

Universidad Autónoma de Baja California

FACULTAD DE CIENCIAS MARINAS



**“DIAGNÓSTICO DE LA CONTAMINACIÓN DE METALES TRAZA (CO,
CU, FE, MN, PB, ZN) EN SEDIMENTOS SUPERFICIALES DE LA BAHÍA
TODOS SANTOS: 1994 VS 2018”**

TESIS

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

**LIC. CIENCIAS AMBIENTALES
PRESENTA**

MARIEL CHÁVEZ JIMÉNEZ

ENSENADA, B. C., MÉXICO. 12 DE MARZO DEL 2020

Universidad Autónoma de Baja California
FACULTAD DE CIENCIAS MARINAS

**"DIAGNÓSTICO DE LA CONTAMINACIÓN DE METALES TRAZA
(Al, Co, Cu, Fe, Mn, Pb, Zn) EN SEDIMENTOS SUPERFICIALES DE
LA BAHÍA TODOS SANTOS: 1994 vs. 2018"**

TESIS

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

LICENCIADA EN CIENCIAS AMBIENTALES

PRESENTA

MARIEL CHÁVEZ JIMÉNEZ

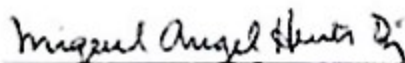
Aprobada por:



Dra. Karla Gabriela Mejía Piña
Directora de Tesis



Dra. Violeta Zetangari Fernández
Díaz
Sinodal



Dr. Miguel Ángel Huerta Díaz
Secretario

"The only way to be truly satisfied is to do what you believe is great work. And the only way to do great work is to love what you do. If you haven't found it yet, keep looking. Don't settle."

Steve Jobs

AGRADECIMIENTOS

A mi directora de tesis, la Dra. Karla Gabriel Mejía Piña, por todo su tiempo, dedicación en la elaboración de esta tesis, sus consejos, su paciencia y enseñanzas sobre el tema y por su amistad, gracias infinitas.

Al Dr. Miguel Ángel Huerta por la proporción de las muestras de 1994, su apoyo y disposición incondicional para la realización de este trabajo.

A la Dra. Violeta Zetzangari Fernández Díaz, por su valiosa contribución para la realización de este trabajo.

A todos aquellos quienes me instruyeron y apoyaron en el trabajo de laboratorio, procesamiento y análisis de muestras y datos, debido a que este trabajo pudo realizarse gracias a la colaboración entre la Secretaría de Marina (SEMAR) y la Facultad de Ciencias Marinas (FCM). Así como a la colaboración de al Dr. Xosé Luis Otero, de la Universidad de Santiago de Compostela (España), al proyecto Metales traza totales y piríticos en sedimentos aplicados a la evaluación de condiciones paleoredox y paleoambientales en sistemas marinos (CB201401), apoyado por CONACyT y, al Programa para el desarrollo profesional docente, para el tipo medio superior (# convenio PRODEP: uabc-PTC-737-511-6/18-8833) el cual me otorgo una beca.

A Virginia del Rosario Martínez Pérez y a Jonatán García Orozco, por apoyarme con asuntos de la tesis.

A mi familia, a mis padres por siempre apoyarme y alentarme para seguir haciendo lo que me gusta y a mi hermano, por todos sus consejos y ánimos, los amo incondicionalmente.

A mi familia materna y paterna que se encuentra viviendo lejos, pero que siempre me mandan su apoyo sin importar donde estén, y a mi abuelito paterno por siempre sentirse orgulloso de mí.

A todas aquellas personas que han estado conmigo durante estos años, a mis amigos incondicionales.

Índice

1. Introducción.....	7
2. Hipótesis.....	7
3. Objetivo general.....	8
3.1. <i>Objetivos particulares</i>	8
4. Área de estudio.....	8
5. Métodos	10
5.1 <i>Recolección de las muestras sedimentarias</i>	10
5.2 Tratamiento de las muestras	13
5.3 <i>Metales totales</i>	14
5.3.1 <i>Fluorescencia por rayos X</i>	14
5.3.2 <i>Digestión total</i>	14
5.3.3 <i>Análisis de datos</i>	15
6. Resultados	15
6.1 <i>Concentraciones totales de Co, Cu, Fe, Mn, Pb y Zn</i>	15
7. Discusión.....	21
7.1 <i>Análisis de la contaminación por metales en los sedimentos de la Bahía Todos Santos</i>	21
7.2 <i>Factor de enriquecimiento</i>	21
7.3 <i>Índice de geoacumulación</i>	23
7.4 <i>Índice de carga de contaminante</i>	24
7.5 <i>Efecto de rango bajo y efecto de rango medio</i>	25
8. Conclusiones.....	25
9. Referencias	26

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla		Página
1	Localización de las muestras de sedimentos recolectadas en la Bahía Todos Santos en los años 1994 y 2018, así como la profundidad (m) de la columna de agua.	10
2	Parámetros estadísticos de las curvas de calibración construidas para cada uno de los metales analizados (Al, Co, Cu, Fe, Mn, Pb, Zn). Para cada curva se incluye el número de observaciones (n), el coeficiente de correlación (R), la significación estadística (P), pendiente (m), intercepción en el eje de ordenadas (b), así como el error estándar (SE) asociado con m y b . Adicionalmente, se muestran rango operacional lineal (ROL) y los límites de detección calculados (DL_{cal}) y reportados por el fabricante (DL_{XRF}).	14
3	Concentración total de los elementos (Al, Co, Cu, Fe, Mn, Pb, Zn) analizados en las muestras sedimentarias recolectadas durante la campaña oceanográfica BTS-1994, así como el promedio ($\pm$ su desviación estándar) y su rango	19
4	Concentración total de los elementos (Co, Cu, Fe, Mn, Pb, Zn) analizados en las muestras sedimentarias recolectadas durante las campañas oceanográficas BTS-2018 1 y 2, así como el promedio ($\pm$ su desviación estándar) y su rango.	20
5	Factor de enriquecimiento (FE_{Me}), índice de geoacumulación (I_{geo}) e Índice de carga contaminante (ICC) de cada uno de los metales analizados (Co, Cu, Fe, Mn, Pb, Zn) en las muestras sedimentarias de 1994 y 2018.	24
6	Efectos de rango bajo (ERL) y rango medio (ERM) para Cu, Pb y Zn de las muestras sedimentarias de 1994 y 2018. Se muestra el porcentaje de incidencia para cada rango (<ERL, ERL-ERM, >ERM) de concentración definidos por los valores de referencia (Long et al., 1995). El número de muestras (n) en cada uno de los rangos también se incluye.	25

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura		Página
1	Mapa uso de suelo del Municipio de Ensenada Baja california, México.	9
2	Estaciones de muestreo de sedimentos superficiales recolectados durante la campaña oceanográfica en la Bahía Todos Santos durante 1994 (BTS-1994).	12
3	Estaciones de muestreo de sedimentos superficiales recolectados durante la campaña oceanográfica en la Bahía Todos Santos durante el 2018-1 y 2018-2 (BTS-1 y BTS-2, respectivamente).	13
4	Concentración total de Cu, Co y Fe ($\mu\text{mol g}^{-1}$), analizados en las muestras sedimentarias de 1994 (a, b, c, respectivamente) y 2018 (d, e, f, respectivamente) en la Bahía Todos Santos.	17
5	Concentración total de Mn, Pb y Zn ($\mu\text{mol g}^{-1}$), analizados en las muestras sedimentarias de 1994 (g, h, i, respectivamente) y 2018 (j, k, l, respectivamente) de la Bahía Todos Santos.	18
6	Factor de enriquecimiento de Co (a) y Pb (b) analizados en las muestras sedimentarias de 1994y 2018 de la Bahía Todos Santos.	23

Diagnóstico de la contaminación de metales traza (Co, Cu, Fe, Mn, Pb, Zn) en sedimentos superficiales de la Bahía Todos Santos: 1994 vs. 2018

Tesis de Licenciatura en Ciencias Ambientales

Presenta: Mariel Chávez Jiménez

1. Introducción

La contaminación por metales en el ambiente marino es considerada como un problema global (Irabien y Velasco, 1999) debido a su alta persistencia, su toxicidad, sus propiedades no biodegradables y su tendencia a bioacumularse en la cadena trófica. Los metales pueden introducirse al ambiente acuático por procesos naturales (e.g., intemperismo de rocas, lixiviación de suelos, actividad volcánica; Al-Saad et al., 1997) y antropogénicos (e.g., efluentes industriales y domésticos, plantas desalinizadoras; Fu y Wang, 2011; Heba et al., 2000) en donde su destino final es generalmente los sedimentos marinos.

En los sedimentos, los metales son incorporados junto con la materia orgánica o, adsorbidos y/o coprecipitados con arcillas y oxihidróxidos de Fe y Mn (Ramírez et al., 2005). De hecho, los sedimentos representan el principal sumidero de metales pesados en medios acuáticos, por lo que su análisis es importante para respaldar gestiones ambientales. Evaluar la contribución antropogénica de los metales en los sedimentos costeros, su grado de contaminación y la calidad del medio ambiente es posible si se utilizan indicadores como: (1) el factor de enriquecimiento (FE_{Me} ; Birch, 2003); (2) el índice de geoacumulación (I_{geo} ; Müller, 1981); (3) el índice de carga del contaminante (ICC; Tomlinson et al., 1980); y (4) el efecto de rango bajo (ERL) y medio (ERM; Long et al., 1995).

Si los indicadores FE_{Me} , I_{geo} , ICC, ERL y ERM son utilizados en conjunto, pueden representar herramientas importantes para determinar las posibles fuentes de metales en los sedimentos acuáticos, establecer su riesgo ecológico y, de esta manera, facilitar el control de su contaminación y evaluar más objetivamente los posibles efectos adversos en los organismos. En este trabajo se tiene como objetivo principal evaluar la distribución y concentración actual (2018) y pasada (1994) de Co, Cu, Fe, Mn, Pb y Zn en los sedimentos superficiales de la Bahía Todos Santos (BTS), para establecer su grado de contaminación, su calidad y, finalmente, discernir si existe la posibilidad de que estos metales estén siendo aportados por fuentes antropogénicas.

2. Hipótesis

La contaminación por los metales traza Co, Cu, Fe, Mn, Pb y Zn en los sedimentos superficiales de la BTS será mayor en 2018 que en 1994. Consecuentemente los valores de los índices de calidad y de evaluación de la contaminación en los sedimentos serán significativamente mayores en 2018. Este incremento sería ocasionado por el aumento en las actividades antropogénicas que impactan de manera directa en el aporte de metales al medio ambiente marino (e.g., desechos de aguas residuales, actividades portuarias e industriales).

3. Objetivo general

Evaluar y comparar el grado de contaminación y la calidad de los sedimentos superficiales de la BTS, utilizando la concentración total de metales (Co, Cu, Fe, Mn, Pb, Zn) en muestras recolectadas durante los años de 1994 y 2018. Establecer si existe la posibilidad de que estos metales estén siendo aportados por fuentes antropogénicas.

3.1. Objetivos particulares

- a) Analizar y contrastar las concentraciones totales de Co, Cu, Fe, Mn, Pb y Zn, en muestras de sedimentos superficiales recolectadas en la BTS en los años 1994 y 2018.
- b) Analizar y contrastar (1994 vs. 2018) la distribución espacial del factor de enriquecimiento (FE_{Me}).
- c) Evaluar la contaminación por metales mediante el análisis del índice de geoacumulación (I_{geo}) y el índice de carga de contaminante (ICC), contrastando entre 1994 y 2018 estos indicadores.
- d) Establecer la calidad de los sedimentos de la BTS para los años 1994 y 2018, utilizando el nivel de efecto de rango bajo (ERB) y medio (ERM) para cada uno de los metales.

4. Área de estudio

La BTS está localizada entre las coordenadas 31.70 y 31.93 y los -116.60 y -116.80 (Figura 1) es un cuerpo de agua semi-cerrado con una superficie de $\sim 230 \text{ km}^2$. Presenta dos conexiones importantes (norte y sur) con el Océano Pacífico, las cuales están separadas por las Islas de Todos Santos (ITS). La entrada norte, delimitada por las ITS y la Punta San Miguel, se caracteriza por presentar una longitud de $\sim 12 \text{ km}$ con algunos bajos y una profundidad máxima de 50 m. En contraste, la entrada sur delimitada por la Península de Punta Banda (PPB) y las ITS, tiene $\sim 6 \text{ km}$ de longitud y una profundidad $> 400 \text{ m}$ debido a la presencia del Cañón Submarino de Todos Santos (Miranda-Bojórquez, 2012).

Al este de la BTS se localiza el municipio de Ensenada, el cual se encuentra en promedio a una altura de 16 m sobre el nivel medio del mar, presenta clima mediterráneo (temperatura y precipitación media anual de 17°C y 270 mm, respectivamente). Sin embargo, las precipitaciones son generalmente escasas (Peinado Lorca y Delgadillo, 1990), por lo que los arroyos permanecen secos o con poca agua la mayor parte del año, excepto durante la temporada de lluvias que abarca de noviembre a marzo.

Dentro de la BTS drenan cinco arroyos (Sauzal, Cuatro Milpas, El Gallo, San Carlos, Maneadero) subparalelos entre si y perpendiculares a la costa. De acuerdo al Instituto Municipal de Investigación y Planeación de Ensenada (IMIP), solamente tres de los arroyos son afectados por la descargas de aguas residuales e industriales: (1) el Arroyo Cuatro Milpas que recibe descargas de aguas tratadas (flujo promedio de 50 L s^{-1}) de la planta de tratamiento de la Comisión Estatal de Servicios Públicos de Ensenada localizada en El Sauzal; (2) el Arroyo El Gallo, que es contaminado por descargas no controladas de aguas residuales industriales y domésticas; y (3) el Arroyo de Maneadero que recibe descargas de la planta de tratamiento de aguas residuales de El Naranjo (flujo promedio de 450 L s^{-1}).

Adicionalmente, Ensenada cuenta con los puertos de Ensenada y El Sauzal, considerados los más importantes de la costa del Pacífico Norte de México (Figura 1), y una terminal de crucero. Ambos puertos se localizan en la BTS y en ellos se encuentran barcos de pesca y se realizan

actividades de astillería (reparación y mantenimiento de embarcaciones), dragado, carga y descarga de contenedores y actividades turísticas. De hecho, las actividades de dragado pueden producir una exportación neta de metales hacia el exterior de los puertos (Huerta-Díaz et al., 2008). Por otra parte, en el año 2017 se inauguró una planta desaladora adjudicada a la empresa GS Inima Environment dentro de la BTS (Figura 1), útil para cubrir la demanda de agua de la zona urbana. Como producto de la desalación se genera una salmuera residual que es descargada sin tratar directamente al agua de mar y la contamina con productos químicos tóxicos utilizados en el proceso de desalinización (e. g., Cu, Zn, Cl; Zarzo, 2017).

De acuerdo con el Consejo Nacional de Población, a partir de 1970 la población empezó a concentrarse en la zona urbana (El Sauzal, Valle de Maneadero y Chapultepec). Para el año 2018 el municipio de Ensenada contaba con un total de más de 550 mil habitantes y, de acuerdo con el Instituto Nacional de Estadística y Geografía, el 2.7% de la población laboraba en actividades primarias (agricultura, ganadería, pesca), el 31% en actividades secundarias (industria, construcción) y el 62% en terciarias (turismo, comercio). De hecho, el desarrollo económico del municipio de Ensenada es producto principalmente de las actividades primarias y el turismo (Juárez, 2000).

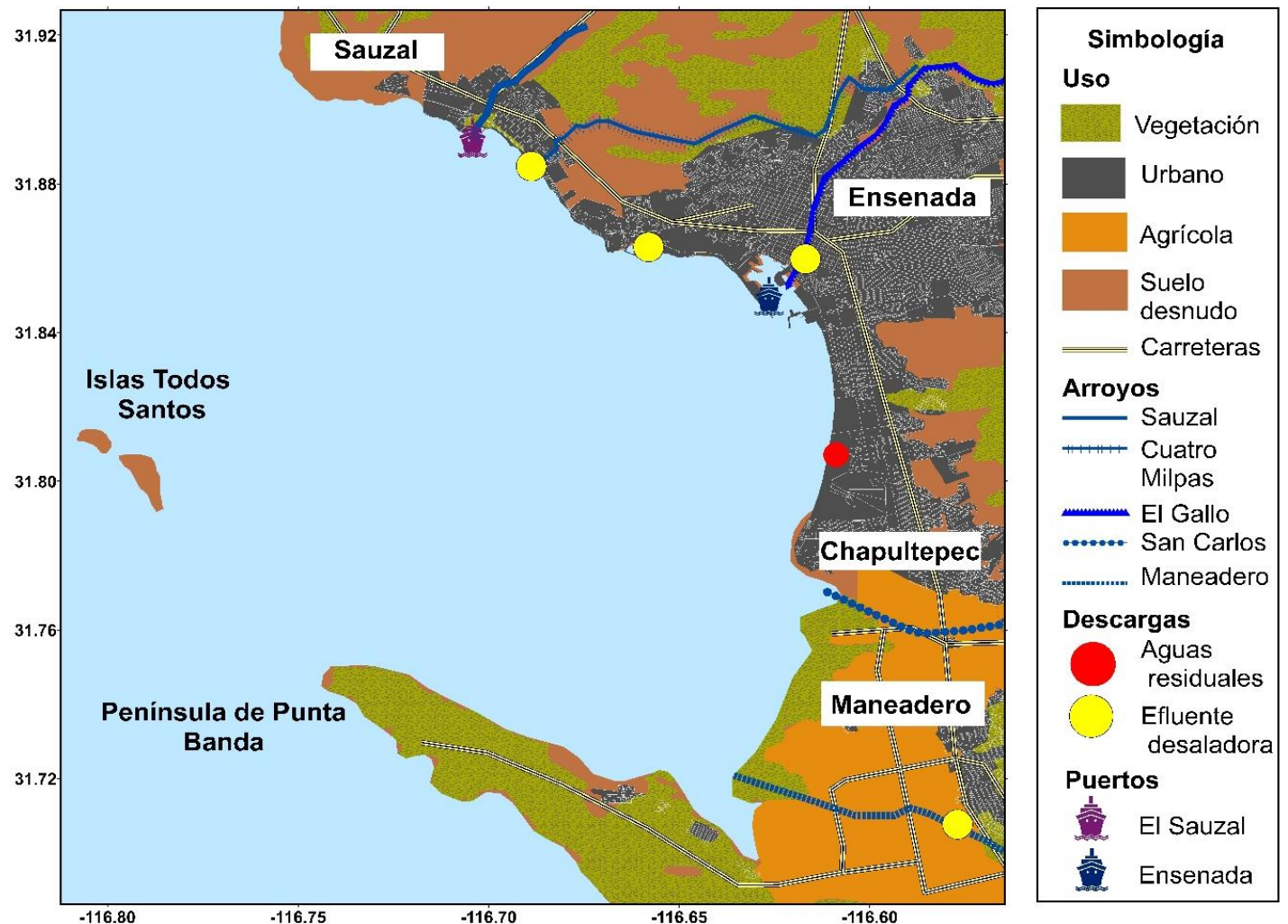


Figura 1. Mapa uso de suelo del Municipio de Ensenada Baja California, México. Se incluye la distribución de arroyos (Sauzal, Cuatro Milpas, El Gallo, San Carlos y Maneadero) y puertos (El Sauzal y Ensenada), así como la ubicación de las descargas de aguas residuales (domésticas e industriales) y el efluente de la desaladora.

5. Métodos

5.1 Recolección de las muestras sedimentarias

Las muestras analizadas en este trabajo (Tabla 1) corresponden a sedimentos superficiales recolectados durante las campañas oceanográficas BTS-1994 (BTS-94) BTS 2018-1 (BTS-1) y BTS 2018-2 (BTS-2). La campaña BTS-94 (Figura 2) se llevó a cabo durante los días 20-22 de octubre de 1994, mientras que las BTS-1 y BTS-2 (Figura 3) se realizaron durante los días del 7-9 de marzo y 26-28 de septiembre de 2018, respectivamente. Durante las tres campañas, se recolectaron un total de 64 muestras de sedimentos superficiales utilizando una draga Van Veen. Una vez recuperada la draga, se utilizó una espátula de plástico para tomar muestras de la parte central, evitando el contacto directo con el metal. Todas las muestras fueron guardadas en bolsas de plástico Ziploc®, etiquetadas adecuadamente y refrigeradas a 4 °C hasta su análisis en el Laboratorio de Investigación de Oceanografía Geológica en la Facultad de Ciencias Marinas (BTS-1 y BTS-2) y en el Laboratorio de Biogeoquímica y Contaminación Marina del Instituto de Investigaciones Oceanológicas.

Tabla 1. Profundidad y localización de las muestras superficiales de sedimentos recolectadas en la Bahía Todos Santos en los años 1994 y 2018.

Código	Fecha de recolección	Latitud	Longitud	Profundidad (m)
<i>Muestras sedimentarias 1994</i>				
M1-94	20/10/1994	31.833	-116.633	18
M2-94	20/10/1994	31.817	-116.650	19.6
M3-94	20/10/1994	31.800	-116.650	20
M4-94	20/10/1994	31.783	-116.650	20
M5-94	20/10/1994	31.767	-116.667	19.2
M6-94	20/10/1994	31.750	-116.667	15
M7-94	20/10/1994	31.733	-116.667	6.9
M8-94	20/10/1994	31.750	-116.667	19
M9-94	20/10/1994	31.767	-116.667	26.5
M10-94	20/10/1994	31.783	-116.667	25.8
M11-94	20/10/1994	31.800	-116.667	24.6
M12-94	20/10/1994	31.817	-116.667	24.8
M13-94	20/10/1994	31.833	-116.667	24
M14-94	20/10/1994	31.850	-116.667	19
M15-94	21/10/1994	31.833	-116.700	29
M16-94	21/10/1994	31.817	-116.700	30
M17-94	21/10/1994	31.800	-116.700	38
M18-94	21/10/1994	31.783	-116.700	47.7

Tabla 1. Continuación.

Código	Fecha de recolección	Latitud	Longitud	Profundidad (m)
M19-94	21/10/1994	31.767	-116.700	51
M20-94	21/10/1994	31.750	-116.700	46
M21-94	21/10/1994	31.750	-116.733	62.5
M22-94	21/10/1994	31.767	-116.733	102
M23-94	21/10/1994	31.783	-116.733	210
M24-94	21/10/1994	31.800	-116.733	188
M25-94	21/10/1994	31.817	-116.733	47.7
M26-94	21/10/1994	31.833	-116.733	37.5
M27-94	21/10/1994	31.850	-116.733	34
M28-94	21/10/1994	31.833	-116.717	43.6
M29-94	21/10/1994	31.800	-116.767	238
M30-94	21/10/1994	31.783	-116.767	342
M31-94	21/10/1994	31.767	-116.767	75
M32-94	22/10/1994	31.783	-116.750	295
M33-94	22/10/1994	31.800	-116.717	63.6
M34-94	22/10/1994	31.817	-116.683	27.5
M35-94	22/10/1994	31.817	-116.650	22.7
M36-94	22/10/1994	31.833	-116.633	18.2
<i>Muestras sedimentarias 2018-1</i>				
M37-18-1	09/03/2018	31.89	-116.77	55
M38-18-1	09/03/2018	31.85	-116.70	30
M39-18-1	09/03/2018	31.82	-116.63	19
M40-18-1	08/03/2018	31.88	-116.78	48
M41-18-1	08/03/2018	31.82	-116.77	62
M42-18-1	08/03/2018	31.79	-116.72	143
M43-18-1	08/03/2018	31.80	-116.70	70
M44-18-1	08/03/2018	31.80	-116.67	80
M45-18-1	07/03/2018	31.82	-116.93	365
M46-18-1	07/03/2018	31.78	-116.69	46
M47-18-1	07/03/2018	31.78	-116.66	26
<i>Muestras sedimentarias 2018-2</i>				
M48-18-2	26/09/2018	31.95	-116.84	20
M49-18-2	26/09/2018	31.87	-116.75	40
M50-18-2	26/09/2018	31.86	-116.71	55

Tabla 1. Continuación.

Código	Fecha de recolección	Latitud	Longitud	Profundidad (m)
M51-18-2	26/09/2018	31.84	-116.68	30
M52-18-2	26/09/2018	31.83	-116.64	100
M53-18-2	27/09/2018	31.87	-116.79	82
M54-18-2	27/09/2018	31.83	-116.74	98
M55-18-2	27/09/2018	31.81	-116.73	46
M56-18-2	27/09/2018	31.81	-116.71	65
M57-18-2	27/09/2018	31.81	-116.67	180
M58-18-2	28/09/2018	31.77	-116.77	206
M59-18-2	28/09/2018	31.77	-116.72	148
M60-18-2	28/09/2018	31.75	-116.69	172
M61-18-2	28/09/2018	31.77	-116.67	105

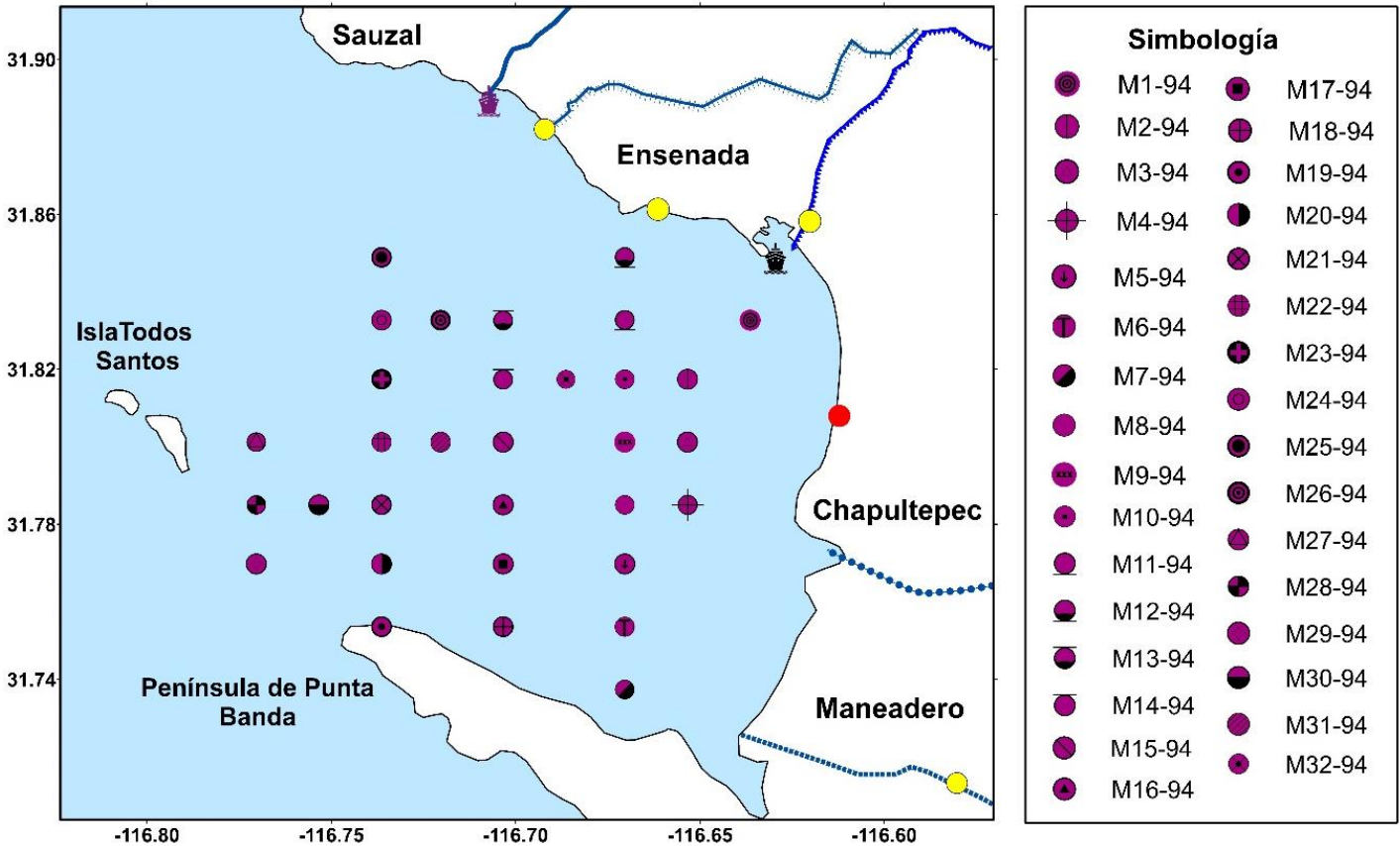


Figura 2. Estaciones de muestreo de sedimentos superficiales recolectados durante la campaña oceanográfica en la Bahía Todos Santos durante 1994 (BTS-1994). Se incluye la distribución de arroyos (Sauzal, Cuatro Milpas, El Gallo, San Carlos y Maneadero) y puertos (El Sauzal y Ensenada), así como la ubicación de las descargas de aguas residuales (domésticas e industriales; círculos amarillos) y el efluente de la desaladora (círculo rojo).

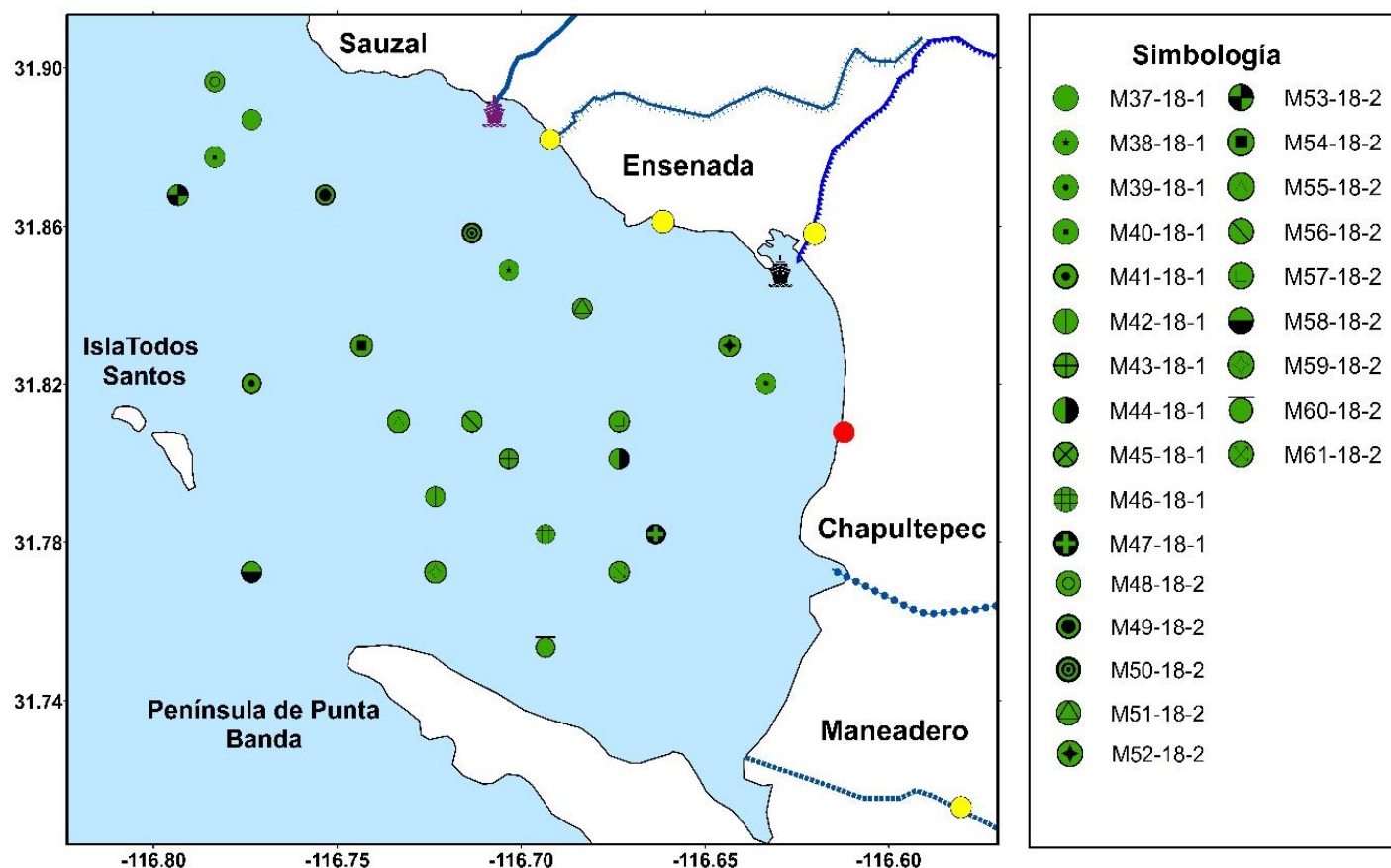


Figura 3. Estaciones de muestreo de sedimentos superficiales recolectados durante la campaña oceanográfica en la Bahía Todos Santos durante 2018-1 y 2018-2 (BTS-1 y BTS-2, respectivamente). Se incluye la distribución de arroyos (Sauzal, Cuatro Milpas, El Gallo, San Carlos y Maneadero) y puertos (El Sauzal y Ensenada), así como la ubicación de las descargas de aguas residuales (domésticas e industriales; círculos amarillos) y el efluente de la desaladora (círculo rojo).

5.2 Tratamiento de las muestras

Para analizar sus componentes sedimentarios, todas las muestras fueron secadas en un horno de convección a 60 °C durante 48 horas y, posteriormente, maceradas hasta tener una consistencia de polvo fino utilizando un mortero de ágata. Todos los materiales de laboratorio que se utilizaron durante los análisis fueron de plástico, los cuales fueron lavados con jabón libre de fosfatos, enjuagados con agua y sumergidos durante 24 horas en una solución de HCl 5%. Posteriormente, el material se enjuagó con agua desionizada y secado a temperatura ambiente en una campana de flujo laminar. Todos los reactivos utilizados fueron grado reactivo o superior.

5.3 Metales totales

5.3.1 Fluorescencia por rayos X

Las concentraciones totales de Al, Co, Cu, Fe, Mn, Pb y Zn en las muestras de sedimentos de las campañas BTS 2018-1 y 2 se midieron utilizando un equipo manual de fluorescencia por rayos-X (XRF) marca DELTA modelo Premium-XRF en modo geoquímico. Cada una de las muestras fue analizada durante 360 s en contenedores especiales de plástico Chemplex® con su parte inferior cubierta por una película plástica Mylar® (6.3 cm de diámetro, 3.6 μm de grosor constante) y con un grosor aproximado de la muestra dentro del contenedor ≥ 0.5 cm, siguiendo las recomendaciones reportadas por Mejía-Piña et al. (2016). Para obtener los valores de las concentraciones totales de Al, Co, Cu, Fe, Mn, Pb y Zn de las muestras recolectadas durante las campañas BTS 2018-1 y 2018-2, se construyeron curvas de calibración (Tabla 2) utilizando 38 estándares certificados y/o internos. El grado de asociación lineal entre las concentraciones de los estándares y las obtenidas de su análisis con el XRF se obtuvo aplicando la correlación de *Pearson* sin ajuste al origen. Los coeficientes de correlación (*R*) obtenidos están en un rango 0.769 a 0.988 para Co y Zn, respectivamente, mientras que la significancia estadística (*P*) fue siempre mayor a 0.001, excepto para el Co ($P < 0.05$; Tabla 2). Cabe mencionar que aunque la curva de calibración de Co es estadísticamente significativa, el número de datos (*n*) con los que se construyó la curva de calibración es el menor ($n=8$) comparado con los otros elementos, por lo que los resultados para este metal deben de ser tomados con precaución. Adicionalmente, se calculó el límite de detección del equipo (DL_{cal}) para cada elemento, definido como tres veces la desviación estándar del promedio de todas las desviaciones estándar de las curvas de calibración (Kalnicky y Singhvi, 2001). Es importante mencionar que los DL_{cal} para los elementos fueron generalmente menores que los límites de detección proporcionados por el fabricante del equipo (DL_{XRF}), excepto para el Fe para el cual se obtuvo un DL_{cal} de $0.4 \mu\text{mol g}^{-1}$ mayor que el DL_{XRF} (Tabla 2).

Tabla 2. Parámetros estadísticos de las curvas de calibración construidas para cada uno de los metales analizados (Al, Co, Cu, Fe, Mn, Pb, Zn). En cada curva se incluye el número de observaciones (*n*), el coeficiente de correlación (*R*), la significación estadística (*P*), valor de la pendiente (*m*), intercepto en el eje de las ordenadas (*b*), así como el error estándar (*SE*) asociado con *m* y *b*. Adicionalmente, se muestra el rango operacional lineal (ROL) y los límites de detección calculados (DL_{cal}) y reportados por el fabricante (DL_{XRF}).

Metal	<i>n</i>	<i>R</i>	<i>P</i>	<i>m</i> ± <i>SE</i>	<i>b</i> ± <i>SE</i>	ROL ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	DL_{cal} ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	DL_{XRF} ($\mu\text{mol g}^{-1}$)
Al	30	0.891	$P < 0.001$	0.645 ± 0.062	$(1.6 \pm 1.4) \times 10^2$	$96-2.57 \times 10^3$	6.9	na
Co	9	0.769	$P < 0.05$	6.1 ± 1.9	1.4 ± 1.0	2.2-6.98	0.065	1.1
Cu	31	0.993	$P < 0.001$	1.131 ± 0.025	0.147 ± 0.053	0.058-5.48	0.028	0.68
Fe	38	0.960	$P < 0.001$	1.089 ± 0.053	74 ± 30	$2.1-1.59 \times 10^3$	2.2	1.8
Mn	28	0.951	$P < 0.001$	1.039 ± 0.067	0.83 ± 0.91	0.89-43.4	0.15	0.51
Pb	27	0.985	$P < 0.001$	1.065 ± 0.037	$(-0.87 \pm 1.67) \times 10^{-2}$	0.018-0.957	0.0051	0.063
Zn	33	0.988	$P < 0.001$	0.928 ± 0.027	0.21 ± 0.10	0.035-11.6	0.030	0.31

5.3.2 Digestión total

Las muestras de BTS-94 fueron sometidas a una digestión total en donde 0.5 g de sedimento fueron digeridos en vasos de Teflón® utilizando HNO_3 , HClO_4 y HF concentrados (Carignan y Tessier, 1988). Los digeridos fueron finalmente transferidos a matraces volumétricos de 50 mL y aforados hasta la marca con HCl al 5%. Las concentraciones de los metales se determinaron por

espectrofotometría de absorción atómica utilizando un equipo Thermo Jarrel Ash, model Smith Hieftje 12 con corrección de fondo. El material certificado de referencia (CRM) Beaufort Chemistry Standard Sediment (BCSS-1; National Research Council of Canada) fue usado para evaluar la exactitud y precisión de la extracción total. Los porcentajes de recuperación del CRM estuvieron en el rango 86% a 103% para Al y Co, respectivamente, mientras que sus precisiones estuvieron entre 2% (Fe) y 14% (Co). Blancos fueron corridos rutinariamente y analizados de la misma manera que las muestras. Los límites de detección, calculados como tres veces la desviación estándar de los blancos de procedimiento, fueron (en $\mu\text{mol g}^{-1}$): 0.93 (Al), 0.017 (Co), 0.0023 (Cu), 0.010 Fe, 0.010 (Mn), 0.0037 (Pb) y 0.0042 (Zn).

5.3.3 Análisis de datos

Para analizar y contrastar las concentraciones totales de los elementos (Al, Co, Cu, Fe, Mn, Pb y Zn) en los sedimentos superficiales de la BTS, se realizaron los análisis estadísticos de distribución-*t* de Student y análisis de regresión lineal de Pearson, utilizando los paquetes de Sigmaplot®, Minitab® y Excel®. Adicionalmente, con el objetivo de evaluar su distribución espacial se utilizaron los programas ArcMap® y Ocean Data View.

6. Resultados

6.1 Concentraciones totales de Co, Cu, Fe, Mn, Pb y Zn

La concentración total promedio de Co en 1994 ($0.1070 \pm 0.0040 \mu\text{mol g}^{-1}$; Tabla 3) es $0.33 \mu\text{mol g}^{-1}$ menor que en 2018 ($0.44 \pm 0.15 \mu\text{mol g}^{-1}$; Tabla 4), con rangos de 0.020 - $0.193 \mu\text{mol g}^{-1}$ y 0.18 - $0.751 \mu\text{mol g}^{-1}$, respectivamente. Sin embargo, no existe diferencia estadísticamente significativa ($P \geq 0.001$) entre las concentraciones de Co para 1994 y las reportadas por Sandoval-Salazar (1999) en sedimentos superficiales de la Cuenca de las Californias ($0.094 \pm 0.038 \mu\text{mol g}^{-1}$), así como las obtenidas por Mandujano-Velasco (2007) para los sedimentos superficiales de la BTS ($0.11 \pm 0.055 \mu\text{mol g}^{-1}$). Por otra parte, el contenido de Co en 2018 es $0.33 \mu\text{mol g}^{-1}$ mayor que en 2007 (Mandujano-Velasco, 2007) y $0.26 \mu\text{mol g}^{-1}$ menor que la reportada por Huerta-Díaz et al. (2008) en sedimentos recolectados en los puertos de Ensenada y El Sauzal. La distribución espacial para 1994 es generalmente homogénea, con valores $>0.1 \mu\text{mol g}^{-1}$ en la región central de la BTS (Figura 4a). En contraste, para los sedimentos recolectados durante el 2018, concentraciones $>0.5 \mu\text{mol g}^{-1}$ se observaron en las estaciones localizadas al oeste de las ITS, al suroeste de la Península de Punta Banda (PPB) y al este de las playas de Ensenada y Chapultepec (Figura 4b). La diferencia en la distribución espacial de Co entre 1994 y 2018 sugiere que el efluente de la desaladora, el puerto de Ensenada y la descarga de aguas residuales en el arroyo El Gallo podrían estar aportando cantidades importante de Co a los sedimentos superficiales.

La concentración total de Cu en 1994 ($0.17 \pm 0.13 \mu\text{mol g}^{-1}$; Tabla 3) es 1.3 veces mayor que en 2018 ($0.136 \pm 0.075 \mu\text{mol g}^{-1}$; Tabla 4), con valores máximos de $0.193 \mu\text{mol g}^{-1}$ y $0.344 \mu\text{mol g}^{-1}$, respectivamente. No existen diferencias significativas ($P \geq 0.001$) entre nuestros resultados y los obtenidos por Romero (1995) y Mandujano-Velasco (2007) para los sedimentos superficiales de la BTS, con valores de $0.11 \pm 0.055 \mu\text{mol g}^{-1}$ y $0.11 \pm 0.074 \mu\text{mol g}^{-1}$, respectivamente. Adicionalmente, tampoco existen diferencias significativas ($P \geq 0.001$) entre nuestros resultados y los obtenidos por Martínez (1995) para sedimentos recolectados en la Bahía de San Quintín, Baja California (BSQ; $1.5 \pm 2.9 \mu\text{mol g}^{-1}$), caracterizada por la escasa o nula descarga de agua dulce y el desarrollo de actividades acuícolas y agrícolas intensas. Respecto a su distribución espacial en 1994 el Cu presentó dos estaciones con valores $>0.4 \mu\text{mol g}^{-1}$ (M11 y M30; Tabla 1, Figura 4c) localizadas al

este y al noreste de la BTS. De hecho, si los valores máximos puntuales que representan las estaciones M11 y M30 no fueran incluidas, la distribución espacial del elemento durante 1994 sería homogénea y muy similar a la observada en 2018 (con un rango de 0.057-0.372 $\mu\text{mol g}^{-1}$; Figura 4d).

Las concentraciones totales de Fe para 1994 y 2018 fueron $(4.8 \pm 1.2) \times 10^2 \mu\text{mol g}^{-1}$ y $(4.6 \pm 1.5) \times 10^2 \mu\text{mol g}^{-1}$, respectivamente (Tablas 3 y 4). Análisis de la distribución-*t* de Student, para comparar la concentración del Fe en los sedimentos, sugiere que no existen diferencias estadísticamente significativas entre ambos años ($P=0.565$). Sin embargo, estas concentraciones son estadísticamente diferentes ($P \leq 0.001$) a las reportadas por Martínez (1995), Sandoval-Salazar (1999) y Huerta-Díaz et al. (2008) para BSQ ($144 \pm 31 \mu\text{mol g}^{-1}$), para la Cuenca de las Californias ($326 \pm 121 \mu\text{mol g}^{-1}$) y para los puertos de Ensenada y El Sauzal ($7.9 \pm 2.4 \mu\text{mol g}^{-1}$), respectivamente. Por otra parte, los resultados de Fe (1994 y 2018) de este trabajo son similares a los reportados por Romero (1995) en la BTS ($482 \pm 196 \mu\text{mol g}^{-1}$). Respecto a la distribución espacial del Fe para 1994, se observa que las concentraciones $>500 \mu\text{mol g}^{-1}$ (Figura 4e) se encuentran al este de las ITS y al suroeste del Puerto de Ensenada (PE). En contraste, para 2018 (Figura 4f) la mayor parte de las estaciones ubicadas al oeste de la ITS, al sur de la PPB, al este de Chapultepec y al norte del Sauzal presentan valores $>500 \mu\text{mol g}^{-1}$. La distribución espacial de Fe en ambos años sugiere que el puerto de Ensenada y la descarga de aguas residuales en el arroyo El Gallo podrían estar aportando Fe a los sedimentos superficiales. Sin embargo, como se verá más adelante este elemento no se encuentra enriquecido en la BTS ($FE_{Fe} < 1$).

La concentración total de Mn en los sedimentos en 1994 ($8.8 \pm 2.4 \mu\text{mol g}^{-1}$; Tabla 3) es, en promedio, $1.9 \mu\text{mol g}^{-1}$ mayor que la obtenida para 2018 ($6.9 \pm 1.3 \mu\text{mol g}^{-1}$; Tabla 4), con rangos de 3.2-13.2 $\mu\text{mol g}^{-1}$ y 4.5-9.27 $\mu\text{mol g}^{-1}$, respectivamente. Estas concentraciones son significativamente diferentes ($P \leq 0.001$) a las reportadas para la BSQ ($2.7 \pm 39 \mu\text{mol g}^{-1}$; Martínez, 1995) e iguales a los obtenidos para la Cuenca de las Californias ($8 \pm 2.4 \mu\text{mol g}^{-1}$; Sandoval-Salazar, 1999) y los puertos de Ensenada y El Sauzal ($7.9 \pm 2.4 \mu\text{mol g}^{-1}$; Huerta-Díaz et al., 2008). Respecto a su distribución espacial, en 1994 (Figura 5g) el Mn mostró concentraciones $>10 \mu\text{mol g}^{-1}$ al oeste de las ITS, en la zona central de la BTS, al noroeste del puerto y al este de Chapultepec. En contraste, para 2018 la distribución de este elemento es más homogénea con valores $<9 \mu\text{mol g}^{-1}$ (Figura 5h) al oeste de la bahía, al sur de la PPB y al este de Chapultepec (estaciones M41, M46, M47, M53, M59; Tabla 1).

La concentración total de Pb en 1994 ($0.0302 \pm 0.0075 \mu\text{mol g}^{-1}$; Tabla 3), es 1.9 veces menor que la obtenida para 2018 ($0.0573 \pm 0.0067 \mu\text{mol g}^{-1}$; Tabla 4), con un rango de 0.019-0.0475 $\mu\text{mol g}^{-1}$ y 0.043-0.0696 $\mu\text{mol g}^{-1}$, respectivamente. Ambas concentraciones son significativamente diferentes ($P \leq 0.001$) a las reportadas para la Cuenca de las California ($0.012 \pm 0.0086 \mu\text{mol g}^{-1}$; Sandoval-Salazar, 1999), los sedimentos de la BTS ($0.011 \pm 0.0048 \mu\text{mol g}^{-1}$; Mandujano-Velasco, 2007) y los puertos de Ensenada y el Sauzal ($0.22 \pm 0.086 \mu\text{mol g}^{-1}$; Huerta-Díaz et al., 2008), ya que de manera general en estos trabajos se reportan valores totales de Pb entre 25-503% mayores a los obtenidos en este trabajo. La distribución espacial en 1994 mostró que concentraciones $>0.030 \mu\text{mol g}^{-1}$ (Figura 5i) se encuentran al oeste de la BTS, al noreste de Ensenada y al norte de El Sauzal. En cambio, para los sedimentos recolectados durante el 2018 las concentraciones más altas ($>0.060 \mu\text{mol g}^{-1}$) se obtuvieron para las estaciones localizadas al oeste de las ITS, al sur de la PPB y al este de las playas de Ensenada y Chapultepec (Figura 5j).

La concentración total de Zn en 1994 ($0.80 \pm 0.30 \mu\text{mol g}^{-1}$; Tabla 3), es $1.3 \mu\text{mol g}^{-1}$ mayor que en 2018 ($0.62 \pm 0.26 \mu\text{mol g}^{-1}$; Tabla 4), con rangos de 0.35-1.41 $\mu\text{mol g}^{-1}$ y 0.11-1.26 $\mu\text{mol g}^{-1}$, respectivamente. Estas concentraciones son estadísticamente equivalentes ($P \geq 0.001$) a las reportadas para la BTS ($0.72 \pm 0.47 \mu\text{mol g}^{-1}$; Romero, 1995) y la BSQ ($0.73 \pm 0.36 \mu\text{mol g}^{-1}$; Martínez, 1995), pero diferentes a las reportadas para los puertos de Ensenada y El Sauzal ($2.4 \pm 1.3 \mu\text{mol g}^{-1}$;

Huerta-Díaz et al., 2008). Respecto a la distribución espacial de este elemento para 1994, concentraciones $>1.0 \mu\text{mol g}^{-1}$ (Figura 5k) se obtuvieron para las estaciones localizadas al oeste de la ITS y al noreste de Ensenada, mientras que para el año 2018 las concentraciones mayores a $1.0 \mu\text{mol g}^{-1}$ (Figura 5l; Tabla 4) se obtuvieron para las estaciones ubicadas al oeste de la BTS, al suroeste de la PPB y al este de Chapultepec.

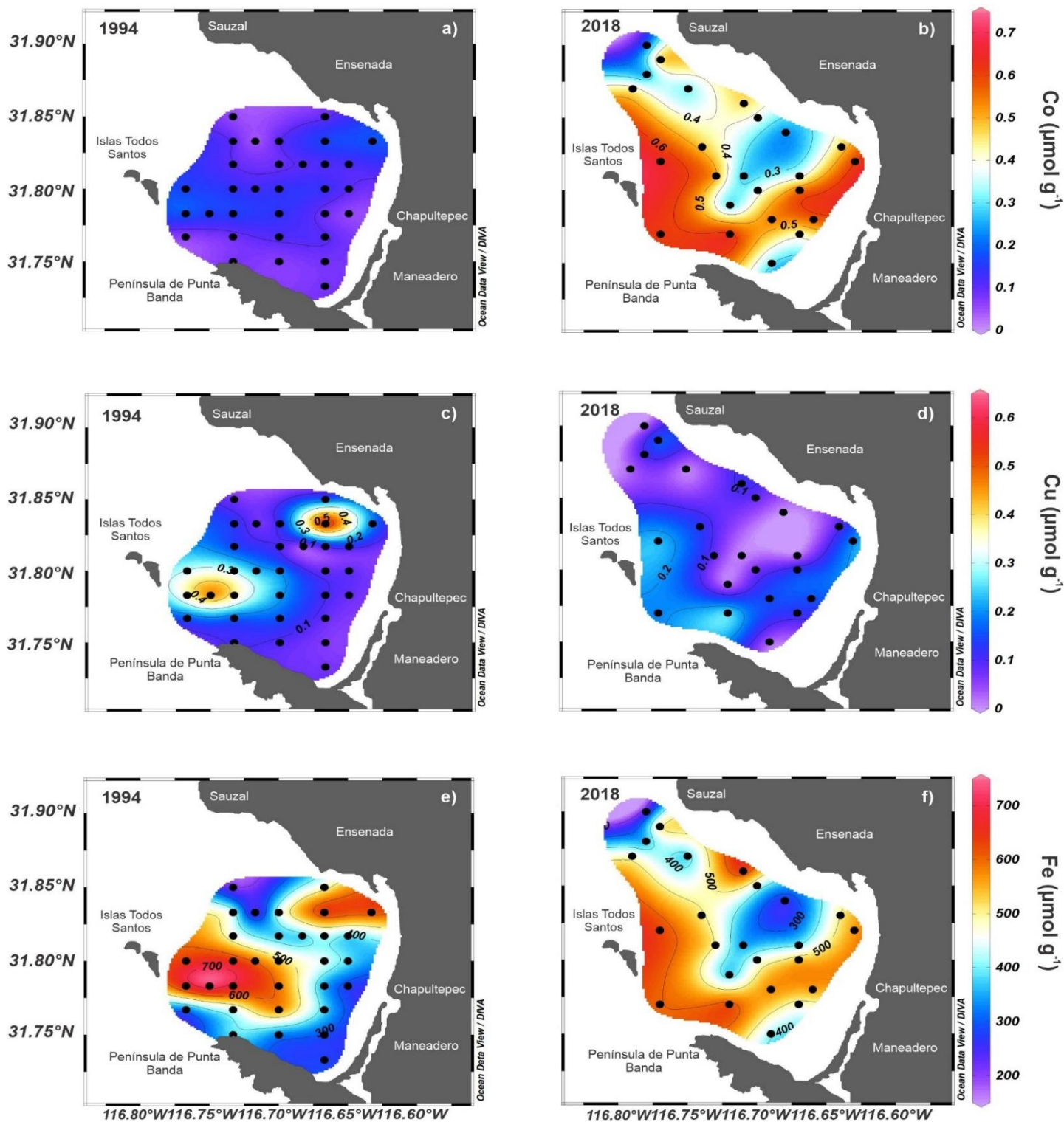


Figura 4. Distribución espacial de la concentración total de Cu, Co y Fe ($\mu\text{mol g}^{-1}$) en los sedimentos superficiales de la Bahía Todos Santos para las campañas de 1994 (BTS-1994) y 2018 (BTS-1 y BTS-2).

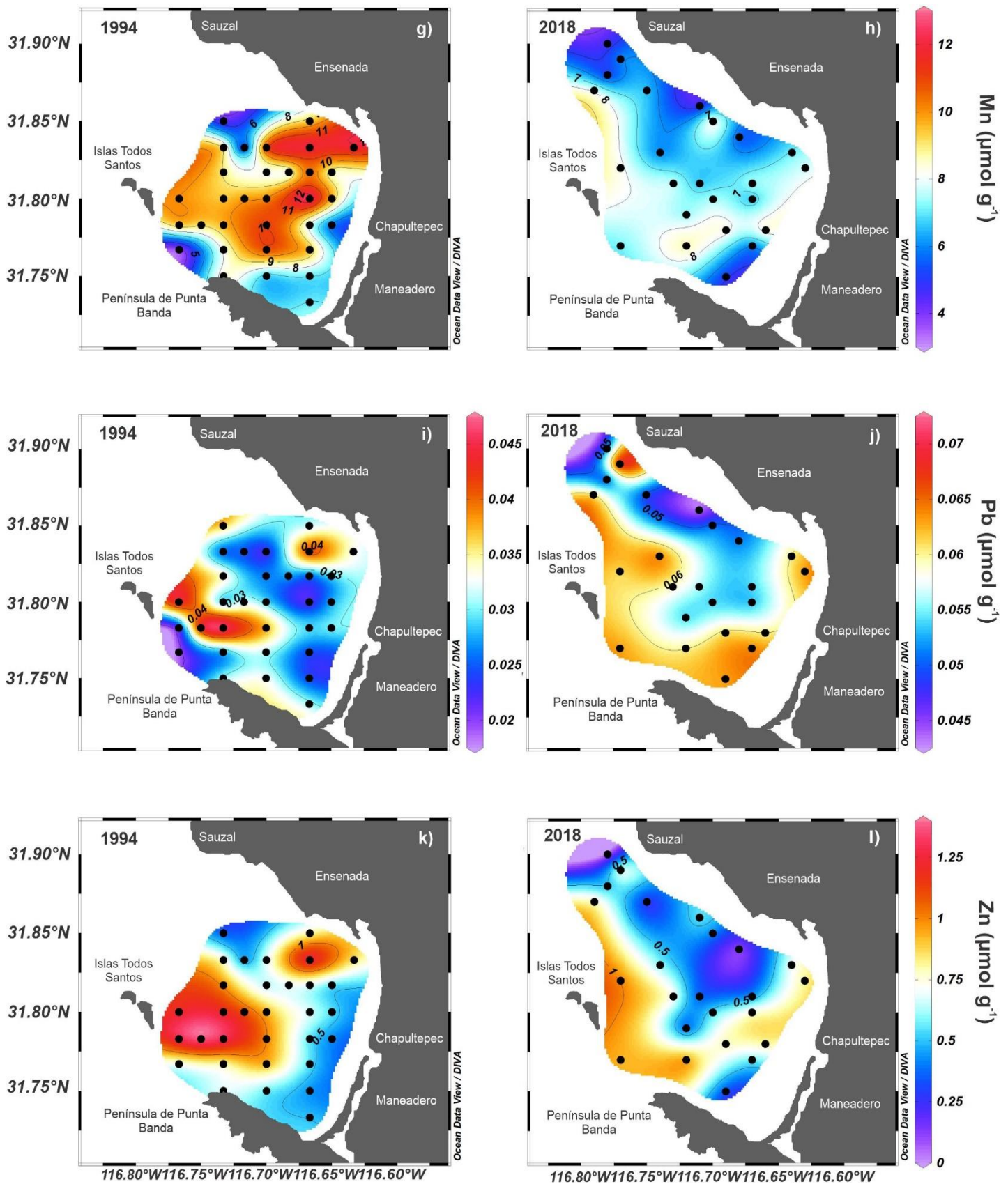


Figura 5. Distribución espacial de la concentración total de Mn, Pb y Zn ($\mu\text{mol g}^{-1}$) en los sedimentos superficiales de la Bahía Todos Santos para las campañas de 1994 (BTS-1994) y 2018 (BTS-1 y BTS-2).

Tabla 3. Concentración total de los elementos (Co, Cu, Fe, Mn, Pb, Zn) analizados en las muestras sedimentarias recolectadas durante la campaña oceanográfica BTS-1994, así como el promedio ($\pm$ su desviación estándar) y su rango.

Código	Co ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	Cu ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	Fe ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	Mn ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	Pb ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	Zn ($\mu\text{mol g}^{-1}$)
M1-94	0.18	0.18	621	12	0.033	0.84
M2-94	0.11	0.10	360	8.0	0.029	0.52
M3-94	0.10	0.089	391	9.6	0.028	0.56
M4-94	0.047	0.075	275	5.6	0.030	0.42
M5-94	0.11	0.081	384	9.8	0.024	0.55
M6-94	0.084	0.063	284	6.9	0.024	0.43
M7-94	0.076	0.072	281	7.1	0.031	0.50
M8-94	0.079	0.095	339	7.6	0.029	0.54
M9-94	0.14	0.080	450	13	0.021	0.68
M10-94	0.11	0.092	439	11	0.024	0.67
M11-94	0.17	0.60	654	12	0.043	1.3
M12-94	0.094	0.15	473	9.2	0.031	0.78
M13-94	0.11	0.10	476	12	0.021	0.71
M14-94	0.088	0.11	375	8.3	0.026	0.63
M15-94	0.14	0.21	532	10	0.029	0.93
M16-94	0.14	0.21	586	11	0.038	1.00
M17-94	0.11	0.16	587	11	0.031	0.95
M18-94	0.064	0.087	310	6.4	0.033	0.56
M19-94	0.084	0.11	399	8.6	0.031	0.70
M20-94	0.083	0.15	422	8.1	0.026	0.76
M21-94	0.16	0.37	681	9.6	0.047	1.3
M22-94	0.14	0.30	651	9.3	0.026	1.2
M23-94	0.10	0.14	462	8.9	0.035	1.0
M24-94	0.11	0.14	479	10	0.024	0.82
M25-94	0.049	0.074	201	4.3	0.037	0.35
M26-94	0.020	0.074	163	3.7	0.026	0.38
M27-94	0.16	0.30	634	9.9	0.045	1.2
M28-94	0.19	0.35	675	9.8	0.019	1.3
M55-18-2	0.53	0.086	508	7.7	0.059	0.75

Tabla 3.Continuación.

Código	Co ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	Cu ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	Fe ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	Mn ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	Pb ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	Zn ($\mu\text{mol g}^{-1}$)
M56-18-2	0.27	ND	337	6.6	0.056	0.35
M29-94	0.046	0.15	299	3.2	0.019	0.69
M30-94	0.15	0.48	739	9.0	0.046	1.4
M31-94	0.12	0.22	597	10	0.033	1.1
M32-94	0.095	0.0057	360	7.5	0.028	0.69
Promedio $\pm$ DS	0.1070 $\pm$ 0.0040	0.17 $\pm$ 0.13	(4.6 $\pm$ 1.5) $\times 10^2$	8.8 $\pm$ 2.4	0.0302 $\pm$ 0.0075	0.80 $\pm$ 0.30
Rango	0.020-0.193	0.0057-0.603	163-739	3.2-13.2	0.019-0.0475	0.35-1.41

Tabla 4. Concentración total de los elementos (Co, Cu, Fe, Mn, Pb, Zn) analizados en las muestras sedimentarias recolectadas durante las campañas oceanográficas BTS-2018 1 y 2, así como el promedio ($\pm$ su desviación estándar) y su rango.

Código	Co ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	Cu ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	Fe ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	Mn ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	Pb ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	Zn ($\mu\text{mol g}^{-1}$)
M37-18-1	0.50	0.17	524	6.2	0.070	0.72
M38-18-1	0.38	0.082	434	8.4	0.051	0.42
M39-18-1	0.60	0.20	563	7.7	0.063	0.80
M40-18-1	0.22	0.096	333	4.9	0.048	0.46
M41-18-1	0.65	0.23	632	8.2	0.061	1.0
M42-18-1	0.28	ND	357	7.3	0.054	0.36
M43-18-1	0.38	0.076	462	7.5	0.054	0.56
M44-18-1	0.57	0.14	546	6.5	0.053	0.77
M45-18-1	0.75	0.34	710	7.9	0.067	1.3
M46-18-1	0.54	0.15	574	8.3	0.061	0.78
M47-18-1	0.57	0.15	558	8.4	0.060	0.80
M48-18-2	0.18	ND	214	4.6	0.050	ND
M49-18-2	0.31	ND	370	6.6	0.049	0.26
M50-18-2	0.46	0.11	651	4.5	0.043	0.55
M51-18-2	0.23	ND	259	5.4	0.051	0.11
M52-18-2	0.46	0.088	505	7.1	0.060	0.70
M53-18-2	0.45	0.020	490	8.1	0.062	0.80
M54-18-2	0.48	0.13	508	6.0	0.064	0.60

Tabla 4.Continuación.

Código	Co ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	Cu ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	Fe ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	Mn ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	Pb ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	Zn ($\mu\text{mol g}^{-1}$)
M57-18-2	0.36	ND	388	7.5	0.054	0.42
M58-18-2	0.61	0.19	601	7.1	0.063	0.93
M59-18-2	0.50	0.17	533	9.3	0.053	0.61
M60-18-2	0.30	0.025	409	5.1	0.063	0.33
M61-18-2	0.41	0.12	472	5.8	0.064	0.56
Promedio $\pm$ DS	0.44 $\pm$ 0.15	0.136 $\pm$ 0.075	(4.8 $\pm$ 1.2) $\times 10^2$	6.9 $\pm$ 1.3	0.0573 $\pm$ 0.0067	0.62 $\pm$ 0.26
Rango	0.18-0.751	0.020-0.344	214-710	4.5-9.27	0.043-0.0696	0.11-1.26

ND, valores por debajo del límite de detección del elemento.

7. Discusión

7.1 Análisis de la contaminación por metales en los sedimentos de la Bahía Todos Santos

Uno de los objetivos principales de este trabajo, es establecer el grado de contaminación y la calidad de los sedimentos superficiales de la Bahía Todos Santos, comparando las concentraciones de Co, Cu, Fe, Mn, Pb y Zn para 1994 vs. las medidas en 2018. Para lograr lo anterior, en base a las concentraciones totales se calcularon valores de factor de enriquecimiento (FE_{Me}), índice de geoacumulación (I_{geo}), índice de carga del contaminante (ICC) y efectos de rango bajo (ERL) y medio (ERM). Los resultados obtenidos y las comparaciones entre cada uno de estos parámetros se presentan a continuación.

7.2 Factor de enriquecimiento

El factor de enriquecimiento (FE_{Me}) permite identificar anomalías en las concentraciones de los metales, tomando en cuenta el grado de enriquecimiento, atribuido probablemente a aportes antrópicos, en relación a un elemento conservativo (i.e., se comparan los valores medidos con los valores de fondo o de referencia). Esta herramienta ha sido utilizada para evaluar la contaminación por metales en sedimentos de lagos (e.g., Cieřlewicz, et al., 2017), puertos (Huerta-Díaz et al., 2008), bahías semi-cerradas con descargas masivas de contaminantes (Özkan, 2012) y zonas costeras (Ruiz Fernández et al., 2019). En este trabajo, la concentración total de los metales se normalizó con Al, debido a que este elemento es uno de los más abundantes de la corteza terrestre (como constituyente de los minerales arcillosos), a su carácter conservativo y a su baja solubilidad, lo que hace que su concentración sea poco afectada por procesos de intemperismo (Hansen et al., 1995). El FE_{Me} (razón molar) se calculó utilizando la ecuación:

$$FE_{Me} = \frac{(Me/Al)_{\text{muestra}}}{(Me/Al)_{\text{referencia}}}, \quad (1)$$

en donde $(\text{Me}/\text{Al})_{\text{muestra}}$ representa la razón de la concentración de un metal dado con respecto al Al en la misma muestra de sedimento, mientras que la razón $(\text{Me}/\text{Al})_{\text{referencia}}$ se calculó utilizando los valores promedio de la corteza terrestre reportados por Li y Schoonmaker (2005).

De acuerdo a la ecuación (1), si el $\text{FE}_{\text{Me}} < 1$ la muestra está empobrecida y si $\text{FE}_{\text{Me}} > 1$ la muestra está enriquecida en relación a la razón Me/Al de la corteza terrestre; cuando $\text{FE}_{\text{Me}} = 1$ entonces la razón Me/Al de la muestra es la misma que la de la corteza. En base a la ecuación (1), todos nuestros metales se encuentran empobrecidos (Tabla 5), excepto en el caso del cobalto, cuyo FE_{Co} (Figura 6a y 6b respectivamente) promedio en 2018 (2.11 ± 0.81) representa un valor 4.8 veces mayor que el observado en 1994 (0.44 ± 0.15). Es importante mencionar que solamente para FE_{Co} y FE_{Pb} los promedios obtenidos en ambos años son significativamente diferentes ($P \leq 0.001$) y estas diferencias se ven reflejadas en sus distribuciones espaciales. Por ejemplo, el FE_{Pb} en 1994 presenta una distribución generalmente homogénea, mientras que en el 2018 $\text{FE}_{\text{Pb}} > 1$ se encontraron al norte de la BTS, al noreste de Ensenada y al norte de la PPB (Figura 6c y 6d respectivamente). Adicionalmente, los valores son similares a los obtenidos en muestras analizadas a lo largo de la costa oriental de la Península de Baja California (e.g., Mulegé, Estero San Lucas, Puertecitos, Bahías de los Ángeles y Bahía de San Luis Gonzaga; Muñoz-Barbosa et al., 2013), la cual puede ser considerada como una región prístina, con pocos centros de población y prácticamente actividad industrial nula.

Birch (2003) propuso una clasificación para categorizar el grado de contaminación de los metales basado en sus FE respectivos. De acuerdo a esta clasificación, los valores de enriquecimiento se dividen en siete categorías: (1) sin enriquecimiento ($1 \leq \text{FE}_{\text{Me}} \leq 2$); (2) enriquecimiento menor ($2 \leq \text{FE}_{\text{Me}} \leq 3$); (3) enriquecimiento moderado ($3 \leq \text{FE}_{\text{Me}} \leq 5$); (4) enriquecimiento moderadamente severo ($5 \leq \text{FE}_{\text{Me}} \leq 10$); (5) enriquecimiento severo ($10 \leq \text{FE}_{\text{Me}} \leq 25$); (6) enriquecimiento muy severo ($25 \leq \text{FE}_{\text{Me}} \leq 50$); y (7) enriquecimiento extremadamente severo ($\text{FE}_{\text{Me}} \geq 100$). De acuerdo a esta clasificación, únicamente el FE_{Co} para 2018 presenta un enriquecimiento menor, lo que representa una primera indicación de posibles contribuciones antropogénicas de este elemento a la BTS. Los valores de FE_{Me} del resto de los metales analizados siempre fue menor a la unidad para los dos períodos de tiempo analizados (Tabla 5), por lo que puede considerarse que en la BTS no existen anomalías en sus concentraciones atribuidas a aportes antrópicos.

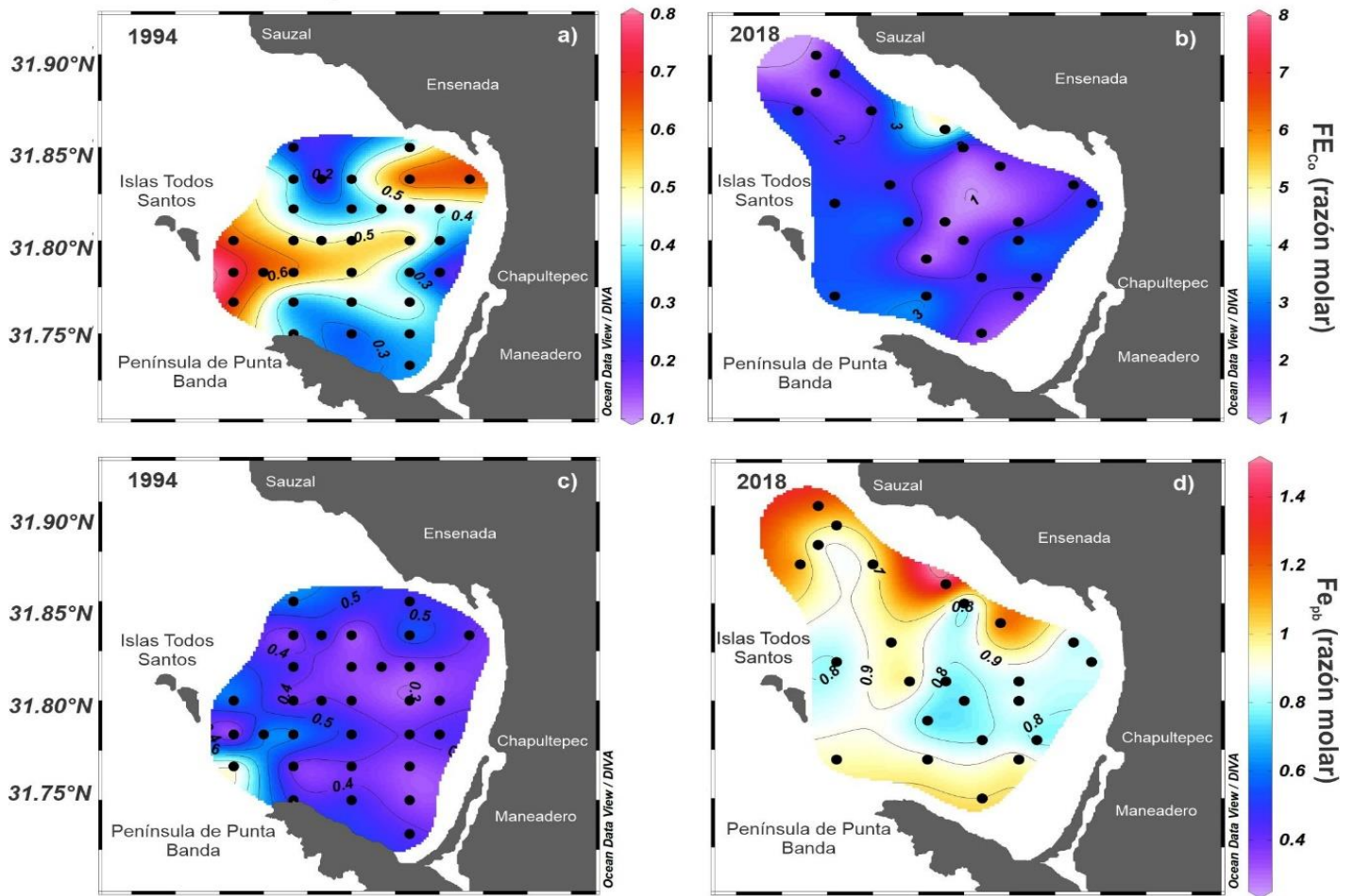


Figura 6. Distribución espacial del factor de enriquecimiento de Co y Pb (FE_{Co} y FE_{Pb} ; razón molar) en los sedimentos superficiales de la Bahía Todos Santos para las campañas de 1994 (BTS-1994) y 2018 (BTS-1 y BTS-2).

7.3 Índice de geoacumulación

El índice de geoacumulación (I_{geo} ; Müller, 1981) ha sido ampliamente utilizado para medir cuantitativamente la contaminación por metales en muestras sedimentarias (e.g., Glasby et al., 1990; Xue et al., 2013; Sreenivasulu et al., 2018). Este índice clasifica la intensidad de la contaminación en siete categorías: (1) no contaminado ($I_{geo} < 0$); (2) no contaminado a moderadamente contaminado ($0 \leq I_{geo} \leq 1$); (3) moderadamente contaminado ($1 \leq I_{geo} \leq 2$); (4) moderadamente a fuertemente contaminado ($2 \leq I_{geo} \leq 3$); (5) fuertemente contaminado ($3 \leq I_{geo} \leq 4$); (6) fuertemente a muy fuertemente contaminado ($4 \leq I_{geo} \leq 5$); y (7) muy fuertemente contaminado ($I_{geo} > 5$). El I_{geo} se calculó mediante la ecuación:

$$I_{geo} = \log_2 \left(\frac{[Me]_{muestra}}{1.5 * [Me]_{referencia}} \right), \quad (2)$$

en donde $[Me]_{muestra}$ representa la concentración total del metal en la muestra, $[Me]_{referencia}$ es el valor de fondo del metal (Li y Schoonmaker, 2005) y 1.5 corresponde a un factor que se incluye para disminuir las posibles variaciones en los niveles de fondo causados por efectos litogénicos (Stoffers et al., 1986). De acuerdo a esta clasificación los sedimentos superficiales recolectados en la BTS durante 1994 y 2018 no están contaminados por Co, Cu, Fe, Mn, Pb y Zn, ya que sus valores promedio de I_{geo} obtenidos siempre fueron negativos (Tabla 5). De hecho, estos resultados son comparables con los rangos reportados para Cu (-0.56-0.11) y Pb (-3.6-0.57) en sedimentos

superficiales de la Bahía Damas, Panamá (Araúz. et al., 2013), caracterizada por ser una región prístina y reconocida desde 2005 como un Patrimonio Mundial Natural. Adicionalmente, los I_{geo} de este trabajo también son comparables con los reportados por El-Hamid et al. (2016) para las costas de Egipto en el Mar Mediterráneo ($I_{geo-Cu}=-5.4$ a -2.2 ; $I_{geo-Fe}=-6.2$ a -5.6 ; $I_{geo-Mn}=-4.7$ a -2.3 ; $I_{geo-Pb}=-0.7$ a -4.7 e $I_{geo-Zn}=4.5$ a 1.5), en la cual se llevan a cabo actividades industriales y portuarias.

7.4 Índice de carga de contaminante

El índice de carga de contaminante (ICC_{Me}) ha sido utilizado como un indicador útil para evaluar el nivel de contaminación de los metales en los sedimentos (e.g., Huerta-Díaz et al., 200Prijy y Narayana, 2006). Este índice representa el número de veces que la concentración de un metal excede a su concentración de fondo e indicando su nivel de toxicidad (Tomlinson et al., 1980). Valores de $ICC_{Me}=0$, $ICC_{Me}=1$ e $ICC_{Me}>1$, sugieren ausencia del contaminante, presencia del contaminante y deterioro progresivo de la calidad de los sedimentos, respectivamente (Tomlinson et al., 1980). Para calcularlo es necesario obtener el factor de contaminación (CF_{Me}) del elemento en cada una de las muestras, utilizando la ecuación:

$$CF_{Me} = \frac{[Me]_{muestra}}{[Me]_{referencia}}, \quad (3)$$

en donde $[Me]_{muestra}$ representa la concentración total del metal en la muestra y $[Me]_{referencia}$ es el valor de fondo del metal (Li y Schoonmaker, 2005). Una vez obtenido el CF_{Me} , el índice de carga de contaminante se calcula utilizando la ecuación:

$$ICC_{Me} = (CF_{Me})^{1/n}, \quad (4)$$

en donde n representa el número de muestras analizadas. De acuerdo a esta clasificación los resultados sugieren que, de manera general, hay ausencia de contaminación por metales durante 1994 y 2018, ya que los valores se encuentran en un rango de 0.30-0.54 (ICC_{Co} , ICC_{Pb} e ICC_{Mn} , respectivamente) para 1994 y entre 0.16 y 1.3 (ICC_{Cu} e ICC_{Co} , respectivamente) para 2018 (Tabla 5). Estos resultados confirman que los sedimentos de la BTS no están contaminados por metales, lo que representa información valiosa cuando se debe de considerar el nivel de contaminación de la región de estudio.

Tabla 5. Factor de enriquecimiento (FE_{Me}), índice de geoacumulacion (I_{geo}) e Índice de carga contaminante (ICC_{Me}) de cada uno de los metales analizados en las muestras sedimentarias recolectadas en 1994 y 2018.

Elemento	FE_{Me}		I_{geo}		ICC	
	1994	2018	1994	2018	1994	2018
Co	0.44±0.15	2.11±0.81	-2.30±0.67	-0.23±0.54	0.30	1.3
Cu	0.33±0.14	0.30±0.27	-1.54±0.36	-3.23±0.10	0.18	0.16
Fe	0.74±0.27	0.89±0.39	-1.56±0.53	-1.46±0.41	0.51	0.54
Mn	0.76±0.16	0.69±0.12	-1.46±0.48	-1.78±0.29	0.54	0.44
Pb	0.74±0.27	0.93±0.17	-2.30±0.35	-1.35±0.35	0.30	0.59
Zn	0.76±0.38	0.62±0.30	-1.56±0.56	-9.71±0.75	0.51	0.38

7.5 Efecto de rango bajo y efecto de rango medio

El efecto de rango bajo y medio (ERL y ERM, respectivamente) representan dos criterios numéricos de calidad de los sedimentos establecidos por Long et al. (1995). Son utilizados como herramientas para evaluar las posibles consecuencias biológicas de los niveles de los metales, así como para identificar y priorizar las áreas en las que el potencial de que ocurran efectos biológicos es mayor (e.g., Huerta-Díaz et al., 2008; Muñoz-Barbosa et al., 2013). El percentil diez para cada uno de los elementos representa su ERL y el percentil 50 (i.e., la mediana) representa su ERM. La utilización de estos valores define tres rangos de efectos: (1) rango de efectos mínimos (<ERL), en donde los efectos biológicos se observan raramente; (2) rango de efectos posibles (ERL-ERM), en donde ocasionalmente podrían observarse efectos en la biota; y (3) rango de efectos probables (>ERM), donde los efectos biológicos ocurren con frecuencia (Long et al., 1995). Es importante mencionar que Long et al. (1995) reportaron valores de ERL y ERM para nueve elementos, de los cuales únicamente tres (Cu, Pb, Zn) corresponden a los metales estudiados en este trabajo.

En la BTS para 1994 y 2018 las concentraciones de Cu, Pb y Zn son siempre <ERL, excepto para la muestra M11-94 que presentó una concentración de Cu $0.06 \mu\text{mol g}^{-1}$ mayor que su ERL ($0.54 \mu\text{mol g}^{-1}$) categorizándola dentro de un rango de efectos posibles (Tabla 6). De hecho, nuestros valores concuerdan con los reportados para la costa oriental de la Península de Baja California (Muñoz-Barbosa et al., 2013) y los puertos de Ensenada y el Sauzal (Huerta-Díaz et al., 2008), en donde es poco probable observar efectos adversos potenciales sobre la biota (i.e., la concentración de metales no representa una amenaza para los organismos).

Tabla 6. Efectos de rango bajo (ERL) y rango medio (ERM) para Cu, Pb y Zn de las muestras sedimentarias de 1994 y 2018. Se muestra el porcentaje de incidencia para cada rango (<ERL, ERL-ERM, >ERM) de concentración definidos por los valores de referencia (Long et al., 1995). El número de muestras (*n*) en cada uno de los rangos también se incluye.

Año	Elemento	Valores de referencia		Porcentaje de incidencia		
		ERL ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	ERM ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	<ERL	ERL-ERM	>ERM
1994	Cu	0.54	4.3	97 (31)	3 (1)	0
2018	Cu	0.54	4.3	100 (25)	0	0
1994	Pb	0.37	0.88	100 (32)	0	0
2018	Pb	0.37	0.88	100 (25)	0	0
1994	Zn	2.3	6.3	100 (32)	0	0
2018	Zn	2.3	6.3	100 (25)	0	0

8. Conclusiones

Los sedimentos superficiales de la BTS en 1994 y 2018, mostraron concentraciones de metales totales bajas. Considerando su concentración total promedio, su orden de abundancia es: Cu ($0.16 \pm 0.11 \mu\text{mol g}^{-1}$), Co ($0.25 \pm 0.19 \mu\text{mol g}^{-1}$), Zn ($0.72 \pm 0.30 \mu\text{mol g}^{-1}$), Mn ($7.9 \pm 2.2 \mu\text{mol g}^{-1}$), Pb ($17 \pm 16 \mu\text{mol g}^{-1}$) y Fe [$(4.7 \pm 1.4) \times 10^2 \mu\text{mol g}^{-1}$]. Es importante mencionar que los resultados de Co para 2018 (obtenidos con XRF) no pueden ser considerados como concluyentes y deben ser tomados con precaución. De hecho, se recomienda analizar este elemento utilizando técnicas analíticas más precisas y con menores límites de detección (e.g., digestión total, espectroscopia de absorción atómica) que las que se obtuvieron para este elemento con el equipo manual de XRF.

Excluyendo al Co para 2018, los FE_{Me} fueron siempre menores a la unidad, por lo que puede considerarse que en la BTS no existen anomalías en sus concentraciones atribuidas a aportes

antrópicos. En general los I_{geo} e ICC_{Me} , sugieren que durante los últimos 24 años los sedimentos superficiales de la BTS han permanecido libres de contaminación por Cu, Fe, Mn, Pb y Zn. Ambos índices, representan información valiosa cuando se desarrollan estrategias de manejo de una región, en donde sea necesario considerar el nivel de contaminación por metales. Por otra parte, los resultados obtenidos de ERL y ERM para Cu, Pb y Zn sugieren que estos elementos no representan una amenaza para los organismos marinos y que es poco probable que se observen efectos adversos sobre la biota de la BTS. Finalmente, el rápido crecimiento poblacional, las actividades portuarias, el deshecho de aguas residuales (industriales y domésticas) son actividades antropogénicas que impactan de manera directa en el aporte de metales al medio ambiente acuático. Sin embargo, al menos para los sedimentos analizados en la BTS, estos aportes aún no pueden considerarse importantes y/o peligrosos, ya que de manera general sus niveles de concentración no se ven reflejados en los índices de calidad y evaluación de contaminación analizados en este trabajo.

9. Referencias

- Al-Saad, H.T., Mustafa, Y.Z., Al-Imarah, F.J. (1997). Distribution of trace metals on the tissues of fish from Shatt Al-Arab estuary, Iraq. *Marina Mesopotamica*, 15(1), 145-156.
- Araúz, D., García, A. L., Rodríguez, F., Zárate, M. (2013). Nivel de Contaminación y Distribución Espacial de Metales Pesados en Sedimentos Superficiales de Bahía Damas, Isla Coiba. *Revista de Investigación de La Universidad Tecnológica de Panamá*, 9(2), 14–23.
- Birch, G.F., 2003. A test of normalization methods for marine sediment, including a new post-extraction normalization (PEN) technique. *Hydrobiologia* 492, 5-13.
- Carignan, R., y Tessier, A. (1988). The co-diagenesis of sulfur and iron in acid lake sediments of southwestern Québec. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52(5), 1179–1188.
- Cieślewicz, J., Kobierski, M., Cichosz, M. (2018). Geochemical assessment of lake sediments in protected areas in Poland - A search for reference condition. *Journal of Limnology*, 77(1), 35–45.
- El-Hamid, H., Hegazy, T., Ibrahim, M., El-Moselhy, K. (2016). Assessment of Heavy Metals Pollution in Marine Sediments along the Mediterranean Sea, Egypt. *Journal of Geography, Environment and Earth Science International*, 7(4), 1–11.
- Fu, F., y Wang, Q. (2011). Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *Journal of Environmental Management*, 92(3), 407–418.
- Glasby, G.P., Moss, R. L., Stoppers, P. (1990). Heavy-metal pollution in Porirua harbour, New Zealand. *New Zealand Journal of Marine and Freshwater Research*, 24(2), 233–237.
- Hansen, A. H., León, Z. A., Bravo, I. L. (1995). Fuentes de contaminación y enriquecimiento de metales en sedimentos de la cuenca Lerma-Chapala. *Ingeniería Hidráulica En México*, 10(3), 55–59.
- Heba, H.M.A., Maheub, A.R.S., Al-Shawafi, N. (2000). Oil pollution in Gulf of Aden, Arabian Sea Coasts of Yemen. *Marine Pollution Bulletin. National Institution Oceanography*. 26, 139–150.
- Huerta-Díaz, M. A., Delgadillo-Hinojosa, F., Hernández-Ayón, M., Segovia-Zavala, J. A., García-Esquivel, Z., López-Zárate, H., Galindo-Bect, S. (2008). Diagnosis of trace metal contamination in sediments: The example of Ensenada and El Sauzal, two harbors in Baja California, Mexico. *Marine Environmental Research*, 66(3), 345–358.
- Irabien, M. J., y Velasco, F. (1999). Heavy metals in Oka river sediments (Urdaibai National Biosphere Reserve, northern Spain): Lithogenic and anthropogenic effects. *Environmental Geology*, 37(1–2), 54–63.
- Juárez, M. C. (2000). Los niveles de asimilación económica de la región costera de México. *Investigaciones Geográficas*, 1(43), 167–182.
- Kalnicky, D. J., y Singhvi, R. (2001). Field portable XRF analysis of environmental samples. *Journal of Hazardous Materials*, 83(1–2), 93–122.

- Li, Y.-H., y Schoonmaker J. E. (2005). Chemical composition and mineralogy of marine sediments. En: Mackenzie, F.T. (Eds.), *Sediments, Diagenesis, and Sedimentary Rocks*. Vol 7, primera edición., Treatise on Geochemistry, Holland, H.D., Turekian, K.K., Directores ejecutivos, pp. 1–35.
- Long, E. R., Macdonald, D. D., Smith, S. L., Calder, F. D. (1995). Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments. *Environmental Management*, 19(1), 81–97.
- Mandujano, V. M. (2007). Distribución espacial y enriquecimiento de metales pesados en sedimento superficial de la Bahía de Todos Santos, Baja California, México. Tesis de Maestría. Universidad Autónoma de Baja California, Facultad de Ciencias Marinas, 80 pp.
- Martínez, M. V. H. (1995). Distribución de metales pesados en sedimentos de Bahía San Quintín, Baja California, México. Tesis de Maestría. Universidad Autónoma de Baja California, Facultad de Ciencias Marinas, 60 pp.
- Mejía-Piña, K. G., Huerta-Díaz, M. A., González-Yajimovich, O. (2016). Calibration of handheld X-ray fluorescence (XRF) equipment for optimum determination of elemental concentrations in sediment samples. *Talanta*, 161, 359–367.
- Miranda-Bojórquez, L. E. (2012). Caracterización de las corrientes en las entradas y alrededores de la Bahía de Todos Santos. Tesis de Maestría. Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, 57 pp.
- Müller, G. (1981). The Heavy Metal Pollution of the Sediments of Neckars and Its Tributary: A stocktaking. *Chemiker-Zeitung*, 105(1), 157-164.
- Muñoz-Barbosa, A., y Huerta-Díaz, M. A. (2013). Trace metal enrichments in nearshore sediments and accumulation in mussels (*Modiolus capax*) along the eastern coast of Baja California, Mexico: Environmental status in 1995. *Marine Pollution Bulletin*, 77(1–2), 71–81.
- Özkan, E. Y. (2012). A New Assessment of Heavy Metal Contaminations in an Eutrophicated Bay (Inner Izmir Bay, Turkey). *Turkish Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 12, 135–147.
- Peinado Lorca, M., y Delgadillo, J. R. (1990). Introducción Al Conocimiento Fito-Topografico De Baja California (Mexico). *Studia Botánica*, 9, 25–39.
- Priju, A. C. P. y Narayana, A. C. (2006). Spatial and Temporal Variability of Trace Element Concentrations in a Tropical Lagoon , Southwest Coast of India : Environmental Implications content in a trusted digital archive . We use information technology and tools to increase productivity and facil. *Journal of Coastal Research*, 2(39), 1053–1057.
- Ramírez, M., Massolo, S., Frache, R., Correa, J. A. (2005). Metal speciation and environmental impact on sandy beaches due to El Salvador copper mine, Chile. *Marine Pollution Bulletin*, 50(1), 62–72.
- Romero, I. P. (1995). Metales pesados y su fraccionación química en sedimentos de la Bahía de Todos Santos, Baja California, México. Tesis de Maestría. Universidad Autónoma de Baja California, Facultad de Ciencias Marinas, 86 pp.
- Ruiz-Fernández, A. C., Sanchez-Cabeza, J. A., Pérez-Bernal, L. H., Gracia, A. (2019). Spatial and temporal distribution of heavy metal concentrations and enrichment in the southern Gulf of Mexico. *Science of the Total Environment*, 651, 3174–3186.
- Sandoval-Salazar G., (1999). Metales pesados en sedimentos superficiales de la cuenca de las Californias: Frontera México-E.U.A. a Bahía de Todos Santos, Ensenada, Baja California, Mexico. Tesis de Maestría. Universidad Autónoma de Baja California, Facultad de Ciencias Marinas, 55 pp.
- Sreenivasulu, G., Nadimikeri, J., Chinnapolla, S. R. R. B., Ballari, L., Madiga, R., Nirmala, K., Tella, L. P. (2018). Assessment of heavy metal pollution from the sediment of Tupilipalem Coast, southeast coast of India. *International Journal of Sediment Research*, 33(3), 294–302.
- Stoffers, P., Glasby, G. P., Wilson. C. J., Davis. K. R., Walter. P. (1986). Heavy metal pollution in Wellington Harbour. *New Zelanda journal of marine and freshwater*, 20, 495-512.

- Tomlinson, D. L., Wilson, J. G., Harris, C. R., Jeffrey, D. W. (1980). Problems in the assessment of heavy-metal levels in estuaries and the formation of a pollution index. *Helgoländer Meeresuntersuchungen*, 33(1–4), 566–575.
- Xue, J., Jiang, W., Gong, S., Fan, Y., Li, X. (2013). An evaluation of heavy metals contamination in soils from Ganzhou navel orange orchards by geoaccumulation indexes and statistical analysis. *Chemistry and Ecology*, 29(7), 586–594.
- Zarzo, M. D. (2017). Problemática y soluciones para a gestión y tratamiento de salmueras procedentes de desaladoras. Tesis de Doctorado. Universidad de Alicante, Instituto del Agua y de las Ciencias Ambientales, 266 pp.