica presentó el mismo comportamiento que la concentración de Hg, al no presentarse diferencias significativas con el muestreo anterior y que la distribución espacial también fue homogénea. Esta uniformidad se debe tal vez a la baja tasa de sedimentación que es de 0.12 ± 0.01 cm/año (Nava-López, 2002), la cual no se puede apreciar en 2 años de diferencia en los muestreos, además de que las estaciones aunque muy cercanas entre sí, no son las mismas, por lo que de antemano no es posible hacer una comparación directa entre sí, solo en los promedios generales de la bahía.

El tamaño de grano no tuvo diferencias significativas con respecto al muestreo anterior y su distribución fue homogénea al no existir diferencias significativas entre las zonas ($P < 0.05$, Tabla anexa). Lo cual reafirma nuevamente la estabilidad en los procesos sedimentarios en la bahía. Cabe mencionar, en este año aparece una zona muy bien delimitada y cercana a las islas con sedimento más fino que el muestreo anterior (Fig. 10c), esta zona coincide con la zona de vertimiento del dragado de la dársena portuaria de Ensenada la cual se empezó a arrojar en la zona del cañón desde 2002, en la cual se tiene el dato que se vertieron $300,000 \text{ m}^3$ de material sedimentario del puerto de Ensenada (Ocean. Hernández-Aguilar, API. Comunicación personal. 2005). Además de que se tiene el conocimiento de que más del 75% de este

material llega a depositarse en el fondo (MC Raúl Canino-Herrera, UABC, Comunicación Personal, 2006).

Relación del Mercurio con las otras variables

Aunque el mercurio no presentó correlación con las dos variables, y de nueva cuenta la materia orgánica y el tamaño de grano entre si correlacionaron por razones anteriormente descritas (Tabla Xlc), es en este año en que se puede observar como la descarga de materiales proveniente de la dársena de puerto de Ensenada, esta afectando por lo menos a la distribución del tamaño. Ya que es bien sabido que el dragado de puertos es requerido para el mantenimiento de la profundidad de navegación. Los sedimentos removidos por lo regular están fuertemente contaminados, resultando un problema de manejo de estos desechos. Los contaminantes no son necesariamente permanentemente inmovilizados en los sedimentos dragados y la removilización de metales pesados de los sedimentos a través de la bioturbación y la resuspensión constituyen un riesgo potencial (Zoumis et al., 2001). Un dragado y vertimiento incontrolado puede dar como resultado la re-movilización de elementos previamente biodisponibles (Whiteley y Pearce, 2003). Además que el dragado y vertimiento al mar de sedimentos contaminados puede dramáticamente modificar sus propiedades físico-químicas (y bioquímicas) y puede producirse cambios rápidos en las formas y en la movilidad de otros metales contaminados con cambios relativamente pequeños de pH, Eh, etc. (Caplat et al., 2005). Uno de estos cambios ocurre precisamente en el momento

que los sedimentos que se encontraban reducidos, al ser expuestos a la columna de agua durante su depositación vuelven a oxidarse, proceso en el cual el Hg se transforma en dimetilmercurio y se incorpora a la columna de agua para después ser liberado a la atmósfera, finalmente el sedimento depositado a través de la columna de agua sepulta los sedimentos superficiales, creando superficial que era oxico pasa a ser sepultado para después ser anoxico

CONCLUSIONES

- La concentración de promedio de Hg en la Costa Noroccidental y la Bahía de Todos Santos y se pueden considerar como limpias, al estar muy alejada de los valores considerados como de riesgo (150 ng/g).
- Al no encontrarse diferencias significativas de Hg en sedimentos ($P > 0.05$) en la distribución espacial de las concentraciones tanto en la costa noroccidental como en la Bahía Todos Santos, se puede afirmar que la distribución es homogénea y que el efecto antropogénico parece no influir sobre esta .
- No se presento correlación significativa entre el Hg con el porcentaje de materia orgánica y el tamaño promedio de grano, pero si entre estas ultimas dos variables. Se sugiere que los procesos de remoción prevalecen sobre estas dos variables.
- Uno de los posibles procesos de remoción de mercurio puede ser las surgencias, las cuales que estén resuspendiendo el mercurio de los sedimentos y que este sea captado y después liberado a la atmósfera a través del fitoplancton.
- La metilación es otro de los posibles procesos que estén removiendo mercurio de lo sedimentos y lo estén incorporando a la columna de agua.

- La actividad del dragado del puerto esta afectando la distribución del tamaño de grano, mas no la concentración de mercurio en la bahía.

Literatura Citada

Benoit, G., Schwantes, J.M., Jacinto, G.S., Goud-Collins, M.R., 1994. Preliminary study of the redistribution and transformation of HgS from cinnabar mine tailings deposited in Honda Bay, Palawan, Philippines. *Marine Pollution Bulletin* 28:754-759.

Berner, R.A., 1981. A new geochemical classification of sedimentary environments. *Journal Sedimentology and Petrology* 51:359-365.

Berrow, S.C. (1991). Heavy metals in sediments and shellfish from Cork Harbour, Ireland. *Marine Pollution Bulletin* 22: 467-469.

Boulegue J., Lord III, C.J., Church, T.M., 1982. Sulfur speciation and associated trace metals (Fe, Cu) in the pore waters of Great Marsh, Delaware. *Geochimica and Cosmochimica Acta* 46: 453-464.

Bowen, H.J.M., 1966. Trace elements in biochemistry. Academic Press, New York, 241 pp.

- Bruland K.W., Franks R.P., Knauer G.A. and Martin H.J., 1979. Sampling and analytical methods for the nanogram per liter determination of copper, cadmium, zinc and nickel in seawater. *Analytica Chimica Acta* 105, 233-241.
- Bryan G.W., Hummerstone, L.G., 1977. Indicators of heavy metals contamination in the Looe Estuary with particular regard to silver and lead. *Journal of the Marine Biological Association of the United Kingdom* 57, 75-92
- Bryan, G.W., Langston, W.J., 1992. Bioavailability, accumulation and effects of heavy metals in sediments with special reference to United Kingdom estuaries. A review. *Environmental Pollution* 76: 89-131.
- Campeau, G.C., Bartha, R., 1985. Sulfate-reducing bacteria: principal methylators of mercury in anoxic estuarine sediments. *Applied Environmental Microbiology* 50: 498-502.
- Caplat C., Texier H., Barillier D., Lelievre C., 2005. Heavy metals mobility in harbour contaminated sediments: The case of Port-en-Bessin. *Marine Pollution Bulletin* 50, 504-511.

- Carreón–Martínez L. B., M. A. Huerta – Díaz, C. Nava – López, A. Sequeiros – Valencia. 2002. Levels of Reactive Mercury and Silver in Sediments from the Port of Ensenada, Baja California, México. *Bull. Environmental Contamination and Toxicology*. 68: 138-147.
- Chang, F.Y., Kao , S.J. and Liu K.K., 1996. Analysis of organic and carbonate carbon in sediments (en chino). *Acta Oceanography Taiwanica*. 27:140-150. En: L.S. Leong and P.A. Tanner, 1999. Comparison of methods for determination of organic carbon in marine sediment. *Marine Pollution Bulletin* Vol. 39: 875-879.
- Cho, Y., Lee, C., Choi, M., 1999. Geochemistry of surface sediments off southern and western coast of Korea. *Marine Geology* 159, 111-129.
- Conde J.E., Garcia-Montelongo F.J., 2004. Heavy Metals in the Coastal Environment of Las Galletas, Tenerife, Canary Islands, Spain. *Bulletin Environmental Contamination Toxicology* 73: 77-84.
- Covelli S., Faganeli, J., Horvat, M., Brambati, A., 2001. Mercury contamination of coastal sediments as the result of long-term cinnabar mining activity (Gulf of Trieste, northern Adriatic Sea). *Applied Geochemistry* 16, 354-362.

- Dailey, M.D., Anderson, J.W., Reish, D.J. and Gorsline D.S. 1993. The California Bight: Background and setting. En: Ecology of Southern California Bight: A synthesis and interpretation Eds. M.D. Dailey, D.J. Reish and J.W. Anderson. p 1-18. University of California Press, Berkeley, Ca.
- Daka E.R., Allen. J.R., Hawkins S.J., 2003. Heavy metal contamination in sediment and biomonitors from sites around the Isle of Man. Marine Pollution Bulletin 46 784-794.
- Daka, E.R. 1996. Population differences in the toxic effects of heavy metals to *Littorina saxatilis olivi* (Prosobranchia: Mollusca) Ph. D. thesis, University of Liverpool, U.K.
- De Groot, A.J., Salomons, W., Allersma, E. 1976. Processes affecting heavy metals in estuarine sediments. In: Burton, J.D., Liss, P.S. (Eds). Estuarine Chemistry. Academic Press, New York, pp 131-157.
- Dean, W., Gardner, J., Piper, D., 1997. Inorganic geochemical indicators of glacial-interglacial changes in productivity and anoxia on the California continental margins. Geochimica et Cosmochimica Acta 61 (21), 4507-4518.

- Denton, G.R.W., Concepción, L.P., Wood, H.R., Morrison R.J., 2005. Trace metals in sediments of four harbours in Guam. *Marine Pollution Bulletin* 50:1121-1145.
- Dorman, E. C. y Palmer D.P. (1981). Southern California summer coastal upwelling In: P.H. Richards (ed.) *Coastal upwelling*. Amer: Geoph. Union. Washington, D.C. 49-55.
- Eber, L.E. 1977. Contoured depth-time charts (0-200mm 1950-1966) of temperature, salinity, oxygen and sigma-t at 23 CalCOFI stations in the California Current. *California Cooperative Oceanic Fisheries Investigations, Atlas 25*, p 231.
- Emery K.O. 1960. *The sea off southern California. A modern habitat of petroleum*. John Wiley and Sons.
- Emery, K.O. Gorsline D.S., Uchupi E. Terry R.D. 1957. Sediments of three bays of Baja California: San Sebastian, Vizcaino, San Cristobal and Todos Santos. *Journal of Sedimentary Petrology* 27(2): 95-115.
- Everaart, J.M., Fischer, C.V. 1992. The distribution of heavy metals (Cu, Zn, Cd and Pb) in the fine fraction of surface sediments of the North Sea. *The Netherland Journal of Sedimentary Petrology* 44, 249-253.
- Fergusson, J.E. 1990. *The Heavy Elements, Chemistry, Environmental impact and Health Effects*. Pergamon Press, Oxford, England, 614 pp.

Fitzgerald, W.F. at Lamborg C. 2004 en Sherwood-Lollar B. (2004). Treatise on geochemistry Vol. 9 Environmental Geochemistry. Elsevier Pergamon Pp 107-140.

Fitzgerald, W.F., Mason R.P. and G.M. Vandal, (1991), Water, Air and Soil Pollution 56, 745-767.

Forstner, U. y Wittmann, G.T.W. (1981) Metals Pollution in the Aquatic Environmental (2nd edn), Springer, Berlin, Germany.

Gilmour, C.C., Henry, E.A., 1991. Mercury methylation in aquatic systems affected by acid deposition. Environmental Pollution 71:131-169.

Gómez-Valdez, J. 1983. Estructura hidrográfica promedio frente a Baja California. Ciencias Marinas Vol 9, No. 2 pp 75-86.

González Morales, A.T. y Gaxiola Castro, G. (1991). Variación día a día de características fisicoquímicas, biomasa y productividad primaria del fitoplancton en una zona de surgencia costera de Baja California. Ciencias Marinas Vol 17 No. 3: 21-37.

Gonzalez, H., 1991. Mercury pollution caused by chlor-alkali plant. Water, Air and Soil Pollution 56: 83-93.

- González-Caccia V., Millero F.J., Palanques A. (2003). The distribution of trace metals in Florida Bay sediments. *Marine Pollution Bulletin* 46: 1420-1433.
- Green-Ruiz C. y Paez-Osuna F. 2003. Heavy metal distribution in surface from a subtropical coastal lagoon system associated with an agricultural basin. *Bulletin Environmental Contamination and Toxicology* 71: 52-59.
- Gutiérrez-Galindo E.A., Flores-Muñoz G., 1986. Disponibilidad biológica de mercurio en las aguas de la costa norte de Baja California. *Ciencias Marinas* V.12 (2) 85-98.
- Gutiérrez-Galindo E.A., Muñoz-Barbosa A. 2003. Geographic variability of the concentration of Hg, Co, Fe and Ni in mussels *Mytilus californianus* (Conrad, 1837) from the coast of Baja California. *Ciencias Marinas* 29(1): 21-34.
- Hornberger, M.I., Luoma, S.N., van Geen, A., Fuller, C., Anima, R., 1999. Historical trends of metals in the sediments of San Francisco Bay, California. *Marine Chemistry* 64, 39-55.
- Horowitz, A.J. Elrick, K.A., 1987. The relation of stream sediment surface area, grain size and composition of trace elements chemistry. *Applied Geochemistry* 2, 437-452.

- ISQG, 1995. Interim sediment quality guidelines. Environment Canada, Ottawa, 9pp.
- Keil, R. Cowiz, G., 1999. Organic matter preservation through the oxygen-deficient zone of the NE Arabian Sea as discerned by organic carbon: mineral surface area ratios. *Marine Geology* 161: 13-22.
- Khangarot, B.S. 2003. Mercury-induced morphological changes in the respiratory surface of an asian freshwater catfish, *Saccobranchus fossilis*.
- Kim J.P., Fitzgerald W.F., 1986. Sea-Air Partitioning of Mercury in the Equatorial Pacific Ocean. *Science* 231:1131-1133.
- Kot, F.S., Green-Ruiz C., Páez-Osuna, F., Shumilin E.N., Rodríguez-Meza, D., 1999. Distribution of Mercury in sediments from La Paz Lagoon, Peninsula of Baja California, Mexico. *Bulletin Environmental Contamination Toxicology* 63:45-51.
- Kress, N., Herut, B., Galil, B.S., 2004. Sewage sludge impact on sediment quality and benthic assemblages off the Mediterranean coast of Israel-long term study. *Marine Environmental Research* 57, 213-233.

Krishnamurthy S., 1992. Biomethylation and environmental transport of metals. *Journal Chemical Education* 69:347-350.

Lacerda, L.D., Solomons, W., 1998. Mercury from gold and silver mining: A chemical time bomb? Springer Verlaq, New York, p 146.

Long, E.R., Macdonald, D.D., Smith, S.L., Calder, F.D., 1995. Incidence od adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments. *Environmental Management* 19, 18-97.

Lynn, R.J., Bliss A., y Eber L.E., 1982. Vertical and horizontal distribution of seasonal mean temperature, salinity, sigma-t, stability, dynamic height, oxygen and oxygen saturation in the California Current, 1950-1978. *California Coopertive Oceanic Fisheries Investigations Atlas* 30 p 513.

Malagamba-Rosshandler, J., 2004. Algunas evidencias sedimentologicas del efecto del represamiento del Rio Colorado en la sedimentacion del Alto Golfo de California. Tesis de licenciatura. UABC. 62 pp.

Mandujano-Velasco M.R. Distribución espacial y enriquecimiento de metales pesados en sedimento superficial de la Bahía de Todos Santos, Baja California, México. Tesis de maestria (en prensa).

- Marins R.V., Lacerda, L.D., Paraquetti H.H.M., de Paiva E.C., Villas boas, R.C., 1998. Geochemistry of Mercury in Sediments of a Sub-Tropical coastal Lagoon, Sepetiba Bay, Southeastern Brazil. *Bulletin Environmental Contamination Toxicology*. 61:57-64.
- Mason, R.P., Fitzgerald W.F. and Morel F.M.M., (1994), *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58, 3191-3198
- Mathew M., Mohanray R., Azeez P.A., Pattabhi S. (2003). Speciation of heavy metals in bed sediments of wetlands in urban Coimbatura, India. *Bulletin Environmental Contamination Toxicology*. 70: 800-808.
- Mendoza Espinoza L.G. (2001). Reuso del agua en Ensenada ¿Sueño o realidad? *Divulgare* 9 (35) Julio-Septiembre: 35-44.
- Moore, J. N., Brook, E.J. Johns C., 1989. Grain size partitioning of metals in contaminated coarse-grained flood plain sediment. Clark Fork River, Montana. *Environmental Geology and Water Research* 14, 107-115.
- Mora S., Sheikholeslami M.R., Wyse E., Azemard S., Cassi R., 2004. An assessment of metal contamination in coastal sediments of the Caspian Sea. *Marine Pollution Bulletin* 48, 61-77.
- Morford, J., Emerson, S., 1999. The geochemistry of redox-sensitive trace metals in sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63 (11-12), 1735-1750.

- Mudroch, A., Sarazin, L. Lomas, T., 1988. Summary of surface and background concentrations of selected elements in Great Lake sediments. *Journal of Great Lake Research* 14, 241-251.
- Muñoz Barbosa, A., Gutierrez Galindo E.A., Segovia Zavala J.A., Delgadillo Hinojosa F., Sandoval Salazar G. 2004. Trace metal enrichment in surficial sediments of the northwest coast of Baja California, Mexico. *Marine Pollution Bulletin* 48: 587-603.
- Murray, J., Kuivila K., 1990. Organic matter diagenesis in the northeast Pacific: transition from aerobic red clay to suboxic hemipelagic sediments. *Deep Sea Research* 37(1): 59-80.
- Nava-Lopez, M.C., 2002. Biogeoquímica de metales traza en sedimentos frente a la costa noroccidental de Baja California, Mexico. Tesis de doctorado.UABC. 154p.
- Nishikawa Kinomura K.A; Gutierrez-Galindo E.A., Sañudo-Wilhelmy S.A., Flores-Muñoz G., Martins M., Stephenson M.D., 1988. Marine Pollution in the central southern California Bight adjacent to the american-mexican border zone. *Rev. Int. Oceanogr. Med. Tomes 91-92*: 125-150.
- Nriagu, J.O. , (1979). *The Biogeochemistry of Mercury in the Environment*, Elsevier, New York,

- Orozco-Borbón, M.V., Rico Mora, R., Wesiberg S.B., Noble R.T., Dorsey J.H., Leecaster M.K., McGeech D. 2006. Bacteriological water quality along the Tijuana-Ensenada, Baja California Shoreline. *Marine Pollution Bulletin*. En prensa.
- Phillips, C. y Hershelmann, G. 1996. Recent temporal trends in sediments metal concentrations near a large wastewater outfall off orange County, California. *Water Environmental Research* 68, 105-114.
- Rada R.G., Wiener, J.G., Winfrey, M.R. and Powell D.E. 1989. Recent increases in atmospheric deposition of mercury to north-central Wisconsin lakes inferred from sediment analyses. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 18, 175-181.
- Rasmussen P.E., 1994. Current methods of estimating atmospheric mercury fluxes in remote areas. *Environmental Science Technology* 28: 2233-2241.
- Riveroll Schroeder E. G. 1985. Distribución de Materia Orgánica en Sedimentos de la Bahía de Todos Santos, Baja California. Tesis.
- Sandoval-Salazar G., 1999. Metales Pesados en Sedimentos Superficiales de la Cuenca de las Californias: Frontera México-E.U.A. a Bahía Todos Santos, Ensenada, Baja California, México. Tesis de maestría. Universidad Autónoma de Baja California, México. 55 p.

- Sañudo Wilhelmy S. A., A. Russell Flegal. 1996. Trace Metal Concentrations in the Surf Zone and Coastal Waters off Baja California, Mexico. *Environmental Science Technology*. 30, 1575 – 1580.
- Schiff K.C. 2000. Sediment Chemistry on the mainland shelf of the Southern California Bight. *Marine Pollution Bulletin* Vol 40 No. 3 pp 268-276.
- Schiff K.C., Weisberg S.B., 1999. Iron as reference element for determining trace metal enrichment in Southern California coastal shelf sediments. *Marine Environmental Research* 48:161-176.
- Secretaría de Marina, 1974. Estudio geográfico de la región de Ensenada, Baja California, México. Ed. Dirección General de Señalamiento Marítimo. México D.F. pp 462.
- Segovia Zavala, J.A., Delgadillo Hinojosa, F., Alvarez Borrego S.A., 1998. Cadmium in the coastal upwelling area adjacent to the California-Mexico border. *Estuarine Coastal Shelf Science* 46: 475-481.
- Segovia Zavala, J.A., Delgadillo Hinojosa, F., Muñoz Barbosa A., Gutiérrez Galindo E.A., Vidal Talamantes, R. 2004. Cadmium and silver in *Mytilus californianus* transplanted to an antropogenia influenced and coastal upwelling areas in the mexican northeastern pacific. *Marine Pollution Bulletin* 48:458-464.

Shi J.B., Liang L.N., Yuan G.G., He B., Jiang G.B. Methylmercury and total mercury in sediments collected from the East China Sea. *Bulletin Environmental Contamination and Toxicology* 74: 980-987.

Sikora L.J., Keeney D.R., 1983. Further aspects of soil chemistry under anaerobic conditions. In: *gore APJ (ed.), Mires, Swamp, Bog, Fen and Moor. General Studies. Elsevier Science Publications. Amsterdam, 247p.*

Smith, P.E. (1995) A warm decade in the Southern California Bight, California Cooperative Oceanic Fisheries Investigations, Report 36, 120-126.

Steinberg A., Stein E.D. 2004. Effluent discharges to the southern California Bight from large municipal waste water treatment facilities in 2001 and 2002, In: S.B. Weisberg and D. Elmore (eds.), *Southern California Coastal Water Research Project Biennial Report 2003-2004. Southern California Coastal Water Research Project. Westminster, C.A. pp 2-15*

Steinberg, A., Schiff K. 2003. Characteristics of effluents from large municipal wastewater treatment facilities between 1998 and 2000, in: S.B. Weisberg and D. Elmore (eds), *Southern California Coastal Water Research Project . Biennial Report 2001-2002. Southern California Coastal Water Research Project. Westminster, C.A. pp 2-13.*

- Stephens, S.R., Alloway, B.J., Carter, J.E., Parker, A., 2001. Towards the characterization of heavy metals in dredged canal sediments and an appreciation of "availability": two examples from UK. *Environmental Pollution* 113, 395-401.
- Steves JR. D.L. 1997. Variable density grid-based sampling designs for continuous spatial population. *Environmetrics*, (8) 167-195.
- Summers J.K., Wade T.L., Engle V.D., Malaeb Z.A., 1996. Normalization of metal concentrations in estuarine sediments from the Gulf of Mexico. *Estuaries* 19: 581-591.
- Sverdrup, H.U., M.W. Johnson, and R.H. Fleming, 1942. *The Oceans, Their physics, chemistry and general biology*. Englewood cliffs, NJ: Prentice Hall, 1087 pp.
- Swain, E.B., Engstrom, D.R., Brigham M.E., Henning T.A. and Brezonik, P.L. 1992. Increasing rates of atmospheric mercury deposition in midcontinental, North America. *Science* 257, 784-787.
- Takeuchi, T., (1972). Distribution of mercury in the environments of Minamata Bay and the inland Ariake sea. In: Hartung R., Dinman, B.D., (Eds), *Environmental Mercury Contamination*, Ann arbor Sci Pub p. 79.

- Tam, N.F.Y., Wong, Y.S., 1995. Retention and distribution of heavy metal in mangrove soils receiving wastewater. *Environmental Pollution* 94, 283-291.
- Tomiyasu, T., Nagano, A., Yonehara, N., Sakamoto, H., Rifardi, Oki, K., Akagi, H., 2000.. Mercury contamination in the Yatsushiro Sea, south-western Japan: spatial variations of mercury in sediment. *The Science of the Total Environment* 257, 121-132.
- Turekian A.V., Wedepohl K.H., 1961. Distribution of the elements in some major units of the earth's crust. *Bulletin Geology Society American* 72: 175-192.
- United States Census Bureau, 2002. Census of population and housing, demographic profile: technical documentation 2000.
- USEPA 1995 National Forum on Mercury in fish: Proceedings, United States Environmental Protection Agency. Office of water, EPA 823-12-95-002. Washington, D.C. p 123.
- Valdes J., Vargas G., Sifeddine A., Ortlieb L., Guiñez, M. 2005. Distribution and enrichment evaluation of heavy metals in Mejillones Bay (23°S), Northern Chile: Geochemical and statistical approach. *Marine Pollution Bulletin* 50: 1558-1568.

- Vargas-Márquez I.P.R. 1995. Metales pesados y su fracción química en sedimentos de la Bahía de Todos Santos, Baja California, México. Tesis de Maestría, UABC.
- Vera González R., T. Nassar Prado, L. Martínez Zabatdeny. 1998. Informe de calidad de agua y producto de la zona de cultivo de moluscos "Rincón de Ballenas".
- Villaescusa Celaya, J.A; Gutierrez Galindo E.A., Flores Muñoz G. 2000. Heavy metals in the fine fraction ($>63\mu\text{m}$) of coastal sediments from Baja California (Mexico) and California (USA). *Environmental Pollution* Vol. 108 No. 3: 453-462.
- Whiteley, J.D., Pearce, N.J.G., 2003. Metal distribution during diagenesis in the contaminated sediments of Dulas Bay, Anglesey N. Wales, UK. *Applied Geochemistry* 18, 901-913.
- Zhang C., Wang L., Li G., Dong S., Yang J., Wang X., 2002. Grain size effect on multi-element concentrations in sediments from intertidal flats of Bohai Bay, China. *Applied Geochemistry* 17: 59-68.
- Zoumis, T., Schmidt, A., Grigorova, L., Calmano, W., 2001. Contaminants in sediments: remobilization and demobilization. *The Science of the Total Environment* 266, 195-202.

Zwolsman, J., Van Eck, G., Burger, G., 1996. Spatial and temporal distribution of trace elements in sediments from Scheldt estuary, south-west Netherlands. *Estuarine Coastal and Shelf Science* 43, 55-79.

Tabla anexa. Análisis de varianza para observar diferencias entre zonas, obtenidas mediante la Prueba de Kruskal-Wallis a una probabilidad de 95%.

Parámetro	Año	Diferencias	Cuales	Sin Diferencias
Hg CN	1998	No		
Hg BTS	1998	No		
Hg CN vs BTS	1998	No		
Hg BTS	2002	No		
Hg BTS	2004	No		
Hg BTS	1998-2002- 2004	Si	1998>2002 1998>2004	2002 y 2004
Materia Orgánica CN	1998	Si	Sur>Norte	Sur y Centro Centro y Norte
Materia Orgánica BTS	1998	No		
Materia Orgánica CN vs BTS	1998	No		
Materia Orgánica BTS	2002	No		
Materia Orgánica BTS	2004	No		
Materia Orgánica BTS	1998-2002- 2004	Si	1998>2002 1998>2004	2002 y 2004
Tamaño de grano Φ CN	1998	No		
Tamaño de grano Φ BTS	1998	No		
Tamaño de grano Φ CN vs BTS	1998	No		
Tamaño de grano Φ BTS	2002	No		
Tamaño de grano Φ BTS	2004	No		
Tamaño de grano Φ BTS	1998-2002- 2004	No		

CN Costa Noroccidental
BTS Bahía Todos Santos

