

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA

FACULTAD DE CIENCIAS MARINAS

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES OCEANOLÓGICAS



**HIDROCARBUROS EN AGUAS PROFUNDAS DEL GOLFO DE
MÉXICO: ASIGNACIÓN TENTATIVA DE FUENTES**

T E S I S

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

MAESTRO EN CIENCIAS EN OCEANOGRAFIA COSTERA

PRESENTA

DIEGO IVÁN RAMÍREZ HERRERA

ENSENADA, BAJA CALIFORNIA, MEXICO. ENERO, 2019

RESUMEN

Uno de los principales grupos de compuestos orgánicos constituyentes del petróleo son los hidrocarburos alifáticos y los hidrocarburos aromáticos policíclicos. Los hidrocarburos alifáticos pueden provenir de derrames y descargas de petróleo, o pueden tener una procedencia de origen biogénico (ceras de plantas superiores, fitoplancton, zooplancton o bacterias) y transformaciones diagenéticas. Los hidrocarburos aromáticos policíclicos pueden generarse de la combustión incompleta y pirolisis de materiales carbonados, teniendo fuentes tanto antropogénicas como naturales (pirogénicos y petrogénicos). El presente estudio analiza las muestras colectadas en los cruceros oceanográficos denominados XIXIMI-III (20 de febrero a 10 de marzo del 2013) y XIXIMI-IV (27 de septiembre a 11 de agosto del 2015) donde se obtuvieron muestras de agua a diferentes profundidades en 33 estaciones ubicadas en la zona suroeste del Golfo de México, con el fin de caracterizar los hidrocarburos alifáticos y aromáticos presentes tanto en aguas superficiales como en la columna de agua de la zona profunda del Golfo de México, para ayudar en la identificación de las posibles fuentes de estos compuestos, así como relacionar la distribución de los hidrocarburos con la circulación en el Golfo de México. Para la identificación de fuentes de hidrocarburos alifáticos se utilizaron distintos índices, entre los cuales están el Índice de Preferencia del Carbono (CPI), el Índice Terrígeno-Acuático (TAR) y el índice de la razón de los hidrocarburos de bajo peso molecular y los hidrocarburos de alto peso molecular (LMW/HMW). Se encontraron concentraciones máximas de hidrocarburos alifáticos en superficie de 1.5 µg/L y 6 µg/L en XIXIMI-III Y XIXIMI-IV, respectivamente. Los hidrocarburos aromáticos presentaron máximos de 0.31 µg/L en XIXIMI-III y de 0.29 µg/L en XIXIMI-IV. Al igual que en superficie, se encontraron concentraciones máximas de hidrocarburos alifáticos de 1.5 µg/L a 500 m y entre 1500 y 2500 m de profundidad en XIXIMI-III y de 9.3 µg/L entre los 1000 y 2000 m de profundidad en XIXIMI-IV. Los hidrocarburos aromáticos para ambas campañas presentaron un alto porcentaje (70%) de muestras con valores

por debajo del límite de detección de 0.122 $\mu\text{g/L}$ (XIXIMI-III) y 0.024 $\mu\text{g/L}$ (XIXIMI-IV). En las muestras de agua superficiales del Golfo de México se encontró que cerca del 90% de las estaciones presentaron hidrocarburos provenientes de fuentes petrogénicas, indicado por el índice CPI (~ 1). Además, otra fuente importante que contribuye en los hidrocarburos en aguas superficiales es la biogénica. Se observó para las muestras en las diferentes profundidades que la principal fuente de hidrocarburos alifáticos es petrogénica con algunos sitios en donde los hidrocarburos provenientes de fuentes terrígenas son de mayor importancia. Al comparar las corrientes superficiales de ambas campañas con la distribución de hidrocarburos superficiales se pudo detectar que la corriente de lazo y el remolino anticiclónico que se desprenden de esta, así como los remolinos que se generan con el paso del gran remolino anticiclónico, tienen una gran importancia en la distribución de hidrocarburos en la zona sur del Golfo de México.

Palabras clave: Hidrocarburos alifáticos, Hidrocarburos aromáticos policíclicos, Golfo de México, Índice de Preferencia del Carbono, Corriente de Lazo

FACULTAD DE CIENCIAS MARINAS
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES OCEANOLÓGICAS
POSGRADO EN OCEANOGRAFÍA COSTERA

HIDROCARBUROS EN AGUAS PROFUNDAS DEL GOLFO DE
MÉXICO: ASIGNACIÓN TENTATIVA DE FUENTES

TESIS

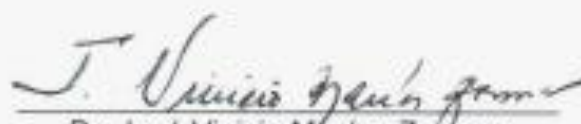
QUE PARA CUBRIR PARCIALMENTE LOS REQUISITOS NECESARIOS
PARA OBTENER EL GRADO DE

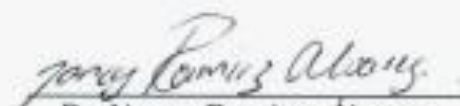
MAESTRO EN CIENCIAS

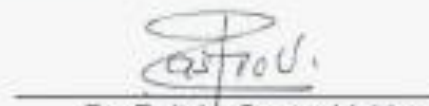
PRESENTA

DIEGO IVÁN RAMÍREZ HERRERA

Aprobada por:


Dr. José Vinicio Macías Zamora
Director de tesis


Dr. Nancy Ramírez Álvarez
Sinodal


Dr. Rubén Castro Valdez
Sinodal

Dedicatoria

A mis padres **Gloria** y **Manuel**, que siempre han estado ahí para mí, por su apoyo y amor incondicional. A ustedes que me enseñaron la importancia de los estudios y que no importa la edad uno nunca deja de aprender.

A mis hermanos **Memo** y **Manuel** por los buenos momentos que tuvimos al crecer y por ser una parte importante de lo que yo soy ahora. Por los consejos que me ayudaron a atravesar los momentos difíciles.

A mi novia **Mónica** por ser la motivación y la razón de continuar con mis estudios. Por ser mi mejor amiga y consejera y ayudarme en los momentos que menos creía en mí. Por estar siempre para mí y por confiar en mí en todo momento. Se que sin ti esto no hubiera sido posible..... Muchas gracias amor

A mi gran amigo **Carlos “bodo”** por enseñarme que en la vida esta bien tomarse momentos para divertirse. Por ayudarme en días que necesite el consejo de un buen amigo.

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. José Vinicio Macías Zamora por ser mi director de tesis y guiarme en la dirección correcta, por compartir sus conocimientos y experiencias conmigo y por darme la oportunidad de viajar a exponer mi trabajo y extender mi conocimiento y experiencia académica.

A mis sinodales Dra. Nancy Ramírez y Dr. Rubén Castro, por sus atinadas correcciones y por su tiempo dedicado a responder todas mis dudas.

A las técnicas del laboratorio de contaminantes orgánicos, por su valioso trabajo en los análisis de las muestras de mi tesis.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca otorgada para la realización de mis estudios en el posgrado de Oceanografía Costera.

Al proyecto CIGOM de donde se obtuvieron las muestras con las que pude realizar mi tesis.

A mi familia por su apoyo incondicional en esta y en todas las etapas de mi vida.

A mi novia Monica que es mi motivación.

A mi compañero y amigo Jonathan con el que siempre pude discutir temas relacionados a la maestría y resolver mis dudas de distintas materias.

A la Facultad de Ciencias Marinas que me dio las bases para lograr dar un paso mas en mi vida académica.

ÍNDICE

RESUMEN.....	i
ÍNDICE.....	vi
INTRODUCCIÓN.....	1
HIPÓTESIS.....	8
OBJETIVO.....	8
Objetivos particulares.....	8
DATOS Y METODOLOGÍA.....	10
Área de estudio.....	10
Toma de muestra.....	13
Curvas de calibración.....	14
Preparación de la curva de calibración para HA's.....	14
Preparación de la curva de calibración para PAH's.....	15
Extracción de hidrocarburos en agua de mar.....	15
Proceso de limpieza.....	15
Proceso de extracción de compuestos.....	16
Control de calidad.....	18
Identificación y cuantificación.....	19

Tratamiento de datos.....	21
Concentraciones de hidrocarburos.....	21
Análisis estadístico	21
Análisis de propiedades físicas.....	23
RESULTADOS	24
Concentración de hidrocarburos superficiales.....	24
Concentración de hidrocarburos a profundidad e identificación de posibles fuentes.....	27
Identificación tentativa de fuentes de hidrocarburos superficiales.....	38
XIXIMI-III.....	38
XIXIMI-IV	42
Circulación superficial de las corrientes y distribución de hidrocarburos	44
XIXIMI-III.....	44
XIXIMI-IV	47
DISCUSIONES	50
Concentración de hidrocarburos superficiales.....	50

Identificación de fuentes de hidrocarburos superficiales.....	51
XIXIMI-III.....	51
XIXIMI-IV	54
Concentración de hidrocarburos a profundidad.....	54
XIXIMI-III.....	54
XIXIMI-IV.....	56
Circulación y distribución de hidrocarburos en superficie.....	58
XIXIMI-III.....	58
XIXIMI-IV	59
CONCLUSIONES.....	61
REFERENCIAS	63

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Eigenanálisis y Análisis de Componente Principal para las estaciones del crucero XIXIMI-III. Los colores indican el grupo al que pertenece la estación; Grupo 1 (amarillo), Grupo 2 (verde), Grupo 3 (rojo), Grupo 4 (azul cielo), Grupo 5 (azul rey), Grupo 6 (lila).....	39
--	----

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Localización del área de estudio (Golfo de México). El polígono negro indica el área donde se realizaron las observaciones oceanográficas.....	10
Figura 2. Localización de las estaciones del crucero XIXIMI-III (Panel superior) y XIXIMI-IV (Panel inferior)	12
Figura 3. Distribucion superficial de la concentración de hidrocarburos alifáticos totales (HA's T, Panel superior derecho) e hidrocarburos aromáticos totales (PAH's T, panel inferior derecho) para el crucero XIXIMI-III.....	25
Figura 4. Distribucion superficial de la concentración de hidrocarburos alifáticos totales (HA's T, panel superior derecho) e hidrocarburos aromáticos totales (PAH's T, panel inferior derecho) para el crucero XIXIMI-IV	26
Figura 5. Secciones verticales de la concentración de hidrocarburos alifáticos totales (HA's T, panel superior) e hidrocarburos aromáticos totales (PAH's T, panel inferior) de la sección norte (estaciones 15-27) para el crucero XIXIMI-III.....	29
Figura 6. Secciones verticales de los índices CPI, TAR y LMW/HMW para la sección norte de la zona de estudio en la campaña XIXIMI-III.....	30
Figura 7. Secciones verticales de la concentración de hidrocarburos alifáticos totales (HA's T, panel superior) e hidrocarburos aromáticos totales (PAH's T, panel inferior) de la sección central (estaciones 2-47) para el crucero XIXIMI-III.....	31
Figura 8. Secciones verticales de los índices CPI, TAR y LMW/HMW para la sección central de la zona de estudio en la campaña XIXIMI-III.....	32
Figura 9. Secciones verticales de la concentración de hidrocarburos alifáticos totales (HA's T, panel superior) e hidrocarburos aromáticos totales (PAH's T, panel inferior) de la sección norte (estaciones A1-Y3) para el crucero XIXIMI-IV.....	34

Figura 10. Secciones verticales de los índices CPI, TAR y LMW/HMW para la sección norte de la zona de estudio en la campaña XIXIMI-IV.....	35
Figura 11. Secciones verticales de la concentración de hidrocarburos alifáticos totales (HA's T, panel superior) e hidrocarburos aromáticos totales (PAH's T, panel inferior) de la sección central (estaciones C20-C25) para el crucero XIXIMI-IV..	36
Figura 12. Secciones verticales de los índices CPI, TAR y LMW/HMW para la sección central de la zona de estudio en la campaña XIXIMI-IV.....	37
Figura 13. Diagrama de cajas de la concentración de hidrocarburos alifáticos totales (HA's) y los índices utilizados (CPI, TAR, LMW/HMW) de cada grupo obtenido por el PCA para la capa superficial (0-150 m) para las estaciones del crucero XIXIMI-III.....	42
Figura 14. Índice CPI para la capa superficial (0-150 m) de la zona de estudio en la campaña XIXIMI-IV.....	43
Figura 15. Topografía dinámica absoluta (m, color) y velocidades geostróficas superficiales (m/s, vectores) promediadas en el periodo del crucero XIXIMI-III (febrero-marzo, 2013).....	45
Figura 16. Distribución de hidrocarburos alifáticos y aromáticos totales en conjunto con la distribución de las corrientes geostróficas superficiales (vectores). Para cuatro fechas del periodo del crucero XIXIMI-III entre febrero-marzo 2013	46
Figura 17. Topografía dinámica absoluta (m, color) y velocidades geostróficas superficiales (m/s, vectores) promediadas en el periodo del crucero XIXIMI-IV (agosto-septiembre, 2015).	48

Figura 18. Distribución de hidrocarburos alifáticos y aromáticos totales en conjunto con la distribución de las corrientes geostróficas superficiales(vectores). Para cuatro fechas del periodo del crucero XIXIMI-IV entre agosto-septiembre 2015.....49

INTRODUCCIÓN

El petróleo, constituido de muchos compuestos orgánicos que incluye entre sus principales grupos a los hidrocarburos alifáticos como a los aromáticos, representa una de las formas de contaminantes orgánicos más frecuentes y que más atención han generado debido a su distribución ubicua en ambientes marinos y a sus propiedades hidrofóbicas y estructuras químicas estables (Wang et al., 2006; Zaghdien et al., 2007; Commendatore et al., 2012; Wang et al., 2015; Zhao et al., 2016; Wang et al., 2017; Fourati et al., in press). Por las características fisicoquímicas de la mayoría de estos compuestos, estos pueden ser encontrados, en el agua de mar, en fase disuelta y particulada, sin embargo, debido a su naturaleza hidrofóbica, se favorece la asociación con partículas suspendidas inorgánicas y orgánicas (Zaghdien et al., 2007)

Los hidrocarburos alifáticos (HA's) consisten de una cadena lineal saturada de carbonos e hidrógenos (C_nH_{2n}), con un rango variable que frecuentemente va desde hidrocarburos de seis (C6) a cuarenta carbonos (C40) o más, con números de carbonos pares e impares (Dalia et al., 2014; Vaezzadeh et al., 2017). Existen distintos tipos de fuentes de hidrocarburos alifáticos, estos pueden provenir de derrames y descargas de petróleo, o pueden tener una procedencia de origen biogénico, tal como ceras de plantas superiores (predominan n-alcanos impares de alto peso molecular), fitoplancton, zooplancton o bacterias (predominan n-alcanos de cadenas cortas dominado por átomos de carbono impares) y transformaciones diagenéticas (Wang et al., 1999; Zaghdien et al., 2007; Lima et al., 2012; Vaezzadeh et al., 2017).

Los hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH's por sus siglas en inglés) son otro grupo de compuestos del petróleo que están compuestos por dos o más anillos aromáticos fusionados (Assunção et al., 2017). Estos hidrocarburos son de los contaminantes que tienen una mayor persistencia en el ambiente acuático (Zhao et al., 2016). Al igual que los hidrocarburos alifáticos, estos pueden tener también orígenes diferentes. Estos pueden generarse de la combustión incompleta y pirolisis de materiales carbonados, teniendo fuentes tanto antropogénicas como naturales (pirogénicos y petrogénicos), y son de gran interés debido a que son contaminantes que poseen la capacidad de desarrollar efectos carcinogénicos genotóxicos y/o mutagénicos (Maioli et al., 2011; Ma et al., 2017). El destino de estos hidrocarburos, dado su coeficiente de partición elevado (K_{ow}), que implica una alta hidrofobicidad, está generalmente en la depositación sedimentaria (Zaghden et al., 2007).

Una de las fuentes de hidrocarburos con mayor interés son los derrames de petróleo crudo, los cuales ocurren frecuentemente a nivel mundial. Cada año miles de millones de barriles se filtran en los ecosistemas marinos, ya sea por filtraciones naturales, derrames y accidentes en el transporte y perforación de este material, ocasionando una alta pérdida económica (Wang & Fingas., 2003; Evans et al., 2017). La importancia de los derrames radica en que son una gran fuente de contaminación ambiental concentrada en área y en tiempo que pueden mostrar efectos perjudiciales en la vida marina, en la vida costera terrestre, y principalmente en la salud humana y recursos naturales (Wang & Fingas., 2003; Núñez-Delgado et al., 2018).

El petróleo crudo, uno de los contaminantes más importantes en ecosistemas marinos, consiste principalmente de hidrocarburos alifáticos y aromáticos (Commendatore et al., 2012). Con una proporción de hasta un 80% de HA's, este grupo de familias son altamente utilizados como marcadores geoquímicos de contaminación por petróleo y para la distinción de sus posibles fuentes (Simpson et al., 2005; Maciel et al., 2016; Jafarabadi et al., 2017).

La alta ocurrencia de los derrames de petróleo crudo, ha impulsado la búsqueda de herramientas que nos permitan identificar las posibles fuentes de los hidrocarburos que se encuentran en el medio en que se han vertido (columna de agua, sedimento y organismos) para que, en combinación con la información geológica, histórica y ambiental, se puedan tomar acciones legales contra los responsables (Wang & Fingas., 2003; Zaghdien et al., 2007). Estas herramientas de identificación se sustentan en las diferencias en su composición química que se da por las características de las reservas de petróleo crudo, por las variaciones en los procesos de refinación resultando en productos del petróleo refinado que difieren en sus composiciones químicas, resultando en una “huella digital” (fingerprinting) química para cada petróleo y proporciona una base para la identificación de fuentes del petróleo derramado (Wang et al., 1999).

Debido a las distintas fuentes de hidrocarburos alifáticos, pero también debido a los procesos de degradación e intemperismo, se ha buscado la manera de inferir la posible fuente y de identificar las huellas digitales de la serie de hidrocarburos. Con este propósito, muchos investigadores han desarrollado y acumulado una gran variedad de índices, entre los cuales podemos encontrar el

Índice de preferencia del carbono (CPI, siglas en inglés) (Bray & Evans., 1961) el cual es utilizado para diferenciar entre fuentes biogénicas y petrogénicas. Un valor de CPI igual o cercano a 1 indica la presencia de hidrocarburos provenientes del petróleo, mientras que valores mayores a 4 (o mucho menores que 1) indican la presencia de hidrocarburos provenientes de fuentes biogénicas (Commendatore & Esteves, 2004; Maioli et al., 2011; Shirneshan et al., 2017; Barbosa et al., 2016; Pinheiro et al., 2017). Otro indicador para la determinación de fuentes petrogénicas es la presencia de la mezcla compleja de los no resueltos (UCM, Unresolved Complex Mixture), la cual es normalmente asociada con la distribución de hidrocarburos del petróleo, que no pudieron ser resueltos durante el análisis en la cromatografía de gases (Lima et al., 2012; Li et al., 2015). Su presencia frecuentemente se asocia a la presencia de petróleo intemperizado. Otros de los índices que son utilizados para la distinción de fuentes, es la razón de los hidrocarburos de bajo peso molecular “LMW” (C12-C20) sobre los de alto peso molecular “HMW” (C21-C35), donde una razón LMW/HMW > 1 indica la presencia de hidrocarburos provenientes de fuentes planctónicas y valores < 1 indican la presencia de hidrocarburos de plantas superiores, animales marinos y bacteria sedimentaria (Maciel et al., 2016; Wang et al., 2017), y la relación terrestre a acuática (TAR) donde un valor > 1 indica que los hidrocarburos provienen de una fuente terrestre y valores < 1 indican aportes de fuentes acuáticas (Mandalakis et al., 2014; Barbosa et al., 2016; Assunção et al., 2017).

Los hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH's) son compuestos lipofílicos que su solubilidad y, por lo tanto, su concentración en agua, es trivial

(Nasr et al., 2010; Qiu et al., 2009). Su solubilidad en agua disminuye con el incremento en su peso molecular y, por lo tanto, como consecuencia de sus propiedades hidrofóbicas, los PAH's tienden a adherirse a partículas y a acumularse en los sedimentos del fondo (Kafilzadeh, 2015). Estos compuestos representan una pequeña fracción (0.2 - 7%) de la composición total del petróleo crudo (Ma et al., 2017). Los componentes principales de hidrocarburos aromáticos de una fuente de petróleo son los 16 PAH's padres incluidos en la agencia de protección ambiental (EPA) y los homólogos alquilados (PAH1-PAH4) específicos del petróleo de los PAH's seleccionados (series alquiladas de naftaleno, fenantreno, dibenzotiofeno, fluoreno y criseno) (Wang & Fingas, 2003)

El Golfo de México (GM) es una cuenca productora de petróleo con liberaciones de manera natural estimadas de 1,500 a 3,800 barriles de petróleo por día (Joye et al., 2014). Además, el Golfo de México es uno de los lugares donde han ocurrido los dos derrames de petróleo más grandes del planeta. Uno fue el derrame del pozo exploratorio Ixtoc-I de 1979 de la compañía petrolera PEMEX, donde se derramaron cerca de 317 millones de litros de petróleo al ambiente marino, a aproximadamente 80 Km al noroeste de Ciudad del Carmen, México (Sun et al., 2015; García-Cruz et al., 2018). Posteriormente en 2010 en la zona norte del Golfo de México, ocurrió, hasta lo que hoy se conoce, el derrame de petróleo más grande de la historia, debido a la explosión y hundimiento de la plataforma de perforación "Deepwater Horizon" en el pozo Macondo de la compañía petrolera "British Petroleum", liberando al ambiente marino 650

millones de litros de petróleo (Perrons, 2013; Liu et al., 2016; Babcock-Adams et al., 2017).

A partir del derrame del Deepwater Horizon se generó la pregunta de si este derrame podría alcanzar aguas mexicanas y si existen evidencias, de su entrada en aguas profundas del Golfo de México. Este derrame evidencio el vacío de conocimiento del área de Golfo de México, por lo que el gobierno de México a través de diferentes instituciones inicio estudios que le permitan, en un futuro, evaluar este tipo de desastres ecológicos. El proyecto CIGoM (Consorcio de Investigación del Golfo de México) forma parte de estos estudios, que tiene entre sus objetivos conocer el funcionamiento básico del GM y sobre todo conocer cuáles son las condiciones básicas de comportamiento de los derivados del petróleo y del mismo crudo cuando no existen derrames antropogénicos, esto es, cuáles son las concentraciones de fondo y de donde proceden estas concentraciones. Para ello, se realizaron una serie de cruceros anuales, con el fin de muestrear y analizar distintas variables para conocer el estado en el que se encuentra el Golfo de México. En este trabajo de tesis se analizaron las muestras y datos recabados de dos cruceros oceanográficos, uno en 2013 y otro en 2015, en cuanto a hidrocarburos en la zona de aguas profundas del Golfo de México con el fin de ayudar a conocer la línea base en condiciones de no derrame y en lo posible, de definir las distintas fuentes de los hidrocarburos encontrados en esta zona.

En el GM, la circulación oceánica superior es dominada por la energética Corriente de Lazo la cual es parte del Sistema de Corriente de Frontera Oeste

del Atlántico norte. Proveniente del Mar Caribe, la Corriente de Yucatán, se abre paso a través del canal de Yucatán, y se convierte en la Corriente de Lazo en el Golfo de México, y sale por el estrecho de Florida. La corriente de Yucatán trae consigo varias masas de agua, transportadas desde el Mar Caribe hasta el Golfo de México, que son formadas por diferentes mecanismos en diferentes regiones (Zhang et al., 2003; Portela et al., 2018). Esta corriente es típicamente descrita en dos fases: a la 1era se le conoce como “la fase retraída”, donde la corriente vira abruptamente hacia el este y viaja por la costa norte de Cuba antes de salir directamente por el estrecho de Florida, mientras que a la segunda se le conoce como la “fase extendida”, en donde la corriente continua hacia el norte, hasta aproximadamente los 28°N, antes de girar hacia el este y después continuar su recorrido hacia el sur sobre la costa oeste de Florida, donde posteriormente vira hacia el este nuevamente para salir por el estrecho de Florida (NAS, 2018). Se ha observado que la intensidad de la corriente es de hasta 1 a 2 m/s en la Corriente de Lazo, y que llega a profundidades de hasta 1000 m. La corriente de Lazo se caracteriza porque periódicamente (3 a 17 meses) desprende grandes remolinos anticiclónicos, los cuales dominan la circulación profunda en gran parte del golfo, ya que permanecen por varios meses (Cochrane, 1972). Este remolino puede llegar a tener un diámetro de 300 Km y alcanzar profundidades de 500 a 1000 m, con velocidades de hasta 2 m/s aun después de separarse de la Corriente de Lazo (Weiberg and Liu., 2017). Como resultado de estos procesos físicos, hay varios remolinos ciclónicos y anticiclónicos de menor tamaño.

HIPOTESIS

-Los hidrocarburos encontrados en la zona de aguas profundas del Golfo de México pueden ser identificados mediante la aplicación de distintos índices.

-Los hidrocarburos del petróleo encontrados en la columna de agua son derivados principalmente de las actividades asociadas a la industria petrolera de la zona, y estos hidrocarburos están asociados a un transporte dado por la circulación de esta zona.

OBJETIVO

Caracterizar los hidrocarburos (n-alcanos “HA’s” y aromáticos policíclicos “PAHs”) presentes tanto en aguas superficiales como en la columna de agua de la zona profunda del Golfo de México para ayudar en la identificación de las posibles fuentes de estos compuestos en el área de estudio y determinar condiciones de fondo (condiciones donde no hubo derrame) del área.

Objetivos particulares

1. Identificar y cuantificar los hidrocarburos (HA’s y PAH’s) en muestras de la columna de agua del Golfo de México.
2. Calcular los índices de HA’s y PAH’s n alcanos para identificar el o los orígenes de los hidrocarburos en el área de estudio
3. Identificar los sitios en donde existe presencia de hidrocarburos petrogénicos en el Golfo de México.

4. Identificar los sitios en donde existe presencia de hidrocarburos biogénicos en el Golfo de México.
5. Relacionar la distribución de los hidrocarburos con la circulación en el Golfo de México

DATOS Y METODOLOGÍA

Área de estudio

El Golfo de México es el mar marginal semicerrado más grande del Atlántico oeste (Fig. 1). Abarca tanto aguas costeras eutróficas como aguas profundas oligotróficas. Es un ecosistema marino muy productivo (estimado a $150\text{-}300 \text{ g C m}^{-2} \text{ año}^{-1}$; Heileman y Rabalais, 2008), y un importante reservorio global de biodiversidad y biomasa de peces, aves marinas y mamíferos marinos.

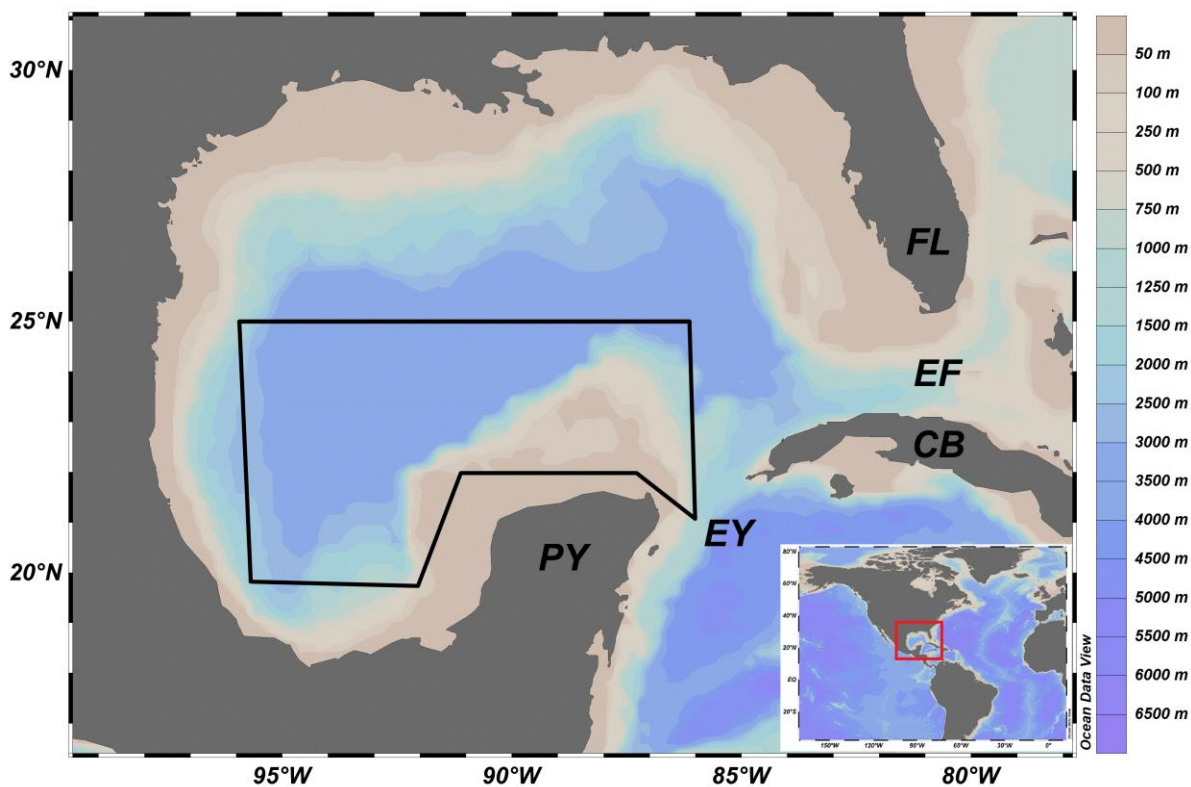


Figura 1.- Localización del área de estudio (Golfo de México). El polígono negro indica el área donde se realizaron las observaciones oceanográficas. Los colores indican la batimetría en metros; se muestran algunas localidades como la Península de Yucatán

(PY), Cuba (CB), Florida (FL) y zonas de importancia como el Estrecho de Yucatán (EY) y Estrecho de Florida (EF)

Las muestras colectadas para este estudio corresponden a los cruceros oceanográficos denominados XIXIMI-III (20 de febrero a 10 de marzo del 2013) y XIXIMI-IV (27 de septiembre a 11 de agosto del 2015), los cuales fueron realizados abordo del B/O Justo Sierra en aguas del Golfo de México (Fig. 1). Para esto, se obtuvieron muestras a diferentes profundidades en la columna de agua en 33 estaciones ubicadas en la zona de estudio en el Golfo de México (Fig. 2)

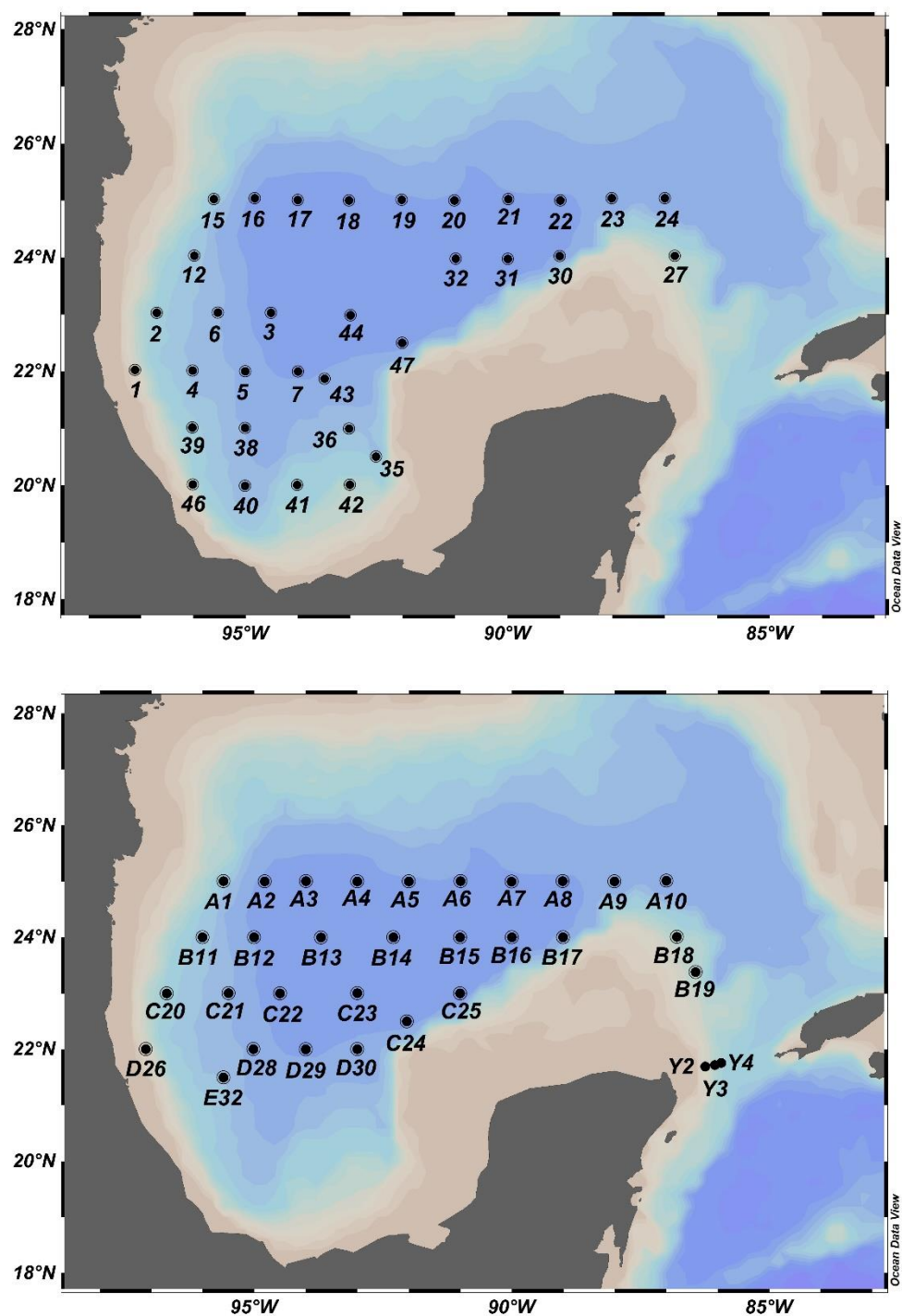


Figura 2.- Localización de las estaciones del crucero XIXIMI-III (Panel superior) y XIXIMI-IV (Panel inferior). Los números indican el orden en que se realizó la toma de muestras.

Toma de muestra

Primero se realizó la limpieza del material de colecta. Posteriormente en un recipiente se preparó una solución de agua destilada con detergente “Micro” al 2%, en esta solución se sumergieron botellas ámbar durante 12 horas, posteriormente se enjuagaron en secuencia con agua corriente y agua destilada. Por último, se realizaron 3 lavados con los solventes metanol, acetona y diclorometano, en ese orden, y cuando se estilen se cierran para su posterior uso.

La toma de muestra de agua superficial para hidrocarburos se colectó con un frasco de vidrio ámbar de 1 galón. Las muestras de agua en la columna se obtuvieron a través de una roseta equipada con 12 botellas Niskin de 20 L de capacidad. La operación de la roseta a control remoto asegura que las botellas de muestreo cierren correctamente a las profundidades establecidas (0, 10, 20, 50, 100, 150, 250, 300, 600, 800, 1000, 1200, 1500, 2000 m y fondo). Después se llenaron las botellas ámbar de 2 litros y se fijan con 0.5 de HgCl_2 , para evitar la continua degradación microbiana de los derivados del petróleo, para después ser almacenadas en refrigeración a 4°C hasta su análisis en laboratorio.

Curvas de calibración

Se realizaron las curvas de calibración externas tanto para hidrocarburos alifáticos (HA's) como aromáticos (PAH's) utilizando la siguiente ecuación de dilución:

$$C_1V_1 = C_2V_2$$

$$V_1 = C_2V_2 / C_1$$

Donde:

C_1 = concentración inicial ($\mu\text{g/L}$)

V_1 = volumen inicial (mL)

C_2 = concentración final ($\mu\text{g/L}$)

V_2 = volumen final (mL)

Preparación de la curva de calibración para HA's

En la preparación de la curva de calibración, esta se prepara utilizando soluciones estándar comerciales. Se preparó la solución patrón inicial de 35 hidrocarburos alifáticos a partir de la solución madre "TRPH Standard (SNJ-200-1)". Se utilizaron 200 $\mu\text{g/mL}$ de la solución madre para obtener una solución patrón inicial de 25 $\mu\text{g/mL}$ con ayuda de la ecuación (1)

$$V_1 = \frac{200 \mu\text{g/mL} \times 1.25 \text{ mL}}{10 \text{ mL}} = 25 \mu\text{g/ mL}$$

10 mL

Donde se toma 1.25 mL de la solución madre y se coloca en un matraz de aforación de 10 mL y se afora con una mezcla de Hexano – Iso-octano (1:1)

A partir de la solución patrón se preparan soluciones de 25, 10, 5, 2.5, 1 y 0.5 µg/mL para la curva de calibración.

Preparación de la curva de calibración para PAH's

De manera muy similar, para la preparación de la curva de calibración de los hidrocarburos aromáticos polinucleares, se preparó una solución patrón inicial de 25 compuestos a partir de la solución madre “CUSTOM ESTÁNDAR con 25 compuestos (CUS-19547)”

$$V_1 = \frac{10 \text{ mL} \times 50 \text{ µg/mL}}{50 \text{ µg/mL}} = 1 \text{ mL}$$

Se toma 1 mL de la solución madre de 50 µg/mL y se afora a un volumen de 10 mL para obtener una solución patrón de 5 µg/mL.

A partir de la solución patrón se preparan soluciones de 1, 0.5, 0.25, 0.125 y 0.0625 µg/mL para la curva de calibración.

Extracción de hidrocarburos en agua de mar

Proceso de limpieza

El material que se utilizó en el proceso de análisis de laboratorio se lavó con detergente “Micro”, enjuagado en secuencia con agua corriente y agua

destilada. Una vez que el material es secado, se descontamina en una mufla a temperatura de 400°C durante 4 horas. De igual manera el sulfato de sodio anhidro, arena, cloruro de sodio, fibra de vidrio y resinas, son descontaminadas en la mufla. El material volumétrico y el material que no puede ser introducido en la mufla se limpia mediante 3 lavados con cada uno de los solventes de limpieza (Metanol, Acetona y diclorometano grado HPLC). El hexano y el iso-octano se utilizan para cambiar la polaridad y resuspender el extracto, así como para evitar la pérdida por evaporación en solventes más volátiles.

Posterior a su limpieza de 4 horas a 400°C, las resinas fueron colocadas a temperaturas específicas, Alúmina a 250°C y sílica a 180°C durante 12 horas, para después ser colocadas en vacío dentro de un desecador por 12 horas para estabilizarlas y desactivarlas al 3% con agua grado HPLC. Las resinas utilizadas fueron alúmina básica Brockmann I, grado estándar, de malla ~150, 58 Å; sílica neutra, grado 62 de malla 60-200, 150 Å. Finalmente se suspenden con hexano para su uso en las columnas cromatográficas.

Proceso de extracción de compuestos

La extracción de hidrocarburos se realizó con el método de extracción líquido-líquido, donde primeramente se estandarizo un volumen de 1 L para las muestras provenientes de XIXIMI-III y casi el doble, esto es, 1800 mL de las muestras colectadas en XIXIMI-IV. Antes de realizar la extracción, a cada muestra se le adicionaron 50 µL del estándar subrogado (1-Chlorooctadecano a una concentración de 100 µg mL⁻¹) para el monitoreo de compuestos alifáticos,

y 25 μL del estándar subrogado para compuestos aromáticos a una concentración de 15 $\mu\text{g mL}^{-1}$.

Para realizar una primera extracción a una muestra, a la botella se le adiciona 60 mL de diclorometano y se agita manualmente para evitar el incremento de la presión en el interior del embudo de extracción. Posteriormente se agita enérgicamente la botella, de manera oblicua, durante 5 minutos. Se deja reposar y se transfiere la fase orgánica a un recipiente de vidrio previamente limpio. Este proceso de extracción se repite en dos ocasiones más y todos los extractos orgánicos son combinados en uno solo. Para atrapar cualquier remanente de agua, se añadió sulfato de sodio anhidro al matraz de extracción. Las muestras obtenidas son posteriormente concentradas en envases de vidrio del “Rocket Synergy Evaporator” a un volumen de entre 2 mL o menor, casi a sequedad. El extracto conseguido es transferido a tubos de concentración mediante varios lavados con diclorometano. Los tubos se concentran mediante un flujo de nitrógeno grado AP (alta pureza) a un volumen de 0.5 mL para después ser resuspendidos a 1 mL con hexano.

Después del proceso de extracción se continua con la fase de separación y purificación, la cual se realizó por cromatografía líquida en columna de 10 CC. La columna cromatográfica con reservorio fue empacada, en secuencia, con un tapón de fibra de vidrio, 0.5 g de arena calcinada, 12 cm de altura de sílica y 6 cm de altura de alúmina (previamente tratada), 0.5 g de arena y 0.5 g de sulfato de sodio anhidro. A cada columna cromatográfica se le agrego 10 mL de hexano y se dreno para verificar el flujo. Se transfirió el extracto de cada muestra a una

columna con una pipeta Pasteur y se eluyeron 20 mL de hexano, estos 20 ml se colectan para obtener la fracción 1, la cual contiene principalmente a los hidrocarburos alifáticos. Para recuperar la fracción 2, la cual contiene principalmente a los hidrocarburos aromáticos, se colocó un envase de vidrio del “Rocket Synergy Evaporator” debajo de cada columna y se adiciono 30 mL de una mezcla hexano:diclorometano (70:30) a cada columna (Técnica modificada de Zeng y Vista, 1997)

Los envases que contienen la fracción 2 fueron concentrados directamente en el “Rocket Synergy Evaporator” casi a sequedad para posteriormente ser traspasados a tubos de concentración con hexano. Los tubos con la fracción 1 y 2 se concentraron mediante un flujo de nitrógeno grado AP (alta pureza) a un volumen de 0.1 mL y finalmente fueron resuspendidas a 0.2 mL con hexano e iso-octano. A la fracción 1 se le agrego un estándar interno de hidrocarburos lineales (10 μL de Docosene [$200 \mu\text{g mL}^{-1}$]) y a la fracción 2 se le agrego su estándar interno de hidrocarburos aromáticos (10 μL de p-terfenil d_{14} [$5 \mu\text{g mL}^{-1}$]) antes de ser inyectados al cromatógrafo de gases.

Control de calidad

Con el fin de vigilar la limpieza del procedimiento se realizó un control de calidad mediante el uso de blancos de procedimiento y fortificados. Los blancos se prepararon con 1800 mL de agua HPLC, 6.5 g de cloruro de sodio y los estándares subrogados. Para el fortificado se utilizó el mismo volumen y los subrogados pero con la adición de 100 μL de una mezcla de hidrocarburos

alifáticos de 35 analitos (TRPH Standard Ultra a $25 \mu\text{g mL}^{-1}$) y $100 \mu\text{L}$ de una mezcla de hidrocarburos aromáticos de 25 analitos (PAH Mixture Ultra a $10 \mu\text{g mL}^{-1}$). Para verificar la eficiencia en el proceso se calcula el porcentaje de recuperación, obteniendo una razón de la concentración inicial y la recuperada.

Los estándares subrogados utilizados para los n-alcanos fueron el n-eicoseno y 1-cloroundeceno y para los hidrocarburos aromáticos polinucleares se utilizó una mezcla de PAH's deuterados (naftaleno- d_8 , acenafteno- d_{10} , antraceno- d_{10} , criseno- d_{12} y perileno- d_{12}).

Identificación y cuantificación

El análisis de la fracción de los hidrocarburos alifáticos se realizó en un cromatógrafo de gases "Hewlet Packard 6890 Plus" con detector de ionización de flama (GC/FID), con inyector splits/splitless, en modo Splitless y una columna capilar HP-5 (5% fenil-metil-polisiloxano) de 30 m de longitud, $320 \mu\text{m}$ de espesor de fase estacionaria. La temperatura de la columna se programó de 70°C (3 min) a 300°C (25 min) con un aumento de $7^\circ\text{C}/\text{min}$. Como gas acarreador se utilizó nitrógeno a una presión constante de 8 mPa. La temperatura del inyector se mantuvo a 275°C y la del detector a 315°C . Los analitos que se cuantifican son los siguientes: C9, C10, C11, C12, C13, C14, C15, C16, C17, Pristano, C18, Fitano, C19, C20, C21, C22, C23, C24, C25, C26, C27, C28, C29, C30, C31, C32, C33, C34, C35, C36, C37, C38, C39 Y C40 del estándar [TRPH de 35 compuestos del laboratorio Ultra Scientific. La cuantificación se realizó por el

método del estándar interno. El ajuste de la curva de calibración para la cuantificación de cada uno de estos compuestos fue lineal.

El análisis de la segunda fracción de compuestos aromáticos se realizó en un cromatógrafo de gases “Hewlet Packard 5975” con un detector selectivo de masas (GC/MSD) equipado con un inyector splits/splitless, y la inyección se realizó en modo splitless. La temperatura del inyector se mantuvo a 280°C y la del detector a 300°C. Se programó el GC a temperatura de 70°C (3 min) a 300°C (26 min) con un incremento de 5°C/min en la temperatura, con un tiempo total de 75 min de corrida. Se utilizó Helio como gas acarreador con una presión constante de 8.83 psi. La columna capilar utilizada fue una HP-5 (5% fenil-metil-polisiloxano) de 30 m de longitud, 250 µm de diámetro interno y 0.25 µm de grosor de fase estacionaria. El modo de ionización fue por impacto de electrones de 70 eV. La cuantificación se realizó por el método del estándar interno. El ajuste de la curva de calibración para la cuantificación de cada uno de estos compuestos fue cuadrático.

El porcentaje de recuperación se calculó de la siguiente manera:

$$PR = (RAM/RAS) * 100$$

Donde:

PR= Porcentaje de recuperación.

RAM= Razón de las muestras = (A_{surr}/A_{is})

RAS=Razón del estándar= (A_{surr}/A_{is})

Donde:

A_{sur} = Área del surrogado

A_{is} = Área del estándar interno

Tratamiento de datos

Concentraciones de hidrocarburos

Para una mejor apreciación de la distribución de hidrocarburos en la zona de estudio del Golfo de México, se generaron distintos mapas de concentración de hidrocarburos con la ayuda del programa “Ocean Data View” (ODV) 4. Se obtuvieron imágenes de la concentración superficial de hidrocarburos alifáticos y aromáticos, además de una serie de imágenes de algunas secciones verticales de mayor relevancia de ambos cruceros.

Análisis estadístico

El análisis estadístico se basó principalmente en un eigenanálisis y en un “Análisis de Componente Principal” (PCA) con resolución numérica, propuesto teóricamente por primera vez por Kendall en 1930. El eigenanálisis se utiliza para obtener una serie de “eigenvalores” y “eigenvectores” igual al número de renglones de la matriz inicial. Los eigenvalores son los valores críticos para saber si el componente principal es o no estadísticamente significativo (mayor al valor 1), y los eigenvectores representan el “score” de la muestra. El PCA se utiliza para reducir un gran número de datos a una sola variable denominada componente. Cada componente se define como la mejor combinación lineal de un conjunto de variables, de tal forma que este explica la mayor variabilidad que

cualquier otra combinación lineal de dichas variables (Peña, 1987; Castells et al. 2007). Un componente principal puede ser expresado como una ecuación polinomial de primer orden, donde los eigenvectores se pueden definir como los coeficientes de esta ecuación.

Para obtener los componentes principales, se realizó una combinación lineal entre las 33 estaciones en la capa superficial promediada entre 0 y 150 m. Para esto, se generó una matriz, cuyas columnas correspondieron a las estaciones y los renglones a cada una de las siguientes variables: la concentración total de hidrocarburos alifáticos (HA's T), así como los índices utilizados para la diferenciación de fuentes; Índice de Preferencia del Carbono (CPI), razón Terrígeno-Acuático (TAR) y la razón de los hidrocarburos de bajo peso molecular y los hidrocarburos de alto peso molecular (LMW/HMW). Posteriormente se obtuvieron una serie de componentes principales y se tomaron solo aquellos que presentaron un eigenvalor mayor a 1 para posteriormente observar en que componente principal, la estación de muestreo, tenía una mayor variabilidad. De esta manera se busca agrupar las estaciones de cada uno de los cruceros con composiciones similares de hidrocarburos y de los índices CPI, TAR y LMW/HMW. Posteriormente se realizó un análisis de discriminante para confirmar que las estaciones pertenecen al grupo correcto o de lo contrario ser reasignados a un nuevo grupo.

Análisis de propiedades Físicas

En este trabajo se utilizaron datos de satélite de temperatura, salinidad, topografía dinámica absoluta (ADT, por sus siglas en ingles) y de la velocidad geostrófica superficial con el fin de obtener un panorama de las propiedades físicas y de la distribución de las corrientes en el GM, para las fechas de los cruceros XIXIMI-III y XIXIMI-IV. La topografía dinámica absoluta es calculada como una desviación de la altura de la superficie del mar (SSH) del geoide de la tierra, o de la porción de la elevación de la superficie del mar que responde a las corrientes oceánicas. La ADT y los campos de velocidades geostróficas superficiales asociados fueron directamente obtenidas de la página de Copernicus (<http://marine.copernicus.eu>, The European Earth Observations Programme). Los datos se obtuvieron con una resolución temporal diaria y espacial de 0.25° latitud y longitud. Para la realización de las imágenes superficiales de concentración de hidrocarburos y ADT se utilizó el programa “Ocean Data View” (ODV) para la realización de imágenes superficiales de temperatura, salinidad y la ADT. Asimismo, se obtuvo la velocidad geostrófica superficial para ambos cruceros. Posteriormente se compararon las distribuciones de los hidrocarburos alifáticos y aromáticos con la distribución de las corrientes para XIXIMI-II y XIXIMI-IV, con el propósito de observar si las corrientes superficiales tienen alguna influencia en la distribución de los hidrocarburos.

RESULTADOS

Concentración de hidrocarburos superficiales

En las figuras 3 y 4 se pueden observar la distribución de las concentraciones superficiales de los hidrocarburos alifáticos y aromáticos totales obtenidos de los cruceros XIXIMI-III y XIXIMI-IV realizados de febrero a marzo del 2013 y de septiembre a agosto del 2015, respectivamente. En el crucero XIXIMI-III (Fig. 3), las mayores concentraciones en superficie fueron encontradas en las estaciones 19 y 24 con concentraciones de hasta 1.4 y 1.5 $\mu\text{g/L}$ respectivamente. Mientras que para los hidrocarburos aromáticos la concentración mayor se encontró en la estación 27 con 0.31 $\mu\text{g/L}$. Sin embargo, la mayoría de estaciones presentaron concentraciones por debajo del límite de detección (0.003-0.122 $\mu\text{g/L}$).

En comparación con XIXIMI-III, en XIXIMI-IV se encontraron mayores concentraciones de hidrocarburos alifáticos en superficie llegando a tener estaciones con concentración de hasta 6 $\mu\text{g/L}$ (Y3), 4 $\mu\text{g/L}$ (A4, B17) y 3.5 $\mu\text{g/L}$ (C21). Sin embargo, las concentraciones superficiales de hidrocarburos aromáticos presentaron una concentración similar a XIXIMI-III, teniendo la mayoría de estaciones con concentraciones por debajo del límite de detección (0.024 $\mu\text{g/L}$), y una estación (A5) con concentración de 0.29 $\mu\text{g/L}$ (Fig. 4).

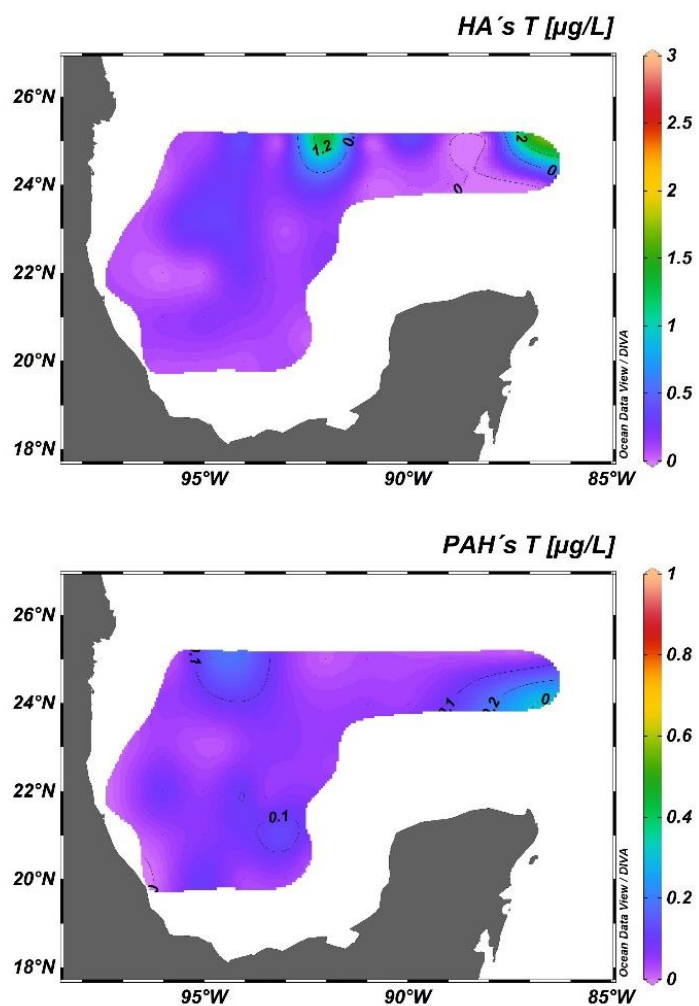


Figura 3.- Distribucion superficial de la concentración de hidrocarburos alifáticos totales (HA's T, Panel superior derecho) e hidrocarburos aromáticos totales (PAH's T, panel inferior derecho) para el crucero XIXIMI-III.

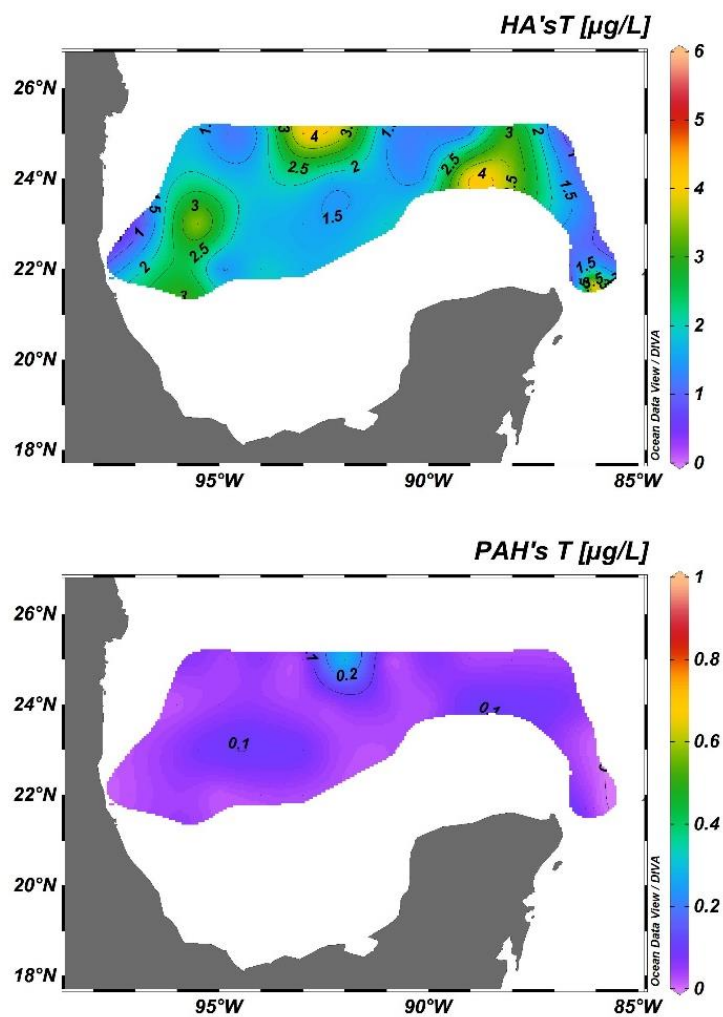


Figura 4.- Distribucion superficial de la concentración de hidrocarburos alifáticos totales (HA's T, panel superior derecho) e hidrocarburos aromáticos totales (PAH's T, panel inferior derecho) para el crucero XIXIMI-IV

Concentraciones de hidrocarburos a profundidad e identificación de posibles fuentes

Para mostrar las concentraciones de los hidrocarburos a diferentes profundidades se tomaron las secciones que revelaron las concentraciones más destacadas de ambos cruceros. También se obtuvieron de dichas secciones, los índices CPI, TAR y LMW/HMW, con el propósito de comparar los sitios con más concentración de hidrocarburos con su posible fuente.

En la sección norte de la zona de estudio en XIXIMI-III (Fig. 5), se encontraron concentraciones de HA's de 1.5 µg/L a una profundidad de 500 m en la estación 23 y a 1500-2500 m en las estaciones 24 y 27. Para los PAH's, se encontraron concentraciones de 0.35-0.4 µg/L en la estación 16 entre 150-500 m y entre 1000-2000 m y en la estación 20 a 150 y 1200 m. Los valores de CPI estuvieron en el rango de 0 a 3. Teniendo los mayores valores (CPI=2.9) en la estación 16 de 0 a 200 m de profundidad. Mientras que las estaciones 18, 19 y 23 presentaron valores de 1.7 a 1.8 entre 0 y 150 m, a 1000 m y a 2000 m de profundidad, respectivamente, se puede observar como hay una alta proporción de zonas donde el índice es de 1 o cercano a este valor (Fig. 6, panel superior izquierdo). Los valores de TAR estuvieron en el rango de 0 a 12.5. Con los valores mas altos en las estaciones 16, 21 y 24 entre los 0 y 1000 m de profundidad y los valores mas bajos en las estaciones 19, 22 y 23 tanto en superficie (0-500 m) como a profundidad (1500-2000 m) (Fig. 6, panel superior derecho). El índice LMW/HMW mostro valores en el rango de 0-5.7, teniendo el

valor mas alto en la estación 23, entre los 50 y 500 m de profundidad (Fig. 6, panel inferior derecho).

En la sección central de la zona de estudio se presentaron concentraciones de HA's de 0.6 $\mu\text{g/L}$ a 100 m de profundidad y concentraciones de PAH's de 2.7 $\mu\text{g/L}$ a 1200 m en la estación 3 (Fig. 7). Los valores de CPI estuvieron en el rango de 0 a 2. Se puede observar como, por debajo de aproximadamente 1000 m de profundidad, se encuentran valores iguales o cercanos a 1. Mientras que entre los 100 y 900 m de profundidad se encuentran valores de hasta 2 (Fig. 8, panel superior izquierdo). Los valores del índice TAR se encuentran en el rango de 0 a 10, teniendo los mayores valores entre los 0 y 100 m de profundidad (TAR=10). Los menores valores se pueden observar entre las profundidades de 100 a 800 m (Fig. 8, panel superior derecho). Por último, se puede observar que el índice LMW/HMW esta entre los rangos de 0 a 5.7 (Fig. 8, panel inferior derecho).

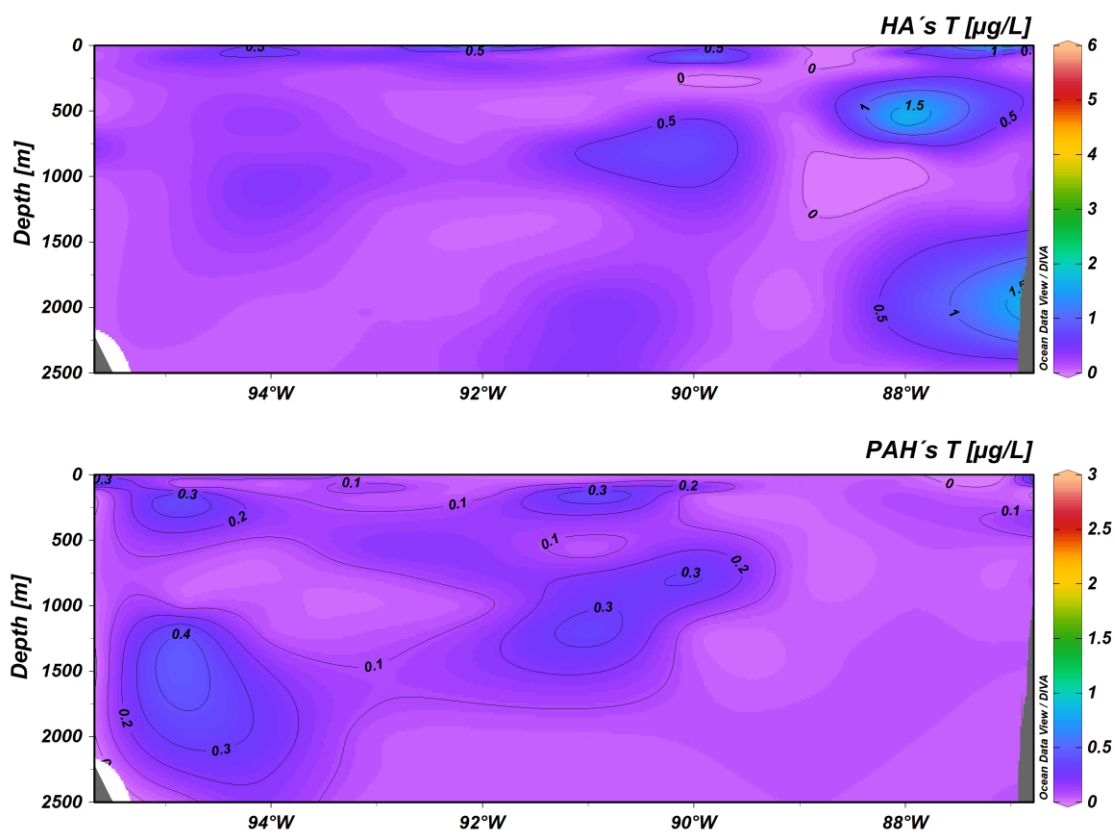


Figura 5.- Secciones verticales de la concentración de hidrocarburos alifáticos totales (HA's T, panel superior) e hidrocarburos aromáticos totales (PAH's T, panel inferior) de la sección norte (estaciones 15-27) para el crucero XIXIMI-III.

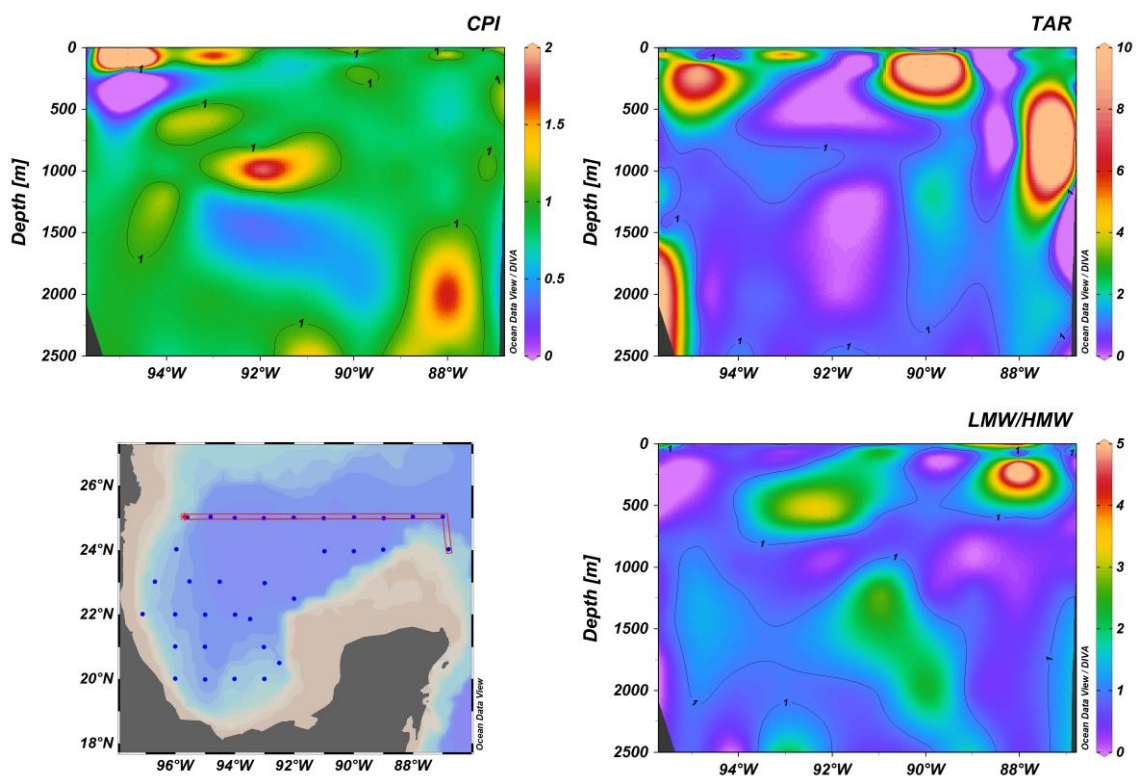


Figura 6.- Secciones verticales de los índices CPI, TAR y LMW/HMW para la sección norte de la zona de estudio en la campaña XIXIMI-III.

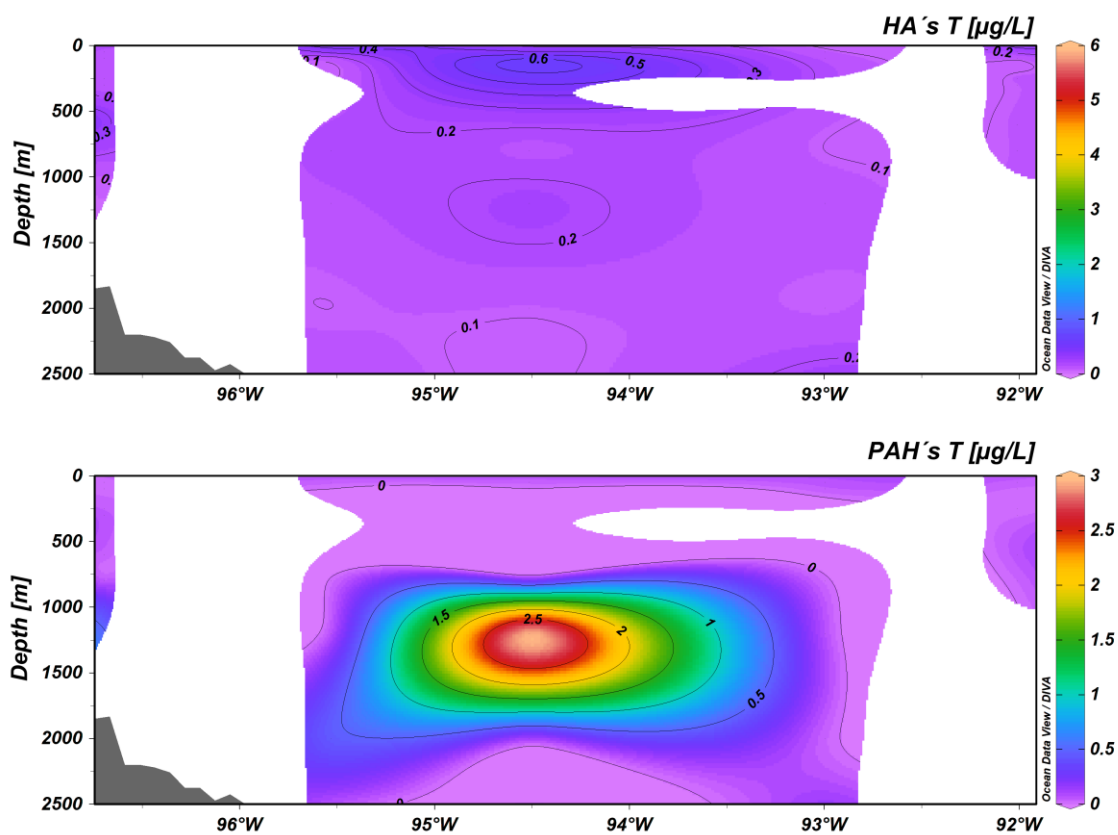


Figura 7.- Secciones verticales de la concentración de hidrocarburos alifáticos totales (HA's T, panel superior) e hidrocarburos aromáticos totales (PAH's T, panel inferior) de la sección central (estaciones 2-47) para el crucero XIXIMI-III..

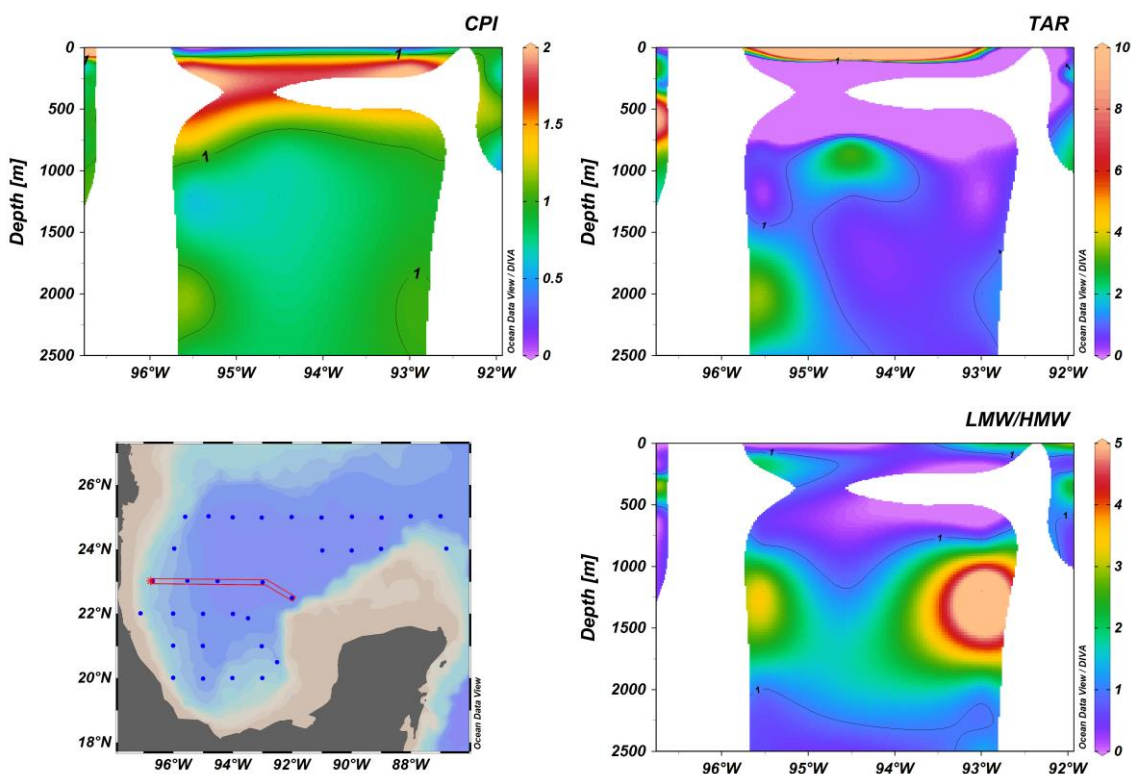


Figura 8.- Secciones verticales de los índices CPI, TAR y LMW/HMW para la sección central de la zona de estudio en la campaña XIXIMI-III.

En XIXIMI-IV, la distribución de las concentraciones de HA's en la sección norte mostró cierta variabilidad en la columna (Fig. 9, panel superior). Fue de 3.1 a 4.4 $\mu\text{g/L}$, a 1000 m en la estación A1, entre los 150 y 2000 m en la estación A4 y a 150, 600, 800, 2000, 2500 y 3500 m en la estación A7. En cuanto a los PAH's (Fig. 9, panel inferior) se encontraron concentraciones de 0.3 $\mu\text{g/L}$ a 500 m de profundidad en la estación A5 y de 0.1 $\mu\text{g/L}$ a 800, 2500 y 3500 m de profundidad en la estación A7. Los valores de CPI se encontraron en el rango de 0.5 a 1.2 (Fig. 10, panel superior izquierdo). Se puede observar que esta sección cuenta con una alta proporción de muestras en las que se detectaron un CPI igual o muy

cercano al valor de 1, a excepción de la estación A4 entre los 20 y 200 m de profundidad, donde se detectó un valor de CPI de 0.5. El valor de TAR para esta sección se encontró entre los rangos de 0.2 a 4.3. El mayor valor se encontró en la estación Y3 (TAR=4.3) (Fig. 10, panel superior derecho). El índice LMW/HMW esta en el rango de 0 a 2.8 (Fig. 10, panel inferior derecho).

Para la sección central de la zona de estudio se pueden observar las concentraciones más altas de HA's encontrada en este muestreo (Fig. 11, panel superior), con valores de 8.7 a 9.3 $\mu\text{g/L}$ entre los 1000-2000 m de profundidad y de 7.7 $\mu\text{g/L}$ a 80 m en la estación C21. En contraste se detectaron concentraciones relativamente bajas de PAH's en esta sección (Fig. 11, panel inferior), con máximos de 0.10 a 0.15 $\mu\text{g/L}$ entre 600 y 1200 m de profundidad en la estación C22, y a 800 y 1200 m en la estación C23. Esta sección presentó un índice CPI entre el rango de 0.8 a 1.1 y un Índice TAR en los rangos de 0 a 9.5, específicamente muy alto en la estación C21 entre los 0 y 50 m y entre los 1000 y 2500 m de profundidad. El índice LMW/HMW se observó en el rango de 0 a 1.3.

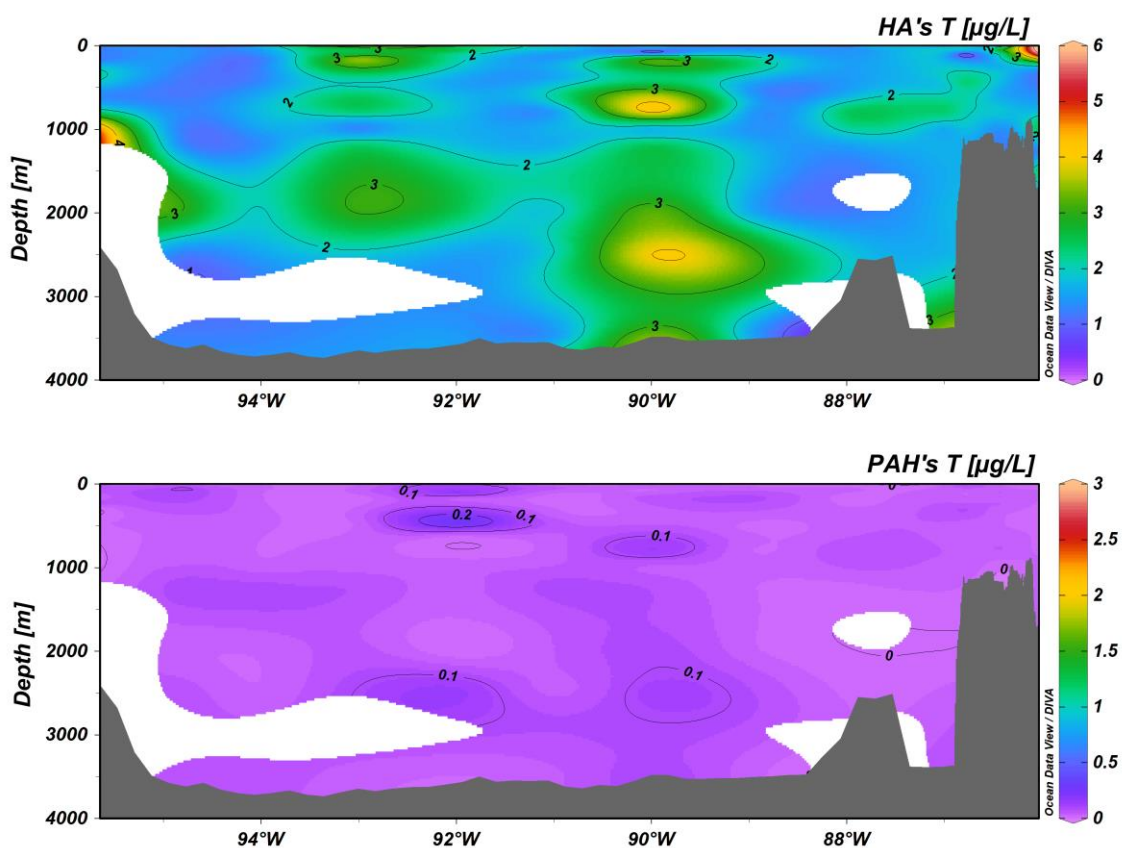


Figura 9.- Secciones verticales de la concentración de hidrocarburos alifáticos totales (HA's T, panel superior) e hidrocarburos aromáticos totales (PAH's T, panel inferior) de la sección norte (estaciones A1-Y3) para el crucero XIXIMI-IV.

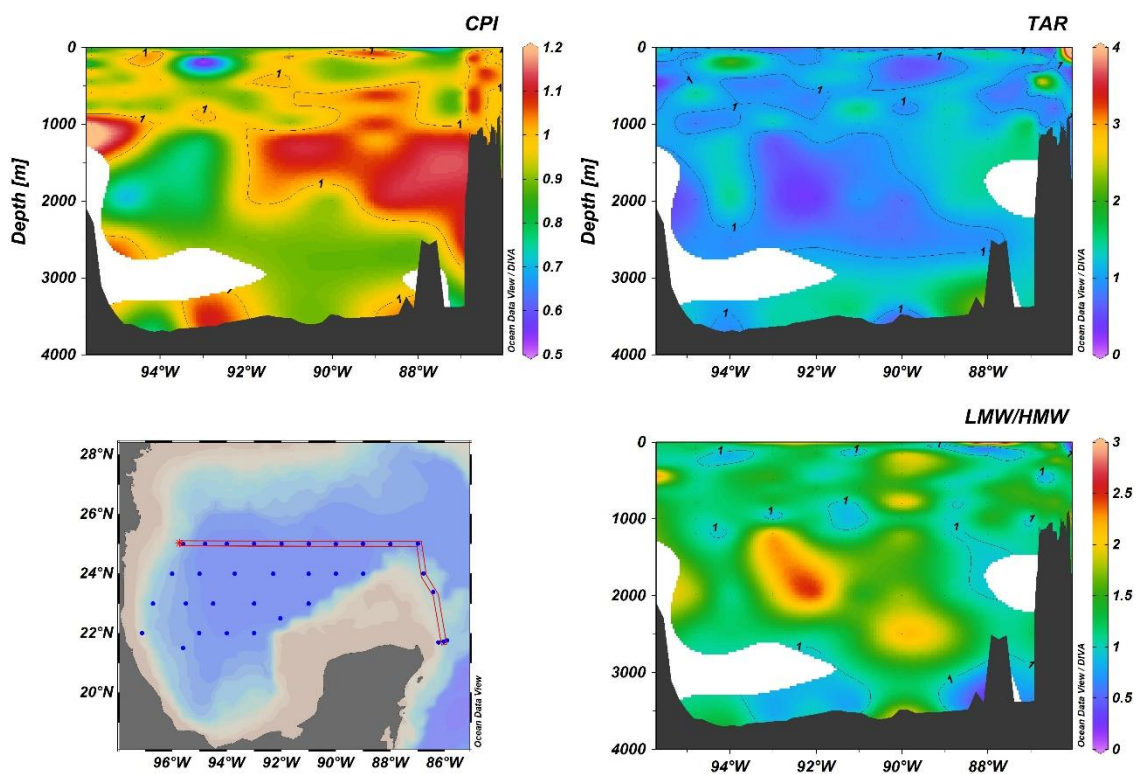


Figura 10.- Secciones verticales de los índices CPI, TAR y LMW/HMW para la sección norte de la zona de estudio en la campaña XIXIMI-IV

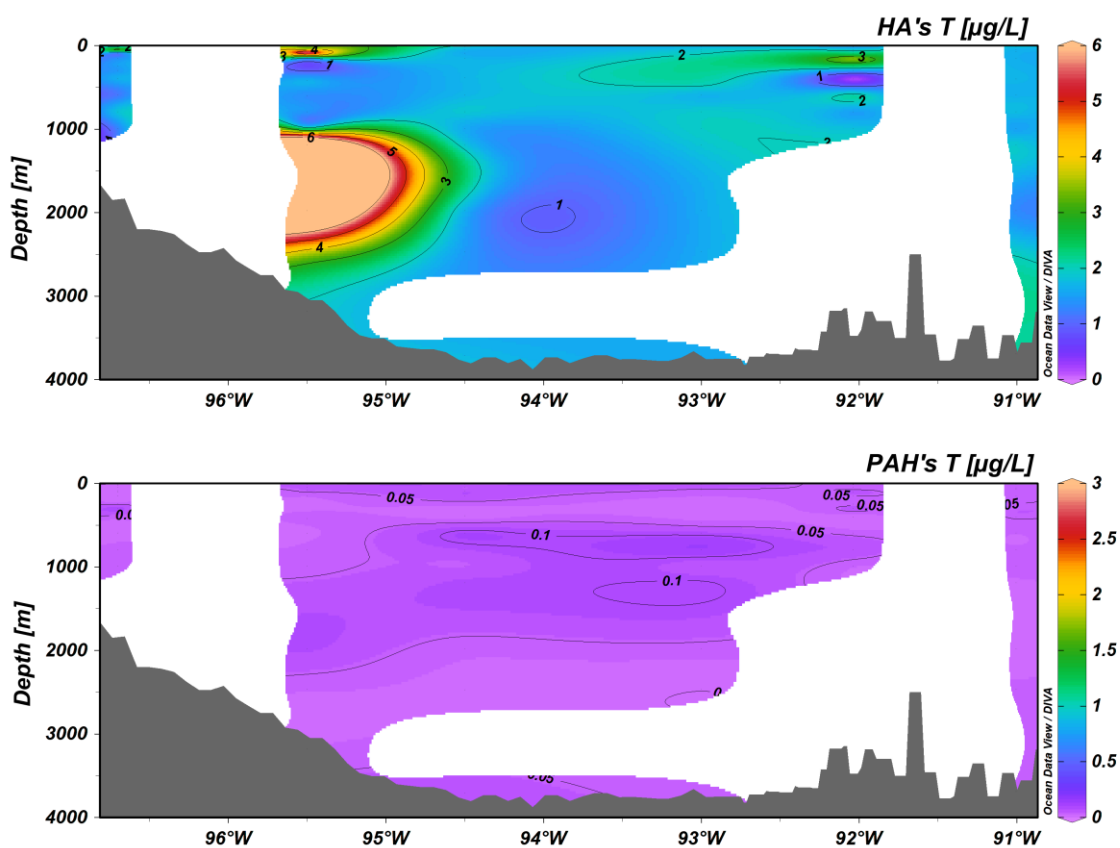


Figura 11.- Secciones verticales de la concentración de hidrocarburos alifáticos totales (HA's T, panel superior) e hidrocarburos aromáticos totales (PAH's T, panel inferior) de la sección central (estaciones C20-C25) para el crucero XIXIMI-IV.

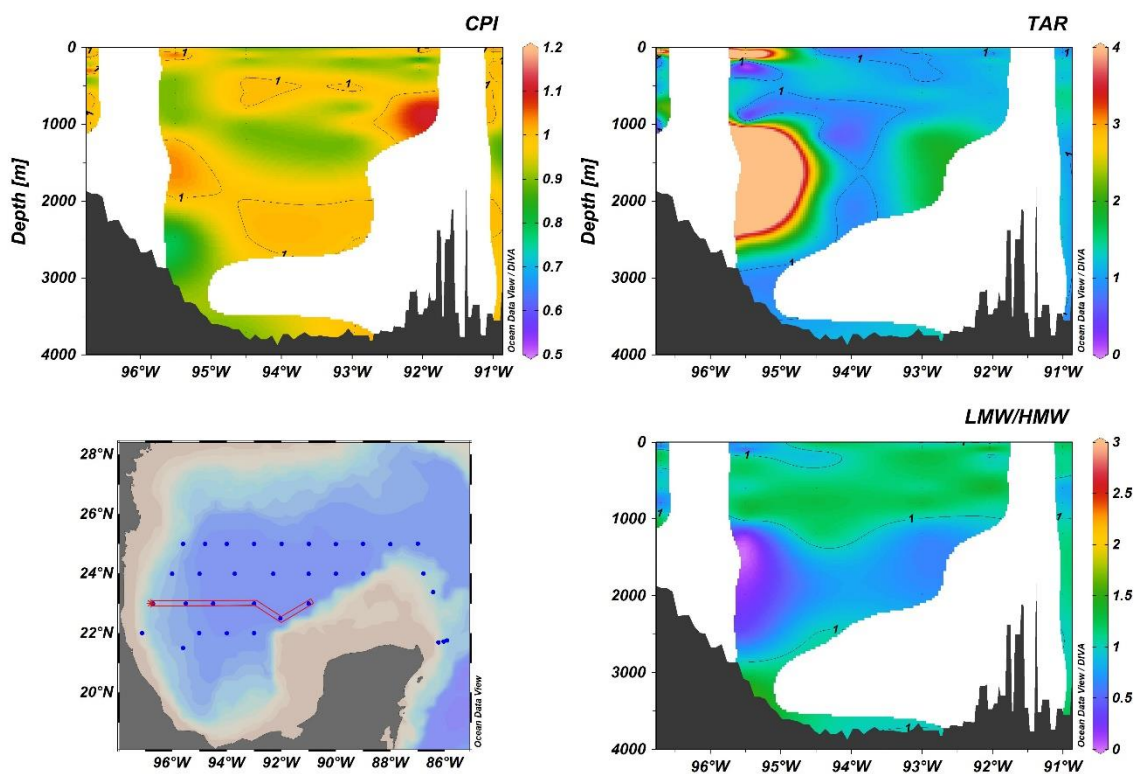


Figura 12.- Secciones verticales de los índices CPI, TAR y LMW/HMW para la sección central de la zona de estudio en la campaña XIXIMI-IV

La sección sur para ambos cruceros no es presentada debido a que las concentraciones de HA's y PAH's son relativamente bajas incluso, con concentraciones en la mayoría de estaciones, por debajo del límite de detección, sin ninguna estación con concentraciones que sobresalgan.

Identificación tentativa de fuentes de hidrocarburos superficiales

Para la identificación de fuentes de hidrocarburos se utilizaron los índices previamente mencionados, CPI, TAR y LMW/HMW, con el fin de diferenciar entre los hidrocarburos provenientes de fuentes petrogénicas e hidrocarburos provenientes de fuentes biogénicas, ya sean de fuentes terrígenas como lo es la cera de plantas terrestres o de fuentes acuáticas como fitoplancton, zooplancton y cianobacterias. Posteriormente se realizó un Análisis de Componente Principal (PCA, por sus siglas en inglés) para agrupar las distintas estaciones en la capa superficial (0-150 m de profundidad) conforme a índices similares, y poder valorar la relación que tienen los hidrocarburos lineales con la circulación superficial del GM. También se realizó un análisis discriminante para confirmar que las estaciones se encontraron en el grupo indicado, dado por el análisis de componente principal.

XIXIMI-III

En la tabla 1 se muestra el eigenanálisis y el PCA que se realizó para las estaciones del crucero XIXIMI-III, en donde se tomaron los datos de hidrocarburos promediando desde la superficie hasta 150 m de profundidad. En esta profundidad se encuentra principalmente la masa de agua “Gulf Common Water” (GCW, por sus siglas en inglés, ver Portela et al., 2018). Del PCA se tomaron los primeros tres componentes principales debido a que se obtuvieron 3 eigenvalores mayores que 1 y a que explican el 100% de la variabilidad de las estaciones. El 1er componente principal (PC1) explicó el 49% de la variabilidad

mientras que el 2do (PC2) y el 3ro (PC3), explicaron el 34.2% y el 16.8%, respectivamente, de la variabilidad de las estaciones. Entonces a partir del PCA se obtuvieron 6 grupos de estaciones, que están definidos por el componente principal en donde la estación presentó la mayor variabilidad y por el signo “+” o “-” del valor del componente principal. Posteriormente se realizó un Análisis de Discriminante en donde resultó que un 85% de las estaciones estaban ubicadas en el grupo correcto. Por lo tanto, se reubico a la estación 5 en el grupo 3, la estación 32 y 40 en el grupo 4 y las estaciones 17 y 3 en el grupo 5.

Tabla 1.- Eigenanálisis y Análisis de Componente Principal para las estaciones del crucero XIXIMI-III. Los colores indican el grupo al que pertenece la estación; Grupo 1 (amarillo), Grupo 2 (verde), Grupo 3 (rojo), Grupo 4 (azul cielo), Grupo 5 (azul rey), Grupo 6 (lila)

Eigenvalor	15.686	10.945	5.369
Proporción	0.49	0.342	0.168
acumulativo	0.49	0.832	1.000
Estaciones	PC1	PC2	PC3
1	0.69	0.55	0.19
2	0.65	-0.29	-0.71
12	0.10	0.99	-0.28
15	-0.21	0.97	0.01
16	0.69	-0.72	-0.16
17	0.48	-0.72	0.62
18	0.87	-0.46	-0.28
19	0.43	-0.51	0.79
20	-0.61	0.69	0.36
21	0.98	0.12	-0.04
22	-0.40	0.93	-0.28
23	0.45	-0.83	0.49
24	0.51	-0.62	0.67
27	0.70	0.49	-0.66
30	-0.37	0.94	-0.01

31	0.64	0.29	-0.82
32	0.80	0.09	-0.69
47	-0.97	0.12	0.31
44	-0.17	-0.66	-0.53
3	0.78	-0.13	0.53
6	0.64	0.63	-0.59
4	-0.97	0.06	-0.12
5	-0.73	0.66	0.22
7	-0.60	-0.76	0.32
43	-0.99	0.16	-0.02
36	-1.00	0.00	0.10
35	-0.88	-0.40	0.04
42	-1.00	0.10	0.07
41	-0.35	-0.82	-0.18
38	-0.59	-0.60	-0.27
40	-0.78	-0.45	-0.17
46	-0.89	-0.39	0.08

El grupo uno, que consta de las estaciones 1, 18, 21, 27 y 6, tuvo en promedio una concentración de hidrocarburos alifáticos (HA's) de 0.32 ± 0.16 $\mu\text{g/L}$ (Fig. 13, panel superior izquierdo), la cual resultó el segundo grupo con mayor concentración de hidrocarburos. Este grupo cuenta con un TAR de 1.99 ± 0.84 (Fig. 13, panel inferior izquierdo) y un LMW/HMW de 0.42 ± 0.10 (Fig. 13, panel inferior derecho), que representó el valor más alto y más bajo, respectivamente, de todos los grupos.

El grupo 2 incluye las estaciones 47, 4, 43, 36, 35, 42 y 46. Este grupo se caracteriza por su valor de CPI, el cual es de 1.05 ± 0.15 $\mu\text{g/L}$ (Fig. 13, panel superior derecho), siendo este grupo uno de los más cercanos al valor de 1. Además, tiene en promedio una concentración de HA's de 0.15 ± 0.25 $\mu\text{g/L}$ (Fig. 13, panel superior izquierdo).

El grupo 3 contiene a las estaciones 12, 15, 20, 22, 30 y 5. Este grupo tiene el promedio más bajo de HA's, con una concentración de 0.13 ± 0.02 $\mu\text{g/L}$

(Fig. 13, panel superior izquierdo), mientras que su valor del índice CPI es el más alto de los seis grupos, con un valor de 1.42 ± 0.2 (Fig. 13, panel superior derecho). Cuenta con un índice TAR de 0.73 ± 0.23 en todas las estaciones con excepción de la estación 12 el cual cuenta con un índice de 1.4 (Fig. 13, panel inferior izquierdo), mientras que el índice LMW/HMW para las estaciones 12, 15, 22 y 30 es de 0.76 ± 0.08 y de 1.23 ± 0.03 para las estaciones 20 y 5.

El grupo 4 está constituido por las estaciones 16, 23, 32, 44, 7, 41, 38 y 40. Este grupo se caracteriza por un CPI de 0.85 ± 0.09 a excepción de la estación 16 (CPI=0.4) (Fig. 13, panel superior derecho) y por tener una concentración promedio de HA's de 0.21 ± 0.07 $\mu\text{g/L}$ (Fig. 13, panel superior izquierdo). La estación 16 cuenta con un índice TAR de 1.22 y un índice LMW/HMW de 0.32.

El grupo 5 tiene a las estaciones 17, 19, 24 y 3. Este grupo se caracteriza principalmente por tener el promedio más alto en concentración de HA's, con 0.56 ± 0.05 $\mu\text{g/L}$ (Fig. 13, panel superior izquierdo) y un CPI cercano a 1 (1.08 ± 0.14) (Fig. 13, panel superior derecho).

Por último, el grupo 6, que incluye a las estaciones 2 y 31, está caracterizado por un promedio de HA's de 0.16 $\mu\text{g/L}$ (Fig. 13, panel superior izquierdo). además, cuenta con el valor más alto del índice TAR de 1.61 (Fig. 13, panel inferior izquierdo) y el segundo valor más bajo de LMW/HMW de 0.38 para la estación 2 (Fig. 13, panel inferior derecho) mientras que la estación 31 presenta un valor de CPI de 1.

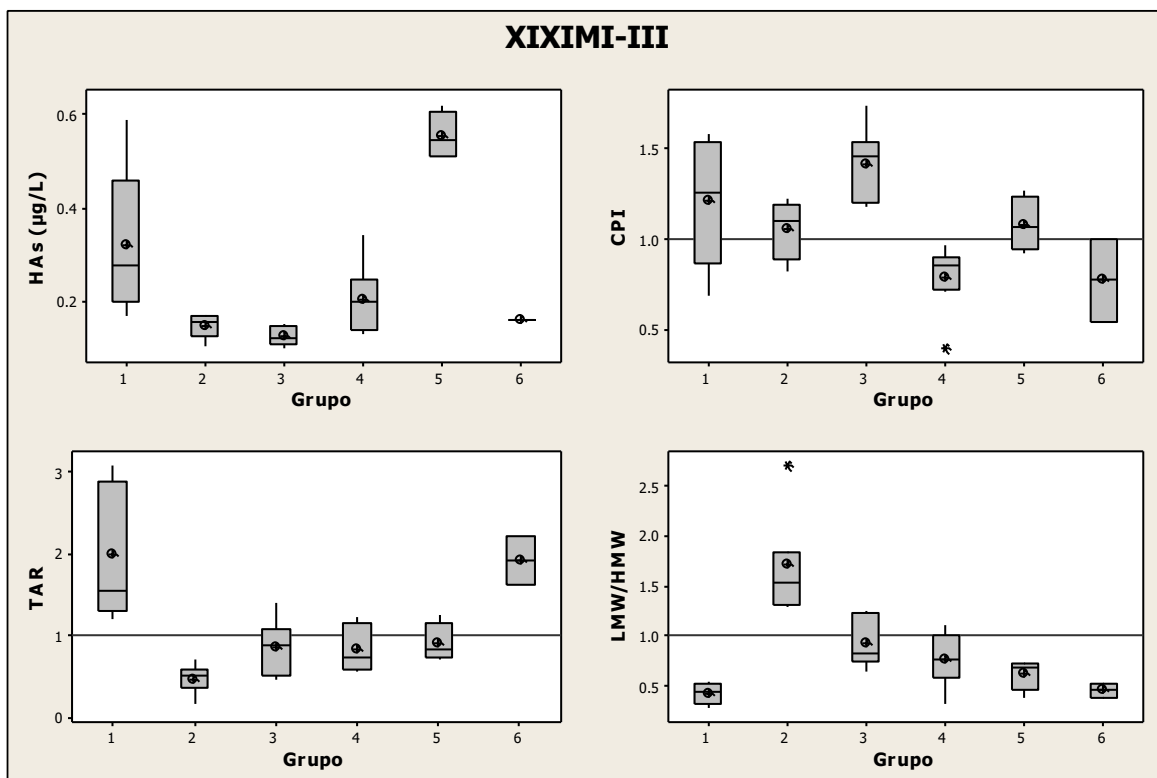


Figura 13.- Diagrama de cajas de la concentración de hidrocarburos alifáticos totales (HA's) y los índices utilizados (CPI, TAR, LMW/HMW) de cada grupo obtenido por el PCA para la capa superficial (0-150 m) para las estaciones del crucero XIXIMI-III.

XIXIMI-IV

Esta campaña presentó un 94% de estaciones con un CPI cercano a 1 (Fig. 14), con un valor de 0.95 ± 0.05 . Debido al alto porcentaje de estaciones con CPI de fuente petrogénica (~ 1) no se le realizó un PCA. El otro 6% lo representan las estaciones A4 y A9, las cuales presentan un índice CPI de 0.69, además cuentan con un índice TAR de 0.84 ± 0.07 y un índice LMW/HMW de 0.87 ± 0.04 .

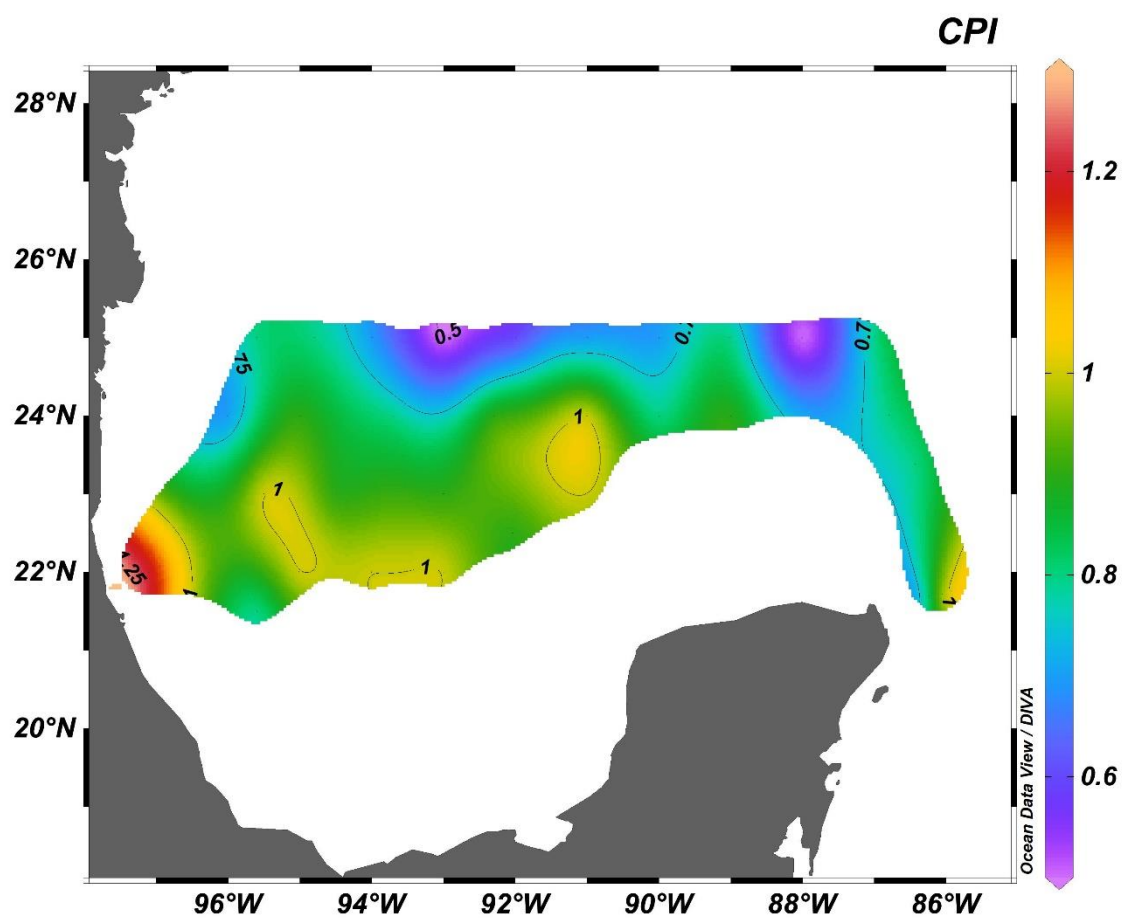


Figura 14.- Índice CPI para la capa superficial (0-150 m) de la zona de estudio en la campaña XIXIMI-IV

Circulación y distribución de hidrocarburos en superficie

XIXIMI-III

En la figura 15 se muestra la distribución de las corrientes geostróficas superficiales promedio para el periodo de mediciones del crucero XIXIMI-III (febrero-marzo). Se observa como la corriente de Lazo se encontraba en una etapa de alargamiento hacia la zona norte del Golfo de México, donde incursionó hasta aproximadamente los $27^{\circ}\text{N}/87^{\circ}\text{W}$, para posteriormente girar hacia el sureste hasta $\sim 23^{\circ}\text{N}/84^{\circ}\text{W}$, y luego virar hacia el este en dirección al estrecho de Florida. Debido a la etapa en la que se encontró la corriente de Lazo, aun no se desprende o libera el gran remolino anticiclónico, sin embargo, se puede observar que se encuentra en una fase de extensión hacia la zona norte del GM. También podemos apreciar como las velocidades de las corrientes geostróficas superficiales para el suroeste del GM alcanzan velocidades de hasta 0.56 m/s en la zona oeste de los remolinos que se encuentran entre los 21° - 24°N y 97° - 64° . Por otro lado, se colocaron los vectores de las corrientes geostróficas por encima de las concentraciones superficiales de hidrocarburos alifáticos y aromáticos con el fin de observar si existe una relación entre estos y las corrientes superficiales (Fig.16). Se observó que las corrientes geostróficas superficiales coincidieron aproximadamente en 24°N - 87°W con las concentraciones de hidrocarburos aromáticos que se encontraron en esta zona.

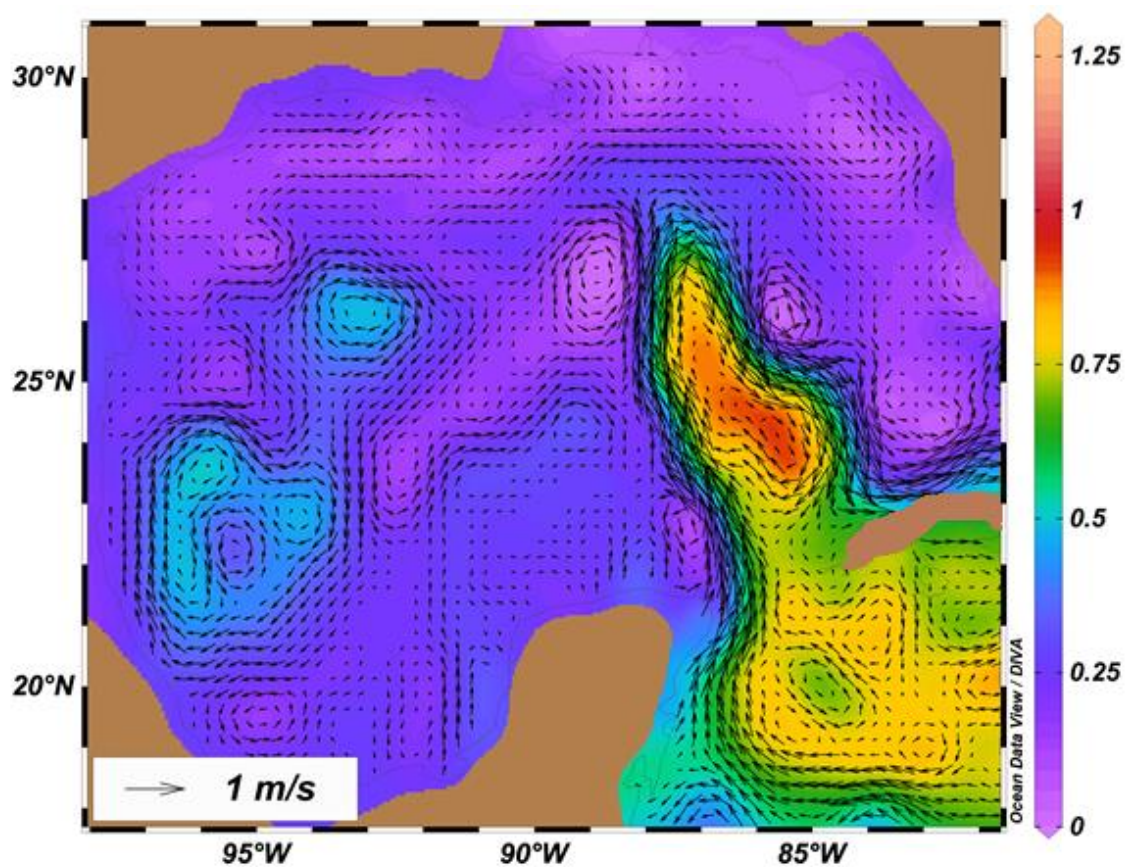


Figura 15.- Topografía dinámica absoluta (m, color) y velocidades geostróficas superficiales (m/s, vectores) promediadas en el periodo del crucero XIXIMI-III (febrero-marzo, 2013).

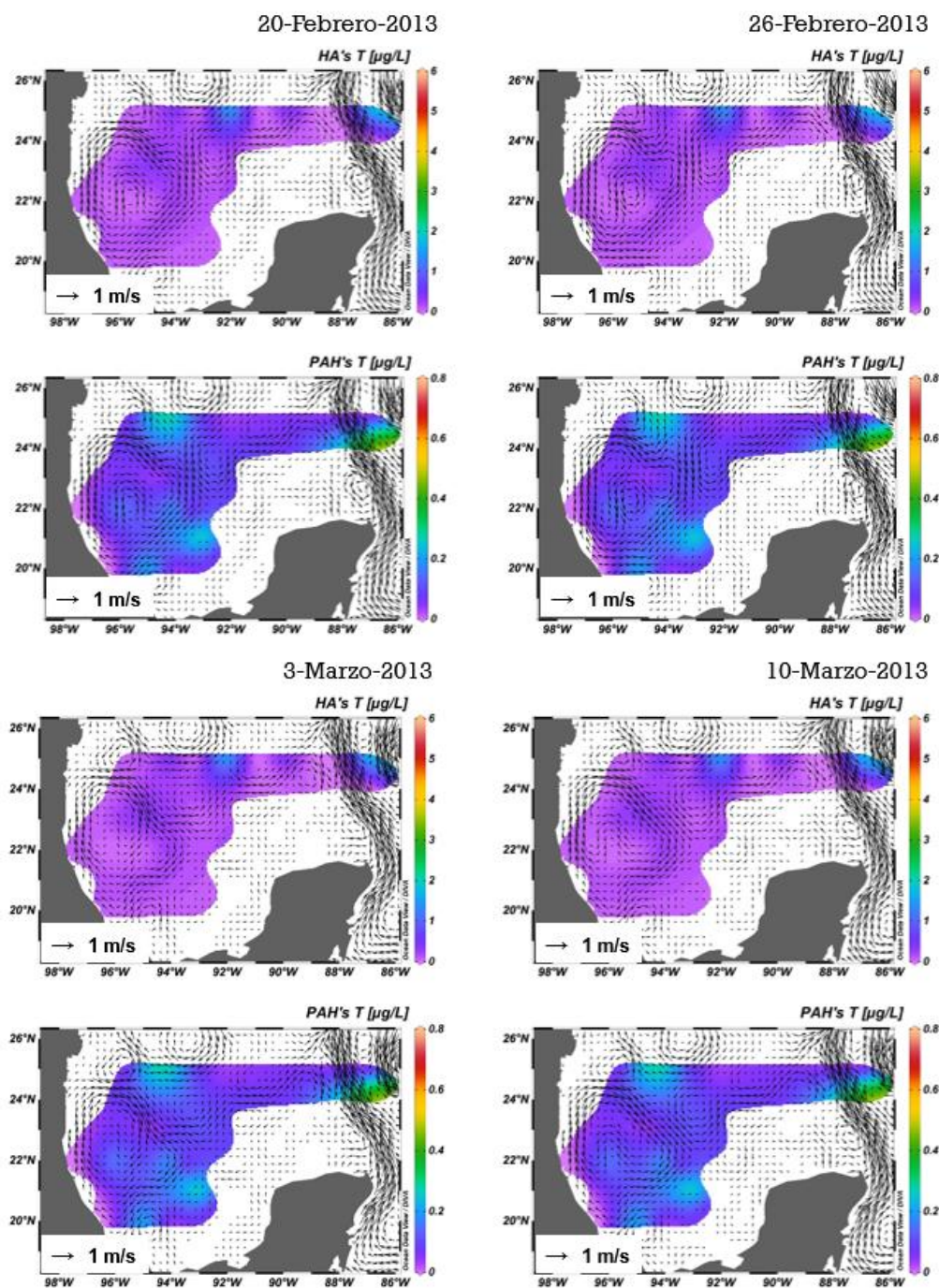


Figura 16.- Distribución de hidrocarburos alifáticos y aromáticos totales en conjunto con la distribución de las corrientes geostróficas superficiales (vectores). Para cuatro fechas del periodo del crucero XIXIMI-III entre febrero-marzo 2013.

XIXIMI-IV

En la figura 17 se muestra la distribución de las corrientes geostróficas superficiales promedio para el periodo de XIXIMI-IV (agosto-septiembre). Se pueden apreciar las corrientes geostróficas superficiales asociadas a una etapa de la corriente de lazo donde desprendió un remolino anticiclónico de gran tamaño (~ 280 km de diámetro) y velocidad (~ 1.4 m/s). Además, se observa la trayectoria de la Corriente de Lazo desde el Canal de Yucatán, hasta $24-25^{\circ}\text{N}$, donde viró hacia el este-sureste y rodea en parte a otro remolino anticiclónico localizado entre $23-24.2^{\circ}\text{N}$. Si lo comparamos con la temporada de febrero-marzo (Fig. 15), se detecta una mayor velocidad de las corrientes en la parte de la corriente de lazo. Además, se puede observar como las mayores velocidades (~ 0.60 m/s) en la zona de estudio se encuentran a los 25°N y entre $96^{\circ}-91^{\circ}\text{W}$. A los $26^{\circ}\text{N } 94^{\circ}\text{W}$ se puede observar un remolino anticiclónico, mientras que debajo de este se ve con gran claridad un remolino ciclónico, misma zona donde se encuentran algunas estaciones de esta campaña. Similar que en la campaña XIXIMI-III se colocaron los vectores geostróficos encima de las concentraciones superficiales de hidrocarburos para algunos días del crucero XIXIMI-IV (Fig. 18). Se observó que las corrientes geostróficas superficiales coincidieron con la concentración de hidrocarburos alifáticos en aproximadamente $22^{\circ}\text{N}-86^{\circ}\text{W}$ y en $24^{\circ}\text{N}-88^{\circ}\text{W}$. También se detectó en $25^{\circ}\text{N}-92^{\circ}\text{W}$ que las corrientes coincidieron con tanto hidrocarburos alifáticos como aromáticos.

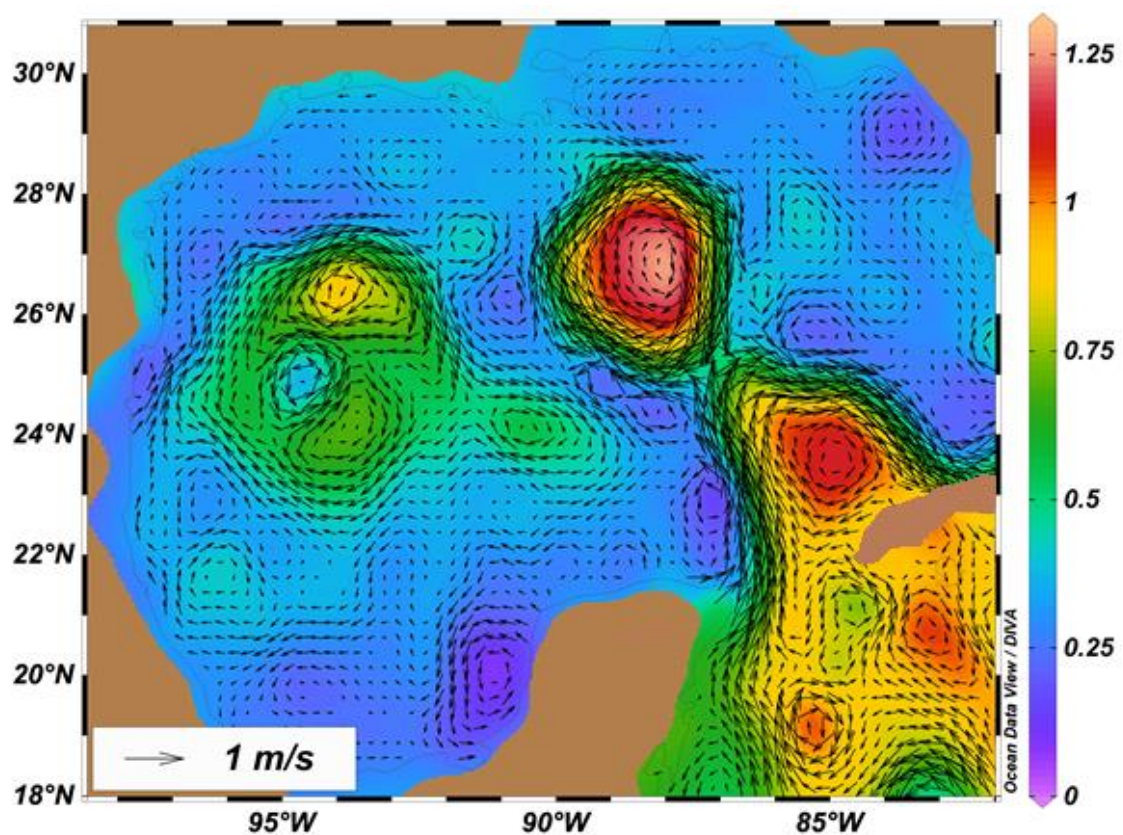


Figura 17.- Topografía dinámica absoluta (m, color) y velocidades geostróficas superficiales (m/s, vectores) promediadas en el periodo del crucero XIXIMI-IV (agosto-septiembre, 2015).

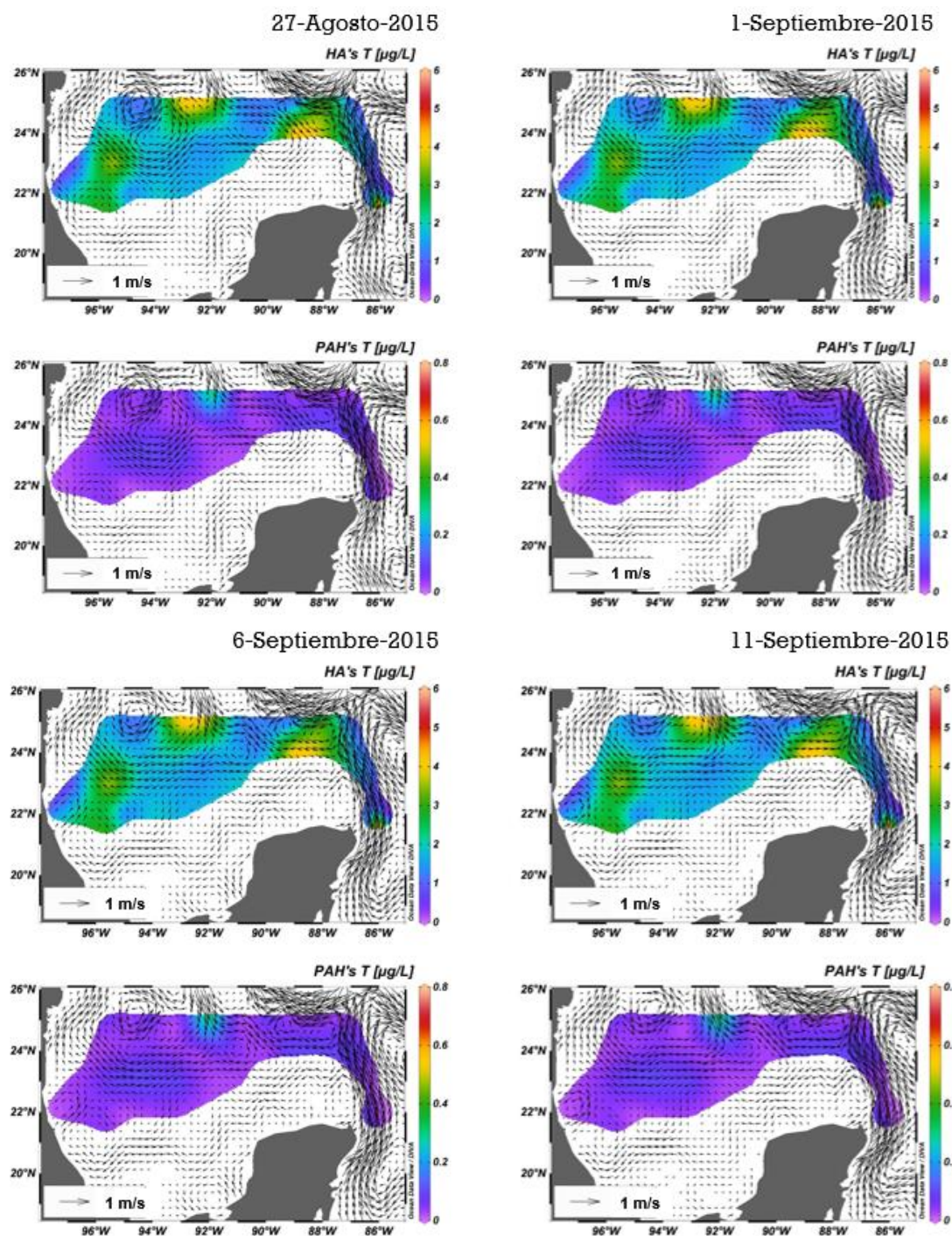


Figura 18.- Distribución de hidrocarburos alifáticos y aromáticos totales en conjunto con la distribución de las corrientes geostróficas superficiales (vectores). Para cuatro fechas del periodo del crucero XIXIMI-IV entre agosto-septiembre 2015.

DISCUSIONES

Concentración de hidrocarburos superficiales

Debido a una serie de procesos como lo son la evaporación, disolución, biodegradación y fotoxidación, los hidrocarburos del petróleo pueden durar muy poco (horas a días) en aguas superficiales (Liu y Liu, 2013, Liu et al., 2012). Es posible que debido a estos procesos las concentraciones de hidrocarburos alifáticos (HA's) encontradas en ambas campañas (XIXIMI-III y XIXIMI-IV), fueron relativamente bajas, con máximos de 1.5 $\mu\text{g/L}$ y 6 $\mu\text{g/L}$ para XIXIMI-III (Fig. 3, panel superior derecho) y XIXIMI-IV (Fig. 4, panel superior derecho) respectivamente, esto comparadas con las concentraciones que se encontraron en sitios de derrame como lo fue el "Deep Water Horizon" en el norte del Golfo de México, que presentó una concentración de hidrocarburos alifáticos de 94 a 150 $\mu\text{g/L}$ en mayo del 2010, durante el derrame (Liu et al., 2016). Sin embargo, al comparar estas concentraciones con sitios donde hay de moderada a alta contaminación por hidrocarburos alifáticos, nos encontramos con valores similares, como lo encontrado en el Golfo de Gabes donde se detectaron concentraciones de HA's de 0.02 a 6.3 $\mu\text{g/L}$ (Fourati et al. 2018). Además, algunas de las concentraciones obtenidas en ambas campañas para la zona de estudio (sur del GM) están dentro de los rangos que se reportaron para aguas superficiales en la bahía Chesapeake ($3.16 \pm \mu\text{g/L}$) (Hardy et al., 1990), pero son mayores que las concentraciones en océano abierto (Gerlache Inlet sea, Antartica) donde hay menos impacto humano (0.3-0.6 $\mu\text{g/L}$) (Stortini et al., 2009)

Las concentraciones máximas de hidrocarburos aromáticos (0.31 $\mu\text{g/L}$ en XIXIMI-III y 0.29 $\mu\text{g/L}$ en XIXIMI-IV), a pesar de tener un gran número de muestras por debajo del límite de detección, se encontraron por encima de las concentraciones publicadas para las aguas costeras de Bushehr en el Golfo Persa (1.6-6 ng/L) (Mirza, 2011), el mar Báltico (0.5-1.4 ng/L) (Witt, 1995), y la Bahía Yeong en Corea (3-33 ng/L) (Moon et al., 2005). Pero con concentraciones similares a las encontradas en el mar Bohai en China (0.01-0.17 $\mu\text{g/L}$) (Binmen et al., 2009) y a las aguas de alrededor de Gales e Inglaterra (0.1-2.4 $\mu\text{g/L}$) (Law et al., 1997). Por lo que es probable que el Golfo de México se encuentre moderado-altamente contaminado por hidrocarburos tanto alifáticos como aromáticos, posiblemente debido a la gran actividad petrolera que se realiza en la zona.

Identificación de fuentes de hidrocarburos superficiales

XIXIMI-III

En el grupo 1 se encuentran las estaciones que presentaron una concentración de HA's de $0.32 \pm 0.16 \mu\text{g/L}$. Además, cuenta con un CPI mayor a 1 (1.22 ± 0.36) lo que nos sugiere que su principal fuente no es de hidrocarburos provenientes del petróleo. También podemos encontrar en este grupo a las estaciones que presentaron un índice TAR mayor a 1 (1.99 ± 0.84) lo que podría significar una ligera influencia por aporte de hidrocarburos provenientes de fuentes terrígenas, esto puede ser corroborado por el índice LMW/HMW menor

a 1 (0.42 ± 0.10) que sugiere que hay en proporción el doble de hidrocarburos de alto peso molecular que de bajo peso molecular, es decir, hidrocarburos que pueden provenir de plantas superiores (indicado por la dominancia de hidrocarburos C27 y C29) o hidrocarburos que han pasado por un alto proceso de degradación o intemperismo.

En el grupo 2 podemos encontrar a las estaciones que tienen un CPI de 1.05 ± 0.15 , lo que indica que la fuente principal de hidrocarburos probablemente sea de fuentes petrogénicas.

El grupo 3, además de ser el grupo donde las concentraciones de HA's fueron las más bajas ($0.13 \pm 0.02 \mu\text{g/L}$), también encontramos que el CPI fue el más alto de todos los grupos (1.42 ± 0.2), por lo que nos podría indicar una mezcla de fuentes, en donde las fuentes dominantes son la petrogénica y la biogénica acuática, como lo indica los valores del índice TAR para la mayoría de estaciones (excepto estación 12), menor a 1, que nos indicaría probablemente el aporte de hidrocarburos de fuentes acuáticas. Esto también se puede observar principalmente en las estaciones 20 y 5 donde se encuentra un índice mayor a 1 de LMW/HMW. Mientras que para las estaciones restantes (12, 15, 22 y 30), también pueden presentarse hidrocarburos que han sido altamente degradados o intemperizados ($\text{LMW/HMW} > 1$).

El grupo 4, al igual que el grupo anterior, cuenta con hidrocarburos provenientes del petróleo, esto se puede comprobar con su índice CPI de 0.84 ± 0.09 y su índice TAR y LMW/HMW muy cercanos a 1. Además, cuenta con

la estación 16, la cual tiene uno de los índice CPI más bajo, con un valor de 0.4, y un índice TAR de 1.22, por lo que probablemente su fuente principal sea de hidrocarburos de fuentes terrígenas o de hidrocarburos que han pasado por una fuerte degradación o intemperismo, debido a su alta presencia de hidrocarburos de alto peso molecular dado por el índice LMW/HMW (0.32).

El grupo 5 es el que cuenta con la mayor concentración de HA's ($0.56 \pm 0.05 \mu\text{g/L}$). Al igual que los dos grupos anteriores, este grupo presenta un CPI muy cercano a 1 (1.08 ± 0.15) lo que indica la presencia de hidrocarburos provenientes del petróleo. Esto también se puede apreciar en el índice TAR de este grupo, que nos indica que, al ser muy cercano a 1 no hay una preferencia por hidrocarburos provenientes de fuente terrestre o acuática.

El grupo 6 está caracterizado por las estaciones con una concentración de HA's de $0.16 \mu\text{g/L}$. en este grupo nos encontramos con la estación 2, la cual tiene el valor más alto del índice TAR (1.61) por lo que nos podría sugerir que su principal fuente de hidrocarburos es terrígena (plantas superiores) o que contiene hidrocarburos que han pasado por un fuerte proceso de degradación o intemperismo, esto corroborado con el índice LMW/HMW de 0.38, mucho menor a 1. Por otro lado, tenemos la estación 31 la cual presenta un índice CPI de 1, por lo que probablemente su fuente principal de hidrocarburos sea petrogénica.

XIXIMI-IV

Para esta campaña se encontró que, para la capa superficial, 31 estaciones de 33 presentan hidrocarburos provenientes de fuentes petrogénicas, indicado por su índice CPI muy cercano al valor de 1, por lo tanto, no se puede aplicar un análisis de componente principal. Las estaciones A4 y A9 fueron las únicas que presentaron un índice CPI diferente a 1 (~0.5), por lo tanto, al observar su índice TAR y LMW/HMW se detectó que la principal fuente de estas estaciones es de fuente acuática, por lo que el fitoplancton, zooplancton y/o bacterias pueden tener un aporte importante en estas estaciones.

Concentraciones de hidrocarburos a profundidad

XIXIMI-III

Para los hidrocarburos alifáticos en la sección norte (Fig. 5) podemos observar que, al igual que en superficie, nos encontramos con concentraciones de hasta 1.5 µg/L a una profundidad de 500 m, en las estaciones al noreste de la zona de estudio. Además, se pueden observar las mismas concentraciones entre 1500 y 2500 m de profundidad. En general se encontró que hay una gran predominancia de hidrocarburos provenientes de fuentes petrogénicas, indicadas por el índice CPI en la figura 6, donde nos encontramos con grandes zonas de color verde, lo que nos indica un CPI de 1 o muy cercano a 1. Sin embargo, cuando comparamos estos sitios donde se encuentran estas concentraciones de hidrocarburos alifáticos relativamente altas con los índices

antes mencionados (TAR, LMW/HMW) (Fig. 6) se detectó que, para los 500 m de profundidad, tenemos un índice CPI igual a 1, es decir, tenemos una predominancia de hidrocarburos de fuente petrogénica. En cambio, las concentraciones de hidrocarburos relativamente altas, encontradas entre los 1500 y 2500 m, podría ser una mezcla de fuentes, entre petrogénica y biogénica acuática, indicado por el índice TAR menor a 1 y el CPI cercano a 2. También se ven otros sitios de importancia en la gráfica de índices, que a pesar de no tener grandes concentraciones de hidrocarburos alifáticos, podemos distinguir sus principales fuentes, teniendo altos CPI en la zona noroeste de la zona de estudio, lo que indica un fuerte aporte de hidrocarburos que provienen de fuentes biológicas, un alto índice TAR que indica un aporte de hidrocarburos terrígenos y un bajo índice LMW/HMW lo que sugiere una alta predominancia de hidrocarburos de alto peso molecular. También se observó una concentración de 0.46 µg/L en la estación 21 en los primeros 50 metros que al ser comparados con la figura 6, se muestra que al tener un índice TAR mayor a 1, nos encontramos con hidrocarburos que pueden tener una procedencia de fuentes terrígenas. En cuanto a los hidrocarburos aromáticos se pueden observar que las mayores concentraciones se encuentran en las estaciones al noroeste en la zona de estudio.

Para la sección central, se puede observar que las más altas concentraciones de HA's se encuentran en la parte central de la sección (Fig. 7, panel superior), desde la superficie hasta 400 m aproximadamente. Al

compararlo con los índices para esta sección (Fig. 8), podemos observar que en esta zona encontramos índices muy altos de TAR y bajos de LMW/HMW por lo que probablemente se traten de hidrocarburos provenientes de fuentes terrígenas con una alta predominancia de hidrocarburos de alto peso molecular, los cuales pueden provenir de plantas superiores. El CPI nos muestra que en superficie nos encontramos con valores muy cercanos a 1 (Fig. 8, panel superior izquierdo), lo que sugiere la presencia de hidrocarburos provenientes del petróleo. Posteriormente, a una profundidad de 150 a 700 m aproximadamente, se detectaron valores mayores a 1, lo que sugiere la presencia de hidrocarburos con alguna influencia biológica. A mayor profundidad de 700 m aparecieron nuevamente valores muy cercanos a 1 lo que podría indicar la presencia de hidrocarburos de fuente petrogénica. La mayor concentración de hidrocarburos aromáticos la encontramos en la estación 3 a una profundidad de 1000 a 1800 m, posible fuente pirogénica debido a la combustión de madera o carbón, señalado por el índice FLA/FLA+PIR.

XIXIMI-IV

En esta sección norte (Fig. 9), para los hidrocarburos alifáticos, podemos observar que hay relativamente altas concentraciones a varias profundidades de distintas estaciones, donde las más importantes ocurrieron en diferentes profundidades: para la estación A1 a 1000 m, en la estación A4 entre 150 y 2000 m, en la estación A7 a 150 m, y entre 600-800 y 2000-2500 m y en la estación

Y3 a 80 m. Utilizando la figura 10 donde se presentaron los índices, podemos observar que la estación A1 a 1000 m de profundidad se encuentra con un índice CPI de 1.2, por lo tanto al ser muy cercano a 1 podría indicarnos que son hidrocarburos provenientes de fuentes petrogénicas. Para la estación A4 nos encontramos que a 2000 m de profundidad hay un alto índice LMW/HMW por lo que nos encontramos con una mayor predominancia de hidrocarburos de bajo peso molecular que pueden provenir de fitoplancton, zooplancton o bacterias. La estación A7 tiene, para las todas las profundidades antes mencionadas, un índice CPI muy cercano a 1 (0.9-1.1), por lo que nos encontramos con predominancia de hidrocarburos de fuente petrogénica. Para la estación Y3 se aprecia un muy alto índice TAR por lo que nos encontramos con hidrocarburos que podrían provenir de fuentes terrígenas posiblemente debido a su relativa cercanía con la península de Yucatán. Se puede observar que los hidrocarburos aromáticos, en esta sección, se encuentran en concentraciones muy bajas, teniendo las mayores concentraciones en la parte central de esta sección en superficie y a aproximadamente 500 m de profundidad.

En la sección central una de las estaciones que resalta es la C21 ya que encontramos relativamente muy altas concentraciones de hidrocarburos alifáticos a una profundidad de 50 metros y entre los 1000 y 2500 m (Fig. 11). En ambas profundidades nos encontramos con un índice CPI de aproximadamente 1, lo que sugiere un alto aporte de hidrocarburos provenientes de fuentes petrogénicas (Fig. 12). Al igual que en la sección norte, nos encontramos con

concentraciones relativamente bajas de hidrocarburos aromáticos, casi por encima del límite de detección.

Al igual que en la campaña XIXIMI-III, nos encontramos que para todas las secciones el índice CPI se encuentra muy cercano a 1. A pesar de encontrarnos con profundidades donde el CPI está entre los valores de 1.2, sigue predominando los valores cercanos a 1 por lo tanto se puede pensar que hay una predominancia de hidrocarburos que tienen una procedencia petrogénica.

La diferencia en concentraciones (relativamente más bajas en la campaña de XIXIMI-III) de hidrocarburos alifáticos, puede deberse principalmente al cambio en el tamaño de muestra analizada, por lo que es posible que en XIXIMI-IV, al ser un tamaño de muestra mayor, se encontraran compuestos que en un menor tamaño de muestra no se pudieran extraer en suficiente cantidad como para ser cuantificados.

Circulación superficial de las corrientes y distribución de hidrocarburos

XIXIMI-III

En este crucero, la distribución de la Corriente de Lazo alcanzó una extensión hasta aproximadamente 27.5°N, lo que generó varios remolinos ciclónicos alrededor de esta. Además, se pudieron detectar dos remolinos anticiclónicos en la zona de estudio en 23.5°N-96°W y en 23°N-94°W y un

remolino ciclónico en 22°N-95.5°W. Cuando se compara la circulación superficial de la temporada febrero-marzo con el crucero XIXIMI-III, podemos detectar que, para los hidrocarburos alifáticos, no hay una clara relación. Sin embargo, se puede observar que las mayores concentraciones que se encuentran en 25°N 92°W tienen una relación con la corriente con dirección hacia el suroeste que se genera por un remolino anticiclónico centrado alrededor de 26°N-93°W, mientras que la relativamente alta concentración en 25°N-86°W se ubica dentro de la corriente de Lazo, lo que nos podría indicar que la más alta concentración en las muestras de este crucero (XIXIMI-III) hayan sido redistribuidas, tanto del norte del Golfo de México, como en la corriente de Lazo. cuando se compara con la distribución de hidrocarburos aromáticos, podemos observar cómo, en la corriente de Lazo, se encuentra la mayor concentración de estos hidrocarburos. Probablemente estos hidrocarburos con fuente petrogénica, están siendo redistribuidos a través del canal de Yucatán, ya sea una redistribución de hidrocarburos en el Golfo de México o un posible transporte desde aguas del Mar Caribe, donde hay una gran actividad de transporte de petróleo por vía marítima (Singh et al. 2015) (Fig. 16).

XIXIMI-IV

En este crucero, la distribución de la Corriente de Lazo llegó a extenderse hasta aproximadamente los 25°N. también se pudo observar el desprendimiento de un gran remolino anticiclónico, centrado en 27°N-88.5°W. esta distribución

genero algunos relativamente pequeños remolinos ciclónicos a su alrededor. Además, se pudieron detectar dos remolinos anticiclónicos en la zona de estudio en 24°N - 94°W y en 24°N - 90.5°W y un remolino ciclónico en 25°N - 94.5°W . Al comparar las corrientes superficiales de la temporada agosto-septiembre con la distribución de hidrocarburos superficiales durante el crucero XIXIMI-IV, se puede detectar cómo, para los hidrocarburos alifáticos, hay una relación entre las altas concentraciones que encontramos a los 25°N - 92°W con una corriente superficial generada por un remolino anticiclónico ubicado a los 26°N - 94°W , esto también se puede observar en la distribución de hidrocarburos aromáticos policíclicos, donde la más alta concentración encontrada en esta campaña se encuentra en la misma ubicación (25°N - 92°W). Además, se detectaron altas concentraciones alrededor de los 24°N - 88°W , donde también se puede observar que hay un pequeño remolino ciclónico generado probablemente por la separación del gran remolino anticiclónico de la corriente de Lazo. Las más altas concentraciones se encontraron en las estaciones Y2, Y3 y Y4. Posiblemente esto se deba a que están ubicadas por el paso de la corriente de Lazo en el canal de Yucatán, de igual manera que para la campaña anterior, esto podría indicar que hay una relación entre la distribución de hidrocarburos en el Golfo de México con la corriente de Lazo y la actividad petrolera que se realiza en esta zona, así como la actividad de transporte de petróleo que se lleva a cabo en el Mar Caribe. (Fig. 18).

CONCLUSIONES

-En las muestras de agua superficiales colectadas en los cruceros XIXIMI-III y XIXIMI-IV en aguas del Golfo de México se encontró que cerca del 90% de las estaciones presentaron hidrocarburos provenientes de fuentes petrogénicas, como fue indicado por el Índice de Preferencia del Carbono cercano a 1 en ambas campañas. Por lo tanto, se pudo detectar que la presencia de hidrocarburos provenientes del petróleo es indiscutible en la zona de estudio, lo que refleja la actividad petrolera de esta zona.

-En algunas zonas específicas del Golfo de México, además de la fuente petrogénica, otra fuente importante que contribuyó en los hidrocarburos en las aguas superficiales fue la biogénica, proveniente de material terrígeno.

-Se encontró también, que, para las muestras en las diferentes profundidades la principal fuente de hidrocarburos alifáticos fue petrogénica, con algunos sitios en donde los hidrocarburos provenientes de fuentes terrígenas son de mayor importancia, como lo es en la estación A4 entre los 10-50 m de profundidad de la campaña XIXIMI-IV y otros sitios donde se encontraron cantidades importantes de hidrocarburos de bajo peso molecular como lo fue en la estación A7 en XIXIMI-IV

-Las concentraciones de hidrocarburos aromáticos para ambas campañas fueron bajas, a tal grado que el 70% de las muestras se encuentran por debajo del límite de detección.

-La Corriente de Lazo, en ambos cruceros, y el remolino anticiclónico que se desprenden de esta, en el crucero XIXIMI-IV, así como los remolinos que se generan con el paso del gran remolino anticiclónico, tienen una gran importancia en la distribución de hidrocarburos en la zona sur del Golfo de México.

-La amplitud y la intensidad de la corriente de Lazo, así como los remolinos que se generan en el Golfo de México, también pueden tener una gran influencia en la homogeneidad de hidrocarburos superficiales de la capa de mezcla para ambas campañas.

REFERENCIAS

- Assunção, M. A., Frena, M., Stein-Santos, A. P., dos Santos-Madureira, L. A., 2017. Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments collected from mangroves with different levels of urbanization in southern Brazil. *Marine Pollution Bulletin*. 119, 439-445.
- Barbosa, J. C. S., Santos, L. G.G.V, Sant'Anna, M. V.S., Souza, M. R.R., Damasceno, F. C., Alexandre, M. R., 2016. Seasonal distribution of aliphatic hydrocarbons in the Vaza Barris Estuarine System, Sergipe, Brazil. *Marine Pollution Bulletin*. 104, 343-346.
- Binmen, M.H., Li Tan, C.L., Xiangchun, Q., 2009. Distribution of polycyclic Northwestern Black Sea water. *Environ. Sci. Technol.* 33, 2693–2702
- Bray, E. E., Evans, E. D., 1961, Distribution of n-paraffins as a clue to recognition of source beds. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 22, 2-15.

- Castells, F., Laguna, P., Sormo, L., Bollman, A., Roig, J. M., Principal component analysis in ECG signal processing. *Journal on Advances in Signal Processing* Volume 2007, Article ID 74580, 21 pages.
- Cochrane, J. 1972. Separation of an Anticyclone and Subsequent Developments in the Loop Current (1969). En: Capurro L., y J. Reid. Eds. *Contributions on the Physical Oceanography of the Gulf of Mexico*. Vol. 2. Texas A & M University. Oceanography Studies. Gulf Publishing Company. 288 pp.
- Commendatore, M.G., Esteves, J.L., 2004. Natural and anthropogenic hydrocarbons in sediments from the Chubut River (Patagonia, Argentina). *Marine Pollution Bulletin*. 48, 910–918.
- Commendatore, M.G., Nievas, M.L., Amin, O., Esteves, J.L., 2012. Sources and distribution of aliphatic and polyaromatic hydrocarbons in coastal sediments from the Ushuaia Bay (Tierra del Fuego, Patagonia, Argentina). *Marine Environmental Research*. 74, 20–31.
- Evans, M., Liu, J., Bacosa, H., Rosenheim, B. E., Liu, Z., 2017. Petroleum hydrocarbon persistence following the Deepwater Horizon oil spill as a function of shoreline energy. *Marine Pollution Bulletin*. 115, 47-56.
- Fourati, R., Tedetti, M., Guigue, C., Goutx, M., Garcia, N., Zaghdien, H., Sayadi, S., Elleuch, B., (in press), Sources and spatial distribution of dissolved aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in surface coastal waters of the Gulf of Gabès (Tunisia, Southern Mediterranean Sea). *Progress in Oceanography*. doi: www.elsevier.com/locate/pocean
- García-Cruz, N. U., Sánchez-Avila, J. I., Valdés-Lozano, D., Gold-Bouchot, G., Aguirre-Macedo, L., 2018. Biodegradation of hexadecane using sediments from rivers and lagoons of the Southern Gulf of Mexico. *Marine Pollution Bulletin*. 128, 202-207.
- Glaser, J. A., Foerst, D. L., McKee, G. D., Quave, S. A. Budde, W. L., 1981. Trace analyses for wastewaters. *Environmental Science & Technology*. 15, 1426-1435.
- Jafarabadi, A. R., Bakhtiari, A. R., Aliabadian, M., Toosi, A. S., 2017. Spatial distribution and composition of aliphatic hydrocarbons, polycyclic aromatic hydrocarbons and hopanes in superficial sediments of the coral reefs of the Persian Gulf, Iran. *Environmental Pollution*. 224, 195-223.
- Joye, S.B., Teske, A.P., Kotska, J.E., 2014. Microbial dynamics following the Macondo oil well blowout across Gulf of Mexico environments. *BioScience*. 64, 766-777.

- Kafilzadeh F., 2015, Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in water and sediments of the Soltan Abad River, Iran. *Egyptian Journal of Aquatic Research*. 41, 227–231.
- Law, R.J., Dawes, V.J., Woodhead, R.J., Matthiessen, P., 1997. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in seawater around England and Wales. *Mar. Pollut. Bull.* 34, 306–322.
- Li, S., Zhang, S., Dong, H., Zhao, Q., Cao, C., 2015. Presence of aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in near-surface sediments of an oil spill area in Bohai Sea. *Marine Pollution Bulletin*. 100, 169-175.
- Lima, M. B., Feitosa, E. A., Emídio, E. S., Dórea, H. S., Alexandre, M. R., 2012. Distribution and sources of aliphatic hydrocarbons in Surface sediments of Sergipe river estuarine system. *Marine Pollution Bulletin*. 64, 1721-1725.
- Liu, Z., Liu, J., 2013. Evaluating bacterial community structures in oil collected from the sea surface and sediment in the northern Gulf of Mexico after the Deep water Horizon oil spill. *Microbiol. Open* 2, 492–504.
- Liu, Z., Liu, J., Zhu, Q., Wu, W., 2012. The weathering of oil after the Deep water Horizon oil spill: insights from the chemical composition of the oil from the sea surface, salt marshes and sediments. *Environ. Res. Lett.* 7, 035302.
- Liu, Z., Liu, J., Gardner, W. S., Shank, G. C., Ostrom, N. E., 2016. The impact of Deepwater Horizon oil spill on petroleum hydrocarbons in surface waters of the northern Gulf of Mexico. *Deep-Sea Research II*. 129, 292-300.
- Ma, Y., Halsall, C. J., Xie, Z., Koetke, D., Mi, W., Edinghaus, R., Gao, G., 2017. Polycyclic aromatic hydrocarbons in ocean sediments from the North Pacific to the Arctic Ocean. *Environmental Pollution*. 227, 498-504.
- Maciel, D.C., de Souza, J.R.B., Taniguchi, S., Bícago, M.C., Schettini, C.A.F., Zanardi-Lamardo, E., 2016. Hydrocarbons in sediments along a tropical estuary-shelf transition area: sources and spatial distribution. *Marine Pollution Bulletin*. 113, 566-571.
- Maioli, O. L. G., Rodrigues, K. C., Knoppers, B. A., Azevedo, D. A., 2011. Distribution and sources of aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in suspended particulate matter in water from two Brazilian estuarine systems. *Continental Shelf Research*. 31, 1116-1127.
- Mandalakis, M., Polymenakou, P. N., Tselepides, A., Lampadariou, N., 2014. Distribution of aliphatic hydrocarbons, polycyclic aromatic hydrocarbons

and organochlorinated pollutants in deep-sea sediments of the southern Cretan margin, eastern Mediterranean Sea: A baseline assessment. *Chemosphere*. 106, 28-35

Mirza, R., Mohammady, M., Dadoloahi, A., Safahieh, A.R., Savari, A., Hajeb, P., 2011. Polycyclic aromatic hydrocarbons in, seawater, sediment and oyster (*saccostrea cucullata*) from the Northern part of the Persian Gulf (Bushehr Province). *Water Air Soil Pollut.* 4 (2), 136–141.

Moon, H.B., Ghoi, H.G., Kim, S.S., Lee, P.Y., 2001. Distributions of polycyclic aromatic hydrocarbons in seawater and sediment from Yeong-il bay Korea. *J. Korea Soc. Environ. Anal.* 149–157.

Nasr, I.N., Arief, M.H., Abdel-Aleem, A.H., Malhat, F.M., 2010. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in aquatic environment at El Menofiya Governorate, Egypt. *J. Appl. Sci. Res.* 6, 13–21.

National Academies of Sciences, Engineering, and Medicine. 2018. Understanding and Predicting the Gulf of Mexico Loop Current: Critical Gaps and Recommendations. Washington, DC: The National Academies Press. doi:<https://doi.org/10.17226/24823>.

Núñez-Delgado, A., Blanco-Sueiro, P., Labandeira, S. S., 2018. Polycyclic aromatic hydrocarbons concentrations in a waste from fuel oil spill and its mixture with other materials: Time-course evolution. *Journal of Cleaner Production*. 172, 1910-1917.

Perrons. R. K., 2013. Assessing the damage caused by Deepwater Horizon: Not just another Exxon Valdez. *Marine Pollution Bulletin*. 71, 20-22

Pinheiro, P. P.O., Massone, C. G., Carreira, R. S., 2017. Distribution, sources and toxicity potential of hydrocarbons in harbor sediments: A regional assessment in SE Brazil. *Marine Pollution Bulletin*. 120, 6-17.

Peña, S. de R. D. (1987): “Estadística. Modelos y Métodos. Volumen 2”. Alianza Editorial. Madrid. ISBN: 84-206-8110-5

Portela, E., Tenreiro, M., Pallás-Sanz, E., Meunier, T., Ruiz-Angulo, A., Sosa-Gutierrez, R., Cusi, S., Hydrography of the central and western Gulf of Mexico. *Journal of Geophysical Research: Ocean*. 123(8), 5069-6038.

Qiu, Y.W., Zhang, G., Liu, G.Q., Guo, L.L., Li, X.D., Wai, O., 2009. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the water column and sediment core of Deep Bay, South China. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 83, 60–66.

- Shirneshan, G., Bakhtiari, A. R., Memariani, M., 2017. Identifying the source of petroleum pollution in sediment cores of southwest of the Caspian Sea using chemical fingerprinting of aliphatic and alicyclic hydrocarbons. *Marine Pollution Bulletin*. 115, 383-390.
- Simpson, M.J., Chefetz, B., Deshmukh, A.P., Hatcher, P.G., 2005. Comparison of polycyclic aromatic hydrocarbon distributions and sedimentary organic matter characteristics in contaminated, coastal sediments from Pensacola Bay, Florida. *Marine Environmental Research*. 59, 139-163.
- Stortini, A. M., Martellini, T., Del Bubba, M., Lepri, L., Capodaglio, G., Cincinelli, A., 2009. n-Alkanes, PAHs and surfactants in the sea surface microlayer and sea water samples of the Gerlache Inlet sea (Antarctica). *Microchem. J.* 92, 37–43.
- Sun, S., Hu, C., Tunnell Jr, J. W., 2015. Surface oil footprint and trajectory of the Ixtoc-I oil spill determined from Landsat/MSS and CZCS observations. *Marine Pollution Bulletin*. 101, 632-641.
- Wang, M., Wang, C., Hu, X., Zhang, H., He, S., Lv, S., 2015. Distributions and sources of petroleum, aliphatic hydrocarbons and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface sediments from Bohai Bay and its adjacent river, China. *Marine Pollution Bulletin*. 90, 88-94.
- Wang, M., Wang, C., Li, Y., 2017. Petroleum hydrocarbons in a water-sediment system from Yellow River estuary and adjacent coastal area, China: Distribution pattern, risk assessment and sources. *Marine Pollution Bulletin*. 122, 139-148.
- Wang, X., Sun, S., Ma, H., Liu, Y., 2006. Sources and distribution of aliphatic and polyaromatic hydrocarbons in sediments of Jiaozhou Bay, Qingdao, China. *Marine Pollution Bulletin*. 52, 129-138.
- Wang, Z., Fingas, M., 2003. Development of oil hydrocarbon fingerprinting and identification techniques. *Marine Pollution Bulletin*. 47, 423-452.
- Wang, Z., Fingas, M., Page, D. S., 1999. Oil spill identification. *Journal of Chromatography A*. 843, 369-411.
- Witt, G., 1995. Polycyclic aromatic hydrocarbons in water and sediment of the Baltic Sea. *Mar. Pollut. Bull.* 31, 237–248.
- Xue, Z., He, R., Fennel, K., Cai, W., Lohrenz, S., Hopkinson, C., 2013. Modeling ocean circulation and biogeochemical variability in the Gulf of Mexico. *Biogeosciences*, 10, 7219–7234.

- Zaghden, H., Kallel, M., Elleuch, B., Oudot, J., Saliot, A., 2007. Sources and distribution of aliphatic and polyaromatic hydrocarbons in sediments of Sfax, Tunisia, Mediterranean Sea. *Marine Chemistry*. 105, 70-89.
- Zeng, E. Y., Vista, C.L., 1997. Organic Pollutants in the Coastal Environment off San Diego, California. 1. Source identification and assessment by compositional indices of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Environmental Toxicology and Chemistry*. 16 (2), 179-188
- Zhao, M., Wang, W., Liu, Y., Dong, L., Jiao, L., Hu, L., Fan, D., 2016. Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in Surface sediments from the Bering Sea and western Arctic Ocean. *Marine Pollution Bulletin*. 104, 379-385