



U. A. B. C.

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE BAJA CALIFORNIA

ESCUELA SUPERIOR DE CIENCIAS MARINAS

UNIVERSIDAD AUTONOMA
DE BAJA CALIFORNIA



ESCUELA SUPERIOR DE
CIENCIAS MARINAS
BIBLIOTECA

**CONTENIDO DE NIQUEL Y VANADIO EN LOS
ACEITES PESADOS QUE CONTAMINAN LA
COSTA, DESDE LA FRONTERA DE ESTADOS
UNIDOS HASTA ENSENADA, BAJA CALIFORNIA**

T E S I S

Que para obtener el título de

O C E A N O L O G O

p r e s e n t a

LUIS OCTAVIO SALAS FLORES

Ensenada, Baja California

1 9 7 3

A MIS PADRES

Sra. Raquel Flores de Salas

Sr. Pedro Salas García.

A MI TIA

Consuelo Flores V.

A MIS HERMANOS Y HERMANAS.

RECONOCIMIENTOS

El presente trabajo fué realizado bajo contrato para Petróleos Mexicanos en la Unidad de Ciencias Marinas de la - Universidad Autónoma de Baja California.

Deseo expresar mi reconocimiento para la formación - de esta Tesis al Dr. Saúl Alvarez Borrego quien actuó como - Director, al Oceanólogo Katsuo Nishikawa K. Director del Ins- tituto de Investigaciones Oceanológicas de la Universidad - Autónoma de Baja California, por su colaboración en el desa- rrollo de este trabajo, al Ing. Miguel Angel García Lara Je- fe de la Oficina de Protección Ambiental de PEMEX.

Mi reconocimiento al Instituto Mexicano del Petróleo por haberse analizado las muestras en su laboratorio, reco- nozco las sugerencias de los Oceanólogos; Gilberto Flores Mu- ñoz, Roberto Pérez Higuera, Homero R. Cabrera Muro y Román - Lizárraga Arcinieg a. En discusiones con ellos, sobre el te- ma, resultaron algunas de las ideas y conclusiones que se - presentan en este trabajo.

Finalmente reconozco con gratitud, la ayuda prestada de todo el personal administrativo especialmente a: Justina- González Franco, Ma. Elena Móctezuma A., Ma. Teresa Puig A., Esthela Lugo Yuriar, Martha Pérez Castro y Alma Rosa Caloca.

I N D I C E

CAPITULO	PAGINA
I. INTRODUCCION.	
1. Contaminación por petróleo.	1
2. Objetivo del presente trabajo.	4
3. Localización del área de estudio.	4
4. Factores hidrológicos, características geológicas y tránsito marítimo.	4
a) Circulación general.	5
b) Circulación costera.	7
c) Olas.	8
d) Temperatura.	10
e) Morfología costera.	10
f) Procesos litorales.	11
g) Tránsito marítimo frente a la zona de estudio.	11
II. METODOS DE ESTUDIO.	
1. Muestreo.	14
2. Análisis de laboratorio.	15
III. RESULTADOS.	18

PAGINA

IV. DISCUSIONES.	32
V. CONCLUSIONES.	36
VI. RECOMENDACIONES.	36
VII. BIBLIOGRAFIA.	38

LISTA DE FIGURAS.

FIGURA	PAGINA
1 Localización de las estaciones de muestreo utilizadas en el presente trabajo.	12
2 Diagrama de concentración de V versus concentración de Ni.	24
3 Diagrama de concentración de Ni versus números-clave representativos del lugar donde se obtuvo la muestra. Números clave bajos representan la zona norte del área estudiada y números altos - representan la zona sur. Ver página 22 para números clave.	26
4 Diagrama de concentración de V versus números-clave representativos del lugar donde se obtuvo la muestra. Números clave bajos representan la zona norte del área estudiada y números altos - representan la zona sur. Ver página 22 para números clave.	28
5 Diagrama de relación V: Ni versus números clave representativos del lugar donde se obtuvo la muestra. Números clave bajos representan la zona norte del área estudiada y números altos representan la zona sur. Ver página 22 para números clave.	30

CONTENIDO DE NIQUEL Y VANADIO EN LOS ACEITES
PESADOS QUE CONTAMINAN LA COSTA, DESDE LA --
FRONTERA DE ESTADOS UNIDOS HASTA ENSENADA, -
BAJA CALIFORNIA.

I.- INTRODUCCION.

1. Contaminación por petróleo.

El 27 de Agosto de 1859 comenzó la explotación del -
petróleo con fines industriales en los Estados Unidos de Amé-
rica. En esa fecha se inició la contaminación por aceites pe-
sados de los continentes, para dar comienzo después en el -
océano por los barcos y actualmente por los pozos de petró--
leo perforados en la plataforma continental (Romanovzky, - -
1968). En Summerland, California se empezaron a perforar po-
zos petroleros en la plataforma continental en 1896; y en -
Ventura, California 30 años después (Carter, 1954; citado -
por Emery, 1960).

Desde hace algunos años se ha podido constatar, por-
observación directa, la presencia de petróleo en algunas pla-
yas de la franja litoral comprendida desde la frontera con -
Estados Unidos de América hasta el puerto de Ensenada, B. -
Cfa. Un caso palpable es el ya públicamente conocido proble-
ma de la contaminación de playas de Rosarito, B. Cfa. No se
conoce con certeza cuáles son los orígenes de ese petróleo.-
Durante 1971 se registraron 295 derrames de aceite pesado so

bre la costa sur de California, E. U. A. El 15-16 de Abril de 1971 el barco-tanque "Plan de Ayala" derramó 60,000 barriles de aceite pesado cerca de Rosarito, B. Cfa. En Enero de 1972 un barco de la Secretaría de Marina se hundió en Punta-San Miguel, B. Cfa. En 1963 se empezó a introducir petróleo a Baja California por el desembarcadero submarino de Petróleos Mexicanos que se encuentra situado al norte de Rosarito, B. Cfa. Probablemente se causen derrames debido a fugas menores por accidentes de manejo de las tuberías de conducción del petróleo desde el buque-tanque hasta el desembarcadero.

La contaminación por petróleo en las playas de Baja-California no ha producido efectos catastróficos conspicuos en el ecosistema de entremareas. Posiblemente sea relativamente paulatina. No se conocen con exactitud los efectos que tenga la presencia de cantidades relativamente pequeñas de petróleo en el medio marino. En la conferencia de Mayo - 24-26 de 1972 del grupo encargado de los Estudios de Calidad del Medio Ambiente Marino de la Década Internacional para la Explotación del Océano, se dijo que: "... el petróleo interacciona con la biota marina en muchos niveles. Es muy importante enfatizar que las interacciones más sutiles con la biota pueden a menudo ser las más serias. Por ejemplo, un derrame que mate a un grupo de pájaros en un tiempo corto es muy-obvio y recibe atención inmediata, pero puede requerirse de muchas generaciones para detectar una interacción que baja la viabilidad de una especie. Una interacción de este tipo-

puede producir serias alteraciones en un ecosistema antes de que se dirija la atención del hombre hacia el problema. Es - por lo tanto necesario aumentar nuestros conocimientos de - las interacciones fundamentales del petróleo y sus componen- tes con los organismos vivos" (Goldberg, 1972).

La concentración de Níquel (Ni) y Vanadio (V), varía dependiendo de la zona de origen de los petróleos. La rela- ción de V a Ni se puede utilizar como indicador de la zona - de la cual proviene el petróleo (Shirley, 1931).

El Ni y V se encuentran en el petróleo en forma de - metaloporfirinas (Trieb, 1934) provenientes de los pigmen- tos fotosintéticos y respiratorios. Wolsky y Chapman (1960) describieron la identificación del Ni y V en las porfirinas. Posteriormente Dunning (1963) estableció la estabilidad de - las metaloporfirinas de Ni y V.

Después del trabajo de Shirley (1931), Johannesson - (1955) reportó la relación V a Ni en manchas de aceite pesa- do en Wellington, Nueva Zelandia. Cannevari (1968) identi- có derrames de aceites pesados por medio de la relación V a Ni. El Instituto Mexicano del Petróleo empezó a utilizar la relación V a Ni en 1968 para identificar los aceites pesados que contaminan las costas del Golfo de México (Estrada, comu- nicación personal).

McCoy (1962) y Ciuffolotti (1964) desarrollaron método

dos espectrofotométricos para la determinación de V y Ni en los aceites pesados. El Instituto Mexicano del Petróleo utiliza un espectrofotómetro de absorción atómica para la determinación de V y Ni (Estrada, comunicación personal).

2. Objetivo del presente trabajo.

La relación de V a Ni se utilizó en el presente trabajo para estudiar la contaminación de la costa, desde la frontera con Estados Unidos hasta Ensenada, B. Cfa. por aceites pesados, teniendo como objetivo caracterizarlos y obtener algunas indicaciones de sus fuentes de origen.

3. Localización del área de estudio.

El área de trabajo estuvo comprendida en los 110 km. de la franja litoral entre la frontera México-E.U.A. ($32^{\circ} - 32' 00''$ N, $117^{\circ} 07' 20''$ W) y la Bahía de Todos Santos, Ensenada, B. Cfa. ($31^{\circ} 50' 45''$ N, $116^{\circ} 36' 02''$ W).

4. Factores hidrológicos, características geológicas y tránsito marítimo.

Al estudiar la contaminación por petróleo en una determinada área, es necesario conocer los factores hidrológicos, las características geológicas y el tránsito marítimo de la misma. Esto se debe a que el origen y distribución -

del petróleo depende, por lo menos parcialmente, de estos factores. Las corrientes transportan el petróleo arrojado por los barcos y el que se origina en los derrames accidentales o inducidos. Las olas lo depositan en las playas arenosas y en los acantilados. La temperatura y la salinidad determinan la densidad del agua de mar. La densidad relativa del agua de mar con respecto a la de los diferentes componentes del petróleo, determinan cuales de estos se hunden y cuales flotan. A continuación se presenta una descripción de estos factores para el área estudiada. Por no contar con datos suficientes de salinidad, no se describe la densidad.

a) Circulación general.

La circulación a gran escala que se presenta frente a las costas de Baja California está representada por el flujo geostrofico de la corriente de California que ha sido determinado para una franja de 300 millas de amplitud y hasta los 200 m. de profundidad, con movimiento general al sureste, paralelo a las costas de Estados Unidos de América y Baja California, México (Alvarez Sánchez, 1971). Esta circulación presenta variaciones estacionales y es más bien irregular debido a la presencia de giros que permanecen durante todo el año o aparecen durante algunos meses (Reid, Roden y Wyllie, 1958). Se ha logrado establecer que el flujo hacia el sureste de la corriente de California, se aproxima más a la costa durante Abril y Mayo; y hacia fines de verano tien-

de a alejarse (Alvarez Sánchez, 1971).

En la misma región, por debajo de los 250 m. existe la contracorriente de California que fluye al noroeste (Reid, et al., 1958). Esta contracorriente ha sido medida directamente a 250 m. de profundidad, a los 37° N, frente a Monterey, Calif. E. U. A., en una franja de 40 millas contigua a la costa, con velocidades alrededor de 51 cm./seg. (Reid, - 1960). También ha sido determinada a los 30° 30' N, frente a San Quintín, B. Cfa., México, con intensidades menores de 8 cm./seg., en dirección N y NW (Reid, et al., 1963).

En los meses de otoño e invierno, cuando los vientos del norte son menos intensos y la corriente de California se aleja de la costa, aparece frente a las costas de Estados - Unidos de América una corriente superficial que circula en - sentido NW, opuesto al de la corriente de California (Sver-- drup, et al., 1942). Estos autores atribuyen esta contracorriente a una manifestación superficial de la que existe normalmente bajo los 200 m. Esta última contracorriente sube a capas superiores al alejarse de la costa la corriente de - California.

La contracorriente superficial ha sido determinada - con base a datos de botellas de deriva (Schwartzlose, 1962)- y se ha localizado desde las costas del sur de California - hasta el norte de Columbia Británica durante las estaciones- de otoño e invierno, con magnitudes alrededor de 25.4 cm/seg. Reid y Schwartzlose (1963) determinaron esta contracorriente

cerca de los 37° N donde se le ha dado el nombre de corriente de Davidson. Aparentemente se inicia en Octubre y se establece completamente en Enero con flujo hacia el norte e intensidades de 15.4 a 25.4 cm/seg.

En las costas de Baja California existen pocos datos al respecto y no se ha establecido claramente la presencia de la contracorriente, aunque existe evidencia de que aparece un flujo al noroeste en algunas ocasiones durante el invierno (Alvarez Sánchez, 1971).

Mediciones más extensas realizadas en Octubre por Reid, Schwartzlose y Brown (1963), entre los 30° N y los 32° N, a 40 km. de la costa frente a la Bahía de Todos Santos, comprobaron la presencia de un pequeño giro que aparece en la superficie como estructura característica del flujo geostrofico en este lugar. Este giro, en sentido positivo y con diámetro de 90 km., aparece a los 118° W y 31° N. Reid, Schwartzlose y Brown (1963) utilizando flotadores libres, detectaron un transporte de aguas superficiales hacia la costa cerca de los 32° N, con velocidades promedio de 21 cm/seg., parte del cual se desvía hacia el norte y parte al sur, en esta latitud.

b) Circulación costera.

La distribución de aceite pesado en playas y zonas rocosas está sujeta a la circulación costera del área. Son de especial interés las corrientes a lo largo de la costa y

las corrientes de retorno. Las primeras se originan al formar el oleaje un ángulo de incidencia diferente de 0° con la línea de costa; y se desarrollan entre ésta y la zona de rompientes (Reid, 1960). Las corrientes a lo largo de la playa producen un acarreo de materiales que al encontrar una barrera se depositan, con tendencia a formar una playa perpendicular a la dirección del oleaje, éstas son conocidas como playas de equilibrio (Komar, 1971). Las corrientes de retorno son causadas por el transporte neto de las olas que causan acumulación de aguas dentro de la zona de rompientes. Bajo ciertas condiciones esta agua acumulada puede escapar hacia afuera de la costa en forma de una corriente concentrada, de solo 10 a 30 m. de ancho (Komar, 1971). Estas corrientes no presentan características constantes, fluyen intermitentemente; las cabeceras oscilan hacia atrás y hacia adelante y las líneas de flujo presentan migraciones (Caster, 1969). Algunas corrientes cambian de posición en la dirección del transporte a lo largo de la costa, mientras que otras son estacionarias (Komar, 1971).

Frente al desembarcadero submarino de PEMEX, la dirección de las olas es del noroeste, de acuerdo con el patrón de vientos dominantes en la misma dirección, y el transporte resultante del material costero es hacia el sur.

c) Olas.

Las condiciones de oleaje que prevalecen en la zona frente a Rosarito, B. C., fueron estudiadas por el Instituto

de Ingeniería de la Universidad Nacional Autónoma de México- (1962). El oleaje distante generado en el hemisferio norte, con mayor porcentaje de incidencia en las playas de Rosarito, proviene de una dirección de 300° a 309° . El oleaje generado localmente con mayor porcentaje de incidencia, proviene de una dirección de 304° a 326° . El oleaje distante generado en el hemisferio sur con mayor porcentaje de incidencia, proviene de una dirección de 155° a 164° . El oleaje distante generado en el hemisferio norte tiene un rango de altura de 0 (situación de calma) a 5.4 metros; siendo 0.3 metros la altura de mayor porcentaje (22.75%). El oleaje generado localmente tiene un rango de altura de 0 a 4.8 metros siendo la ausencia de oleaje local (0 metros) la que presenta mayor porcentaje de frecuencia (37.20%). El oleaje distante generado en el hemisferio sur tiene un rango de altura de 0 a 1.2 metros; siendo 0.6 metros la altura de mayor porcentaje (40.00%). El período de las olas generadas en el hemisferio norte varía de menos de 6 segundos a 18 segundos; siendo los períodos más frecuentes entre 12 y 13.9 segundos (24.19%). El período de las olas generado localmente varía de 2 a 9 segundos; con el mayor porcentaje de 4.0 a 5.9 segundos (40.00%). El período de las olas generadas en el hemisferio sur varía de 12 a 21.1 segundos; con el mayor porcentaje de 12 a 13.9 segundos (47.15%). La altura máxima media mensual del oleaje es de 5.4 metros y corresponde a los meses de Enero, Abril y Julio; la altura mínima media mensual es de 3.0 metros y corresponde a Agosto.

d) Temperatura.

La Institución Scripps de Oceanografía de la Universidad de California ha efectuado mediciones de la temperatura del agua a lo largo de la costa, de la Jolla, Calif. a Punta Baja, B. C. (aproximadamente 50 kms. al sur de San Quintín) (Hubbs y Hubbs, 1963). Específicamente, para las aguas costeras frente a Rosarito, B. C., el promedio de las temperaturas máximas, observadas en verano, en un período de siete años (1956-1962), es 19.9° C; y el promedio de las mínimas, observadas en invierno, es de 16.5° C. Para el área estudiada, las temperaturas más altas raramente exceden de 22.0° C, y las más bajas no son menores de 12.5° C.

e) Morfología costera.

La morfología costera de nuestra área de interés está caracterizada por una alternancia de acantilados y playas arenosas, predominando los primeros. Las playas arenosas por lo general corresponden a pequeñas playas de bolsillo localizadas en las desembocaduras de arroyos (Minch, 1970). Sin embargo, frente a Rosarito, B.C., se encuentra una playa de 7.5 kms. de longitud que está expuesta a la acción directa del oleaje y corrientes de mar abierto.

De la frontera con Estados Unidos de América a Punta Descanso (Fig. 1), la plataforma continental es de pendiente suave, con una anchura promedio de 18.5 kms. Al sur de Punta Descanso, la plataforma continental tiene una pendiente ma--

yor. Los afloramientos rocosos en el lecho marino son escasos y se encuentran frente a algunos acantilados (Emery, - - 1960).

f) Procesos litorales.

El más importante proceso costero sobre las playas - es la variación cíclica de erosión y depositación al que están sujetas, debido a la acción fluctuante de las olas durante las estaciones de verano e invierno. Durante verano domina la fase de depositación, acumulándose gran cantidad de sedimentos sobre la playa; en invierno domina la fase de erosión, que acarrea hacia mar adentro los sedimentos que anteriormente fueron depositados. El material puesto en suspensión por las olas es transportado según el patrón de circulación costera (Emery, 1960).

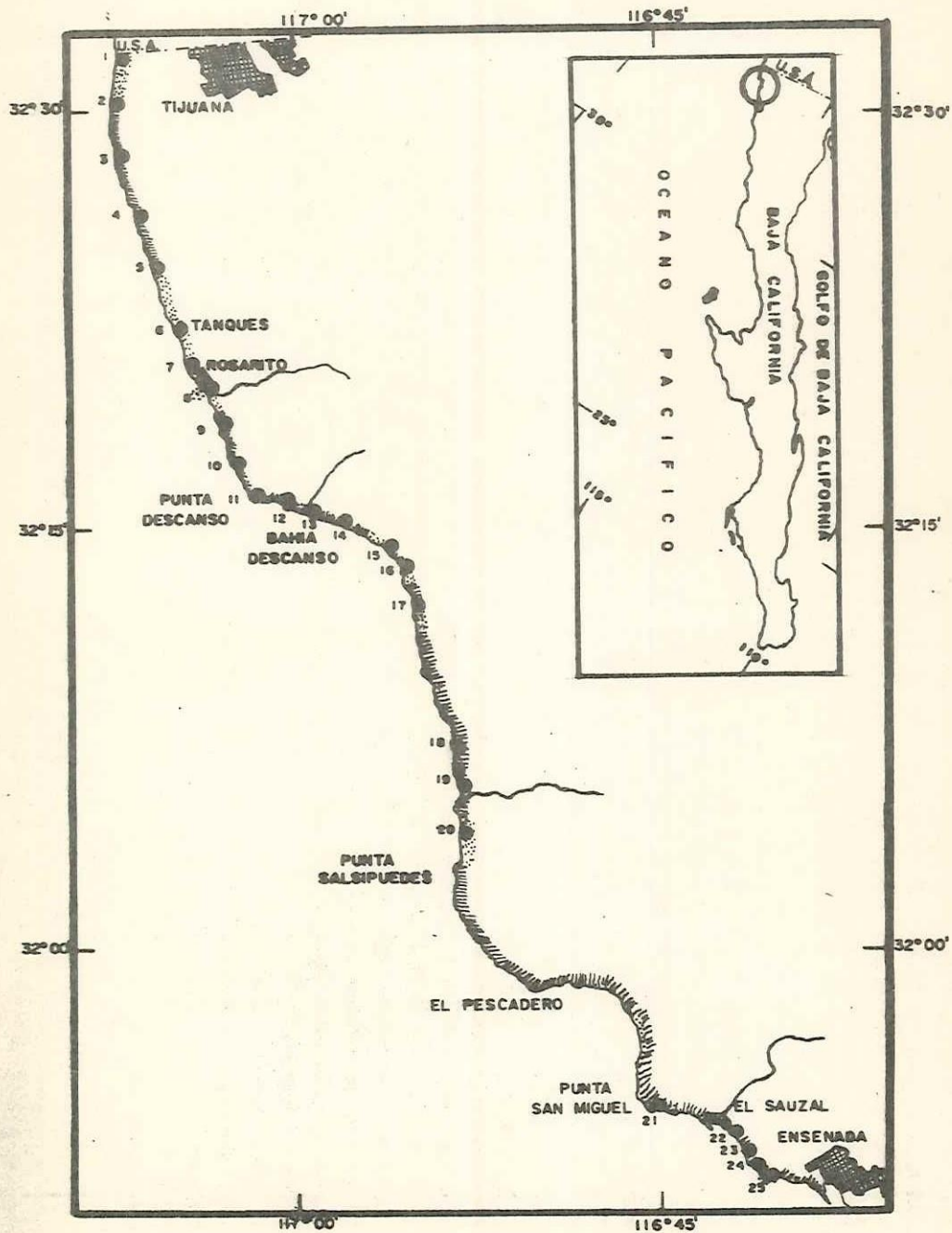
La acción del oleaje es también un factor importante en los acantilados. El embate de las olas sobre la pared del acantilado produce una erosión continua (McEwen, 1935; citado por Emery, 1960).

g) Tránsito marítimo frente a la zona de estudio.

Frente a las costas del sur de California, E.U.A. y Baja California, México se encuentra uno de los tránsitos - más densos del mundo. Barcos de diferentes tipos navegan por esta área (pesqueros, mercantes, de guerra y barco-tanque para transporte de petróleo).

Los puertos de San Francisco, San Pedro y San Diego,

Fig. 1. Localización de las estaciones de muestreo utilizadas en el presente trabajo.



California, E.U.A. son de importancia internacional por su intercambio comercial variado, por ejemplo: San Francisco recibe petróleo de Kuwait (R.A.U.), Irán y Venezuela. Así mismo en Baja California, México, está situado el desembarcadero submarino de PEMEX enfrente de Rosarito (Fig.1), donde se recibe petróleo de México, E.U.A., Kuwait (R.A.U.) y Venezuela, además del puerto de altura de Ensenada.

II. METODOS DE ESTUDIO.

1. Muestreo.

La distribución de las estaciones de muestreo, desde la frontera con E.U.A. hasta Ensenada, B.C., se determinó después de hacer un reconocimiento del área de estudio. En base a la intensidad de contaminación presentada por los diferentes puntos a lo largo de la costa, se fijaron 25 estaciones, localizadas en los puntos de mayor contaminación. La mayor parte de estas estaciones se localizaron en las salientes costeras (Fig. 1). La porción de costa donde la investigación fué más intensa se localizó en Rosarito, B. C., ya que al norte se encuentra el desembarcadero submarino de PEMEX. En cada estación se muestreó solamente en una ocasión.

Actualmente no existe un método universalmente aceptado para la colecta de las muestras de aceite pesadó depositado sobre la línea de costa. Los métodos empleados en este trabajo fueron desarrollados de acuerdo con el medio en que se encontraba el contaminante. Los muestreos se efectuaron-

aprovechando al máximo la baja marea, ya que la zona de entremareas es la más afectada. El aceite pesado depositado sobre las playas de arena se colectó manualmente. En la zona de acantilados se colectó empleando espátulas para desprenderlo de las rocas. Generalmente la muestra se obtenía como una mezcla de aceite, arena y organismos marinos. Algunas veces se encontraron manchas de aceite pesado casi completamente libres de impurezas. Al colectarse la muestra se introducía en una bolsa de plástico.

El número de muestras colectadas en cada estación varió de 1 a 8, dependiendo de la intensidad de contaminación. En total se colectaron 70 muestras en las 25 estaciones.

2. Análisis de laboratorio.

La limpieza de las muestras se efectuó en el laboratorio de la Unidad de Ciencias Marinas en Ensenada, B. C., empleándose el equipo siguiente: Soxhlet (100 ml. y 1,000 ml.), matraces de balón (500 ml.), mantos eléctricos (90 a 115 voltios), balanza con precisión de ± 0.01 gr., estufa eléctrica (0 a 150°C), soportes, pinzas, papel Whatman No.1, mangueras, tubos de ensayo y tapones de corcho. Reactivos empleados: benceno, gasolina y agua destilada.

El procedimiento empleado se describe a continuación:

- a) Se pesa la muestra (mezcla de aceite e impureza).
- b) Se introduce en la estufa a una temperatura de -

60°C a 80°C, durante 6 a 8 horas. Esto es con el fin de eliminar el agua que contenga para que no interfiera en los análisis posteriores; aunque la presencia de una pequeña cantidad de agua no es significativa.

c) Se deja enfriar a temperatura ambiente; se toma una alicuota de 40 a 180 gr., por estimación visual, y se envuelve en papel Whatman No. 1.

d) Se introduce al soxhlet, el cual contiene de - 100 a 200 ml. de benceno, aplicándose una temperatura de 80° C a 120°C, durante 60 a 90 minutos. El benceno se escogió - como el solvente más adecuado después de experimentar con - éter de petróleo, xileno, hexano y el propio benceno.

e) En el matraz de balón se recobra el aceite pesado y el benceno, quedando las impurezas en el papel Whatman.

f) De la solución aceite-benceno, se recupera el - benceno por destilación fraccionada.

g) Se transfiere el aceite pesado en forma líquida a un tubo de ensaye previamente tarado y se pesa.

h) Se tapa el tubo de ensaye para evitar impurezas, quedando listo para el análisis de Ni y V.

Los análisis de Ni y V se efectuaron en el laboratorio del Instituto Mexicano del Petróleo en México, D.F. El equipo utilizado fué: espectrofotómetro de absorción atómica (marca Perkin Elmer, modelo 303), balanza electrónica, cápsulas de porcelana, campana, mecheros, pinzas, soportes, muffla,

matraces de fondo plano de 50 ml., pipetas volumétricas de 5 ml. y 50 ml., embudos y papel Whatman No. 1. Reactivos: - ácido clorhídrico, agua deionizada y agua destilada.

Método empleado para el análisis espectrofotométrico:

a) La muestra solidificada en el tubo de ensaye se calienta, se transfiere a una cápsula de porcelana (tarada) y se pesa. El peso debe ser mayor de 6 gramos.

b) Se quema utilizando un mechero Bunsen.

c) Como lo anterior no es suficiente para la calcinación total, se introduce la muestra en la muffle a una temperatura de 550 a 600°C, por 4 a 6 horas.

d) Las cenizas que quedan en la cápsula de porcelana se disuelven con ácido clorhídrico concentrado (de 3 a 5 ml.)

e) Se calienta con un mechero agregándole simultáneamente agua deionizada (10 a 20 ml.).

f) Se filtra utilizando papel Whatman.

g) El producto del filtrado se afora a 50 ml. con agua deionizada.

h) Previa calibración del espectrofotómetro de absorción atómica, se realizan las determinaciones de V y Ni en la muestra, utilizando longitudes de onda de 400 a 520 μ , respectivamente.

III. RESULTADOS.

Los resultados de los análisis de concentración de Ni y V, así como la relación V:Ni, se presentan en la tabla I y en las figuras 2, 3, 4 y 5.

Tabla I. Concentración de Ni y V; y relación V:Ni - para las muestras analizadas.

Lugar	No. de estación.	Muestra	Ni p.p.m.	V p.p.m.	R=V/Ni
Playas de Tijuana	1	B001-I	116	292	2.51
Playas de Tijuana S.	2	B002	71	244	3.43
Punta Banderas.	3	B003	86	129	1.50
" "	3	B003-I	113	222	1.96
" "	3	B003-II	19	121	6.36
" "	3	B003-III	86	139	1.61
Una milla al N.de San Antonio.	4	B004	107	167	1.56
"	4	B004-I	117	122	1.04
"	4	B004-II	107	163	1.52
Playa de San Antonio	5	B005	107	153	1.42
"	5	B005-I	103	163	1.58
"	5	B005-II	107	173	1.61
"	5	B005-III	109	168	1.54

TABLA I (Continuación)

Lugar	No. de estación	Muestra	Ni p.p.m.	V p.p.m.	R=V/Ni
Tanques de PEMEX.	6	B006	86	123	1.43
"	6	B006-I	105	163	1.55
"	6	B006-II	102	138	1.35
"	6	B006-III	85	163	1.91
"	6	B006-IV	79	127	1.60
"	6	B006-V	100	212	2.12
Rosarito Playas.	7	B007	97	123	1.26
"	7	B007-I	113	163	1.14
"	7	B007-II	102	158	1.54
"	7	B007-III	97	205	2.11
"	7	B007-IV	112	183	1.63
"	7	B007-V	109	148	1.35
Al S. de Rosarito.	8	B008	132	158	1.19
"	8	B008-I	118	132	1.11
"	8	B008-II	77	189	2.45
"	8	B008-III	114	337	2.95
Playa Tío Sam.	9	B009-I	119	172	1.44
"	9	B009-II	77	113	1.46
Playa San Alfonso.	10	B010	117	272	2.32
Popotla (Punta).	11	B011	61	162	2.65

TABLA I (Continuación.)

Lugar	No. de estación	Muestra	Ni p.p.m.	V p.p.m	R=V/Ni
Popotla B (Vista).	12	B012	38	52	1.36
"	12	B012-I	42	158	3.76
"	12	B012-II	58	221	3.81
Una milla al S. de- Popotla.	13	B013	80	172	2.15
"	13	B013-I	69	168	2.43
"	13	B013-II	83	204	2.45
Puente El Morro	14	B014	77	172	2.23
"	14	B014-I	73	172	2.35
"	14	B014-II	82	195	2.37
Al S. del Punto El Morro.	15	B015	76	180	2.36
Medio Cami- no.	16	B016	100	231	2.31
"	16	B016-I	59	261	4.42
Plaza Sta. María.	17	B017	48	180	3.75
La Fonda.	18	B018	21	97	4.61
Playa la Misión.	19	B019	32	112	3.50
"	19	B019-I	64	213	3.32
"	19	B019-II	36	97	2.69

TABLA I (Continuación).

Lugar	No. de estación	Muestra	Ni p.p.m.	V p.p.m.	R=V/Ni
Playa la Misión.	19	BO19-III	14	132	9.42
"	19	BO19-IV	31	75	2.41
"	19	BO19-V	51	141	2.76
"	19	BO19-VI	34	120	3.52
"	19	BO19-VII	28	167	5.96
La Salina.	20	BO20	39	97	2.48
" "	20	BO20-I	42	157	3.73
" "	20	BO20-II	33	137	4.15
" "	20	BO20-III	16	132	8.25
" "	20	BO20-IV	17	150	8.82
Punta San Miguel.	21	BO21	34	112	3.29
"	21	BO21-I	34	102	3.00
"	21	BO21-II	36	114	3.16
"	21	BO21-III	28	97	3.46
"	21	BO21-IV	15	67	4.46
Villa del Mar.	22	BO22	34	117	3.44
"	22	BO22-I	36	155	4.30
Al N.de Villa Las Rosas.	23	BO23	66	181	2.74
Villa Las Rosas.	24	BO24	83	268	3.22
E.S.C.M. (U.A.B.C.)	25	BO25	59	188	3.18

En las figuras 3, 4 y 5 los números en la abscisa re presentan las muestras como se indica en la clave que se pre senta a continuación:

1= B001-I	19= B006-V	37= B013	55= B019-VII
2= B002	20= B007	38= B013-I	56= B020
3= B003	21= B007-I	39= B013-II	57= B020-I
4= B003-I	22= B007-II	40= B014	58= B020-II
5= B003-II	23= B007-III	41= B014-I	59= B020-III
6= B003-III	24= B007-IV	42= B014-II	60= B020-IV
7= B004	25= B007-V	43= B015	61= B021
8= B004-I	26= B008	44= B016	62= B021-I
9= B004-II	27= B008-I	45= B016-I	63= B021-II
10= B005	28= B008-II	46= B017	64= B021-III
11= B005-I	29= B008-III	47= B018	65= B021-IV
12= B005-II	30= B009-I	48= B019	66= B022
13= B005-III	31= B009-II	49= B019-I	67= B022-I
14= B006	32= B010	50= B019-II	68= B023
15= B006-I	33= B011	51= B019-III	69= B024
16= B006-II	34= B012	52= B019-IV	70= B025
17= B006-III	35= B012-I	53= B019-V	
18= B006-IV	36= B012-II	54= B019-VI	

Los rangos de variación de Ni, V y V:Ni (Tabla I) Son:

Ni	mínimo = 15 p.p.m.	máximo = 132 p.p.m.
V	mínimo = 52 p.p.m.	máximo = 337 p.p.m.
V:Ni	mínimo = 1.04	máximo = 9.42

Los mínimos y máximos de Ni, V y V:Ni no se corresponden.

Se hizo un reconocimiento del fondo marino frente a la costa del área estudiada, y se intentó muestrear aceites pesados presentes en el mismo, hasta una distancia aproximada de cuatro kilómetros de la costa; pero no se pudo coleccionar la cantidad necesaria para realizar los análisis de Ni y V. La máxima cantidad de aceite pesado presente en las muestras del fondo fué de 2.36 gramos. El reconocimiento se realizó por buceo autónomo y con una draga de Peterson.

Por observación visual se constató que el aceite pesado se encuentra presente en el fondo marino de tres maneras diferentes: en forma de una capa que cubre el sedimento, frente a Rosarito (Fig. 1); como grumos o gotas pequeñas con diámetros que varían de dos a veinte mm., desde la frontera con Estados Unidos de América hasta el sur de Punta Descanso (Fig. 1); adsorbido en el sedimento, frente a Rosarito.

En las playas y acantilados se encontró aceite pesado desde la línea de mareas altas, o zona de salpicadura, - hasta la línea de baja marea.

Fig. 2. Diagrama de concentración de V versus concentración de Ni.

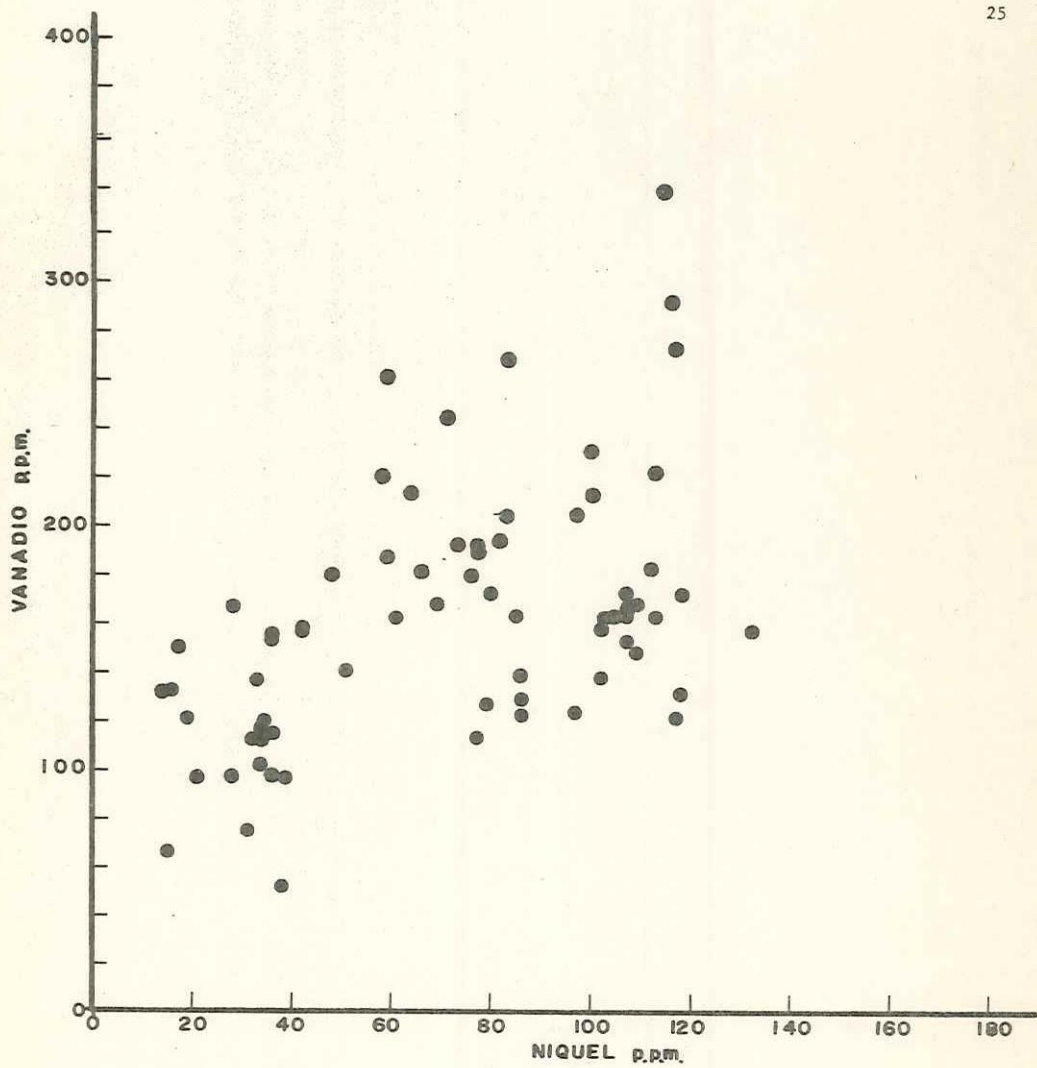


Fig. 3. Diagrama de concentración de Ni versus números clave representativos del lugar donde se obtuvo la muestra. Números clave bajos representan la zona norte del área estudiada y números altos representan la zona sur. Ver página 22 para números clave.

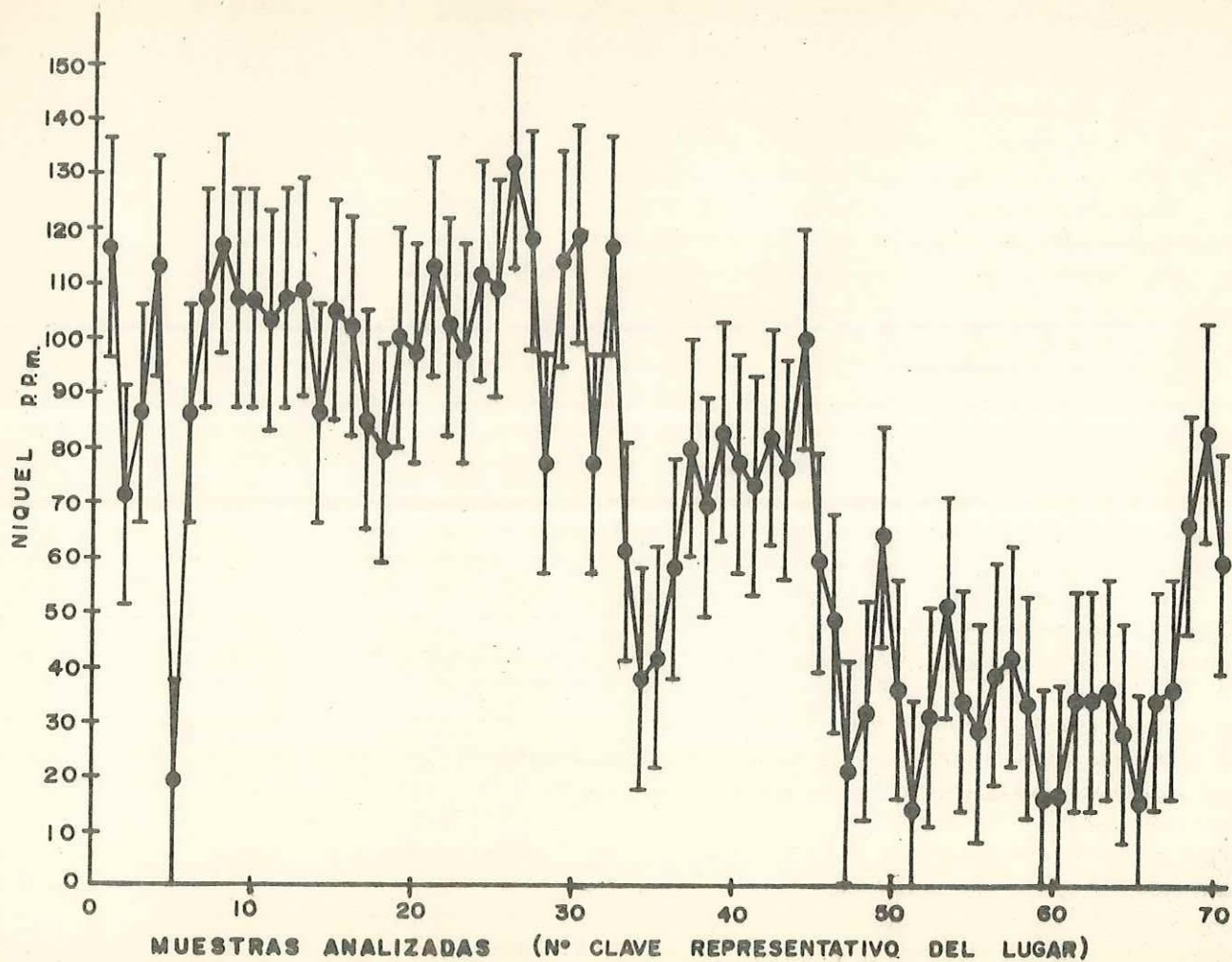


Fig. 4. Diagrama de concentración de V versus números clave representativos del lugar donde se obtuvo la muestra. Números clave bajos representan la zona norte del área estudiada y números altos representan la zona sur, Ver página 22 para número clave.

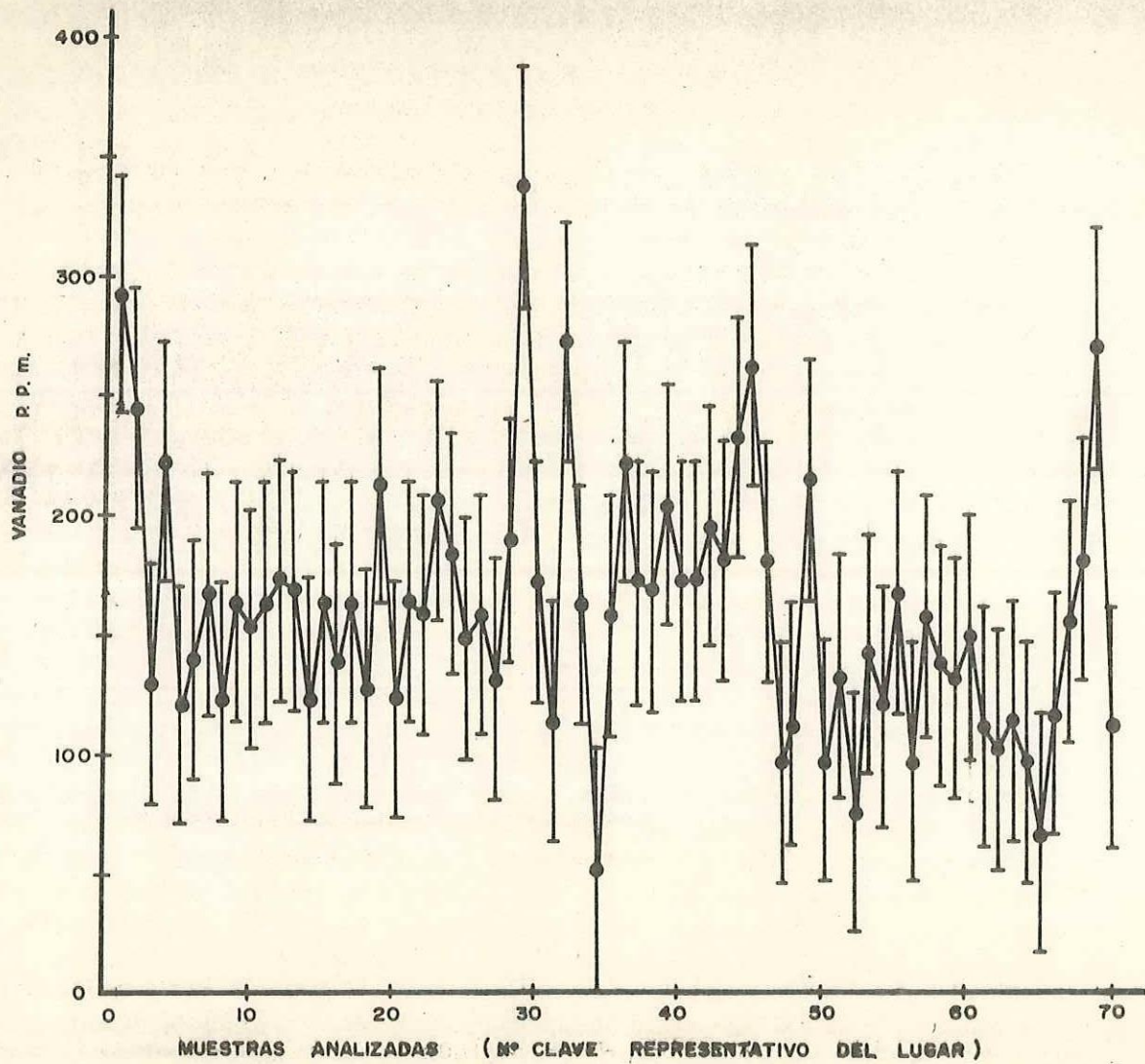
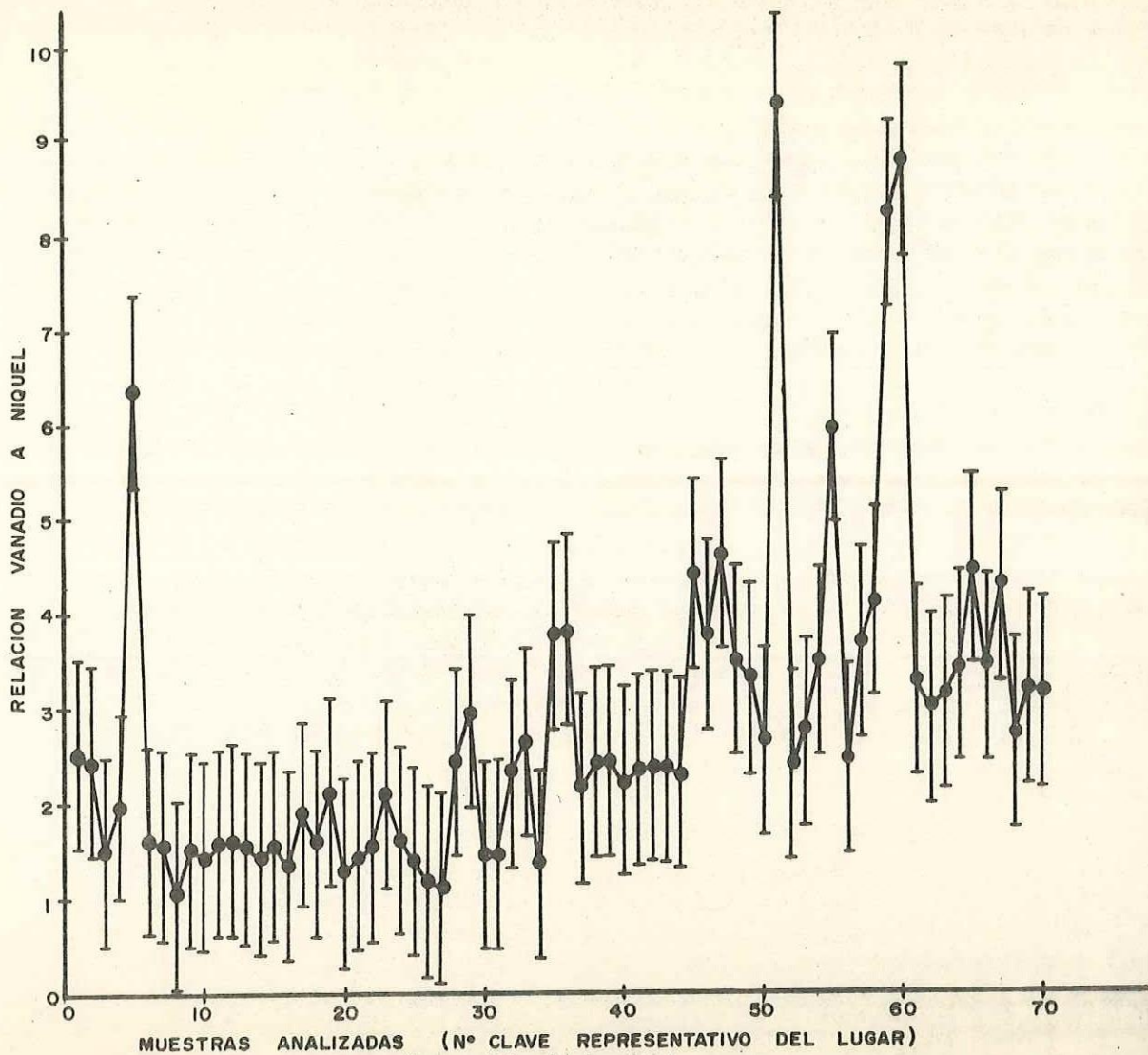


Fig. 5. Diagrama de relación V:Ni versus números clave representativos del lugar donde se obtuvo la muestra. Números clave bajos - representan la zona norte del área estudiada y números altos representan la zona sur. Ver página 22 para números clave.



En las figuras 3, 4 y 5 las barras dibujadas sobre cada punto representan los intervalos de confianza a un nivel de 95% de probabilidad. Esto significa que hay 19 probabilidades contra 1 de que el valor real esté dentro del intervalo de confianza. La desviación estandard se calculó en base a 14 pares de réplicas. La precisión se tomó como ± 2 (desviación estandard).

IV. DISCUSIONES.

Johannesson (1955) utilizó la concentración de V y Ni para identificar manchas de aceite en Wellington, Nueva Zelandia, y usó sus resultados para demandar a los causantes de la contaminación. Al interpretar sus resultados, Johannesson (1955) asumió que: la concentración de V y Ni de los aceites no son afectadas por intemperismo; la relación V:Ni del aceite que se tira al mar tiene una proporción fija, después de un cierto tiempo, con la relación V:Ni del aceite que no se ha tirado; los elementos como el V y Ni existen en el aceite como metaloporfirinas esencialmente no volátiles, que son química y físicamente estables en la mancha de aceite. Sin embargo en el reporte de la Administración Federal para el Control de la Contaminación de Aguas de los Estados Unidos de América (1970), denominado "Estudio de los Sistemas de Mercado de Petróleos" se establece claramente que las tres premisas asumidas por Johannesson (1955) raramente se cumplen. En nuestro caso el problema más complejo no consis

te en que se puedan o no se puedan asumir premisas como las anteriores, sino que son muchos los posibles orígenes del petróleo que contaminan la costa noroccidental de Baja California. En un momento dado existe la posibilidad de que en una playa o acantilado se presente una mancha de aceite pesado - que sea la mezcla de dos o más aceites con diferente origen - cada uno. Al muestrear esta mancha de aceite y analizarla, - las concentraciones de V y Ni que resulten dependerán de las concentraciones de V y Ni de los aceites que forman la mezcla y de la proporción de los mismos en la mezcla. Por lo anterior se deduce que las incógnitas son, no un origen de la mancha de aceite sino varios posibles orígenes y las proporciones en que existen en la mancha los aceites de esos diferentes orígenes.

Para dar un ejemplo de este problema se describe a continuación un caso hipotético; supóngase que se colectan de una playa 10 gr. de aceite pesado, de los cuales 2.5 gr. - provienen originalmente de Venezuela y 7.5 gr. provienen de San Pedro, Calif. La relación V:Ni es 14.53 para el aceite de Venezuela y 0.72 para el de San Pedro, Calif. La mezcla colectada, asumiendo que todas las premisas en que se basó - Johannesson (1955) son correctas, tendría una relación - - $V:Ni = 14.53 (0.24) + 0.72 (0.75) = 4.17$. Como no se conocerían los componentes y sus orígenes, del aceite colectado, - después de los análisis de laboratorio el único dato disponible sería que la relación V:Ni de la muestra es 4.17, el - - cual si se aplicara directamente a la identificación del ori

gen nos daría como resultado, por ejemplo, que el petróleo -- provino de la Faja de Oro (Mexico) cuya relación V:Ni es -- 4.11.

En Rosarito, B. C. se desembarcan petróleos que provienen de varios lugares de México (Salamanca, Faja de Oro, -- Minatitlán, etc.), Venezuela, Estados Unidos de América y -- las Repúblicas Arabes Unidas. Posiblemente algunos de los -- barcos que transitan frente al área de estudio, provenientes de diferentes países, arrojen petróleo al mar. Y existe ade más, la posibilidad de que una porción de los aceites que -- contaminen el área de estudio provengan del sur de Califor-- nia.

Por lo anterior se deduce que es imposible estable-- cer sólidamente los orígenes del petróleo que contaminan el -- área de estudio, en base a los resultados de V, Ni y V:Ni -- presentados anteriormente. Lo único que se puede hacer con -- esos resultados es una caracterización del contaminante. El -- método de establecer el origen de un aceite contaminante me -- diante el uso de la relación V:Ni tiene validez solamente -- en el caso de que sea un aceite relativamente nuevo, cuyas -- propiedades no hallan sido cambiadas por el medio ambiente -- en que se encuentre y que provenga de un sólo origen. La con centración de V de Ni y la relación V:Ni se pueden utilizar -- también para conocer las proporciones en que se encuentren -- hasta un número máximo de cuatro petróleos en una mezcla con taminante, cuando se conocen los orígenes de los petróleos.

Esto se haría mediante el uso de 4 ecuaciones simultáneas de primer grado con 4 incógnitas, como las siguientes:

$$\begin{aligned} V_1 X_1 + V_2 X_2 + V_3 X_3 + V_4 X_4 &= V_m \\ Ni_1 X_1 + Ni_2 X_2 + Ni_3 X_3 + Ni_4 X_4 &= Ni_m \\ (V_1:Ni_1)X_1 + (V_2:Ni_2)X_2 + (V_3:Ni_3)X_3 + (V_4:Ni_4)X_4 &= (V:Ni)_m \\ X_1 + X_2 + X_3 + X_4 &= 1 \end{aligned}$$

V_m , Ni_m , $(V:Ni)_m$ son las concentraciones de V, la de Ni, y la relación V:Ni que se obtienen mediante análisis de la muestra, los subíndices 1, 2, 3 y 4 se refieren a los 4 petróleos diferentes que forman la mezcla: X_1 , X_2 , X_3 y X_4 son las fracciones de esos petróleos en la mezcla. Si se sabe que el contaminante está formado nada más por 3 petróleos diferentes, solamente es necesario utilizar 3 ecuaciones. Si el contaminante está formado por una mezcla de 5 petróleos diferentes es necesario utilizar 5 ecuaciones, por lo cual se tendría que determinar mediante análisis la concentración de un indicador independiente más (por ejemplo: Fe, Co, o Zn). En general se necesitan tantas ecuaciones como petróleos existan en la mezcla contaminante.

Los resultados presentados en la tabla I podrían ser útiles, si pudiéramos asumir que son 4, o menos de 4, las fuentes de origen principales del petróleo que contaminan la costa noroccidental de Baja California (por ejemplo: que el 80% o 90% del petróleo contaminante proviene de 4 ori

genes fuertemente sospechados). Pero no se cuenta actualmente con la información necesaria para hacer este tipo de asunciones.

V. CONCLUSIONES.

1. En las playas y acantilados existe aceite pesado desde la línea de mareas altas, o zona de salpicadura hasta la línea de baja marea.

2. Existen aceites pesados en el fondo marino frente a la costa del área estudiada, por lo menos hasta una distancia aproximada de 4 km. de la costa. Este aceite existe en forma de una capa cubriendo el sedimento; como grumos o -gotas pequeñas que "flotan" sobre el mismo. Algunas pocas -veces se le encontró adsorbido en el sedimento.

3. Los resultados obtenidos para la concentración -de V, la de Ni y la relación V:Ni no se pueden utilizar di--rectamente para establecer el origen de los aceites contami--nantes. Solamente se podrían utilizar si se pudiera asumir--un máximo de 4 orígenes fuertemente sospechosos.

VI. RECOMENDACIONES.

1. Para establecer los orígenes de los aceites pesa--dos que contaminan la costa noroccidental de Baja California, se recomienda obtener una información completa de los petró--

leos que se arrojan al mar en el sur de California y norte de Baja California, así como en el área oceánica frente a ellas. Esto serviría para utilizar ecuaciones semejantes a las que se presentaron anteriormente en las discusiones.

2. Se recomienda hacer un estudio de los efectos ecológicos que esta contaminación está causando. Debido a que el área de estudio es muy extensa, deben concentrarse los trabajos en los puntos más afectados, llevando a cabo una serie de visitas periódicas en donde se obtenga información sobre los cambios del ecosistema y el estado de contaminación del mismo.

3. En donde sea técnica y económicamente posible se debe inmediatamente remover el aceite que se encuentre en playas y acantilados.

4. Hacer un estudio de los factores hidrológicos y meteorológicos que determinan el patrón de distribución del petróleo en el área de estudio.

5. Debería ser innecesario recomendarlo, pero de cualquier forma se aconseja que se tomen extremas precauciones al manipular petróleo, de tal manera que se evite al máximo su incorporación al medio marino.

B I B L I O G R A F I A

- Alvarez Sánchez, L. G. 1971. Medición de corrientes superficiales en la Bahía de Todos Santos, B. C. Tesis Profesional. Ensenada. Universidad Autónoma de Baja California. Escuela Superior de Ciencias Ma ri nas. 54 p.
- Emery, K. D. 1960. The sea of Southern California. John Wi le y and Sons, Inc. New York-London. 366 p.
- Goldberg, E. D. (Convener). 1972. Baseline studies of po-
llutants in the marine environment and research reco-
mendation. The IDOE baseline conference. 25 p.
- Hubbs, C. L. and L. C. Hubbs. 1963. Shoreline surface wa-
ter temperatures data between La Jolla California, -
and Punta Baja, Baja Colifornia. Scripps Institu-
tion of Oceanography. Data report. SIO ref. 63-17.
- Instituto de Ingeniería, Universidad Nacional Autónoma de Mé x i co. 1962. Estudio Experimental de la Obra de Toma Marina para la Termoeléctrica en Rosarito, B. C. Ciu dad Universitaria México, D. F. 36 p.
- Komar, P. D. 1971. The mechanics of sand transport on - -
beaches. Jour. Geophysical Res. Vol. 76, Num. 3., -
p. 721-731.

MELPAR (An American-Standard Company), Research Division, -
 Environmental and Applied Sciences Center. 1970. Oil
 tagging system study. For the Federal Water Pollu-
 tion Control Administration, Departament of the Inte-
 rior, Washington, D. C. 20242. 115 p.

(Autores citados en esta publicación y que se citan-
 en esta Tesis:

Shirley, 1931; Triebs, 1934; Wolsky y Chapman, 1960;
 Dunning, 1963; Johannesson, 1955; Cannevari, 1968; -
 McCoy, 1972; y Ciuffolotti, 1964).

Minch, J. A. 1972. Landsliding and the effects of resort -
 development between Tijuana and Ensenada, Baja Cali-
 fornia. Technical report 0-72-1. Departament of -
 Geography, University of California Riverside. - -
 CA92502. Office of Naval Research Contract No. - -
 N00014-69-A-0200-5003. 75 p.

Reid, J. L. Jr., G. I. Roden and J. G. Wyllie. 1958.
 Studies of the California current system. Prog. rep.
 Calif. Coop. Oceanic Fish. Invest., 1 July, 1956; -
 1 January, 1958. P. 27-56.

Reid, J. L. Jr., 1960. Oceanography the northeastern Pacific
 during the last ten years. CALCOFI report (7). P. -
 91-95.

- Reid, J. L. and R. A. Schwartzlose. 1962. Direct measurements of the Davidson current off central California. Jour. Geophysical res. Vol. 67, Núm. 4.
- Reid, J. L., R. A. Schwartzlose and D. M. Brown. 1963. Direct measurements of a small surface eddy off northern Baja California. Jour. Mar. Research. Vol. 21, Núm. 9.
- Romanovsky, V. 1968. Física del Océano. Ediciones Martinez-Roca, S. A. Barcelona, España. 195 p.
- Schwartzlose, R. A. 1962. Nearshore currents of the western United States and Baja California as measured by drift bottles. CalCOFI Report. Vol. IX. (1960-1962).
- Sverdrup, H. V., Johnson M. W., and Fleming R. H. 1942. The Oceans. Their physics, chemistry and general biology. Prentice-Hall Inc. New York. 1087 p.