



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

CENTRO INTERDISCIPLINARIO DE CIENCIAS MARINAS



IPN-CICIMAR

**Niveles de contaminación por metales pesados en la
zona costera de Santa Rosalía: sedimentos y macroalgas**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE DOCTOR EN CIENCIAS
MARINAS**

PRESENTA

Griselda Margarita Rodríguez Figueroa

La Paz B. C. S. México, noviembre del 2010



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARIA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO
ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de La Paz, B.C.S., siendo las 12:00 horas del día 04 del mes de Noviembre del 2010 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de Tesis designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de CICIMAR para examinar la tesis titulada:

"NIVELES DE CONTAMINACIÓN POR METALES PESADOS EN LA ZONA COSTERA DE SANTA ROSALIA: SEDIMENTOS Y MACROALGAS"

Presentada por el alumno:

RODRÍGUEZ
Apellido paterno

FIGUEROA
materno

GRISelda MARGARITA
nombre(s)

Con registro:

A	0	7	0	3	6	4
---	---	---	---	---	---	---

Aspirante de:

DOCTORADO EN CIENCIAS MARINAS

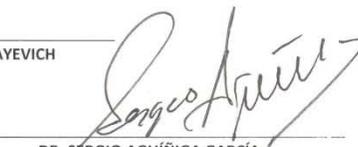
Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **APROBAR LA DEFENSA DE LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

LA COMISION REVISORA

Director(a) de Tesis


DR. EVGUENI CHOUMILINE NIKOLAYEVICH


DR. ENRIQUE HIPARCO NAVA SÁNCHEZ


DR. SÉRGIO AGUÍÑIGA GARCÍA


DR. OLEG ZAITSEV VIKTOROVICH


DR. ALBERTO SÁNCHEZ GONZÁLEZ

PRESIDENTE DEL COLEGIO DE PROFESORES


DR. RAFAEL CERVANTES DUARTE



IPN
CICIMAR
DIRECCION



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

CARTA CESIÓN DE DERECHOS

En la Ciudad de La Paz, B.C.S., el día 10 del mes Noviembre del año 2010
el (la) que suscribe MC. GRISELDA MARGARITA RODRÍGUEZ FIGUEROA alumno(a) del
Programa de DOCTORADO EN CIENCIAS MARINAS
con número de registro A070364 adscrito al CENTRO INTERDISCIPLINARIO DE CIENCIAS MARINAS
manifiesta que es autor (a) intelectual del presente trabajo de tesis, bajo la dirección de:

DR. EVGUENI CHOUMILINE NIKOLAYEVICH

y cede los derechos del trabajo titulado:

"NIVELES DE CONTAMINACIÓN POR METALES PESADOS EN LA ZONA

COSTERA DE SANTA ROSALÍA: SEDIMENTOS Y MACROALGAS"

al Instituto Politécnico Nacional, para su difusión con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o director del trabajo. Éste, puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección: grodriguez@ipn.mx - shoumili@ipn.mx

Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

MC. GRISELDA MARGARITA RODRÍGUEZ FIGUEROA

nombre y firma

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS.....	iv
LISTA DE TABLAS.....	vii
Resumen.....	x
Abstract.....	xiv
1. INTRODUCCIÓN.....	1
2. ANTECEDENTES	3
2.1. Antecedentes generales.....	3
2.1.1. Formas y procesos que pueden generar la fase sólida de los ET en el océano	4
2.1.2. Evidencias indirectas de la formación de los ET particulados y su remoción de la columna del agua en el océano.....	5
2.1.3. Tipos de perfiles verticales de las concentraciones de los ET disueltos en el océano.....	6
2.1.4. Estimación experimental de las fases químicas a las se asocian los ET en el material sólido (materia suspendida particulada, materia particulada en hundimiento y sedimentos).....	7
2.1.5. Materia suspendida particulada (MSP) como fuente de elementos traza (ET) al océano.....	8
2.1.6. Composición y generación interna de la MSP y ET en el océano	11
2.1.7. Concentraciones de los ET en MSP y de los ET particulados.....	14
2.1.8. Elementos traza en los sedimentos marinos	15
2.2. Antecedentes regionales.....	29
2.2.1. Características generales del Golfo de California importantes para la depositación de los ET y su acumulación en los sedimentos del fondo.....	29
2.2.2. ET en el Golfo de California	30
3. JUSTIFICACIÓN	33
4. HIPOTESIS DE TRABAJO.....	33
5. OBJETIVO GENERAL Y OBJETIVOS PARTICULARES	34
5.1. Objetivo general	34
5.2. Objetivos particulares.....	34
6. ÁREA DEL ESTUDIO.....	34
7.1. Colecta y preparación de muestras.....	37
7.2. Análisis granulométrico y químico de muestras	39

7.2.1.	Análisis granulométrico de los sedimentos	39
7.2.2.	Análisis de los elementos en las muestras	40
7.3.	Lixiviaciones secuenciales	41
7.4.	Fecha con plomo-210 del núcleo de los sedimentos SR23.....	43
7.5.	Tratamiento de los datos	44
7.6.	Análisis estadístico.....	44
8.	RESULTADOS	45
8.1.	Concentración y distribución espacial de los componentes de los sedimentos superficiales	45
8.1.1.	Características granulométricas de los sedimentos superficiales.....	45
8.1.2.	Características granulométricas de los horizontes superficiales de los núcleos del sector central del área.....	50
8.1.3.	Características granulométricas de los perfiles verticales sedimentarios.....	51
8.1.4.	Componentes mayores de los sedimentos superficiales	57
8.1.5.	Elementos traza	63
8.1.6.	Asociaciones de los componentes y elementos en los sedimentos superficiales ..	76
8.1.7.	Factores de enriquecimiento de los elementos mayores y traza en sedimentos superficiales de Santa Rosalía	78
8.2.	Geomovilidad de algunos metales traza en los sedimentos de Santa Rosalía.....	81
8.2.1.	Principales rasgos de la composición de los sedimentos, seleccionados para los experimentos de la lixiviación secuencial.....	81
8.2.2.	Abundancia relativa de los metales en las fracciones lixiviadas	83
8.2.3.	Distribución espacial de las fracciones lixiviadas de los metales.....	101
8.3.	Perfiles verticales de los elementos traza en los sedimentos marinos frente a Santa Rosalía	106
8.3.1.	Elementos traza en los núcleos de los sedimentos de la zona contaminada	106
8.4.	Comportamiento de U	112
8.5.	Patrones normalizados con NASC de los lantánidos en los núcleos de sedimentos	115
8.6.	Metales pesados en macroalgas	125
8.6.1.	Patrones de los lantánidos en macroalgas.....	128
9.	DISCUSIÓN.....	132
9.1.	Enriquecimiento de los metales traza en los sedimentos marinos superficiales, adyacentes al distrito minero de Santa Rosalía.....	132
9.2.	Rasgos principales de los perfiles verticales: contenidos de los elementos en los núcleos de los sedimentos de la parte central del Golfo de California frente a Santa Rosalía	137

9.2.1. Cobalto y zinc en los núcleos de los sedimentos	137
9. 2.2. Patrones normalizados con lutita y posibles fuentes de los lantánidos en el margen oriental del centro de la península de Baja California	140
9.2.3. Comportamiento específico del uranio en los sedimentos de la zona del estudio ..	143
9.3. Notas generales sobre la composición de los sedimentos, usados en los experimentos de lixiviación secuencial.....	146
9.4. Metales en las macroalgas	155
9.4.1. Biodisponibilidad y movilidad geoquímica de los metales en los sedimentos.....	158
10. CONCLUSIONES	160
11. LITERATURA CITADA	162

LISTA DE LAS FIGURAS

- Figura 1. Localización de las estaciones de muestreo: a) sedimentos costeros y macroalgas; b) núcleos de los sedimentos en mar profundo y c) sedimentos superficiales; para evaluar geomovilidad.
- Figura 2. Localización de las estaciones de muestreo de sedimento superficial utilizadas para el análisis de geomovilidad de los metales potencialmente tóxicos.
- Figura 3. Graficas de tamaño de grano (%) de cada fracción en los sedimentos superficiales de los sectores norte (a), central (b) y sur (c) del área de estudio.
- Figura 4. Distribución espacial de % de arenas ($0.0625 \text{ mm} < \varnothing < 2 \text{ mm}$), muestras superficiales y primeros horizontes de núcleos costeros.
- Figura 5. Perfiles verticales de tamaño de grano de los núcleos costeros N1 y N2, colectados en el sector central del área de estudio.
- Figura 6. Perfiles verticales de tamaño de grano de los núcleos costeros N3 y N4, colectados en el sector central y norte (respectivamente) del área de estudio.
- Figura 7. Perfil vertical de tamaño de grano del núcleo costero N10, colectado en el sector norte del área de estudio.
- Figura 8. Distribución espacial de la concentración de aluminio en los sedimentos superficiales del área de estudio.
- Figura 9. Distribución espacial de la concentración de carbonato de calcio en los sedimentos superficiales del área de estudio.
- Figura 10. Distribución espacial de la concentración de cobalto en los sedimentos superficiales del área de estudio.
- Figura 11. Distribución espacial de la concentración de cobre en los sedimentos superficiales del área de estudio.
- Figura 12. Distribución espacial de la concentración de manganeso en los sedimentos superficiales del área de estudio.
- Figura 13. Distribución espacial de la concentración de zinc en los sedimentos superficiales del área de estudio.
- Figura 14. Distribución espacial de la concentración de uranio en los sedimentos superficiales del área de estudio.
- Figura 15. Distribución espacial de la concentración de titanio en los sedimentos superficiales del área de estudio.
- Figura 16. Distribución espacial de la concentración de plomo en los sedimentos superficiales del área de estudio.

- Figura 17. Distribución espacial de la concentración de europio en los sedimentos superficiales del área de estudio.
- Figura 18. Factores de enriquecimiento de los elementos mayores y traza en los sedimentos superficiales los sectores norte, central y sur del área de estudio.
- Figura 19. Abundancia relativa (%) de Cu (a) y Zn (b), asociada a las diferentes fracciones geoquímicas de los tres tipos de sedimentos superficiales contaminados con Cu.
- Figura 20. Abundancia relativa (%) de Cd (a), Mn (b) y Pb (c), asociada a las diferentes fracciones geoquímicas de los sedimentos superficiales costeros del área de estudio.
- Figura 21. Abundancia relativa (%) de Fe (a) y Ni (c), asociada a las diferentes fracciones geoquímicas de los sedimentos superficiales costeros del área de estudio.
- Figura 22. Distribución espacial de Cu asociado a diferentes fracciones geoquímicas.
- Figura 23. Distribución espacial de Mn asociado a diferentes fracciones geoquímicas.
- Figura 24. Distribución espacial de Zn asociado a diferentes fracciones geoquímicas.
- Figura 25. Distribución vertical de la razón Co/Sc en núcleos costeros y marinos.
- Figura 26. Distribución vertical de la razón Zn/Sc en núcleos costeros y marinos.
- Figura 27. Concentraciones del uranio total, litogénico y no-litogénico en los núcleos de los sedimentos colectados frente al distrito minero de Santa Rosalía: a) SR22; b) SR63; c) SR64; d) SR62; e) SR1, SR2 y SR4 y f) SR3, SR5 y SR10.
- Figura 28. Patrones normalizados del contenido de lantánidos en los perfiles sedimentarios de los núcleos costeros del área de estudio.
- Figura 29. Patrones normalizados del contenido de lantánidos en los perfiles sedimentarios de los núcleos costeros del área de estudio.
- Figura 30. Distribución vertical de los patrones normalizados de los lantánidos en el perfil sedimentario del núcleo SR23.
- Figura 31. Distribución vertical de la razón Lan/Ybn en los perfiles sedimentarios de los núcleos marinos del área de estudio.
- Figura 32. Distribución vertical de los patrones normalizados de los lantánidos en el perfil sedimentario del núcleo SR64.
- Figura 33. Distribución vertical de los patrones normalizados de los lantánidos en el perfil sedimentario del núcleo SR62.

Figura 34. Patrones normalizados de los lantánidos (ETR) en *Sargassum sinicola*, segmentos norte (a), centro (b) y sur (c) del área de estudio.

Figura 35. Patrones normalizados de lantánidos en *Dictyota dichotoma*, en los segmentos norte (a), centro (b) y sur (c) del área de estudio.

Figura 36. Distribución espacial de la concentración de cobalto zinc y uranio en sedimentos de plataforma del sector central de Santa Rosalía.

LISTA DE TABLAS

- Tabla 1. Técnica de lixiviación secuencial para evaluar la geomovilidad de algunos metales pesados en (cuatro fracciones principales sedimentos) superficiales del área de estudio.
- Tabla 2. Descripción física, clasificación textural y parámetros estadísticos del tamaño de grano de los sedimentos superficiales costeros del sector norte de Santa Rosalía.
- Tabla 3. Parámetros estadísticos del tamaño de grano, descripción física y clasificación textural de los sedimentos superficiales costeros del sector Central de Santa Rosalía.
- Tabla 4. Parámetros estadísticos del tamaño de grano, descripción física y clasificación textural de los sedimentos superficiales costeros del sector sur de Santa Rosalía.
- Tabla 5. Abundancia relativa (%) de arenas y concentraciones de los componentes mayores (%) en los sedimentos superficiales del sector central de la zona costera de Santa Rosalía.
- Tabla 6. Concentración promedio (%), valores de desviación estándar, mínimo y máximo de los componentes mayoritarios de los sedimentos superficiales de Santa Rosalía.
- Tabla 7. Concentración promedio (mg kg^{-1}), valores de desviación estándar, mínimo y máximo de metales en los sedimentos superficiales de Santa Rosalía.
- Tabla 8. Concentración promedio (mg kg^{-1}), valores de desviación estándar, mínimo y máximo de concentración de metales en los sedimentos superficiales de Santa Rosalía.
- Tabla 9. Concentración promedio (mg kg^{-1}), valores de desviación estándar, mínimo y máximo de concentración de los metales Pb, Cd, Cr, Ba, Hf y Zr en los sedimentos superficiales de Santa Rosalía.
- Tabla 10. Concentración promedio (mg kg^{-1}), valores de desviación estándar, mínimo y máximo de la concentración de los lantánidos en los sedimentos superficiales de Santa Rosalía.
- Tabla 11. Análisis de factores (extracción componentes principales) para los sedimentos superficiales del sector central del área de estudio.
- Tabla 12. Contenidos totales de los metales (mg kg^{-1}) en muestras de sedimentos superficiales seleccionadas en base al contenido de Cu (bajo, medio y alto), para la evaluación de movilidad geoquímica.
- Tabla 13. Abundancias relativas (%) de Fe, Mn y metales potencialmente tóxicos, asociados a diferentes fracciones geoquímicas de los sedimentos costeros del área de estudio.
- Tabla 14. Abundancia relativa (%) de cadmio, asociado a diferentes fracciones geoquímicas de los sedimentos costeros del área de estudio.
- Tabla 15. Abundancia relativa (%) de cobre, asociado a diferentes fracciones geoquímicas de los sedimentos costeros del área de estudio.

- Tabla 16. Abundancia relativa (%) de hierro, asociado a diferentes fracciones geoquímicas de los sedimentos costeros del área de estudio.
- Tabla 17. Abundancia relativa (%) de manganeso, asociado a diferentes fracciones geoquímicas de los sedimentos costeros del área de estudio.
- Tabla 18. Abundancia relativa (%) de níquel, asociado a diferentes fracciones geoquímicas de los sedimentos costeros del área de estudio.
- Tabla 19. Abundancia relativa (%) de plomo, asociado a diferentes fracciones geoquímicas de los sedimentos costeros del área de estudio.
- Tabla 20. Abundancia relativa (%) de zinc, asociado a diferentes fracciones geoquímicas de los sedimentos costeros del área de estudio.
- Tabla 21. Concentración de uranio total, U no-litogénico y contribución de U no-litogénico en sedimentos de los núcleos costeros y marinos distrito minero de Santa Rosalía.
- Tabla 22. Concentración de metales pesados en macroalgas *Padina durvillaei* (mg kg⁻¹ de masa seca) colectadas en los años 2004-2005 en las diferentes estaciones a lo largo de la zona costera de la región minera de Santa Rosalía.
- Tabla 23. Concentración de metales pesados en macroalgas *Sargassum sinicola* (mg kg⁻¹ de masa seca) colectadas en los años 2004-2005 en las diferentes estaciones a lo largo de la zona costera de la región minera de Santa Rosalía.
- Tabla 24. Concentración de metales pesados en macroalgas *Dictyota dichotoma* (mg kg⁻¹ de masa seca) colectadas en los años 2004-2005 en las diferentes estaciones a lo largo de la zona costera de la región minera de Santa Rosalía.
- Tabla 25. Razones de Co/Sc y Zn/Sc y estadística básica de los núcleos y sedimentos superficiales de los sectores norte y sur del área de estudio.
- Tabla 26. Abundancia relativa (%) de cobre, asociado a diferentes fracciones geoquímicas de distintos materiales sedimentarios.
- Tabla 27. Abundancia relativa (%) de plomo, asociado a diferentes fracciones geoquímicas de distintos materiales sedimentarios.
- Tabla 28. Abundancia relativa (%) de zinc, asociado a diferentes fracciones geoquímicas de distintos materiales sedimentarios.
- Tabla 29. Abundancia relativa (%) de manganeso, asociado a diferentes fracciones geoquímicas de distintos materiales sedimentarios.

Tabla 30. Concentraciones de metales pesados (mg kg⁻¹) en *Padina durvillaei* en nuestro estudio (rangos, media desviación estándar, número de muestras n=24) y en otras publicaciones (rangos y/o valores promedio).

RESUMEN

Los sedimentos de plataforma adyacente al distrito minero de Santa Rosalía conservan los registros históricos de las fuentes naturales de elementos mayores y traza, así como los niveles de metales contaminantes incorporados en exceso por los aportes antropogénicos; su persistencia y/o movilidad son controlados por los procesos biogeoquímicos del ambiente sedimentario marino. Lo anterior fue corroborado mediante el análisis geoquímico de los elementos mayores y traza del ambiente sedimentario y con la determinación de la geomovilidad de algunos metales potencialmente tóxicos en el sector central de Santa Rosalía, el cual está fuertemente enriquecido con Cu, a la vez que, los resultados permitieron inferir la magnitud de la contaminación. La composición química de los materiales sedimentarios se determinó aplicando técnicas de activación neutrónica, espectrometría de masas plasma acoplado (ICP-MS) y espectrometría de absorción atómica (AAS). Los resultados son consistentes con la valoración geoquímica anterior y revalidan que la fuerte contaminación por metales pesados es mayormente debida a la minería y la fundición de cobre durante el siglo pasado. Los factores de enriquecimiento indican que los aportes derivados de fuentes antropogénicas fueron dominantes sobre el aporte natural en el sector central de Santa Rosalía. Resultando concentraciones anómalas extremas de Co, Cu, Mn y Zn, seguidos por As, Ca, Cd, Cr, Ba, Br, Sb, Sr, Pb, U y Pb. En los sedimentos de los márgenes: sectores norte y sur, los niveles de estos elementos son relativamente más bajos y se consideran como los niveles regionales (background) del área. Adicionalmente, algunos ET revelan excepciones en sus concentraciones; el arsénico, antimonio, bromo, selenio y el estroncio muestran enriquecimiento en todo el ambiente, por lo tanto estos metales representan una huella geoquímica natural.

Algunas diferencias de concentración sobresalientes de los principales contaminantes (naturales-antropogénicos) del ambiente marino en Santa Rosalía, son: a) sector norte, Co $47 \pm 26 \text{ mg kg}^{-1}$, Cu $32 \pm 59 \text{ mg kg}^{-1}$ y Zn $105 \pm 55 \text{ mg kg}^{-1}$, b) Sector centro, Co $450 \pm 530 \text{ mg kg}^{-1}$, Cu $1730 \pm 1.540 \text{ mg kg}^{-1}$ y Zn $1370 \pm 1440 \text{ mg kg}^{-1}$, c) sector sur, Co $42 \pm 26 \text{ mg kg}^{-1}$, Cu $110 \pm 130 \text{ mg kg}^{-1}$ y Zn $120 \pm 80 \text{ mg kg}^{-1}$. Adicionalmente se obtuvieron 4 principales asociaciones de los elementos traza: (I) Ba, Cu, Mn, Pb, Sb, U y lantánidos asociados principalmente a fuentes antropogénicas y a los procesos en la

ZMO; (II) Al, Cr, Fe, Sc y Ti que son los indicadores clásicos de la corteza, algunos son diluyentes como Br, CaCO₃, Ca y Sr y C_{org} de origen biogénico marino; (III) Co, Cr, Pb, Rb, Se, Zn y Zr los cuales son elementos terrígenos posiblemente asociados con la mineralización del depósito; (IV) Cd y Se, probablemente de origen biogénico marino diluido por algunos terrígenos como Cr, Hf, y K.

La evaluación de movilidad geoquímica de los metales potencialmente tóxicos como el Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb y Zn, realizada mediante lixiviaciones químicas secuenciales, fue aplicada a sedimentos con diferentes niveles de contaminación por Cu. Fueron determinadas las concentraciones de éstos metales en cuatro diferentes fracciones: en la fracción móvil (F1), en la relativamente móvil (F2), en la asociada con materia orgánica/sulfuros (F3) y la fracción residual (F4), cuantificadas por espectrometría de absorción atómica (flama aire-acetileno). En los sedimentos no contaminados o ligeramente contaminados con Cu (< 55 mg kg⁻¹), los metales Cd, Cu, Mn y Pb están principalmente asociados a las fracciones móviles, Cd 58% en F1 y 24% en F2; Cu 47% en F1 y 24% en F2; Mn 71% en F1 y Pb 24% en F1 y 52% en F2. En la fracción F3 todos los elementos tienen porcentajes relativamente bajos. En la fracción residual o refractaria se detectan algunas particularidades, por ejemplo el Cd no fue detectado. Y el Fe y Ni están incluidos en más del 65%, indicando su fuerte afinidad con la matriz cristalina de los sedimentos naturales. En los sedimentos moderadamente contaminados con cobre (55 mg kg⁻¹ < Cu < 500 mg kg⁻¹) la tendencia es similar, las abundancias relativas altas fueron para: Cd 51% en F1, 40% en F2, Cu 54% en F1, Mn 51% en F1 y Pb 30% F1 y 50% F2. Para Ni el valor principal es el 71% asociado a F4 y para el Zn, su mayor afinidad es de 36% (F1) y de 37% (F2). De acuerdo con éstos resultados el potencial de geomovilidad del Cd, Cu, Mn y Pb es alto en sedimentos predominantemente de procedencia terrígena sin influencia por partículas de desechos sólidos.

En los sedimentos muy contaminados con cobre (> 1000 mg kg⁻¹) el Cd, Cu, Fe, Mn, Pb, Ni y Zn están ligados con la fracción residual o refractaria (F4) entre 63% y 84%, reflejando un potencial de geomovilidad bajo y la mayoría de los metales se encuentran favorablemente incluidos en la matriz cristalina de minerales pesados resistentes y/o con los sólidos amorfos de origen antropogénico. En consecuencia los sedimentos de la

región central se consideran relativamente inertes a la acción físico-química del ambiente y, posiblemente, los metales potencialmente tóxicos no son liberados fácilmente a la columna de agua desde los sedimentos del sector central de mayor contaminación y no deben estar acumulados en la biota. Para corroborar estas evidencias, se analizó la acumulación de estos elementos en algas marinas café (*Padina durvillaei*, *Sargassum sinicola* y *Dictyota dichotoma*) del sector central contaminado por Co, Cu, Mn y Zn y de los sectores norte y sur, con niveles moderados o no contaminados. En *Padina durvillaei* los contenidos totales de metales tienen la siguiente secuencia: Cd ($3.6 \pm 1.6 \text{ mg kg}^{-1}$) < Co ($6.6 \pm 6.1 \text{ mg kg}^{-1}$) < Pb ($7.8 \pm 6.2 \text{ mg kg}^{-1}$) < Ni ($9.96 \pm 5.28 \text{ mg kg}^{-1}$) < Cu ($53 \pm 38 \text{ mg kg}^{-1}$) < Zn ($63 \pm 43 \text{ mg kg}^{-1}$) < Mn ($295 \pm 269 \text{ mg kg}^{-1}$) < Fe ($2243 \pm 2325 \text{ mg kg}^{-1}$). El análisis de componentes principales mostró que el factor 1 (36,46%) tiene una alta carga positiva de Co, Cu, Mn y Zn, lo que refleja la influencia de la contaminación antropogénica local en la composición de las algas, mientras que el Factor 2 (26,91%) es importante para Co, Fe y Ni y, probablemente, corresponde a la absorción o acumulación de elementos terrígenos de origen regional, en tanto que factor de 3, con una carga positiva alta para Pb y una carga negativa alta de Cd, son probablemente controladas por las entradas antropogénicas locales y regionales de Pb y el suministro episódico de Cd de afloramientos planctónicos locales.

Una huella geoquímica especial del ambiente marino de Santa Rosalía es la alta concentración de uranio cuantificada en sedimentos superficiales y en los perfiles verticales de la zona costera y marina, las fuertes anomalías contienen más de $100 \mu\text{g kg}^{-1}$ de U, asociadas al sector central. Las columnas sedimentarias con mayor impacto de concentración de uranio por efecto antropogénico fueron SR1 con $96 \pm 11 \text{ mg kg}^{-1}$; SR2 con $110 \pm 13 \text{ mg kg}^{-1}$ y SR4 con $58 \pm 8 \text{ mg kg}^{-1}$. Adicionalmente, la anomalía de U a lo largo del núcleo SR23 muestra picos con concentraciones de más de $12 \mu\text{g kg}^{-1}$ que coinciden con los periodos históricos de mayor actividad minera en la región. En contraste, el margen norte mostró características de acumulación natural en los primeros treinta centímetros del núcleo 10, después de estos primeros horizontes se observan nuevamente altas concentraciones relacionadas a la mezcla de las fuentes. Finalmente, la presencia de una zona de mínimo oxígeno (ZMO) que controla la

movilidad de elementos redox-sensibles como el U, se pudo inferir a través de los perfiles sedimentarios de mar profundo. Además, las razones Co/Sc y Zn/Sc en núcleos, exhiben el espesor de la capa de sedimentos contaminados por las escorias de la fundición, ésta capa alcanza o excede la longitud de los núcleos (75-93 cm) en la zona de mayor impacto antropogénico y decrece hacia los márgenes de la misma.

ABSTRACT

The shelf sediments adjacent to the mining district of Santa Rosalía preserve the historical records of natural sources of major and trace elements as well as levels of metal contaminants in excess incorporated by anthropogenic inputs. Their persistence and / or mobility are controlled by biogeochemical processes of the marine sedimentary environment. This was confirmed by geochemical analysis of major and trace elements of sedimentary environment and the determination of the geomobility of some potentially toxic metals in the central sector of Santa Rosalía, which is strongly enriched in Cu, while the results allowed to infer the extent of contamination. The chemical composition of sedimentary materials was determined using neutron activation techniques, mass spectrometry coupled plasma (ICP-MS) and atomic absorption spectrophotometry (AAS). The results are consistent with previous geochemical assessment and revalue the strong contamination by heavy metals. It is largely due to mining and smelting of copper during the last century. The enrichment factors indicate that the contributions arising from anthropogenic sources were dominant over the natural supply in the central sector of Santa Rosalía, resulting extreme anomalous concentrations of Co, Cu, Mn and Zn followed by As, Ca, Cd, Cr, Ba, Br, Sb, Sr, Pb, U and Pb. In sediments from the margins: the north and south, the levels of these elements are relatively low and are considered regional levels (background) in the area. In addition, some trace elements reveal exceptions in their concentrations. Arsenic, antimony, bromine; selenium and strontium show enrichment in the entire environment, therefore, these metals are a natural geochemical fingerprint. Some evident differences in concentration of major pollutants (natural-anthropogenic) of the marine environment in Santa Rosalía are: a) northern sector, Co $47 \pm 26 \text{ mg kg}^{-1}$, Cu $32 \pm 59 \text{ mg Zn kg}^{-1}$ and $105 \pm 55 \text{ mg kg}^{-1}$, b) central sector, Co $450 \pm 530 \text{ mg kg}^{-1}$, $1730 \pm 1540 \text{ mg Cu kg}^{-1}$ and $1370 \pm 1440 \text{ mg Zn kg}^{-1}$, c) southern sector, Co $42 \pm 26 \text{ mg kg}^{-1}$, Cu $110 \pm 130 \text{ mg Zn kg}^{-1}$ and $120 \pm 80 \text{ mg kg}^{-1}$.

Additionally, we obtained 4 main associations of trace elements: (I) Ba, Cu, Mn, Pb, Sb, U and lanthanides mainly associated with anthropogenic sources and processes in the oxygen minimum zone; (II) Al, Cr, Fe, Sc and Ti are the classic indicators of the crust, some as Br, CaCO_3 , Ca, Sr and C_{org} are of marine biogenic origin; (III) Co, Cr, Pb, Rb,

Se, Zn and Zr terrigenous elements are possibly associated with the mineralization of the deposit; (IV) Cd and Se, also of marine biogenic origin diluted by some terrigenous elements as Cr, Hf, and K. The evaluation of geochemical mobility of potentially toxic metals such as Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb and Zn done by sequential chemical leaching was applied to sediments with different levels of Cu contamination. The concentrations of these metals were measured in four different fractions: the mobile fraction (F1), in the relatively mobile (F2) associated with the organic matter / sulfides (F3) and residual fraction (F4), quantified by atomic absorption spectrophotometry (air-acetylene flame). In the no-contaminated sediments or slightly contaminated with Cu ($< 55 \text{ mg kg}^{-1}$), Cd, Cu, Mn and Pb are mainly associated with the mobile fractions: Cd 58% 24% F1 and F2, Cu 47% 24% F1 and F2, F1 71% Mn and Pb 24% 52% F1 and F2. In fraction F3, all elements have relatively low percentages. In the residual fraction some peculiarities, were observed, e.g. Cd was not detected and the Fe and Ni were included in more than 65%, indicating their strong affinity with the crystalline matrix of natural sediments. In the moderately contaminated sediments with copper ($55 \text{ mg kg}^{-1} < \text{Cu} < 500 \text{ mg kg}^{-1}$) the trend is similar, high relative abundances were for: Cd 51% in F1, F2 40%, Cu 54% in F1, Mn 51% in F1 and 30% Pb 50% F1 and F2. For Ni, the main value is 71% associated with F4 and Zn, the highest affinity is 36% (F1) and 37% (F2). Based on these results the potential for geomobility of Cd, Cu, Mn and Pb is high in sediment provenance dominantly terrigenous without influence of particles of solid wastes. In sediment heavily contaminated with copper ($> 1000 \text{ mg kg}^{-1}$) Cd, Cu, Fe, Mn, Pb, Ni and Zn are associated with residual or refractory fraction (F4) between 63% and 84%. Reflecting the potential for low geomobility and most of the metals are positively included in the crystalline matrix of heavy minerals resistant and / or amorphous solids of anthropogenic origin. Consequently, the sediments of the central region are considered relatively inert to physical-chemical action of the environment and, possibly, the potentially toxic metals are not easily released to the water column from the sediments of the central sector of higher contamination and cannot be accumulated in biota. To corroborate this evidence, we analyzed the accumulation of these elements in brown seaweeds (*Padina durvillaei*, *Sargassum sinicola* and *Dictyota dichotoma*) from central sector contaminated by Co, Cu, Mn and Zn and the northern and southern

sectors, with moderate levels to uncontaminated. In *Padina durvillaei* the total contents of metals have the following sequence: Cd ($3.6 \pm 1.6 \text{ mg kg}^{-1}$) < Co ($6.6 \pm 6.1 \text{ mg kg}^{-1}$) < Pb ($7.8 \pm 6.2 \text{ mg kg}^{-1}$) < Ni ($9.96 \pm 5.28 \text{ mg kg}^{-1}$) < Cu ($53 \pm 38 \text{ mg kg}^{-1}$) < Zn ($63 \pm 43 \text{ mg kg}^{-1}$) < Mn ($295 \pm 269 \text{ mg kg}^{-1}$) < Fe ($2243 \pm 2325 \text{ mg kg}^{-1}$).

The principal component analysis showed that factor 1 (36.46%) has a high positive charge of Co, Cu, Mn and Zn, reflecting the influence of local anthropogenic pollution on the seaweed composition, while Factor 2 (26.91%) is important for Co, Fe and Ni and probably corresponds to the absorption or accumulation of terrigenous elements of regional origin as a factor of 3, with a high positive loading for Pb and high negative charge for Cd are probably controlled by local and regional anthropogenic inputs of Pb and Cd and episodic supply of planktonic local upwellings. The results of ANOVA for each element do not show any significant differences between the average concentrations for Cd, Fe, Ni and Pb in the seaweed of the three segments, or between the central and southern segments for Cu, Mn and Zn. Cobalt contents in the seaweeds from the northern and central segments are, however, significantly different from southern segment. This indicates that elemental concentrations in *Padina durvillaei* generally do not follow the drastic increases and gradients of Cu, Co, Mn and Zn content, detected in surface sediments. The apparent contradiction could be explained by a low geochemical mobility of these metals in the contaminated sediments, composed mainly of stable residues of smelter wastes, with very low content of organic matter usually driving diagenetic mobilization of some metals into interstitial waters and then to the overlying water. A special geochemical fingerprint of the marine environment of Santa Rosalía is quantified high concentration of uranium in surface sediments and vertical profiles of marine and coastal zone. The strong anomalies contain over 100 mg kg^{-1} of U, associated with the central sector. Sedimentary columns with the greatest impact of uranium concentration were SR1 anthropogenic effect with $96 \pm 11 \text{ mg kg}^{-1}$; SR2 with $110 \pm 13 \text{ mg kg}^{-1}$ and SR4 $58 \pm 8 \text{ mg kg}^{-1}$. Additionally, the anomaly of U along the SR23 core shows that peaks of maximum concentration over 12 mg kg^{-1} are consistent with the historical periods of greatest mining activity in the region. In contrast, the northern and southern margins showed features of natural accumulation in the first thirty centimeters of the core 10, after these early horizons high concentrations were observed

again related to the mixture of sources. Finally, the presence of an oxygen minimum zone (ZOM) that controls the mobility of redox-sensitive elements such as U, can infer it through the deep sea sediment profiles. Moreover, the reasons Co / Sc and Zn / Sc in cores, exhibit the thickness of the layer of sediments contaminated by smelter slag, this layer reaches or exceeds the length of the cores (75-93 cm) in the area anthropogenic impact and decreases further to the margins of it.

1. INTRODUCCIÓN

Los ciclos biogeoquímicos de los elementos en el ecosistema marino son controlados por la composición de las fuentes de aporte y la concentración de los detritos orgánicos, inorgánicos más los componentes en solución (solutos) que son descargados al ambiente. Estos componentes terrígenos principales entran en interacción con la dinámica física y biogeoquímica del océano. Durante su hundimiento en la columna de agua los componentes alóctonos más los autógenos (biodetritos o flujos biogénicos particulados) son remineralizados e inicia la transferencia de elementos de la fase sólida a la disuelta por procesos de adsorción-desorción (entre otros) y viceversa. Lo mismo ocurre en la interfase: agua-sedimento y en la columna sedimentaria. En el fondo los procesos diagenéticos controlan la reactividad y movilidad de los metales y al igual que en los otros compartimentos de los ciclos biogeoquímicos, el comportamiento de los elementos depende del pH, la salinidad, el potencial de oxidación-reducción, concentración de materia orgánica e intermediación microbiana y de sus variaciones en el tiempo. La adsorción o desorción de elementos desde las partículas en hundimiento en la interfase: agua-sedimento o desde la columna sedimentaria son procesos igualmente asociados con la concentración y la especiación química del elemento (Takematsu *et al.*, 1993). De manera que los metales como componentes naturales de los ecosistemas marinos son transferidos continuamente de un compartimento a otro de los ciclos biogeoquímicos. Sin embargo los sedimentos son considerados un gran reservorio, en donde los metales no son tan rápidamente biodisponibles, aún así el sustrato marino se consideran una “bomba química del tiempo” (Salomons y Förstner, 1984), en parte porque las concentraciones y características químicas de los componentes acumulados no son necesariamente constantes en el tiempo. Además, los metales a diferencia de otros componentes (orgánicos) son persistentes, potencialmente reactivos y pueden ser bioacumulados en la trama trófica, tanto los elementos esenciales (Fe, Cu, Zn, Co, Mn, Cr, Mo, V, Se and Ni) o no-esenciales (As, Ag, Hg, Pb y Cd entre otros). Ambos grupos de elementos son potencialmente tóxicos para el ecosistema (Förstner y Wittman, 1983) ya que, aún en bajas concentraciones, ejercen efectos sobre la biota (Rainbow, 1997). Los efectos nocivos (tóxicos) dependen principalmente de la especie química y de su

concentración en la fase más lábil (Kontas, 2008). Los sedimentos por lo tanto son sumidero y fuente de elementos al ambiente marino, sus flujos e interacciones biogeoquímicas son reversibles, complejos y variables. Sobre todo en la zona costera, que está expuesta a la continua presión antropogénica y aunque en países desarrollados ha disminuido la incorporación de metales y sustancias contaminantes al océano, las huellas geoquímicas derivadas de las actividades industriales del pasado son el objeto de estudio de numerosos trabajos. En éste contexto es esencial contribuir con la investigación de los ciclos biogeoquímicos de los elementos en los diversos ecosistemas acuáticos (terrestres, costeros y marinos). Dentro del Golfo de California, esta línea del conocimiento es poco explorada y el número de estudios aún se puede considerar limitado. Por lo tanto, a partir del conocimiento obtenido sobre la geoquímica (concentración, distribución y anomalías de los oligoelementos) de los sedimentos marinos del distrito minero de Santa Rosalía (Rodríguez Figueroa, 2004), en el siguiente trabajo se planteó estudiar nuevos aspectos como: (1) la geomovilidad de los metales, analizando las diferentes fases químicas de los sedimentos superficiales en las que se encuentran incluidos los metales; (2) la biodisponibilidad, a través de las concentraciones de los metales en las macroalgas café como bioindicadores; (3) la condición del ecosistema, con respecto a la concentración de los metales y sus interacciones biogeoquímicas; (4) las posibles rutas biogeoquímicas y (5) las alteraciones y efectos potenciales en el ecosistema por efectos naturales y antropogénicos.

2. ANTECEDENTES

2.1. Antecedentes generales

Los elementos mayores y traza son aportados del continente al mar por procesos naturales como resultado del intemperismo de la corteza continental. Los elementos se movilizan como partículas sólidas suspendidas y en forma disuelta por los ríos, aguas subterráneas, erosión de la costa, fusión de los hielos del Ártico y Antártico y por vía atmosférica (Salomons y Förstner, 1984). La composición química de la materia suspendida particulada (MSP) y de los sedimentos marinos es el resultado de la interacción compleja de los detritos de origen terrígeno y antropogénico con los materiales (disueltos y particulados) de origen biogénico y autigénico marinos (Chester, 2003).

Los elementos traza (ET) disueltos en el agua del mar se encuentran típicamente en bajas concentraciones ($< 1 \text{ mg kg}^{-1}$), se integran a la MSP de la columna de agua por diferentes procesos (adsorción y absorción), participan en los ciclos biogeoquímicos marinos y controlan parte de la química del océano. Algunos ET disueltos son utilizados por el fitoplancton como micro-nutrientes como el Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, y el Zn (Morel y Price, 2003). La deficiencia de éstos puede limitar las funciones metabólicas de los organismos y disminuir la producción del plancton o inhibir su crecimiento (Bruland y Lohan, 2004). Después de ser integrados por el fitoplancton, los ET son asimilados por el zooplancton y posteriormente excretados (disueltos y/o particulados). Los ET particulados pueden ser remineralizados o transferidos como parte de los grandes agregados marinos (orgánicos e inorgánicos) denominados “nieve marina” hasta depositarse en los fondos oceánicos. Cerca del fondo los ET entran en interacción móvil con la interfase: agua-sedimento y sus formas continúan transformándose dentro de la columna sedimentaria a causa de la diagénesis temprana. Todas las interacciones y procesos que controlan el destino de los ET en el océano actualmente son el enfoque del programa internacional “GEOTRACES” (Anonymous, 2006).

2.1.1. Formas y procesos que pueden generar la fase sólida de los ET en el océano

2.1.1.1. Solubilidad de los compuestos inorgánicos en el agua

Los compuestos químicos inorgánicos tienen diferente solubilidad en el agua. Algunos pueden ser insolubles o poco solubles y formar la fase sólida. El sulfato de bario BaSO_4 , hidróxido de aluminio $\text{Al}(\text{OH})_3$ y otros son ejemplos de precipitaciones químicas (Cotton *et al.*, 1996). La posibilidad de formar la fase sólida a partir de un compuesto poco soluble depende de la naturaleza de los constituyentes del compuesto, de su concentración, de los factores ambientales como la temperatura y la presión, y del llamado producto de la solubilidad (Cotton *et al.*, 1996).

Las concentraciones de los pares de iones Ba^{2+} y SO_4^{2-} , Ca^{2+} y CO_3^{2-} , Sr^{2+} y SO_4^{2-} en el agua oceánica no son suficientes para formar químicamente los precipitados particulados (Millero, 1996). Sin embargo, esto ocurre por mediación bioquímica de ciertas especies del fitoplancton y zooplancton que forman esqueletos mineralizados. Sus detritos (oozes) son flujos significativos de sílice (diatomeas y dinoflagelados) (Millero, 1996) y carbonato de calcio (cocolitofóridos y foraminíferos) principalmente. Sin embargo, en la estructura biogénica los ET son adsorbidos o incluidos en la red cristalina y transportados hasta el fondo. Otra fuente bioquímica de precipitados particulados son los organismos bentónicos (moluscos, corales, macroalgas coralinas) (Libes, 1992). Algunas especies de protozoarios como las Acantharias, modifican la razón Sr/Ca en los primeros 400 m de las aguas oceánicas. La razón Sr/Ca decrece como resultado del proceso metabólico de extracción de Sr para la formación de sus esqueletos. Esto produce un perfil tipo nutriente, sin embargo debajo de ésta profundidad (400 m) los esqueletos de SrSO_4 (celestita) o CaCO_3 (calcita y aragonita) son disueltos y la razón Sr/Ca recobra su carácter conservativo (De Deckker, 2004). En general, los elementos bioactivos como Sr, Ca, Mo y Si dependen de las condiciones de oxígeno, salinidad, intensidad de luz, profundidad de la nutriclina entre otros factores que favorecen su participación en los grandes ciclos biogeoquímicos de los ET en el océano.

La formación autógena de precipitados de CaCO_3 (calcita y aragonita), de $\text{CaCO}_3 \cdot \text{xMgCO}_3$ (dolomita), de $\text{CaSO}_4 \cdot \text{x 2 H}_2\text{O}$ (yeso), $(\text{CaSO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (anhidrita) y hasta NaCl

(halita) ocurre en los ambientes hipersalinos (lagunas someras semi-cerradas en las zonas áridas y cálidas). Estos productos autógenos pueden involucrar también la captura (“scavenging”) de algunos ET (Shumilin *et al.*, 2002b).

Los cationes con carga +3, +4, +5, +6 no son estables en el ambiente acuoso y se hidrolizan fácilmente. Esto significa que reaccionan con una o varias moléculas de agua, formando una gama de productos vía hidrólisis. La peculiaridad de algunos ET como Al (+3), Fe (+3), Mn (+4), Ti (+4), Zr (+4) y Be (+2) es que se hidrolizan, formando especies no solubles y con una afinidad alta a las partículas (Salomons y Förstner, 1984). Los elementos con mayor número de oxidación (+5) y (+6) forman oxianiones solubles sin afinidad a las partículas.

Para entender la migración de los ET en el ambiente marino es importante el concepto de “scavenging” propuesto por Goldberg (1954). Este concepto explica la remoción de los ET de la columna de agua por captura sobre la superficie de las partículas de los oxihidróxidos de Fe y Mn (amorfo y poco solubles) o co-precipitación con ellos durante su formación.

2.1.2. Evidencias indirectas de la formación de los ET particulados y su remoción de la columna del agua en el océano

2.1.2.1. Tiempo de residencia de los ET

El tiempo de residencia de un elemento en el océano es el periodo promedio que el elemento permanece en el reservorio acuoso antes de su remoción hacia los sedimentos (Chester, 2003).

En éste estudio es importante considerar los tiempos de residencia de los ET. Algunos elementos como Al (+3), Fe (+3), Th (+4) y Ti (+4) tienen tiempos de residencia cortos (≤ 1000 años) a causa de su afinidad alta a la MSP, de su capacidad de hidrolizarse y por lo tanto de ser adsorbidos y sobre las partículas y precipitarse al fondo. En comparación, otros elementos que también generan productos vía hidrólisis, son removidos de la columna de agua y precipitados como el Cr (+3) y Zr (+4) que tienen tiempos de residencia de 8,000 y 5,500 años respectivamente.

2.1.3. Tipos de perfiles verticales de las concentraciones de los ET disueltos en el océano

Los ET disueltos en el océano han sido clasificados de acuerdo al patrón de distribución vertical de sus concentraciones (Bruland, 1983; Bruland y Lohan, 2004; Libes, 1992; Nozaki, 1997). Las principales distribuciones verticales de los ET en el océano abierto son diferentes. En el perfil tipo conservativo los elementos interactúan débilmente con las partículas, sus tiempos de residencia son de 10^5 años y su concentración es relativamente constante con respecto a la salinidad; éste comportamiento lo muestran elementos como el Mo, Sb, W, Cs, Re y el Rb. Los ET con patrón vertical tipo nutriente exhiben concentraciones bajas en la zona fótica de la columna de agua y altas a profundidad, en asociación con los procesos de asimilación del fitoplancton y/o adsorción a arcillas minerales y/o partículas biogénicas y remineralización de las mismas. Por ende, los perfiles verticales de Zn, Cd, Ag, Ba, Cu y Ni exhiben correlación alta con los silicatos, fosfatos y nitratos (macronutrientes). El reciclamiento de éstos elementos es intermedio $\sim 1,000-100,000$ años. El perfil vertical tipo “scavenging” resulta de la interacción fuerte de los ET con las partículas y la fuente de aporte. Los elementos con tal distribución se caracterizan por tiempos de residencia cortos ($\sim 100-1,000$ años), alta reactividad y consecuentemente rápida remoción de la columna de agua. Algunos elementos traza con éste perfil son Al, Hg, Ga, Th y Pb, sus concentraciones desarrollan los máximos cerca de las descargas de los ríos, polvos atmosféricos, sedimentos del fondo, zonas hidrotermales etc., y decrecen con respecto a la distancia de las fuentes (Bruland y Lohan, 2004, Chester, 2003). El Pb, por ejemplo, con perfil tipo scavenging evidencia influencia antropogénica (atmosférica) y en el caso del Al, liberado al océano a partir de la disolución parcial de aerosoles, permite establecer el origen de los flujos de polvos atmosféricos. El Fe (TR= ~ 200 años) y Cu desarrollan éste tipo de perfil, aunque también muestran distribuciones híbridas (nutriente-scavenging) (Bruland y Lohan, 2004).

Los ET redox-sensibles, dependiendo de las condiciones en la columna de agua, muestran la acumulación o liberación como el U, Re, V y el Mo entre otros y en los sedimentos en la zona de oxígeno mínimo (ZMO) (Brumsack, 1989).

2.1.4. Estimación experimental de las fases químicas a las se asocian los ET en el material sólido (materia suspendida particulada, materia particulada en hundimiento y sedimentos)

Los materiales particulados en suspensión y en hundimiento finalmente forman parte de los sedimentos marinos que ocupan el 70% de la superficie terrestre (Konhauser, 2007). La mezcla diversa de partículas con distinta composición como carbonatos de calcio y magnesio, yeso, anhidrita, oxhidróxidos de Fe y Mn, materia orgánica, sulfuros metálicos insolubles, cuarzo, alumino-silicatos más los contaminantes antropogénicos (Salomons y Förstner, 1984), los hace tener diferente solubilidad en el agua marina. En numerosos estudios se indica que la forma química específica de los metales, la concentración total, las fases y solubilidad de las partículas a las cuales están co-ligados los metales controlan fuertemente su geomovilidad (fase sólida-fase líquida), así como el potencial de toxicidad (Galán *et al.*, 2003). Para discernir sobre lo anterior, existen diferentes esquemas de extracción secuencial (Salomons y Förstner, 1984; Tessier *et al.*, 1979; Baldi y Bargagli, 1984; Demina *et al.*, 1985; 2006; Horowitz, 1991; Jonathan y Ram, 2003) que utilizan reactivos con grado de disolución distinto, liberando los metales de las fases de una matriz sólida. Algunos métodos usan simplemente agua marina, otros un tratamiento con dos ó más pasos de extracción (acidificación con hidroxilamina y peróxido de hidrógeno). Esto con la finalidad de liberar de los componentes fácilmente solubles, los ET susceptibles para la captación biológica y en consecuencia generan efectos ecotoxicológicos. Otras lixiviaciones determinan asociaciones específicas, por ejemplo, entre los ET y la pirita (FeS_2) que se forma en sedimentos finos, anóxicos y enriquecidos en materia orgánica (Billon *et al.*, 2001; Huerta-Díaz y Morse, 1992; Otero *et al.*, 2003). En esquemas más completos se incluyen extracciones para distinguir las asociaciones con óxidos e hidróxidos de Fe y Mn, fracción orgánica y ligada a sulfuros y fracción litogénica ó mineral residual.

2.1.5. Materia suspendida particulada (MSP) como fuente de elementos traza (ET) al océano

Por convención, la MSP incluye a todos los sólidos (orgánicos e inorgánicos) suspendidos con un tamaño mayor a $0.45 \mu\text{m}$ (Libes, 1992; Millero, 1996). La concentración promedio de la MSP en el océano es de $10 - 20 \text{ ng l}^{-1}$ y en la zona costera, mares marginales y estuarios puede incrementarse en tres órdenes de magnitud (Chester, 2003). Sus componentes litogénicos, biogénicos y autigénicos exponen una distribución vertical con máximas concentraciones en la capa superficial de la columna de agua, asociadas a los aportes continentales y a la productividad biológica de la zona fótica. En aguas intermedias la carga de MSP decrece y en aguas profundas (cerca del fondo) se incrementa la carga de las partículas en suspensión (Chester, 2003) referido como capa nefeloide.

La importancia de la MSP oceánica, tanto las partículas finas ($0.45 \mu\text{m} < \text{diámetro} < 100 \mu\text{m}$) (Chester, 2003; Millero, 1996) como los “macroagregados” (“nieve marina” con tamaño $>100 \mu\text{m}$) es su función como fuente y/o sumidero de ET (Chester, 2003), carbono y nutrientes en la columna de agua y los fondos sedimentarios (Fowler y Knauer, 1986). La transferencia de éstas partículas es variable, de acuerdo a la ley de Stokes las partículas finas se depositan a una tasa de 0.5 m día^{-1} (Chester, 2003) mientras que la “nieve marina” (agregados bióticos-abióticos) tiene una velocidad de hundimiento rápida, desde 1 m d^{-1} hasta 1000 m d^{-1} con tasas promedio de $50 -150 \text{ m d}^{-1}$ (Fowler y Knauer, 1986). Durante su hundimiento están sujetos a procesos de disgregación física y biológica que regula el tamaño, cuando son consumidos por el zooplancton y necton, son remineralizados liberando elementos traza y nutrientes a la columna ó el sedimento (Hietanen, 1998).

2.1.5.1. Aportes fluviales de los ET al océano

Los elementos mayores y traza en sus formas particuladas y disueltas son mayormente incorporados al océano a través de las descargas fluviales. En general, la composición y concentración de los flujos de elementos mayores y traza en aguas naturales dependen de la geología de la cuenca de drenaje, de los procesos de

intemperismo y lixiviación, de sus interacciones con la descomposición de la materia orgánica, de su entrada vía atmosférica, tanto depositación húmeda como seca, más la interacción físico-química con los contaminantes (Chester, 2003). Los flujos de elementos (mayores y traza) por aguas naturales se integran primeramente a los ambientes costeros como lagunas, estuarios y plataformas continentales y finalmente son incorporados a los ciclos biogeoquímicos marinos. Las estimaciones de éstos flujos parten de la concentración del elemento multiplicado por la tasa de descarga (Bruland y Lohan, 2004). Particularmente la concentración de los ET en forma disuelta es difícil de estimar, debido al comportamiento no conservativo de algunos elementos, su alta reactividad (reacciones redox) en comparación con los iones mayores (conservativos), así como su concentración. Las concentraciones de los ET disueltos varían desde fmol kg^{-1} (ejemplo, iridio) a unos cuantos $\mu\text{mol kg}^{-1}$, comparados con la concentración de los elementos mayores, por ejemplo el Na $0.5 \text{ moles kg}^{-1}$ (15 órdenes de magnitud mayor) versus 0.5 fmol kg^{-1} de concentración de iridio. La mayor reactividad de los ET disueltos en el océano causa la formación de sus fases sólidas (autígenas), que pueden ser adsorbidos sobre las partículas o resolubilizados y co-precipitados como coloides (fase sólida) de oxihidróxidos y compuestos órgano-metálicas (Libes, 1992). Posteriormente, pueden flocular y ser sedimentados enriqueciendo el sustrato marino ó nuevamente removidos (diagénesis) y adicionados a otro compartimento de los ciclos en el océano. La materia suministrada como partículas (MSP) es en promedio $1.8 \times 10^6 \text{ g año}^{-1}$, de composición heterogénea y con distribución geográfica variable (Libes, 1992). Los constituyentes mayores (Taylor, 1964; Wedepohl, 1995) son aluminosilicatos, micas, piroxenos, anfíboles y arcillas, óxidos y sulfuros (de Fe, Mn y Al), en los cuales los ET se encuentran integrados en su estructura cristalina. De manera que las distintas fuentes generan diferencias geoquímicas en las cuencas de depósito, por ejemplo en los mares marginales de China caracterizados por grandes descargas fluviales de $4.5 \times 10^8 \text{ t año}^{-1}$, se distinguen por la contribución de aluminosilicatos y cuarzo hasta del 60% en forma de MSP, versus el 10% de éstos mismos componentes al Océano Atlántico (Chester, 2003). Es particularmente importante el contenido de arcillas minerales, que son asociadas ampliamente con altos contenidos de ET (Windom *et al.*, 1983). Su estructura cristalina básica es de Al,

O, Si, H, con oxígeno o silíceo al centro de un tetraedro ó un grupo hidroxilo o Al (octaedro), les permite un arreglo de capas continuas alternadas, en su superficie los átomos de oxígeno les otorga una alta electronegatividad atrayendo a los cationes en solución y propiciando el enriquecimiento de las arcillas minerales con ET, éste proceso es conocido como adsorción (Libes, 1992). En cambio, los minerales carbonatados, cuarzo y feldespatos incluyen a los ET en sus estructuras cristalinas en menor proporción.

Aún cuando la MSP gruesa (arenas-gravas), naturalmente ligada a bajas concentraciones de ET, puede generar enriquecimiento en algunos ET como Ca, Hf, Nb, Ta, Th, U, W y Zr debido a sus flujos altos, depositación rápida y concentración elevada en las zonas costeras. De acuerdo a Fowler y Knauer (1986) la dispersión de los sedimentos grueso ocurre mediante el transporte lateral y resuspensión y por corrientes de turbidez, entonces las partículas gruesas son redistribuidas lejos de la costa y depositadas a mayores profundidades, generando una dilución de ET en el fondo marino.

Asimismo, litología específica como rocas metamórficas (serpentinicas) incorpora elementos como Cr y Ni, generando anomalías positivas de concentración, contrariamente concentraciones bajas de Co se asocian a de rocas ácidas (riolita-granito). Cuando los complejos litológicos alojan un yacimiento metálico, se generan sedimentos marinos costeros con contenidos altos de varios ET como Ag, Au, Cr, Cu, Ni, Pb y Zn. Característicamente, las rocas sedimentarias (75% de la superficie terrestre) están enriquecidas en ET, sus detritos se componen por metales alcalinos y alcalino- térreos (Na, Mg, K, Ca, Rb, Sr, Cs, Ba etc.) que en contacto con el agua del mar tienden a solubilizarse. De igual manera, forman complejos metal-orgánicos o son encapsulados por el fitoplancton o por organismos heterótrofos (filtración) y son parte del flujo de ET al ambiente marino (Fowler y Knauer, 1986). Adicionalmente a la naturaleza de los flujos de MSP, de su concentración e interacciones físicas y bioquímicas con otras partículas; el pH, Eh, salinidad, concentración de oxígeno (reacciones redox) del ambiente acuoso regulan los procesos de transporte, transformación y sedimentación de la MSP y ET asociados. Por ejemplo, en el Mar Negro, donde el pH es entre 8.03-8.30, los ET son coprecipitados como óxidos

hidratados generando anomalías en la composición del MSP y sedimentos (Yiğiterhan y Murray, 2008).

2.1.5.2. Aportes atmosféricos de los ET al océano

El aporte atmosférico (aerosoles) de ET y otros componentes del MSP depende principalmente de las tormentas de polvo que ocurren episódicamente en los grandes desiertos (Sahara, 200-260 millones de toneladas año⁻¹). “Las nubes” de polvo (hasta de 6 mg m⁻³) son transportadas miles de kilómetros mar adentro y precipitadas por procesos de depositación seca ó húmeda (Goudie, 2009), ésta última ocurre, cuando cierta cantidad de lluvia causa disolución de fósforo en la columna del aire cerca de la superficie del océano; y el P es incorporado al ambiente marino. De acuerdo a Buesseler *et al.* (1998), en regiones oligotróficas los florecimientos fitoplanctónicos son inducidos por la fertilización vía atmosférica de micronutrientes como el Fe, P y Zn entre otros, relacionados con los patrones de viento regionales (ejem., en el Mar Árabe) tipo monzón. De tal manera que los polvos representan una fuente principal de nutrientes a regiones oligotróficas, permitiendo que la actividad biológica no sea limitada por la falta de nutrientes. Al mismo tiempo los aportes atmosféricos (P disuelto) promueven la fijación de N₂, que a su vez generan producción nueva en las capas superficiales del océano (Ridame *et al.*, 2002).

2.1.6. Composición y generación interna de la MSP y ET en el océano

2.1.6.1. Componentes biogénicos de la MSP y su asociación con los ET

La MSP de origen biogénico marino está constituida por una variedad de componentes, partes duras del fitoplancton, zooplancton (CaCO₃ y ópalo), pelotillas fecales (ciliados, protozoarios, foraminíferos, radiolarios etc.), mudas y mucus y otras excreciones, incluyendo las partículas de exopolímeros transparentes (Transparent Exopolymer Particles-TEP) a los que se asocian los elementos esenciales N, Ca, Si y P más los ET. La concentración de elementos traza en las partículas biogénicas se lleva a cabo durante la incorporación misma de los macro-nutrientes (PO₄³⁻, NO₃⁻, NO₂⁻, SO₄²⁻)

disueltos por los organismos marinos (fitoplanctónicos) autótrofos y el subsecuente pastoreo por los heterótrofos. En éste proceso ocurre particularmente cuando el fosfato es asimilado (tejidos y esqueleto) y al mismo tiempo se incorporan muchos ET clasificados como micronutrientes (Libes, 1992), por ejemplo: Cd, Co, Cr, Cu y Fe (Chester, 2003), algunos son requeridos (Mn, Fe, Co, Ni, Cu y Zn) para el crecimiento del fitoplancton y considerados bioactivos. Algunos otros metales son removidos desde la columna de agua por adsorción y co-precipitación sobre las superficies orgánicas, éstas a su vez forman los grandes agregados conocidos como “nieve marina” que incluyen también componentes inorgánicos, normalmente recubiertos por una película orgánica. De acuerdo con Libes (1992), la mayor parte de la materia particulada en el océano se caracteriza por pequeñas cargas electronegativas lo cual les permite atraer cationes metálicos sobre sus superficie, y por lo tanto partículas individuales ó macroagregados (en su mayoría de composición biótica) son un mecanismo de flujo, distribución y concentración los componentes mayores y elementos traza al fondo oceánico. Las grandes partículas en hundimiento o partículas individuales varían en talla ($> 100 \mu\text{m}$ -hasta unos cuantos mm), composición, densidad y forma y por lo tanto su hundimiento varía desde <1 a $>1000 \text{ m d}^{-1}$. Además, debido a los factores mencionados, durante el hundimiento tanto los componentes individuales o las agregaciones, son remineralizados y pueden ser fragmentados abióticamente (procesos físicos), degradados químicamente y consumidos nuevamente por microorganismos (bacterias, fitoplancton) y necton. En el caso de las bacterias quimio-heterótrofas, éstas obtienen su energía para sus procesos metabólicos a partir de la reducción de metales traza y metaloides, incluyendo a elementos potencialmente tóxicos como el As (+5), Se (+6), Cr (+6) y U (+6) entre otros. Durante la bio-adsorción, bacterias especializadas forman minerales insolubles como la uraninita, mediante de la reducción de U (+6), en presencia de Fe (+3) disuelto (ión). En suma ésta bio-adsorción es parte también de la remineralización de materiales biogénicos y detritus inorgánico que ocurre en la nieve marina que es considerada como microsistemas. Cuando las partículas son remineralizadas, ocurre disolución-desorción de la materia (orgánica e inorgánica), que libera los ET a la columna de agua y nuevamente los elementos quedan disponibles para un nuevo ciclo biogeoquímico. De manera que como lo proponen Fowler y Knauer

(1986), los componentes biogénicos son scavengers pasivos y activos de los elementos traza a los fondos marinos.

2.1.6.2. Procesos químicos que generan la MSP y los ET particulados autógenos en la columna del agua

Los compuestos sólidos autógenos se originan a partir de los elementos disueltos en el agua de mar, formando partículas propias o más frecuentemente al interactuar con la MSP en suspensión. La formación de ET particulados depende de las condiciones óxicas, subóxicas ó anóxicas del ambiente marino (incluyendo la interfase: agua-sedimento), además del estado de oxidación y solubilidad de los metales. En particular, la remoción de elementos traza redox sensibles (Cd, Cu, Mn, Fe, Mo, U, V y Zn) es mediada por las concentraciones de oxígeno disuelto en el ambiente marino, la concentración de materia orgánica y la absorción de elementos por la materia orgánica o minerales autógenos (oxihidróxidos Fe y Mn, sulfato de bario, sulfuros) que propician la transferencia de los ET desde la columna del agua hacia los sedimentos. Por ejemplo, en condiciones oxigenadas el Mo, V y U tienden a ser más solubles y viceversa, en un ambiente reductor formarán ligandos orgánico-metálico y otros precipitados autógenos como UO_2 , V_2O_3 o $V(OH)_3$ y/o eventualmente serán removidos por procesos de adsorción sobre las superficies de minerales insolubles como barita, carbonatos, oxihidróxidos de Fe-Mn o fragmentos biogénicos entre otros (Algeo y Maynard, 2004, Tribovillard *et al.*, 2006), generando enriquecimientos en las facies sedimentarias.

En algunos ambientes marinos la alta bioproductividad (márgenes continentales de Omán y Namibia) genera una disminución pronunciada de O_2 disuelto en la columna de agua, denominada zona de mínimo de oxígeno (ZMO), produciendo un flujo alto de MPH con una consecuente baja tasa de remineralización de la MOP y una tasa alta de sedimentación (Brumsack, 2006). Durante las surgencias los ET son incorporados por los organismos formando fases sólidas autógenas y/o son adsorbidas o son removidas a los fondos sedimentarios (Böning *et al.*, 2004, Poulson, 2008) sobre partículas orgánicas e inorgánicas. Estos mecanismos de interacción biogeoquímica de los ET en condiciones limitadas de oxígeno disuelto $< \text{de } \mu\text{M } O_2$ y correlacionadas con las

surgencias costeras están documentados también frente a las costas de América del Norte y del Sur, desde el norte de Chile hasta el Noroeste de México (Böning *et al.*, 2004). En éstas zonas los procesos de remineralización de la MSP son más lentos y hay mejor preservación de las partículas enriquecidas en ET (debido a las condiciones redox) y finalmente enriquecen los fondos (ejem., Mo, Re y Ag). En condiciones de depleción de oxígeno en la interfase: agua-sedimento, los elementos redox-sensibles como el Mn y el Co son liberados de la columna sedimentaria hacia el agua intersticial ó suprayacente generando empobrecimiento de éstos elementos en los sedimentos. Contrariamente Cd y Mo se enriquecen en los sedimentos de la ZMO y por debajo de ésta se encuentran moderadamente acumulados (Böning *et al.*, 2004). En sedimentos anóxicos Mo, Re y Ag se encuentran enriquecidos. Otro ejemplo de ET de formación autógena y redox-sensible es el U, que en condiciones oxigenadas está en solución como U (+6) (uranil tricarbonato), pero en condiciones anóxicas el U (+6) se reduce a U (+4), ésta forma se hidroliza fácilmente y se captura por las partículas favoreciendo remoción de U al fondo marino (Nameroff *et al.*, 2002; McManus *et al.*, 2006).

2.1.7. Concentraciones de los ET en MSP y de los ET particulados

Estimar las concentraciones de los elementos traza en el MSP es técnicamente difícil debido a las bajas concentraciones de la MSP en el océano (10-20 ng l⁻¹), usualmente son un orden de magnitud menor que las concentraciones disueltas (Chester, 2003). Como se ha descrito, la composición química de la MSP se relaciona a la composición de las principales fuentes (biogénica, litogénica, autógena y otras) de elementos disueltos y sólidos al sistema acuático, y además éste es un mecanismo principal en la regulación de la composición del agua marina (Chester, 2003). Posteriormente los componentes primarios particulados (MSP) de composición y distribución heterogénea se integran a los ciclos biogeoquímicos en el ambiente marino. Así los ET particulados pueden ser movilizados por desorción desde las fases sólidas a la disuelta y/o son adsorbidos sobre las superficies del MSP, otra vía es la remoción por el zooplancton (Chester, 2003). En suma, todas las vías pueden precipitar ET en los fondos sedimentarios. Evidentemente los procesos dependen además de la química (condiciones redox) y física del ambiente y la MSP interactúa bajo condiciones

específicas con los solutos del agua marina generándose las ligaduras con los ET, también la MSP forma agregados (floculación) que posteriormente son precipitados al fondo. En los fondos sedimentarios, la resuspensión (corrientes, efectos gravitacionales) de las partículas influye en la removilización de los ET asociados. Asimismo, cuando MSP es influenciada con flujos hidrotermales, se generan cambios termo-químicos en la columna de agua que pueden liberar ET o enriquecer la MSP en metales. La MSP biogénica en general (50% del total de sólidos) está compuesta de carbonato de calcio y ópalo, más Al, Fe, Mn, Cu, Ni, Co, Cr, V, Ba, Sr, Pb, Zn Cd y Hg, pero son mayormente acumulados el Fe = Sr < Zn, Al < Ba < Cu < Ni y en menor % Pb, Mg y Cd (Chester, 2003). La MSP externa (terrígena) consiste principalmente de aluminosilicatos y cuarzo. Su concentración promedio indica que existen diferencias verticales y laterales de forma que el Al, Fe, Mn, Ni, Cr, V, Cu, Pb, Zn y Cd están en diferentes proporciones a nivel mundial, altas concentraciones de éstos elementos se reportaron en aguas superficiales del Mar de China, concentraciones intermedias en los márgenes del Atlántico Norte y bajos niveles en los océanos Atlántico e Índico. El Al, Fe y Zn son los elementos de mayor concentración, seguidos por Cu, Ni, Mn y Pb (Chester, 2003).

2.1.8. Elementos traza en los sedimentos marinos

Como se ha descrito, la concentración de los elementos traza en los sedimentos marinos depende de: la composición de las partículas que son introducidas y/o generadas *in situ* (procesos biogénicos o autógenos), de las características granulométricas, de la concentración de materia orgánica, de la tasa de sedimentación, de la distribución de los sedimentos y de su interacción con los procesos biogeoquímicos y físicos de la cuenca de depósito. En general la composición elemental de los sedimentos conserva la huella de su origen natural (litogénico, biogénico, hidrogénico y cosmogénico) y/o antropogénico. La composición elemental del material particulado aportado por los grandes sistemas fluviales al ambiente marino (Amazonas, Huanghe, Nilo, Colorado, Brahmaputra y otros) es relativa a las características regionales. Los ET de origen terrígeno típicos son: Cu, Zn, Ni, Cr, Co y Mn (Poulton y Raiwell, 2000). Aunque su concentración total (elemental) varía

ampliamente al igual que la fase química en la cual están incluidos. En otros ambientes como en el Mississippi, las descargas de Fe, Al, V, Cr, Cu, Mn y Ni son relativamente constantes y su composición es aproximada al promedio de las rocas cristalinas (Presley *et al.*, 1980). En éste sistema, los enriquecimientos de Zn, Cd y Pb están asociados con las actividades humanas. Los ET derivados del intemperismo de los márgenes continentales están incluidos en la estructura cristalina de los minerales, tanto en fracciones gruesas (menos reactivas) como en partículas finas (limo-arcillosas) con mayor asociación a los elementos traza debida a que generan ligandos con la materia orgánica y/o por adsorción de los ET sobre sus superficies (Presley *et al.*, 1980). En todos los trabajos de distribución y concentración de elementos traza en diferentes ambientes costeros, está documentado el incremento lineal de los ET con respecto a las fracciones finas del sedimento (<0.063 mm) (Mikulic *et al.*, 2008). Asimismo, altos contenidos de Cu, Zn, Fe, Pb y otros ET se relacionan con contenidos elevados de materia orgánica (MO) además de su relación con las partículas finas (Mikulic *et al.*, 2008). Aunque casos específicos muestran que altos flujos de MO diluyen las concentraciones de componentes principales como Al y Fe. En otros casos las huellas geoquímicas en los sedimentos marinos se superponen, ejemplo de esto es la “contaminación natural” relacionada con la ocurrencia de yacimientos minerales o peculiares tipos de roca (Dinelli *et al.*, 2005) más la huella de la “contaminación antropogénica” derivada de las actividades humanas. Asimismo, níquel y cromo pueden proceder de masas ofiolíticas o rocas ultramáficas con altos contenidos de MgO, sin embargo en áreas industrializadas también se reportan altos valores de Cr (sedimentos de ríos) junto a anomalías Cu, Pb, Zn, Ni, Cr y Mn que en la naturaleza ocurren en las estructuras cristalinas especialmente arcillas minerales, pero también ampliamente distribuidos en zonas con prácticas agrícolas, de tenería o textiles (Dinelli *et al.*, 2005) que finalmente son descargados al ambiente marino. En sedimentos marinos asociados al intemperismo de rocas carbonatadas, los minerales calcita, aragonita y dolomita de origen autigéno-biogénico están asociados a los ET como el Ca, Ba y Sr. También se encuentran sulfuros metálicos asociados a drenes derivados de depósitos marinos (evaporitas) relativamente recientes (Dinelli *et al.*, 2005) y se pueden detectar además del calcio, bario y estroncio altos contenidos de azufre.

2.1.8.1. Composición general y tipos de sedimentos marinos

Los sedimentos marinos han sido clasificados en base a sus características geoquímicas (Chester, 2003), los rasgos topográficos del fondo marino como el quiebre de la plataforma continental, es un rasgo que divide en dos principales ambientes de depósito el océano, éstos son: a) sedimentos costeros, y b) sedimentos de mar profundo, usualmente depositados a profundidades ≥ 500 m.

Los sedimentos costeros (neríticos) se depositan en una diversidad de ambientes y condiciones físicas, químicas y biológicas. Los fondos sedimentarios costeros son una mezcla variable de partículas de distinto origen terrígeno, biogénico, principalmente conchas, y autógeno más carbón orgánico $\leq 5\%$. El tamaño de grano de las partículas incluye desde gravas y arenas, éstas últimas cubren el 70% de las plataformas y son predominantemente relictas (Emery, 1968 en Wilson *et al.*, 2008), hasta limos y arcillas (clorita, kaolinita y smectita=montmorillonita principalmente) (Chester, 2003) en proporciones variables. Normalmente, están distribuidos en la plataforma y talud continental e incluso alcanzan el pie del continente (continental rise). En algunas plataformas dominan los sedimentos terrígenos, pero en otras regiones los componentes carbonatados predominan. La tasa de sedimentación es alta (>1 cm por 10^3 años) y puede generar anoxia a profundidades someras. La diversidad de ambientes sedimentarios costeros desde óxicos hasta anóxicos y de los procesos biogeoquímicos *in situ*, generan diferente composición sedimentaria. Por ejemplo, la geología regional que en ocasiones aloja depósitos minerales, puede generar sedimentos altamente enriquecidos en Cu, Co, Zn, Ni y U entre otros (Rodríguez Figueroa, 2004). En ambientes dominados por arcillas, algunos ET como el Cr, Co y Ni tienen mayor asociación con la smectita (arcilla), relacionada a su mayor área superficial, además pueden ser coprecipitados con Fe (oxihidróxidos) y concentrarse (Cox *et al.*, 2003). Otros metales como el Cu, tienen mayor concentración en illita etc. En contraste, la sedimentación en el ambiente de mar profundo comprende en su mayoría partículas de menores a $1 \mu\text{m}$ (60-70%) (Libes, 1992) hasta $2 \mu\text{m}$ denominadas arcillas pelágicas de origen terrígeno con mayor influencia del transporte eólico (Libes, 1992) más las arcillas hidrogénicas (montmorillonita, glauconita y zeolitas como phillipsita, gohetita y clinoptinolita) formadas por la precipitación (autógena) de los

solutos del agua marina, también oxihidróxidos polimetálicos y nódulos de Fe y Mn. Otros componentes mayores son los biogénicos, detritus de carbonato, sílice y ópalo principalmente, más impurezas de Mg y ET, fosfatos (apatita, quitina), barita (BaSO_4), celestita (SrSO_4) y aragonita, en conjunto todos los componentes determinan en parte la composición química de los sedimentos del fondo (Chester, 2003). Los sedimentos de mar profundo se dividen en hemipelágicos y pelágicos. Los sedimentos hemipelágicos son más de composición inorgánica, incluyen arcillas litogénicas-autigénicas, detritus de los glaciares, turbiditas y arenas minerales, más el material biogénico (silíceo o carbonatado) y carbono orgánico (C_{org}) en baja concentración (1-5%, 2% o menos de 1% en promedio). La sedimentación es intermedia, controlada por los procesos de transporte lateral a profundidad (corrientes de turbidez, geostróficas, oceánicas etc.) y vertical (superficie-fondo) por flujos advectivos. En éste ambiente las condiciones reductoras dominan la columna sedimentaria (arcillas gris-verdosas), pero también muestran una capa delgada de sedimentos rojizos, debida a condiciones de oxidación. El espesor de la capa oxigenada está en un rango de pocos centímetros hasta 1 m (Chester, 2003). Los sedimentos pelágicos se componen por arcillas rojas < 2 μm (Pacífico Norte de origen litogénico y en el Pacífico Sur hidrogénicas), además de oozes calcáreas o silíceas y C_{org} entre 0.1-0.2%. Éstos materiales se mantienen en suspensión largos periodos hasta su lenta precipitación de unos pocos mm por cada 1000 años en el océano abierto, con gran influencia de procesos biogeoquímicos durante su hundimiento pero, sin derivación por corrientes de fondo. La influencia de la capa óxica se extiende desde 1 metro hasta algunas decenas de metros en la columna sedimentaria (Chester, 2003).

Las oozes (calcáreas y/o silíceas) se asocian con alta productividad biológica, su distribución se limita por factores de profundidad, los límites de disolución del carbonato y sílice, el área de las partículas, el CO_2 disuelto en la columna de agua y otros. Los sedimentos carbonatados se presentan en el Pacífico Ecuatorial y Sur (áreas templadas y tropicales) y dominan la cuenca del Océano Atlántico, mientras que los sedimentos silíceos se depositan formando un anillo circumpolar Antártico (Burdige, 2006; Chester, 2003) y Ártico, en ambos dominan oozes de diatomeas y en el Ecuador oozes de radiolarios. Estos componentes de los ambientes pelágicos diluyen a los ET en los

sedimentos, puesto que están empobrecidos en ET. El Sr es una excepción. Este elemento, análogo químico de Ca, se incorpora a los carbonatos enriqueciendo los fondos al igual que el Mg incluido en la composición de dolomitas. El Mn, Cu, Ni, Co y Pb están enriquecidos en el océano profundo en relación a los lodos costeros y tienen mayor extensión en el Pacífico que en el Atlántico (Chester, 2003). En depósitos bio-silíceos, el Al (+3) está estructuralmente incorporado en las frústulas de las diatomeas en lugar del Si (1 átomo de aluminio a 70 átomos de silíceo), lo cual hace que la solubilidad de éstas partículas sea menor. Además del enriquecimiento de Cd y P, otros elementos traza como Zn, Ni, Cd o Cu (micronutrientes) pueden ser transferidos dentro del bio-ciclo y concentrarse en el sedimento (Brumsack, 2006). Un ejemplo es el enriquecimiento de Ba en los sedimentos del Pacífico ecuatorial, que además es utilizado como proxy de productividad (Goldberg y Arrhenius, 1958 en Brumsack, 2006). Las ooze silíceas contienen Fe y Mn en niveles relativamente altos (mayores que la corteza), al igual que el Cu, Ni y Zn, evidenciando su acumulación como micronutrientes por el planctón. Además las condiciones óxicas cerca del fondo, propician contenidos elevados de Mn (Burdige, 2006; Chester, 2003; Libes, 1992).

Los sedimentos autógenos pueden tener diferente naturaleza. Por ejemplo, los sedimentos metalíferos aparecen en las cercanías de zonas hidrotermales y son de amplia distribución en el Pacífico Oriental (Burdige, 2006).

Los nódulos de hierro y manganeso (autógenos-hidrotermales) están enriquecidos en Cu, Ni, Co y Zn y se distribuyen en cordilleras mesoceánicas. El hierro y el Co, Cu y Zn se concentran en lodos volcanoclásticos, mientras que el Mn y Ni muestran enriquecimientos también en las arcillas pelágicas.

2.1.8.2. Granulometría de los sedimentos, materia orgánica y reactividad química

Los sedimentos marinos muestran marcadas diferencias de textura (tamaño, forma, arreglo intergranular y composición). El tamaño de las partículas es fundamental para entender aspectos dinámicos durante el transporte y sedimentación de las partículas (Poppe *et al.*, 2006). Además debido a que las plataformas continentales están cubiertas por sedimentos del tamaño de las arenas (>50%), con diámetro medio

entre 100 y 300 μm , Wilson *et al.* (2008) proponen que en general esto produce una ventilación de los sedimentos y en consecuencia una interacción sedimento-agua del fondo sedimentario. Tal efecto tiene implicaciones en los procesos biogeoquímicos de los sedimentos superficiales y de la columna sedimentaria. El diámetro promedio de las arenas, de acuerdo a Wilson *et al.* (2008), se transporta fácilmente por los flujos de fondo y con tamaños inferiores se aumenta la cohesión y por lo tanto disminuye el transporte. Asimismo, tamaños más grandes son difícilmente transportados dado relación peso/área superficial. En los ambientes costeros la distribución de las partículas es producto entre otros factores del transporte diferencial, el cual depende como se describió del tamaño de grano además de la acción del oleaje, corrientes litorales, de fondo etcétera. El análisis granulométrico del material inconsolidado de los sistemas marinos es indispensable en geoquímica, puesto que el tamaño de grano afecta: la reactividad (reacciones cinéticas agua-sedimento, partícula-sedimento) de las partículas, las afinidades con otros sólidos y con los solutos del agua de mar, así como interviene en los procesos de migración de elementos (ejemplo, metales pesados) incluyendo contaminantes (disueltos-particulados). En compilaciones recientes sobre características granulométricas ha sido encontrado que en un mismo ambiente sedimentario existe una relación intrínseca y variable entre la distribución de tamaño de las partículas, las concentraciones de materia orgánica y la reactividad de los sedimentos. En general, se conoce que la adsorción de varios ET sobre las partículas depende de la razón del área de superficie al diámetro de la partícula. Las partículas más finas tienen mayor capacidad de adsorber a los ET desde la solución acuosa. Por esta razón ocurre mayor acumulación de Pb en sedimentos de tamaños finos de la parte del Mar del Norte alejado de las fuentes de aporte de éste elemento (Kersten y Klatt, 1988).

Además, las partículas finas muestran casi siempre mayores contenidos de materia orgánica, sobre todo en lagunas y bahías costeras, favoreciendo también la acumulación de varios ET en los sedimentos. Los principales aportes de materia orgánica (MO) terrestre (particulada y disuelta) son introducidos al océano por las descargas de los principales sistemas fluviales, humedales y por transporte atmosférico. Una vez en el ambiente marino, la MO terrestre se mezcla con la materia orgánica de

origen marino, y ésta normalmente queda restringida al sistema costero. Sin embargo, en el océano abierto, la materia orgánica deriva de la producción primaria marina, que a su vez es la fuente de energía de los organismos heterótrofos. Los principales componentes de las moléculas orgánicas corresponden a la fórmula $C_{106}(H_2O)_{106}(NH_3)_{16}PO_4$, pero varían ampliamente en estructura y peso, por ejemplo los hidrocarburos son moléculas ligeras y el metano es de alto peso molecular (Libes, 1992). Además del carbono, oxígeno e hidrógeno hay menores concentraciones de nitrógeno sulfuro y fósforo que se generan durante reacciones metabólicas. De manera que la distribución de los componentes orgánicos está regulada por la actividad de los organismos marinos (Libes, 1992). Los componentes orgánicos tienen influencia sobre la biogeoquímica de los sedimentos, intervienen en el incremento de cohesión entre partículas, en el transporte del sedimento, en la interacción agua-sedimento y procesos diagenéticos entre otros. Asimismo, la presencia de materia orgánica en el fondo sedimentario altera físicamente la columna, mediante la bioturbación, que en general homogeniza las capas sedimentarias y permite el aporte de O_2 modificando las reacciones de óxido-reducción en el sedimento. Durante el hundimiento, las partículas son recubiertas por biopelículas generando una carga neta negativa y la capacidad de adsorción de cationes (ET) disueltos de la columna, y este proceso es fundamental para la remoción de ET disueltos hacia la fase particulada. La importancia biológica de los componentes orgánicos es que al recubrir micropartículas (orgánicas e inorgánicas) promueven la formación de agregaciones mayores "nieve marina", durante su hundimiento éstas remueven carbono y nutrientes de la capa fótica y sustentan energéticamente las comunidades bacterianas y algales que se adhieren o integran a las macropartículas. Este proceso (formación de biopelículas y macroagregados) permite el incremento de tamaño de las partículas y un cambio en la sucesión de los consumidores de las mismas. Los macroagregados son ingeridos por grandes consumidores (crustáceos) y microorganismos especializados como los protozoarios (Hietanen, 1998) que se desarrollan a expensas de los herbívoros. En general la materia orgánica es generada, consumida, remineralizada y finalmente sedimentada donde está sujeta a nuevos procesos (diagénesis), que permiten continuar su ciclo en el medio ambiente marino. De acuerdo a Libes (1992), los componentes orgánicos

constituyen un pequeño reservorio elemental con gran influencia en los ciclos biogeoquímicos del océano.

2.1.8.3. Normalización de los contenidos de los ET en los sedimentos marinos y los factores de enriquecimiento

Para inferir la procedencia de las concentraciones de los ET en los sedimentos, eliminar el efecto de la dilución de sus concentraciones por los materiales inertes (cuarzo, sílice biogénico o carbonatos), disminuir la influencia del tamaño de grano, mineralogía específica de un área y otras heterogeneidades del material sedimentario se aplica la normalización de las concentraciones de los ET, utilizando un elemento de referencia (Al, Li, Cs, Sc y otros), asociado fuertemente a los aluminosilicatos (Loring, 1991). Éste procedimiento permite distinguir enriquecimientos y empobrecimientos de los ET en el ambiente sedimentario. Las concentraciones de ET en los sedimentos son normalizadas calculando sus factores de enriquecimiento (FE) (Taylor, 1964; Loring, 1991) a partir de la siguiente ecuación:

$$FE = ([EI] / [Al])_{\text{sedimento}} \cdot [EI] / [Al]_{\text{corteza}}$$

[EI] es el contenido del ET en la muestra de sedimento o en la corteza en mg kg⁻¹ y [Al] es el contenido de aluminio en la muestra de sedimento o en la corteza en mg kg⁻¹.

Los valores de FE cercanos a la unidad (1) muestran la procedencia terrígena del elemento. Los ET con FE < 1 corresponden a los materiales terrígenos con una disminución de la concentración del elemento dado con respecto a su concentración en la corteza. Los ET con valores de FE > 1 muestran enriquecimiento, asociado con la contaminación natural o antropogénica. Para elementos considerados como micronutrientes, el incremento de los FEs de Cd, Cu, Ni, Sr, Ba entre otros elementos; puede indicar zonas de alta productividad y también condiciones paleoambientales. Los enriquecimientos de los ET redox-sensibles se relacionan con las condiciones de oxidación y reducción dentro de la columna o en las aguas intersticiales de los sedimentos (Brumsack, 2006). El molibdeno, U y V, por ejemplo, se enriquecen bajo condiciones subóxicas (Poulson, 2008). Usando los valores de FE, se pueden inferir

ambientes totalmente anóxicos (con exceso de H₂S), que favorecen al enriquecimiento de los ET calcófilos en la piritita FeS₂ y sulfuros insolubles (Cd, S, CuS, PbS y ZnS) (Brumsack, 2006). El cálculo de los FEs de los ET es una herramienta útil que permite distinguir diferentes señales y relacionarlas con algún proceso biogeoquímico específico, como los sedimentos metalíferos de formación hidrotermal (Chester, 2003; Lilley et al., 1995).

2.1.8.4. Normalización de los elementos de las tierras raras (ETR)

En los sedimentos marinos los patrones de la concentración de los ETR (La-Lu), su distribución espacial y/o vertical se utilizan como trazadores de varios procesos geológicos (Elderfield *et al.*, 1990). Los ETR tienen comportamiento químico similar predecible debido a su configuración electrónica y estado de oxidación +3, excepto para el Ce (+4) y el Eu (+2). Las ligeras variaciones de su concentración resaltan: la procedencia (petrogenética, hidrotermal, autógena o antropogénica) de los sedimentos, los patrones de circulación oceánica y los procesos en las cuencas marinas. Los patrones de los ETR permiten inferir la influencia antigua o reciente de sistemas hidrotermales (Alekseev *et al.*, 1998; Chaillou *et al.*, 2006; Elbaz-Poulichet y Dupuy, 1999; Olmez *et al.*, 1991; Ravichandran, 1996; Shumilin *et al.*, 2002a; 2005). Adicionalmente, una determinada huella geoquímica de los ETR indicará también modificaciones post-depositacionales (diagénesis). La señal geoquímica puede mantenerse intacta o cambiar dependiendo del lantánido (ejem., Ce y Eu), de sus interacciones con el ambiente y de las variaciones (oxigenación-reducción) en el sistema indicando sus tendencias recientes o históricas. Para inferir alguno de estos procesos, se utiliza una comparación estándar clásica del contenido promedio de los ET en la lutita norteamericana (North American Shale Composite, NASC) (Taylor y McLennan, 1985) normalizando con las concentraciones de ETR disueltos en el agua del mar, obteniendo la huella (firma) geoquímica particular. El patrón típico del agua de mar se caracteriza por enriquecimiento de ETR pesados versus un decremento notable de ETR ligeros y una fuerte depleción de Ce (De Baar *et al.*, 1985; Goldberg *et al.*, 1963). La anomalía negativa de Ce en agua de mar oxigenada se forma a partir de la oxidación del Ce (+3) disuelto a Ce (+4), el cual se precipita con las partículas. Los

ETR pesados disueltos se acumulan en mayor proporción que los ETR ligeros debido a su mayor capacidad de formar los complejos inorgánicos con los constituyentes disueltos del agua de mar como los carbonatos (De Baar *et al.*, 1985; Goldberg *et al.*, 1963; Lacan y Jeandel, 2001; Murphy y Dymond, 1984; Nozaki y Sotto, 2003).

La concentración de los ETR en sedimentos terrígenos en la periferia del océano es similar al patrón de las lutitas con cambios mínimos (Elderfield *et al.*, 1990). También la concentración de ETR en el material particulado de la Bahía de San Francisco mostró la firma típica de la lutita (Volpe *et al.*, 2002). Los patrones normalizados de las aguas superficiales del Océano Pacífico Noroeste muestran un incremento en la concentración absoluta de los ETR, relativos a su abundancia en aguas oceánicas, ésta variación indica que los ETR disueltos son introducidos desde el continente (Asia) por vía atmosférica (Greaves *et al.*, 1999). En aguas más oceánicas, los patrones cambian de un patrón con enriquecimiento de ET ligeros a un patrón plano, un moderado enriquecimiento de ET medios y un ligero enriquecimiento de ETR pesados, lo que indica menor aporte de polvos atmosféricos y la mayor influencia del agua del mar. Los patrones de ETR varían también por efectos de disolución parcial de polvos (Greaves *et al.*, 1999) y pulsos estacionales de los aportes, entre otros.

Como se describió, las diferencias de concentración en el material sedimentario marino, entre los ETR ligeros y pesados (la razón La_n/Yb_n alta), proveen evidencias del origen y pueden ser útiles para inferir las tendencias históricas (paleoceanografía) o recientes (Hedrick, 1995; Olmez *et al.*, 1991; Pattan y Jaunari, 2001; Sholkovitz *et al.*, 1993). Los sedimentos biogénicos pelágicos (oozes silíceas y carbonatadas) adquieren la huella de ETR disueltos del agua oceánica, como los foraminíferos (Fleet, 1983). En otros ambientes asociados a minerales fosfáticos o sujetos a transformaciones metamórficas se distingue enriquecimiento de los ETR medios (Baturin *et al.*, 1987). También las zonas oligotróficas caracterizadas por arcillas rojas tienen anomalías positivas de Ce y ETR intermedias a causa de su adsorción y/o coprecipitación con los oxihidróxidos de Fe y Mn (Baturin *et al.*, 1987). Anomalías negativas de Eu, determinadas en sedimentos (Alekseev *et al.*, 1998), material particulado en hundimiento de La Bahía de La Paz (Rodríguez Castañeda, 2008), así como en sedimentos del Océano Pacífico y en partículas en hundimiento en la Trinchera de

Japón (Otosaka y Noriki, 2000), se asocian al aporte del polvo y arrastres vía fluvial de los materiales sedimentarios (Reheis *et al.*, 2002). Asimismo, anomalías negativas del Eu se han cuantificado en agua de lluvia (Las Bermudas, en Delaware y Woods Hole) (Sholkovitz *et al.*, 1993). Las anomalías positivas de Eu, Ce y Sm se relacionan a fuentes volcánicas (Shimamura *et al.*, 2007). El enriquecimiento de Eu en sedimentos marinos resulta de la reducción Eu (+3) a Eu (+2) en condiciones de alta temperatura y presión, más el exceso de reductores (H₂S) durante la interacción del agua del mar con el basalto de las zonas de extensión del fondo oceánico. Los depósitos de sulfuros insolubles, concentrados cerca de la salida de los fluidos hidrotermales, generan anomalías negativas de Eu. La oxidación de los componentes disueltos de los fluidos durante su mezcla con el agua de mar oxigenada favorece la formación de oxihidróxidos de Fe y Mn, los cuales precipitan a los ETR desde la columna de agua circundante. En los patrones de ETR en suspensión se observa empobrecimiento de Ce, un decremento de ETR ligeros y anomalía positiva de Eu (Sherrell *et al.*, 1999). Por procesos de precipitación, las partículas autógenas forman las costras y sedimentos metalíferos, que por definición se componen por más del 10% de Fe en forma de óxidos amorfos (gohetita) con huellas específicos de ETR normalizados con la lutita, antes mencionadas (Lilley *et al.*, 1995).

2.1.8.5. ETR antropogénicos en los sedimentos costeros

Los aportes antropogénicos de ETR a los ambientes costeros marinos se generan por descargas de los desechos de la refinería de petróleo, incineración de combustibles, actividades mineras o industriales (producción de semiconductores), así como en la medicina (Bau y Dulski, 1996; Elbaz-Poulichet y Dupuy, 1999; Elbaz-Poulichet *et al.*, 2002; Hedrick, 1995; Kümmemer y Helmers, 2000; Nozaki *et al.*, 2000; Olmez *et al.*, 1991; Protano y Riccobono, 2002; Ravichandran, 1996, Shimamura *et al.*, 2007). En sedimentos superficiales de plataforma (San Pedro) Olmez *et al.* (1991) asocian la fuerte anomalía de concentración de ETR ligeros con las descargas de desechos líquidos derivados de la refinería de petróleo de Los Ángeles y el uso de zeolitas como catalizadores, a las cuales están asociados altos contenidos de ETR. Los patrones normalizados de los ETR, determinados en agua de las lluvias de zonas

urbanas (Tokio, Japón), contienen enriquecimientos de Eu, La y Gd. Las anomalías de lantano y gadolinio son originadas por los desechos de sustancias contrastantes que se utilizan en la de resonancia magnética (Shimamura *et al.*, 2007) y el Eu asociado al enriquecimiento en suelos. En la región de nuestro estudio los sedimentos superficiales de Santa Rosalía tienen patrones enriquecidos de los ETR ligeros y una clara anomalía positiva de Eu causada por el intemperismo del yacimiento de Cu, el cual es de origen hidrotermal, más el incremento debido a la fundición del mineral cuprífero (Shumilin *et al.*, 2005).

2.1.8.6. Distribución de ETR en diferentes fases de los sedimentos (lixiviación)

La movilidad de ETR en los sedimentos puede ser evaluada mediante técnicas de lixiviación secuencial. Resultados obtenidos por Dubinin, 2006 mostraron que 88-98% de los ETR se encuentran en las fases móviles, lo que explica prevalencia de formas adsorbidas de los ETR en sedimentos. Los ETR también se encuentran incorporados en fases residuales asociadas a los aluminosilicatos y oxihidróxidos de Fe y Mn. La anomalía negativa de cerio se registra durante la digestión total del sedimento, pero la anomalía positiva de Ce se observa en el extracto de Chester que disuelve a los oxihidróxidos de Fe y Mn y elementos asociados (Dubinin, 2006).

2.1.8.7. Diagénesis y su papel en la acumulación de los ET en sedimentos

La retención o removilización de los elementos traza en los sedimentos depende en parte de las transformaciones que ocurren en la columna sedimentaria posterior a su depositación. Estas son reguladas por los procesos físicos y químicos que actúan en tiempo cercano a la sedimentación de los materiales detríticos (Libes, 1992). Con el incremento de la carga sedimentaria (tiempo) y el sepultamiento profundo, otra serie de cambios tienen lugar en la columna de sedimentos. A los procesos que modifican las propiedades físicas y químicas del sedimento se les refiere como catagénesis y metanogénesis.

El balance geoquímico de los sedimentos ocurre principalmente por mediación de reacciones redox. Los microorganismos utilizan oxidantes específicos para la

degradación de la materia orgánica e impulsan el proceso diagenético. El primer agente oxidante utilizado es el O_2 disuelto seguido por la utilización secuencial de nitratos > óxidos de manganeso > óxidos de Fe > sulfato (oxidantes secundarios) (Alagarsamy *et al.*, 2005). De acuerdo al potencial redox del sedimento, los procesos diagenéticos son: a) tipo oxidante, (utiliza O_2 disuelto; b) tipo sub-óxico, (oxidantes secundarios) y c) anóxico, (sulfato=electrón aceptor). En el ambiente costero el flujo de MO es alto y rápido, generando una interfase redox en los primeros 5 cm del sedimento. Éste límite puede ser alterado por bioturbación o procesos físicos que incrementa el O_2 disuelto en aguas intersticiales, y la zona óxica a lo largo de la columna sedimentaria se extiende y homogeniza las distribuciones químicas (Libes, 1992). Cuando el agente oxidante (MO) es el oxígeno, el amonio, el fosfato, el CO_2 y sulfato son los productos. CO_2 se hidroliza generando ácido carbónico, más carbonato y bicarbonato en el agua intersticial y puede causar dilución del material calcáreo. En éste límite redox, el oxígeno oxida el amonio (NH_4^+) a nitrato (HNO_3^-) y la MO es oxidada por bacterias usando HNO_3^- , Mn (+4), Fe (+3), SO_4^{2-} o CO_2 . En presencia de oxígeno, la respiración aeróbica tiene el más alto rendimiento, y en la zona óxica el oxígeno será utilizado sobre los otros oxidantes.

En la zona subóxica el HNO_3^- se reduce a N_2 , Mn (+4) a Mn (+2) y Fe (+3) a Fe (+2), concentrándose estos productos con la profundidad. El Fe (+2) es resolubilizado de los oxihidróxidos, que son fases relativamente lábiles y en pequeñas fracciones el Fe está principalmente asociado a minerales cristalinos (fase residual), inaccesibles para las bacterias. Una vez reducidos los otros oxidantes, la sulfato-reducción (baja energía libre) por enzimas sulfato reductoras inicia generando un gradiente de H_2S (sulfuro de hidrógeno). A mayor profundidad se incrementa el CO_2 y hay una disminución de sulfato, por lo cual la materia orgánica se oxida por si sola en una reacción en la cual una parte del carbón se oxida a CO_2 y otra se reduce a CH_4 . Esta transformación es denominada metanogénesis.

Cuando la oxidación de la MO se produce por CO_2 , consecuentemente disminuyen las concentraciones de éste gas con la profundidad. El amonio aumenta con la profundidad por debajo de la capa sub-óxica, porque no hay oxígeno para remineralizarse a nitrógeno. El fosfato se remineraliza junto con la oxidación de la MO. También puede

ser solubilizado desde disolución de minerales como carbonato de calcio, hidroxiapatita y fluoroapatita. Al igual que otros productos de remineralización, las concentraciones de fosfato en el agua intersticial se regulan solo por la solubilidad del mineral y no por las reacciones redox.

En zonas oxigenadas con intensa bioturbación el oxígeno causa un desequilibrio temporal, si la bioturbación es lenta, la actividad microbiana recupera el equilibrio redox. Esto significa que zonas óxicas permanentes pueden establecerse alrededor de estructuras biológicas (madrigueras, conductos) que proporcionan altas tasas de oxígeno. Las madrigueras son sitios de intensa actividad microbiana ya que abundan las secreciones orgánicas. Esto genera como resultado resolubilización de metales como Fe y Mn que se precipitan en las paredes de éstos conductos.

La migración de metales traza está sujeta a procesos cíclicos de disolución y reprecipitación que producen enriquecimientos en los límites redox. Por ejemplo, el Fe es un constituyente mayor de minerales cristalinos y por lo tanto no es fácilmente movilizado. En sedimentos óxicos, el Fe se precipita como oxihidróxidos, el cual se solubiliza, cuando los sedimentos son sepultados por debajo del límite redox a mayor profundidad. El Fe^{2+} , por difusión hacia la superficie se reprecipita en el límite redox (presencia de oxígeno) como oxihidróxido nuevamente, éste proceso puede ser cíclico, si las condiciones del ambiente y los flujos de partículas se conservan. Si el flujo de Fe solubilizado como Fe^{2+} se difunde hacia abajo, se va a precipitar como carbonato. Zn, Ni y Co no participan en reacciones redox, porque ellos existen predominantemente con estado de oxidación +2. En la zona óxica estos forman complejos solubles con la materia orgánica disuelta y coprecipitan con hierro y manganeso como óxidos amorfos. En la zona sub-óxica, Zn, Ni, y Co precipitan como sulfuros dada su muy baja solubilidad de estos minerales.

En zonas altamente productivas, planicies de inundación y estuarios, también altos flujos de MO generan una zona anóxica y los sedimentos muestran gradientes químicos bien definidos. Por último, en el océano abierto los sedimentos superficiales son óxicos (Libes, 1992) debido a que la tasa de la MO es menor relativo al suplemento de oxígeno, aportado por circulación en el fondo.

La integración de oxihidróxidos recientemente formados (formas fácilmente reducibles de oxihidróxido de Mn y formas moderadamente reducibles de oxihidróxidos de Fe) en el sedimento durante la diagénesis temprana fue evaluada mediante la lixiviación química de Alargasamy *et al.* (2005).

2.2. Antecedentes regionales

2.2.1 Características generales del Golfo de California importantes para la depositación de los ET y su acumulación en los sedimentos del fondo.

El Golfo de California es un mar marginal (1100 km longitud, 100-80 km ancho) tipo evaporítico con condiciones árido-cálidas (Roden, 1964) y variaciones climáticas influenciadas por la topografía peninsular. Es parte de una provincia extensional, formada a partir procesos tectónicos distensionales y subductivos entre los límites de placas Pacífico y Norteamericana (15 ma). Aproximadamente hace 4.5 ma inició la apertura del proto-Golfo (en la boca actual del Golfo de California), durante la larga evolución tectónica las zonas de trincheras (subducción), sistemas de fallas, vulcanismo, deslizamientos transtensionales de placas etc., fueron modificándose hasta dar inicio al actual sistema de fallas de transformación y centros acreción oceánica, localizados actualmente en las cuencas axiales del SE del Golfo. La morfología del Golfo a ambos lados y a lo largo del eje central sigue la estructura continental adyacente. El margen oriental se caracteriza por plataformas amplias (continuación de las extensas planicies costeras) y por grandes sistemas fluviales cuyos ríos terminan en deltas. Sin embargo, específicamente la mitad sur del margen peninsular (desde la cuenca de Santa Rosalía, área de éste estudio, al norte, hasta la cuenca de San José del Cabo, al sur), es definido por Nava-Sánchez *et al.* (2001) como “borde continental peninsular de Baja California” (480 km longitud y 28 km ancho). Definido así por su morfología irregular, compuesta por una serie de islas separadas por cuencas y canales y una batimetría irregular generan diferentes patrones sedimentológicos (Nava-Sánchez *et al.*, 2001). Las características sedimentológicas además dependen de la proveniencia y características geoquímicas y físicas de los materiales desde las cuencas de drenaje, las cuales son pequeñas (Nava-Sánchez *et al.*, 2001), con

controles fluviales efímeros, torrenciales e intermitentes que originan el sistema de abanico-deltas que abastece el mar adyacente con sedimentos de grano grueso a muy grueso en la zona costera y lodos (limo-arcillosos) hacia el eje central del Golfo. La variabilidad geoquímica y sedimentológica de una cuenca de depósito está sujeta además a los procesos oceanográficos y físico-químicos del ambiente marino. También a la influencia de los rasgos morfológicos, como la existencia de la plataforma estrecha (8 km máximo) o inexistente en algunas cuencas marginales (Santa Rosalía, Guaymas, Carmen y otras) y taludes pronunciados (del Golfo) que en conjunto controlan parte de la sedimentación y tipos de sedimento (Nava-Sánchez, 1997). Estudios sedimentológicos anteriores caracterizan en general la granulometría y mineralogía de los sedimentos superficiales de todo el Golfo y calculan que la tasa de sedimentación es típicamente de 1-2 mm año⁻¹ (Anónimo, 1964, por ejemplo, van Andel *et al.*, 1964, Anónimo, 1991 y citas dentro de este). Los componentes sedimentarios dominantes son terrígenos, pelágicos y carbonatados con gran variación dentro de la cuenca y entre ellas, por ejemplo, en algunas se desarrollan sedimentos laminados, asociados a las zonas de mínimo oxígeno (ejem., Cuenca La Paz) (Nava-Sánchez *et al.*, 2001). La distribución de los diferentes tipos de sedimento es una consecuencia del transporte litoral del sedimento, erosión y movilización hacia profundidad entre otros procesos, regulados a su vez por la hidrodinámica (corrientes, oleaje, masas de agua, etc.) y las características ya descritas (geomorfología, tasa de sedimentación, fuente etc.).

2.2.2. ET en el Golfo de California

Los avances en geoquímica marina de los ET dentro del Golfo son insuficientes a la fecha. La mayoría de los trabajos se enfoca en las distribuciones espaciales de algunos elementos en los sedimentos superficiales de la parte somera de GC (Alto Golfo y Norte Golfo de California) (Daesslé *et al.*, 2002, 2004; Shumilin *et al.*, 2002a), de las bahías y lagunas (Bahía Concepción, Bahía de La Paz y Laguna de La Paz) y en menor número se aborda el análisis de perfiles verticales de ET (Dean *et al.*, 2004; Otero *et al.*, 2003; Shumilin *et al.*, 2000a) en núcleos de sedimentos, relacionados al sistema hidrotermal de la cuenca Guaymas o con aplicaciones paleoceanográficas

(Dean *et al.*, 2004). En la columna de agua del GC se tienen caracterizadas las distribuciones verticales de Cd y Fe disuelto, así como Mn disuelto y particulado (Delgadillo Hinojosa *et al.*, 2001, 2006; Díaz Rodríguez, 2008; Domínguez Rosas, 2008; Segovia-Zavala *et al.*, 2009, 2010). Delgadillo-Hinojosa *et al.* (2001) propusieron un mecanismo de enriquecimiento de Cd y nutrientes en la capa superficial del Golfo de California cerca de las Grandes Islas que involucra la circulación termohalina, el reciclamiento de la materia orgánica y la mezcla vertical intensa. Thunell (1998) caracterizó los cambios estacionales e interanuales (entre 1990-1996) de la composición general de la MPH (ópalo biogénico, carbonatos, carbono orgánico y material litogénico) y sus flujos en área de la Cuenca Guaymas a 500 m de profundidad. Además se generó una base de datos sobre concentraciones de algunos elementos mayores y traza en MPH, en las muestras de 1991 y 1992 (Dean, datos personales). Nameroff *et al.* (2002) analizan la geoquímica de Al, Ti, Fe, Mn, Cu, Ba, Cd, U, Mo, V y Re en agua, en MPH y en sedimentos en la plataforma y talud continental asociada a una fuerte ZMO frente a Mazatlán. Los datos de metales en fase disuelta y asociados a una columna con $< 5 \mu\text{mol/l}$ de O_2 (entre 235-785 m) muestran que Cd, P, Cu y Ba se incrementan con la profundidad sin afectación por el bajo oxígeno, Cd y P tienen correlación alta al igual que Ba con Si. Las concentraciones de Re, U, Mo y V son conservativas, sin remoción de la columna. Y los valores de U corresponden con valores oceánicos y comparables con la ZMO en el Mar Árabe (Nameroff *et al.*, 2002). En el MPH, el Mn, Mo, Cu, Cd y Ba se asocian parcialmente a un origen no-litogénico (biogénico-remineralización) y sin afectación por las bajas concentraciones de O_2 . Uranio y V son completamente no-litogénicos. Para U, V, Re no se conocen bien sus niveles en el fitoplancton, por lo cual el aporte biogénico no se puede sugerir contundentemente. En sedimentos superficiales a 310 m, Cd, U y Re se encontraron enriquecidos sugiriendo efecto diagenético, no muy claro pues no hay evidencias (amonio, alcalinidad, sulfuro) de que sea un ambiente más reductor que los sedimentos más someros. En general la ZMO participa en la acumulación de algunos ET en los sedimentos mediante la remineralización de las partículas biogénicas durante su hundimiento. Así como en la interfase agua-sedimento, en la columna sedimentaria la

diagénesis temprana de los elementos sensibles a los cambios de condiciones redox (Nameroff *et al.*, 2002) es el mecanismo para acumular ó liberar ET.

La geoquímica de los sedimentos superficiales de franja marina costera adyacente a la región minera de Santa Rosalía está parcialmente presentada en los estudios de Rodríguez Figueroa (2004), Rodríguez Figueroa *et al.* (1998), Shumilin *et al.* (2000b, 2005), los resultados de los cuales demostraron el fuerte enriquecimiento del material sedimentario (sedimentos de arroyo, playa, desechos sólidos y sedimentos marinos superficiales) en Cu, Co, Ni, Mn, Pb, U y Zn entre otros contaminantes, asociados a procesos naturales y antropogénicos. Sin embargo, no se evaluó la migración biogeoquímica de los ET desde la fase particulada hacia la disuelta y su posible impacto en el ecosistema. Y tampoco, los procesos y factores que controlan los contenidos de ET en los núcleos de la parte más profunda del golfo adyacente.

En la porción SE del GC (Cuenca Alfonso de la Bahía de La Paz) se determinó la variabilidad temporal de la composición y flujos de los componentes particulados (MPH) durante el periodo 2002 hasta 2005 (Aguirre Bahena, 2007; Silverberg *et al.*, 2006, 2007, 2008; Rodríguez Castañeda, 2008). Durante el periodo de estudio no se documenta periodicidad en las concentraciones de los ET, ni de los constituyentes mayores del MPH. El ~59 % de la varianza de la composición química de la MPH mostró 4 asociaciones de ET principales en la Cuenca Alfonso. La primera incluye Al, Cs, Fe, Mn, Sc y V, a los ETR ligeras y ETR medias La, Ce, Nd, Sm y Tb (excepto Eu), derivados principalmente de los aluminosilicatos, asociados a la geología regional (granitos, rocas sedimentarias y volcánicas). La segunda agrupa al Ni, Pb, Sb, U y los ETR pesados Lu and Yb de aporte atmosférico. La tercera asociación es de carbono inorgánico y orgánico, Ca, Cu y Ni, posiblemente relacionados a la productividad planctónica calcárea. La última asociación consiste de los elementos biogénicos Cd, Co, Se y Sr en asociación al C_{org} , que pueden reflejar la remineralización de las partículas biogénicas durante su hundimiento. El cálculo de los factores de enriquecimiento (FE) en la MPH (Cuenca Alfonso) mostró algunas diferencias del origen de la composición de las partículas. Algunos elementos redox-sensibles como el Mo y U con $FE > 1$ tienen posiblemente la influencia de la ZMO, y además los valores promedio de los FEs fueron mayores en 2002 de “Niño moderado” (McPhaden *et al.*, 2004), que

durante años normales 2003-2005. También se reportó un aumento de la concentración en MPH y del flujo de los ET particulados de origen terrígeno durante el paso de los huracanes “Ignacio” y “Marty”. Las contribuciones de los aportes de los elementos durante 29 días, afectados por los huracanes, fueron las siguientes: Sc (84 %) > Rb (83 %) > Fe (80 %) > Cs (77 %) > Tb (76 %) = Nd (76 %) > La (72%) > Zn (71 %) > Ce (70 %) > Lu (64 %) = Yb (64 %) > Sm (64 %) > V (59 %) > Mn (58 %) > Al (56 %) > As (51 %) con respecto a los promedios anuales, calculados para años sin evento de huracán.

3. JUSTIFICACIÓN

Los ciclos biogeoquímicos de los elementos son controlados por la interacción de procesos químicos, físicos, biológicos y geológicos de los océanos con los de la corteza y la atmósfera. Estos ciclos globales controlan los flujos de materia (particulada y disuelta) y energía entre éstos compartimentos mayores. En el ambiente marino, los sedimentos son el reservorio final de los elementos, sus patrones sedimentarios registran la variabilidad en espacio y tiempo de los procesos biogeoquímicos actuales y pasados, que controlan su composición, su acumulación y sus transformaciones así como la preservación de los ET en el sedimento o su intercambio con el sistema. Además, los sedimentos permiten inferir el impacto antropogénico, considerado como un factor importante de alteración de los ciclos biogeoquímicos naturales. En éste contexto, el estudio de la composición, distribución y concentración de ET de ambientes sedimentarios costeros con influencia antropogénica como el de Santa Rosalía es importante para distinguir entre características biogeoquímicas naturales del sedimento y modificaciones debidas a procesos de contaminación y sus posibles implicaciones.

4. HIPOTESIS DE TRABAJO

En el ambiente marino de Santa Rosalía, la geoquímica de los ET y la movilidad de los metales pesados potencialmente tóxicos, acumulados en los sedimentos, son reguladas principalmente por las fuentes terrígenas, los procesos biogeoquímicos in situ y la fuerte influencia del componente antropogénico.

5. OBJETIVO GENERAL Y OBJETIVOS PARTICULARES

5.1. Objetivo general

Analizar y describir cuantitativamente la geoquímica de los ET, identificar el papel de los procesos biogeoquímicos que intervienen en su acumulación, así como conocer el potencial de removilización de los metales pesados desde los sedimentos marinos hacia la biota de Santa Rosalía.

5.2. Objetivos particulares

- a) Analizar la concentración y distribución espacial de los componentes mayores y elementos traza en los sedimentos superficiales de Santa Rosalía.
- b) Evaluar la geomovilidad de los principales contaminantes en diferentes fases geoquímicas de los sedimentos superficiales de la zona costera de Santa Rosalía.
- c) Estudiar los perfiles de concentración vertical de los elementos traza en los núcleos de Santa Rosalía y parte adyacente del Golfo de California. Reconstruir la historia de su acumulación moderna, utilizando fechación de los núcleos con ^{210}Pb .
- d) Distinguir concentraciones y distribución de elementos traza en sedimentos de origen natural y antropogénico de la zona costera de la región minera de Santa Rosalía para conocer el grado de su contaminación.
- e) Analizar la concentración de ET en macroalgas, para conocer el grado de influencia por metales pesados desde el ambiente sedimentario.

6. ÁREA DEL ESTUDIO

De acuerdo con la fisiografía regional, el distrito minero de Santa Rosalía está ubicado en la porción central del Golfo de California, de manera que las condiciones de mar marginal de tipo evaporítico (1 m/año) del Golfo adyacente a márgenes continentales modulan las características climáticas. En ambos márgenes continentales los ambientes son de desierto árido, caliente (Roden, 1964) con variaciones debidas en parte a la topografía regional, originada en principio por las características

extensionales del Golfo de California. Ésta provincia extensional del Golfo generó subcuencas marginales marinas incluyendo la de Santa Rosalía, que reciben los efluentes del continente desde cuencas de drenaje pequeñas, controladas por los procesos fluviales, tipo intermitentes y la consecuente generación de sistemas de abanico-deltas dominantes en la región peninsular, que son responsables de abastecer el mar adyacente con sedimentos de composición y tamaño de grano diversos, que dependen entre otros factores de la geología de cada subprovincia geológica del Golfo. Los flujos sedimentarios procedentes de la cuenca de drenaje de Santa Rosalía, llegan a la zona costera y los sedimentos son probablemente distribuidos por la acción de una fuerte corriente hacia el sur (Roden y Emilsson, 1979) sobre la plataforma estrecha o inexistente, hacia los taludes y escarpes pronunciados (Nava-Sánchez, 1997) de la sub-cuenca sedimentaria de Santa Rosalía, que controla los procesos de dispersión del sedimento y tasas de sedimentación (1-2 cm por año). Ésta sub-cuenca de acuerdo con Maluf (1983) es parte de la región central del Golfo, la cual se caracteriza por cuencas profundas, amplitudes de marea pequeñas, corrientes superficiales con dirección preferencial al SE en invierno y NE en verano, relacionados a los patrones de viento, que influyen también los procesos dinámicos a lo largo de la línea costera. En la porción continental, el distrito cuprífero de Santa Rosalía está fisiográficamente limitado al noroeste por el complejo volcánico de Tres Vírgenes, al noreste por el Cerro La Reforma, la Sierra de Santa Lucía al oeste y el límite éste es la porción central del Golfo de California. La topografía regional es tipo mesa-arroyo que de acuerdo a Wilson (1948) que son estadios juveniles del sistema erosivo que desarrolló mesas planas (200-250 m, hasta 400 m), separadas por arroyos de causes amplios y planos, en general entre las mesas y el fondo de los arroyos hay en promedio 140 m de altura. Un rasgo típico son las terrazas escalonadas asociadas al levantamiento continental evidenciando antiguas líneas costeras (Ortlieb, 1981). En general la estratigrafía muestra 6 principales formaciones, en la base la Formación Comondú (Mioceno Inferior-medio), sobreyaciendo la Formación Boleo (Mioceno Superior), seguidas por la Formación Gloria (Plioceno Inferior-medio) y Formación Infierno (Plioceno Superior). Coronando ésta secuencia yace la Formación Santa Rosalía (Pleistoceno) y finalmente los flujos volcánicos del sistema Tres Vírgenes, que en el área aflora en secciones muy

reducidas. Las secuencias recientes son los depósitos de terrazas y el aluvión. La litología que distingue ésta secuencia estratigráfica desde su base hasta los depósitos recientes, se caracterizan por flujos de composición andesítica y basáltica (Formación Comondú), más tobas, brechas, conglomerados y aglomerados volcánicos que son la base de la Formación el Boléo, la cual muestra una intercalación de tobas, areniscas tobáceas y conglomerados y facies marinas como el yeso (espesor promedio 100 m) y una caliza (tobácea) impura. Subyaciendo estos estratos, se encuentran areniscas arcillosas (limolitas y arcillas) y coquinas de origen marino, más conglomerados gruesos pertenecientes a la Formación Gloria. Posterior a estos sedimentos continúan dos secuencias también de origen marino con interdigitaciones de depósitos continentales. La Formación Infierno compuesta por areniscas fosilíferas, conglomerados y tobas. Y la Formación Santa Rosalía también dominada por conglomerados y areniscas marinas y terrígenas, coronados por los flujos de lava y rocas piroclásticas asociados al sistema volcánico Tres Vírgenes. Estas Formaciones litológicas principales del área de estudio, en conjunto alojan a los cuerpos mineralizados, específicamente confinados en las tobas arcillosas de la Formación Boléo (Wilson, 1948), subyacidas por un conglomerado o una arenisca tobácea. Los mantos principales (toba arcillosa) explotados se localizan al noroeste y sureste del distrito y los minerales de mena extraídos eran calcocita asociada a calcopirita, bornita, covelita y cobre nativo. La mineralización muestra una amplia zona oxidada en superficie y hasta el nivel freático, contiene una variedad de óxidos, carbonatos, silicatos y oxicluros, así como algunas especies minerales raras como boleita. Los minerales de ganga son montmorilonita, junto con óxidos de Fe y Mn, yeso, calcita, calcedonia, celestita, jaspe y limolitas de hierro. En estos cuerpos tabulares mineralizados se observa también una zona de sulfuros por lo que el yacimiento es una mezcla de minerales. Además del Cu, los metales notables en el yacimiento son zinc, plomo y cobalto. El espesor de la mineralización que estuvo bajo explotación en años recientes fue de 80 cm y en el pasado los mantos explotados eran entre 1 y 2 m, excepcionalmente hasta 5 m.

7. METODOLOGÍA

7.1. Colecta y preparación de muestras

Los sedimentos superficiales (54 muestras) para el análisis geoquímico fueron colectados en mayo del 2004 con draga Van Veen de la plataforma interna hasta profundidades de 200 m, las estaciones de muestreo se presentan en la Figura 1a. La franja costera muestreada fue separada en tres sectores: norte, centro y sur. Esta división se basa en resultados de trabajos anteriores, que definieron la zona de mayor contaminación (Rodríguez Figueroa, 2004 y Shumilin *et al.*, 2000b) y que en presente estudio coincide en general con el sector central. La ampliación del muestreo al norte y sur del sector central se realizó con la finalidad de delimitar espacialmente la zona contaminada y conocer los niveles regionales de los elementos traza analizados. Los sedimentos superficiales colectados fueron sub-muestreados, recuperando únicamente los primeros 10 cm del material sedimentario.

Adicionalmente, se colectaron en abril de 2006 en 17 estaciones sedimentos superficiales incluyendo 6 núcleos (Fig. 1c) de plataforma costera mediante buceo autónomo usando un nucleador manual de acero inoxidable (8 cm de diámetro interno). Los núcleos de sedimentos fueron seccionados aproximadamente cada 2.5 cm, 5 cm o 10 cm de espesor. Los sedimentos de mar profundo (4 núcleos) se recobraron en estudios anteriores (1994 y 1998) con nucleador de gravedad a diferentes profundidades entre 200 m y 1000 m (Fig. 1b). Para cada núcleo de sedimentos profundos se realizaron cortes a espesores de un de 1 cm. Todas las submuestras fueron almacenadas en bolsas plásticas a una temperatura de 4 °C.

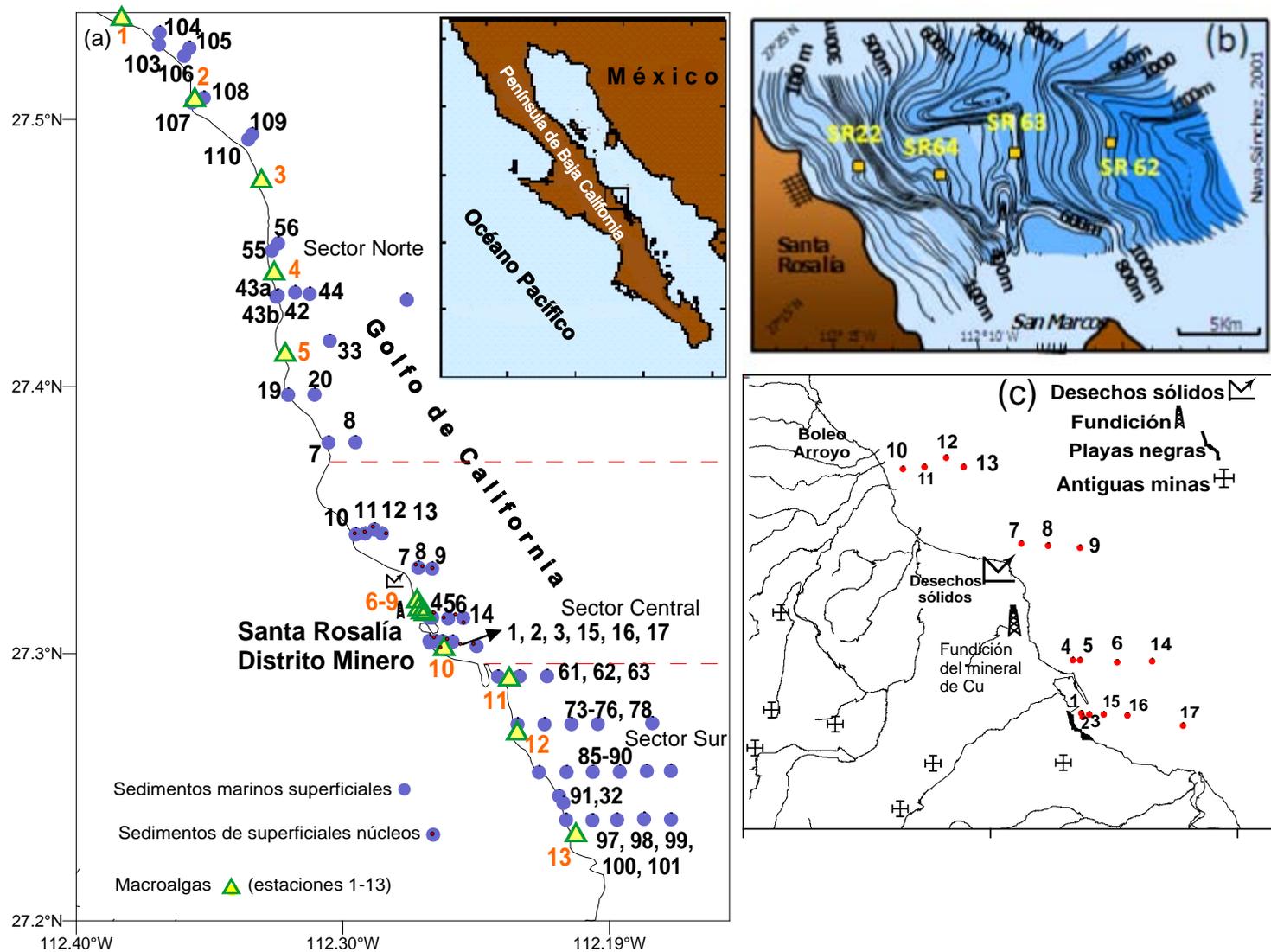


Figura 1. Localización de las estaciones de muestreo : (a) sedimentos costeros y macroalgas (b) núcleos sedimentarios de mar profundo y (c) sedimentos superficiales; para evaluar geomovilidad.

En laboratorio, las muestras fueron centrifugadas (3000 rpm por 10 minutos, en tubos de polietileno de 50 mL) y se utilizó agua desmineralizada para eliminar sales y evitar interferencias. Después de la centrifugación y decantación, los sedimentos se liofilizaron y posteriormente homogeneizaron en morteros de ágata previamente lavados con: 1) HCl 10%; 2) HNO₃ al 10% y 3) agua desionizada). El material pulverizado se guardó en contenedores plásticos lavados mediante el mismo procedimiento arriba descrito, para evitar cualquier posibilidad de contaminación. El trabajo de campo para la colección de algas se llevó a cabo mediante buceo autónomo en agosto 2004, mayo 2005 y junio 2005. Se obtuvieron tres especies de algas café (*Padina durvillaei*, *Sargassum sinicola* y *Dictyota dichotoma*) tomadas en 13 estaciones costeras, correspondientes a los sectores central, norte y sur. (Figura 1a).

7.2. Análisis granulométrico y químico de muestras

7.2.1. Análisis granulométrico de los sedimentos

La granulometría de las muestras de los sedimentos superficiales se determinó mediante la técnica con tamices, utilizando la masa de partículas retenida en cada tamiz, espaciados a cada $\frac{1}{4}$ Phi. Para sedimentos con partículas finas, principalmente en muestras de núcleos, se utilizó el analizador de partículas por difracción laser (Diffraction Particle Size Analyzer, Beckman Coulter LS 13320). Ambas técnicas requieren un pre-tratamiento de la muestra. Para el tamizado se eliminan sales mediante el lavado con agua desionizada lo que permite evitar cohesión de las partículas y posteriormente la muestra es secada a 60°C. En el caso del analizador de partículas vía húmeda se utiliza el hexametáfosfato de sodio al 50% como agente defloculante más acetona al 100% para eliminar materia orgánica. Finalmente, con el porcentaje de sedimento retenido o detectado por cada canal "bin" del analizador laser se calcula la estadística básica usando el método de los momentos (Gradistat 4.0, Blott S., 2000).

7.2.2. Análisis de los elementos en las muestras

La determinación de ET fue realizada por ICP-MS o por espectrofotometría de absorción atómica con flama (aire-acetileno), después de la digestión de la matriz de los sedimentos con una mezcla de los ácidos fuertes concentrados HF-HClO₄-HNO₃. Las concentraciones de Al, Cu, Mn, P y Zn en las soluciones resultantes de la digestión total de los sedimentos se cuantificaron por el método de emisión atómica inductivamente acoplada a plasma ionizada (ICP-AES) en un policromador Termo Jarrel Ash ICAP 9000. Las concentraciones de Cd y Pb en las mismas soluciones se midieron por espectrofotometría de absorción atómica electrotrémica (EAAS) en un instrumento Perkin-Elmer, modelo 3030 Zeeman. La efectividad de la digestión y exactitud de las mediciones por ICP-AES y EAAS se controlaron con estándares certificados de referencia de sedimentos estuarinos y marinos (NIST 1646a, MESS-2, PACS-2 y MESS-3). Los límites de detección con ICP-AES varían de acuerdo al elemento, para aluminio fue de 3 mg kg⁻¹, para Cr, Cu, Fe, Mn, Zn y Zn 0.5 mg kg⁻¹; 0.2 mg kg⁻¹ para V, 0.1 mg kg⁻¹ para Ca y Sr, 1 mg kg⁻¹ para Ni y Ti, 2 mg kg⁻¹ para Mg, 5 mg kg⁻¹ para K y Na, 10 mg kg⁻¹ para P. Los valores correspondientes para EAAS electrotrémica fueron 0.05 mg kg⁻¹ para Cd y 0.5 mg kg⁻¹ para Pb.

Por activación neutrónica se analizaron As, Ba, Ca, Fe, Sb, Sc, Se y U, así como 8 lántanidos. La radioactividad inducida en el reactor con los neutrones termales se midió con un espectrómetro de rayos gamma de alta resolución Nokia con 4096 canales y un detector de Ge-Li. Se utilizaron materiales de referencia de sedimentos estuarinos y marinos (IAEA-236; SDN 1/2 y NIST 1646 a). La exactitud del método fue: 0.02 - 0.05 % (La y Sm), 0.05 -0.08 % (Lu y Yb), 2-5 % (Co, Cr, Fe y Sc), 8-10 % (As, Ca, Cs, Rb, Sb y Tb), 10- 15% (Ba y Se). Los límites de detección de los elementos fueron: 0.04 mg kg⁻¹ (Lu), 0.005 mg kg⁻¹ (Co, Sc, Sm y Tb), 0.2 mg kg⁻¹ (La, U y Yb), 0.5 mg kg⁻¹ (Cs, Sb y Se), 0.8 mg kg⁻¹ (As), 2 mg kg⁻¹ (Cr), 80 mg kg⁻¹ (Ba), 100 mg kg⁻¹ (Fe), 5000 mg kg⁻¹ (Ca).

El carbono inorgánico (C_{inorg}) y orgánico (C_{org}) en los sedimentos se cuantificó de acuerdo a la técnica de Ljutsarev (1987). Después de eliminar los carbonatos con HCl, la submuestra fue secada, la oxidación del carbono hasta CO₂ se realizó en un horno a 800°C en un flujo de oxígeno. Después, el gas obtenido se absorbió por una solución de

Ba(OH)₂ con concentración conocida y se hizo titulación coulométrica con una solución de HCl mediante un analizador elemental AN- 7529. De ésta manera se determinó el contenido de C_{org}. La misma técnica fue utilizada para medir el contenido del carbono total (C_{tot}) en los sedimentos (sin acidificación). El contenido de C_{inorg} se calculó por diferencia entre C_{tot} y C_{org}. El contenido de carbonato de calcio se calcula a partir del contenido de C_{inorg} usando relaciones estequiométricas entre carbono inorgánico y CaCO₃.

7.3. Lixiviaciones secuenciales

Para los experimentos de lixiviación secuencial fueron analizadas 17 muestras de sedimentos de plataforma con diferente grado de contaminación por Cu (Fig. 2).

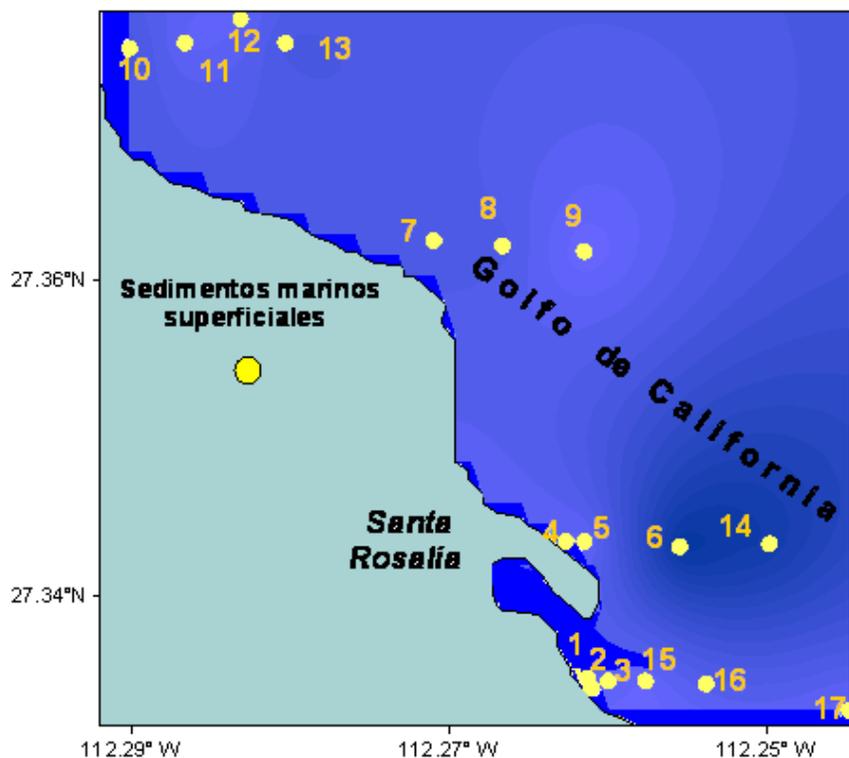


Figura 2. Localización de las estaciones de muestreo de sedimento superficial utilizadas para el análisis de geomovilidad de los metales potencialmente tóxicos.

La extracción secuencial es un procedimiento analítico que involucra extracciones químicas parciales a una matriz sólida, para obtener la proporción de cada metal asociado a diferentes fracciones del sedimento (Tabla 1). Los experimentos de lixiviación se realizaron en el laboratorio analítico del Instituto de Oceanología de Academia de Ciencias de Rusia (Moscú, Rusia). En la primera fracción F1 se lixiviaron metales adsorbidos en la superficie de las partículas o incorporados a los carbonatados utilizando una solución de acetato de amonio en el ácido acético al 25% (buffer, pH 4.8). La segunda lixiviación extrae la fracción F2 de metales absorbidos y/o coprecipitados con oxihidróxidos de Fe (+3) y Mn (+4) amorfos, por la acción del agente reductor de 1 M de hidroxilamina hidroclicrica en 35% solución acuosa de ácido acético. La tercera lixiviación disuelve la fracción F3 que incluye elementos traza asociados a materia orgánica y sulfuros no solubles (ej. pirita). En ésta etapa se usa peróxido de hidrógeno H_2O_2 al 30%, acidificado con ácido nítrico con pH 2. Las tres primeras formas de metales representan componentes geoquímicamente móviles que pueden pasar a la fracción disuelta durante el cambio de los parámetros ambientales como pH, Eh, salinidad y del contenido de materia orgánica (MO). Por ejemplo, durante la diagénesis temprana en la columna sedimentaria los oxihidróxidos de Fe y Mn y ET asociados con ellos, se remueven al agua intersticial a causa de la reducción de Fe (+3) y Mn (+4). La disolución de la fracción F4 (residual) se obtiene a 130 °C en contenedores de teflón (abiertos) por la acción de la mezcla de ácidos fuertes concentrados (HCl, HNO_3 y HF), los cuales disuelven los componentes resistentes de los sedimentos tales como los aluminosilicatos y/ó otros minerales estables.

Entre una extracción y otra, las muestras fueron separadas del reactivo, lavadas con agua doblemente destilada. Las muestras secas a temperatura ambiente se pulverizaron en morteros de ágata. Las soluciones de la primera extracción fueron analizadas directamente por EAA con flama aire-acetileno. Las soluciones de la segunda y tercera extracción fueron transformadas a soluciones de HCl al 10%.

Tabla 1. Técnica de lixiviación secuencial para evaluar la geomovilidad de algunos metales pesados en (cuatro fracciones principales sedimentos) superficiales del área de estudio.

Evaluación Geomovilidad – Sedimentos superficiales (Técnica lixivaciones secuenciales, Tessier <i>et al</i> ; 1979)		
	Reactivo	Asociación (metal-fracción)
Fracción 1	CH ₃ OOH, pH= 4.8	Intercambiables/carbonatos
Fracción 2	25% CH ₃ COOH y 1M NH ₂ OH·HCl	Oxihidróxidos / Fe , Mn
Fracción 3	30% H ₂ O ₂ + acidificación con HNO ₃ , pH 2	Materia orgánica / sulfuros
Fracción 4	HCl, HNO ₃ y HF calentada hasta 130°C	Aluminosilicatos

Para la digestión completa del resto de la muestra se agregó una mezcla de HCl, HNO₃ y HF concentrados. El soluto fue evaporado cuidadosamente hasta sales húmedas y se disolvió en HCl al 10%. El mismo tratamiento fue utilizado en los blancos entre cada una de las extracciones. La precisión del análisis se controló con estándares; los porcentajes de recuperación para los metales analizados no fueron menores al 85% del valor certificado. Los contenidos de Cd, Cu, Fe Mn, Ni, Pb y Zn fueron medidos por espectrofotometría de absorción atómica. Los límites de detección de los elementos en las soluciones finales de las diferentes etapas de lixiviación fueron 0.08 mg kg⁻¹ para Cd, 0.1 mg kg⁻¹ para Zn, 0.2 mg kg⁻¹ para Cu y Pb y 0.6 mg kg⁻¹ para Fe, Mn y Ni.

7.4. Fechación con plomo-210 del núcleo de los sedimentos SR23

La fechación del núcleo SR23 se realizó aplicando la técnica con ²¹⁰Pb exceso (Cátedra de Radioquímica de la Facultad de Química de la Universidad Estatal de Moscú, Rusia). Las submuestras fueron incineradas en un horno (10 horas, 450 °C) para eliminar el carbono orgánico. Posteriormente se aplicó digestión ácida a los sedimentos con HNO₃ concentrado y después con la mezcla de HNO₃ y HF para disolución completa de la matriz cristalina. ²¹⁰Pb fue separado desde la solución,

usando la extracción cromatográfica con la resina Sr-Spec (Eichrom Industries Inc.). Para la determinación de la radioactividad del ^{210}Pb se hizo el conteo de ^{210}Bi en crecimiento usando el analizador de centelleo líquido del bajo fondo Tri-Carb 2700 TR, Packard (Canberra Company, USA) con el error estándar no más que 20%. Para estimar la tasa de sedimentación de los datos del ^{210}Pb exceso se aplicó el modelo del flujo constante (Shumilin *et al.*, 2000b).

7.5. Tratamiento de los datos

Para evaluar el grado de acumulación de los ET (excepto lantánidos) en los sedimentos marinos de Santa Rosalía se calcularon los factores de enriquecimiento (FE) mediante la siguiente fórmula:

$$FE = [E]_{\text{sedim}}/[S]_{\text{sedim}} : [E]_{\text{corteza}}/[S]_{\text{corteza}},$$

donde E_{sedim} es el contenido del elemento en la muestra, E_{corteza} es la abundancia promedio del elemento en la corteza continental (Taylor, 1964).

Para el grupo de los lantánidos, la concentración total de cada elemento se normaliza con respecto a las concentraciones en la lutita norteamericana (North American Shale composite, NASC) (Taylor y MacLennan, 1985).

7.6. Análisis estadístico

Las bases de datos de concentración y composición química de los sedimentos se procesaron por métodos estadísticos multivariados. Se aplicó el análisis de componentes principales y de cluster obteniendo una nueva matriz con las variables de mayor peso (principales) para interpretar los datos. Se utilizaron diferentes programas como Surfer 7.0 y Statistica, Matlab para procesar los datos y construir las distribuciones espaciales y verticales de los ET en los sedimentos.

8. RESULTADOS

8.1. Concentración y distribución espacial de los componentes de los sedimentos superficiales

8.1.1. Características granulométricas de los sedimentos superficiales

En general, la distribución y características granulométricas de los sedimentos en la plataforma dependen de la morfodinámica de la cuenca y de su relación con las fuentes de aporte, distancia de movilización y composición de los flujos sedimentarios. La descripción textural y los parámetros estadísticos sobre los datos del tamaño de grano de los sedimentos marinos superficiales y de algunos núcleos costeros se presentan en las Tablas 2, 3 y 4. Los resultados generales de los porcentajes de las diferentes fracciones que componen el sedimento sugieren similitud entre muestras de los sectores norte y sur. En contraste los sedimentos del sector central muestran una diversidad mayor del tamaño de grano entre localidades (Fig. 3 a,b,c).

En el sector norte del área (Fig. 3a) predomina el grupo textural de las arenas (Tabla 2), la mitad de las muestras (siete) son compuestas por arenas finas ligeramente gravosas, unimodales y moderadamente seleccionadas, en igual proporción de muestras se componen por arenas medias ligeramente gravosas, unimodales y bimodales en su mayoría moderadamente seleccionadas. Y cinco muestras corresponden a arenas gruesas ligeramente gravosas y bimodales, y una unimodal (Tabla 2). De acuerdo con el tamaño de grano y los parámetros estadísticos, la energía del ambiente es moderada, permite que arenas finas y medias estén siendo depositadas y tengan casi el mismo grado de selección lo cual puede indicar que la energía es además constante, relacionada posiblemente con el oleaje. Adicionalmente, como se observa en la Fig. 3 a y 3 c, en estos sectores norte y sur no son retenidas las fracciones limo-arcillosas que requieren de condiciones estables para su depositación.

Tabla 2. Descripción física, clasificación textural y parámetros estadísticos del tamaño de grano de los sedimentos superficiales costeros del sector norte de Santa Rosalía.

Estación	Grupo textural/tipo de muestra	Media	Desv.Est.	Sesgo	Kurtosis
104	Arena fina ligeramente gravosa (muy fina), unimodal moderadamente bien seleccionada	2.0	0.9	-1.7	6.7
103	Arena fina ligeramente gravosa (muy fina), unimodal moderadamente bien seleccionada	2.3	0.7	-1.4	6.4
106	Arena media ligeramente gravosa (muy fina), unimodal moderadamente seleccionada	1.5	1.0	-0.6	3.4
105	Arena fina ligeramente gravosa (muy fina), unimodal moderadamente bien seleccionada	2.1	0.9	-1.6	7.4
107	Arena fina ligeramente gravosa (muy fina), unimodal moderadamente seleccionada	2.0	0.7	-0.9	4.3
108	Arena fina ligeramente gravosa (muy fina), unimodal moderadamente seleccionada	2.1	1.1	-0.7	6.1
110	Arena fina gravosa (muy fina), bimodal pobremente seleccionada	1.1	1.5	-0.4	2.2
109	Arena gruesa gravosa (muy fina), bimodal pobremente seleccionada	0.5	1.1	-0.04	2.40
55	Arena gruesa gravosa (muy fina) bimodal pobremente sorteada	0.5	1.2	0.3	2.4
56	Arena fina ligeramente gravosa (muy fina), unimodal ligeramente seleccionada	2.0	1.1	-0.2	7.1
42	Arena gruesa, ligeramente gravosa (muy fina) unimodal moderadamente seleccionada	1.1	1.0	0.2	3.2
43	Arena media, ligeramente gravosa (muy fina) bimodal moderadamente seleccionada	1.1	1.0	-0.2	3.0
43b	Arena gruesa, gravosa (muy fina) bimodal pobremente seleccionada	0.5	1.1	0.3	2.6
44	Arena media, ligeramente gravosa (muy fina) unimodal pobremente seleccionada	1.4	1.1	-0.4	3.5
33	Arena gruesa, gravosa (muy fina), bimodal moderadamente seleccionada	0.6	0.1	0.03	4.9
19	Arena media, gravosa muy fina, bimodal pobremente seleccionada	0.7	1.2	-0.1	2.2
20	Arena media, ligeramente gravosa (fina), unimodal pobremente seleccionada	1.6	1.0	-0.6	2.9
8	Arena media ligeramente gravosa (fina), bimodal moderadamente seleccionada	1.2	0.8	-0.4	3.4

Tabla 3. Parámetros estadísticos del tamaño de grano, descripción física y clasificación textural de los sedimentos superficiales costeros del sector Central de Santa Rosalía.

Ambiente sedimentario		Abundancia relativa fracción arenas(0.0625 mm>2 mm)	X=Media	Desv.Est.	Sesgo	Kurtosis
Costero (núcleos cortos)						
Zona contaminación baja-natural	N7	58.5	2.3	2.0	1.8	7.3
	N8	22.3	1.5	1.5	3.3	17.2
	N9		7.1	1.8	1.0	4.0
	N10	28.1	1.2	1.7	2.5	11.3
	N11	8.7	1.5	1.3	2.5	19.4
	N12	7.8	6.1	1.9	1.1	4.2
	N13	26.5	6.4	1.9	1.1	4.2
Zona contaminación moderada	N17	5.5	1.9	1.3	3.6	22.7
	N3	4.2	2.2	1.8	2.7	12.0
	N5	6.4	1.6	1.5	1.7	12.8
	N15	2.5	2.0	1.5	1.8	13.7
Zona de contaminación alta	N16	8.4	2.3	1.2	3.5	25.5
	N1	55.28	6.6	1.7	1.4	5.0
	N2	8.9	0.5	1.2	3.1	21
	N4	11.8	0.3	1.1	3.8	30.0
	N6	79.3	4.9	2.0	1.2	4.5
	N14	69.5	6.4	1.8	1.1	4.5

En el sector sur, la principal población del sedimento son también las arenas (Tabla 4), típicamente arenas medias ligeramente gravosas, unimodales < bimodales < trimodales. En comparación con el sector norte, el grado de selección es más variable, ya que se tienen muestras muy bien seleccionadas, moderadamente seleccionadas y pobremente seleccionadas. En éste sector, 3 localidades son de arenas gruesas pobremente seleccionadas y una localidad de gravas muy finas unimodales y muy bien seleccionadas. En la Figura 3c se observa que aún cuando en la fracción dominante son arenas medias, a diferencia del norte donde hay dos poblaciones principales, las fracciones del tamaño de grano en cada muestra son heterogéneas, mientras que en el norte se nota cierta homogeneidad (Fig.3a) entre las fracciones de tamaño de grano.

Estas características pueden indicar que la energía en éste sector sur no es constante, generando polimodalidad. Adicionalmente, la prevalencia de una fracción mayor (arenas medias) indica, que la energía es ligeramente mayor comparada con en el sector norte.

Tabla 4. Parámetros estadísticos del tamaño de grano, descripción física y clasificación textural de los sedimentos superficiales costeros del sector sur de Santa Rosalía.

Sector Sur Sedimentos costeros superficiales	Descripción física del sedimento		Parámetros estadísticos			
	Grupo textural	Media	Des.Est.	Sesgo	Curtosis	
61	Arena ligeramente gravosa	1.3	1.0	-0.5	3.1	
73	Arena ligeramente gravosa	2.5	0.7	-1.6	7.0	
85	Arena ligeramente gravosa	1.1	0.7	-0.1	7.2	
86	Arena ligeramente gravosa	1.5	0.9	-0.7	3.6	
87	Arena ligeramente gravosa	2.3	1.1	-1.4	6.1	
90	Arena gravosa	0.9	1.5	-0.1	1.7	
91	Arena ligeramente gravosa	1.5	0.9	-0.77	4.06	
97	Arena ligeramente gravosa	1.2	0.8	-1.7	6.1	
98	Arena gravosa	0.8	1.1	-0.1	2.8	
99	Arena ligeramente gravosa	1.5	1.2	-0.1	2.3	
32	Arena gravosa	0.9	1.5	0.9	4.9	
31	Grava	-1.2	0.3	6.1	56.8	

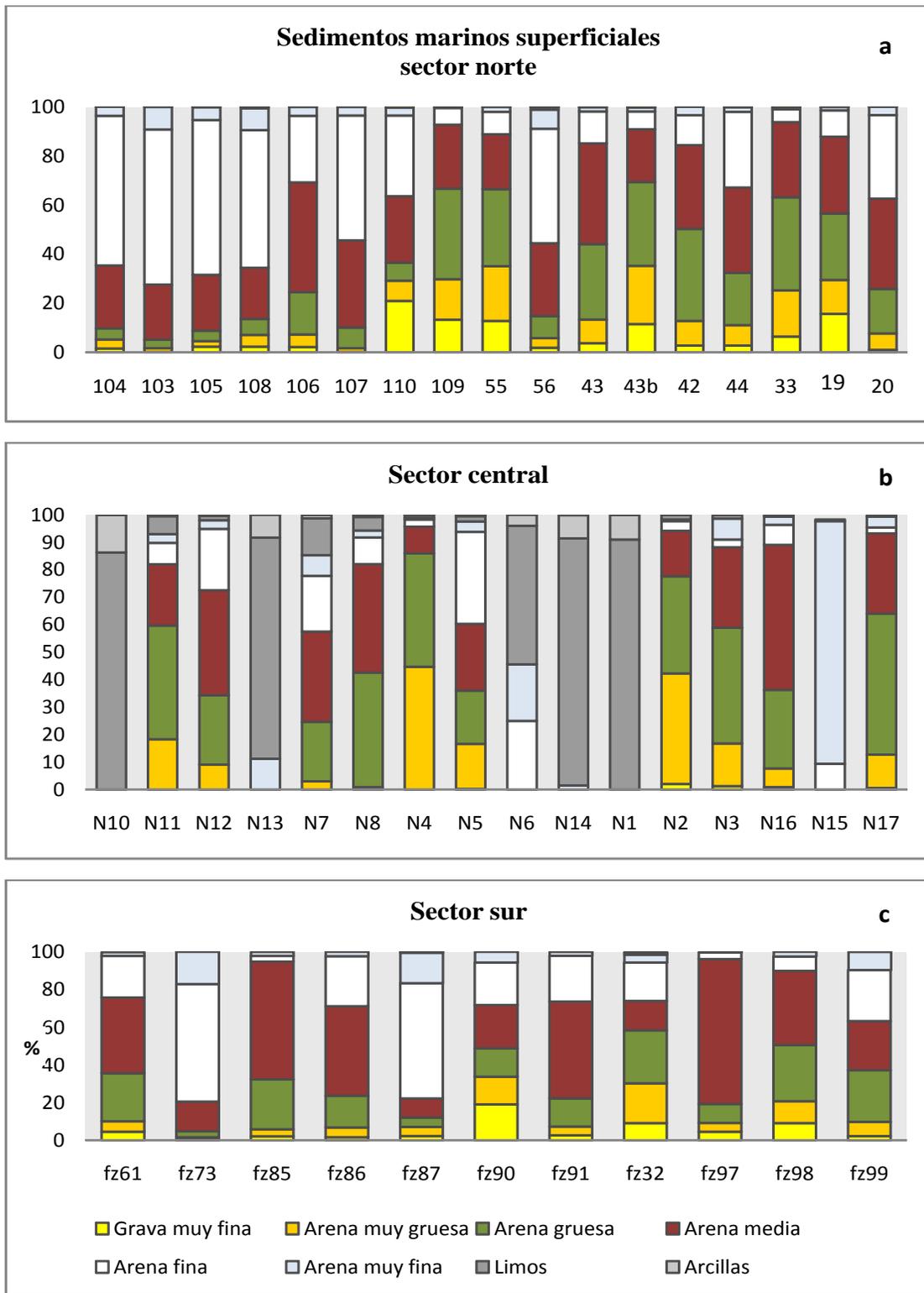


Figura 3. Graficas de tamaño de grano (%) de cada fracción en los sedimentos superficiales de los sectores norte (a), central (b) y sur (c) del área de estudio.

8.1.2. Características granulométricas de los horizontes superficiales de los núcleos del sector central del área

Para identificar en superficie las variaciones de tamaño de grano (Tabla 3), en el sector central, con respecto a los sedimentos superficiales del sector norte y sur, se analizaron las muestras superficiales y los primeros horizontes de algunos núcleos. En éste sector, se observan claras diferencias en los porcentajes de contenido de partículas del rango de las arenas importantes de una estación a otra (Fig. 4). La heterogeneidad del tamaño de grano es debida posiblemente a los cambios de energía (oleaje, corrientes) en el ambiente.

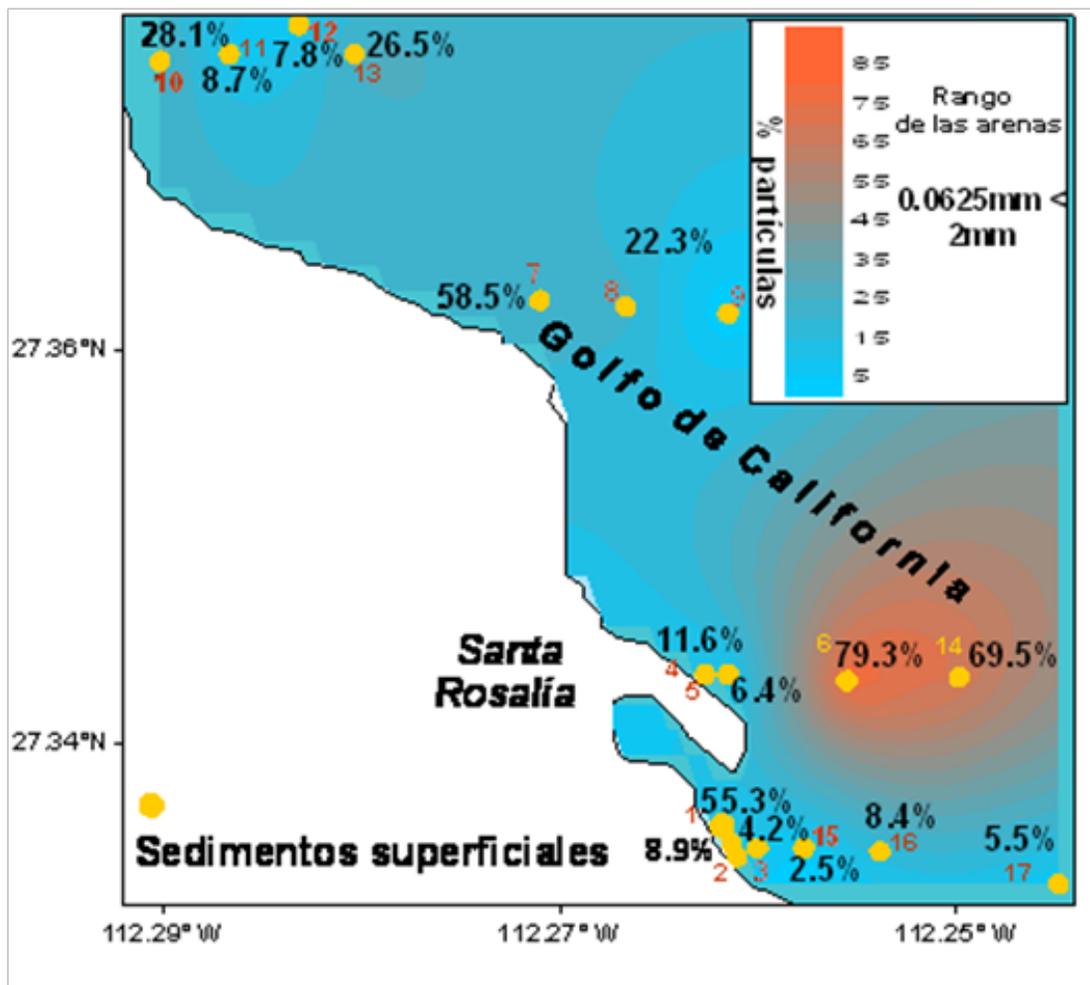


Figura 4. Distribución espacial de % de arenas (0.0625 mm < Ø < 2 mm), muestras superficiales y primeros horizontes de núcleos costeros.

Los primeros centímetros de la columna de sedimentos de los núcleos N1, N6 y N14 (Fig. 3b) contienen en su mayoría porcentajes importantes de la fracción de arenas muy finas y algo de limos con excepción de N15, en el que dominan las arenas muy finas y algo de arena fina (10% aproximadamente), con sesgo positivo hacia las partículas finas, inverso al sesgo mayormente negativo de los sedimentos de los sectores norte y sur descritos. También se observa una pobre selección debida posiblemente a las variaciones de energía (corrientes, oleaje). La distribución espacial de los núcleos N1, N6, N14 y N15 es discontinua (Fig. 4) sin embargo, los sedimentos superficiales de los 3 primeros núcleos coinciden en contener de los más altos porcentajes (55%-80%) de partículas < 63 phi. A diferencia de los sedimentos superficiales de los núcleos N2, N3, N4, N5, N16 y N17 en los cuales la fracción de partículas <63 phi cuenta 5.5% y 12% y se caracteriza por arenas muy gruesas > medias > finas, son unimodales ó bimodales y están de moderadamente seleccionadas a pobremente seleccionadas, todas con sesgo positivo. Estos núcleos están distribuidos también en el área central.

Los núcleos ubicados más al norte, están espacialmente mejor relacionados, predominan nuevamente arenas muy gruesas > gruesas > medias > gruesas (N11, N12, N7 y N8), son unimodales ó bimodales y pobremente seleccionadas. Pero, N10 y N13 se caracterizan por arenas muy finas con cierta proporción de limos, el grado de selección es pobre y muestran trimodalidad, todas las muestras tienen sesgo positivo, relacionado un incremento de energía que en parte se contrapone con los contenidos de fracciones limo-arcillosas (Figura 3b).

8.1.3. Características granulométricas de los perfiles verticales sedimentarios

Como se observó en los primeros centímetros de los perfiles sedimentarios de la plataforma interna central (Santa Rosalía), no existe un gradiente granulométrico (espacial) superficial consistente. En general, en los perfiles sedimentarios se observa una mezcla de partículas de diferente tamaño tanto a una escala espacial (distribución), como vertical (tiempo). El propósito de describir a detalle las características granulométricas de los núcleos es analizar éstos resultados y dilucidar acerca de su relación con los contenidos de metales, analizados en cada perfil. En el mapa de localización (Fig. 4) se observa que N1 está ubicado al sur de la boca de la dársena de

Santa Rosalía, el perfil sedimentario se caracteriza por intercalación de limos-arenas gruesas y arenas medias. Tal vez se puede indicar que las variaciones en el tamaño de grano se dan aproximadamente cada 10 ó 15 centímetros, considerándose en parte intercalaciones simétricas relacionadas con los procesos dinámicos que aportan y redistribuyen los materiales sedimentarios que posteriormente son sedimentados. Tal simetría puede apreciarse mejor en la Figura 5 del perfil vertical del tamaño de grano.

Los primeros 15 cm del núcleo N1 se componen por partículas muy finas, de un rango de tamaño que corresponde a limo medio, pobremente seleccionado y muy sesgados hacia los finos, entre los 2-4 cm, el horizonte se compone por arenas medias con el mismo tipo de selección y sesgo. Los 10 cm siguientes son de arenas gruesas, moderadamente seleccionadas y muy sesgadas hacia los finos, más otros 15 cm de arenas medias pobremente seleccionadas y sesgo también hacia los finos. En los horizontes inferiores (40-91 cm), los cambios de tipo de tamaño de grano, son cada diez centímetros. Intercalándose horizontes de arenas gruesas a arenas medias, ambas pobremente seleccionadas y con sesgo hacia los finos hasta la base del perfil. El núcleo N2, ubicado ligeramente al sur de N1, muestra una secuencia de tamaño de grano relativamente inversa al núcleo 1. Los sedimentos gruesos dominan los horizontes superficiales y los sedimentos finos se observan hacia el fondo de la columna. Los primeros 20 cm (Fig. 5) cambian drásticamente de limos (N1) a arenas gruesas < muy gruesas, unimodales-trimodales, de moderadamente seleccionadas a pobremente seleccionadas y con sesgo hacia los finos en N2.

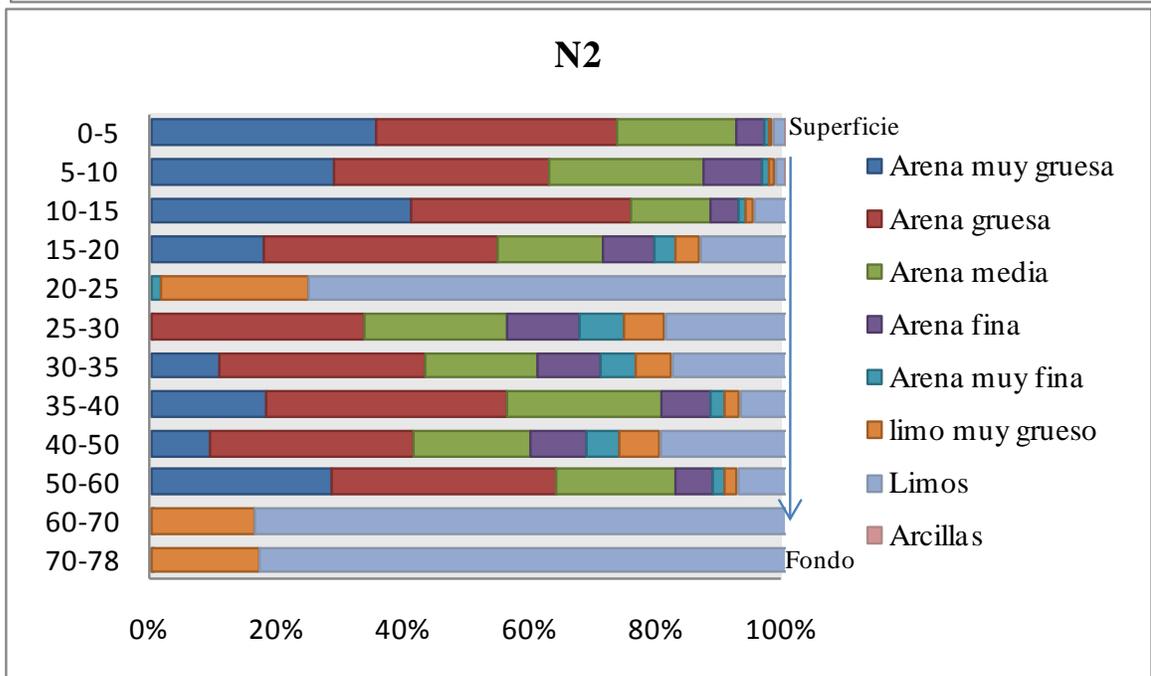
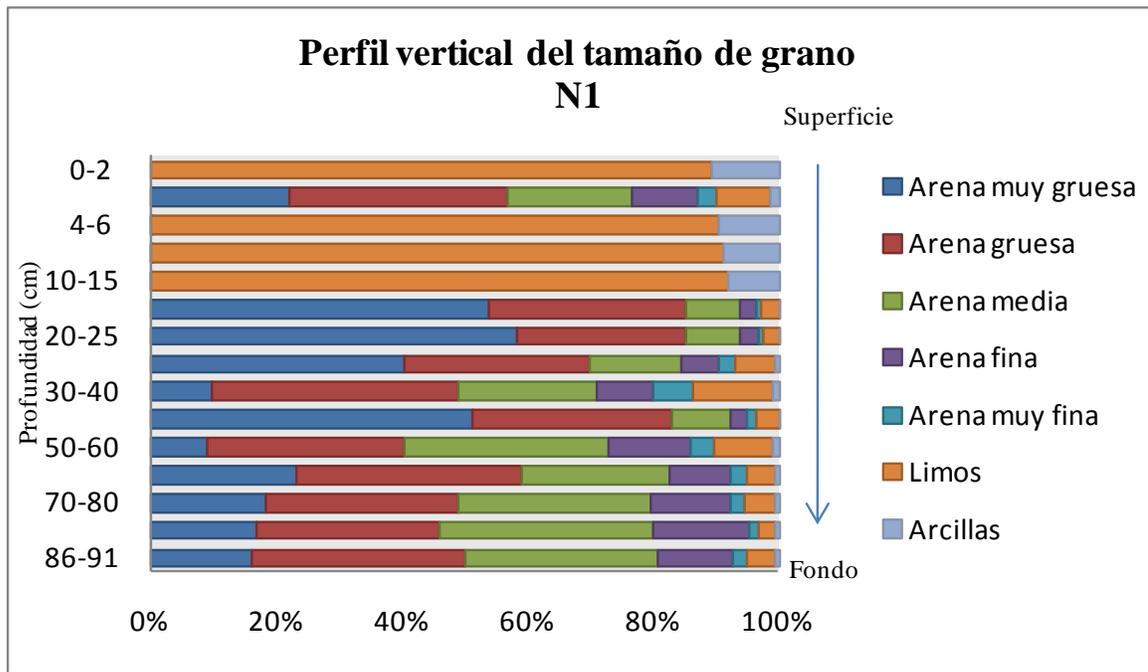


Figura 5. Perfiles verticales de tamaño de grano de los núcleos costeros N1 y N2, localizados en el sector central del área de estudio.

Los siguientes 5 cm, son limos gruesos, pobremente seleccionados y con sesgo hacia los finos. Subyace a los 5 cm anteriores, una secuencia combinada de arenas gruesas-limos gruesos (mayormente), bimodales y trimodales con una pobre selección y sesgo a los finos. Los últimos 18 cm son en un 90% limosos (gruesos), bimodales, pobremente

seleccionados y sesgados a los finos y el 10% restante de arcillas. Éste perfil sedimentario tiene diferencias fundamentales con el núcleo anterior: (1) un orden inverso del tamaño de grano de los sedimentos desde superficie hacia el fondo y (2) la presencia o combinación de dos poblaciones de tamaño de grano en un mismo horizonte (arenas-limos). Estas variaciones indican el cambio de las condiciones hidrodinámicas en un ambiente somero, donde el control por mareas, corrientes, oleaje resulta en una respuesta sedimentológica.

El núcleo N3 está ubicado en la misma sección de N1 y N2 (Fig. 4), pero a mayor profundidad. El perfil muestra un incremento de las concentraciones de arenas medias, éstas son bimodales (primeros 20 cm, Fig. 6), están pobremente-moderadamente seleccionadas y el sesgo fluctúa de finos a gruesos. Continúa una mezcla de arenas finas con limos gruesos (hasta 40%) de 10 cm, la cual es pobremente seleccionada y polimodal. Los 20 cm siguientes, son de arenas gruesas < medias < finas (trimodales) con algo de limos, entre 5% y 10% y los últimos 17 centímetros del fondo son arenas finas < medias < gruesas, del 8-10% de limos y un 2% de arcillas. El núcleo N4, tomado al noroeste de la sección anterior (Fig.4), consistentemente muestra arenas muy gruesas (25%-55% aproximadamente) a gruesas (20%-40%), que dominan el perfil sedimentario. Otra fracción importante y homogénea a lo largo de la columna son las arenas medias, mientras que las arenas finas de menor proporción muestran variación en sus porcentajes. Las arenas muy finas, limos y arcillas tienen los menores porcentajes (Figura 6). En los primeros horizontes la selección es moderada, los sedimentos son unimodales, hacia profundidad domina una pobre selección de las partículas y hay bimodalidad ó polimodalidad, el sesgo a lo largo de la columna es hacia los finos.

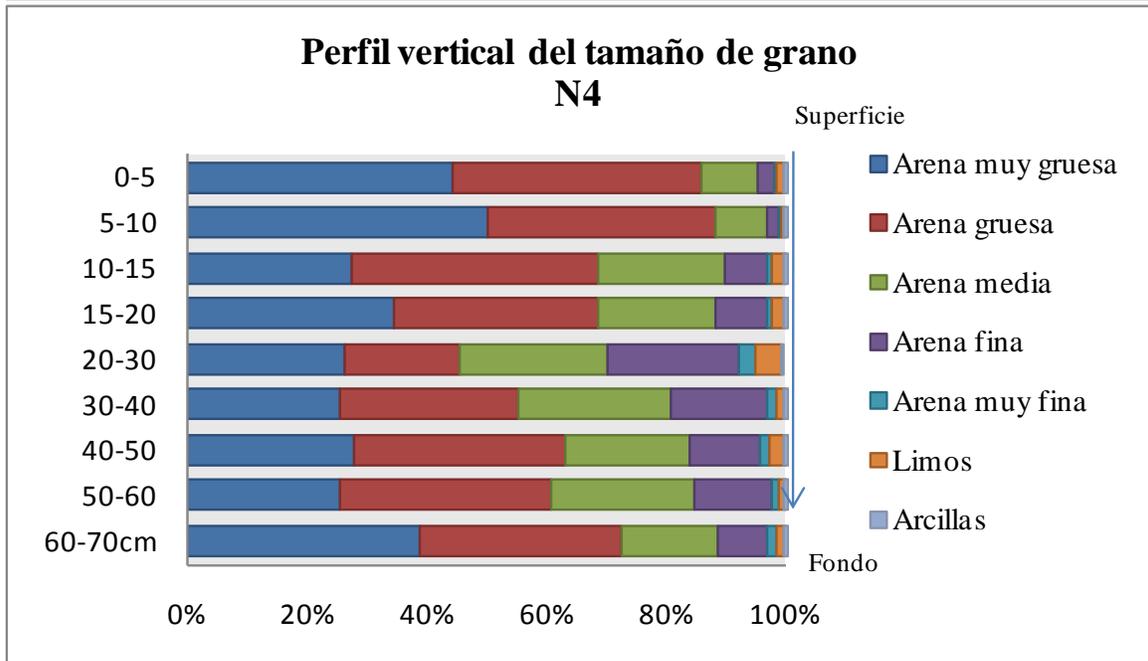
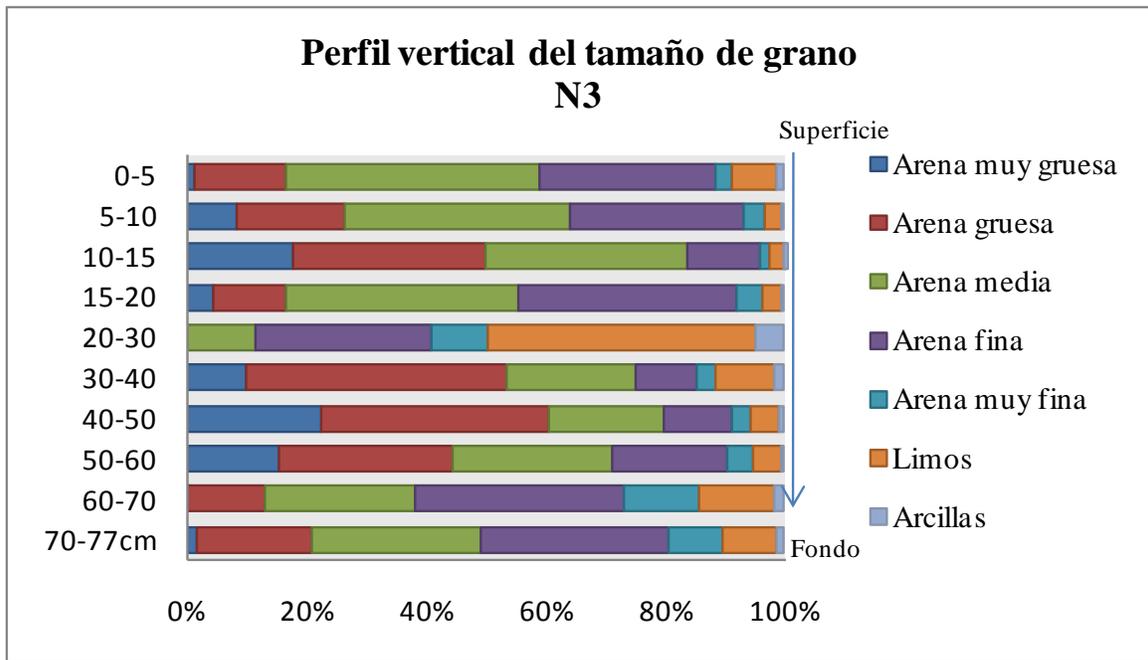


Figura 6. Perfiles verticales de tamaño de grano de los núcleos costeros N3 y N4, localizados en el sector central y norte (respectivamente) del área de estudio.

En el área más noroeste, en la sección que inicia de la línea de costa hacia mar adentro se ubica el núcleo N10 (Fig. 4). Éste núcleo se caracteriza principalmente por

sedimentos con altos porcentajes de limos y arcillas, sólo N2 tiene porcentajes similares. La distribución y porcentaje vertical del tamaño de grano muestra un amplio rango de fracciones de tamaño de grano en los primeros 20 cm. Los primeros 2.5 cm son exclusivamente limos (86.4%) y arcillas (13.6), de 2.5-5 cm las poblaciones representativas son arenas gruesas < medias < finas, más limos hasta en un 10%, de los 5 a los 12.5 dominan las gravas muy gruesas < gravas finas < arenas gruesas y hasta 10.8% de limos. El horizonte de 12.5 a 15 cm es réplica de los primeros 2.5 cm, exclusivamente limos (87.8%) y arcillas (9.1%) (Fig. 7). En los siguientes 5 cm son gravas muy gruesas < gravas finas < arenas gruesas y hasta 7% de limos, principalmente. Los restantes 25 cm tiene un mismo patrón de partículas de una misma talla, todos los horizontes muestran altas concentraciones de limos hasta 89.7% y arcillas entre 20% y 10% (Figura 6). A lo largo del perfil se observan diferentes porcentajes de sedimento lodoso, arenoso e incluso gravoso. La mayoría de los horizontes muestran trimodalidad y bimodalidad y en menor proporción unimodalidad. El sesgo es hacia los finos, con excepciones que muestran una distribución simétrica y una con sesgo hacia los gruesos.

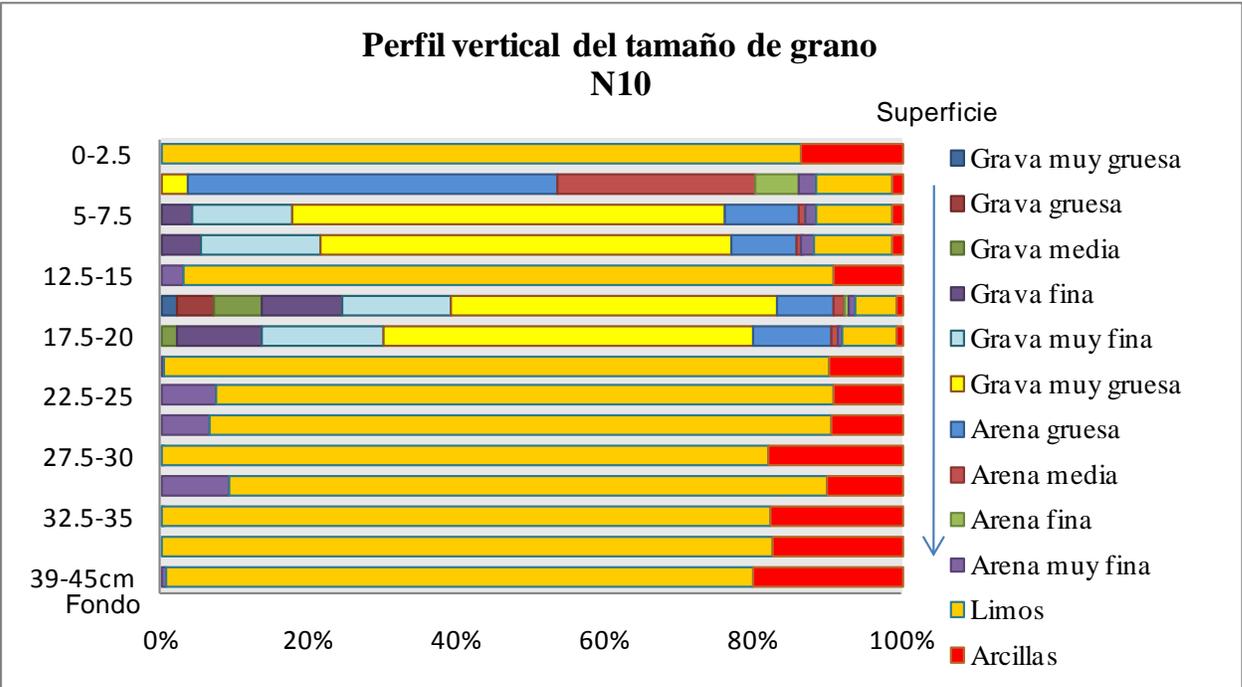


Figura 7. Perfil vertical de tamaño de grano del núcleo costero N10, localizado en el sector norte del área de estudio.

8.1.4. Componentes mayores de los sedimentos superficiales

Los contenidos de los componentes mayores de las muestras superficiales, se presentan completos en el Anexo 2 y en forma general en la Tabla 5.

Aluminio y fierro

Los sedimentos superficiales de Santa Rosalía, en general muestran contenidos de Al y Fe que son los principales indicadores de los aportes terrígenos.

Tabla 5. Abundancia relativa (%) de arenas y concentraciones de los componentes mayores (%) en los sedimentos superficiales del sector central de la zona costera de Santa Rosalía.

Estación	Arenas	Al	Ca	CaCO ₃	C _{org}	K	Mg	Na
1	44.7	6.2	5.7	1.6	0.17	1.2	4.4	0.82
2	91.1	6.1	6.8	4.2	0.18	1.2	3.5	1.2
3	95.8	7.4	11.5	20.1	0.16	1.3	1.7	2.3
4	88.3	6.2	6.6	2.3	0.09	1.5	2.9	1.2
5	93.6	6.1	9.7	23.3	0.24	1.2	1.5	2.1
6	20.7	6.1	7.3	3.50	0.14	1.2	3.6	0.93
7	41.5	6.2	9.9	20.7	0.22	1.5	1.8	2.2
8	77.7	6.2	13.6	25.4	0.18	1.4	1.5	2.3
9	0	3.4	24.4	63.8	0.23	1.0	1.3	1.5
10	71.9	6.2	13.5	27.6	0.16	1.4	1.5	2.1
11	91.3	5.9	10.5	26.3	0.17	1.3	1.3	2.1
12	92.3	6.3	14.3	33.8	0.18	1.3	1.5	2.1
13	73.5	4.5	15.3	49.1	0.34	1.1	1.3	1.8
14	30.5	5.8	9.1	12.8	0.30	1.1	3.5	1.3
15	97.5	6.6	11.5	23.8	0.33	1.2	1.6	2.3
16	91.6	7.3	7.9	12.7	0.18	1.1	1.7	2.3
17	94.5	6.9	5.3	4.8	0.09	1.2	1.8	2.4
*Valores de la corteza continental (CC)		8.23	4.15	-	-	2.09	2.33	2.36

La concentración del Al en los sedimentos superficiales del sector central varía entre 3.4% y 7.4 % con un promedio de 6.2 % cercano al 8.23% del valor en la corteza (Taylor, 1964) (Tabla 5). Los contenidos de Al en general superan el 5.8 % y los mayores contenidos están asociados al sector central (Fig. 8), con algunas excepciones de 3.4 % y 4.5 % (estaciones 9 y 14 respectivamente). En los sectores norte y sur los

contenidos son similares al sector central, en promedio 6.9 % y 7.5% respectivamente. El contenido promedio de Fe en el sector central es prácticamente el valor de la corteza, con 5.5 ± 2.1 % (corteza es 5.63 %) y la concentración es menor en el sector norte (3.6 ± 1.2 %) y sur (2.9 ± 1.0 %) (Tabla 5 y 6). Una primera explicación sobre el comportamiento de estos elementos es que el aporte normalmente terrígeno de ambos metales tiene un efecto adicional de Fe derivado de las descargas de los desechos de fundición y de la minería.

Carbono inorgánico

Los valores de carbono inorgánico expresados como % de carbonato de calcio, mostraron variabilidad (datos completos en el Anexo 2 y en forma general en la Tabla 6). La tendencia es: mayores concentraciones de carbonato de calcio en los sedimentos superficiales del sector norte (25 ± 11 %) y sur (23 ± 15 %), favorecidas posiblemente por las condiciones de baja profundidad que permiten la acumulación de los materiales calcáreos biogénicos. Y decremento en el sector central, en promedio 17 ± 17 %. Las concentraciones de CaCO_3 fueron muy bajas en algunas muestras costeras de éste sector (por ejemplo, de las estaciones 1, 2, 4-6 y 17, entre 1.63 % y 4.75 % (Tabla 5, 6).

Tabla 6. Concentración promedio (%), valores de desviación estándar, mínimo y máximo de los componentes mayoritarios de los sedimentos superficiales de Santa Rosalía.

Sector	Al	Ca	Fe	K	Na	Mg	Corg	CaCO ₃
Norte								
X	6.9	6.5	3.6	1.8	2.9	1.3	0.2	25
DE	2.2	3.6	1.2	0.5	0.6	0.5	0.1	11
Mín.	0.1	0.1	1.6	1.0	1.8	0.6	0.1	9.0
Máx.	10	15.3	6.5	2.6	4.0	2.4	0.3	49
Centro								
X	6.2	9.6	5.5	1.2	1.7	2.5	0.2	17
DE	1.0	4.9	2.1	0.1	0.6	1.1	0.1	17
Mín.	3.4	5.3	2.5	1.0	0.8	1.3	0.1	1.0
Máx.	7.4	21.4	9.6	1.5	2.4	4.5	0.3	64
Sur								
X	7.5	5.4	2.9	1.6	2.5	1.1	0.2	23
DE	2.9	2.1	1.0	0.4	0.6	0.2	0.1	15
Mín.	0.1	0.1	1.5	0.9	1.0	0.7	0.1	4.0
Máx.	10.3	7.4	4.8	2.1	3.7	1.7	0.4	50
*Valores X (CC)	8.23	4.5	5.63	2.09	2.36	2.33		

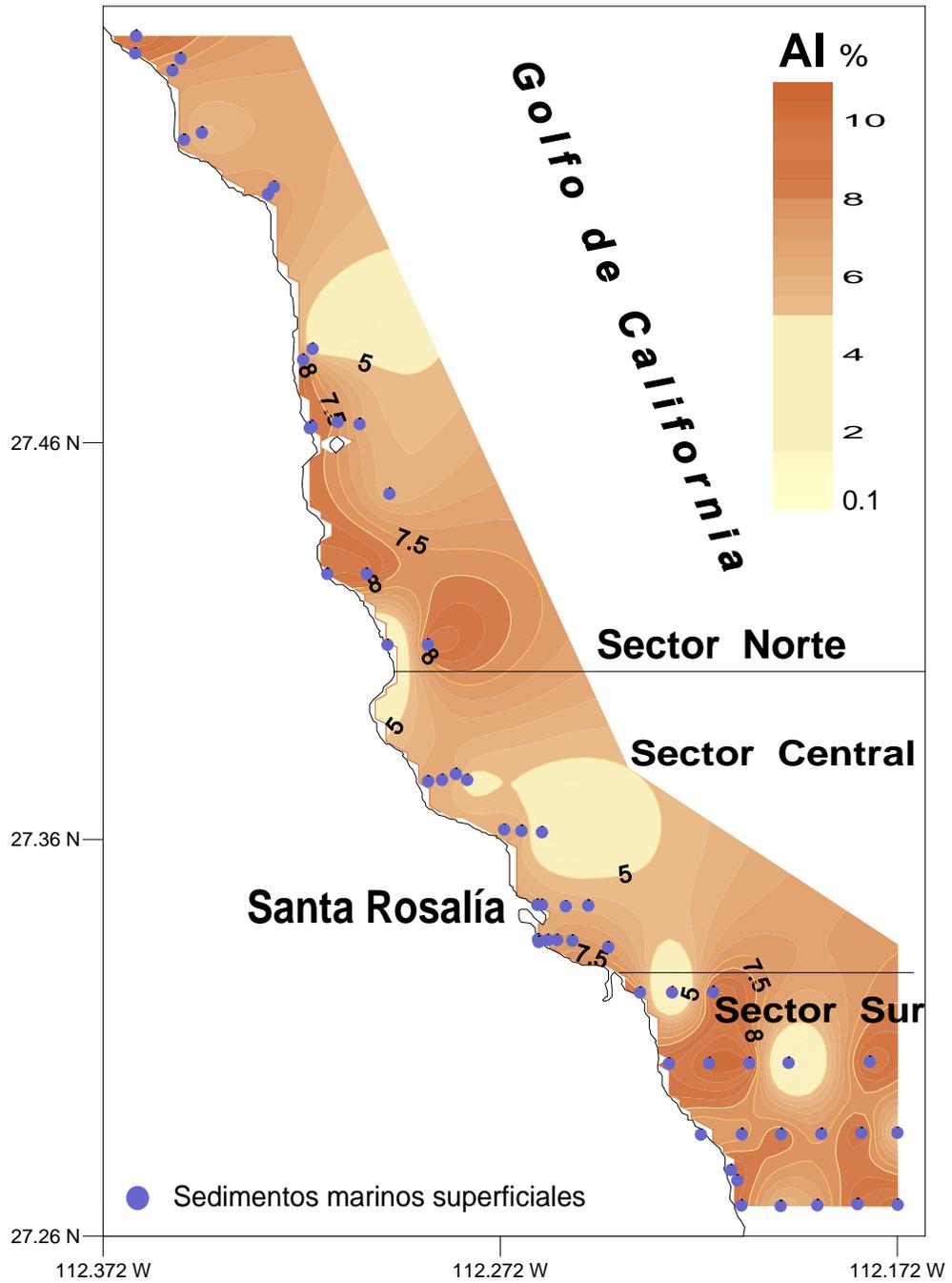


Figura 8. Distribución espacial de la concentración de aluminio en los sedimentos superficiales del área de estudio.

Otras muestras colectadas a mayor distancia de las arenas negras de playa, tienen incremento en la concentración de CaCO_3 , los sedimentos de la estación 14 tienen 12.8 % y la estación 9 alcanza hasta 63.8 % (Fig. 9). El alto contenido de este componente es asociado a la abundancia de fragmentos calcáreos de producción bentónica. Los contenidos de Ca fueron más altos o cercanos a los contenidos del carbonato de calcio en sedimento, lo que sugiere que el calcio en estas muestras no es Ca que proviene de los carbonatos, sino de los silicatos y/o yeso provenientes de los yacimientos de éste mineral.

Carbono orgánico

Las concentraciones de carbono orgánico en los sedimentos superficiales de los 3 sectores son bajas, entre 0.1 y 0.4 %, en promedio 0.2 ± 0.1 % (Anexo 2) (Tabla 6). El carbono orgánico en el ambiente marino usualmente tiene alta afinidad con sedimentos finos, los cuales tienden a ser acumulados en las depresiones. En el área de estudio las partículas finas fueron probablemente transportadas por las corrientes litorales y de marea, por lo que los sedimentos gruesos predominan. Esto es un rasgo dominante en los sedimentos superficiales de la zona altamente contaminada por los desechos sólidos de fundición (Est. 1, 2, 4, 6, 14 y 17) en el sector central. También parte del material fino pudo ser lavado durante el muestreo del sedimento.

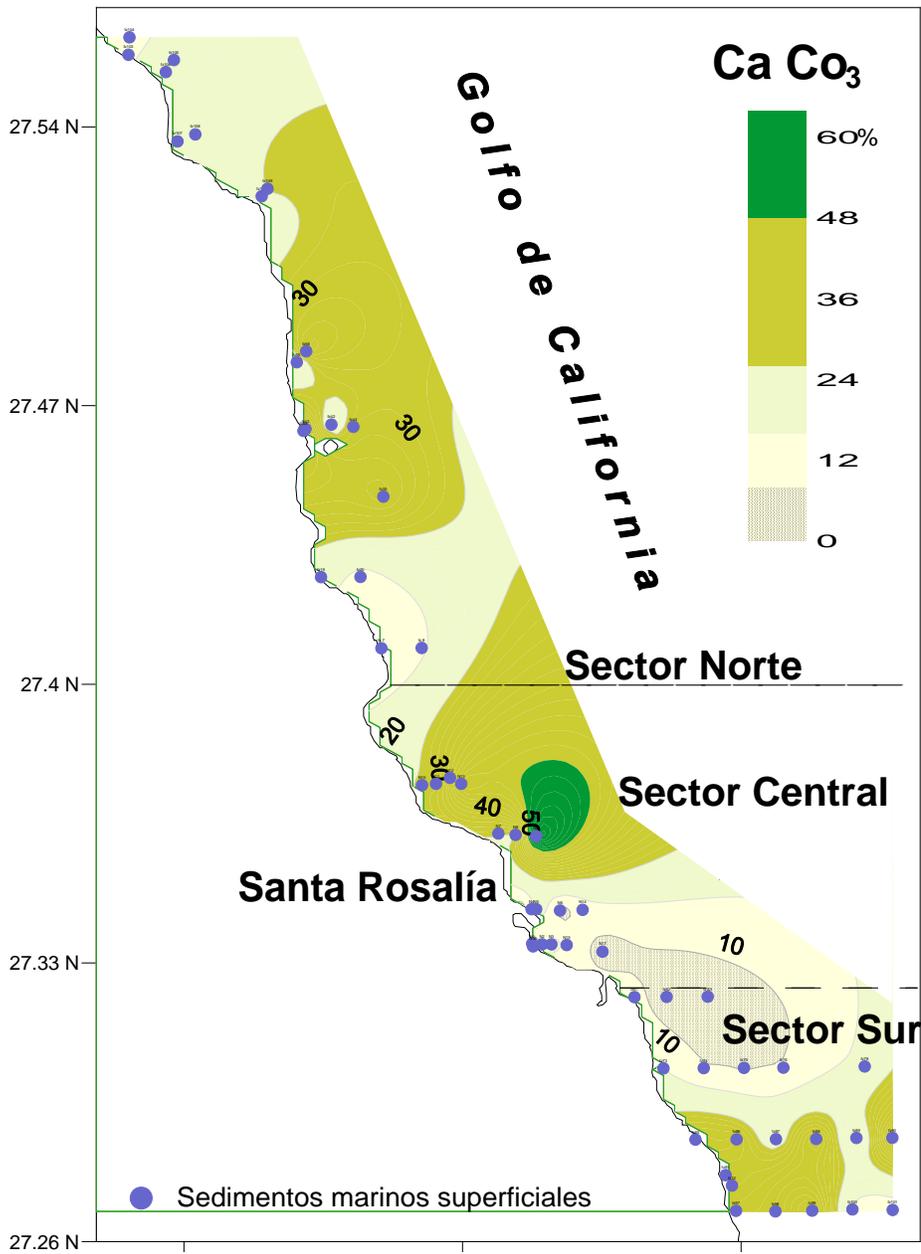


Figura 9. Distribución espacial de la concentración de carbonato de calcio en los sedimentos superficiales del área de estudio.

8.1.5. Elementos traza

Los datos completos sobre el contenido de los elementos traza en los sedimentos superficiales se presentan en los Anexos 3-13. De manera general en las Tablas 7-10 se muestran los intervalos de concentraciones, promedios y desviación estándar, así como los valores promedios para la corteza continental (Taylor, 1964) o para los lantánidos en la lutita norteamericana (Taylor y McLennan, 1985). Se observa que algunos elementos tienen valores muy superiores con respecto a la corteza terrestre y otros, sólo sobrepasan ligeramente el valor de referencia.

El arsénico, Sb y Se en los sedimentos de toda el área tienen concentraciones promedio mayores al valor de referencia (Tabla 7). Sobresalen los valores determinados en el sector central, con 10 mg kg^{-1} de As en comparación al 1.8 mg kg^{-1} de la corteza, 1 mg kg^{-1} de Sb con respecto a 0.2 mg kg^{-1} y 1.5 mg kg^{-1} versus los 0.05 mg kg^{-1} de Se en la corteza.

Las concentraciones promedio de Co (377 mg kg^{-1}), Cu (1573 mg kg^{-1}), Mn (12073 mg kg^{-1}) y U (33 mg kg^{-1}) están altamente enriquecidos en el sector central y Zn (166 mg kg^{-1}) es más del doble del valor de la corteza. (Tabla 7, Figuras 10-14). Las contribuciones de cobalto en los sedimentos de los sectores norte ($47 \pm 26 \text{ mg kg}^{-1}$) y sur ($42 \pm 26 \text{ mg kg}^{-1}$) duplican su abundancia en la corteza (25 mg kg^{-1}). El cobre en los sedimentos del sector norte está empobrecido ($32 \pm 59 \text{ mg kg}^{-1}$) con respecto a la corteza (55 mg kg^{-1}) y en el sector sur es dos veces más que el valor de referencia. El contenido promedio de Mn en los sedimentos del sector norte es $980 \pm 577 \text{ mg kg}^{-1}$, cercano al valor de la corteza (950 mg kg^{-1}) y en el sector sur disminuye a $604 \pm 250 \text{ mg kg}^{-1}$. Los promedios estimados de uranio en los sedimentos de los sectores norte fueron $2 \pm 1 \text{ mg kg}^{-1}$ y sur $2.0 \pm 1.4 \text{ mg kg}^{-1}$, próximos al nivel de la corteza (2.7 mg kg^{-1}). La concentración de zinc en los sedimentos del sector norte ($105 \pm 55 \text{ mg kg}^{-1}$) sobrepasa el valor de la corteza (70 mg kg^{-1}) y en el sector sur es menor ($55 \pm 39 \text{ mg kg}^{-1}$).

Tabla 7. Concentración promedio (mg kg^{-1}), valores de desviación estándar, mínimo y máximo de metales en los sedimentos superficiales de Santa Rosalía.

Sector	Se	Sb	As	Co	Cu	Mn	U	Zn
Norte								
X	0.63	0.5	7.0	47	32	980	2.0	105
DE	0.4	0.3	4.0	26	59	577	1	55
Mín.	0.2	0.1	2.0	12	2.0	387	0.4	40
Máx.	2.0	1.0	19	125	265	3020	7.0	282
Centro								
X	1.5	1.0	10	377	1573	12073	33	166
DE	1.0	2.0	8.0	480	1458	14298	40	107
Mín.	0.5	0.1	3.0	52	43	550	0.84	58
Máx.	3.9	9.0	30	1500	3750	33900	96	425
Sur								
X	0.9	0.3	4.0	42	106	604	2.0	55
DE	0.9	0.3	2.0	26	126	250	1.4	39
Mín.	0.2	0.02	1.0	5.0	4.0	310	0.4	10
Máx.	4.0	1.0	9.0	126	565	1084	7.0	175
*Valores promedio corteza continental	0.05	0.2	1.8	25	55	950	2.7	70

X-concentración promedio, DE-desviación estándar, Mín. y Máx.-valores promedio de la concentración.

Los datos sugieren que las concentraciones de Co, Cu, Mn, U y Zn de los sectores norte y sur pueden ser interpretados y tomados como valores regionales de fondo (background) y las concentraciones del sector central como anomalías de concentración.

A continuación se presentan las distribuciones espaciales (Co, Cu, Mn, U y Zn) que representan el patrón típico para la mayoría de los elementos analizados, enriquecimientos anómalos asociados al sector central y decremento de la concentración hacia las regiones norte y sur del área. (Figuras 10-14).

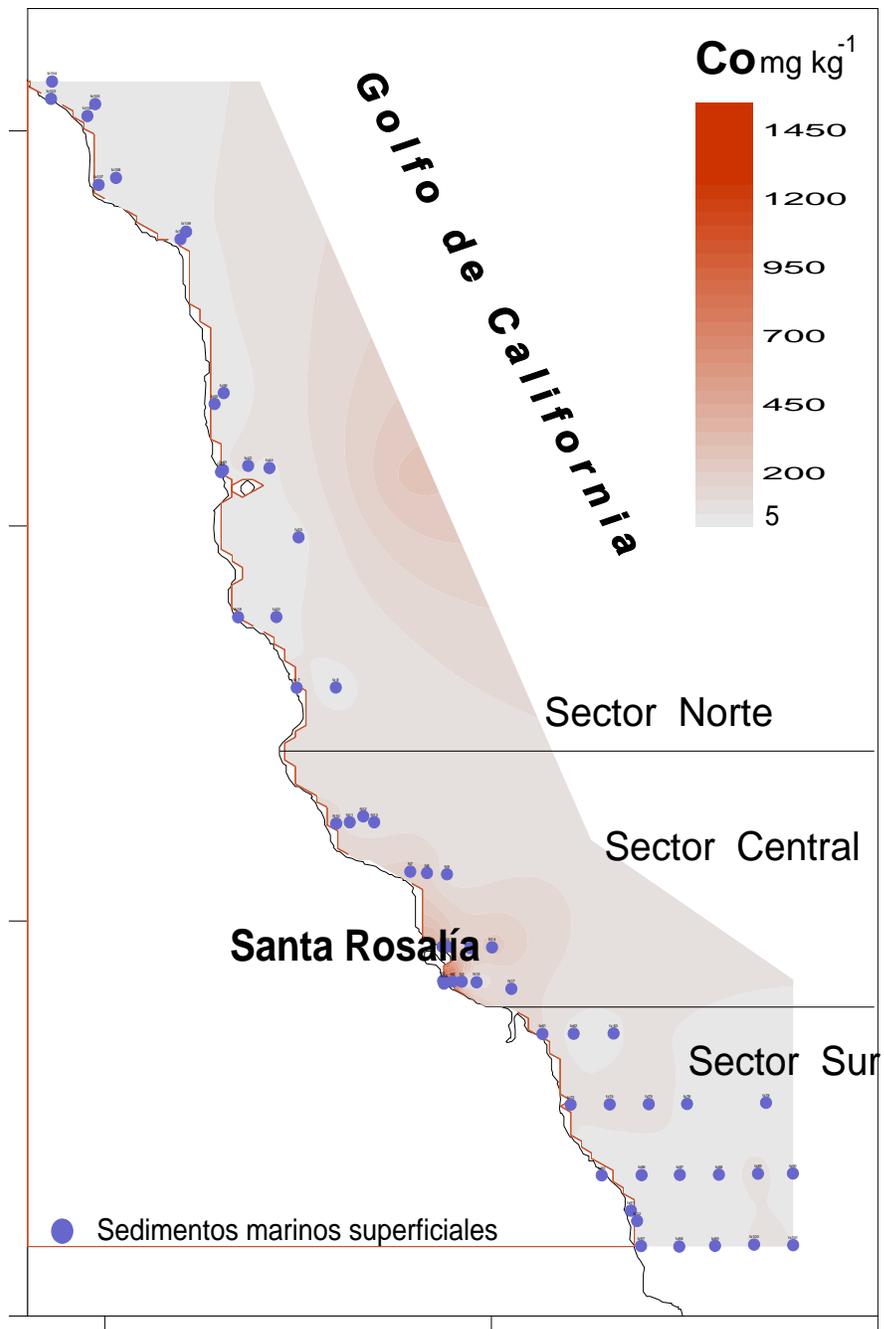


Figura 10. Distribución espacial de la concentración de cobalto en los sedimentos superficiales del área de estudio.

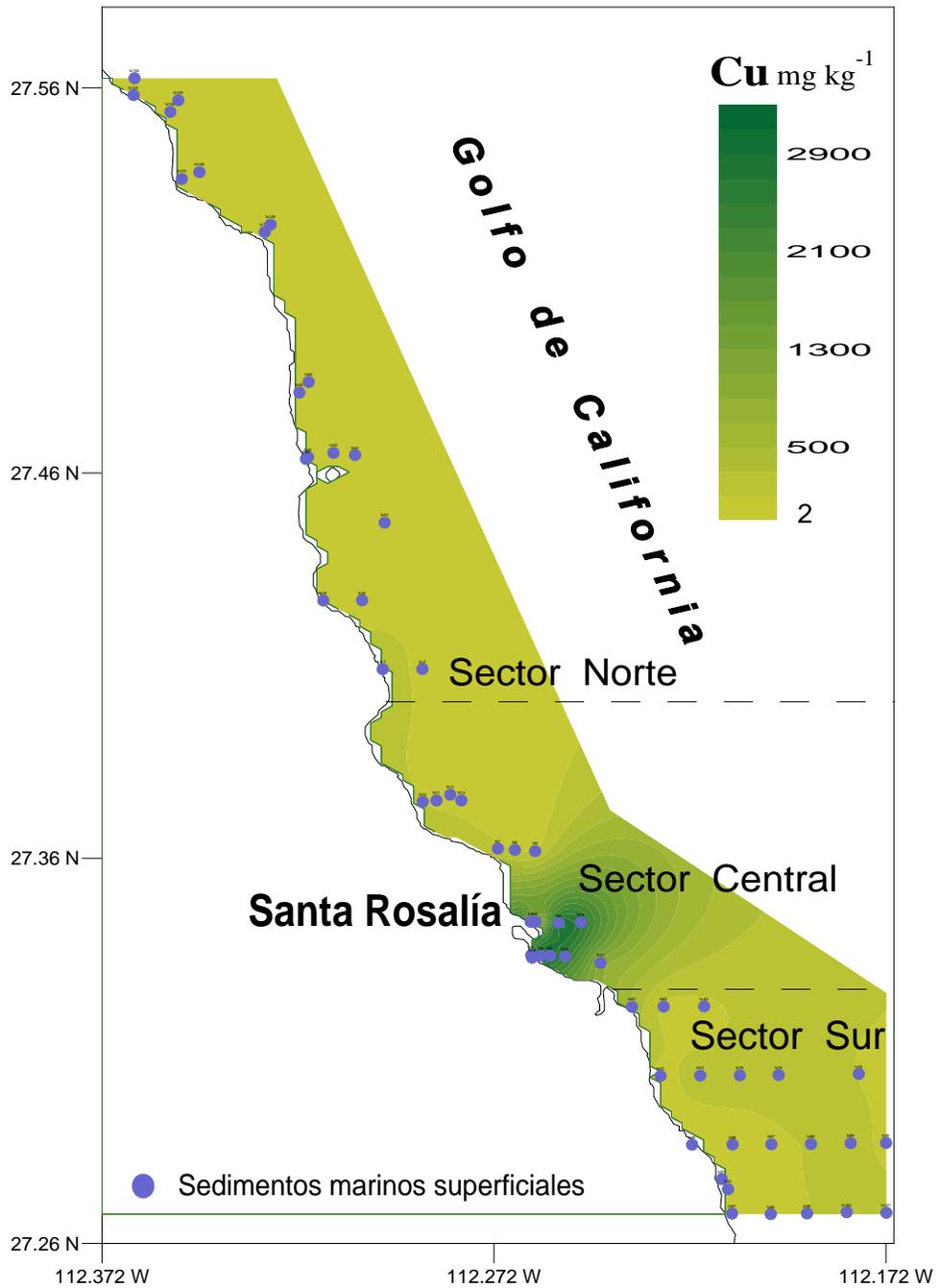


Figura 11. Distribución espacial de la concentración de cobre en los sedimentos superficiales del área de estudio.

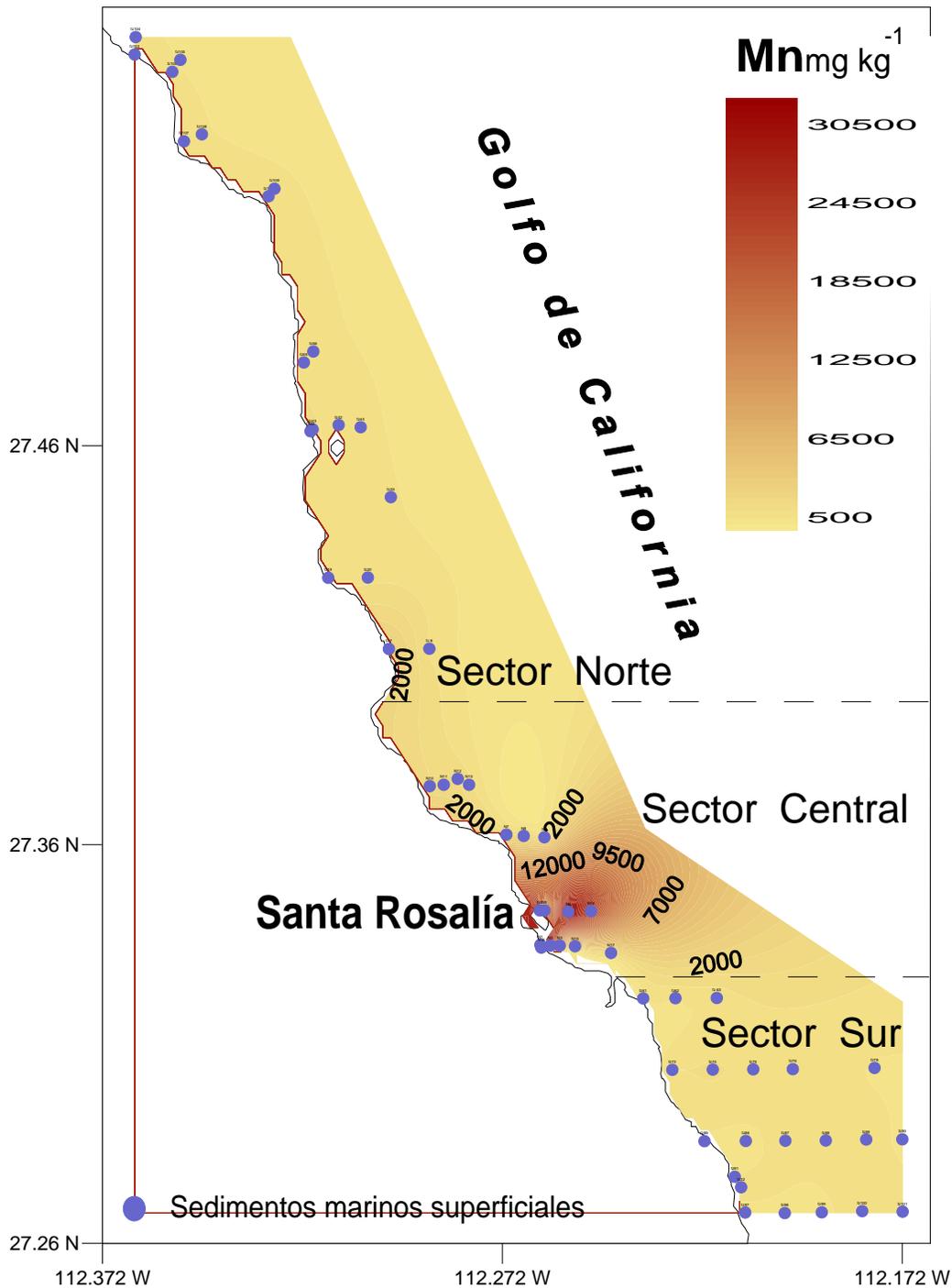


Figura 12. Distribución espacial de la concentración de manganeso en los sedimentos superficiales del área de estudio.

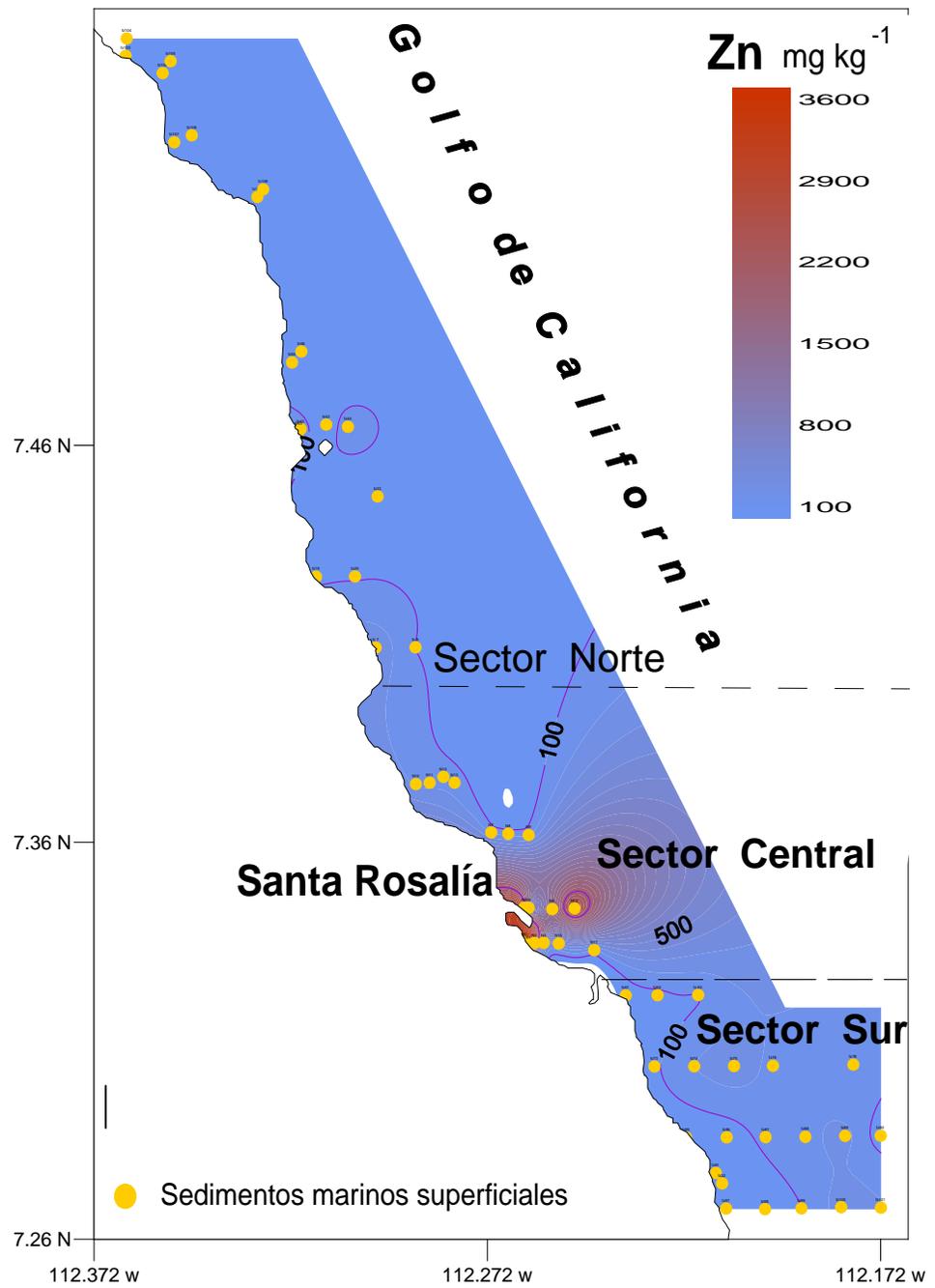


Figura 13. Distribución espacial de la concentración de zinc en los sedimentos superficiales del área de estudio.

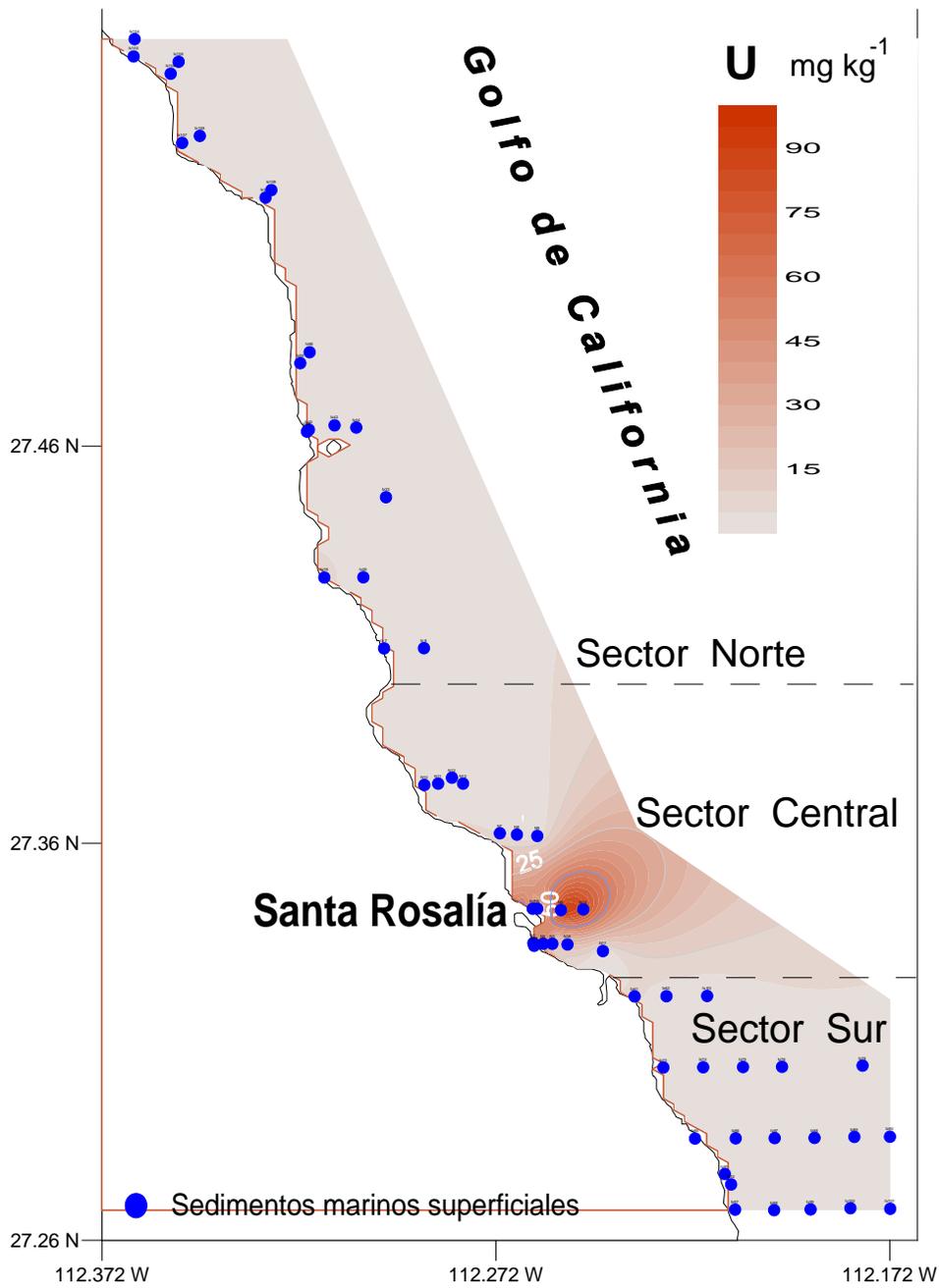


Figura 14. Distribución espacial de la concentración de uranio en los sedimentos superficiales del área de estudio.

Tabla 8. Concentración promedio (mg kg⁻¹), valores de desviación estándar, mínimo y máximo de concentración de metales en los sedimentos superficiales de Santa Rosalía.

Sector	Sc	Ti	Ni	Br	Rb	Sr	Ta	Th	Cs
Norte									
X	11	5055	15	14	34	1271	1.0	4.0	2.0
DE	3.0	2341	14	11	25	520	1.0	1.0	1.0
Mín.	8.0	1500	1.0	1.0	0.6	355	0.1	2.0	0.2
Máx.	21	9592	53	39	92	2285	4.0	5.0	5.0
Centro									
X	12	2688	54	7.0	51	2103	1.0	2.0	2.0
DE	5.0	989	49	6.0	42	1668	1.0	1.0	1.0
Mín.	7.0	1500	19	1.0	8.0	460	0.1	1.0	0.6
Máx.	23	5000	175	26	151	6570	3.0	4.0	3.0
Sur									
X	11	3851	21	13	20	1067	1.0	2.0	1.0
DE	3.0	1032	9.0	8.0	14	583	1.0	1.0	1.0
Mín.	5.0	1799	4.0	2.0	1.0	86	1.0	1.0	0.03
Máx.	15	5755	37	27	48	2440	3.0	4.0	2.0
*Valores promedio corteza continental	22	5700	75	2.5	90	375	2.0	9.6	3.0

X-concentración promedio, DE-desviación estándar, Mín. y Máx.-valores promedio de la concentración.

En la Tabla 8, se observa que la distribución espacial de la concentración de Ti se distingue con respecto a las distribuciones típicas de la región. La concentración promedio máxima se asocia al sector norte del área y no a la zona de máxima contaminación por metales pesados. Asimismo, los sedimentos del sector sur contienen también más Ti (Fig. 15) con respecto a los sedimentos del sector central. Sin embargo, el valor máximo no es mayor que la concentración de titanio en la corteza. Entre otros elementos potencialmente tóxicos, la distribución de la concentración de plomo (Fig. 16) varía con respecto al patrón espacial dominante presentado anteriormente. En éste caso, los más altos contenidos se detectaron en sedimentos más alejados de la fuente de aporte terrígeno (arroyos) y antropogénico (Tabla 9). Los

contenidos anómalos sobresalientes están asociados con los sedimentos del sector central, como para todos los elementos analizados. Estos altos contenidos derivados la fuente de contaminación minera, indican probablemente una variación de la vía fluvial a la vía atmosférica. Este mismo comportamiento lo muestran también el As y Hg.

Tabla 9. Concentración promedio (mg kg^{-1}), valores de desviación estándar, mínimo y máximo de concentración de los metales Pb, Cd, Cr, Ba, Hf y Zr en los sedimentos superficiales de Santa Rosalía.

Sectores	Pb	Cd	Cr	Ba	Hf	Zr
Norte						
X	15	0.2	43	491	4.0	67
STD	7.0	0.2	30	276	1.0	47
Mín.	4.0	0.1	13	16	2.0	15
Máx.	26	0.6	125	1065	7.0	230
Centro						
X	42	1.0	164	1190	3.0	166
STD	37	0.4	64	994	1.0	107
Mín.	5.0	0.1	63	115	1.0	58
Máx.	101	1.0	275	3093	4.0	425
Sur						
X	20	0.13	52	476	2.0	55
STD	23	0.04	10	299	1.0	39
Mín.	5.0	0.05	30	21	1.0	10
Máx.	93	0.22	74	1310	3.0	175
*Valores promedio, Corteza Continental	12.5	0.2	100	425	3.0	165

X-concentración promedio, DE-desviación estándar, Mín. y Máximo.

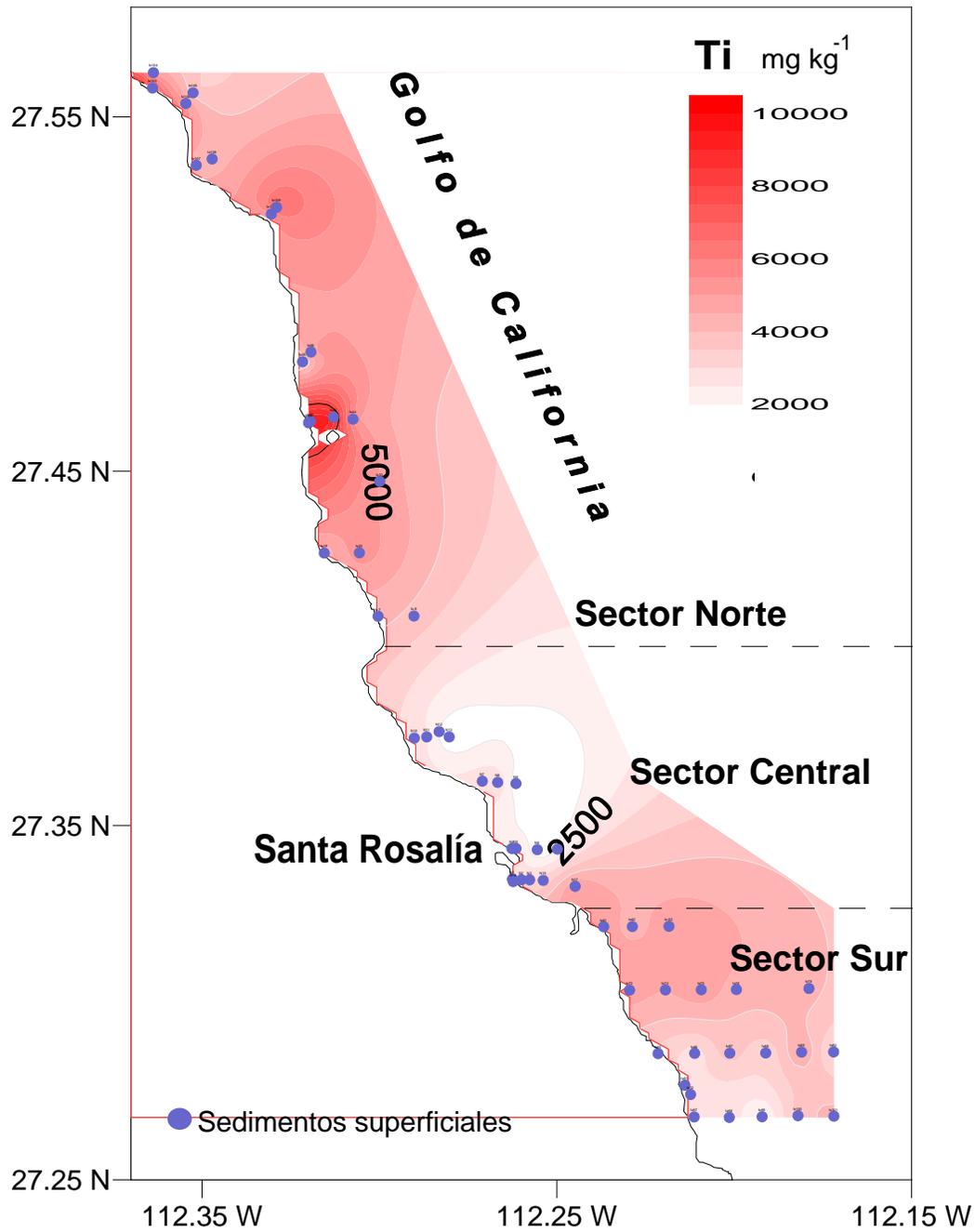


Figura 15. Distribución espacial de la concentración de uranio en los sedimentos superficiales del área de estudio.

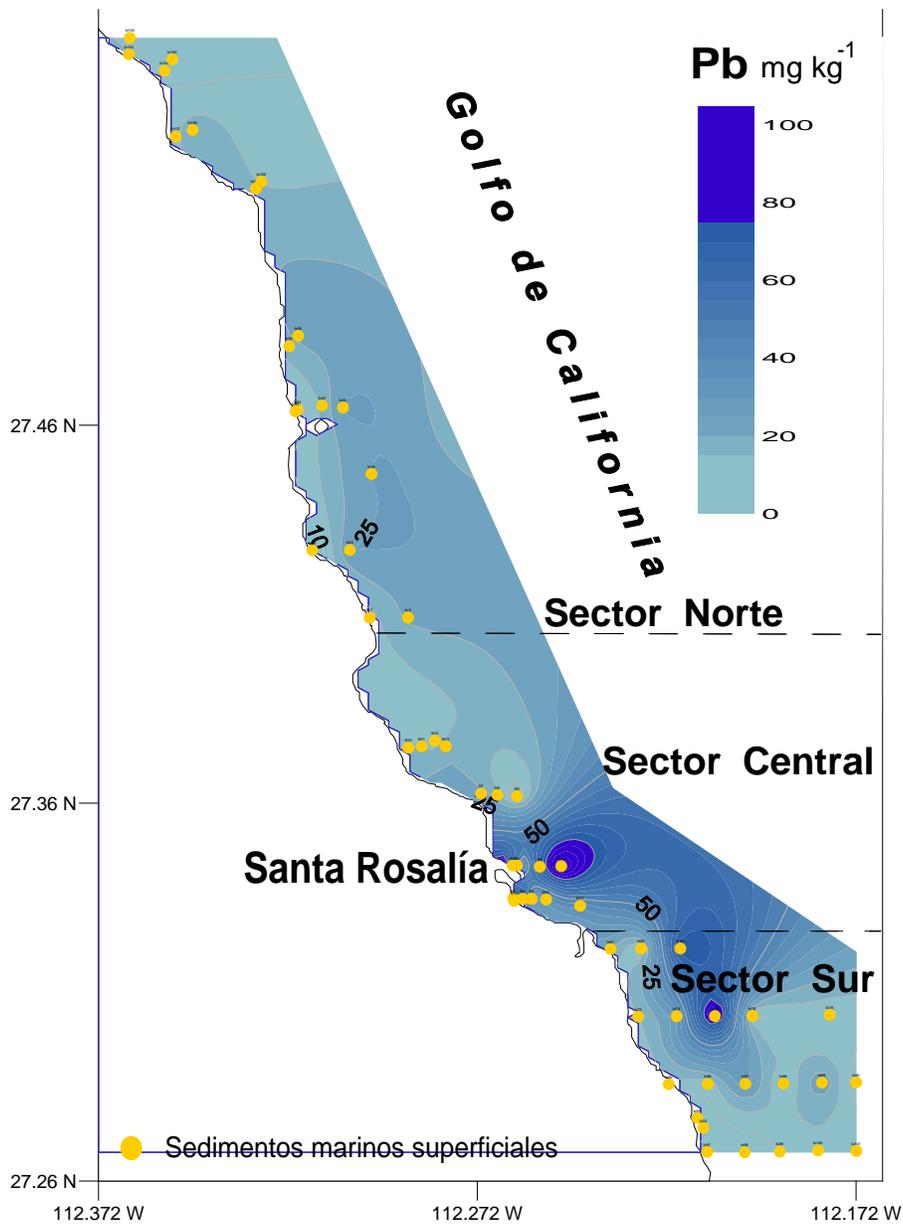


Figura 16. Distribución espacial de la concentración de plomo en los sedimentos superficiales del área de estudio.

Las comparaciones entre los contenidos de ETR en los sedimentos de los tres sectores indican que algunos de los elementos de las tierras raras ligeros e intermedios como el La, Ce, Nd, Sm y Eu están especialmente concentrados en el sector central (Tabla 10). El lantano casi es el doble de concentración con respecto al valor de la lutita, el Ce es 1.2 veces más, el Sm es proporcional a la corteza y el Eu tiene una ligera anomalía de

concentración de 2.5 veces más el valor de referencia. La distribución espacial de éste grupo de elementos es acorde con los metales anteriormente descritos y como ejemplo se muestra el comportamiento espacial del Eu (Fig. 17).

Tabla 10. Concentración promedio (mg kg^{-1}), valores de desviación estándar, mínimo y máximo de la concentración de los lantánidos en los sedimentos superficiales de Santa Rosalía.

Sectores	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Tb	Yb	Lu
Norte								
X	13	27	13	4	1	0.7	2	0.4
DE	2	4	2	1	0.4	0.1	1	0.1
Mín.	9	18	9	2	0.4	0.5	1	0.2
Máx.	18	35	18	5	2	1	3	0.6
Centro								
X	61	94	28	6	3	1	3	0.4
DE	60	84	21	4	2	0.6	2	0.2
Mín.	12	21	9	2	1	0.4	1	0.1
Máx.	152	227	61	12	7	2	5	0.9
Sur								
X	12	23	10	2	1	0.44	1	0.18
DE	3	4	2	0.45	0.32	0.12	0.56	0.10
Mín.	8	16	7	2	0.33	0.24	0.37	0.05
Máx.	19	33	13	4	2	0.8	3	0.54
Val. Lutita	32	73	33	5.7	1.2	0.9	3.1	0.5
Norteamerican								

X-concentración promedio, DE-desviación estándar, Mín. y Máx.-valores promedio de la concentración.

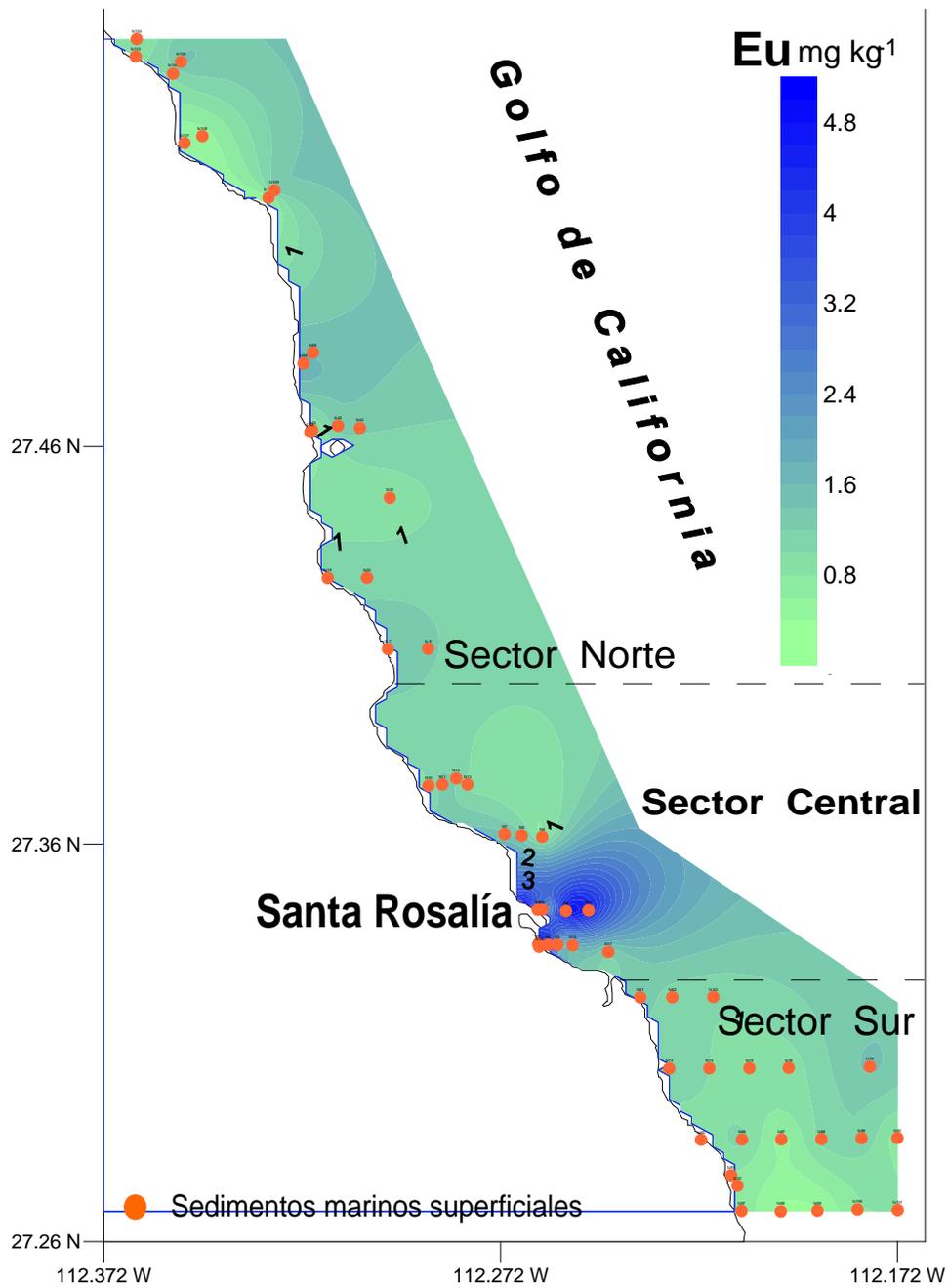


Figura 17. Distribución espacial de la concentración de europio en los sedimentos superficiales del área de estudio.

8.1.6. Asociaciones de los componentes y elementos en los sedimentos superficiales

Con base en los datos de la concentración elemental, se realizó el análisis de componentes principales (ACP) únicamente al sector central, altamente contaminado (Tabla10). Los resultados mostraron cuatro asociaciones principales: (I) Ba, Cu, Cr, Cs, Fe, Mn, Ni, Pb, Sb, Ta, Ti, U y ETR; de éstos elementos el Cu, Cr, Mn, Ni Pb y U son considerados contaminantes antropogénicos Ti es un elemento conservativo de proveniencia terrígena e incluido en la red cristalina de minerales pesados, (II) As, Cr, Fe, Sc, Ti y Ca, los cuales son indicadores de aluminosilicatos terrígenos más Br, CaCO₃, Corg y Sr de origen biogénico marino; (III) Co, Cr, Pb, Rb, Se, Zn y Zr que son elementos posiblemente asociados a la mineralización del yacimiento cuprífero regional y (IV) Cd y Se de origen biogénico marino, asociados con Cr, Hf y K de procedencia terrígena.

Tabla 11. Análisis de factores (extracción componentes principales) para los sedimentos superficiales del sector central del área de estudio.

Variable	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4
Corg	-0.045	-0.688	0.429	-0.400
CaCO₃	-0.454	-0.82	-0.214	0.105
Al	-0.062	0.782	0.101	-0.252
Ca	-0.339	-0.858	-0.234	0.152
Fe	0.800	0.549	-0.009	0.132
K	-0.261	0.434	-0.084	-0.826
Na	-0.829	0.448	-0.051	-0.219
Mg	0.916	0.131	0.374	0.059
Cd	-0.08	-0.422	-0.077	0.687
Cr	0.254	0.370	0.536	-0.500
Co	0.365	0.235	0.558	-0.457
Cu	0.686	0.261	0.193	0.218
Mn	0.983	0.023	0.153	0.093
Ni	0.904	0.129	-0.386	0.082
Pb	0.711	0.166	0.631	0.258
Ti	-0.561	0.799	0.057	0.037
Zn	0.745	-0.120	0.644	0.104
Sc	-0.495	0.836	0.064	0.072
La	0.984	0.029	0.151	0.085
Ce	0.980	0.040	0.175	0.081
Nd	0.986	0.101	0.112	0.061
Sm	0.977	0.154	0.127	0.039
Eu	0.946	0.042	0.306	0.059
Tb	0.980	0.143	0.131	0.020
Yb	0.972	0.079	0.217	-0.016
Lu	0.970	0.077	0.217	-0.047
Rb	0.400	0.166	0.857	0.007
Cs	0.671	0.139	0.494	-0.469
Sr	-0.133	-0.535	0.779	0.054
Ba	0.826	0.264	-0.323	-0.032
Cr	0.615	0.675	-0.398	0.030
Se	0.359	0.151	0.746	0.507
As	0.441	0.769	-0.321	-0.063
Sb	0.899	0.164	0.293	0.132
Th	-0.320	-0.217	-0.313	-0.856
U	0.950	-0.015	0.292	0.104
Br	-0.347	-0.841	-0.027	0.357
Hf	-0.512	0.218	0.144	-0.573
Ta	0.895	0.019	-0.368	-0.158
Zr	-0.294	0.169	-0.621	0.0951
Expl.Var	19.33	7.43	5.68	3.85
Prp.Totl	0.483	0.19	0.14	0.096

Elementos mayores y traza en los sedimentos superficiales del sector central de Santa Rosalía

8.1.7. Factores de enriquecimiento de los elementos mayores y traza en sedimentos superficiales de Santa Rosalía

Para eliminar los efectos del tamaño de grano, mineralogía y dilución por componentes inertes tales como carbonato de calcio, cuarzo, sílice, se calcularon los factores de enriquecimiento de los elementos, usando como elemento normalizador el Sc. Los resultados completos de éste cálculo, se presentan en el Anexo X, y los valores promedio de los FE en escala logarítmica decimal para los tres sectores se muestran en la Figura 18.

En las gráficas de los factores de enriquecimiento se observa que el Se en los sedimentos de los tres sectores y Co, Cu, Mn y Zn en la región central tienen muy altos $FE \geq 10$. Además del Se, el As, Br y Sr tienen un enriquecimiento homogéneo en las tres regiones, sus FE están entre 5 y 10 que corresponden a un enriquecimiento moderado.

El antimonio tiene enriquecimiento moderado en los sedimentos de los sectores central y norte y ligero en el sur (ver FE en la gráfica 18). El Ba, Ca, Cd, Pb y U están moderadamente enriquecidos, con FE entre 5 y 10 en el sector central y todos decrecen a FE ligeramente enriquecidos, entre 1 y 5 los sectores norte y sur. Otros elementos, como el Na, K, Fe y Hf están ligeramente enriquecidos en los tres sectores. El Zr está ligeramente enriquecido en la región central y empobrecido ($FE \leq 1$) en los sedimentos de las otras regiones. Elementos como el Cs, Ni, Rb, Ta y Th tienen $FE \leq 1$ en los tres sectores.

La causa de los muy altos enriquecimientos de Cu, Co, Zn y Mn, así como moderados enriquecimientos de As, U, Cd, Pb, Br, Sr, Sb y Ba en los sedimentos marinos del sector central es principalmente la contaminación antropogénica, generada por la minería y fundición del mineral de Cu y la consecuente descarga de desechos sólidos al ambiente. Éste impacto superpone su huella geoquímica a las contribuciones naturales derivadas de los procesos erosivos del yacimiento y litología regional. Los elementos con enriquecimientos moderados en los sectores norte y sur posiblemente están registrando la mayor influencia de los procesos erosivos de las diferentes unidades litológicas (volcano-sedimentarias marinas, Wilson y Rocha (1955) que liberan feldespatos, fragmentos líticos de las diversas rocas, además los óxidos y sulfuros

metálicos derivados de los estratos mineralizados de origen hidrotermal ricos en Cu-Co-Zn (Conly *et al.*, 2006) y emplazados en la región de estudio.

El enriquecimiento ligero de algunos componentes mayores como Na y Fe y elementos traza como Cr, Zr y Hf sugiere una misma fuente terrígena sin efecto del yacimiento mineral. Los FE moderados de As, Br, Sr y Sb del sector norte y sur (Figura 18) son iguales al sector central y se puede sugerir que estos están ampliamente distribuidos y son una característica regional. La productividad biológica probablemente es responsable por el ligero ó moderado enriquecimiento del Ca, Sr y Br en los sedimentos de los sectores norte y sur.

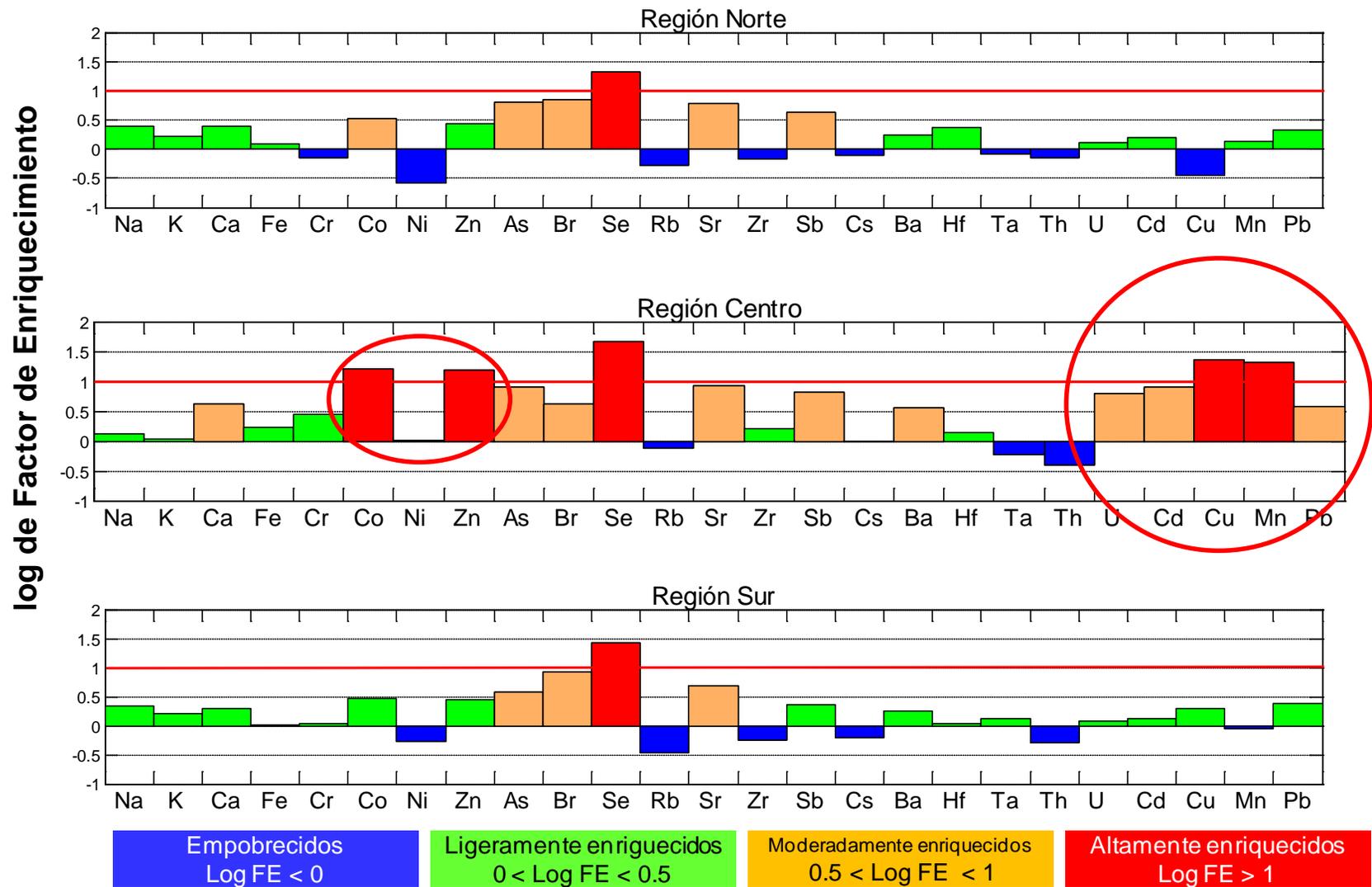


Figura 18. Factores de enriquecimiento de los elementos mayores y traza en los sedimentos superficiales los sectores norte, central y sur del área de estudio.

8.2. Geomovilidad de algunos metales traza en los sedimentos de Santa Rosalía

8.2.1. Principales rasgos de la composición de los sedimentos, seleccionados para los experimentos de la lixiviación secuencial

Los contenidos totales de Cu, Fe, Mn, Ni, Pb y Zn en las muestras de los sedimentos marinos seleccionados para la evaluación de su movilidad geoquímica se presentan en la Tabla 12. Estos resultados muestran que el Cu, Mn y Zn son algunos de los principales contaminantes, sus concentraciones totales en varias estaciones exceden a los valores promedio calculados para la corteza terrestre (55 mg kg^{-1} , 950 mg kg^{-1} y 70 mg kg^{-1} , respectivamente; Taylor, 1964; Wedepohl, 1995). También se observa una variabilidad fuerte de su concentración entre las muestras. Por esta razón, para la evaluación de la geomovilidad de los metales, las muestras de sedimentos marinos fueron clasificadas de acuerdo con el contenido del principal contaminante metálico (Cu), estableciendo 3 grupos de sedimentos: a) sedimentos no contaminados o ligeramente contaminados (SNCL) por Cu ($<55 \text{ mg kg}^{-1}$) (Est.7-13 y 17), b) sedimentos moderadamente contaminados (SMC) con Cu ($55 \text{ mg kg}^{-1} < \text{Cu} < 500 \text{ mg kg}^{-1}$) (Est. 3, 5, 15 y 16) y c) sedimentos altamente contaminados (SAC) con Cu ($> 500 \text{ mg kg}^{-1}$) (Est. 2, 4, 6 y 14). Este criterio de clasificación, se generó a partir de la base de datos anterior que fue más extensa (mayor número de muestras en el sector central) (Choumilin *et al.*, 2006; Rodríguez Figueroa, 2004; Shumilin *et al.*, 2000a). Además de tomar en cuenta, algunos otros elementos considerados contaminantes como el Cd, Mn Pb, y Zn, que mostraron concentraciones contrastantes, hasta de dos órdenes de magnitud entre sedimentos naturales (background) y los sedimentos fuertemente contaminados (Tabla 12). Por ejemplo, en sedimentos altamente contaminados por cobre, la concentración de Cd corresponde al triple de la concentración determinada en los sedimentos no contaminados. Y con respecto a los valores de Pb, sus valores se incrementan hasta 10 veces más, en los sedimentos altamente contaminados versus no contaminados.

Tabla 12. Contenidos totales de los metales (mg kg^{-1}) en muestras de sedimentos superficiales seleccionadas en base al contenido de Cu (bajo, medio y alto), para la evaluación de movilidad geoquímica.

Estación	Cd	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
Sedimentos no contaminados o ligeramente contaminados con Cu ($[\text{Cu}] < 55 \text{ mg kg}^{-1}$) (SNC)							
7	0.3	100	35000	1780	21	13	160
8	0.7	70	28300	1820	21	31	160
9	0.4	60	22900	50	22	20	100
10	0.7	80	28200	1810	28	20	200
11	0.9	70	21800	1920	13	30	230
12	0.4	34	25000	1710	13	24	190
13	0.4	25	25500	1630	15	11	140
17	1.6	100	23800	1580	14	49	190
Sedimentos moderadamente contaminados con Cu ($55 \text{ mg kg}^{-1} < [\text{Cu}] < 500 \text{ mg kg}^{-1}$) (SMC)							
3	0.6	310	17600	3500	21	43	215
5	0.8	470	34800	2900	30	23	390
15	0.5	250	25600	1806	32	34	140
16	1.0	210	32700	1220	33	29	130
Sedimentos altamente contaminados con Cu ($[\text{Cu}] > 500 \text{ mg kg}^{-1}$) SAC							
1	1.6	4820	61700	31500	80	210	3230
2	1.6	3940	67300	28300	73	200	2740
4	1.9	4630	102400	28190	76	380	3380
6	1.0	3370	88400	32600	190	250	3540
14	1.6	2900	54000	23150	64	160	3040

8.2.2. Abundancia relativa de los metales en las fracciones lixiviadas

Los resultados del análisis de las diferentes fracciones geoquímicas del Fe y Mn y de elementos potencialmente tóxicos como el Cd, Cu, Ni, Pb y Zn en sedimentos contaminados con desechos sólidos provenientes de la minería, aportan evidencias de la naturaleza de los componentes del sedimento, de su distribución y variabilidad espacial de sus concentraciones. Además, el conocimiento de las asociaciones de cada metal con cada una de las fases (intercambiable-carbonatada, Fe-Mn óxidos, MO-sulfuros y residual) indica el papel de los controles físicos, geoquímicos y antropogénicos que intervienen en la concentración total del elemento en los sedimentos. De acuerdo a esto, los resultados de las fases geoquímicas individuales de Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb y Zn se describen por separado a continuación, considerando su interrelación con el tipo de sedimento (SNCL, SMC y SAC) anteriormente clasificado. El interés particular de ésta valoración es conocer y evaluar la fracción biodisponible y el posible riesgo de ecotoxicidad en el ambiente por alguno de los elementos analizados. Como herramienta se consideran también las distribuciones espaciales de las concentraciones relativas del elementos en las diferentes fracciones lixiviadas (F1, F2, F3 y F4) (Figuras 19, 20 y 21, Tabla 13).

Tabla 13. Abundancias relativas (%) de Fe, Mn y metales potencialmente tóxicos, asociados a diferentes fracciones geoquímicas de los sedimentos costeros del área de estudio.

Metal	F1 Fracción intercambiable ó asociada a carbonatos	F2 óxidos- hidróxidos de Fe y Mn	F3 MO-sulfuros	F4 Refractaria- residual
Sedimentos no- contaminados o ligeramente contaminados con Cu SNCL				
Cu	47±10	24±6	12±4	17±6
Fe	7 ±4	6±1	7±5	70±7
Mn	65±14	8±6	0.8±0.7	18±8
Ni	11 ±12	7±4	11±6	65±21
Pb	24 ±15	51±20	11±11	14±10
Zn	36±16	26±14	8.4±4.4	28±10
Sedimentos moderadamente contaminados con Cu SMC				
Cu	54±8	14±6	5.2±1.5	26±12
Fe	15 ±15	6±5	3.3±3.7	67±16
Mn	45±6	15±13	0.6±0.1	25±11
Ni	14 ±18	13±17	6±4	71±19
Pb	30 ±26	46±29	3.9±3.0	15±16
Zn	36±12	16±3	7.7±3.2	37±9
Sedimentos altamente contaminados con Cu SAC				
Cu	15±5	5±2	4.5±3.9	76±5
Fe	19 ±8	10±3	1.0±0.6	63±7
Mn	8±4	11±3	1.0±1.2	65±2
Ni	19 ±11	11±9	4.5±2.8	67±6
Pb	2.8±2.4	9±4	2.9±2.4	71±5
Zn	6±3	11±3	1.2±1.1	81±2

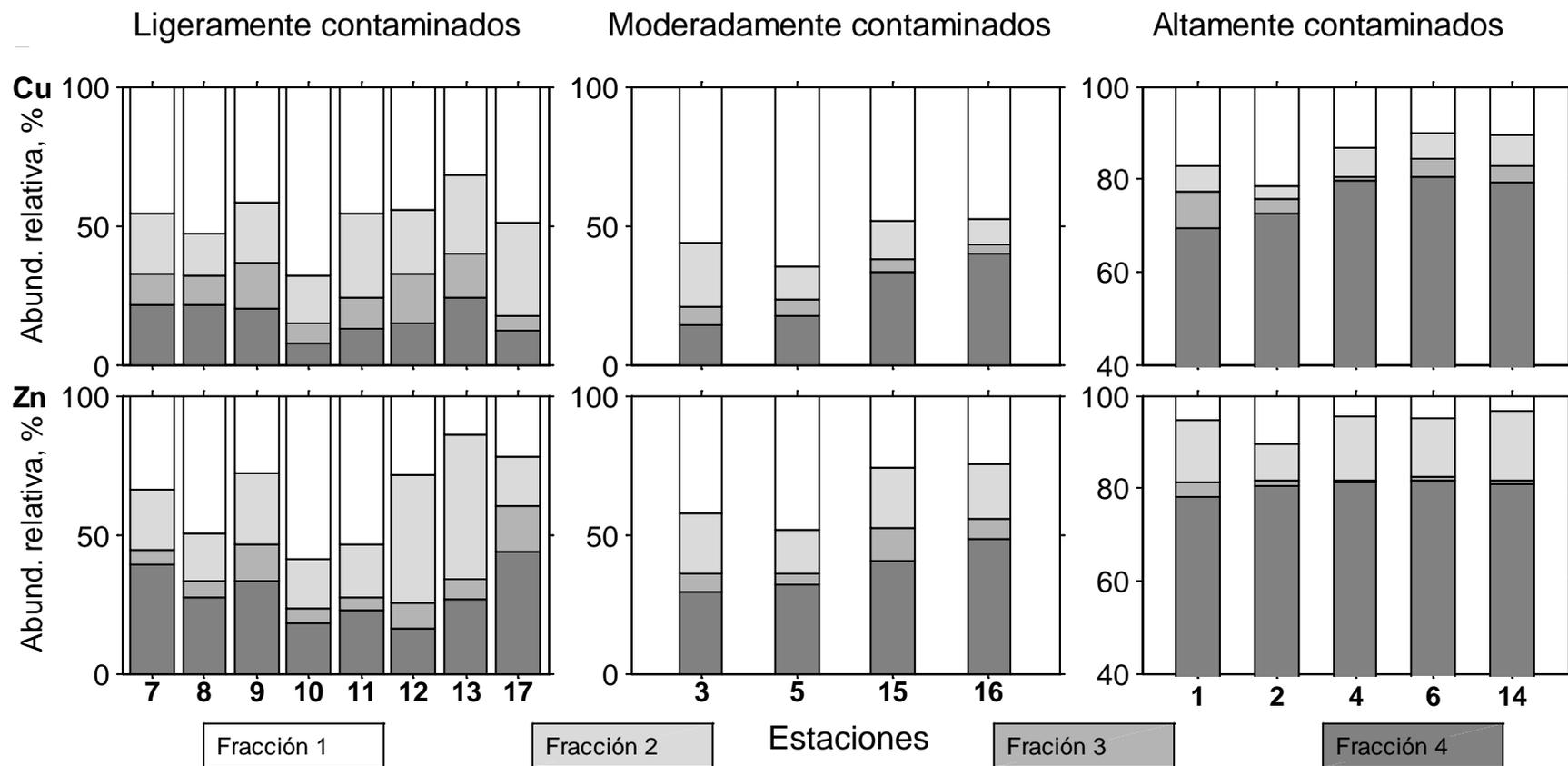


Figura 19. Abundancia relativa (%) de Cu (a) y Zn (b), asociada a las diferentes fracciones geoquímicas de los tres tipos de sedimentos superficiales contaminados con Cu.

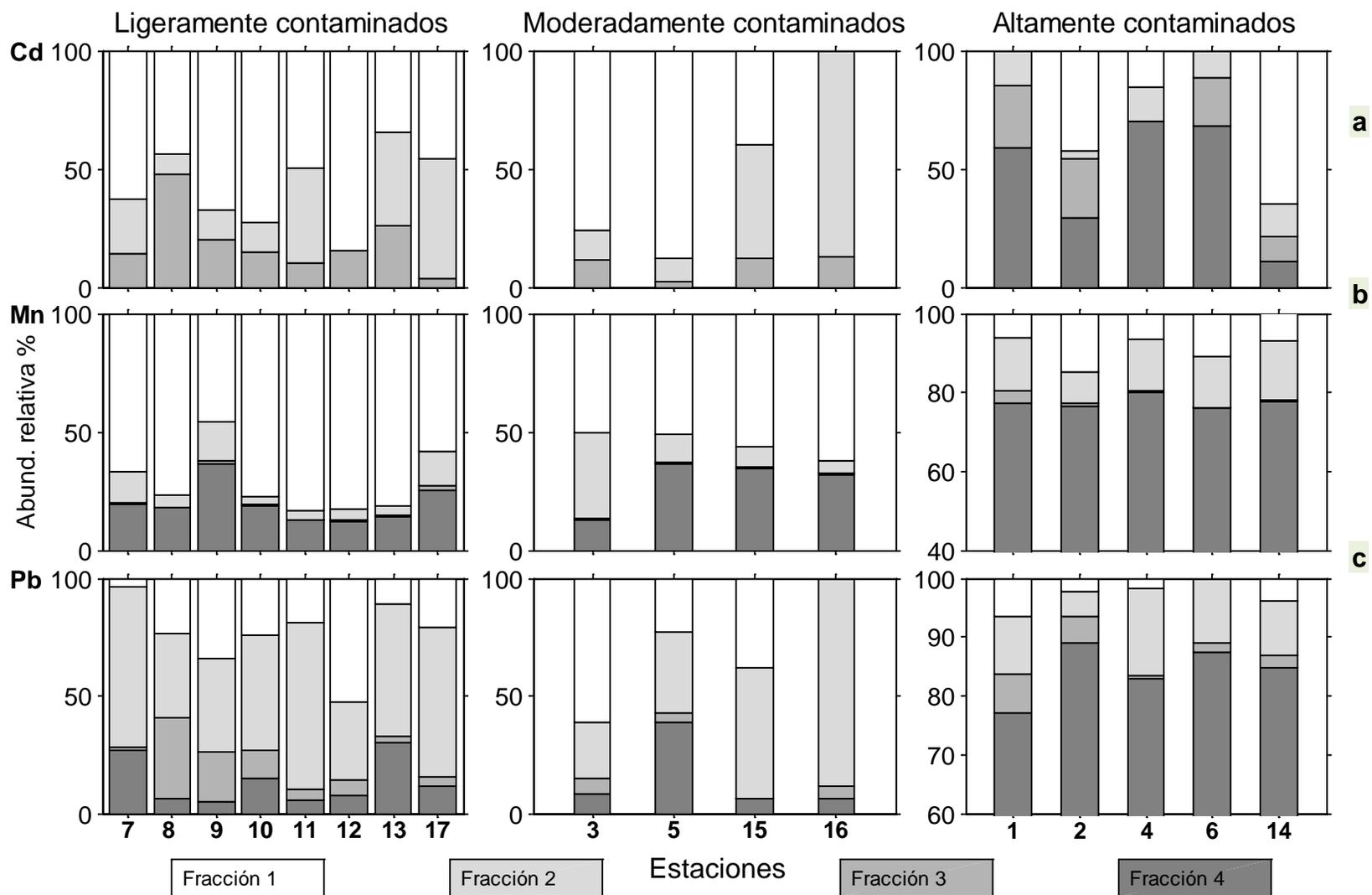


Figura 20. Abundancia relativa (%) de Cd (a), Mn (b) y Pb (c), asociada a las diferentes fracciones geoquímicas de los sedimentos superficiales costeros del área de estudio.

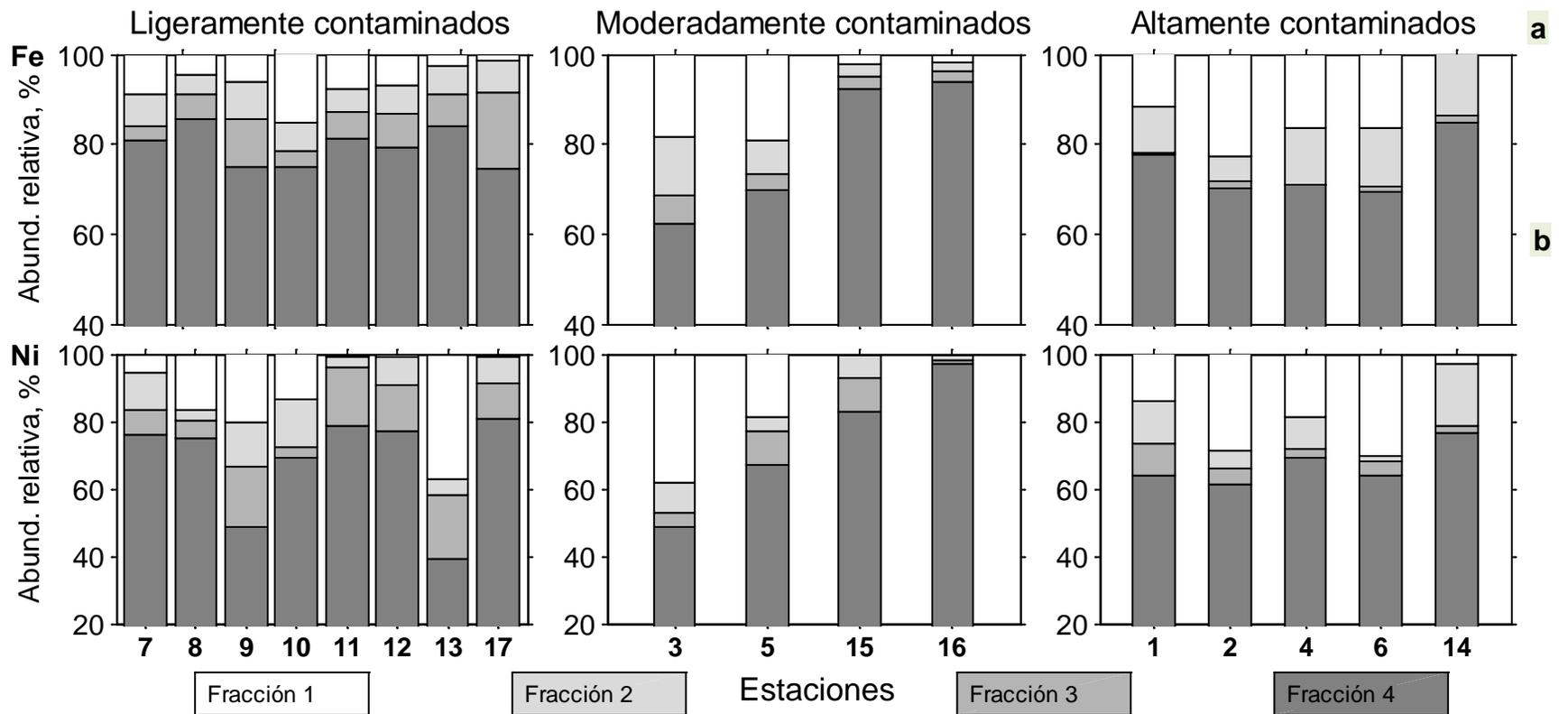


Figura 21. Abundancia relativa (%) de Fe (a) y Ni (c), asociada a las diferentes fracciones geoquímicas de los sedimentos superficiales costeros del área de estudio.

8.2.2.1. Geomovilidad de Cd

Las lixiviaciones secuenciales muestran que el Cd en los sedimentos naturales “no contaminados” es del 58% en la fracción F1, en los moderadamente contaminados es del 51% y en los sedimentos altamente contaminados sólo es de un 14%. De acuerdo con éstos porcentajes de Cd en la fracción F1 (intercambiable ligada a carbonatos), se puede inferir que el Cd puede estar adsorbido y/o absorbido con las partículas biogénicas. Lo contrario sucede en los sedimentos altamente contaminados, el porcentaje de Cd en la fracción (F1) tiene el valor mínimo (Figura 20a).

El Cd correlacionado a los oxihidróxidos de Fe y Mn (fracción F2) de los sedimentos no contaminados o ligeramente contaminados y en los sedimentos moderadamente contaminados, sigue el mismo comportamiento, sus abundancias relativas son del 24% y del 40% respectivamente y decrece a 11% en los sedimentos altamente contaminados. En la fracción F3, asociada a la materia orgánica/sulfuros, el Cd tiene valores de su abundancia relativa promedio relativamente altos, alcanzan un 19% en SNCL, 10% en los SMC y 17% en los SAC. Una característica importante de la abundancia del Cd en la fracción residual ó refractaria (F4), es que el Cd en los SNCL y en los SMC no fue detectado. Sin embargo, en los SAC la abundancia es del 58%. Estos resultados confirman la hipótesis sobre la baja biodisponibilidad de Cd en sedimentos altamente contaminados y contrariamente para los otros dos tipos de sedimento indican que está asociado a las fracciones más móviles. Los resultados completos de la lixiviación de Cd se presentan a continuación (Tabla 14).

Tabla 14. Abundancia relativa (%) de cadmio, asociado a diferentes fracciones geoquímicas de los sedimentos costeros del área de estudio.

Estación	F1	F2	F3	F4
Sedimentos no- contaminados o ligeramente contaminados con Cu SNCL				
7	62.9	22.9	14.3	0.0
8	43.5	8.7	47.8	0.0
9	67.5	12.5	20.0	0.0
10	72.5	13.0	14.5	0.0
11	49.4	40.7	9.9	0.0
12	84.2	0.0	15.8	0.0
13	34.3	40.0	25.7	0.0
17	45.5	50.9	3.6	0.0
X	57.5	23.6	19.0	0.0
Desv. estándar	17.0	18.2	13.4	0.0
Sedimentos moderadamente contaminados con Cu SMC				
3	75.8	12.9	11.3	0.0
5	87.5	10.0	2.5	0.0
15	40.0	48.0	12.0	0.0
16	0.0	86.9	13.1	0.0
X	50.8	39.4	9.7	0.0
Desv. estándar	39.5	36.0	4.9	0.0
Sedimentos altamente contaminados con Cu SAC				
1	0.0	14.7	26.4	58.9
2	42.7	3.2	24.8	29.3
4	15.6	14.1	0.5	69.8
6	0.0	11.3	20.6	68.0
14	13.5	10.4	11.0	65.0
X	14.4	10.7	16.7	58.2
Desv. estándar	17.4	4.6	10.8	16.7

8.2.2.2. Geomovilidad del Cu

El cobre además del Cd, Mn, Pb y Zn, tiene porcentajes altos de recuperación en las lixiviaciones de las fracciones más móviles (F1 y F2). En los sedimentos no contaminados o ligeramente contaminados (SNCL) por Cu, el porcentaje es alto del 47% en (F1), aún mayor de 54% en SMC y sólo 15% ligado a F1 en los SAC. Por lo tanto, la movilidad geoquímica del Cu es similar a la del Cd, ambos elementos están incluidos en una matriz con componentes lábiles y por lo tanto biodisponible (Figura 19a). Su asociación con los oxihidróxidos de Fe (+3) y Mn (+4) (F2) también móviles, es del 24% en SNCL), del 14% en SMC y disminuyó a 5% para los SAC. Y el Cu coligado con materia orgánica/sulfuros (fracción F3) tiene valores del 12% en los SNCL, 5% en los SMC y 5% en los SAC. Como se observa en la Tabla 15, las abundancias relativas del cobre en la fracción residual F4 son de 17% para SNCL, del 26% en SMC y 76% en SAC (Figura 19a). En general, estos resultados son similares a los determinados para el Mn, Pb y Zn. En la fracción residual, el Cu en SAC, está favorablemente incluido en una matriz resistente (fracción F4). Esta característica revela la naturaleza biogeoquímica de la matriz sedimentaria, que tiene una fuerte influencia de las partículas de origen antropogénico en los sedimentos altamente contaminados (Tabla 15).

8.2.2.3. Geomovilidad de Fe

Los resultados de la lixiviación de Fe en los 3 tipos de sedimentos son semejantes. En la fracción F1 más lábil, la disolución de óxidos de Fe hidratados y Fe adsorbidos a las fases carbonatadas tuvieron abundancias relativas del 5% (SNCL), del 10%(SLC) y del 15% (SAC). En la F2, que corresponde a la disolución de óxidos y oxihidróxidos de hierro y manganeso no cristalinos, los porcentajes fueron de 7%, 6% y 11% para cada tipo de sedimento (mismo orden anterior). Como se observa (Tabla 16), el % de Fe extraído de ambas fracciones tiende a aumentar en los sedimentos altamente contaminados con Cu, asociando éste elemento a las partículas de origen antropogénico. Un ligero cambio se observa en los porcentajes de Fe (3+) relacionado con la materia orgánica (MO) y/o sulfuros de la fracción F3 (Tabla 16), el Fe en SNCL

es de 8%, 4% en SMC y decrece hasta 1% en los SAC, indicando un posible decremento del contenido de MO en los diferentes tipos de sedimento. Una diferenciación mayor se observan en la fracción 4, el Fe relacionado a los componentes residuales (desde naturales-antropogénicos) para los tres tipos de sedimento, representa más del 73% (Figura 21 a) de la su abundancia relativa del Fe. Indicando que el Fe está en el sistema cristalino de los minerales como elemento primario e incluido en los desechos sólidos amorfos. Ambos componentes son altamente resistentes.

Tabla 15. Abundancia relativa (%) de cobre, asociado a diferentes fracciones geoquímicas de los sedimentos costeros del área de estudio.

Estación	F1	F2	F3	F4
Sedimentos no-contaminados o ligeramente contaminados con Cu				
SNCL				
7	45.5	22.2	11.1	21.2
8	53.0	15.2	10.6	21.2
9	41.8	21.8	16.4	20.0
10	67.9	17.3	7.4	7.4
11	45.7	30.0	11.4	12.9
12	44.1	23.5	17.6	14.7
13	32.0	28.0	16.0	24.0
17	49.0	33.3	5.2	12.5
X	47.4	23.9	12.0	16.7
Desviación estándar	10.3	6.2	4.4	5.7
Sedimentos moderadamente contaminados con Cu				
SMC				
3	56.5	22.6	6.8	14.2
5	65.0	11.5	6.0	17.5
15	48.4	13.7	4.8	33.1
16	47.6	9.0	3.3	40.0
X	54.4	14.2	5.2	26.2
Desviación estándar	8.2	5.9	1.5	12.4
Sedimentos altamente contaminados con Cu				
SAC				
1	17.3	5.4	7.8	69.4
2	21.6	2.8	2.9	72.6
4	13.2	6.3	1.0	79.6
6	10.1	5.5	3.8	80.6
14	10.4	6.9	3.6	79.1
X	14.5	5.4	3.8	76.3
Desviación estándar	4.9	1.6	2.5	4.9

Tabla 16. Abundancia relativa (%) de fierro, asociado a diferentes fracciones geoquímicas de los sedimentos costeros del área de estudio.

Estación	F1	F2	F3	F4	
Sedimentos no- contaminados o ligeramente contaminados con Cu					
SNCL					
7		7.4	6.9	3.1	82.6
8		4.1	4.4	5.3	86.2
9		4.6	8.0	10.5	76.9
10		12.1	6.4	3.5	78.0
11		6.4	5.3	6.0	82.3
12		5.3	7.8	9.2	77.7
13		2.1	7.3	8.2	82.5
17		1.6	7.1	17.2	74.2
X		5.4	6.6	7.9	80.0
Desviación estándar		3.3	1.2	4.6	4.0
Sedimentos moderadamente contaminados con Cu					
SMC					
3		17.7	13.1	6.3	62.9
5		19.4	7.5	3.4	69.7
15		1.9	3.1	2.7	92.3
16		1.6	2.0	2.4	94.0
X		10.2	6.4	3.7	79.7
Desviación estándar		9.7	5.1	1.8	15.8
Sedimentos altamente contaminados con Cu					
SAC					
1		12.7	9.9	0.5	76.9
2		22.6	5.8	1.5	70.1
4		16.3	12.6	0.3	70.8
6		16.3	13.1	1.4	69.2
14		8.1	12.9	1.4	77.6
X		15.2	10.9	1.0	72.9
Desviación estándar		5.3	3.1	0.5	4.0

8.2.2.4. Geomovilidad del Mn

El manganeso puede ser particularmente móvil en el ambiente estudiado. Los mayores % de Mn se obtuvieron en la fracción F1 de los SNCL y de los SMC. En ambos, el % de Mn intercambiable fue máximo, del 71% y 55% respectivamente. En los SAC el Mn disminuyó al 8%. Estos valores son proporcionales a los determinados para el Cu y Cd en la misma fase. En la fracción F2 los valores de Mn fueron de 8%, 15% y 13% respectivamente. Y en la fracción F3 la asociación de Mn con la materia orgánica y/o sulfuros es particularmente baja, el porcentaje de manganeso fue cercano al 1%. En la fracción residual (F4) los valores fueron del 18% en SNCL, 25% en SMC (similares a Cu, Pb y Zn) y como todos los elementos analizados, el Mn lixiviado de la fracción residual es alto 65% en los SAC (Figura 20b; Tabla 17).

Tabla 17. Abundancia relativa (%) de manganeso, asociado a diferentes fracciones geoquímicas de los sedimentos costeros del área de estudio.

Estación	F1	F2	F3	F4
Sedimentos no-contaminados o ligeramente contaminados con Cu				
SNCL				
7	66.9	13.1	0.6	19.5
8	76.8	4.8	0.3	18.1
9	45.5	16.9	1.3	36.4
10	77.4	3.3	0.5	18.8
11	83.4	3.6	0.4	12.5
12	82.7	4.4	0.7	12.2
13	81.0	4.3	0.6	14.1
17	58.0	14.5	2.3	25.2
X	71.5	8.1	0.8	19.6
Desviación estándar	13.6	5.7	0.7	8.0
Sedimentos moderadamente contaminados con Cu				
SMC				
3	50.6	35.7	0.6	13.1
5	50.9	11.9	0.7	36.5
15	56.5	8.6	0.6	34.3
16	62.3	5.2	0.8	31.6
X	55.1	15.4	0.7	28.9
Desviación estándar	5.5	13.8	0.1	10.7
Sedimentos altamente contaminados con Cu				
SAC				
1	6.0	13.5	3.0	77.4
2	14.8	7.8	1.0	76.4
4	6.4	13.3	0.2	80.2
6	10.7	13.2	0.1	76.0
14	6.9	15.0	0.3	77.8
X	9.0	12.6	0.9	77.5
Desviación estándar	3.8	2.8	1.2	1.7

8.2.2.5. Geomovilidad del Ni

El comportamiento del Ni muestran que es análogo al Fe (Figura 21b). En los tres tipos de sedimentos los porcentajes de níquel son bajos en F1, F2 y F3 y los máximos están en F4. Sin embargo, los porcentajes en las fases más móviles son relativamente altos en F1 de 15%, 18% y 19%, en F2, al 8%, 5% y 10% para SNCL, SMC y en SAC. El níquel ligado a la materia orgánica/sulfuros (F3) tiene abundancias relativas de 11%, 6% y 5% en el mismo orden y los porcentajes son parecidos a los otros elementos en esta misma fracción. Como se ha dicho, las abundancias de níquel fueron muy altas, 65%, 71% y 67% (SNCL, SMC y SAC respectivamente) y al igual que el Fe está contenido en minerales residuales altamente resistentes de los materiales detríticos naturales y en las partículas de origen antropogénico (Tabla 18).

Tabla 18. Abundancia relativa (%) de níquel, asociado a diferentes fracciones geoquímicas de los sedimentos costeros del área de estudio.

Estación	F1	F2	F3	F4
Sedimentos no-contaminados o ligeramente contaminados con Cu				
SNCL				
7	5.7	11.0	7.1	76.2
8	16.4	3.3	5.2	75.1
9	20.3	13.0	17.9	48.8
10	13.4	14.2	3.4	69.0
11	16.0	2.7	14.7	66.7
12	7.9	7.9	12.9	71.4
13	37.3	4.6	19.0	39.2
17	6.3	7.6	9.7	76.4
X	15.4	8.0	11.2	65.3
Desviación estándar	10.3	4.4	5.8	13.9
Sedimentos moderadamente contaminados con Cu				
SMC				
3	38.28	8.61	4.31	48.80
5	18.46	4.70	9.73	67.11
15	8.00	6.33	9.00	76.67
16	6.80	1.42	1.13	90.65
X	17.9	5.3	6.0	70.8
Desviación estándar	14.6	3.0	4.1	17.6
Sedimentos altamente contaminados con Cu				
SAC				
1	13.82	12.94	9.17	64.07
2	28.73	5.20	4.51	61.56
4	18.61	9.44	2.49	69.46
6	30.30	1.38	4.52	63.80
14	2.66	18.62	2.03	76.68
X	18.8	9.5	4.5	67.1
Desviación estándar	11.4	6.7	2.8	6.1

8.2.2.6. Geomovilidad del Pb

Los valores de plomo en las fracciones móviles F1 y F2 son altos. En los SNCL se determinaron 24% para F1 y 52% en F2, en los SMC 30% en F1 y 50% en F2 (Figura 20c; Tabla 19). Estos porcentajes son similares a los de Cd, Cu, Mn y Zn en las mismas fracciones y mismo tipo de sedimento. En Pb en la fracción F3 es del 11% en SNCL, de 4% en SMC y de 3% en los SAC. Y la fracción F4 fue de 13% en SNCL, 15% en SMC y 84% en SAC. Estos resultados indican que el Pb puede ser liberado más fácilmente de los SNCL y de los SMC con Cu desde las fracciones F1 y F2. Mientras que en los SAC, el Pb asociado a las fracciones móviles es menor y se concentra con minerales ó partículas altamente inertes.

Tabla 19. Abundancia relativa (%) de plomo, asociado a diferentes fracciones geoquímicas de los sedimentos costeros del área de estudio.

Estación	F1	F2	F3	F4
Sedimentos no-contaminados o ligeramente contaminados con Cu				
SNCL				
7	3.8	67.9	1.2	27.1
8	23.4	35.7	34.4	6.5
9	34.3	39.2	21.6	4.9
10	24.4	48.8	12.2	14.6
11	19.2	70.7	4.7	5.4
12	52.7	33.2	6.6	7.5
13	11.2	56.1	2.8	29.9
17	20.7	64.0	3.6	11.6
X	23.7	52.0	10.9	13.4
Desviación estándar	14.8	14.9	11.6	9.9
Sedimentos moderadamente contaminados con Cu				
SMC				
3	61.4	23.4	6.8	8.4
5	22.8	34.5	3.9	38.8
15	38.1	55.7	0.0	6.2
16	0.0	88.1	5.8	6.1
X	30.6	50.4	4.1	14.9
Desviación estándar	25.8	28.5	3.0	16.0
Sedimentos altamente contaminados con Cu				
SAC				
1	6.4	10.0	6.6	77.0
2	2.2	4.4	4.3	89.1
4	1.7	14.8	0.5	83.0
6	0.0	11.0	1.7	87.3
14	3.8	9.2	2.2	84.8
X	2.8	9.9	3.0	84.2
Desviación estándar	2.4	3.7	2.4	4.7

8.2.2.7. Geomovilidad del Zn

Las abundancias relativas de Zn en los SNCL y en los SMC son semejantes en cada fracción (F1, F2, F3 y F4). La fracción F1 de Zn en ambos tipos de sedimento fue de 36%. El Zn en F2 fue de 27% en SNCLC y 19% en SMC. Y en la fracción F3, se recuperó 8% de Zn en ambos tipos de sedimento. En general estos porcentajes, muestran similitud con las abundancias relativas descritas para el Pb y el Cu. Con respecto a la fracción residual (F4), los sedimentos no contaminados y/o ligeramente contaminados tienen un 28% de Zn y los sedimentos moderadamente contaminados hasta 37% de éste elemento (Figura 19b; Tabla 20).

En los sedimentos altamente contaminados, como para la mayoría de los elementos ya descritos (Cu, Cd, Fe, Mn, Ni y Pb) en las 3 primeras fracciones, las abundancias relativas de Zn son bajas y el porcentaje asociado a la fracción refractaria (F4) es el máximo determinado, con 80% de Zn recuperado (Tabla 20). Analizando lo descrito, podemos concluir que el Cd, Cu, Mn y Pb tienen asociación importante con las fracciones más móviles F1 y F2, de los sedimentos con concentraciones bajas y moderadas de cobre ($>500 \text{ mg kg}^{-1}$). Mientras que, su contribución por la fracción F3 siempre fue menor. En la fracción residual F4, las abundancias del Fe y del Ni (más del 65%) fueron altas. En los sedimentos altamente contaminados con cobre ($> 500 \text{ mg kg}^{-1}$), se obtuvo un incremento extremo alto, de los porcentajes de Cu, Mn, Pb y Zn en la fracción residual, en promedio con un rango entre el 63 y 81%. En el caso del cobre, su abundancia relativa es diferente y sigue la siguiente secuencia: fracción residual F4 ($76 \pm 5\%$) > absorbido con los carbonatos en la fracción F1 ($15 \pm 5\%$) > incorporado con oxihidróxidos de Fe y Mn en F2 ($5 \pm 2\%$) > asociado con la materia orgánica y sulfuros fracción F3 ($4.5 \pm 3.9\%$).

Tabla 20. Abundancia relativa (%) de zinc, asociado a diferentes fracciones geoquímicas de los sedimentos costeros del área de estudio.

Estación	F1	F2	F3	F4
Sedimentos no-contaminados o ligeramente contaminados con Cu				
SNCL				
7	33.7	22.09	4.91	39.26
8	49.7	17.39	5.59	27.33
9	27.8	25.77	13.40	32.99
10	58.8	17.59	5.53	18.09
11	53.7	18.94	4.41	22.91
12	28.4	46.39	9.28	15.98
13	14.4	51.80	7.19	26.62
17	21.8	18.13	16.58	43.52
X	36.0	27.3	8.4	28.3
Desviación estándar	16.1	13.8	4.4	9.7
Sedimentos moderadamente contaminados con Cu				
SMC				
3	42.3	22.07	6.57	29.11
5	48.6	15.35	4.35	31.71
15	26.2	21.28	12.06	40.43
16	24.8	19.38	7.75	48.06
X	35.5	19.5	7.7	37.3
Desviación estándar	11.8	3.0	3.2	8.6
Sedimentos altamente contaminados con Cu				
SAC				
1	5.3	13.61	3.09	77.97
2	10.6	7.75	1.21	80.44
4	4.5	14.01	0.29	81.21
6	5.1	12.56	0.59	81.76
14	3.2	15.13	0.79	80.89
X	5.7	12.6	1.2	80.5
Desviación estándar	2.8	2.9	1.1	1.5

8.2.2.8. Distribución espacial de las fracciones lixiviadas de los metales

Las distribuciones espaciales de los datos de la lixiviación secuencial (ejemplos, Figuras 22-24), confirman que la geoquímica de los sedimentos altamente enriquecidos

(SAC) con Cu y en menor proporción por los SMC controlan las relaciones entre el elemento y las cuatro fases evaluadas. Ambos tipos de sedimento corresponden al ambiente sedimentario que ha sido denominado como “hot spot”, localizado en la porción más costera del sector central, próximo al poblado de Santa Rosalía. En las figuras siguientes se reconoce que los mayores porcentajes de metales lixiviados están integrados con minerales detríticos resistentes e “inertes” de origen natural y de las partículas de desechos sólidos altamente refractarias (F4).

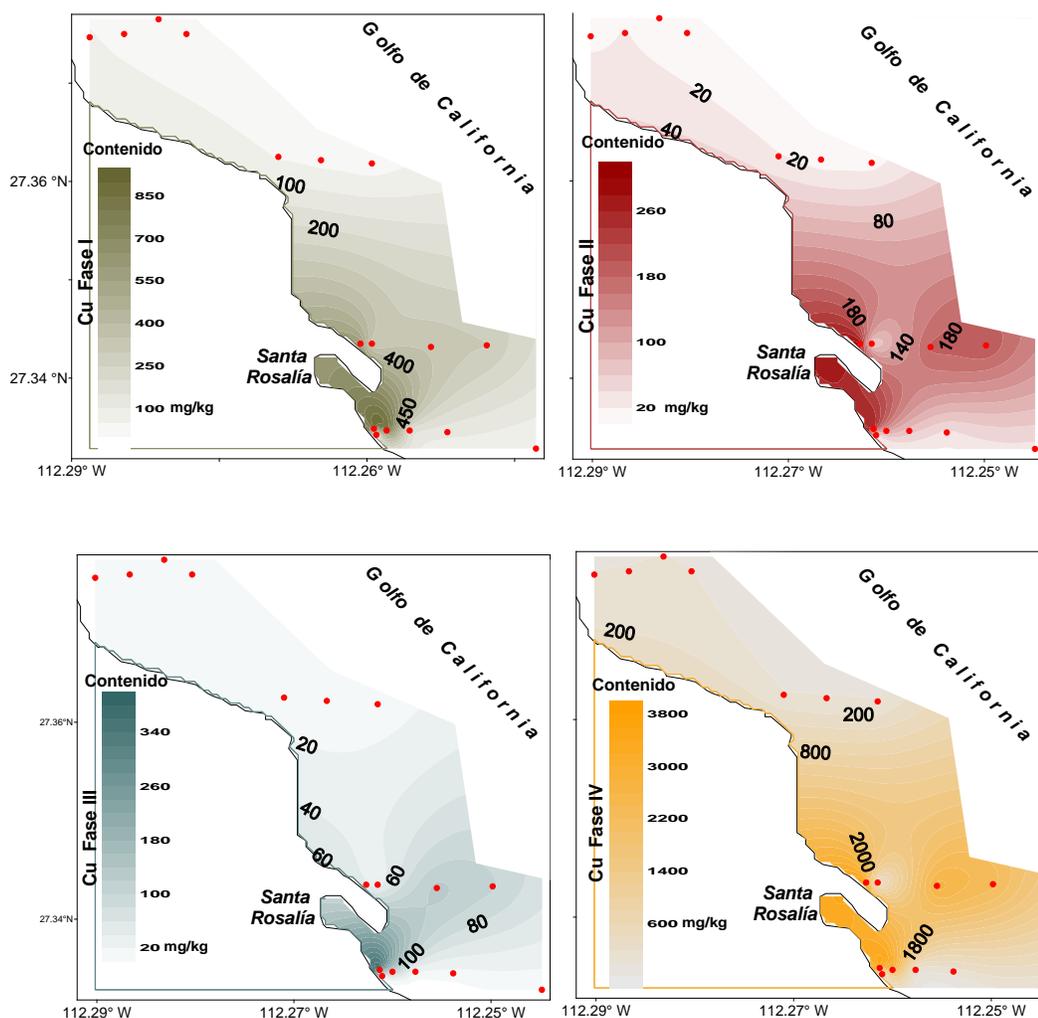


Figura 22. Distribución espacial de Cu asociado a diferentes fracciones geoquímicas.

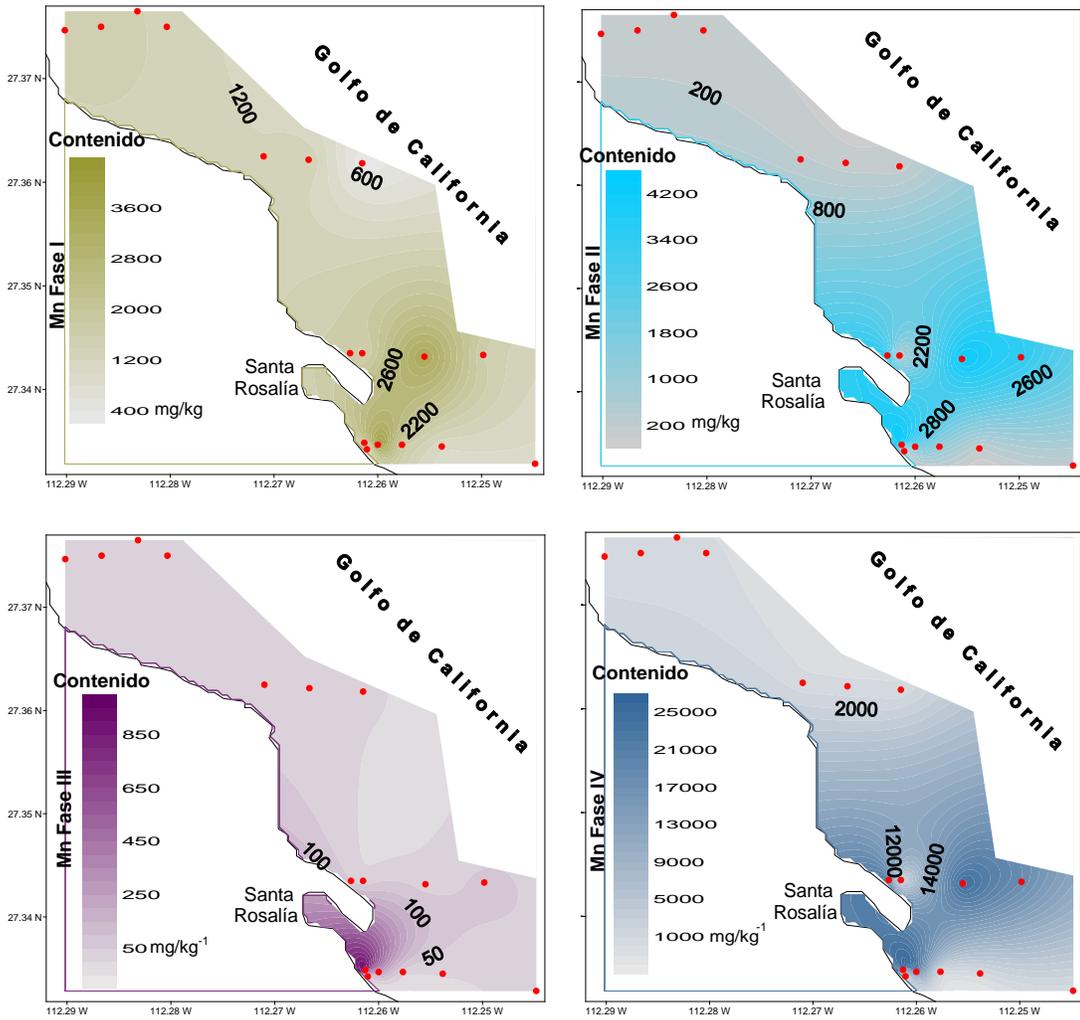


Figura 23. Distribución espacial de Mn asociado a diferentes fracciones geoquímicas.

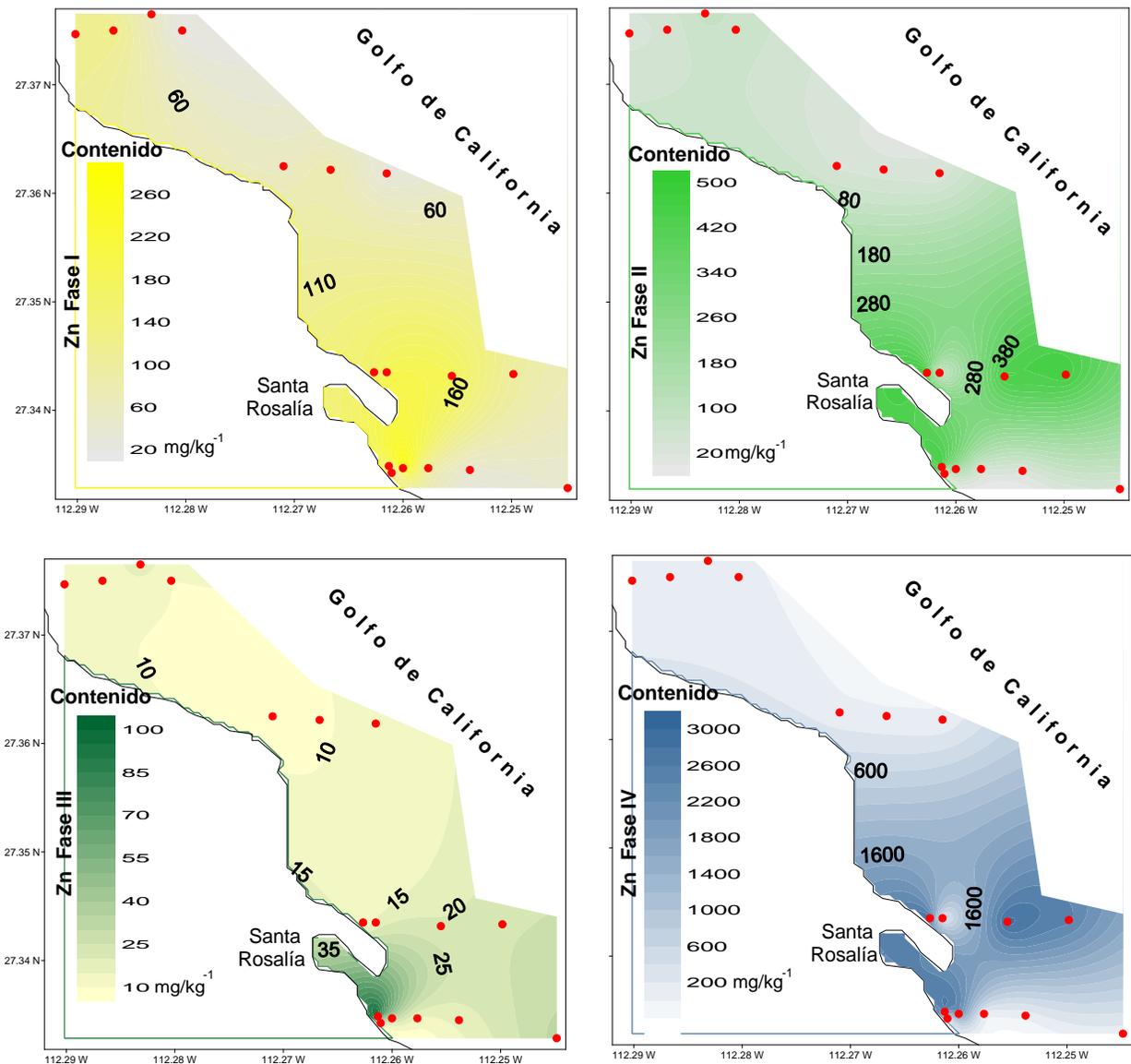


Figura 24. Distribución espacial de Zn asociado a diferentes fracciones geoquímicas.

Adicionalmente, los contenidos totales de Cu, Pb y Zn en cada fracción geoquímica extraída de los tres tipos de sedimento, fueron comparados con los valores de la guía de calidad de sedimentos propuesta por Long et al. (1995) que define dos rangos: ERL y ERM (por sus siglas en inglés). ERL significa “efectos de rango bajo” y ERM “efectos de rango medio”. De acuerdo con el autor el cálculo de ERL y ERM permiten aproximarse a conocer los posibles efectos negativos de los metales sobre la biota y concluir sobre los metales contaminantes presentes en cada una de las tres fracciones

móviles (F2, F2 y F3). En general los metales Cu, Pb y Zn tienen un impacto diferente en el área de estudio. El plomo en las fracciones móviles de las 17 muestras de sedimento no rebasa los rangos ERL = 46.7 mg kg⁻¹ y ERM = 218 mg kg⁻¹ dados por Long et al. (1995) por lo tanto no representa un peligro para los organismos marinos. Los valores calculados (Long *et al.*, 1995) para cobre son: ERL = 34 mg kg⁻¹ y ERM = 270 mg kg⁻¹, para el zinc: ERL = 150 mg kg⁻¹ y ERM = 410 mg kg⁻¹. Respecto a estos rangos, los contenidos de cobre y zinc de SNCL, están por debajo de los límites ERL propuestos, al igual que el zinc de los SMC (50 mg kg⁻¹ < CCu < 500 mg kg⁻¹). Sin embargo, el Cu asociado a las fracciones móviles F1 y F2 de estos mismos sedimentos, supera el valor de ERL, pero no el ERM.

En los sedimentos fuertemente contaminados (CCu > 500 mg kg⁻¹), los contenidos de Zn de las fracciones móviles F1 y F2 son mayores que ERL; y el cobre en F1 rebasa a ERM. Las fracciones F2 y F3 de Cu, son más que valor ERL de la guía. Estos resultados muestran que el zinc en las fracciones móviles de los sedimentos contaminados o zona de “hot spot” puede tener cierta influencia negativa sobre la biota marina y que el Cu incluido en la fracción móvil F1 de estos sedimentos es potencialmente peligroso para los organismos.

De acuerdo con los resultados, el Cu agregado en la fracción más móvil (F1) es potencialmente peligroso capaz de generar hasta un 50% de efectos negativos en los organismos marinos. Los valores ERL y ERM de Cu en F2 y F3 sugieren un efecto menor en la biota de un 10%. Estas observaciones exponen la necesidad de estudiar más detalladamente los mecanismos, que controlan las transformaciones de los elementos potencialmente tóxicos en los materiales sedimentarios y la importancia de realizar adicionalmente estudios ecotoxicológicos con especial atención en el Cu, Zn, Pb entre otros, en el área altamente contaminada y denominada “hot spot”.

8.3. Perfiles verticales de los elementos traza en los sedimentos marinos frente a Santa Rosalía

8.3.1. Elementos traza en los núcleos de los sedimentos de la zona contaminada

En adición a los resultados geoquímicos de los sedimentos superficiales, se incorporan los datos de las concentraciones de los ET en perfiles verticales (núcleos) localizados en las zonas de mayor y moderada contaminación antropogénica. Los núcleos SR1-SR5 y SR10 fueron recuperados en la plataforma costera interna, a profundidades menores a los 100 m, El núcleo SR23 también en plataforma, SR64 y SR63 en el talud de la cuenca de Santa Rosalía y SR62 en el borde de la Cuenca Guaymas. Los tres últimos núcleos fueron recuperados entre 500 y 1000 m de profundidad (Figura 1b). La información completa sobre las concentraciones de todos los ET en los núcleos de sedimentos SR1-SR5, SR10, SR23, SR62-SR64 y FF se presentaron en Choumiline *et al.*, (2006). A continuación se describen sólo los resultados para columnas sedimentarias clave.

En la plataforma costera interna, las concentraciones (promedio \pm desviación estándar) determinadas en el núcleo SR2 son: Al (6.6 ± 1.7 %), Ba (7000 ± 2000 mg kg⁻¹), Cu (4200 ± 1200 mg kg⁻¹), Mg (4.3 ± 1.0 %), Mn (3.6 ± 1.4 %), Ni (91 ± 34 mg kg⁻¹), Pb (119 ± 20 mg kg⁻¹), Sr (3600 ± 2000 mg kg⁻¹), V (222 ± 52 mg kg⁻¹) y Zn (4900 ± 1500 mg kg⁻¹). De acuerdo con estos valores, los elementos con las mayores contribuciones son Cu, Mn y Zn. Las concentraciones altas de cobre y zinc se conservan en toda la columna sedimentaria (80 cm de longitud) del núcleo SR2. Este comportamiento es la característica más significativa, permite inferir un proceso de acumulación constante de Cu y Zn proveniente de una fuente terrígena influenciada por procesos y desechos sólidos que incorporaron en exceso éstos metales. Es notable que aún en los horizontes más profundos del núcleo SR2, no se alcancen los niveles basales (background) de Cu, Mn y Zn, por lo que el espesor de la capa de contaminación está aún indefinido.

El núcleo SR 10 (41 cm longitud) se colectó al norte de la zona denominada "hot spot" frente a la desembocadura del arroyo El Boleo. Estos sedimentos tienen influencia de las descargas de desechos sólidos mineros y de los efluentes naturales (arroyos) cercanos a zonas mineralizadas en continente. La interacción de estas fuentes, se

observa en los primeros 25 cm, donde las concentraciones son más elevadas para la mayoría de los elementos, que en los horizontes inferiores.

La capa superior (0 a 25 cm) contiene: Al (5.98 ± 0.09 %), Ba (552 ± 15 mg kg⁻¹), Cu (103 ± 28 mg kg⁻¹), Mg (1.22 ± 0.91 %), Mn (1850 ± 71 mg kg⁻¹), Ni (23.7 ± 0.2 mg kg⁻¹), Sr (997 ± 96 mg kg⁻¹), V (96 ± 3 mg kg⁻¹) y Zn (239 ± 45 mg kg⁻¹).

La capa más profunda (25 a 41 cm): Al (6.19 ± 0.07 %), Ba (353 ± 43 mg kg⁻¹), Cu (67 ± 32 mg kg⁻¹), Mg (2.21 ± 0.20 %), Mn (460 ± 227 mg kg⁻¹), Ni (41.5 ± 6.8 mg kg⁻¹), Sr (539 ± 98 mg kg⁻¹), V (102 ± 8 mg kg⁻¹) y Zn (148 ± 42 mg kg⁻¹). Comparando las concentraciones de éstos núcleos se distingue un comportamiento vertical diferente a otros, por ejemplo: 1) el Al y V tienen concentraciones similares a lo largo del núcleo, indicando una misma procedencia asociada a los aportes de origen natural. Sin embargo, el vanadio se incrementa ligeramente hacia el fondo del núcleo, aludiendo tal vez su relación con otro proceso biogeoquímico; 2) se observa mayores concentraciones de Ba, Cu, Mn, Sr y Zn en la capa superficial del núcleo y disminución a profundidad, derivado de la interacción entre condiciones naturales y antropogénicas, y 3) un rasgo posiblemente relacionado a procesos autógenos, que generó concentraciones superiores de Mg y Ni en los últimos centímetros de la columna en comparación con los horizontes superficiales. En los perfiles anteriormente descritos, la concentración de los principales contaminantes metálicos se acentúa en el núcleo SR2. Sin embargo la geoquímica del núcleo SR10 indica diferentes procesos biogeoquímicos que pueden estar influenciando las concentraciones de los elementos en la zona de estudio.

Para discernir sobre el comportamiento biogeoquímico de los elementos y su fuente de origen, se analizan adicionalmente las razones Co/Sc y Zn/Sc de cada núcleo y se comparan con las razones calculadas para la corteza continental. Como se explicó en la metodología, la concentración del elemento es normalizada con respecto al Sc, considerado éste como elemento (Sc) indicador del componente terrígeno y utilizado ampliamente como elemento normalizador (Taylor, 1964). Estos cálculos se realizaron para varios perfiles sedimentarios costeros (SR1, SR2, SR3, SR4, SR5 y SR10) y en SR23 y SR62 que son núcleos marinos.

8.3.1.1. Razón cobalto/escandio (Co/Sc)

El análisis de las razones de Co/Sc en los perfiles de los núcleos (SR1, 90 cm longitud; SR2, 78 cm., SR3, 77cm; SR4, 94cm; SR5, 56 cm; y SR10, 45 cm), indica que el espesor de los sedimentos fuertemente impactados con metales no permite conocer los valores base en éstas columnas sedimentarias.

En el núcleo SR1, la razón Co/Sc es entre 77 y 151 y en SR2 entre 72 y 114. En el núcleo SR4, las razones Co/Sc decrecen, sus valores son entre 40-60. En los tres perfiles, los rangos son relativamente homogéneos a lo largo de cada columna sedimentaria y contrastan fuertemente con la razón Co/Sc de la corteza = 1.14. Por lo tanto, el espesor completo de cada núcleo se caracteriza por sedimentos altamente contaminados (Figura 25a).

En los núcleos SR3, SR5 y SR10 los valores Co/Sc son excepcionalmente bajos entre 2 y 4.6, comparados con los núcleos de la zona altamente contaminada (SR1, SR2 y SR4) (Figura 25b). Además, estas razones se conservan sólo en los primeros 20 ó 30 cm de cada núcleo y decrecen debajo de éste límite a razones Co/Sc cercanas al 1.14 de la corteza. Estas razones (Co/Sc), son comparables con la razón Co/Sc = 3.4 ± 1.2 de los sedimentos superficiales del sector norte y Co/Sc = 3.8 ± 1.8 del sector sur.

Los sedimentos del núcleo SR22 fueron recuperados del borde de la plataforma (265 m) y al margen de la zona de "hot spot". Para distinguir cambios a través del tiempo de la concentración de los elementos traza en los sedimentos y discernir sobre su origen, se calculó la tasa de sedimentación del núcleo, la cual es aproximadamente de 4.5 mm/año^{-1} (con ^{210}Pb) (Anexo 14). Como se observa en la Figura 24c, el perfil sedimentario de SR23 muestra en general dos capas principales, de 0-17 cm (superficial) y de 17-41 cm (fondo ó inferior). En la capa inferior las razones Co/Sc son bajas entre 1 y 1.3, constantes y ligeramente mayores a la razón Co/Sc = 1.14 de la corteza. Evidentemente estos valores bajos son los niveles de fondo o "background" generados bajo condiciones regionales del ambiente. En éste perfil, el horizonte de los 17 cm corresponde a la depositación entre los años 1957 y 1960 (aproximadamente). La razón Co/Sc a los 17cm es = 1 y es notorio un aumento constante hacia sedimentos más superficiales. La razón en el horizonte 15 cm es 1.5; en horizonte 13 cm es 2; en el horizonte 11 cm, es 2.1; hasta el horizonte 9 (año 1973) que tiene una razón máxima de

2.2 . Esta capa posiblemente indica se depositó bajo la influencia de la segunda etapa de mayor actividad minera en la región, entre 1954 – 1984 y evidencia la señal geoquímica de origen antropogénico. Los siguientes 8 horizontes (=8cm) que subyacen esta capa son también sedimentos con impacta mínimo, aunque sus razones Co/Sc son bajas entre 1.5 y 2, algunos horizontes sobrepasan el valor de la corteza (1.14).

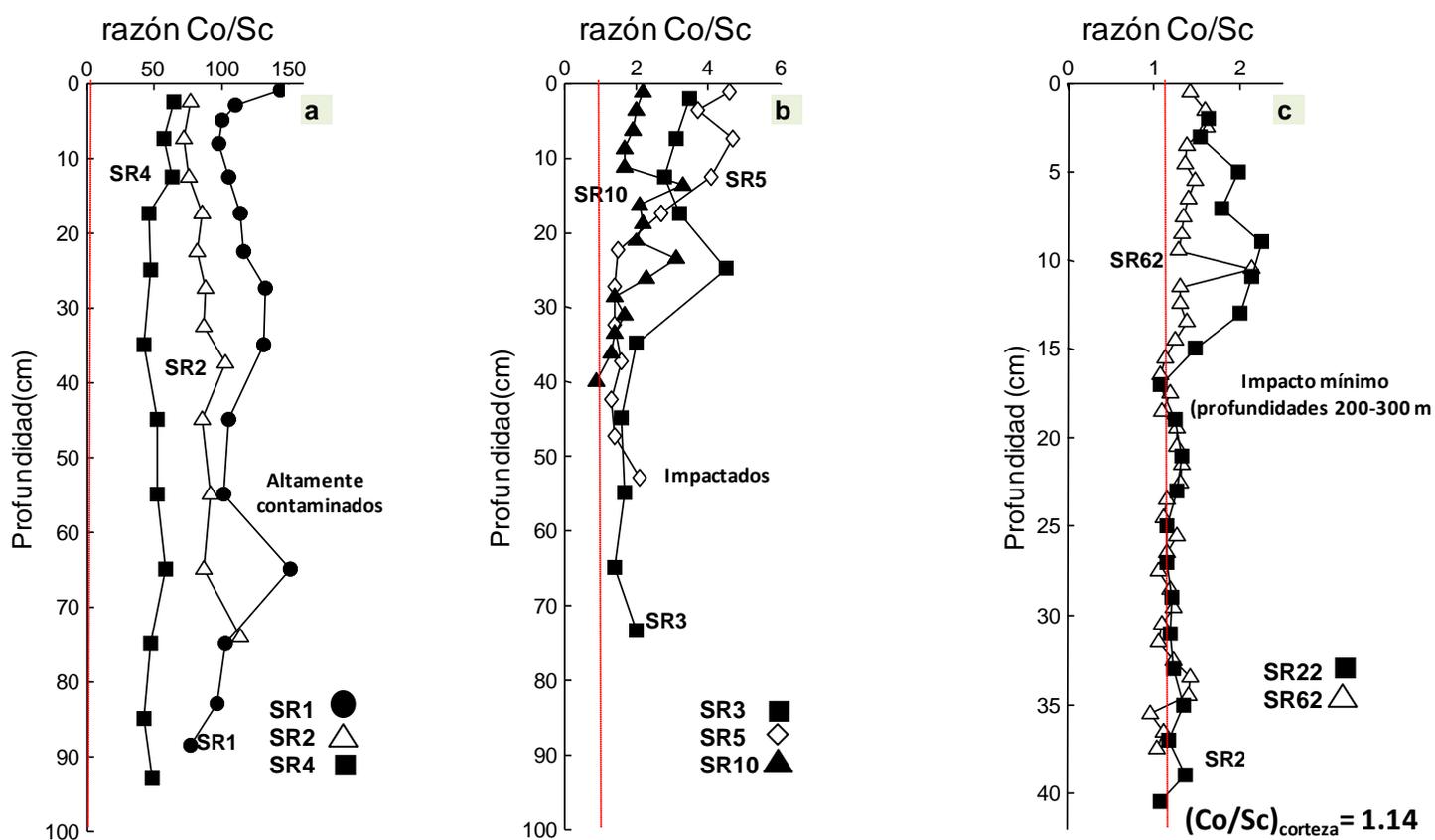


Figura 25. Distribución vertical de la razón Co/Sc en núcleos cortos y marinos.

Los sedimentos en éste núcleo (SR2) probablemente representan el periodo de depositación final de materiales influenciados por la minería, la cual dejó de producir mineral en 1984. Por lo cual, los últimos horizontes (periodo reciente de los 1980s hasta año 1994, año en que fue colectado el núcleo) pueden reflejar la variación de la concentración metálica en los materiales que eran extraídos, el decremento de los aportes de desechos sólidos y el aumento del aporte los componentes terrígenos naturales. Adicionalmente, la variación de las razones Co/Sc deben estar influenciada por los procesos de transporte, mezcla y redepositación de los sedimentos.

8.3.1.2. Razón zinc/escandio (Zn/Sc)

Las razones Zn/Sc a lo largo de los perfiles sedimentarios SR1(75cm), SR2 (90 cm) y SR4 (93 cm) varían entre 150 y 350 (Figura 26a), son de 44 a 100 veces más que la razón Zn/Sc = 3.14 calculada para la corteza. Tales niveles de enriquecimiento reiteran que la zona a la que pertenecen los núcleos SR1, SR2 y SR4 son sedimentos altamente impactados por efectos antropogénicos. Las razones Zn/Sc son conservativas a lo largo de cada uno de los núcleos, y por lo tanto el espesor de sedimentos contaminados por metales es superior de 1 m.

En contraste los núcleos SR3 (longitud de 77 cm), SR5 (longitud 56 cm) y SR10 (longitud de 45 cm) tienen razones Zn/Sc bajas y altamente variables (Fig. 26b). En el núcleo SR3 la razón Co/Sc es de 0.8 a 30, en SR5 de 0.7 a 23 y en SR10 entre 0.6 y 30 (Figura 25c). Las razones promedio fueron ligeramente mayores en relación a la corteza, en SR3=10.1;< SR4= 9.4; < SR10 = 8.9 y del mismo orden de las razones promedio de los sedimentos superficiales de los sectores norte (8.5 ± 4.9) y sur (11.2 ± 7.1). En el núcleo SR3 se observa una clara disminución a razones basales (3.14, de la corteza) a partir de los 33 cm. En el caso de los núcleos SR10 y SR5 no es posible distinguir los valores naturales, debido en parte a la menor longitud de los núcleos.

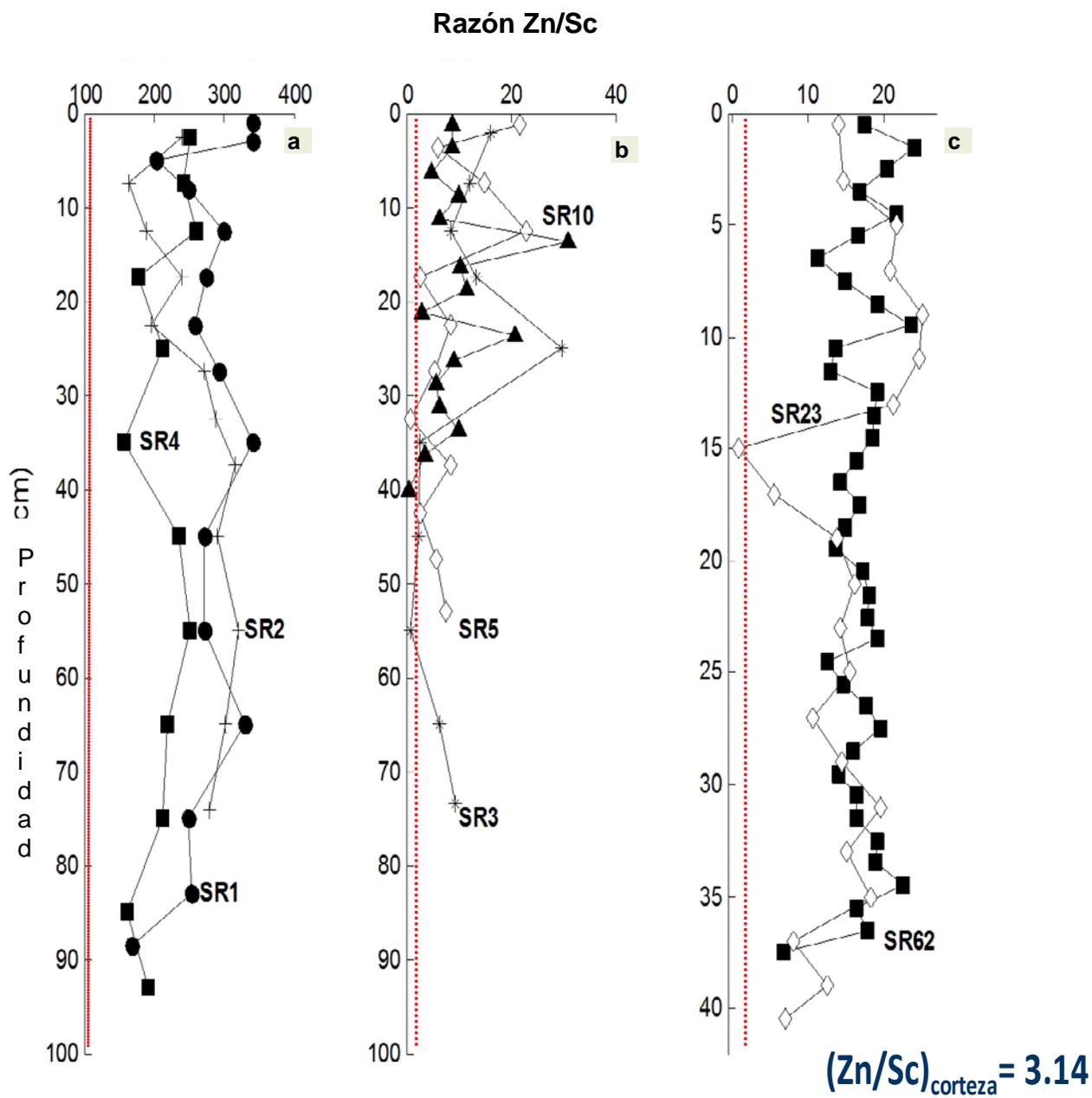


Figura 26. Distribución vertical de la razón Zn/Sc en núcleos costeros y marinos.

8.4. Comportamiento de U

En éste estudio, una de las señales geoquímicas más conspicuas del conjunto de elementos analizados es la presencia de uranio en altas concentraciones, restringidas a los sedimentos superficiales del sector central del ambiente marino de Santa Rosalía. Partiendo de éste hallazgo y considerando la hipótesis de que los ET están asociados a los procesos biogeoquímicos parcialmente controlados por las condiciones redox del ambiente, a continuación se describen los resultados sobre las concentraciones de U (elemento redox-sensible) en los perfiles de los núcleos de plataforma costera SR1, SR2, SR3, SR4, SR5 y SR10, con condiciones óxicas y de los núcleos tomados en el talud SR22, SR64, SR62 y SR63, entre 265 y 1030 m (subcuenca de Santa Rosalía-Cuenca Guaymas), más las concentraciones evaluadas en sedimento (draga) colectado en Cuenca Guaymas, influenciados posiblemente por condiciones de suboxia o anoxia.

En tres de los 6 núcleos de plataforma, las concentraciones de uranio total fueron excesivamente altas de 20-40 veces más (SR1, SR2 y SR4) comparadas con la concentración de 2.7 mg kg^{-1} calculada para la corteza continental. Los núcleos SR3, SR5 y SR10 muestran valores iguales a la corteza o ligeramente mayores.

La concentración promedio de U en los núcleos SR1, SR2 y SR4 es de $96 \pm 11 \text{ mg kg}^{-1}$, $110 \pm 13 \text{ mg kg}^{-1}$ y $58 \pm 8 \text{ mg kg}^{-1}$ respectivamente. A lo largo de los núcleos SR1 y SR2, las variaciones de la concentración de U son relativamente semejantes. En los primeros 17 centímetros se observa el incremento de U con la profundidad. Ésta tendencia continua hasta los 45 cm, pero con picos de mayor o menor concentración, los cambios son más evidentes en el perfil de SR2 (78 cm). En horizontes subyacentes (45-78 cm), el contenido de uranio en SR2 es mayor y tiende a disminuir en SR1. Sin embargo, la mayor longitud del perfil SR1 (88.5 cm) permite apreciar un cambio de concentración de 85 mg kg^{-1} , detectado a los 75 cm del núcleo a 100 mg kg^{-1} (88.5cm) de U, y una fuerte caída de la concentración a 70 mg kg^{-1} en el fondo (Figura 27e).

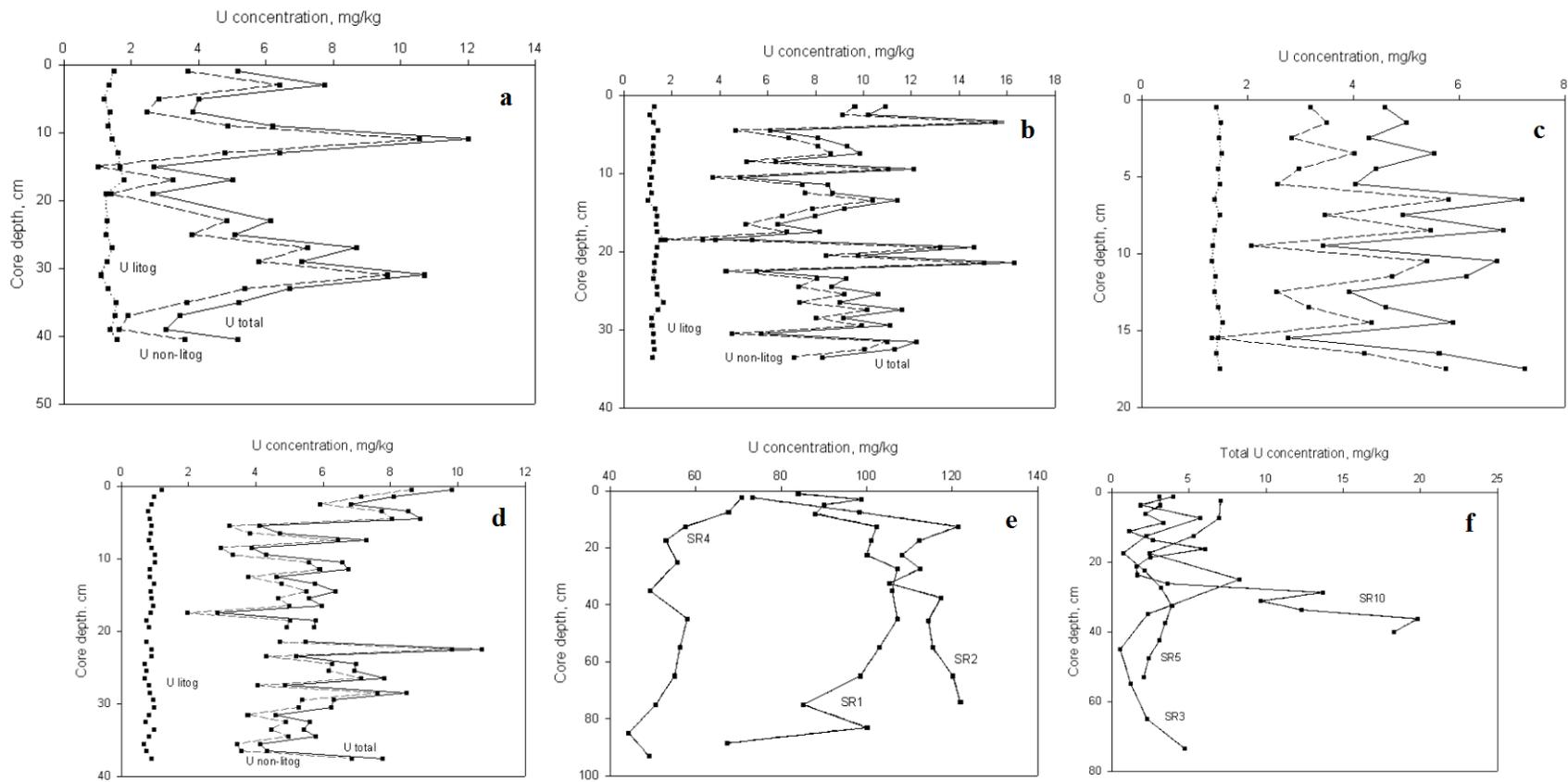


Figura 27. Concentraciones del uranio total, litogénico y no-litogénico en los núcleos de los sedimentos colectados frente al distrito minero de Santa Rosalía: a) SR22; b) SR63; c) SR64; d) SR62; e) SR1, SR2 y SR4 y f) SR3, SR5 y SR10.

En el núcleo SR4 (Fig.27e) el gradiente de concentración de U es inverso a los perfiles de SR1 y SR2. En los primeros 5 cm del núcleo, se cuantificó el máximo de uranio, 70 mg kg⁻¹ a partir del cual el uranio disminuye de forma cuasi constante, cerca de los 40cm. Posterior a éste límite y hasta los 50 cm, hay un incremento, que no excede las concentración de la superficie. La tendencia general en los horizontes inferiores es de disminución. Los perfiles de uranio en SR3, SR5 y SR10 (Fig. 27f) son completamente diferentes en contenido de U a los perfiles SR1, SR2 y SR4 ya descritos. La concentración promedio en cada perfil de sedimentos es cercano al nivel basal (2.7 mg kg⁻¹ de la CC), pero con diferencias relacionadas con su localización espacial en el área (Figura 1c). La concentración de U en SR3 es 4.1±2.6 mg kg⁻¹, en SR5 es 2.9±1.2 mg kg⁻¹ y en SR10 es 6.5±6.0 mg kg⁻¹. El núcleo SR5 muestra menor variación y sus valores son poco más o menos del valor de la corteza. En el perfil de SR3, los primeros 30 cm de sedimento contienen de 2-3 veces más el valor de referencia, decreciendo a niveles menores que en la corteza, en los 25-30 cm siguientes. Los sedimentos del fondo (últimos 7cm) son aprox. 1.7 veces mayores que el 2.7 de la corteza. El rasgo principal del perfil SR10 son tres picos de alta concentración, uno superficial ubicado aproximadamente a 18 cm con 6 mg kg⁻¹ de U, otro a 30 cm con 14 mg kg⁻¹ y a 37 cm de profundidad de la superficie con 20 mg kg⁻¹. Estos valores son equivalentes a 2, 5 y 7 veces más la referencia (2.7 mg kg⁻¹) y que las concentraciones en SR3 y SR5. Contradictoriamente, los sedimentos de SR3 son de la zona de máxima contaminación y SR10 está ubicado al norte, donde se esperaba obtener niveles naturales. Estos resultados evidencian las variaciones geoquímicas, y de procesos que interactúan en el fondo sedimentario. Las altas concentraciones también sugieren el alto impacto antropogénico el proceso de acumulación y distribución de uranio en las columnas de sedimento.

Para distinguir concentraciones U procedente de fuentes no-litogénicas del U litogénico, se normalizaron los contenidos del uranio total con respecto a las concentraciones del Sc. Las contribuciones relativas de uranio no-litogénico (autigénico-antropogénico) calculadas para cada núcleo se presentan en la Tabla 21, varían de 84.2 ±8.2 % (núcleo SR62) a 49.8 ±3.0 % (Cuenca de Guaymas) de la concentración total del uranio en los sedimentos de los núcleos correspondientes.

Tabla 21. Concentración de uranio total, U no-litogénico y contribución de U no-litogénico en sedimentos de los núcleos costeros y marinos distrito minero de Santa Rosalía.

Tipo de muestra	estadísticos	U total, mg kg ⁻¹	Sc, mg kg ⁻¹	U no-litogénico, mg kg ⁻¹	Contribución de U no-litogénico, %
Núcleo SR1	Promedio	95.9	9.66	94.73	98.75
	Desv. estándar	11.0	1.16	10.62	0.22
Núcleo SR2	Promedio	110.1	10.45	108.8	98.82
	Desv. estándar	13.4	1.13	12.8	0.19
Núcleo SR3	Promedio	4.12	14.56	3.1	52.9
	Desv. estándar	2.71	1.12	2.2	23.0
Núcleo SR4	Promedio	55.70	12.1	54.19	97.29
	Desv. estándar	7.55	0.61	7.26	0.42
Núcleo SR5	Promedio	2.91	13.90	1.41	38.49
	Desv. estándar	1.29	1.52	1.18	21.29
Núcleo SR10	Promedio	6.54	13.51	5.63	58.7
	Desv. estándar	6.21	1.14	6.03	25.8
Núcleo SR22	Promedio	5.85	11.45	4.44	71.22
	Desv. estándar	2.45	1.35	2.49	12.84
Núcleo SR64	Promedio	5.17	11.68	3.74	70.40
	Desv. estándar	1.31	0.47	1.31	8.34
Núcleo SR62	Promedio	6.04	7.05	5.18	82.72
	Desv. estándar	1.92	0.85	1.90	14.49
Núcleo SR63	Promedio	9.31	10.48	8.03	84.16
	Desv. estándar	3.03	1.27	3.08	8.24
Cuenca Guaymas	Promedio				
	Desv. estándar	1.36	5.43	0.69	49.82
		0.26	0.29	0.23	8.30

La abundancia relativa del U no-litogénico en los sedimentos de estos tres núcleos anómalos varía de 97.3 ± 0.4 % (SR4) a 98.8 ± 0.2 % (ambos SR1 y SR2) de U total. Los sedimentos de estos núcleos están empobrecidos en el carbono orgánico (0.05-0.18 %) que no es típico para las fases sólidas marinas enriquecidas en uranio autigénico.

8.5. Patrones normalizados con NASC de los lantánidos en los núcleos de sedimentos

En ésta sección se examinan las distribuciones verticales de los ETR en núcleos costeros, sus contenidos totales fueron normalizados con respecto a las concentraciones en la lutita norteamericana para obtener el patrón característico de diferentes núcleos costeros y de mar profundo del ambiente estudiado. Los patrones

verticales normalizados de los sedimentos de los núcleos SR1- SR5 y SR 10 se presentan en las Figuras 28 y 29.

La concentración normalizada de los elementos de las tierras raras en los perfiles es consistente desde la superficie del núcleo hasta el fondo, la principal huella geoquímica” observada es la anomalía positiva de europio, notable en los núcleos SR1, SR2 y SR4 más un enriquecimiento en los lantánidos ligeros. Este patrón está ligado a la mineralización del yacimiento de origen hidrotermal y los efectos de los aportes antropogénicos. En los núcleos SR3 y SR5, los valores normalizados de los ETR muestran un decremento de concentración, sin embargo la tendencia es de mayor acumulación para Eu y algunos ETR ligeros pero con valores por debajo del nivel de referencia de la lutita norteamericana.

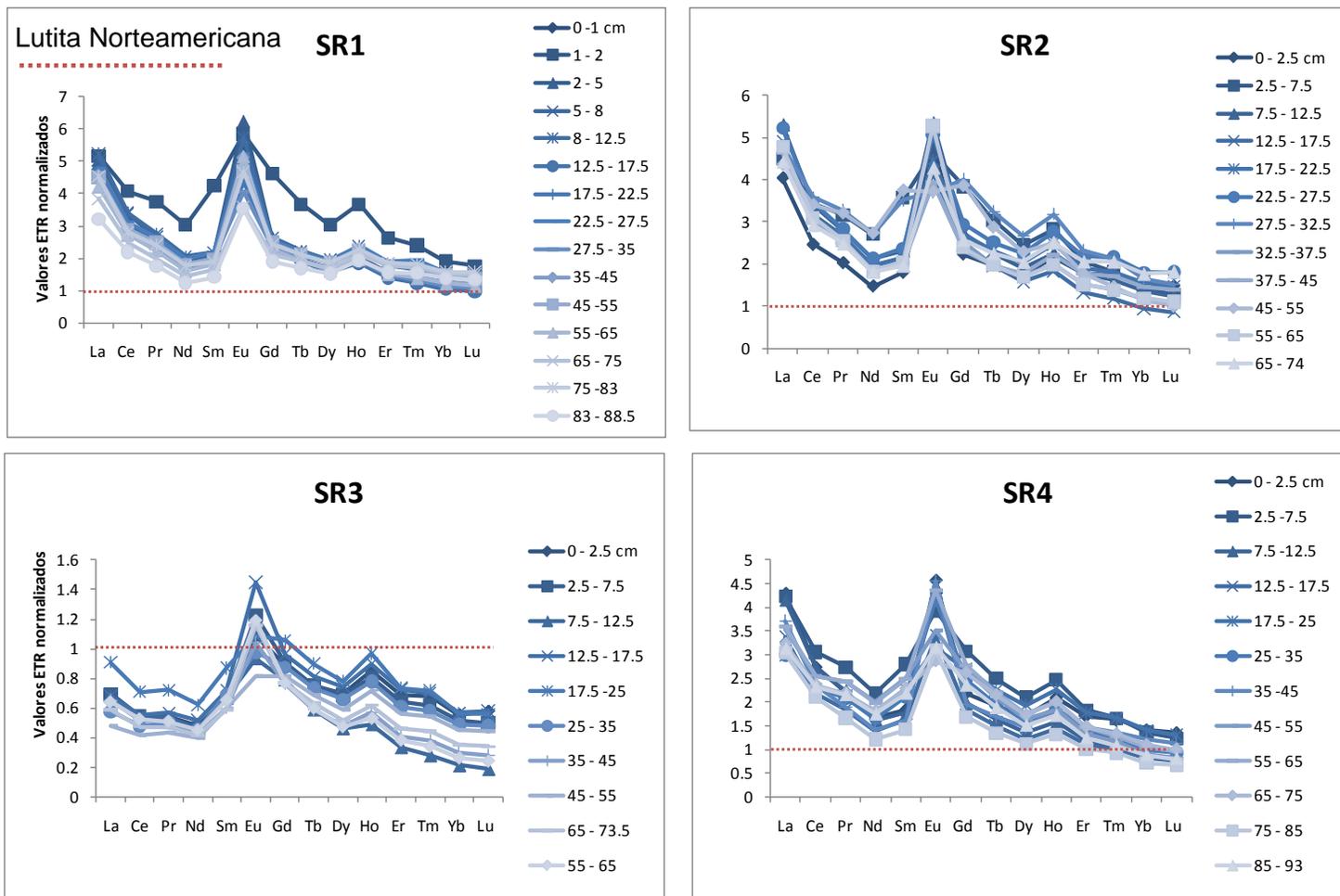


Figura 28. Patrones normalizados del contenido de lantánidos en los perfiles sedimentarios de los núcleos costeros del área de estudio.

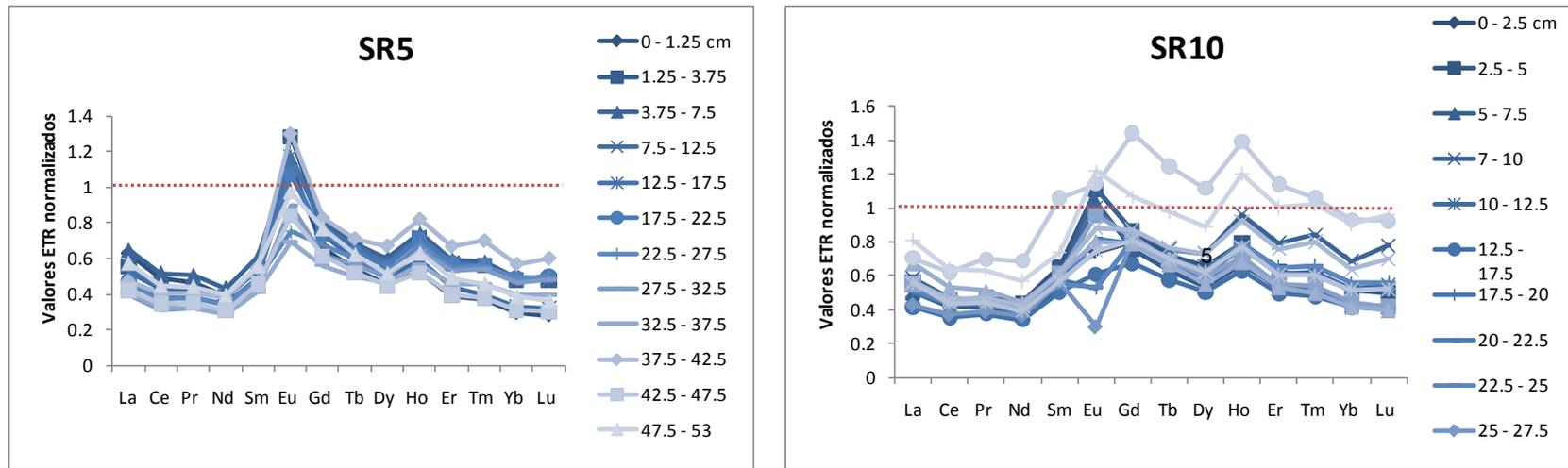


Figura 29. Patrones normalizados del contenido de lantánidos en los perfiles sedimentarios de los núcleos costeros del área de estudio.

La homogeneidad de concentración de los lantánidos a lo largo de las columnas sedimentarias puede reflejar que las condiciones de depósito y post-depositacionales no han sido alteradas. Sin embargo algunas diferencias se pueden ver en el perfil SR10. En éste perfil se refleja variación de los ETR normalizados entre los diferentes horizontes. Los elementos de las tierras raras ligeras, están empobrecidos y el Eu genera anomalías positivas y negativas de concentración normalizada. Estas variaciones en el núcleo SR10 probablemente reflejan la interacción entre los aportes naturales y las fuentes fluviales derivadas del yacimiento al parecer sin influencia antropogénica.

Las anomalías de Eu y ETR ligeras en los perfiles descritos (SR1-SR2 y SR3), coinciden parcialmente con los patrones obtenidos para arenas negras de la playa de Santa Rosalía (Rodríguez Figueroa, 2004).

Los patrones normalizados con la lutita de los lantánidos en el núcleo SR23 se muestran en la Figura 30. Se identifica a lo largo del perfil la anomalía positiva de Eu, típica de los núcleos contaminados SR1, SR2 y SR4, pero los valores absolutos son menores y similares a SR3, SR5 y SR10. Sólo en el horizonte de 38-40 cm es ligeramente mayor a la unidad. La capa superficial del núcleo SR22 (0-2 cm) revela un máximo de gadolinio en lugar de europio. Esto probablemente indica, que los aportes de materiales detríticos contaminados disminuyeron y/o no alcanzaron éste sitio, además de que los procesos de remediación natural empiezan funcionar. La dilución de los sedimentos contaminados trazados con los lantánidos antropogénicos se ve a lo largo todo núcleo (SR22) ya que aparece en varios horizontes enriquecimiento de lantánidos pesados “huella típica para el agua del mar”.

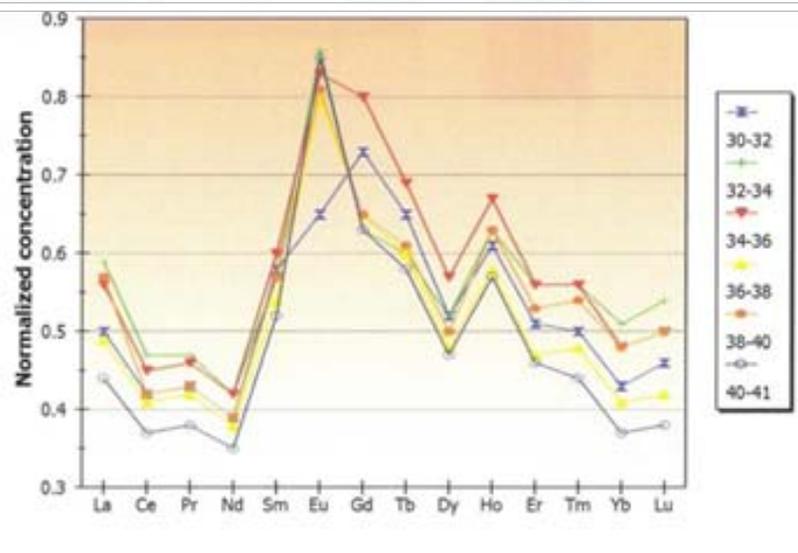
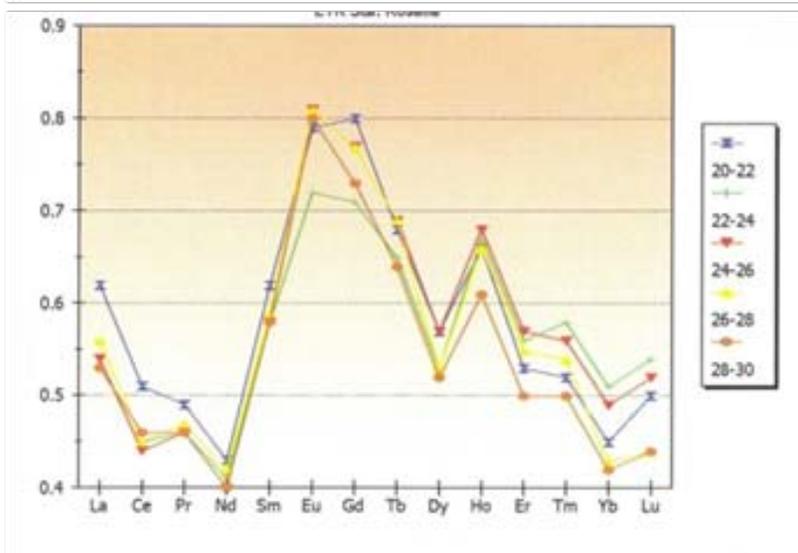
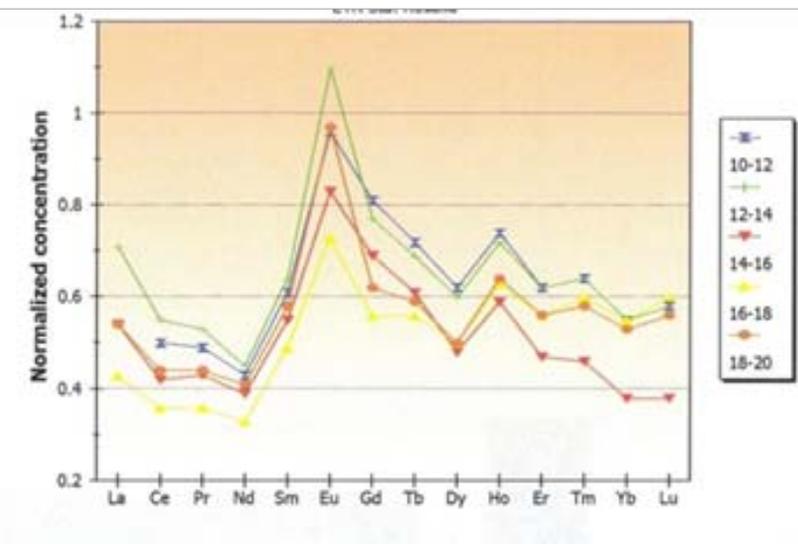
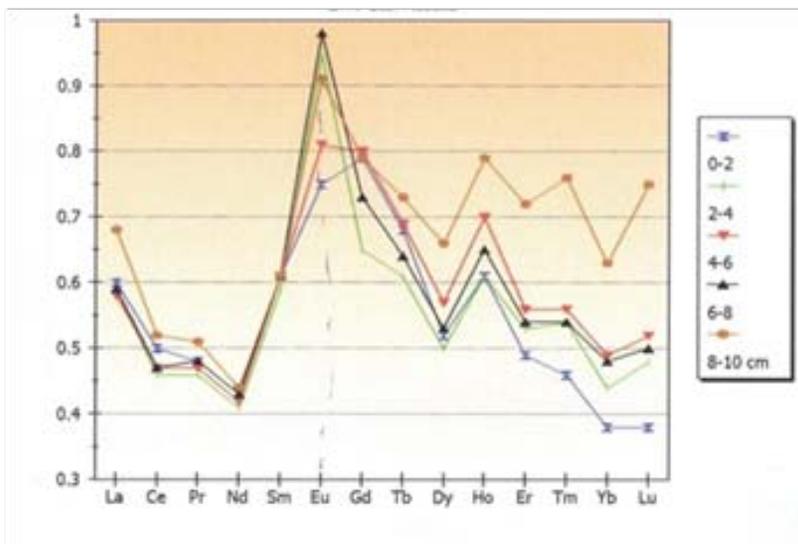


Figure 14. REE patterns of the studied samples from the study area. The REE patterns are plotted against the normalized concentration of the REE elements (La to Lu) for different depth intervals (0-2, 2-4, 4-6, 6-8, 8-10, 10-12, 12-14, 14-16, 16-18, 18-20, 20-22, 22-24, 24-26, 26-28, 28-30, 30-32, 32-34, 34-36, 36-38, 38-40, and 40-41 cm).

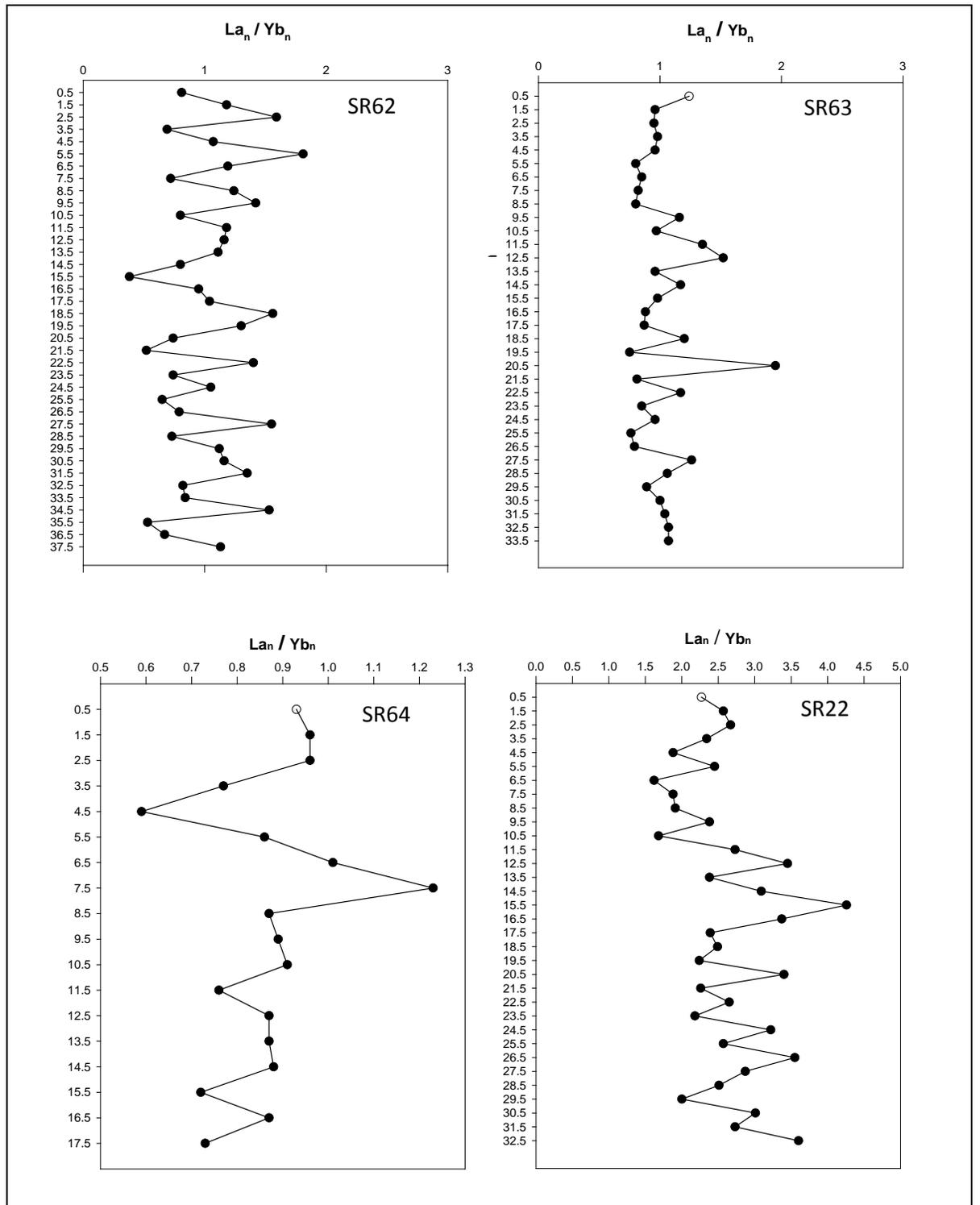


Figura 31. Distribución vertical de la razón La_n/Yb_n en los perfiles sedimentarios de los núcleos marinos del área de estudio.

El perfil del núcleo SR64 se caracteriza bajos valores para lantánidos ligeros (La, Ce, Pr y Nd), valores intermedios para Sm y altos valores para lantánidos medios (Eu y Gd). Los picos para Eu fueron encontrados en las capas 1-3 cm, 6-9 cm, 12 cm, 13 cm, 16 cm y 17 cm. La depleción del Eu comparando con sus vecinos Sm y Gd fue observada para las capas 10 cm y 11 cm (Figura 32).

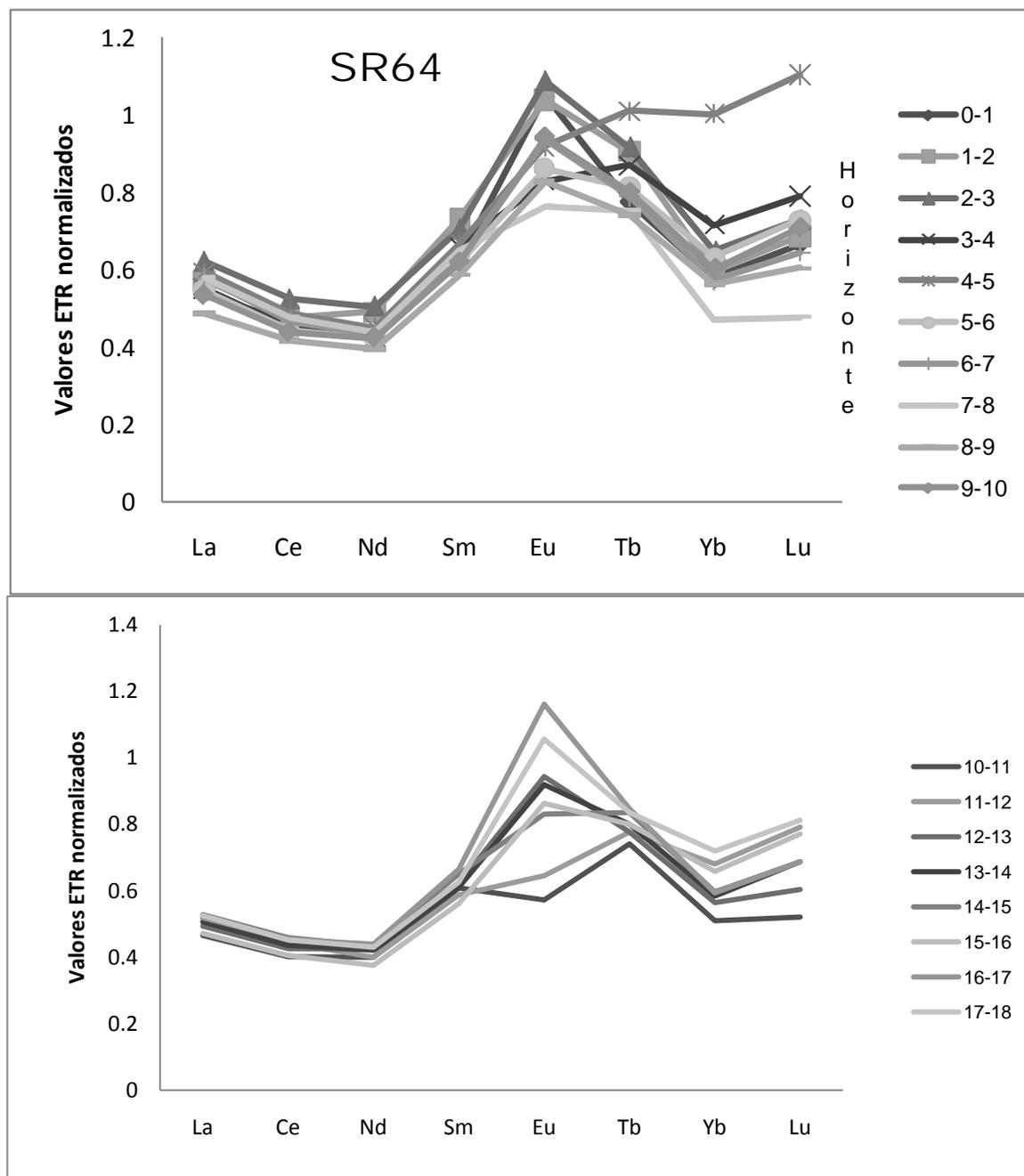


Figura 32. Distribución vertical de los patrones normalizados de los lantánidos en el perfil sedimentario del núcleo SR64.

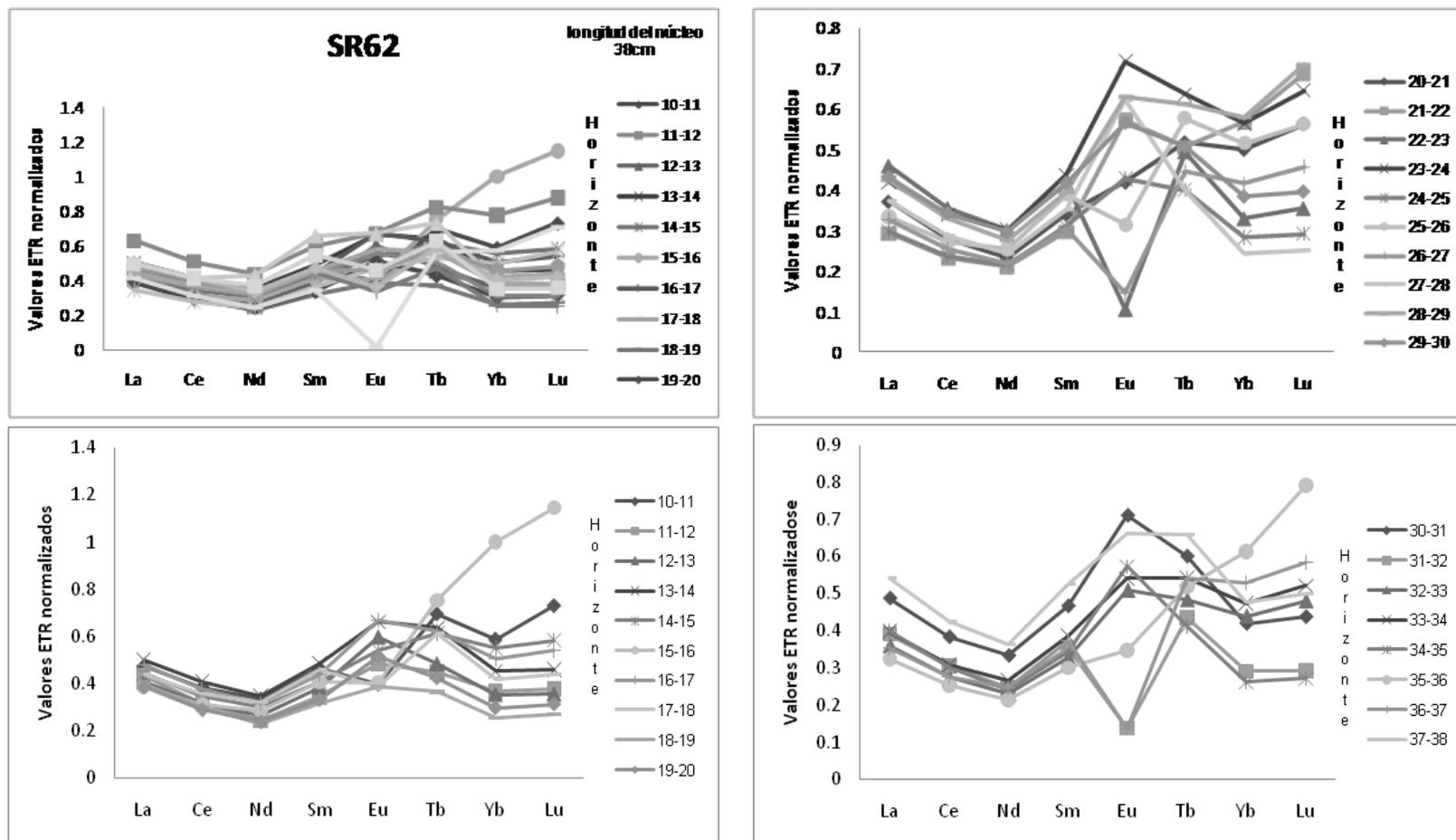


Figura 33. Distribución vertical de los patrones normalizados de los lantánidos en el perfil sedimentario del núcleo SR62.

Los patrones normalizados de los lantánidos en los sedimentos del núcleo SR62 (Figura 33) son diferentes a los previamente descritos. Se caracterizan por tres rasgos principales: una anomalía negativa (empobrecimiento) de Eu en las capas de 5 cm, 7-10 cm, 15 cm, 17 cm, 22 cm, 25 cm y 26 cm, intercalada con anomalías positivas (enriquecimiento) de éste elemento en los horizontes que corresponden a los centímetros 12, 19, 21, 23 y 27-29 del núcleo. El máximo de gadolinio ocurre en las capas de 6 cm, 11 cm, 13 cm, 14 cm, 16 cm, 18-20 cm y 24 cm. También, en casi todo el núcleo se observa enriquecimiento de los lantánidos pesados. Esto probablemente refleja el papel creciente de la contribución biogénica marina, a los sedimentos depositados a mayor distancia de la costa. La ocurrencia episódica de la anomalía positiva del Eu en algunos horizontes profundos requiere una explicación adicional, porque dos factores diferentes podrían contribuir a su formación. Uno de ellos es un hecho que durante la minería y fundición de cobre en Santa Rosalía entre los años 1896 y 1984 cantidades considerables de las escorias de fundición fueron tirados a al Golfo de California. Los sitios de tal “dumping” al mar fueron aleatorios, sin control de las posiciones geográficas. Otra posibilidad es influencia hidrotermal de la Cuenca de Guaymas, que puede originar el enriquecimiento positivo de Eu en las partículas que se encuentran depositadas cerca de las plumas hidrotermales (Lonsdale *et al.*, 1980; Mitra, 1991; Von Damm *et al.*, 1985). La ausencia de la información precisa sobre las huellas de los lantánidos normalizados con la lutita en los sedimentos de la Cuenca de Guaymas, no permite seleccionar la interpretación más confiable de la causa de aparición de las anomalías positivas del Eu en las capas profundas del núcleo de los sedimentos SR62 (Figura 33).

8.6. Metales pesados en macroalgas

Tres diferentes especies de macroalgas fueron colectadas a lo largo de la franja más costera del área de estudio, con el objetivo de evaluar el potencial biodisponibilidad de metales potencialmente tóxicos. Los especímenes de macroalgas café, *Padina durvillaei*, *Sargassum sinicola* y *Dictyota dichotoma* fueron colectados en los segmentos norte, centro y sur. Las estaciones de muestreo se presentan en la Figura 1a. Los contenidos promedio de cada elemento, bioacumulado en las diferentes especies de macroalgas para cada segmento se presentan en las Tablas 23, 24 y 25. En general, éstos resultados muestran que la biosorción de los elementos depende mayormente de las características geoquímicas del ambiente, en éste caso en particular. Contrariamente a los resultados esperados, las mayores concentraciones de algunos elementos como Co, Cu, Fe, Mn, Ni Zn y Pb se determinaron en los especímenes de *Padina durvillaei* y *Dyctiota dichotoma* del segmento sur (Tabla 22 y 24). En *Sargassum sinicola* el Co, Mn y Ni tienen los niveles más altos de concentración también asociados al segmento sur del área de estudio.

También en *Sargassum sinicola* el Cd, Fe y Ni son altos tanto en el segmento sur como en el segmento norte pero no en el segmento central (Tablas 23, Anexos 3-13) en donde se esperaba encontrar las mayores acumulaciones en la biota debido a que tal segmento está altamente contaminado por metales en los sedimentos. Estos resultados indican que probablemente el potencial de biodisponibilidad de los metales es mayor en los materiales sedimentarios considerados en nuestro estudio, naturales sin influencia de desechos sólidos derivados de la minería. Y como describimos anteriormente, el potencial de geomovilidad en sedimentos no contaminados (SNCL) o ligeramente contaminados y en sedimentos moderadamente contaminados (SMC) fue mayor para algunos elementos como el Cd, Cu y Mn los cuales se asocian a fracciones biodisponibles en éstos tipos de sedimento mientras que en sedimentos altamente contaminados con Cu, la mayoría de los elementos están incluidos en la fracción residual ó refractaria lo que explica que los altos contenidos de metales en macroalgas en general no están relacionados con la zona de mayor contaminación. Algunas particularidades no pueden ser explicadas por ésta evidencia. Por ejemplo, el plomo, muestra diferente comportamiento de bioacumulación en las macroalgas, la

concentración en *Padina durivillaei* en el segmento central es la más alta determinada, de 9 mg kg^{-1} comparado con 7.4 y 7.2 mg kg^{-1} (norte y sur respectivamente), estos valores son relativamente similares, los otros elementos muestran grandes diferencias de concentración entre áreas. Adicionalmente, es necesario mencionar que los resultados de geomovilidad para plomo, indican que éste elemento está asociado a la fracción residual sobre todo en el segmento central. Lo mismo ocurre con el Fe y Ni, el Fe está altamente concentrado en *Padina durivillaei* de los segmentos norte y sur pero también en el segmento central. En *Sargassum sinicola* es notable la diferencia de concentración de Fe en el norte y sur 4154 mg kg^{-1} y 3920 mg kg^{-1} respectivamente contra sólo 102 mg kg^{-1} en el centro.

El Cd es el elemento más homogéneamente bioacumulado en las tres especies, y en toda el área, el valor más bajo es de 1.4 mg kg^{-1} en *Sargassum sinicola* del segmento central y el promedio más alto de 4.5 mg kg^{-1} se determinó en *Dictyota dichotoma* también en el segmento central.

Con base a los resultados descritos, se infiere que la variabilidad de la bioacumulación en macroalgas no depende únicamente de las características de geoquímicas de la matriz sedimentaria que libera los elementos a la columna de agua, necesariamente están involucrados los mecanismos particulares de secuestro de metales de cada espécimen, procesos de adsorción física entre otros mecanismos que deben ser investigados.

Tabla 22. Concentración de metales pesados en macroalgas *Padina durvillaei* (mg kg^{-1} de masa seca) colectadas en los años 2004-2005 en las diferentes estaciones a lo largo de la zona costera de la región minera de Santa Rosalía.

Segmento	Cd	Co	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
Norte								
X	3.76	4.43	35.6	2759	202	10	7.4	38
Desv.est.	1.77	1.68	36.6	2482	245	5.3	7.0	48
Min	1.45	2.42	2	40	20	4.6	1.5	0.2
Max	9.1	7.98	115	8600	860	28	30	146
Centro								
X	3.3	5.9	62	1147	292	7.0	9.0	51.4
Desv.est.	1.3	2.5	24	1059	224	1.0	6.0	33.4
Min	1.6	2.91	40	30	24	5.6	3.3	0.2
Max	5.6	9.36	106	2800	700	9.1	18.6	101
Sur								
X	3.5	11.4	81.6	2508	485	11.5	7.2	86.3
Desv.est.	0.87	11	31	2722	238	6.2	2.6	54.2
Min	2.2	3.53	38	160	230	5.3	2.4	0.63
Max	4.4	33.1	113	6300	755	19.6	9.8	168

Tabla 23. Concentración de metales pesados en macroalgas *Sargassum sinicola* (mg kg^{-1} de masa seca) colectadas en los años 2004-2005 en las diferentes estaciones a lo largo de la zona costera de la región minera de Santa Rosalía.

Segmento	Cd	Co	Cu,	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
Norte								
X	2.29	3.18	25.0	4154	58.8	9.5	2.8	70.6
Desv.est.	0.65	1.66	16.4	5535	30.4	4.5	1.8	102.3
Min	1.3	0.57	2.1	390	31	2.4	1.3	13
Max	3.4	5.58	45	16000	103	16	6.0	301
Centro								
X	1.4	3.7	38.9	102.5	51	6.8	3.2	40.8
Desv.est.	0.3	2.6	24.7	45.7	26	5.8	1.9	11.5
Min	1.2	1.7	4.7	50	27	1.0	1.5	28
Max	1.8	7.6	58	150	80	14	4.9	55
Sur								
X	2.14	8.1	38.7	3920	175	12.8	2.56	54
Desv.est.	0.8	3.5	12.8	4605	81	7.3	0.78	16
Min	1.0	3.6	16.4	40	66	5.5	1.5	35
Max	3.2	12.9	49.0	10800	267	23.0	3.5	75

Tabla 24. Concentración de metales pesados en macroalgas *Dictyota dichotoma* (mg kg⁻¹ de masa seca) colectadas en los años 2004-2005 en las diferentes estaciones a lo largo de la zona costera de la región minera de Santa Rosalía.

Área de Muestreo	Cd	Co	Cu,	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
Norte								
X	2.69	8.87	18.4	1255	88.6	6.4	4.2	36.7
Desv.est.	0.96	11.9	25.0	1301	129.2	2.9	4.2	44
Min	1.60	1.76	1.0	130	27	1.0	1.2	3
Max	4.60	34.3	70	3400	380	8.45	13.2	130
Centro								
X	4.50	8.44	34.2	737	208	11.2	7.7	64.3
Desv.est.	3.30	5.61	31.9	467	140	1.1	5.7	44.5
Min	1.1	3.89	4.6	210	98	10.2	1.6	21
Max	7.7	14.7	68	1100	366	12.4	12.8	110
Sur								
X	1.77	15.5	42.35	4758	349	5.6	8.75	94.5
Desv.est.	0.75	11.4	31.50	5577	343	4.4	2.3	62.1
Min	0.8	0.6	6.1	150	81	1.0	5.6	30
Max	2.7	33.5	93	15800	1020	12.1	11.6	210

8.6.1. Patrones de los lantánidos en macroalgas

Tratando de inferir la transferencia de elementos desde la fase particulada hacia la disuelta (geomovilidad) y el potencial de bioacumulación, se analizaron también, los patrones de los lantánidos en, *Sargassum sinicola*, *Dictyota dichotoma* y *Padina durvillaei* (ejemplos, Figuras 34 y 35, respectivamente). Para ello, se reconsideran las características de los patrones de los lantánidos en los sedimentos marinos costeros de la región minera de Santa Rosalía, caracterizados por el enriquecimiento de los lantánidos ligeros y anomalía positiva de europio. Y se evaluaron y analizaron (método de INAA) las concentraciones de los ocho lantánidos en las macroalgas café. Los resultados indican que los patrones de los contenidos de los lantánidos (normalizados con NASC) en la biomasa de cada una de las tres especies de macroalgas, no siguen las huellas de los lantánidos típicas para los sedimentos superficiales. Al parecer la secuestración de estos elementos en la mayoría de los especímenes, repite el patrón típico del agua de mar, caracterizado por un patrón de concentración con tendencia a

incremento de los elementos de los lantánidos pesados. Indicando posiblemente que la movilidad geoquímica de los ETR desde los sedimentos hacia la columna de agua es natural. Sin embargo, en el segmento sur del área, las tres especies reproducen las anomalías positivas y negativas de Eu detectadas en los sedimentos, aunque los niveles de concentración son muy bajos (Figura 34c), además se observa un incremento de los ETR ligeros con respecto a los ETR pasados generado por la influencia de los materiales sedimentarios en éste segmento, que se caracterizan por partículas de origen natural sin influencia de detritus de origen antropogénico.

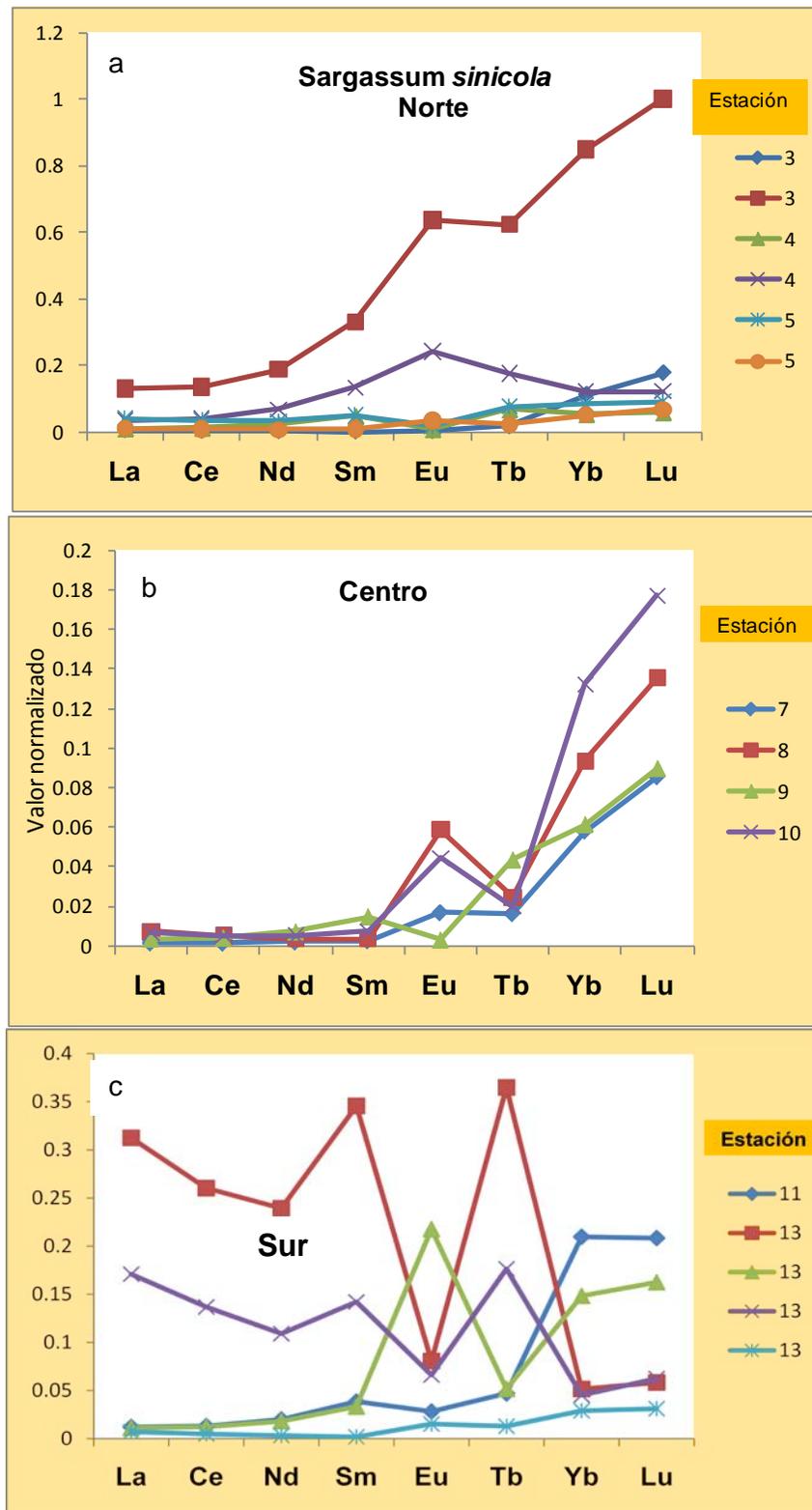


Figura 34. Patrones normalizados de los lantánidos (ETR) en *Sargassum sinicola*, segmentos norte (a), centro (b) y sur (c) del área de estudio.

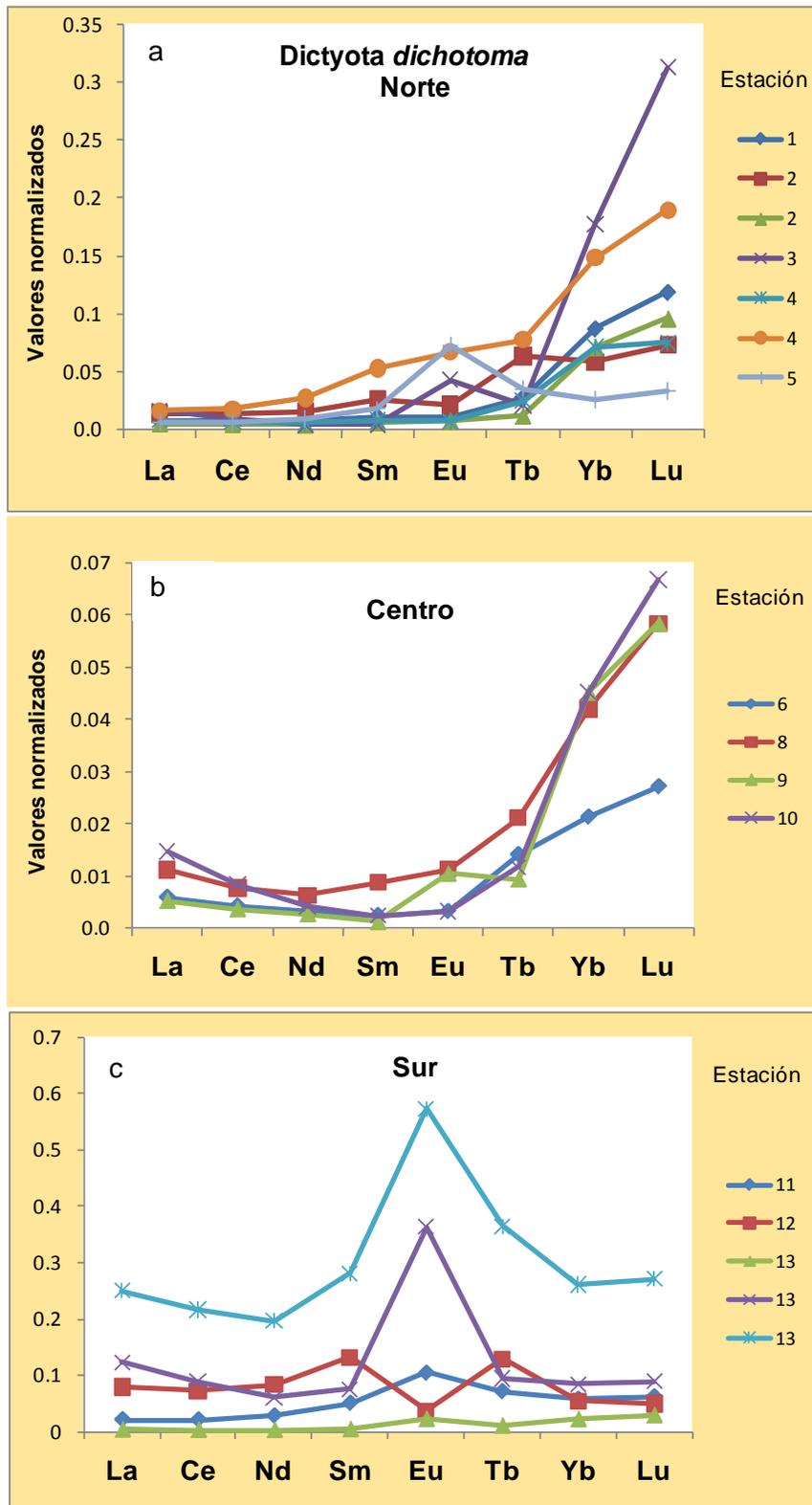


Figura 35. Patrones normalizados de los lantánidos (ETR) en *Dictyota dichotoma*, segmentos norte (a), centro (b) y sur (c) del área de estudio.

9. DISCUSIÓN

En ésta investigación, los resultados de los análisis geoquímicos aplicados a los sedimentos superficiales y a las columnas sedimentarias, así como los estudios de lixiviación secuencial y las aproximaciones de bioacumulación en macroalgas, fueron usados para comprobar que la geoquímica de los ET y la movilidad de los metales pesados potencialmente tóxicos acumulados en el ambiente marino de Santa Rosalía, son reguladas principalmente por las fuentes terrígenas, la fuerte influencia del componente antropogénico y los procesos biogeoquímicos *in situ*.

9.1. Enriquecimiento de los metales traza en los sedimentos marinos superficiales, adyacentes al distrito minero de Santa Rosalía

La acumulación de metales (concentración total) y distribución espacial de los metales en los sedimentos superficiales de la plataforma de Santa Rosalía indican que en el sector central, las anomalías de metales como As, Cd, Cu, Co, Hg, Mn, Ni, Pb, U y Zn anteriormente detectadas (Rodríguez Figueroa, 2004 entre otras), son persistentes y redefinen al sector central como el área de depositación y dispersión de metales pesados. Los factores de enriquecimiento para el Co, Cu, Mn, Se y Zn (< 1 FE, \log_{10}) demostraron que la fuente antropogénica fue dominante sobre la fuente de aporte natural, al igual que para elementos potencialmente tóxicos como el As, Cd, U y Pb con factores de enriquecimiento moderados $< 0.5 < 1$. Estos niveles detectados exponen también la proximidad de la fuente de origen, el diferente grado de impacto e interacción de las fuentes sobre los sedimentos de plataforma y presuntamente los procesos morfo-dinámicos de la cuenca de depósito. La comparación de las concentraciones totales, los FE y los patrones de metales más consistentes del Co, Cu, Ni, Zn U y Pb en el sector central con los sedimentos del norte y sur del área, permite distinguir con facilidad la variabilidad de acumulación de estos metales a lo largo de la plataforma costera estudiada. Los sedimentos de los sectores norte y sur reflejan ambientes sedimentarios naturalmente enriquecidos con metales, que muestran los índices regionales de fondo de estos metales versus la tendencia determinada en el sector central.

Las fuentes de aporte de los ET resultan de la interacción de los aportes naturales por los arroyos desde la cuenca de drenaje en continente con las altas contribuciones antropogénicas que en algunos puntos superponen sus huellas y en otros se evidencia el dominio de una u otra.

Cobalto

Las concentraciones del Co en los sedimentos superficiales son mayores en el sector central ($450 \pm 530 \text{ mg kg}^{-1}$) que en el sector norte ($47 \pm 26 \text{ mg kg}^{-1}$) y el sector sur ($42 \pm 25 \text{ mg kg}^{-1}$) de la zona costera de Santa Rosalía. La abundancia promedio en la corteza continental del cobalto es 25 mg kg^{-1} (Taylor, 1964). Nuestros datos no publicados muestran las concentraciones del Co ($10.7 \pm 1.0 \text{ mg kg}^{-1}$) en los sedimentos del núcleo WG15, colectado en la Cuenca Wagner, y $7.0 \pm 2.0 \text{ mg kg}^{-1}$ en los sedimentos de la cuenca Consag en el Norte Golfo de California, mientras Dean *et al.* (2004) en la parte central del Golfo de California en el margen norte de la Cuenca Guaymas en los sedimentos del núcleo BC150 reporta la concentración promedio del Co como $6.0 \pm 0.7 \text{ mg kg}^{-1}$ y en el margen sur de la Cuenca Guaymas en los sedimentos del núcleo BC06 reporta la concentración promedio del Co como $11 \pm 1 \text{ mg kg}^{-1}$. La consideración de este conjunto de los datos nos permite opinar, que los sedimentos superficiales de los sectores norte y sur de nuestra zona del estudio tienen los valores elevados del fondo, incrementados por la mineralización y erosión de los minerales del yacimiento de la costa por factores naturales, que significa su propio “nivel de fondo” regional elevado.

Cobre

Las concentraciones del Cu en los sedimentos superficiales son mayores en el sector central ($1370 \pm 1540 \text{ mg kg}^{-1}$) contra el sector norte ($32 \pm 59 \text{ mg kg}^{-1}$) y el sector sur ($110 \pm 120 \text{ mg kg}^{-1}$) de la zona costera de Santa Rosalía. La abundancia promedio en la corteza continental del cobre es 55 mg kg^{-1} (Taylor, 1964). Nuestros datos no publicados muestran las concentraciones del Cu ($17 \pm 1.6 \text{ mg kg}^{-1}$) en los sedimentos del núcleo WG15, colectado en la Cuenca Wagner, y $9.5.0 \pm 3.3 \text{ mg kg}^{-1}$ en los sedimentos de la cuenca Consag en el Norte Golfo de California, mientras Dean *et al.* (2004) en la

parte central del Golfo de California en el margen norte de la Cuenca Guaymas en los sedimentos del núcleo BC150 reporta una concentración promedio del Cu de $32 \pm 7 \text{ mg kg}^{-1}$ en el margen sur de la Cuenca Guaymas y en los sedimentos del núcleo BC06 del margen norte reporta una concentración promedio de Cu de $25 \pm 2 \text{ mg kg}^{-1}$. Igual, como para el cobalto, la consideración de este conjunto de los datos nos permite opinar, que los sedimentos superficiales de los sectores norte y sur de nuestra zona del estudio tienen los valores elevados del fondo aumentados a causa de la mineralización y erosión de los minerales de yacimiento de la costa por factores naturales, que significa su propio “nivel de fondo” regional elevado. También, se puede pensar que los sedimentos superficiales del sector sur están parcialmente afectados por aportes del cobre antropogénico desde el sector central.

Manganeso

Las concentraciones del Mn en los sedimentos superficiales son más altos en el sector central ($1370 \pm 1440 \text{ mg kg}^{-1}$) contra el sector norte ($105 \pm 55 \text{ mg kg}^{-1}$) y el sector sur ($120 \pm 80 \text{ mg kg}^{-1}$) de la zona costera de Santa Rosalía. La abundancia promedio en la corteza continental del manganeso es 1400 mg kg^{-1} (Taylor, 1964). Nuestros datos no publicados muestran las concentraciones del Mn ($340 \pm 30 \text{ mg kg}^{-1}$) en los sedimentos del núcleo WG15, colectado en la Cuenca Wagner, y $270 \pm 70 \text{ mg kg}^{-1}$ en los sedimentos de la cuenca Consag en el Norte Golfo de California, mientras Dean *et al.* (2004) en la parte central del Golfo de California en el margen norte de la Cuenca Guaymas en los sedimentos del núcleo BC150 reporta una concentración promedio de Mn de $150 \pm 20 \text{ mg kg}^{-1}$ y en el margen sur de la Cuenca Guaymas en los sedimentos del núcleo BC06 reporta una concentración promedio de Co de $330 \pm 20 \text{ mg kg}^{-1}$. Como se puede ver, el manganeso en los sedimentos superficiales de los sectores norte y sur de nuestra zona de estudio no expone los valores elevados del fondo y, a diferencia del Co y Cu, no aumenta a causa de la mineralización y erosión de los minerales de yacimiento de la costa por factores naturales y no muestra un propio “nivel de fondo” regional elevado.

Zinc

Las concentraciones del Zn en los sedimentos superficiales son mayores en el sector central ($1370 \pm 1440 \text{ mg kg}^{-1}$) contra el sector norte ($105 \pm 55 \text{ mg kg}^{-1}$) y el sector sur ($120 \pm 80 \text{ mg kg}^{-1}$) de la zona costera de Santa Rosalía. La abundancia promedio en la corteza continental del zinc es 70 mg kg^{-1} (Taylor, 1964). Nuestros datos no publicados muestran las concentraciones del Zn ($87 \pm 3 \text{ mg kg}^{-1}$) en los sedimentos del núcleo WG15, colectado en la Cuenca Wagner, y $54 \pm 16 \text{ mg kg}^{-1}$ en los sedimentos de la cuenca Consag en el Norte Golfo de California, mientras Dean *et al.* (2004) en la parte central del Golfo de California en el margen norte de la Cuenca Guaymas en los sedimentos del núcleo BC150 reporta la concentración promedio del Zn como $74 \pm 8 \text{ mg kg}^{-1}$ y en el margen sur de la Cuenca Guaymas en los sedimentos del núcleo BC06 reporta la concentración promedio del Zn como $97 \pm 4 \text{ mg kg}^{-1}$. La consideración de este conjunto de los datos nos permite opinar, que los sedimentos superficiales de los sectores norte y sur de nuestra zona del estudio tienen los valores ligeramente elevados del fondo, aumentados a causa de la mineralización y erosión de los minerales de yacimiento de la costa por factores naturales, que significa su propio “background” regional ligeramente elevado.

Uranio y europio son dos elementos que se comportan de manera diferente del resto de los elementos en los sedimentos superficiales de la zona del estudio. Ambos elementos están enriquecidos en los sedimentos de “hot spot” frente el pueblo de Santa Rosalía, probablemente a causa de descarga de desechos sólidos de fundición del mineral del cobre del origen posiblemente hidrotermal.

En la Figura 36 se integraron nuestros datos recientes y obtenidos en fase inicial de los estudio, dando con mayor resolución el imagen de distribución espacial de estos elementos en los sedimentos superficiales frente al pueblo de Santa Rosalía.

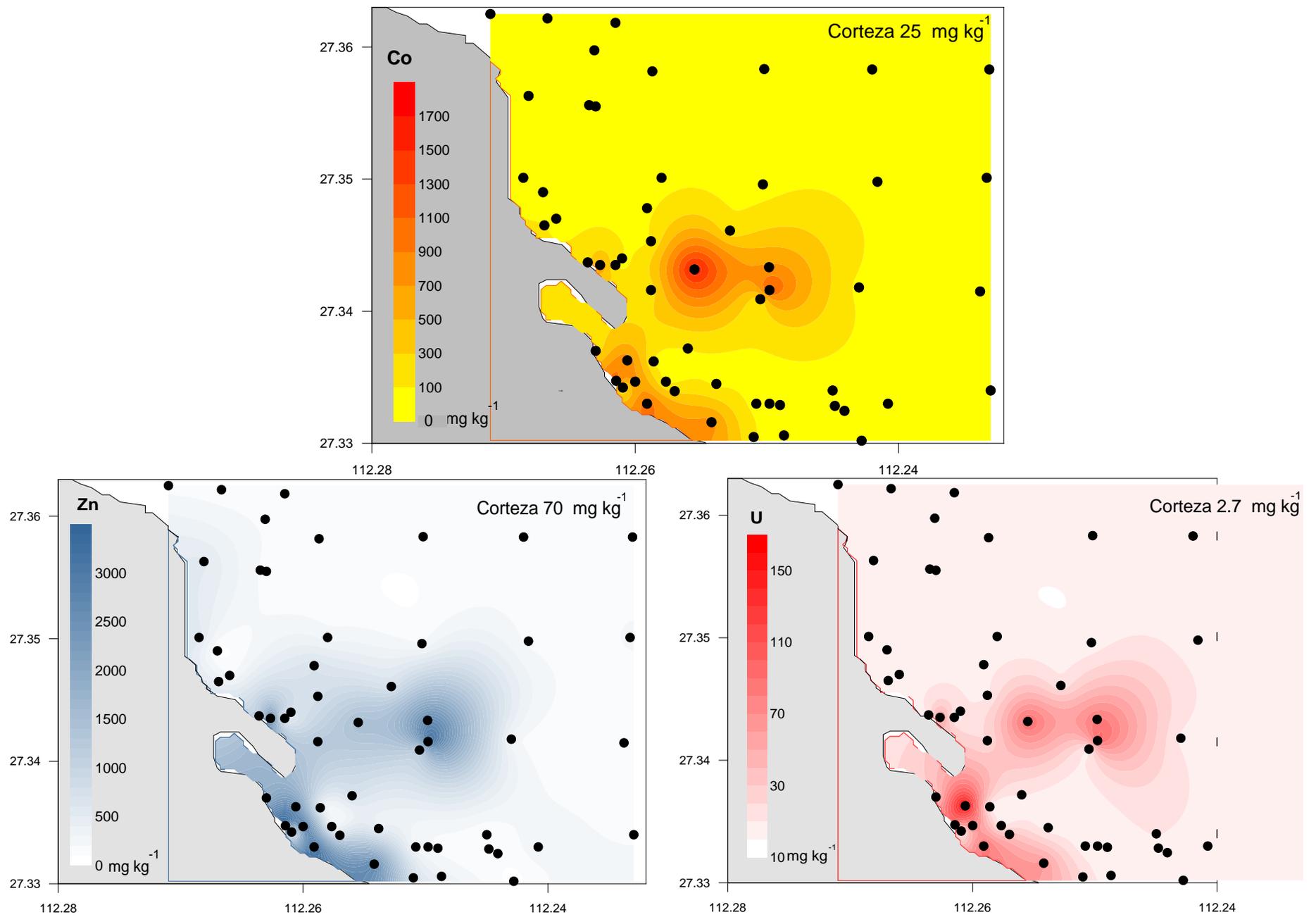


Figura 36. Distribución espacial de la concentración de cobalto zinc y uranio en sedimentos de plataforma del sector central de Santa Rosalía.

9.2. Rasgos principales de los perfiles verticales: contenidos de los elementos en los núcleos de los sedimentos de la parte central del Golfo de California frente a Santa Rosalía.

9.2.1. Cobalto y zinc en los núcleos de los sedimentos

El cobalto y zinc son los elementos traza de importancia ambiental (Smith y Carson, 1981). El concepto de las provincias geoquímicas está considerado en relación con su disponibilidad regional y su transferencia a través las cadenas alimenticias hasta el hombre (Hamilton, 1994). Curiosamente, estos dos elementos muestran la posibilidad de sustituirse uno a otro en el fitoplancton marino (Sunda y Huntsman, 1995). El cobalto y en menor grado Zn son significativamente enriquecidos comparando con sus abundancias promedio en la corteza continental y en los sedimentos marinos del Golfo Inkenderen (Turquía) en su mayoría por los aportes de los productos del intemperismo y erosión de las rocas fuente básicos y ultrabásicos presentes en la costa adyacente (Ergin *et al.*, 1996). A veces estos elementos se encuentran enriquecidos en algunos ambientes, como en los sedimentos de los fiordos de la Groenlandia Occidental (Elberling *et al.*, 2002) o el distrito minero “El Boleo” en la costa oriental en el centro de la Península de Baja California cerca de la ciudad de Santa Rosalía (Wilson y Rocha, 1956). A causa de mineralización natural Cu-Co-Zn la última área fue usada de manera extensa para la minería y fundición de cobre durante casi todo siglo pasado. Las arenas de playas y sedimentos costeros son fuertemente contaminados por Cu, Co, Zn y algunos otros metales pesados (Shumilin *et al.*, 2000a; 2005).

Las zonas del impacto supuestamente de tamaño limitado en la superficie y en la profundidad, por que el núcleo de sedimentos finos colectado en la profundidad cerca de 1000 m en frente del pueblo de Santa Rosalía no muestra contaminación significativa (Rodríguez Figueroa *et al.*, 1998; Shumilin *et al.*, 2000; rubro 8.1.3 y 9.1 de ésta tesis). El cobalto es un elemento traza esencial para el crecimiento del fitoplancton marino y es aportado al océano desde el continente mediante los sistemas estuarinos (Tovar-Sánchez *et al.*, 2004). Este elemento no es un contaminante típico para el ambiente sedimentario marino, mostrando bajos niveles regionales de fondo (Cobelo-García y Prego, 2003). El cobalto usualmente está incorporado a la matriz natural resistente de

aluminosilicatos de los sedimentos marinos y por esta razón fue propuesto como un indicador adicional, o normalizador para identificar las fuentes antropogénicas de Cu, Pb y Zn en los sedimentos costeros marinos del margen continental, adyacente a Sidney, Australia (Matthai y Birch 2001). Pero ciertas cantidades del Co no-detrítico en los sedimentos superficiales de la Bahía de Bengal fueron atribuidos a contaminación antropogénica (Selvaraj *et al.*, 2004). Al contrario, los sedimentos marinos de las surgencias están frecuentemente empobrecidas en Co (Brumsack, 2006).

Como puede verse en la Tabla 25, los altos valores promedios de la razón Co/Sc fueron detectados para los núcleos SR1, SR2 y SR4 (en un rango de 52 a 106), seguidos de los núcleos SR3, SR5 y SR10 (rango 1.9-2.9) y los más bajos, probablemente los valores de fondo para los núcleos SR 23 y SR 62 (1.11-1.26).

Tabla 25. Razones de Co/Sc y Zn/Sc y estadística básica de los núcleos y sedimentos superficiales de los sectores norte y sur del área de estudio.

Material sedimentario	Razón Co/Sc	Razón Zn/Sc
Núcleo SR1	<u>106±20</u> 77-151	<u>262±51</u> 169-341
Núcleo SR2	<u>82±12</u> 72-114	<u>242±52</u> 163-320
Núcleo SR3	<u>2.6±1.0</u> 1.4-4.5	<u>10.1±8.1</u> 0.8-29.7
Núcleo SR4	<u>52±7</u> 42-65	<u>214±34</u> 156-260
Núcleo SR5	<u>2.5±1.3</u> 1.3-4.7	<u>8.9±7.0</u> 0.7-23.0
Núcleo SR10	<u>1.9±0.6</u> 0.9-3.3	<u>9.4±7.1</u> 0.6-30.9
Núcleo SR23	<u>1.43±0.42</u> 0.41-2.27	<u>15.2±5.4</u> 5.5-25.0
Núcleo SR62	<u>1.26±0.21</u> 0.97-2.14	<u>16.6±3.4</u> 6.8-23.9
S. superf. sector norte	<u>3.4± 1.2</u> 1.6-6.0	<u>8.5±4.9</u> 3.5-24.7
S. superf., sector sur	<u>3.8±1.8</u> 0.9-8.7	<u>11.2±7.1</u> 2.2-22.1

promedio ± desviación estándar subrayados, rango –debajo de la línea

S=sedimentos

Los valores promedios mayores de las razones Zn/Sc también se encontraron para los núcleos SR1, SR2 y SR4 (rango 214-262), seguidos por los núcleos del mar abierto SR62, SR63 y SR64 (rango 11.7-24.1) y los más bajos fueron para los núcleos SR3, SR5 y SR10 (rango 8.9-10.1). Los valores de Zn/Sc encontrados en los núcleos de mar abierto fueron un poco elevados comparados con núcleos costeros en las capas que corresponden a valores naturales regionales. Éste efecto se debe probablemente a la bioacumulación del Zn en los organismos planctónicos con el aporte correspondiente de sus restos hacia los sedimentos del fondo marino.

Los perfiles verticales para las razones de Co/Sc y Zn/Sc en los núcleos de los sedimentos se muestran en las Figuras 25 y 26. Las razones de Co/Sc, observadas en la parte baja del núcleo de los sedimentos SR5 probablemente corresponden a los niveles del fondo locales. Los sedimentos superficiales fuera el sector central muestran razones de Co/Sc, un poco mayores oscilando en el rango de 1.6 a 6.0 (valor promedio 3.4 ± 1.2) para el sector norte y del 0.9 hasta 8.7 (valor promedio 3.8 ± 1.8 para el sector sur, supuestamente reflejando el transporte litoral a lo largo de la costa del contaminante desde el área altamente contaminada, que se encuentra en el sector central al frente de la ciudad de Santa Rosalía.

Las razones de Zn/Sc de los sedimentos superficiales del sector norte y sur no muestran la misma tendencia, que las razones Co/Sc, siendo del mismo orden que las razones del Zn/Sc para los núcleos más profundos SR 23 y SR62. Esto podría ser resultado de un menor grado de la contaminación de los sedimentos del sector central y una contribución ligeramente elevada del Zn acumulado por la vía biogénica desde la columna del agua de los núcleos más lejanos de la costa SR23 y SR62.

9.2.2. Patrones normalizados con lutita y posibles fuentes de los lantánidos en el margen oriental del centro de la península de Baja California

El conocimiento sobre las “huellas geoquímicas” de los lantánidos puede ser implementado exitosamente en la geoquímica marina ambiental para descifrar la proveniencia del material sedimentario, debido a que existen patrones específicos de las concentraciones de los lantánidos, normalizados con la lutita norteamericana para los sedimentos marinos, materia suspendida particulada y el agua de mar (Chaillou *et*

al., 2006; Chandrajith *et al.*, 2000a,b; Hedrick, 1995; Olmez *et al.*, 1991; Pattan y Jaunari, 2001; Sholkovitz, 1995). Considerando los patrones normalizados con la lutita de los lantánidos en los sedimentos de los núcleos SR1-SR5, SR 62- SR64, colectados en el margen oriental de la Península de Baja California frente a Santa Rosalía se concluye que los sedimentos de la dársena de Santa Rosalía y sus alrededores cercanos están fuertemente contaminados por los desechos sólidos de fundición antigua del mineral de cobre caracterizados por una evidente anomalía positiva del europio y cierto enriquecimiento de los lantánidos ligeros (Shumilin *et al.*, 2005).

Las huellas geoquímicas de los lantánidos de Santa Rosalía, producidos por la minería y fundición del cobre, difieren fuertemente de los patrones normalizados con la lutita de los lantánidos de los sedimentos de la Cuenca de San Pedro, afectados por las descargas de los desechos líquidos de la refinería del petróleo y reportados por Olmez *et al.* (1991). Este tipo del impacto era de esperarse, pero no fue encontrado en la zona de la influencia de las descargas de los desechos de la industria petroquímica al estuario Sabine-Neches en la costa de Texas (Ravichandran, 1996), ni en los sedimentos de la Bahía Sepetiba (Rio de Janeiro, Brasil, zonas fuertemente contaminados por desechos industriales (Pellegatti *et al.*, 2001). Un patrón semejante presentan los granitos, frecuentemente enriquecidos en lantánidos ligeros (Elderfield, 1988) y especialmente las zeolitas, que muestran extremadamente altas concentraciones de lantánidos ligeros, a veces tres-cuatro órdenes mayores que sus abundancias promedios en la lutita. (Olmez *et al.*, 2001). Pero las rocas que constituyen esta parte de la península de Baja California no son graníticas, pero volcánicas y volcano-sedimentarias (Conly *et al.*, 2005; Hausback, 1984; Wilson y Rocha, 1955).

Ellas están ligeramente enriquecidas en lantánidos ligeros, con excepción de los lantánidos del complejo El Moro Tuff, mostrando una gran anomalía negativa del europio, que es diferente de las lavas de los arcos y rifts (Conly *et al.*, 2005). Solamente las arenas del Desierto El Altar de la costa de Sonora están ligeramente enriquecidas en lantánidos ligeros (Aceveda-Vargas y Kasper-Zubillaga, comunicación personal).

Al contrario, la huella geoquímica de los lantánidos normalizados con la lutita en los sedimentos de los núcleos SR1-SR5 ha sido estable durante muchos años. Este “hot spot” es actualmente un área de superficie limitada y probablemente se conserva por las instalaciones del Puerto de Santa Rosalía, protegiéndose de la dispersión intensa de los procesos litorales. Tal dispersión es supuestamente de mayor impacto que la contribución de la sedimentación biogénica, cuando la distancia del centro de contaminación antropogénica crece.

La ocurrencia frecuente de la anomalía negativa del Eu en el núcleo SR62 50 km de Santa Rosalía es probablemente el resultado del fraccionamiento de los lantánidos directamente desde el agua de mar, usualmente caracterizada por la depleción en cerio y el enriquecimiento de los lantánidos pesados, reportados para los foraminíferos (Fleet, 1983).

La anomalía negativa del Eu similar a la observada en el núcleo SR62, colectado en el mar abierto, fue reportada para las muestras de lluvias (en fracción disuelta y particulada) de Bermudas, Lewes (Delaware) y Woods Hole (Massachusetts) (Sholkovitz *et al.*, 1993), para los polvos y suelos de California Sur (Reheis *et al.*, 2002), para el agua costera y la materia particulada de la Bahía Aburatsubowan, Miura, Japón (Fu *et al.*, 2000), para la materia particulada en hundimiento de la parte norte de la trinchera de Japón (Otosaka and Noriki, 2000) y para mayoría de las muestras de MPH en Cuenca Alfonso de la Bahía de La Paz (Rodríguez Castañeda, 2008), así como la mayoría de submuestras de los núcleos de la Bahía de La Paz (Alekseev *et al.*, 1998), pero los datos aún están en proceso.

Es importante subrayar, que un patrón “normal” plano de la huella geoquímica de los lantánidos no fue registrado en los núcleos de sedimentos en nuestro estudio, porque este patrón es usual para materia suspendida particulada marina, cuando el material sedimentario no alterado predomina en su composición (Elderfield *et al.*, 1990). Tal patrón “normal” fue encontrado en las aguas turbias costeras de la Bahía San Francisco (Volpe *et al.*, 2002) y para las aguas superficiales del Pacífico Nor-Occidental a causa de alta contribución del polvo eólico, en su mayoría controlado por tormentas de polvo de los inviernos en la China Norte y Mongolia Interna (llamado fenómeno

KOSA) y transportado en la dirección Este por los vientos predominantes y transferencia global de masas del aire sobre esta región (Greaves *et al.*, 1999).

Los núcleos de los sedimentos estudiados no revelan el patrón de los lantánidos disueltos en el agua oceánica, el cual se caracteriza por presentar una anomalía negativa de cerio y un enriquecimiento marcado en los lantánidos pesados, producido por una mayor capacidad de los lantánidos pesados versus los lantánidos ligeros de formar complejos con los constituyentes disueltos del agua de mar, tales como los carbonatos (de Baar *et al.*, 1984; Goldberg *et al.*, 1963; Lacan y Jeandel, 2001; Murphy y Dymond, 1984; Nozaki y Sotto, 2003). El patrón caracterizado cóncavo de los lantánidos medios fue reportado para los sedimentos marinos enriquecidos en minerales fosfáticos, directamente formados en el ambiente marino somero o aportados desde el continente o islas, y/o sujetos a las transformaciones metamórficas (Lepland y Arrhenius, 2000). Todos los patrones mencionados difieren de las huellas geoquímicas de los lantánidos de los fluidos hidrotermales de la profunda Cuenca de Guaymas, que muestran un fuerte enriquecimiento en Eu y depleción en los lantánidos ligeros y pesados.

Así que las huellas de los lantánidos, normalizados con la lutita, pueden usarse efectivamente para trazar las influencias antropogénicas del material sedimentario, aportado desde el distrito minero de Santa Rosalía al ambiente adyacente marino del Golfo de California.

9.2.3. Comportamiento específico del uranio en los sedimentos de la zona del estudio

La geoquímica del uranio en el ambiente costero se considera como prometedora para la búsqueda de los próxis para las reconstrucciones paleoceanográficas. La alta productividad primaria del agua favorece la utilización del oxígeno disuelto en la remineralización de las partículas orgánicas en hundimiento, generando condiciones subóxicos o anóxicas en las aguas intermedias oceánicas, y en particular del Golfo de California. La disminución del potencial redox Eh en esas aguas de la zona del oxígeno mínimo favorece a la reducción del U(+6), el cual existe en el agua del mar oxigenada como verdaderamente disuelta forma del anión uranil-tricarbonato, hasta las especies

del U (+4) , caracterizadas por baja solubilidad y relacionada con esto alta afinidad para las partículas y sedimentos.

9.2.3.1. Uranio en los núcleos de los sedimentos finos del área más profunda

Los contenidos promedio de uranio en los sedimentos de cinco núcleos, colectados en la parte profunda del Golfo de California frente a Santa Rosalía en los sitios con profundidad de 265 m a 1030 m y en la cuenca de Guaymas (profundidad 2019 m) fueron de un rango de $1.36 \pm 0.26 \text{ mg kg}^{-1}$ (Cuenca de Guaymas) hasta $9.31 \pm 3.03 \text{ mg kg}^{-1}$ (núcleo SR63, profundidad 630 m, Tabla 13a). Para distinguir U no litogénico del U litogénico, se usó la normalización de los contenidos del uranio total a las concentraciones del Sc en las muestras, porque este elemento es un indicador confiable de los materiales de la corteza continental, principalmente de los aluminosilicatos en los sedimentos marinos. La contribución relativa del uranio no-litogénico (autogénico) varía desde $49.8 \pm 3.0 \%$ (Cuenca de Guaymas) hasta $84.2 \pm 8.2 \%$ (núcleo SR62) de la concentración total del uranio en los sedimentos de los núcleos correspondientes.

9.2.3.2. Uranio en los núcleos de sedimentos costeros

Se encontraron concentraciones de U inusualmente muy altas de uranio total en tres núcleos de sedimentos de la zona costera adyacente al pueblo de Santa Rosalía con una profundidad de la columna del agua entre 3 y 6 m oscilando entre $54.2 \pm 7.3 \text{ mg kg}^{-1}$ (núcleo SR 4) y $110 \pm 13 \text{ mg kg}^{-1}$ (núcleo SR2); excediendo no solo la abundancia promedio de uranio en la corteza continental (2.7 mg kg^{-1}), pero también sus niveles, encontrados en los sedimentos del núcleo SR62, así como de otros reportados para los enriquecimientos naturales del U en los ambientes subóxicos-anóxicos, por ejemplo en los sitios ubicados en los márgenes de México y Perú ($3.04\text{-}24.54 \text{ mg kg}^{-1}$) (McManus *et al.*, 2006). La abundancia relativa del U no-litogénico en los sedimentos de estos tres núcleos anómalos varía de $97.2 \pm 0.4 \%$ (núcleo SR4) a $98.8 \pm 0.2 \%$ (núcleos SR1 y SR2) del U total. Los sedimentos de estos núcleos están empobrecidos en el carbono orgánico ($0.05\text{-}0.18 \%$) que no es típico para las fases sólidas marinas enriquecidas en

uranio autogénico. Comparando estos datos con los resultados de la determinación del uranio en los sedimentos superficiales de “hot spot” de mayor contaminación, situados frente a la empresa de fundición de Santa Rosalía (Rodríguez Figueroa, 2004), nosotros podemos afirmar, que este uranio es de origen antropogénico y tiene la misma fuente, que otros contaminantes antropogénicos tales como el Co, Cu y Zn.

La confirmación adicional de esta idea se presenta en las Figuras 22-23. De acuerdo con el comportamiento opuesto del U y Co en la zona mínima de oxígeno, mientras se acumula U en los sedimentos en forma inmóvil del U (+4), el Co (+2) debe removerse desde las partículas en las condiciones subóxicos o anóxicas de la ZMO en su contacto con con el talud. Esta tendencia si se observa en el núcleo SR62 de la ZMO. Pero en los sedimentos costeros altamente contaminados se presenta la correlación positiva bastante alta (Figura 23), sugiriendo que la fuente de estos dos metales es la misma y son posiblemente los desechos de fundición del mineral del cobre en Santa Rosalía.

9.2.3.3. Reconstrucción histórica de aportes antropogénicos del uranio al mar como producto de minería y fundición del mineral de cobre en Santa Rosalía

No se puede fechar los núcleos costeros con los sedimentos gruesos. Pero el núcleo SR22 (profundidad 265 m) se logró fechar (tasa lineal de sedimentación, 4.5 mm año⁻¹) y con esto reconstruir la historia de acumulación del uranio no-litogénico en los sedimentos finos en esta zona.

La Figura 24 muestra la geocronología de acumulación del uranio no-litogénico en la columna sedimentaria, la cual coincide bastante bien con los registros históricos de los periodos de las actividades de minería y fundición en el pueblo de Santa Rosalía. El patrón del perfil vertical de este contaminante muestra, que dos décadas después de cerrar la empresa “Santa Rosalía” en 1985 no fueron suficientes para la autopurificación de los sedimentos marinos dentro del “hot spot”, mientras en la mayor distancia en el núcleo SR22 se ve un efecto positivo en este aspecto.

9.3. Notas generales sobre la composición de los sedimentos, usados en los experimentos de lixiviación secuencial

El cobre, como principal objeto de minería y fundición en Santa Rosalía, fue usado para clasificar los sedimentos marinos, seleccionados para lixivaciones, en tres principales categorías: a) sedimentos no contaminados o ligeramente contaminados; b) sedimentos moderadamente contaminados; c) sedimentos fuertemente contaminados. Obviamente, la concentración de Cu en sedimentos superficiales es más alta, donde predomina el lodo (Vreca y Dolenc, 2005; Shumilin *et al.*, 2001). Pero el efecto de tamaño de grano puede observarse en los ambiente sedimentarios no-afectados o ligeramente afectados por la contaminación y puede ser típicamente disminuido o eliminado por algún tipo de normalización (concentraciones de Cu en sedimentos superficiales versus capas profundas con valores preindustriales en los núcleos de sedimentos, índice de geo-acumulación, normalización con metales terrígenos Al, Sc, Li o Cs, el uso de los factores de enriquecimiento o normalización con el tamaño de grano de las partículas) (Vreca y Dolenc, 2005). Es evidente que tal tipo de comportamiento del Cu no es característico para nuestras muestras de sedimentos. Al contrario, los sedimentos más contaminados por Cu fueron las partículas arenosas gruesas. Los sedimentos moderadamente contaminados o no contaminados revelan comportamiento no sistemático en relación al tamaño de grano de los sedimentos. Esto es porque la matriz sedimentaria de las muestras bajo estudio es muy heterogénea, siendo una mezcla de gruesas partículas de fundición enriquecidos en Cu, Mn y Zn y otros metales con material calcáreo grueso, compuesto por carbonatos de calcio y con bajos niveles de metales. Las partículas finas son probablemente del origen natural, pero su alta afinidad a los metales pesados (si están disponibles en la columna del agua) puede producir también los enriquecimientos en los metales, antes mencionados.

De acuerdo a su abundancia relativa en las fracciones de lixiviación de tres grupos de los sedimentos con diferentes niveles de la contaminación por cobre, los elementos pueden ser separados de la siguiente manera. El cadmio, plomo y níquel fueron en su mayoría presentados en las fases móvil (F1) y relativamente móvil (F2) en los tres tipos de sedimentos (no contaminados/ligeramente contaminados por cobre, moderadamente contaminados por Cu y fuertemente contaminados por Cu). Esto es porque estos tres

elementos son frecuentemente móviles en los sedimentos bajo los niveles del fondo y no fueron también fuertemente enriquecidos en los sedimentos bajo consideración (Choumiline *et al.*, 2006).

El hierro y el manganeso usualmente fueron distribuidos de igual manera entre la fracción F2 (oxihidróxidos) y F4 (residual, de los aluminosilicatos) de la matriz sólida de los sedimentos fluviales, estuarinos y marinos. Nuestros datos para los tres tipos de los sedimentos marinos costeros de Santa Rosalía mantienen esta tendencia y las concentraciones totales no son tan altas, comparando con los niveles del fondo.

El cobre y el zinc revelan una tendencia evidente, si comparamos sus abundancias relativas en las lixiviaciones secuenciales. Siendo tradicionalmente incluidos en las fracciones (F1) móvil y (F2) relativamente móvil; ambos metales disminuyen significativamente su movilidad geoquímica en los sedimentos moderadamente contaminados por cobre y predominan en la fracción inmóvil (residual) F4 de los sedimentos fuertemente contaminados.

Es importante comparar las abundancias relativas de los metales estudiados en la fracción más móvil F1, extraída por el ácido acético desde los sedimentos totales marinos con diferente nivel de contaminación por cobre.

Podemos ver tres secuencias de metales de acuerdo con su movilidad geoquímica:

- a) $Mn > Cu > Zn > Pb > Ni > Fe$ para los sedimentos marinos no contaminados o ligeramente contaminados con Cu;
- b) $Cu > Mn > Zn > Pb > Fe = Ni$ para los sedimentos marinos, moderadamente contaminados con Cu;
- c) $Fe = Ni > Cu > Mn > Zn > Pb$ para los sedimentos marinos, fuertemente contaminados con Cu.

Es evidente que en los sedimentos marinos fuertemente contaminados por Cu (probablemente con fuerte influencia de los desechos sólidos de fundición), el Fe y el Ni vuelven ser relativamente más móviles que otros elementos, usualmente con mayor movilidad geoquímica. Además con base en los resultados de la lixiviación secuencial del Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb y Zn de los sedimentos superficiales marinos costeros de la

región minera de Santa Rosalía, (Golfo de California occidental) obtenidos en la etapa I, se hicieron los mapas de distribución espacial de los contenidos de estos elementos en cuatro fracciones: móvil F1, relativamente móvil F2, asociada con materia orgánica /sulfuros F3 y fracción residual F4. Estas concentraciones de Cd, Cu, Ni, Pb y Zn, determinadas en las fracciones correspondientes de los sedimentos marinos costeros se compararon con los valores de ERL y ERM, propuestos por Long *et al.* (1996) para estimar el posible impacto de metales en los sedimentos sobre biota marina. Se puede concluir, que los metales en cada de tres fracciones móviles (F1, F2 y F3) pueden separarse en tres grupos; a) Fe y Mn que no son contaminantes del ambiente sedimentario por ser componentes mayoritarios de la corteza continental y aparecen en el ambiente a causa de los procesos naturales; b) cadmio con (ERL=1.2 mg kg⁻¹ y ERM= 9.6 mg kg⁻¹), níquel (ERL= 20.9 mg kg⁻¹ y ERM= 51.6 mg kg⁻¹) y plomo (ERL = 46.7 mg kg⁻¹ y ERM= 218 mg kg⁻¹), en sus fracciones móviles de todas 17 muestras exploradas de los sedimentos no contaminados o ligeramente contaminados con cobre (C_{Cu}<50 mg kg⁻¹), moderadamente contaminados con cobre (50 mg kg⁻¹ < C_{Cu} <500 mg kg⁻¹) y altamente contaminados con cobre (C_{Cu} > 500 mg kg⁻¹) no sobrepasan sus valores ERLs y supuestamente no representan ningún peligro para el bentos marino; c) cobre (ERL= 34 mg kg⁻¹ y ERM= 270 mg kg⁻¹) y zinc (ERL= 150 mg kg⁻¹ y ERM= 410 mg kg⁻¹) se comportan de manera diferente. En sus fracciones móviles de los sedimentos no contaminados o ligeramente contaminados con cobre (C_{Cu} < 50 mg kg⁻¹) los contenidos del cobre y del zinc no sobrepasan sus valores de ERL correspondientes. Lo mismo ocurre con el cinc en los sedimentos moderadamente contaminados con cobre (50 mg kg⁻¹ < C_{Cu} < 500 mg kg⁻¹). No obstante, los contenidos del cobre en sus fracciones móviles F1 y F2 en los sedimentos moderadamente contaminados con cobre (50 mg kg⁻¹ < C_{Cu} < 500 mg kg⁻¹) ya sobrepasan los valores de ERL para este elemento, mientras no alcanzan los valores de ERM. Para los sedimentos altamente contaminados con cobre (C_{Cu} > 500 mg kg⁻¹) se observa lo siguiente: el contenido del cinc en las fracciones móviles F1 y F2 sobrepasa ERL de este elemento. El contenido del cobre en fracción F1 sobrepasa ERM y en las fracciones F2 y F3 se encuentra por arriba de sus valores de ERL, mientras todavía no alcanzan el nivel de ERM. Estos resultados nos indican que el cinc en sus fracciones

móviles en los sedimentos, altamente contaminados con cobre ($C_{Cu} > 500 \text{ mg kg}^{-1}$), puede tener cierta influencia negativa sobre la biota marina y el cobre en su fracción móvil F1 en estos sedimentos ya es potencialmente peligroso para los organismos con la posibilidad de provocar los efectos negativos en 50 % de los organismos marinos y en sus fracciones móviles F2 y F3 puede causar los efectos negativos en 10 % de los organismos marinos (Long *et al.*, 1996). Los resultados de esta evaluación muestran, que mientras la mancha de la distribución espacial de los sedimentos superficiales altamente contaminados con cobre ($C_{Cu} > 500 \text{ mg kg}^{-1}$) tiene el área de superficie bastante limitada, dentro de ella se puede observarse efecto negativo de las fracciones móviles del Cu y, en menor grado, del cinc sobre la biota marina. Es necesario un estudio ecológico adicional con la determinación de los niveles del Cu y Zn en los organismos-filtradores del área altamente contaminada, antes de todos en los moluscos, pepinos del mar y poliquetos.

Nuestros resultados difieren de los resultados, obtenidos para esta fracción en los experimentos de lixiviación de Pöykiö *et al.* (2002), quienes observaron en el material particulado, emitido desde la mina abierta del cromo de Kemi (Norte de Finlandia), que las concentraciones de metales en la fracción ambientalmente móvil (extracción por $\text{CH}_3\text{COONH}_4$) se disminuyen en orden: $\text{Fe} > \text{Ni} > \text{Cd}$.

Es importante mencionar que en nuestros experimentos de lixivaciones de Cu y otros metales estudiados casi nunca fueron asociados con la fracción de materia orgánica/sulfuros, mientras el Cu existía en los suelos orgánicos de la ciudad de Nápoles (Italia) principalmente en la forma orgánica (68%), el plomo esencialmente ocurría como las fases minerales residuales (77%) y cerca de 23 % del Zn se presentó en la fracción móvil de los suelos (Imperato *et al.*, 2003). Alta afinidad a las fracciones orgánicas fue reportada sólo para el Cu (71.7%) y el Zn (63.7 %) en materia suspendida particulada, colectada en las aguas superficiales del mar interno y del estrecho entre las islas de Indonesia (Tablas 25-28, Demina *et al.*, 1985).

Nuestros datos son diferentes de los resultados de Choi *et al.* (2006) y Ngiam y Lim (2001). Choi *et al.* (2006) estudiaron la partición de Cd, Cr, Cu, Pb y Zn en los sedimentos marinos desde diferentes sitios de las aguas de Hong Kong. Las porciones significantes de los contaminantes el Pb y el Zn fueron ligados con las fases fácilmente

disponibles de los sedimentos, y su removilización podría ser la preocupación. En los sedimentos, contaminados por las actividades portuarias industriales más del 20% del Cu y del Cr total existían en las formas fácilmente disponibles. Y en la mayoría de del resto de los sitios más del 15 % de Cu existía en las formas intercambiables, indicando que el Cu podría ser fácilmente removido hacia la fase acuosa desde los sedimentos (Choi *et al.*, 2006).

Ngiam y Lim (2001), trabajando con los sedimentos anóxicos del estuario tropical, encontraron que tal material sedimentario puede ser oxidado durante la etapa de la extracción para fracción reducible, resultando en sobrerrepresentación de la fracción reducible y representación menor de la fracción de la materia orgánica/sulfuros en los patrones de especiación de los metales. Además, un alta asociación (más de 70 %) de Cd, Pb y Zn en los sulfuros volátiles con los ácidos en la fracción de la materia orgánica/sulfuros puede llevar a la menor estimación de la fracción reducible y al incremento en la fracción orgánica/sulfuros en la oxidación de los sedimentos anóxicos. Los sedimentos fuertemente contaminados de las bahías de Cádiz y Algeciras (Sur de España) se caracterizan por su propia partición química, mostrando que Zn y Pb presentan mayores porcentajes en la fracción reducible F2 y Ni, Cr y Cd tuvieron más altos porcentajes en la fracción residual F4 y fracción reducible F2. El cobre muestra mayor proporción en las fracciones oxidables F3 y Mn en la fracción soluble en ácido F1 (Morillo *et al.*, 2007).

Tabla 26. Abundancia relativa (%) de cobre, asociado a diferentes fracciones geoquímicas de distintos materiales sedimentarios.

Fracción 1	Fracción 2	Fracción 3	Fracción 4	Área y tipo de material
<u>26.6 - 76.0</u> 53 ± 19	<u>11.6 - 27.7</u> 18 ± 6	<u>4.8 - 19.3</u> 10 ± 6	<u>7.6 - 33.0</u> 18 ± 10	MSP de aguas superficiales del Océano Índico (Demina <i>et al.</i> , 1985)
4.1	2.4	71.7	21.8	MSP de los estrechos entre las islas de Indonesia (Demina <i>et al.</i> , 1985)
-	-	-	68±4	Sed. de la plataforma continental del Golfo de California (Páez-Osuna y Osuna-López, 1990)
2.9 ± 2.4	7.0 ± 1.6	16.3 ± 9.9	73.8 ± 13.2	Sed. de los estuarios de los ríos Ob y Yenisei (Demina <i>et al.</i> , 2006)
0.5±0.3	3.5±1.0	12.3±3.8	83.7±5.0	Sed. marinos frente a los estuarios de los ríos Ob y Yenisei (Demina <i>et al.</i> , 2006)
12	48	33	7	Sed. del río Deule cerca de la fundición de Pb y Zn (Boughriet <i>et al.</i> , 2007)
12.1 ± 3.7	7.0 ± 4.1	40 ± 13.7	41.9 ± 10.7	Sed. contaminados costeros de la Bahía de Cádiz (Morillo <i>et al.</i> , 2007)
16.9 ± 7.3	10.3 ± 4.3	26.4 ± 14.0	46.4 ± 6.0	Sed. costeros fuertemente contaminados de la Bahía Algeciras (Morillo <i>et al.</i> , 2007)
22.6 ± 7.6	18.2 ± 5.7	41.1 ± 10.5	18.1 ± 5.2	Sed. marinos contaminados, río Tinto y Odiel (Morillo <i>et al.</i> , 2004)
47 ± 10	24 ± 6	12 ± 4	17 ± 6	SNCL de Santa Rosalía
54 ± 8	14 ± 6	5.2 ± 1.5	26 ± 12	SMC de Santa Rosalía
15 ± 5	5.4 ± 1.6	4.5 ± 3.9	76 ± 5	SAC de Santa Rosalía

MSP=material suspendido particulado, Sed=sedimentos, SNCL=sedimentos no-ligeramente contaminados, SMC=sedimentos moderadamente contaminados, SAC=sedimentos altamente contaminados.

Tabla 27. Abundancia relativa (%) de plomo, asociada a diferentes fracciones geoquímicas de diferentes materiales sedimentarios.

Fracción 1	Fracción 2	Fracción 3	Fracción 4	Área y tipo de material
$\frac{20.7 - 45.6}{34 \pm 9}$	$\frac{27.2 - 53.5}{38 \pm 10}$	$\frac{9.0 - 15.1}{12 \pm 2}$	$\frac{5.2 - 31.5}{16 \pm 10}$	MSP aguas superficiales del Océano Índico (Demina <i>et al.</i> , 1985)
22.3	31.8	8.9	37.0	MSP de los estrechos entre las islas de Indonesia (Demina <i>et al.</i> , 1985)
-	-	-	64±6	Sed. de la plataforma continental del Golfo de California (Páez-Osuna y Osuna-López, 1990)
0.6 ± 0.6	4.5 ± 3.6	0.2 ± 0.2	94.7± 3.9	Sed. de los estuarios de los ríos Ob y Yenisei (Demina <i>et al.</i> , 2006)
0.8 ± 0.6	6.7 ± 1.9	1.5 ± 1.5	91.1 ± 2.7	Sed. marinos frente a los estuarios de los ríos Ob y Yenisei (Demina <i>et al.</i> , 2006)
4.9	68.7	12.7	13.9	Sed. De Tisa, cuenca contaminada río Lopus (Bird <i>et al.</i> 2003)
13.8 ± 8.1	48.4 ± 11.3	7.2 ± 5.0	30.6 ± 3.3	Sed. contaminados costeros de la Bahía de Cádiz (Morillo <i>et al.</i> , 2007)
18.8 ± 7.4	36.6 ± 8.8	12.3 ± 7.1	32.3 ± 4.6	Sed. costeros fuertemente contaminados de la Bahía Algeciras (Morillo <i>et al.</i> , 2007)
1.4 ± 2.0	30.9 ± 5.5	5.9 ± 2.0	61.7 ± 5.1	Sed. marinos contaminados, río Tinto y Odiel (Morillo <i>et al.</i> , 2004)
24 ± 15	51±20	11±12	14±10	SNCL de Santa Rosalía
30 ± 26	46 ± 29	3.9 ± 3.0	15 ± 16	SMC de Santa Rosalía
2.8 ± 2.4	8.9 ± 3.7	2.9 ± 2.4	71 ± 5	SAC de Santa Rosalía

MSP=material suspendido particulado, Sed=sedimentos, SNCL=sedimentos no-ligeramente contaminados, SMC=sedimentos moderadamente contaminados, SAC=sedimentos altamente contaminados.

Tabla 28. Abundancia relativa (%) de zinc, asociada a diferentes fracciones geoquímicas de distintos materiales sedimentarios.

Fracción 1	Fracción 2	Fracción 3	Fracción 4	Área y tipo de material
$\frac{67.0-88.4}{77 \pm 9}$	$\frac{5.2-19.5}{11 \pm 6}$	$\frac{3.2-9.0}{6 \pm 3}$	$\frac{3.2-8.8}{7 \pm 3}$	MSP de las aguas superficiales del Océano Índico (Demina <i>et al.</i> , 1985)
10.1	5.0	63.7	21.2	MSP de los estrechos entre las islas de Indonesia (Demina <i>et al.</i> , 1985)
2.9 ± 1.3	6.7 ± 1.9	12.6 ± 9.0	77.8 ± 11.1	Sed. de los estuarios de los ríos Ob y Yenisei (Demina <i>et al.</i> , 2006)
1.2 ± 1.3	10.9 ± 7.0	8.7 ± 1.0	79.3 ± 5.9	Sed. marinos frente a los estuarios de los ríos Ob y Yenisei (Demina <i>et al.</i> , 2006)
22	35	29	14	Sed. del río Deule cerca de la fundición de Pb y Zn (Boughriet <i>et al.</i> , 2007)
7.3 ± 4.7	60.5 ± 11.0	8.5 ± 5.0	23.8 ± 4.5	Sed. contaminados costeros de la Bahía de Cádiz (Morillo <i>et al.</i> , 2007)
15.4 ± 6.3	4.3 ± 6.0	10.4 ± 6.4	34.6 ± 7.3	Sed. costeros fuertemente contaminados de la Bahía Algeciras (Morillo <i>et al.</i> , 2007)
48.9 ± 12.8	15.9 ± 2.1	9.2 ± 3.6	29.5 ± 6.7	Sed. marinos contaminados boca río Tinto y Odiel (Morillo <i>et al.</i> , 2004)
36 ± 16	26 ± 14	8.4 ± 4.4	28 ± 10	SNCL de Santa Rosalía
36 ± 12	16 ± 3	7.7 ± 3.2	37 ± 9	SMC de Santa Rosalía
5.8 ± 2.8	11 ± 3	1.2 ± 1.1	81 ± 2	SAC de Santa Rosalía

MSP=material suspendido particulado, Sed=sedimentos, SNCL=sedimentos no-ligeramente contaminados, SMC=sedimentos moderadamente contaminados, SAC=sedimentos altamente contaminados.

Tabla 29. Abundancia relativa (%) de manganeso en los materiales sedimentarios de diferente origen (rango, promedio y desviación estándar).

Fracción 1	Fracción 2	Fracción 3	Fracción 4	Área y tipo de material
<u>55.8-67.4</u> 61±4	<u>10.9-20.0</u> 15±3	<u>5.2-10.0</u> 8.4±2.0	<u>13.3-19.2</u> 16±3	MSP de aguas superficiales del Océano Índico (Demina <i>et al.</i> , 1985)
60.6	1.3	8.4	29.7	MSP de los estrechos entre las islas de Indonesia (Demina <i>et al.</i> , 1985)
-	-	-	69±4	Sed. de la plataforma continental del Golfo de California (Páez-Osuna y Osuna-López, 1990)
42	30.1	20.5	7.5	Sed. Cuenca Tisa, río Lapus (Bird <i>et al.</i> 2003)
13.9 ± 16.6	27.9 ±18.8	1.5 ± 0.4	56.7 ± 2.7	Sed. de los estuarios de los ríos Ob y Yenisei (Demina <i>et al.</i> , 2006)
21.2 ± 2.1	6.9 ± 0.8	3.2 ± 2.0	68.7 ± 2.9	Sed. marinos frente a los estuarios de los ríos Ob y Yenisei (Demina <i>et al.</i> , 2006)
32.4 ± 6.8	28.1 ± 8.7	9.3 ± 3.5	30.3 ± 3.5	Sed. contaminados costeros de la Bahía de Cádiz (Morillo <i>et al.</i> , 2007)
33.2 ± 9.4	12.3 ± 6.9	6.2 ± 4.3	48.3 ± 11.4	Sed. costeros fuertemente contaminados de la Bahía Algeciras (Morillo <i>et al.</i> , 2007)
29.0 ± 12.0	8.7 ± 1.7	4.6 ± 0.9	57.6 ± 13.1	Sed. marinos contaminados, río Tinto y Odiel (Morillo <i>et al.</i> , 2004)
65 ± 14	7.9 ± 5.7	0.8 ± 0.7	18 ± 8	SNCL de Santa Rosalía
45 ± 6	15 ± 13	0.6 ± 0.1	25 ± 11	SMC de Santa Rosalía contaminados
8.1 ± 3.8	11 ± 3	1.0 ± 1.2	65 ± 2	SAC de Santa Rosalía

MSP=material suspendido particulado, Sed=sedimentos, SNCL=sedimentos no-ligeramente contaminados, SMC=sedimentos moderadamente contaminados, SAC=sedimentos altamente contaminados.

Una cuestión importante es la estabilidad de los metales en fracción con diferentes lixiviaciones. Por ejemplo, el Cr, Cu, Ni y Pb en los experimentos de Stephens et al. (2001) en el laboratorio con sedimentos dragados del canal, mostraron la redistribución de estos metales desde la fase residual hacia las fases más móviles, mientras los sedimentos dragados fueron secados y oxidados después de su depositación a la tierra en el aire abierto.

La movilidad alta de muchos metales fue encontrada por Kartel et al. (2006) después de la aplicación de la extracción BCR a los sedimentos de los arroyos, durante larga exposición al aire abierto. La secuencia de movilidad, basada sobre la suma de las etapas de la extracción secuencial BCR fue:

$Cd = Zn (90\%) > Pb (84\%) > Cu (75\%) > Mn (70\%) > Ni (43\%) > Fe (17\%)$.

Cuando el zinc fue introducido en el ambiente marino en un experimento de gran escala con los ánodos del zinc, usados para la protección catódica, los sedimentos volvieron ser una fuente de la contaminación secundaria, y el adsorbido zinc lábil, estimado por las técnicas de la extracción secuencial puede ser removilizado hacia el agua de mar (Rousseau et al., 2009).

9.4. Metales en las macroalgas

El monitoreo de los metales pesados en el área con la contaminación antropogénica es una herramienta efectiva para desarrollar la política y estrategia ambiental (Jayasekera y Rossbach, 1996; Topcuoglu et al., 2003). El exitoso, pero no sistemático uso de las especies *Padina durvillaei*, elegidas para este estudio fue previamente reportado por Sánchez-Rodríguez et al. (2001) para Bahía Loreto, por Rodríguez Meza (2005) para la línea costera de Santa Rosalía y por Carrillo Domínguez et al. (2002) para los tejidos secos mezclados de esta macroalga colectada en la porción sur de la península de Baja California.

Los resultados sobre los contenidos de metales en *Padina durvillaei* en el presente estudio se comparan con los datos sobre los metales obtenidos por Páez-Osuna et al. (2000) para las lagunas costeras del Pacífico subtropical Mexicano y por Carrillo Domínguez et al. (2002) para las macroalgas de Baja California Sur en la Tabla 30.

Tabla 30. Concentraciones de metales pesados (mg kg^{-1}) en *Padina durvillaei* en nuestro estudio (rangos, media desviación estándar, número de muestras $n=24$) y en otras publicaciones (rangos y/o valores promedio).

Área de estudio	Cd	Co	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
Región minera de Santa Rosalía, nuestro estudio	<u>1.45-9.1</u> 3.6±1.6	<u>2.4-33.1</u> 6.5±6.1	<u>2-115</u> 53±38	<u>30-8,600</u> 2,243±2,325	<u>20-860</u> 295±269	<u>4.6-28</u> 10±5.3	<u>1.5-30</u> 7.8±6.2	<u>8-168</u> 63±43
Bahía Loreto, Golfo de California (Sánchez-Rodríguez et al., 2001)	-	0.86-1.22	-	300-7,200	-	30-40	-	23-81
Región minera Santa Rosalía, junio 2000 (Rodríguez Meza 2005)	<u>4-8</u> 6	<u>4-44</u> 18	<u>17-164</u> 84	<u>400 - 7000</u> 4000	<u>151-979</u> 423	<u>30-80</u> 55	<u>0.4-1.0</u> 0.6	<u>10-330</u> 163
Región minera Santa Rosalía, marzo 2001 (Rodríguez Meza 2005)	<u>5-8</u> 6	<u>6-189</u> 48	<u>35-400</u> 84	<u>6,000 - 20,000</u> 11,000	<u>256-3,184</u> 423	<u>10-120</u> 49	<u>0.5-1.0</u> 0.6	<u>90-810</u> 306
Baja California Sur, (Bahía de La Paz y Bahía Concepción), (Carrillo Domínguez et al., 2004)	-	-	61	455	-	-	-	11
Playa El Monteón, Sur de Mazatlán, sitio no contaminado (Páez-Osuna et al. 2000)	5.6	4.0	1.9	487	22	3.5	-	36.7

Los contenidos del Cd este elemento parecen ser similares para las áreas de monitoreo en ambas áreas contaminadas naturalmente y antropogénicamente de la costa de Santa Rosalía y para un sitio no contaminado (Playa El Monteón) al sur de Mazatlán en el continente.

Nuestros contenidos promedios de Co en *Padina durvillaei* desde los segmentos norte y central de la costa del distrito minero de Santa Rosalía son similares a los niveles encontrados para la misma especie de macroalgas sobre la Playa El Monteón al sur de Mazatlán (Páez-Osuna *et al.*, 2000).

El contenido de Cu en *Padina durvillaei* la Playa El Monteón no contaminada (1.9 mg kg^{-1} ; Páez-Osuna *et al.*, 2000) es más bajo que en mezcla de tejidos secos de misma macroalga desde Bahía de La Paz y Bahía Concepción, Baja California Sur (61 mg kg^{-1} ; Carillo Domínguez *et al.*, 2002), pero es semejante a nuestros datos y a los datos de Rodríguez Meza (2005) para Santa Rosalía (Tabla 30).

El contenido de Fe en esta especie de macroalgas de las áreas prístinas costeras (Carillo Domínguez *et al.*, 2002; Páez-Osuna *et al.*, 2000) es mucho menor que los contenidos promedios de este elemento en las macroalgas *Padina durvillaei* en la zona costera de Santa Rosalía (Tabla 22; Rodríguez Meza, 2005). Diferencias similares pueden verse para Mn y Ni.

Los datos sobre los contenidos de plomo no son completos (Tabla 30) Parece que los tejidos de *Padina durvillaei* durante los veranos de 2004 y 2005 están más enriquecidos en este elemento que estos fueron en 2000-2001, posiblemente a causa de un mayor tráfico automovilístico en la carretera transpeninsular.

Los bajos contenidos de Zn en los tejidos de *Padina durvillaei* fueron reportados para varios áreas prístinas: Bahía de La Paz y Bahía Concepción (11 mg kg^{-1} ; Carillo Domínguez *et al.*, 2002), Playa El Monteón (36.7 mg kg^{-1} ; Páez-Osuna *et al.*, 2000) y Bahía de Loreto y sus islas ($23\text{-}81 \text{ mg kg}^{-1}$; Sánchez-Rodríguez *et al.*, 2001; Tabla 18) comparando con contenidos promedios de este elemento durante 2000-2001 y 2004-2005 en la zona costera del distrito minero de Santa Rosalía.

9.4.1. Biodisponibilidad y movilidad geoquímica de los metales en los sedimentos

Los patrones de los contenidos de Co, Cu, Mn y Zn en *Padina durvillaei* a lo largo de la línea costera de la región minera de Santa Rosalía no son similares a sus distribuciones en los sedimentos superficiales. Los niveles mayores de estos metales son característicos para las estaciones del segmento central, donde las actividades de fundición tuvieron lugar. Esta contradicción podría ser explicada por la baja movilidad geoquímica de estos metales en los sedimentos contaminados. Estos sedimentos están compuestos principalmente por los residuos estables de desechos de fundición con muy bajo contenido de la materia orgánica, la cual típicamente es una fuerza locomotora de la movilización diagenética de algunos metales hacia las aguas intersticiales y después hacia el agua sobrenadante. Es también importante notar que estos sedimentos “residuales” fueron expuestos durante décadas de años al agua de mar y cualquier lixiviación probablemente estaba ausente durante el periodo del biomonitoreo. Esto confirman nuestros resultados de la lixiviación secuencial mostrados en el capítulo de los resultados, los cuales muestran que la fracción residual (los aluminosilicatos o algunos otros compuestos muy resistentes) predomina (69.47 % para Cu, 77.49 % para Mn y 77.97 % para Zn). Algunas pequeñas cantidades de los metales podrían ser removidas desde los sedimentos de “hot spot” del sector central en el agua y transportarse por las corrientes en la dirección al sur en verano en la parte central del Golfo de California (Marinone, 2003) y, como muestran los resultados de la prueba estadística ANOVA parcialmente acumularse por las macroalgas en los segmentos centro y sur. El hecho que los sedimentos del sector sur tienen una mayor contribución de los fragmentos biogénicos calcáreos, probablemente menos resistentes a la corrosión por el agua de mar, también puede explicar esto. La fracción fina de los desechos sólidos descargados, con los metales posiblemente en mas móviles y formas biodisponibles probablemente fueron transportados fuera de “hot spot” por la acción de oleaje y las corrientes litorales. Como fue mostrado por Giusti (2001), esta fracción lítica (< 63 µm) del sedimento contaminado es una fuente muy importante de varios metales para las macroalgas café del Reino Unido. Pero estos están ausentes actualmente ahora en los sedimentos gruesos de “hot spot” de Santa Rosalía.

Nuestro resultados también son diferentes del comportamiento de los metales pesados en el ambiente marino costero de norte de Chile, cuales están afectados por la descarga de los “colas” de la mina de cobre, llamada “El Salvador” (Ramirez *et al.*, 2005). Estos autores encontraron mayores concentraciones en esta región en la fase biodisponible. En los sedimentos de Santa Rosalía los metales estudiados son definitivamente menos móviles, posiblemente debido a que son incorporados en los hornos de fundición dentro de los desechos de la naturaleza vidriosa.

10. CONCLUSIONES

1. Los metales pesados Co, Cu, Mn, Pb, U y Zn de origen antropogénico se concentran en los sedimentos superficiales del sector central de Santa Rosalía. Los sedimentos costeros de las márgenes norte y sur del área estudiada muestran niveles regionales para estos metales, con cierta contaminación.

Las concentraciones de los principales contaminantes Co, Cu y Zn en los sedimentos superficiales a lo largo de la zona costera son:

- a) sector norte, Co 47 ± 26 mg kg⁻¹, Cu 32 ± 59 mg kg⁻¹ y Zn 105 ± 55 mg kg⁻¹;
 - b) sector centro, Co 450 ± 530 mg kg⁻¹, Cu 1730 ± 1540 mg kg⁻¹ y Zn 1370 ± 1440 mg kg⁻¹;
 - c) sector sur, Co 42 ± 26 mg kg⁻¹, Cu 110 ± 130 mg kg⁻¹ y Zn 120 ± 80 mg kg⁻¹.
2. Las principales asociaciones geoquímicas de los componentes mayores y los elementos traza en los sedimentos superficiales marinos de la franja a lo largo de la costa cerca el pueblo minero Santa Rosalía son:
 - a) Ba, Cu, Cr, Cs, Fe, Mn, Ni, Pb, Sb, Ta, Ti, U y ETRs que en su mayoría son contaminantes antropogénicos y otros como Ti es un diluyente proveniente de la corteza;
 - b) Al, As, Br, Cr, Fe, Sc, Sr y Ti que son indicadores clásicos de la corteza terrestre relacionados con aluminosilicatos y Br, CaCO₃, Ca, C_{org} y Sr de origen biogénico marino; c) Co, Cr, Pb, Rb, Se, Zn y Zr son elementos terrígenos posiblemente asociados a la mineralización del yacimiento; d) Cd y Se biogénicos marinos diluidos por elementos terrígenos como el Cr, Hf y K.
 3. Los resultados de la lixiviación secuencial del Cd, Cu, Mn y Zn desde los sedimentos del sector central de mayor contaminación mostraron que la mayoría de los metales estudiados se encuentran fijos en los sedimentos altamente contaminados de Santa Rosalía ya que todos los elementos analizados se

encuentran principalmente asociados a la fracción inmóvil residual (refractaria) de los sedimentos incluidos en una matriz de aluminosilicatos.

4. Las razones Co/Sc y Zn/Sc en los perfiles verticales muestran contaminación alta en los núcleos SR1, SR2 y SR4 localizados en la zona de mayor impacto antropogénico y el espesor de la contaminación alcanza ó excede la longitud de los núcleos (75-93 cm). En núcleos SR3, SR5 y SR10 la capa de sedimentos contaminada es sólo de 20-34 cm de espesor.

5. El U no-litogénico en los sedimentos finos de la zona de estudio procede de la reducción de U (+6) hasta U (+4) en la zona de mínimo de oxígeno y su consecuente precipitación en forma particulada y/ó de las altas concentraciones aportadas hacia los sedimentos costeros del sector central del área del estudio con las escorias de fundición.

6. Las macroalgas *Padina durvillaei*, *Sargassum sinicola* y *Dictyota dichotoma* no muestran niveles altos de Co, Cu, Pb y Zn en la zona de mayor contaminación (sector central), indicando que no hay movilidad de éstos metales pesados desde los sedimentos en la zona contaminada.

11. LITERATURA CITADA

- Aguirre Bahena F., 2007. Cambios Temporales en los Componentes y los Flujos de la Materia en Hundimiento en Cuenca Alfonso, Bahía de La Paz, durante el Periodo 2002-2005, CICIMAR-IPN, La Paz, 102 p.
- Alagarsamy R., Wolff G.A. and R. Chester, 2005. Partitioning and speciation of trace metal diagenesis in different depositional environments in the sediments of the Oman margin. *Appl. Geochem.*, 11, 195-213.
- Alekseev A.V., Shumilin E.N., Nava-Sanchez E. and D.Yu Sapozhnikov, 1998. Anomalous europium behaviour in the coastal bottom sediments of the southwestern Gulf of California. *Doklady Earth Sciences*, 36a, 876-878.
- Algeo T.J. and J.B. Maynard, 2004. Trace-element behavior and redox facies in core shales of Upper Pennsylvanian Kansas-type cyclotherms. *Chem. Geol.*, 206, 289-305.
- Anónimo, 1999. Monografía geológico-minera del estado de Baja California Sur. Secretaría de Comercio y Fomento Industrial, Consejo de Recursos Minerales, Pachuca, Hidalgo. 237p.
- Anonymous, 1964. Marine Geology of the Gulf of California. A symposium, In: Van Andel Tj.H. and G.G. Shor (eds.). *The American Association of Petroleum Geol. Mem.*, 290 p.
- Anonymous, 1991. The Gulf and Peninsular Province of the Californias. J.P. Dauphin and B.R.T. Simoneit (editors). *AAPG Memoir 47*, Tulsa, Oklahoma, 602 p.
- Anonymous, 2006. GEOTRACES: An international study of the marine biogeochemical cycles of trace elements and their isotopes. Science plan. Scientific Committee on Oceanic Research. Baltimore, 79 p.
- Baldi F. and R. Bargagli, 1984. Mercury pollution in marine sediments near a chloralkali plant: distribution and availability of the metals. *Sci. Total Environ.*, 39, 15-26.
- Baturin G.N., Tambiyev, S.B. and S.M. Lyapunov, 1987. The rare earth elements in ocean floor biogenic phosphates, *Geochem. Internat.*, 24-6:104-111.
- Bau M. and P. Dulski, 1996. Anthropogenic origin of positive gadolinium anomalies in river waters. *Earth. Planet. Sci. Lett.*, 143, 245-255.

- Billon G., Ouddane B., Laureyns J. and A. Boughriet, 2001. Chemistry of metal sulfides in anoxic sediments. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 3, 3586-3592.
- Bird G., Brewer P.A., Macklin M.G., Balteanu D., Driga B., Serban M. and S.Zaharia, 2003. The solid-state partitioning of contaminant metals and As in river channel sediments of the mining-affected Tisa drainage basin, northwestern Romania and eastern Hungary. *Appl. Geochem.*, 18, 1583-1595.
- Bopp F. and R.B. Biggs, 1981. Metals in estuarine sediments: Factor analysis and its environmental significance. *Science*, 214, 441-443.
- Böning P., H.-J. Brumsack, M.E.Böttcher, B.Schnetger, C.Kriete, J.Kallmeyer and S.L.Borchers, 2004. Geochemistry of Peruvian near-surface sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 68, 4429-4451.
- Boughriet A., Proix N., Billon G., Recourt P., and B. Ouddane, 2006. Environmental impacts of heavy-metal discharges from a smelter in Deûle-canal sediments (northern France): Concentration levels and chemical fractionation. *Water Air Soil Pollut.*, 180:83-93.
- Bruland K.W., 1983. Trace elements in sea water. Pp.157-220 In: *Chemical Oceanography* (Riley J.P and R. Chester- eds.). Vol.8, Academic Press, London.
- Bruland K.W. and M.C. Lohan, 2004. Controls of trace metals in seawater. Pp.23-47 In: *Oceans and Marine Geochemistry*, Vol .6. (H.Elderfield - editor) in *Treatise on Geochemistry* (H.D. Holland and K..Turekian- editors), Elsevier, New York.
- Brumsack H.J.,1989. Geochemistry of recent TOC-rich sediments from the Gulf of California and the Black Sea. *Geol. Rundsch.*, 78, 851-882.
- Brumsack H.-J., 2006. The trace metal content of recent organic carbon-rich sediments: implications for Cretaceous black shale formation. *Palaeogeogr, Palaeoclimatol., Palaeoecol.*, 232:344-361.
- Buesseler K., Ball L., Andrews J., Benitez-Nelson C., Belastock R., Chai F. and Yi Chao, 1998. Upper ocean export of particulate organic carbon in the Arabian Sea derived from thorium-234. *Deep Sea Res.*, part II, 45, 2461-2487.
- Burdige D. J., 2006. *Geochemistry of Marine Sediments*. Princeton University Press, Princeton and Oxford, 609 p.

- Carrillo Domínguez S., Casas Valdéz M., Ramos Ramos F., Pérez-Gil F. y I. Sánchez-Rodríguez, 2002. Algas marinas de Baja California Sur, México: valor nutricional. *Arch. Latinoamer. Nutr.*, 52:400-4005.
- Chaillou G., Anschutz P., Lavaux G. and G. Blanc, 2006. Rare earth elements in the modern sediments of the Bay of Biscay (France). *Mar.Chem.*, 100, 39-52.
- Chandrajith et al., 2000a,b;
- Chester R., 2003. *Marine Geochemistry*. Blackwell Science, Oxford, 506 p.
- Choumiline E., Méndez Rodríguez L., Morton Bermea O., Rodríguez Meza G., Rodríguez Figueroa G., Sánchez Rodríguez I. y B. Vargas Acosta, 2006. Evaluación biogeoquímica de los metales pesados en el ambiente marino del distrito minero de Santa Rosalía (B.C.S.). Informe técnico final del proyecto de SEMARNAT-CONACyT C01-1425, La Paz, B.C.S., 132 p.
- Choi S., Wao O., Coi T., Li X., Tsang C., 2006. Distribution of cadmium, chromium, copper, lead and zinc in marine sediments in Hong Kong waters. *Environmental Geology*, 51, 455-461.
- Cobelo-García A. and R. Prego, 2003. Heavy metal sedimentary record in a Galician Ria (NW Spain): background values and recent contamination. *Mar. Pollut. Bull.*, 46:1253-1262
- Conly A.G., Beaudoin G. and S.D. Scott, 2006. Isotopic constraints on fluid evolution and precipitation mechanisms for the Boléo Cu-Co-Zn district. *Miner.Deposita*,41, 127-151.
- Conly A.G., Brenan J.M.,Bellon H. and S.D.Scott, 2005. Arc to rift transitional volcanism in Santa Rosalía Region, Baja California Sur, México. *J.Volcanol. Geothermal Res.*, 142, 303-341.
- Cotton A., Murillo C.A., and M. Bochmann, 1999. *Advanced Inorganic Chemistry*. Wiley & Sons, London, 1356 p.
- Daesslé L.W. and J.D. Carriquiry, 1998. Sedimentology and rare earth element geochemistry of phosphatic sediments from Sebastián Vizcaíno Bay, Baja California, Mexico. *Marine Georesources and Geotechnology*, 16, 3-21.

- Daesslé L.W., Camacho-Ibar V.F., Carriquiry J.D. and M.C. Ortiz-Hernández, 2004. The geochemistry and sources of metals and phosphorus in the recent sediments from the Northern Gulf of California. *Continental Shelf Res.*, 24, 2093-2106.
- Daesslé L.W., Ramos S.E., Carriquiry J.D. and V.F. Camacho-Ibar, 2002. Clay dispersal and geochemistry of manganese in the Northern Gulf of California. *Contin. Shelf Res.*, 22, 1311-1323.
- Danielsson A., 1998. *Spatial Modeling in Sediments*. Linköping University, Linköping, 89 p.
- De Deckker P. T., 2004. On the celestite-secreting *Acantharia* and their effect on seawater strontium to calcium ratios. *Hydrobiologia*, 517: 1–13.
- De Baar H.J., Bacon M.P. and P.G. Brewer, 1985. Rare earth elements in the Pacific and Atlantic Oceans. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 49, 1943-1959.
- Dean W., Pride C. and R. Thunell, 2004. Geochemical cycles in sediments deposited on the slopes of the Guaymas and Carmen Basins of the Gulf of California over the last 180 years. *Quaternary Science Review*, 23, 1817-1833.
- Delgadillo-Hinojosa F., Macías-Zamora J.V., Segovia-Zavala J.A. and S. Torres-Valdéz, 2001. Cadmium enrichment in the Gulf of California. *Mar. Chem.*, 75, 109-122.
- Delgadillo-Hinojosa F., Segovia-Zavala J.A., Huerta-Díaz M.A. and H. Atilano-Silva, 2006. Influence of geochemical and physical processes on the vertical distribution of manganese in Gulf of California waters. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 53, 1301-1319.
- Demina L.L., Levitan M.A. and N.V. Politova, 2006. Speciation of some heavy metals in bottom sediments of the Ob and Yenisei estuarine zones. *Geochem. Internat.*, 44, 182- 195.
- Demina L.L., Shumilin Ye. N. and S.B. Tambiev, 1985. Forms taken by metals in the suspensate of Indian Ocean surface waters. *Geochem. Internat.*, 21, 123-134.
- Dinelli E., Cortecchi G., Lucchini F. and E. Zantedeschi, 2005. Sources of major and trace elements in the stream sediments of the Arno river catchment (northern Tuscany, Italy). *Geochem. J.*, 39, 531–545.

- Díaz Rodríguez G., 2008. Estudio de la distribución vertical de manganeso y cobalto en la región de las grandes islas del Golfo de California. Tesis de Maestría, Universidad Autónoma de Baja California, Ensenada. 91 p.
- Domínguez Rosas A., 2008. Distribución vertical y temporal del níquel y cadmio en el Golfo de California. Tesis de Maestría, Universidad Autónoma de Baja California, Ensenada, 97 p.
- Dubinín A.V., 2006. Rare Earth Elements Geochemistry in the Ocean, Shirshov Institute of Oceanology RAS, Nauka (Science), Moscow, 360 p. (in Russian).
- Elbaz-Poulichet, F. and C.Dupuy, 1999. Behaviour of rare earth elements at the freshwater- seawater interface of two acid mine rivers: the Tinto and Odiel (Andalucía, Spain). *Appl.Geochem.* 14, 1063-1072.
- Elbaz-Poulichet F., Seidel J.L. and C. Authoniel, 2002. Occurrence of an anthropogenic gadolinium anomaly in river and coastal waters of Southern France. *Water Res.* 36, 1102-1105.
- Elberling B., Asmund G., Kunzendorf H. and E.J. Krogstad, 2002. Geochemical trends in metal-contaminated fjord sediments near a former lead-zinc mine in West Greenland. *Applied Geochem.*, 17, 493-502.
- Elderfield H., 1988. Oceanic chemistry of the rare-earth elements. *Philos. Trans. R.Soc.London, Ser.A*, 304, 105-126.
- Elderfield H., Upstill-Goddard R. and E.R. Sholkovitz, 1990. The rare earth elements in rivers, estuaries, and coastal seas and their significance to the composition of ocean waters. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 47, 1041-1049.
- Ergin M., Kazan B. and B. Ediger, 1996. Source and depositional controls on heavy metal distribution in marine sediments of the Gulf of Iskenderun, Eastern Mediterranean. *Mar. Geol.*, 133, 223-239.
- Fleet A.J., 1983. Hydrothermal and hydrogenous ferro-manganese deposits: do they form a continuum? The rare earth element evidence. Pp.535-555. In: *Hydrothermal Processes at Seafloor Spreading Centers.* (Rona P.A., Boström K., Laubier L. and Smith Jr. K.L.–eds.), Plenum Press, New York.

- Fowler S.W. and G.A. Knauer, 1986. Role of large particles in the transport of elements and organic compounds through the oceanic water column. *Progr. Oceanogr.* 16, 147-194.
- Förstner U. and G.T.W. Wittman, 1983. *Metal Pollution in the Aquatic Environment* (2nd edn.), Springer Verlag, Berlin.
- Fu, F.F., Akagi, T., Yabuki, S. and M. Iwaki, 2000. Distribution of rare earth elements in seaweed: implication of two different sources of rare earth elements and silicon in seaweed. *J. Phycol.*, 36, 62-70.
- Galán E., Gómez-Ariza J.L., González I., Fernández-Caliani J. C., Morales E. and I. Giráldez, 2003. Heavy metal partitioning in river sediments severely polluted by acid mine drainage in the Iberian Pyrite Belt. *Appl. Geochem.*, 18, 409-421.
- Giusti L., 2001. Heavy metal contamination of brown seaweed and sediments from the UK coastline between the Wear river and the Tees river. *Environ. Internat.*, 26, 275-286.
- Goldberg E.D., 1954. Marine geochemistry: Chemical scavenging in the sea. *J. Geol.*, 62, 249-265.
- Goldberg, E.D., Koide, M., Schmitt, R.A. and Smith R.H., 1963. Rare-earth distributions in the marine environment. *J. Geophys. Res.*, 68, 4209-4217.
- Goudie A.S., 2009. Dust storms: recent developments. *J. Environm. Manag.*, 90, 89-94.
- Greaves M.G., Elderfield H. and E.R. Sholkovitz, 1999. Aeolian sources of rare earth elements to the western Pacific Ocean. *Mar. Chem.* 68, 31-38.
- Hamilton E.I., 1994. The geobiochemistry of cobalt. *Sci. Total Environ.* 150, 7-39.
- Hausback B. P., 1984. Cenozoic volcanism and tectonic evolution of Baja California Sur, Mexico. Pp.219-236 In: Frizzel VA (ed.). *Geology of the Baja California peninsula.* Society of Economic Paleontologists and Mineralogists. Pacific Section, Tulsa, OK.
- Hedrick J.B. 1995. The global rare-earth cycle. *J. Alloys and Compounds*, 225, 609-618.
- Hietanen S., 1998. Literature review on microbiology of aggregates originating from phytoplankton blooms. *Meri*, 37, 37-44.
- Horowitz A.J., 1991. *A Primer on Sediment-Trace Element Chemistry.* Lewis Publ. Inc., Chelsea, MI.

- Huerta-Diaz M. A. and J. W. Morse, 1992. Pyritization of trace metals in anoxic marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 56, 2681-2702.
- Imperato M., Adamo P., Naimo D., Stanzione D. and P. Violante, 2003. Spatial distribution of heavy metals in urban soils of Naples city (Italy). *Environ. Pollut.*, 124, 247-256.
- Jayasekera R. and M. Rossbach, 1996. Use of seaweeds for monitoring of trace elements in coastal waters *Environ. Geochem. Health*, 18:1380-1392
- Jonathan M.P. and V. Ram Mohan, 2003. Heavy metals in sediments of the inner shelf off the Gulf of Mannar, South East Coast of India. *Mar. Pollut. Bull.*, 46, 263-266.
- Kartal S., Ayudin Z. and S. Tokahoglu, 2006. Fractionation of metals in street sediment samples by using the BCR sequential extraction procedure and multivariate statistical elucidation of data. *J. Hazardous Materials*, 132, 80-89.
- Kersten M. and V. Klatt, 1988. Trace metal inventory and geochemistry of the North Sea shelf sediments. *Mitt. Geol.-Paläontol. Inst. Univ. Hamburg*, 65, 289-311.
- Konhauser, K., 2007. *Introduction to Geomicrobiology*. Blackwell Publishing. Malden, MA, USA, 425 p.
- Kontas A., 2008. Trace metals contamination (Cu, Mn, Zn, Ni, Fe) in marine sediment and zooplankton samples from Izmir Bay (Aegean Sea, Turkey). *Water Air Soil Pollut.*, 188, 323-333.
- Kümmerer K. and E. Helmers, 2000. Hospital effluents as a source of gadolinium in the aquatic environment. *Environ. Sci. Technol.* 34, 573-577.
- Lacan, F. and C. Jeandel, 2001. Tracing Papua New Guinea imprint on the central Equatorial Pacific Ocean using neodymium isotopic compositions and rare earth element patterns. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 186, 497-512.
- Lackschewitz K.S., Wallrabe-Adams H.-J. and D. Garbe Schönberg, 1994. Geochemistry of surface sediment from the mid-oceanic Kolbeinsey Ridge, north of Iceland. *Mar. Geol.*, 121, 105-119.
- Lepland A. and G. Arrhenius, 2000. Significance of apatite REE signatures in Early Archean; Akilia and Isua supracrustal rocks, southern-West Greenland. Abstracts, AGU Fall Meeting, San Francisco, CA, December 2000.

- Libes S.M., 1992. An Introduction to Marine Biogeochemistry. Wiley & Sons, New York, 734 p.
- Lilley M.D., R.A. Feely and J.H. Trefry, 1995. Chemical and biochemical transformations in hydrothermal plumes. Pp. 369-391 In: Seafloor Hydrothermal Systems: Physical, Chemical, Biological and Geological Interactions. Humphris S.E., Zierenberg R.A., Mullineaux L.S. and R.E. Thompson (Editors). Geophysical Monograph 91, American Geophysical Union, Washington.
- Lisitzin, A. P. 1996. Oceanic Sedimentation: Lithology, and Geochemistry. American Geophysical Union Washington, D.C., 400 p.
- Ljutsarev A.V., 1987. Determination of organic carbon in sea-bottom sediments by drycombustion. *Oceanology*, 26, 533-536.
- Long E.R., Macdonald D.D., Smith S.L. and F.D. Calder, 1995. Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments. *Environ. Manag.*, 19, 81-97.
- Lonsdale P.F., Bischoff J.L., Burns V.M., Kastner M. and R.E. Sweeney, 1980. A high-temperature hydrothermal deposit on the seabed at a Gulf of California spreading center. *Earth Planet. Sci. Lett.* 49, 8-20
- Loring D. H., 1991. Normalization of heavy-metal data from estuarine and coastal sediments. *ICES Journal of Marine Science: Journal du Conseil*, 48, 101-115.
- Maluf L.Y., 1983. Physical oceanography. Pp. 26-45 In: Island Biogeography in the Sea of Cortez. Case T.J. and M.L. Cody - editors. University of California, Berkeley and Los Angeles.
- Marinone S.G., 2003. A three-dimensional model of the mean and seasonal circulation of the Gulf of California. *J. Geophys. Res.*, 108 (C10):3325;
- Matthai C. and G. Birch, 2001. Detection of anthropogenic Cu, Pb and Zn in continental shelf sediments off Sidney, Australia - a new approach using normalization with cobalt. *Mar. Pollut. Bull.*, 42, 1055-1063.
- McManus J., W.M. Berelson, S. Severmann, R.L. Poulson, D.E. Hammond, G.P. Klinkhammer and C. Holm, 2006. Molybdenum and uranium geochemistry in continental margin sediments: Paleoproxy potential. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 70, 4643-4662.

- McPhaden M.J., 2004. Evolution of the 2002/03 El Niño. Amer. Meteorol. Soc., DOI: 10.1175/BAMS-85-5-677.
- Mikulic N., Orescanin V., Elez L., Pavicic L., Pezelj D.E., Lovrencic I. and S. Lulic S., 2008. Distribution of trace elements in the coastal sea sediments of Maslinica Bay, Croatia. *Environ.Geol.* ,53, 1413–1419.
- Millero F., 1996. *Chemical Oceanography*, CRC Press, Boca Raton, FL.
- Mitra A. 1991. Rare earth element systematics of submarine hydrothermal fluids and plumes. PhD thesis. Univ.Cambridge, Cambridge, 119 p.
- Morel F.M.M. and N.M. Price, 2003. The biogeochemical cycles of trace metals in the oceans. *Science*, 300, 944-947.
- Morillo J., Usero J., and I. Gracia., 2004. Heavy metal distributions in marine sediments from the south western coast of Spain. *Chemosphere*, 55, 431-442.
- Morillo J., Usero J. and I. Gracia, 2007. Potential mobility of metals in polluted coastal sediments of two bays of southern Spain. *J.Coast. Res.*, 23, 352-361.
- Murphy, K. and J. Dymond, 1984. Rare earth element fluxes and geochemical budget in the eastern equatorial Pacific. *Nature*, 307, 444-447.
- Nameroff T.J., Balistrieri L.S., and J.W.Murray, 2002. Suboxic trace metal geochemistry in the eastern tropical North Pacific. *Geochim.Cosmochim.Acta*, 66, 1139-1158.
- Nava-Sánchez E., 1997. Modern Fan Deltas of the West Coast of the Gulf of California, Mexico. Ph.D.Dissertation, University of Southern California, Los Angeles, 280 p.
- Nava-Sánchez E.H., Gorsline D.S. and A. Molina-Cruz, 2001.The Baja California peninsula borderland: structural and sedimentological characteristics. *Sedim. Geol.*, 144, 63-82.
- Ngiam L.-S. and P.-E. Lim, 2001. Speciation patterns of heavy metals in tropical estuarine anoxic and oxidized sediments by different sequential extraction schemes. *Sci.Total Environ.*, 275, 53-61.
- Nozaki Y., 1997. A fresh look at element distribution in the North Pacific. EOS, Transactions, American Geophysical Union. Electronic Supplement (http://www.agu.org/eos_elec/97025e.html), posted 27 May 1997.

- Nozaki Y., Lerche D., Alibo, D. and M. Tsutsumi, 2000. Dissolved indium and rare earth elements in three Japanese rivers and Tokyo Bay; evidence for anthropogenic Gd and In. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 64, 3975-3982.
- Nozaki Y. and D. Sotto Alibo, 2003. Importance of vertical geochemical processes in controlling the oceanic profiles of dissolved rare earth elements in the northeastern Indian Ocean. *Earth Planet. Sci. Letts*, 205, 155-172.
- Olmez I., Sholkovitz E.R., Hermann D. and R.P. Eganhouse, 1991. Rare earth elements in sediments off Southern California: A new anthropogenic indicator. *Envir.Sci.Technol.*, 25, 310-316.
- Ortlieb L., 1991. Quaternary vertical movements along the coasts of Baja California and Sonora. Pp.447-480. In: *The Gulf and Peninsular Province of the Californias*.
- Dauphin J.P., Simoneit B.R.T. (Editors). *American Association of Petroleum Geologists, Memoir 47*.
- Otero X.L., Huerta-Diaz M.A. and F. Macías, 2003. Influence of a turbidite deposit on the extent of pyritization of iron, manganese and trace metals in sediments from the Guaymas Basin, Gulf of California (Mexico). *Appl. Geochem.*, 18, 1149-1163.
- Otosaka S. and S. Noriki, 2000. REEs and Mn/Al ratio of settling particles: horizontal transport of particulate material in the northern Japan Trench. *Mar.Chem.*, 72, 329-342.
- Páez-Osuna F., Ochoa-Izaguirre M.J., Bojórquez-Leyva H., I.L.Michel-Reynoso, 2000. Macroalgas as biomonitors of heavy metal availability in coastal lagoons from the subtropical Pacific of Mexico. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 64, 846-851.
- Páez-Osuna F. and J.I.Osuna-López, 1990. Heavy metals distribution in geochemical fractions of surface sediments from the Lower Gulf of California. *Anales del Instituto de Ciencias del Mar y Limnología*, 17, 287-298.
- Pattan J.N. and P. Jaunari, 2001. Major, trace, and rare earth elements in the sediments of the central Indian Ocean Basin: their source and distribution. *Mar. Georesources Geotechnol.*, 19, 85-106.
- Pellegatti F., Figueiredo A.M.G. and Wasserman, 2001. Neutron activation analysis applied to the determination of heavy metals and other trace elements in

- sediments from Sepetiba Bay (RJ), Brazil. *Geostandards Newsletter*, 25, 307-315.
- Poikane R., Carstensen J., Dahllo I. and J. Aigars, 2005. Distribution patterns of particulate trace metals in the water column and nepheloid layer of the Gulf of Riga. *Chemosphere*, 60, 216–225.
- Poppe L.J., Williams J.S. and F.V. Paskevich, 2006. Textural analysis of marine sediments at the USGS Woods Hole Science Center: Methodology and data on DVD of the Eighth Federal Interagency Sedimentation Conference (8thFISC), April 2-6, 2006, Reno, NV, USA.
- Poulson R.L., 2008. The Influence of Early Diagenesis on Trace Element and Molybdenum Isotope Geochemistry. Ph. D. Dissertation, Oregon State University, Oregon, 229 p.
- Poulton S.W. and R. Raiwell, 2000. Solid phase associations, oceanic fluxes and the anthropogenic perturbation of transition metals in world river particulates. *Mar. Chem.*, 72, 17-31.
- Pöykiö R., Perämäki P., Välimäki I. , Kuokkanen T., 2002. Estimation of environmental mobility of heavy metals using a sequential leaching of particulate material emitted from an open cast chrome mine complex. *Anal. Bioanal. Chem.*, 373,190-194.
- Prakash Babu, C.; Brumsack, H. J.; Schnetger, B.; Bottcher, M. E., 2002. Barium as a productivity proxy in continental margin sediments: a study from the eastern Arabian Sea. *Mar. Geol.*, 184, 189-206.
- Presley B.J., Trefry J.H. and R.F. Shokes, 1980. Heavy metal inputs to Mississippi Delta sediments. *Water, Air, and Soil Pollution*, 13, 481-494.
- Protano G. and F. Riccobono, 2002. High contents of rare earth elements (REEs) in stream waters of a Cu-Pb-Zn mining area. *Environ. Pollut.* 117, 499-514.
- Rainbow P.S., 1997. Ecophysiology of trace metal uptake in crustaceans. *Estuar.Coast.Shelf Sci.*, 44, 169-175.
- Ramirez M., Massolo S., Frache R. and J.A. Correa, 2005. Metal speciation and environmental impact on sandy beaches due to El Salvador copper mine, Chile. *Mar. Pollut. Bull.*, 50, 62-72.

- Ravichandran M., 1996. Distribution of rare earth elements in sediment cores of Sabine-Neches estuary. *Mar. Pollut. Bull.* 32, 719-726.
- Reheis M.C., Budahn J.R. and P.J. Lamothe, 2002. Geochemical evidence for diversity of dust sources in the southwestern United States. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 66, 1569-1587.
- Ridame C. and C. Guieu, 2002. Saharan input of phosphate to the oligotrophic water of the open western Mediterranean Sea. *Limnol. Oceanogr.*, 47, 856-869.
- Roden G.I., 1964. Oceanographic aspects of Gulf of California. Pp. 30-58 In: *Marine Geology of the Gulf of California*. van Andel T.H.(editor), Am. Assoc. Petroleum Geologists, Mem.3, Tulsa, Oklahoma.
- Roden G.I. and I. Emilsson, 1979. Physical oceanography of the Gulf of California. *The Gulf of California Symposium*, UNAM, Mazatlán, Sinaloa, Mexico.
- Rodríguez Castañeda A.P., 2002. Elementos mayores y traza en sedimentos y macroalgas de la Bahía de La Paz, Baja California Sur, México. Tesis de Maestría. Centro Interdisciplinario de Ciencias Marinas. Instituto Politécnico Nacional. La Paz, 179 p.
- Rodríguez Castañeda A.P., 2008. Variación de flujos de los elementos particulados en Cuenca Alfonso, Bahía de La Paz, en el periodo 2002-2005. Tesis doctoral, CICIMAR-IPN, La Paz, B.C.S., 199 p.
- Rodríguez Figueroa G., 2004. Geoquímica de los elementos mayoritarios, oligoelementos y lantánidos en los sedimentos del distrito minero de Santa Rosalía. Tesis de Maestría. Centro Interdisciplinario de Ciencias Marinas. Instituto Politécnico Nacional. La Paz, B.C.S. 137 p.
- Rodríguez Figueroa G., Shumilin, E., Páez- Osuna, F., Nava-Sánchez E. yD. Sapozhnikov, 1998. Ocurrencia de metales y metaloides en sedimentos superficiales de cuatro abanico-deltas de la costa oriental de Baja California Sur. *Actas INAGEQ*, 4, 43-50.
- Rodríguez Meza G.D., 1999. Metales pesados en sedimentos de la Ensenada de La Paz, B.C.S., México. Tesis de Maestría. Centro Interdisciplinario de Ciencias Marinas, La Paz, B.C.S., 170 p.

- Rodríguez Meza G.D., 2005. Caracterización geoquímica por componentes mayores y elementos traza de sedimentos de los ambientes marinos costeros adyacentes a la península de Baja California. Tesis Doctoral. Centro Interdisciplinario de Ciencias Marinas. Instituto Politécnico Nacional, La Paz, B.C.S., 279 p.
- Rousseau C., Baraud F., Leleyter L., and O. Gil, 2009. Cathodic protection by zinc sacrificed anodes: Impact on marine sediment metallic contamination. *J. Hazardous Materials*, 167, 953-958
- Salomons W. and U. Förstner, 1984. *Metals in Hydrocycle*. Springer Verlag, Heidelberg.
- Sánchez Rodríguez I., Huerta Días M.A., Choumiline E., Zertuche A. and O. Holguin Quiñones, 2001. Elemental concentrations in different species of seaweeds from Loreto Bay, Baja California Sur, Mexico: Implications for the geochemical control of metals in algal tissue. *Environmental Pollution*, 114: 145-160
- Segovia-Zavala J.A., Delgadillo-Hinojosa F., Lares-Reyes M.L., Huerta-Díaz M.A., Muñoz-Barbosa A. and E.V. Torres-Delgado, 2009. Atmospheric input and concentration of dissolved iron in the surface layer of the Gulf of California. *Cienc. Mar.*, 35, 75-90.
- Segovia Zavala J. A., Lares Reyes M. L. D. C., Delgadillo Hinojosa F., A. Tovar-Sánchez A., and S.A. Sañudo-Wilhelmy, 2010. Dissolved iron distributions in the central region of the Gulf of California, Mexico. *Deep Sea Research. Part I Oceanographic Research Papers*. 57, 53-64
- Selvaraj K., Ram Mohan V. and P. Szefer, 2004. Evaluation of metal contamination in coastal sediments of the Bay of Bengal, India: geochemical and statistical approaches. *Mar. Pollut. Bull.*, 49, 174-185.
- Sherrell R.M., Field M.P. and G. Ravizza, 1999. Fractionation of rare earth elements on hydrothermal plume particles at 9° 45' N, East Pacific Rise. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 63, 2561-2571.
- Shimamura T., Iwashita M., Iijima S., Shintan M. and Y. Takaku, 2007. Major to ultra trace elements in rainfall collected in suburban Tokyo. *Atmospher. Environ.*, 41, 6999–7010.

- Sholkovitz, E.R., Church T. and R. Arimoto, 1993. Rare earth element composition of precipitation, precipitation particles, and aerosols. *J. Geophys. Res.* 98, 20587-20599.
- Sholkovitz E.R., 1995. The aquatic chemistry of rare earth elements in rivers and estuaries. *Aquat. Geochem.*, 1, 1-34.
- Shumilin E., Carriquiry J.D., Camacho-Ibar V.F., Sapozhnikov D., Kalmykov S., Sánchez A., Aguíñiga S. and Yu. Sapozhnikov, 2002a. Spatial and historical variation of chemical element distribution of the sediments of the Colorado River delta and upper Gulf of California. *Mar. Chem.*, 79, 113-131.
- Shumilin E., Grajeda-Muñoz M., Silverberg N. and D. Sapozhnikov, 2002b. Observations on trace element hypersaline geochemistry in surficial deposits of evaporation ponds of Exportadora de Sal, Guerrero Negro, Baja California Sur, Mexico. *Mar. Chem.*, 79, 133-153.
- Shumilin E.N., Kalmykov St., Sapozhnikov D., Nava-Sánchez E., Gorsline D., Godínez-Orta L., Sapozhnikov Yu., Holguin Quiñones O. and A. Rodríguez Castañeda, 2000a. Major and trace element accumulation in coastal sediments along southeastern Baja California studied by instrumental neutron activation analysis and ^{210}Pb dating. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 246, 533-541.
- Shumilin E., Páez- Osuna F., C.Green- Ruiz, Sapozhnikov D., Rodríguez- Meza G. and L. Godínez- Orta, 2001. Arsenic, antimony, selenium and other trace elements in sediments of the La Paz Lagoon, Peninsula of Baja California, Mexico. *Mar. Pollut. Bull.*, 42, 174-178
- Shumilin E.N., Rodríguez Figueroa G, Morton Bermea O., Lounejeva Baturina E., Hernández E. and G. D. Rodríguez Meza, 2000b. Anomalous trace element composition of coastal sediments near the copper mining district of Santa Rosalía, Peninsula of Baja California, Mexico. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 65, 261-268.
- Shumilin, E., Rodríguez-Figueroa, G. and D. Sapozhnikov D., 2005. Lanthanide contamination and strong europium positive anomaly in the surface sediments of the Santa Rosalía copper mining region, Baja California peninsula, Mexico. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 75, 308-315.

- Silverberg N., Aguirre F., Aguiñiga S. and N.Romero, 2006. Flujo vertical del material particulado en la Cuenca Alfonso, Bahía de La Paz durante el año 2002. *Ciencias Marinas*, 32, 73-82.
- Silverberg N., Shumilin E., Aguirre-Bahena F., Rodríguez-Castañeda A. P. and D. Sapozhnikov, 2007. The impact of hurricanes on sedimenting particulate matter in the semi-arid Bahía de La Paz, Gulf of California. *Continental Shelf Res.*, 27, 2513-2522.
- Silverberg N., Shumilin E., Aguirre-Bahena F., Rodríguez-Castañeda A. P., and D. Sapozhnikov, 2008. The impact of hurricanes on sedimenting particulate matter in the semi-arid Bahía de La Paz, Gulf of California. Erratum. *Continental Shelf Research*, 28, 1089-1090.
- Smith I.C. and B.L. Carson, 1981. *Trace Metals in the Environment*. Ann Arbor Science Publishers, Ann Arbor, MI.
- Stephens S.R., Alloway B.J., Parker A., Carter J.E. and M.E.Hodson, 2001. Changes in the leachability of metals from dredged canal sediments during drying and oxidation. *Environ. Pollution*, 114, 407-413.
- Sunda W. and S. Huntsman, 1995. Cobalt and zinc interreplacement in marine phytoplankton. *Limnol. Oceanography*, 40:1404-1417.
- Takematsu N., Sato Y., Kato Y., and S. Okabe. 1993. Factors regulating the distribution of elements in marine sediments predicted by a simulation model. *J. Oceanogr.*, 49, 425 - 441.
- Taylor S.R., 1964. Abundance of chemical elements in the continental crust: a new table. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 28, 1273-1285.
- Taylor S.R. and S.M. McLennan, 1985. *The Continental Crust: its Composition and Evolution*. Blackwell Scientific, Oxford 312 p.
- Tessier A., Campbell P.G.C. and M.Bisson, 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analyt.Chem.*, 51, 844-851.
- Thunell R.C., 1998. Seasonal and annual variability in particle fluxes in the Gulf of California: A response to climate forcing. *Deep-Sea Research I*, 45, 2059-2083.

- Topcuoglu S., Güven K.G., Balkis N. and C. Kirbasoglu, 2003. Heavy metal monitoring of marine algae from Turkish coast of the Black Sea, 1998-2000. *Chemosphere*, 52, 1683-1688.
- Tovar-Sánchez A., Sañudo-Wilhelmy S. and A. Russel Flegal , 2004. Temporal and spatial variations in the biogeochemical cycling of cobalt in two urban estuaries: Hudson River Estuary and San Francisco Bay. *Estuar. Coast. Shelf Sci .*, 60, 717-728.
- Tribovillard N., Algeo T.J., Lyons T. and A. Riboulleau, 2006. Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: An update. *Chem. Geol.*, 232, 12-32.
- van Andel T.H., 1964. Recent marine sediments of Gulf of California. *Marine Geology of the Gulf of California*. Pp.216-310. In: Van Andel Tj.H. and G.G.Shor (eds.). The American Association of Petroleum Geologists. Mem., Tulsa, Oklahoma.
- van Geen A., Zheng Y., Bernhard J.M., Cannariato K.G., Carriquiry J., W.E. Dean, B.W. Eakins, D.J. Ortiz and J. Pike, 2003. On the preservation of laminated sediments along the western margin of North America. *Paleoceanography*, 18, 1098, doi:1029/2003PA000911, 2003.
- Volpe A. M., Bandong B. B., Esser B. K. and G.M.Bianchini, 2002. Radiocesium in North San Francisco Bay and Baja California coastal surface waters. *J. Environ. Radioactivity*, 60, 365-380.
- Von Damm, K.L., Edmond, J.M., Measures, C.I. and R. Grant, 1985. Chemistry of submarine hydrothermal solutions at Guaymas Basin, Gulf of California. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 49, 2231-2237.
- Vreca P. and T.Dolenec, 2005. Geochemical estimation of copper contamination in the healing mud from Makirina Bay, central Adriatic. *Environ. Internat.*, 31, 53-61.
- Wedepohl K.H., 1971. Environmental influences on the chemical composition of shales and clays. Pp. 307-331 In: *Physics and Chemistry of the Earth*. (Ahrens L.H., Press F., Runcorn S.K., and H.C.Urey-editors), Pergamon, Oxford, UK.
- Wedepohl K.H., 1995. The composition of the continental crust. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59, 1217-1232.

- Wilson I.F., 1948. Buried topography, initial structures, and sedimentation in Santa Rosalía area, Baja California, Mexico. *Am. Assoc. Pet. Geol., Bull* 32, 1762-1807.
- Wilson I.F. and V.S. Rocha, 1955. Geology and mineral deposits of the El Boleo copper district, Baja California, Mexico. *Geol. Survey Profesional Paper* 273. US Government Printing Office, Washington, 134 p.
- Wilson M.A., Huettel M. and Klein S., 2008. Grain size and depositional environment as predictors of permeability in coastal marine sands. *Estuar. Coas. Shelf Sci.*, 80, 193-199.
- Windom H., Wallace G., Smith R., Dudek N., Maeda M., Dulmage R. and F. Stori, 1983. Behavior of copper in southeastern United States estuaries. *Mar. Chem.*, 12, 183-193.
- Yığiterhan O. and J.W. Murray, 2008. Trace metal composition of particulate matter of the Danube River and Turkish rivers draining into the Black Sea. *Mar. Chem.*, 111, 63–76.