



**Posgrado en Ciencias del Mar y Limnología**

Unidad Académica Mazatlán

Universidad Nacional Autónoma de México



**GEOCROLOGÍA RECIENTE CON  $^{210}\text{Pb}$  DE LA  
ACUMULACIÓN DE CARBONO ORGÁNICO Y COMPUESTOS  
ORGÁNICOS PERSISTENTES (PAHs Y PCBs) EN DOS SITIOS  
DE LA PLATAFORMA CONTINENTAL DEL PACÍFICO  
MEXICANO**

**T E S I S**

que para obtener el grado académico de  
**MAESTRO EN CIENCIAS**  
(Química Acuática)

p r e s e n t a

**PERLA GRISELLE MELLADO VÁZQUEZ**

**Director de Tesis:**            **Dra. Ana Carolina Ruiz Fernández**

**Comité Tutorial:**           **Dr. Alfonso Vázquez Botello**  
**Dr. Federico Páez Osuna**  
**Dr. Carlos R. Green Ruiz**  
**Dra. Flor E. Árcega Cabrera**

**Asesor Externo:**            **Dr. José Luis Sericano**

**Mazatlán, Sinaloa. Febrero de 2011**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Este trabajo se realizó en el laboratorio de Geoquímica Isotópica y Geocronología del Instituto de Ciencias del Mar y Limnología de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), Unidad Académica Mazatlán, con el apoyo de los proyectos DGAPA PAPIIT-IN105009 “Carbono en sedimentos acuáticos en México: flujos e inventarios y su relación con indicadores ambientales” y el proyecto bilateral de movilidad académica CONACyT/México-CNR/Italia.

*A mi madre*

## AGRADECIMIENTOS

A mi mamá, por el apoyo que siempre me ha dado, por enseñarme que en la vida hay que trabajar duro para conseguir lo que quieres, por su comprensión y por su valiosísima amistad.

A mi nene (Ernesto Rendón), por su apoyo, por ser mi luz al final del camino, por aguantar mis lapsos de locura, y por tener la enorme capacidad de hacerme sonreír de felicidad cada vez que lo veo.

A mi loco hermano, que vive con la filosofía de “mañana lo hago”, que sin saber, más de una vez me motivó a tomar las cosas con más calma. Por su amistad y por ser siempre mi cómplice incondicional.

A toda mi familia que siempre me hacen sentir que están orgullosos de mí.

A Blanca, Sergio, Camilo, Cy e Ian por su amistad y apoyo y por hacerme sentir parte de su familia.

A la Dra. Ana Carolina Ruiz Fernández por la invaluable ayuda y enseñanzas que he recibido de su parte durante los últimos años y por su amistad.

A mi comité de tesis: Dr. Federico Páez Osuna, Dr. Carlos Green, Dr. Alfonso Vázquez Botello y a la Dra. Flor Árcega, así como al Dr. José Sericano, que participó como asesor externo, por el tiempo que dedicaron a la revisión de mi trabajo, por sus sugerencias y apoyo.

A Margarita Cordero Ruiz, Gabriela Almaraz Mejía, Diana Juárez Bustos, Natalia Medina, Chantal G. Ruiz Guerrero y Guadalupe Godoy Medina por su disposición y ayuda en todos los trámites administrativos.

A la Sra. María Clara Ramírez Jáuregui por su ayuda en la recopilación de información y por su amistad.

Al Matemático Germán Ramírez Reséndiz por su ayuda en la realización de mapas.

A los Licenciados Carlos Suárez Gutiérrez y Herlinda Rojas V. por su apoyo en el manejo de los programas computacionales.

A la M. C. Libia Hascibe Pérez Bernal por su ayuda en el manejo de los equipos: Analizador Elemental y Detector Gama. Y por su amistad.

Al M. C. Humberto Bojórquez por su ayuda en el manejo de equipo de análisis elemental. Así como su instrucción en las técnicas para la determinación de carbono orgánico y carbono inorgánico.

Al Dr. Mario Sprovieri y a su equipo de trabajo: Lidia, Daniela, Mattia, Stella, Mariana y especialmente a Paola y Serena, por su apoyo en la determinación de contaminantes orgánicos persistentes e isótopos de carbono y nitrógeno, y por su amistad durante mi estancia en el Instituto para el Ambiente Marino en Nápoles, Italia.

Al Dr. Alberto Quejido por su hospitalidad, apoyo y amistad, y a todo el personal de la División de Química del CIEMAT (en especial a Belén, Miguel, Vicente, Iñigo, Oscar, Cristina, Rocío, entre otros), por su apoyo y amistad durante mi estancia en Madrid.

Al Dr. Claude Hillarie, Dr. Bassam Ghaleb, Dr. Jean Francois Hélie y Dr. Michel Preda, y a la técnico Agnieszka Adamowics, por su instrucción en la determinación de isótopos de torio ( $^{128}\text{Th}/^{132}\text{Th}$ ) mediante espectrometría alfa, isótopos estables de carbono y nitrógeno mediante analizador elemental acoplado a espectrómetro de masas, y minerales arcillosos por el método de difracción de rayos X, durante mi estancia en la UQAM-Canadá. Así como a Michel, Sylvie y su grupo de amigos por su amable trato y amistad.

A todos mis amigos y compañeros de laboratorio, especialmente a Sara (que me aguantó 5 meses en Montreal), Daniel, Carolina, Daniela, Ruth, Jorge, Rigo, Mauricio, Siria, Susy, Vicente, Julia, Martín Soto, Jesús, Karen, Magdalena y Cristina.

# ÍNDICE GENERAL

<b>1. Introducción</b>	1
<b>2. Marco Conceptual</b>	2
2.1. $^{210}\text{Pb}$ como marcador cronológico	2
2.2. $^{137}\text{Cs}$	3
2.3. Carbono en ecosistemas acuáticos costeros	4
2.3.1. Carbono orgánico	4
2.3.1.1. Diagénesis de la materia orgánica	5
2.3.2. Carbono inorgánico	6
2.4. Contaminantes orgánicos persistentes (POPs)	6
2.4.1. Hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs)	7
2.4.2. Bifenilos policlorinados (PCBs)	8
2.5. Susceptibilidad magnética (SM)	9
2.6. Tamaño de grano	10
2.7. Metales de referencia	11
<b>3. Antecedentes</b>	12
3.1. Antecedentes nacionales	12
3.1.1. Carbono orgánico	12
3.1.2. Contaminantes orgánicos persistentes	13
3.1.3. Reconstrucciones históricas con $^{210}\text{Pb}$	15
3.1.4. Susceptibilidad magnética (SM)	16
3.2. Antecedentes internacionales	17
3.2.1. Carbono orgánico	17
3.2.2. Reconstrucciones históricas con $^{210}\text{Pb}$ de la acumulación de contaminantes orgánicos persistentes	18
3.2.3. Susceptibilidad magnética (SM)	19
<b>4. Planteamiento del Problema</b>	20
<b>5. Objetivos</b>	21
5.1. Objetivo General	21
5.2. Objetivos Específicos	21
<b>6. Métodos</b>	22
6.1. Muestreo	22

6.1.1. Área de estudio	23
6.1.1.1. Río Papagayo	23
6.1.1.2. Río Santiago	23
<b>6.2. Análisis de laboratorio</b>	<b>24</b>
6.2.1. Análisis de $^{210}\text{Pb}$	24
6.2.2. Análisis de tamaño de grano	25
6.2.3. Análisis de carbono orgánico	26
6.2.3.1. Procedimiento analítico	26
6.2.4. Análisis de carbono inorgánico	27
6.2.4.1. Procedimiento analítico	27
6.2.5. Isótopos estables de nitrógeno y carbono ( $\delta^{15}\text{N}$ y $\delta^{13}\text{C}$ )	27
6.2.6. Contaminantes orgánicos persistentes (POPs)	28
6.2.6.1. Extracción	28
6.2.6.2. Hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs)	29
6.2.6.3. Bifenilos policlorinados (PCBs)	29
6.2.7. Metales	30
6.2.8. Susceptibilidad magnética (SM)	30
6.2.9. Control de calidad	31
6.2.9.1. Precisión y exactitud	31
<b>7. Procesamiento de datos</b>	<b>32</b>
7.1. Profundidad y masa acumulada	32
<b>8. Resultados y discusión</b>	<b>36</b>
8.1. Caracterización del sedimento	36
8.1.1. Tamaño de grano	36
8.1.2. Contenido de carbono orgánico ( $C_{\text{org}}$ )	36
8.1.3. Contenido de carbono inorgánico ( $C_{\text{inorg}}$ )	37
8.1.4. Inventarios de carbono orgánico ( $C_{\text{org}}$ ) y carbono inorgánico ( $C_{\text{inorg}}$ )	39
8.1.5. Proporción carbono orgánico y nitrógeno ( $C_{\text{org}}/\text{N}$ )	39
8.1.6. Isótopos estables de nitrógeno y carbono ( $\delta^{15}\text{N}$ y $\delta^{13}\text{C}$ )	41
8.2. Distribuciones verticales de susceptibilidad magnética (SM)	43
8.3. Metales de referencia	43
8.4. Fechado con el método de $^{210}\text{Pb}$	48
8.4.1. Actividad de $^{210}\text{Pb}$ total ( $^{210}\text{Pb}_{\text{tot}}$ )	48



8.4.2. Actividad de $^{210}\text{Pb}$ soportado ( $^{210}\text{Pb}_{\text{sop}}$ )	48
8.4.3. Actividad de $^{210}\text{Pb}$ en exceso ( $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ )	48
8.4.4. Modelos de fechado	52
8.4.4.1. Selección del modelo de fechado	52
8.4.4.2. Descripción del modelo CF:CS	53
8.4.4.3. Tasas de acumulación y sedimentación	56
<b>8.5. Contaminantes orgánicos persistentes (POPs)</b>	<b>56</b>
8.5.1. Concentración de hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs)	56
8.5.1.1. Origen de los PAHs	68
8.5.1.1.1. Fenantreno/Antraceno (Fa/An) y Fluoranteno/Pireno (Fl/Pir)	68
8.5.1.1.2. Bajo peso molecular/Alto peso molecular (BPM/APM)	70
8.5.1.1.3. Perileno (Per)	70
8.5.1.1.4. Antraceno / Antraceno + Fenantreno (An/178) y Fluoranteno / Fluroanteno + Pireno (Fl/Fl+Pir)	71
8.5.1.1.5. Indeno(1, 2, 3-cd)Pireno / Indeno(1, 2, 3-cd)Pireno + Benzo(ghi)Perileno (IP/IP+BghiP y Benzo(a)Antraceno / Benzo(a)Antraceno + Criseno (BaA/228)	72
8.5.2. Bifenilos policlorinados (PCBs)	78
<b>8.6. Metales pesados</b>	<b>78</b>
8.6.1. Concentración de metales pesados	78
8.6.2. Factor de enriquecimiento (FE)	78
8.6.3. Normalización con $\text{CaCO}_3$	79
<b>8.7. Flujos</b>	<b>90</b>
8.7.1. Flujos de hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs)	90
8.7.2. Flujos de metales	97
8.7.3. Flujos de carbono orgánico	100
<b>8.8. Análisis estadístico</b>	<b>101</b>
8.8.1. Análisis de correlación de Pearson	101
8.8.2. Análisis de componentes principales (ACP)	101
8.8.3. Río Papagayo	102
8.8.3. Río Santiago	103
<b>9. Conclusiones</b>	<b>109</b>
<b>10. Referencias</b>	<b>112</b>

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla</b>		<b>Página</b>
<b>1</b>	Reacciones de la diagénesis	6
<b>2</b>	Origen de los PAHs	8
<b>3</b>	Comportamiento magnético y susceptibilidad magnética	10
<b>4</b>	Ubicación geográfica y profundidad de recolección de los núcleos sedimentarios en los sistemas acuáticos de interés	22
<b>5</b>	Control de calidad	32
<b>6</b>	Cálculos de masa acumulada ( $\text{g cm}^{-2}$ ) para el núcleo río Papagayo	34
<b>7</b>	Cálculos de masa acumulada ( $\text{g cm}^{-2}$ ) para el núcleo río Santiago	35
<b>8</b>	Valores de $C_{\text{org}}$ (%) en sedimentos marinos costeros	38
<b>9</b>	Valores de $C_{\text{inorg}}$ (%) en sedimentos marinos costeros	38
<b>10</b>	Inventarios de $C_{\text{org}}$ y $C_{\text{inorg}}$ en $\text{g cm}^{-2}$	39
<b>11</b>	Tamaño de grano (arenas, limos, arcillas y finos); contenido de carbono orgánico y carbono inorgánico ( $C_{\text{org}}$ y $C_{\text{inorg}}$ ); proporción carbono orgánico/nitrógeno ( $C_{\text{org}}/N$ ); isótopos de nitrógeno y carbono ( $\delta^{15}\text{N}$ y $\delta^{13}\text{C}$ ); susceptibilidad magnética (SM) y metales de referencia (Al, Fe, Ti y Mn) en el núcleo sedimentario río Papagayo	44
<b>12</b>	Tamaño de grano (arenas, limos, arcillas y finos); contenido de carbono orgánico y carbono inorgánico ( $C_{\text{org}}$ y $C_{\text{inorg}}$ ); proporción carbono orgánico/nitrógeno ( $C_{\text{org}}/N$ ); isótopos de nitrógeno y carbono ( $\delta^{15}\text{N}$ y $\delta^{13}\text{C}$ ); susceptibilidad magnética (SM) y metales de referencia (Al, Fe, Ti y Mn) en el núcleo sedimentario río Santiago	46
<b>13</b>	Concentraciones de $^{210}\text{Pb}_{\text{tot}}$ y $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ (en $\text{Bq kg}^{-1}$ ) en el núcleo río Papagayo	49
<b>14</b>	Concentraciones de $^{210}\text{Pb}_{\text{tot}}$ y $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ (en $\text{Bq kg}^{-1}$ ) en el núcleo río Santiago	50

<b>15</b>	Fechado para el núcleo Río Papagayo, calculado de acuerdo al modelo CF:CS	54
<b>16</b>	Fechado para el núcleo Río Santiago, calculado de acuerdo al modelo CF:CS	55
<b>17</b>	PAHs analizados	58
<b>18</b>	Intervalos de concentración de PAH ( $\text{ng g}^{-1}$ ) en los núcleos del río Papagayo y río Santiago	59
<b>19</b>	Hidrocarburos aromáticos policíclicos en $\text{ng g}^{-1}$ en el núcleo del río Papagayo	60
<b>20</b>	Hidrocarburos aromáticos policíclicos en $\text{ng g}^{-1}$ en el núcleo del río Santiago	61
<b>21</b>	Valores de hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs, $\text{ng g}^{-1}$ ) en sedimentos costeros	67
<b>22</b>	Valores característicos de proporciones moleculares de PAHs para cada origen (petrogénico, pirolítico y diagenético)	75
<b>23</b>	Valores de proporciones moleculares de PAHs para el núcleo río Papagayo	76
<b>24</b>	Valores de proporciones moleculares de PAHs para el núcleo río Santiago	77
<b>25</b>	Concentraciones de metales pesados en el núcleo río Papagayo	81
<b>26</b>	Concentraciones de metales pesados en el núcleo río Santiago	82
<b>27</b>	Factores de enriquecimiento de Cu, Cr, Pb y Zn con respecto a Ti en el núcleo del río Papagayo	85
<b>28</b>	Factores de enriquecimiento de Cu, Pb y Zn respecto a Ti en el núcleo del río Santiago	86
<b>29</b>	Concentraciones de metales pesados ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) en la corteza terrestre y en diversos sistemas costeros del mundo	89
<b>30</b>	Flujos de PAHs ( $\text{ng cm}^{-2} \text{a}^{-1}$ ) en el núcleo sedimentario río Papagayo	92
<b>31</b>	Flujos de PAHs ( $\text{ng cm}^{-2} \text{a}^{-1}$ ) en el núcleo sedimentario río Santiago	92

<b>32</b>	Flujos de metales (Cr, Cu, Pb y Zn en $\mu\text{g cm}^{-2} \text{a}^{-1}$ ) y $C_{\text{org}}$ ( $\text{mg cm}^{-2} \text{a}^{-1}$ ) en el núcleo sedimentario río Papagayo	98
<b>33</b>	Flujos de metales (Cu, Pb y Zn en $\mu\text{g cm}^{-2} \text{a}^{-1}$ ) y $C_{\text{org}}$ ( $\text{mg cm}^{-2} \text{a}^{-1}$ ) en el núcleo sedimentario río Santiago	98
<b>34</b>	Coefficientes de correlación de Pearson significativos ( $P < 0.05$ ; $r$ crítica = 0.532; $n = 14$ ) para PAHs, metales y variables geoquímicas en los sedimentos del núcleo río Papagayo	105
<b>35</b>	Coefficientes de correlación de Pearson significativos ( $P < 0.05$ ; $r$ crítica = 0.404; $n = 25$ ) para PAHs, metales y variables geoquímicas en los sedimentos del núcleo río Santiago	106
<b>36</b>	Análisis de componentes principales para la matriz de datos correspondientes al núcleo sedimentario río Papagayo	107
<b>37</b>	Análisis de componentes principales para la matriz de datos correspondientes al núcleo sedimentario río Santiago	108

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura</b>		<b>Página</b>
<b>1</b>	Ciclo de $^{210}\text{Pb}$	2
<b>2</b>	Ubicación geográfica de los sitios de muestreo	22
<b>3</b>	Fuentes de materia orgánica con respecto a la relación entre $\delta^{15}\text{N}$ y $\delta^{13}\text{C}$ , en los núcleos sedimentarios del río Papagayo (○) y río Santiago (●)	42
<b>4</b>	Perfiles de tamaño de grano (arenas, limos, arcillas); carbono orgánico y carbono inorgánico ( $C_{\text{org}}$ y $C_{\text{inorg}}$ ); proporción carbono orgánico/nitrógeno ( $C_{\text{org}}/\text{N}$ ); isótopos de nitrógeno y carbono ( $\delta^{15}\text{N}$ y $\delta^{13}\text{C}$ ); susceptibilidad magnética (SM) y metales de referencia (Al, Fe, Ti y Mn) con respecto a la profundidad (cm) en el núcleo sedimentario del río Papagayo	45
<b>5</b>	Perfiles de tamaño de grano (arenas, limos, arcillas); carbono orgánico y carbono inorgánico ( $C_{\text{org}}$ y $C_{\text{inorg}}$ ); proporción carbono orgánico/nitrógeno ( $C_{\text{org}}/\text{N}$ ); isótopos de nitrógeno y carbono ( $\delta^{15}\text{N}$ y $\delta^{13}\text{C}$ ); susceptibilidad magnética (SM) y metales de referencia (Al, Fe, Ti y Mn) con respecto a la profundidad (cm) en el núcleo sedimentario del río Santiago	47
<b>6</b>	Perfiles de $^{210}\text{Pb}_{\text{tot}}$ ( $\text{Bq kg}^{-1}$ ) en función de profundidad (cm) en los núcleos sedimentarios del río Papagayo (a) y del río Santiago (b)	51
<b>7</b>	Perfiles de $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ ( $\text{Bq kg}^{-1}$ ) en función de profundidad (cm) en los núcleos sedimentarios del río Papagayo (a) y del río Santiago (b)	51
<b>8</b>	Perfiles de $\ln ^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ contra la masa acumulada ( $\text{g cm}^{-2}$ ) en los núcleos sedimentarios del río Papagayo (a) y del río Santiago (b)	54
<b>9</b>	Fecha calculado de acuerdo al modelo CF:CS para los núcleos sedimentarios del río Papagayo (a) y del río Santiago (b)	55
<b>10</b>	Perfiles de PAHs ( $\text{ng g}^{-1}$ ) en el núcleo río Papagayo, en función de la profundidad (cm)	62
<b>11</b>	Perfiles de PAHs ( $\text{ng g}^{-1}$ ) en el núcleo río Papagayo, en función de la profundidad (cm) (continuación)	63

<b>12</b>	Perfiles de PAHs ( $\text{ng g}^{-1}$ ) en el núcleo río Santiago, en función de la profundidad (cm)	64
<b>13</b>	Perfiles de PAHs ( $\text{ng g}^{-1}$ ) en el núcleo río Santiago, en función de la profundidad (cm) (continuación)	65
<b>14</b>	Perfiles de $\Sigma$ PAHs ( $\text{ng g}^{-1}$ ) en función la profundidad (cm) en los núcleos sedimentarios del río Papagayo (a) y del río Santiago (b)	66
<b>15</b>	Proporciones de concentración de PAHs, Fa/An contra FI/Pir en los núcleos sedimentarios del río Papagayo (a) y del río Santiago (b)	70
<b>16</b>	Proporciones de concentración de PAHs, An/178 contra FI/FI+Pir en los núcleos sedimentarios del río Papagayo (a) y del río Santiago (b)	72
<b>17</b>	Proporciones de concentración de PAHs, IP/IP+Bghi contra BaA/228 en los núcleos sedimentarios del río Papagayo (a) y del río Santiago (b)	74
<b>18</b>	Perfiles de metales en el núcleo río Papagayo, en función de la profundidad (cm)	83
<b>19</b>	Perfiles de metales en el núcleo río Santiago, en función de la profundidad (cm)	83
<b>20</b>	Perfiles de metales (concentración normalizada con $\text{CaCO}_3$ ) en el núcleo del río Papagayo, en función de profundidad (cm)	84
<b>21</b>	Perfiles de metales (concentración normalizada con $\text{CaCO}_3$ ) en el núcleo del río Santiago, en función de profundidad (cm)	84
<b>22</b>	Perfiles de factor de enriquecimiento de Cr, Cu, Pb y Zn en el río Papagayo, en función de la profundidad (cm)	87
<b>23</b>	Perfiles de factor de enriquecimiento de Cu, Pb y Zn en el río Santiago, en función de la profundidad (cm)	87
<b>24</b>	Perfiles de factor de enriquecimiento de metales (concentración normalizada con $\text{CaCO}_3$ ) en el río Papagayo, en función de la profundidad (cm)	88
<b>25</b>	Perfiles de factor de enriquecimiento de metales (concentración normalizada con $\text{CaCO}_3$ ) en el río Santiago, en función de la profundidad (cm)	88

<b>26</b>	Flujos de PAHs en el núcleo sedimentario del río Papagayo	93
<b>27</b>	Flujos de PAHs en el núcleo sedimentario del río Papagayo (continuación)	94
<b>28</b>	Flujos de PAHs en el núcleo sedimentario del río Santiago	95
<b>29</b>	Flujos de PAHs en el núcleo sedimentario del río Santiago (continuación)	96
<b>30</b>	Flujos de $\Sigma$ PAHs en los núcleos sedimentarios del río Papagayo (a) y del río Santiago (b)	97
<b>31</b>	Flujos de metales en el núcleo sedimentario del río Papagayo	99
<b>32</b>	Flujos de metales en el núcleo sedimentario del río Santiago	99
<b>33</b>	Flujos de $C_{org}$ en los núcleos sedimentarios del río Papagayo (a) y del río Santiago (b)	100
<b>34</b>	Factores resultantes del ACP en el núcleo río Papagayo	108
<b>35</b>	Factores resultantes del APC en el núcleo río Santiago	108

## RESUMEN

Se llevó a cabo la reconstrucción histórica de los flujos de contaminantes orgánicos persistentes (PAHs) y carbono orgánico mediante el método de fechado con  $^{210}\text{Pb}$  en dos sitios en la plataforma continental del Pacífico mexicano (frente a la desembocadura del río Papagayo y río Santiago).

En ambos sitios, los sedimentos fueron predominantemente finos (arcillas+limos>80%). Las tasas de acumulación y sedimentación en el núcleo sedimentario del río Papagayo variaron entre  $0.29\pm 0.11$  y  $0.10\pm 0.01$   $\text{g cm}^{-2} \text{año}^{-1}$ ; y  $0.30\pm 0.15$  y  $0.10\pm 0.02$   $\text{cm año}^{-1}$ , respectivamente; mientras que en el río Santiago, las tasas de acumulación ( $0.19\pm 0.02$   $\text{g cm}^{-2} \text{año}^{-1}$ ) y sedimentación ( $0.34\pm 0.04$   $\text{cm año}^{-1}$ ) fueron constantes a lo largo del periodo estudiado.

En el río Papagayo, el contenido de  $C_{\text{org}}$  varió de 0.98 a 1.77%; para el río Santiago se encontró entre 1.05 y 3.51%. Por otro lado, los valores de  $C_{\text{inorg}}$  fluctuaron entre 5.75 y 16.54% en el río Papagayo, y entre 3.35 y 18.64% en el río Santiago. En cuanto a los inventarios de  $C_{\text{org}}$  y  $C_{\text{inorg}}$ , ambos fueron mayores en el río Santiago (3 y 2 veces mayores respectivamente, río Santiago:  $0.28$   $\text{g } C_{\text{org}} \text{ cm}^{-2}$  y  $1.55$   $\text{g } C_{\text{inorg}} \text{ cm}^{-2}$ ; río Papagayo:  $0.092$   $\text{g } C_{\text{org}} \text{ cm}^{-2}$  y  $0.94$   $\text{g } C_{\text{inorg}} \text{ cm}^{-2}$ ). En cuanto al flujo de  $C_{\text{org}}$ , en el núcleo río Papagayo se encontraron valores de 1 a  $3.3$   $\text{mg cm}^{-2} \text{año}^{-1}$ ; en tanto que en el río Santiago el flujo de  $C_{\text{org}}$  varió entre 2.7 y  $6.5$   $\text{mg cm}^{-2} \text{año}^{-1}$ .

Los niveles de concentración de metales pesados ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) para el río Papagayo fueron: Cr 27.1-60.7; Cu 28.8-39.1; Pb 35.6-50.1 y Zn 140.8-161.9; y para el río Santiago: Cu 11.4-17.9; Pb 27.8-33.6 y Zn 99-111. Los factores de enriquecimiento (FE) fluctuaron alrededor de 1 para todos los metales en los dos sitios de estudio, es decir, no se encontró evidencia de contaminación por metales pesados.

Los intervalos de concentración de  $\Sigma\text{PAHs}$  (sumatoria de los 16 PAHs prioritarios de la USEPA, 1993) para el río Papagayo y río Santiago fueron 258-409  $\text{ng g}^{-1}$  y 115-374  $\text{ng g}^{-1}$ , respectivamente. En ambos sitios, los valores de  $\Sigma\text{PAHs}$  indican una contaminación moderada. De acuerdo a la estimación de las proporciones moleculares Fa/An, Fl/Pir, BPM/APM, Per/ $\Sigma\text{PAHs}$ , Per/ $\Sigma\text{P-PAHs}$ ,



An/178, Fl/Fl+Pir, BaA/228 y IP/IP+BghiP, el origen de los PAHs en el río Papagayo es predominantemente pirolítico (combustión de petróleo), mientras que en el río Santiago los sedimentos provienen de una mezcla entre origen pirolítico (combustión de petróleo) y petrogénico.

Los flujos de  $\Sigma$ PAHs muestran una tendencia al incremento a partir de 1959 ( $\pm 7.4$ ) en el río Papagayo, así como en el río Santiago durante el periodo de 1968 ( $\pm 4.8$ ) a 1995 ( $\pm 1.5$ ), probablemente como reflejo del incremento en el consumo de combustibles fósiles en México desde la década de los 60s (Catalán y Sánchez, 2009).

El Análisis de Correlación de Pearson y el Análisis de Componentes Principales mostraron que el tamaño de grano y aporte terrígeno determinaron la distribución de metales en el núcleo del río Papagayo. En tanto que los aportes terrígeno y atmosférico, así como el  $C_{org}$  juegan un papel importante en el transporte y distribución de metales,  $^{210}\text{Pb}$  y PAHs en el núcleo río Santiago.

## ABSTRACT

The historic reconstruction of persistent organic pollutants fluxes (PAHs) and organic carbon fluxes was carried out by using the  $^{210}\text{Pb}$  dating method, in two sites in the Mexican Pacific coast (in front of the mouth of the Papagayo River and Santiago River).

In both sites, the sediment was predominantly fine grained (silt+clay>80%). The  $^{210}\text{Pb}$ -derived accumulation and sedimentation rates in the sedimentary core of Papagayo River varied between  $0.29\pm 0.11$  y  $0.10\pm 0.01$   $\text{g cm}^{-2} \text{y}^{-1}$ ; and  $0.30\pm 0.15$  and  $0.10\pm 0.02$   $\text{cm y}^{-1}$ , respectively; whereas for Santiago River, accumulation rate ( $0.19\pm 0.02$   $\text{g cm}^{-2} \text{y}^{-1}$ ) and sedimentation rate ( $0.34\pm 0.04$   $\text{cm y}^{-1}$ ) were constant.

In Papagayo River, the  $C_{\text{org}}$  varied from 0.98 to 1.77%, while in Santiago River fluctuated from 1.05 to 3.51%. In the other hand, the values of inorganic carbon (IC) varied from 5.75 to 16.54% in Papagayo River and between 3.35 and 18.64% in Santiago River. The inventories of  $C_{\text{org}}$  and IC were higher in Santiago River (3 and 2 times, respectively) than in Papagayo River (Santiago River:  $0.28$   $\text{g } C_{\text{org}} \text{ cm}^{-2}$  and  $1.55$   $\text{g IC cm}^{-2}$ ; Papagayo River:  $0.092$   $\text{g } C_{\text{org}} \text{ cm}^{-2}$  and  $0.94$   $\text{g IC cm}^{-2}$ ). Respecting to  $C_{\text{org}}$  flux, in Papagayo River the values varied from 1 to 3.3  $\text{mg cm}^{-2} \text{año}^{-1}$ ; whereas in Santiago River, the  $C_{\text{org}}$  flux varied between 2.7 and 6.5  $\text{mg cm}^{-2} \text{y}^{-1}$ .

The intervals of concentrations of heavy metals ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) for Papagayo River were: Cr 27.1-60.7; Cu 28.8-39.1; Pb 35.6-50.1 y Zn 140.8-161.9, while for Santiago River were: Cu 11.4-17.9; Pb 27.8-33.6 y Zn 99-111. The enrichment factors (EF~1) indicated the lack of evidence of metal pollution in both sites. The intervals of concentration of  $\Sigma\text{PAHs}$  (sum of 16 EPA priority PAHs, USEPA, 1993) for Papagayo River and Santiago River were 258-409  $\text{ng g}^{-1}$  and 115-374  $\text{ng g}^{-1}$ , respectively. According to the molecular proportions Fa/An, Fl/Pir, BPM/APM, Per/ $\Sigma\text{PAHs}$ , Per/ $\Sigma\text{P-PAHs}$ , An/178, Fl/Fl+Pir, BaA/228 y IP/IP+BghiP, the predominant origin of PAHs in Papagayo River was pyrolytic (petroleum combustion), while Santiago's River sediments have a mixture of pyrolytic (petroleum combustion) and petrogenic PAHs.

Both in the Papagayo River and in the Santiago River, PAHs fluxes slightly increase towards the surface layers, probably reflecting the increase in fossil fuels consumption in Mexico since the 60s (Catalán y Sánchez, 2009).

Pearson's Correlation Analysis and Principal Component Analysis showed that the grain size and the terrigenous input determined the metals distribution in Papagayo River. While terrigenous and atmospheric inputs and OC played an important role in the transport and distributions of metals,  $^{210}\text{Pb}$  and PAHs in Santiago River.

## 1. INTRODUCCIÓN

Las zonas costeras representan solamente el 20% (1,634,701 km) del área terrestre total en el planeta (Burke et al., 2001); sin embargo, aproximadamente el 41% (2500 millones de habitantes) de la población global (6200 millones de habitantes) habita en estas zonas (Watkins et al., 2005). En algunas regiones del mundo, esta tendencia demográfica implica un gran impacto humano a los ecosistemas costeros, debido a la necesidad de infraestructura e inversión económica asociada. En México, esta tendencia no es observada debido a su baja densidad de población costera (1300 habitantes por km<sup>2</sup>) (Martínez et al., 2007). Sahu et al. (2008), determinaron que alrededor del 80% de la contaminación marina proviene de actividades humanas realizadas en zonas terrestres.

Los contaminantes orgánicos persistentes (POPs por sus siglas en inglés), como hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs) y bifenilos policlorinados (PCBs), son un grupo de compuestos orgánicos semivolátiles de especial preocupación debido a su toxicidad, persistencia, transporte atmosférico de largo alcance, potencial de bioacumulación y efectos adversos para la salud humana y al ambiente (UNEP, 2001). Los POPs tienen una alta afinidad hacia el material particulado, por tanto, uno de los principales destinos de contaminantes orgánicos son los sedimentos (Oliver et al., 1989).

El análisis de componentes geoquímicos en los sedimentos puede ser usado para estimar la extensión e historia de la contaminación en áreas costeras (Valette-Silver, 1993; Santschi, et al., 1999). Si la tasa de acumulación sedimentaria es confiable, estos registros pueden proveer datos específicos acerca de las tasas de acumulación del sedimento y de los flujos antropogénicos de contaminantes (Bertine et al., 1978; Axelsson y El-Daoushy, 1989). La obtención de cronologías constantes en áreas costeras puede ser complicada debido al mezclado posdeposicional del sedimento provocado por mecanismos físicos, químicos y/o biológicos (Santschi, et al., 2001). Ninguno de los radionúclidos comúnmente utilizados puede proveer información que tome en cuenta todas estas consideraciones, por esto es importante el uso de dos o más radionúclidos con diferente tiempo de vida media y diferente fuente de suministro,

con lo cual es posible realizar una mejor caracterización del sistema (Ruiz-Fernández et al., 2003) y una exitosa clasificación de procesos posdepositacionales (Santschi et al., 1980).

En este estudio se presenta el análisis de dos núcleos sedimentarios provenientes de dos sitios con distinto grado de antropización en la costa del Pacífico mexicano, a fin de evaluar las concentraciones y tendencias históricas de la acumulación de carbono orgánico y la concentración de PAHs y PCBs. Esta reconstrucción permite conocer la evolución de los flujos antropogénicos de PAHs y PCBs en ambos sitios, a lo largo de los últimos 100 años.

## 2. MARCO CONCEPTUAL

### 2.1. $^{210}\text{Pb}$ como marcador cronológico

El  $^{210}\text{Pb}$  ( $t_{1/2}=22.3$  años) es un radionúclido natural subproducto de la cadena de decaimiento del  $^{238}\text{U}$ . Es encontrado en los sedimentos (Figura 1) debido a su formación in situ ( $^{210}\text{Pb}$  soportado= $^{210}\text{Pb}_{\text{sop}}$ ), y como resultado de la precipitación atmosférica ( $^{210}\text{Pb}$  en exceso o no soportado= $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ ).

El  $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$  es producido mediante el decaimiento de  $^{222}\text{Rn}$  el cual emana del suelo debido al decaimiento de  $^{226}\text{Ra}$  y es suministrado a los sistemas acuáticos mediante precipitación atmosférica y a través de escurrimiento y erosión (Baxter et al., 1981).

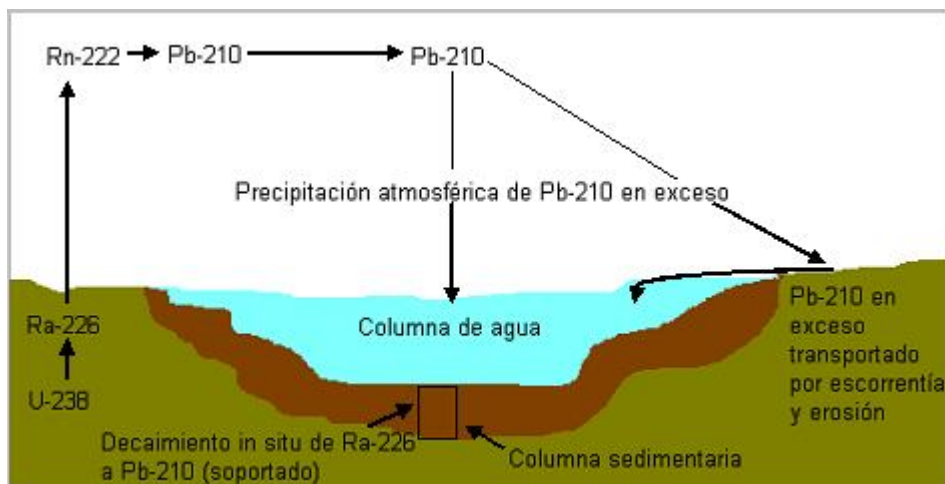


Figura 1. Ciclo de  $^{210}\text{Pb}$

Generalmente, el  $^{210}\text{Pb}$  provee un método confiable de fechado de los sedimentos depositados en los últimos 100-150 años (Krishnaswami et al., 1971), periodo de tiempo durante el cual han sido observados cambios ambientales apreciables ocurridos debido a la industrialización.

La geocronología con  $^{210}\text{Pb}$  está basada en el patrón de desintegración radiactiva de  $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$  respecto a la profundidad de la columna sedimentaria. La ley de decaimiento exponencial describe este comportamiento a través del tiempo como sigue (Appleby, 1998):

$$^{210}\text{Pb}_{(z)} = ^{210}\text{Pb}_{(0)} e^{-\lambda t}$$

Donde  $^{210}\text{Pb}_{(0)}$  es la actividad de  $^{210}\text{Pb}$  en la capa superficial del sedimento,  $^{210}\text{Pb}_{(z)}$  es la actividad a la profundidad  $z$ , y  $\lambda$  es la constante de decaimiento ( $0.03114 \text{ año}^{-1}$ ). Esta ecuación asume un suministro constante de  $^{210}\text{Pb}$  y partículas al sedimento, así como una migración post-depositacional de  $^{210}\text{Pb}$  insignificante dentro de la columna sedimentaria.

## 2.2. $^{137}\text{Cs}$

El  $^{137}\text{Cs}$  ( $t_{1/2}=30.14$  años) es comúnmente usado para corroborar el fechado con  $^{210}\text{Pb}$ , dado que estos radiotrazadores proveen dos mediciones distintas de los mismos procesos de enterramiento ocurridos en un núcleo sedimentario. El radionúclido artificial  $^{137}\text{Cs}$  está presente en el ambiente debido principalmente a la precipitación atmosférica radiactiva a consecuencia de las pruebas de armas termonucleares. La precipitación atmosférica de  $^{137}\text{Cs}$  comenzó a estar presente a escala global a principios de los años 1950s, alcanzando su punto máximo en el año de 1962-1964 y disminuyendo rápidamente después de la implementación del tratado internacional de prohibición de pruebas de armas termonucleares (Delaune et al., 1978). La historia de esta precipitación atmosférica es frecuentemente conservada en los registros sedimentarios, y donde éste es el caso, el valor máximo de la actividad de  $^{137}\text{Cs}$  en el registro sedimentario puede ser usado para identificar la profundidad correspondiente al periodo máximo de actividad en las pruebas nucleares (Walling y He, 1992). Algunas veces, particularmente en

Europa y en la Unión Soviética, se encuentra un registro sustancial de la precipitación atmosférica de  $^{137}\text{Cs}$  debido a la explosión del reactor nuclear en Chernobyl en 1986, y donde esto ocurre, el registro sedimentario puede también contener un segundo pico que puede ser usado para identificar la profundidad correspondiente al año 1986 (Sugai et al., 1994).

### **2.3. Carbono en ecosistemas acuáticos costeros**

A nivel mundial se ha estudiado poco el ciclo del carbono en aguas costeras. Aunque existe poca información, algunos datos generados por modelos sugieren que las zonas costeras pueden captar entre 0.6 a 0.8 Gt C/año (INE, 2007).

#### **2.3.1. Carbono orgánico**

Los márgenes costeros juegan un papel importante en el ciclo de carbono orgánico ( $\text{C}_{\text{org}}$ ), dado que el enterramiento del 80% del  $\text{C}_{\text{org}}$  global ocurre en sistemas marinos someros (Berner, 1989; Hedges y Keil, 1995; Tesi et al., 2007). El carbono orgánico ingresa a los sistemas acuáticos a través de dos rutas: mediante producción primaria (ruta autóctona) y debido a descargas directas desde el continente, como las descargas de aguas residuales y la escorrentía (ruta alóctona).

La importancia de la materia orgánica radica en que una vez que es enterrada en los sedimentos, el oxígeno que debería ser usado para producir  $\text{CO}_2$  durante la descomposición bacteriana, permanece en la atmósfera. Así, el enterramiento del carbono resulta en una disminución del consumo de  $\text{O}_2$  atmosférico y consecuentemente disminuye la emisión de  $\text{CO}_2$  a la atmósfera (Rapoport, 1997). Conocer la capacidad de preservación de carbono orgánico en los ecosistemas costeros del país es prioritario, ya que esta información contribuirá al mejor entendimiento del ciclo global del carbono que está íntimamente ligado al cambio climático.

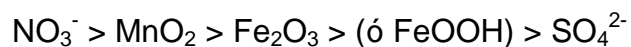
Adicionalmente, la materia orgánica funciona como acarreador de contaminantes al sedimento, debido a su capacidad de absorción y adsorción, por lo tanto es utilizada como normalizador de las concentraciones de diversos

compuestos presentes en la columna sedimentaria (ej. POPs: Sweetman et al., 2005; y metales: Chester, 2000).

### **2.3.1.1. Diagénesis de la materia orgánica**

La diagénesis de la materia orgánica es el proceso mediante el cual la materia orgánica en los sedimentos es alterada por procesos biológicos (ingestión de sedimentos por gusanos), físicos (deseccación compactiva de los fangos de arcilla) y bioquímicos (descomposición bacteriana) (Tissot y Welte, 1978; Hunt, 1979).

Durante la descomposición bacteriana se produce una secuencia de reacciones que involucra una serie sucesiva de oxidantes (o aceptores de electrones) entre los cuales el  $O_2$  es el oxidante primario. Sin embargo, cuando el  $O_2$  disuelto se ha consumido y el potencial redox ha disminuido lo suficiente para favorecer al oxidante más eficiente, la descomposición de la materia orgánica puede continuar por medio de fuentes de oxidantes secundarios (diagénesis subóxica), que son utilizados en el orden siguiente (Chester, 2000):



La secuencia de reacciones se muestra en la Tabla 1.

La degradación de materia orgánica sedimentaria es uno de los factores responsables del establecimiento de una zona vertical de condiciones de reducción. La disminución del potencial redox en los sedimentos con la profundidad y la consecuente disolución de los óxidos de Fe y Mn que son utilizados como oxidantes secundarios provocan el desplazamiento de las especies reducidas de ambos metales hacia la superficie de la columna sedimentaria, en la cual, si existen condiciones óxicas, pueden volver a oxidarse y precipitar como óxidos de Fe y Mn (Tessier et al., 1996). Inmediatamente después de su formación los óxidos de Fe y Mn son capaces de capturar metales de transición no detríticos tales como Pb, Cr y Cu (en oxihidróxidos de Fe) y Zn, Cd y Pb (en oxihidróxidos de Mn) (Santschi et al., 1990). La captura de metales, por coprecipitación y/o adsorción sobre los óxidos de Fe y Mn puede causar altas concentraciones de metales removilizados en una zona óxica bien definida (Presley y Trefry, 1980). Las condiciones redox (definidas por el potencial redox



Eh) de los sedimentos están limitadas por la tasa de suministro de la materia orgánica (producción primaria u otras fuentes) y la velocidad a la que ésta se acumula (tasa de acumulación de materia orgánica) (Ruiz y Sánchez, 2009).

Tabla 1. Reacciones de la diagénesis

*Proceso	Reacción
1	$(\text{CH}_2\text{O})_{106} (\text{NH}_3)_{16} (\text{H}_3\text{PO}_4) + 138\text{O}_2 \longrightarrow 106\text{CO}_2 + 16\text{HNO}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
2	$(\text{CH}_2\text{O})_{106} (\text{NH}_3)_{16} (\text{H}_3\text{PO}_4) + 236\text{MnO}_2 + 472\text{H}^+ \longrightarrow 236\text{Mn}^{+2} + 106\text{CO}_2 + 8\text{N}_2 + \text{H}_3\text{PO}_4 + 366\text{H}_2\text{O}$
3a	$(\text{CH}_2\text{O})_{106} (\text{NH}_3)_{16} (\text{H}_3\text{PO}_4) + 94.4\text{HNO}_3 \longrightarrow 106\text{CO}_2 + 42.4\text{N}_2 + \text{H}_3\text{PO}_4 + 177.2\text{H}_2\text{O}$
3b	$(\text{CH}_2\text{O})_{106} (\text{NH}_3)_{16} (\text{H}_3\text{PO}_4) + 84.8\text{HNO}_3 \longrightarrow 106\text{CO}_2 + 55.2\text{N}_2 + 16\text{NH}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4 + 148.4\text{H}_2\text{O}$
4	$(\text{CH}_2\text{O})_{106} (\text{NH}_3)_{16} (\text{H}_3\text{PO}_4) + 212\text{Fe}_2\text{O}_3$ (o $424\text{FeOOH}$ ) $+ 848\text{H}^+ \longrightarrow 424\text{Fe}^{2+} + 106\text{CO}_2 + 16\text{NH}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4 + 530\text{H}_2\text{O}$ (o $742\text{H}_2\text{O}$ )
5	$(\text{CH}_2\text{O})_{106} (\text{NH}_3)_{16} (\text{H}_3\text{PO}_4) + 53\text{SO}_4^{2-} \longrightarrow 106\text{CO}_2 + 16\text{NH}_3 + 53\text{S}^{2-} + \text{H}_3\text{PO}_4 + 106\text{H}_2\text{O}$
6	$(\text{CH}_2\text{O})_{106} (\text{NH}_3)_{16} (\text{H}_3\text{PO}_4) \longrightarrow 53\text{CO}_2 + 53\text{CH}_4 + 16\text{NH}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4$

\* La reacción 1 ocurre en ambientes óxicos, las reacciones 2-4 en ambientes subóxicos y las reacciones 5-6 en ambientes anóxicos. Si la nitrato-reducción ocurre durante la reacción 3a se podría esperar que la reducción del nitrato y del  $\text{MnO}_2$  ocurran simultáneamente. Alternativamente si la nitrato-reducción ocurre durante la reacción 3b, entonces el  $\text{MnO}_2$  es aparentemente reducido antes que el nitrato. Después que se ha consumido todo el nitrato y  $\text{MnO}_2$  lábil, la oxidación continúa mediante la reducción de óxido de hierro (reacción 4) y la sulfato-reducción (reacción 5) (Froelich et al., 1979).

### 2.3.2. Carbono inorgánico

El carbono inorgánico ( $\text{CaCO}_3$ ) es un constituyente presente en los sedimentos, su origen puede ser autigénico (formación in situ, precipitación directa del agua de mar, procesos pedogénicos) y/o biogénico (organismos que secretan  $\text{CaCO}_3$  o que lo utilizan para formar sus caparazones, tales como: equinodermos, moluscos, algas, foraminíferos, briozoarios y corales). El carbono inorgánico es un diluyente importante (algunas veces acarreador) de las concentraciones de metales en el sedimento (Loring y Rantala, 1992).

### 2.4. Contaminantes orgánicos persistentes (POPs)

El Instituto Nacional de Ecología en México (INE) ha definido a los contaminantes orgánicos persistentes (POPs por sus siglas en inglés) como una subclase de PBTs (Sustancias Persistentes Tóxicas y Bioacumulables), las cuales poseen características tóxicas, son persistentes, bioacumulables y son propensas

al transporte atmosférico de largo alcance (INE, 2008). Estos compuestos son ubicuos en el ambiente, han sido detectados en áreas tanto tropicales como polares y en una amplia variedad de ambientes, como sedimento, suelo, agua, aire, e incluso en organismos acuáticos y en seres humanos (Iwata et al., 1993; Kannan et al., 1997; Tanabe, 2000; Tanabe et al., 2000).

#### **2.4.1. Hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs)**

Los hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs) son compuestos orgánicos que consisten en 2 o más anillos aromáticos fusionados (IARC, 1987); son considerados como contaminantes orgánicos persistentes, se encuentran ampliamente distribuidos en la naturaleza y se consideran tóxicos, carcinogénicos y mutagénicos (Countway et al., 2003; Sharma et al., 2007). La Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (USEPA, 1993) ha identificado 16 PAHs como contaminantes prioritarios: acenafteno, acenaftileno, antraceno, benzo(a)antraceno, benzo(ghi)perileno, benzo(a)pireno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k+j)fluoranteno, criseno, dibenzo(ah)antraceno, fluoranteno, fluoreno, indeno(1, 2, 3-cd)pireno, naftaleno, fenantreno y pireno.

Los PAHs pueden provenir tanto de fuentes antropogénicas como naturales. Sus orígenes se clasifican en pirogénico, petrogénico y diagenético (Tolosa et al., 2004; Sanders et al., 2002). En la Tabla 2 se enlistan algunos de los procesos que dan origen a los PAHs.

Tabla 2. Origen de los PAHs

Origen	Tipo de PAH	Proceso	Referencia
Pirogénico	Altos porcentajes de PAHs con 4 ó más anillos aromáticos	- Combustión incompleta de combustibles fósiles y otros materiales orgánicos - Emisiones vehiculares	Benner et al., (1990)
		- Licuefacción y gasificación de carbón - Craqueo de petróleo - Incineración de desechos - Producción de coque, carbón negro, alquitrán de hulla y asfalto - Emisiones industriales y calefacciones domésticas	Guo et al., (2006) McCready et al., (2000) Göbel et al., (2007)
Petrogénico	Altos porcentajes de PAHs con 3 ó menos anillos aromáticos	- Liberación de hidrocarburos a través de filtraciones geológicas - Derrames de petróleo crudo y productos refinados	Benner et al., (1990)
Diagenético	Perileno	- Derivado de precursores biológicos incluyendo restos de plantas en condiciones reducidas o anóxicas durante el proceso de diagénesis	Bouloubassi y Saliot, (1993)

Varios estudios muestran que los escurrimientos urbanos son la mayor fuente de hidrocarburos para los ambientes costeros (Raoux et al., 1999; Ngabe et al., 2000). Debido a su naturaleza hidrófoba y a su baja solubilidad en agua, los PAHs son fácilmente adsorbidos por las partículas y finalmente acumulados en los sedimentos. Este proceso de adsorción-sedimentación es continuo a través del tiempo; por lo tanto los sedimentos pueden actuar como registros de entradas de estos y otros contaminantes (Kannan, 2005).

#### 2.4.2. Bifenilos policlorinados (PCBs)

Los bifenilos policlorinados (PCBs) son compuestos químicos que comprenden una molécula de bifenilo clorada de composición química  $C_{12}H_{10}Cl_n$ . Teóricamente existen 209 congéneres de PCBs con diferentes grados de cloración que van desde 21% hasta 68% (Piazza et al., 2009). Los PCBs fueron designados como contaminantes orgánicos persistentes (POPs) en la Convención de Estocolmo el 22 de mayo de 2001 (Harrad et al., 1994; Ren et al., 2007). Los PCBs son ubicuos en el ambiente debido a su transporte atmosférico de largo

alcance (Sahu et. al., 2008). Después del inicio de la manufacturación comercial de PCBs en 1929 (Jones y de Voogt, 1999), han sido usados extensamente como fluidos dieléctricos, enfriadores (Yang et al., 2008), lubricantes en transformadores eléctricos y electrónicos, capacitores, fluidos de intercambio hidráulico y de calor (Ross et a., 2004; Xing et al., 2009), ablandadores para pinturas y pegamentos, agentes de laminación en producción de papel, retardantes de incendios, en tintas, aceites, pinturas, papel de autocopias, plásticos, insecticidas, agentes de moldeado en cemento y yeso (Piazza et al., 2009). Se han usado también en ceras comerciales, fluidos de transformadores no inflamables y resinas (Sahu et. al., 2008). Aunque la producción y uso de PCBs fueron prohibidos en todo el mundo desde principios de los años 70s, ha sido registrado que hasta el año 2002 se produjeron de manera ilegal más de 1.3 millones de toneladas de PCBs (Breivik et al., 2002). La contaminación por PCBs ha sido identificada y registrada alrededor de todo el mundo, incluso en zonas donde no han sido producidos ni utilizados, como la Antártida y la zona Ártica (Xing et al., 2009).

Los PCBs existen en la naturaleza en forma de gas y se unen a las partículas, siendo la temperatura una variable importante que afecta esta partición (Schwarzenbach et al., 2003). Estos compuestos entran en el ambiente acuático por medio de una variedad de fuentes que incluyen depósito directo desde la atmósfera, escurrimiento desde el continente, y descargas residuales industriales y municipales (Samara et al., 2006; Totten et al., 2006; Davis et al., 2007). Una vez que son liberados en el ambiente acuático, son fácilmente adsorbidos en las partículas y posteriormente se incorporan a los sedimentos debido a su baja solubilidad en agua y a su naturaleza hidrofóbica (Sahu et. al., 2008).

## **2.5. Susceptibilidad magnética (SM)**

La susceptibilidad magnética del sedimento es un factor que representa la capacidad que una muestra tiene de ser magnetizada por un campo magnético. Ésta es representada como la suma de las susceptibilidades magnéticas de minerales ferrimagnéticos, ferromagnéticos, antiferrimagnéticos, paramagnéticos y

diamagnéticos (Dearing, 1999). La clasificación de los materiales respecto a su capacidad para magnetizarse se presenta en la Tabla 3.

Los minerales ferromagnéticos (fuertemente magnetizables) incluyen magnetita, hematita, óxidos de hierro y titanio, pirrotita, maghemita, greigita y goethita. Los minerales paramagnéticos y otras sustancias (moderadamente magnetizables) incluyen una amplia colección de sustancias que contienen iones  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  o  $Mn^{2+}$ . Estos pueden incluir minerales arcillosos (clorita, esmectita y glauconita), carbonatos de hierro y manganeso (siderita, rodocrosita), silicatos ferromagnesianos (olivino, anfíboles, piroxenos, etc.), así como una variedad de mineraloides oxihidróxido-férricos (Oldfield et al., 1978; Thompson et al., 1980; Snowball y Thompson, 1990; Sandgren y Fredskild, 1991).

Tabla 3. Comportamiento magnético y susceptibilidad magnética.

Tipo de material	Susceptibilidad
Ferromagnético	Positiva fuerte. Ej. Fe, Ni, Cr
Ferrimagnético	Positiva fuerte. Algunos óxidos de Fe y sulfuros, Ej.
	Magnetita, maghematita, pirrotita
Antiferromagnético	Positiva moderada. Algunos óxidos de Fe, Ej. hematita
Paramagnético	Positiva débil. Muchos minerales que contienen Fe y sales.
	Ej. Sulfato ferroso
Diamagnético	Negativa débil. Ej. Agua, materia orgánica, plásticos,
	cuarzos, carbonato de calcio, feldespatos

En sedimentos marinos las causas principales de las variaciones en la susceptibilidad magnética son cambios en la cantidad y naturaleza del material terrígeno que llega al sitio de depósito y cambios en el tamaño de grano (Verosub y Roberts, 1995).

## 2.6. Tamaño de grano

La habilidad que poseen los sedimentos de absorber y adsorber contaminantes orgánicos e inorgánicos depende en gran medida de la distribución del tamaño de grano (Horowitz, 1991). Generalmente, las concentraciones y distribuciones de oligoelementos (Loring y Rantala, 1992), POPs (Karickhoff et al., 1979) y materia orgánica (Dickens et al., 2006) se incrementan cuando disminuye el tamaño de grano del material sedimentario.

## 2.7. Metales de referencia

El contenido metálico encontrado en los sedimentos marinos puede reflejar un grupo de diversos procesos naturales (desde erosión hasta diagénesis temprana) e influencias antropogénicas (Turekian y Wedepohl, 1961; Bruland et al., 1974; Word y Mearns, 1979; Stull et al., 1986) La acumulación de componentes metálicos tanto naturales como antropogénicos en los sedimentos ocurre simultáneamente (Loring y Rantala, 1992), lo cual complica la evaluación de sedimentos potencialmente contaminados (Schiff y Weisberg, 1999). Las técnicas de normalización se usan para reducir el efecto de las variaciones mineralógicas naturales de los metales y el cambio en el tamaño de grano, para poder comparar entre sitios de estudio o niveles de profundidad en la columna sedimentaria. Estas técnicas están basadas en el hecho de que las proporciones de un metal en relación al elemento conservativo son relativamente constantes en la corteza terrestre (Schropp et al., 1990).

El uso de elementos de referencia como trazadores conservativos de las fases que contienen metales de origen natural en el sedimento requiere de varias suposiciones (Luoma, 1990): (a) el elemento de referencia debe covariar en proporción a las concentraciones naturales del metal de interés; (b) ser sensitivo al suministro de fuentes antropogénicas; (c) ser estable y no estar sujeto a influencias ambientales como oxidación/reducción, adsorción/desorción, y otros procesos diagenéticos que puedan alterar su concentración en el sedimento. Algunos elementos conservativos previamente utilizados incluyen: Cr (McMurtry et al., 1995); Li (Loring, 1990); Sc (Lee et al., 1994); Fe (Morse et al., 1993; Herut et al., 1993; Daskalakis y O'Conner, 1995; Tam y Yao, 1998), Al (Bertine y Goldberg, 1977; Martin y Meybeck, 1979; Trefry et al., 1985; Windom et al., 1989; Schropp y et al., 1990), Mn (Loska et al., 1997); y Ti (Horowitz et al., 1988).

En el presente trabajo de tesis fueron considerados como elementos normalizadores, el Al, Fe, Mn y Ti a fin de determinar la potencial contaminación por metales pesados (Cr, Cu, Pb y Zn) en los dos sitios de estudio.

### **3. ANTECEDENTES**

#### **3.1. Antecedentes nacionales**

##### **3.1.1. Carbono orgánico**

Vázquez-Botello et al. (1980) determinaron la concentración del isótopo estable de carbono orgánico ( $\delta^{13}\text{C}$ ) sedimentario en 7 lagunas costeras en el Golfo de México, México. Para la mayoría de las lagunas los valores de  $\delta^{13}\text{C}$  se encontraron en un intervalo de 20.1-23.9 ‰. Sin embargo, anómalamente en 2 de las lagunas estudiadas fueron determinados valores más bajos, -26.8 a 29.3 ‰, que fueron atribuidos a la presencia de carbono orgánico proveniente de fuentes antropogénicas.

Páez-Osuna et al. (1998) estimaron la proporción TCH/TOC (expresada como el porcentaje de carbono orgánico) para indicar la cantidad de materia orgánica derivada de la agricultura y la industria de caña de azúcar en sedimentos del sistema lagunar Altata-Ensenada del Pabellón. Reportaron valores de TCH/TOC entre 7.7 y 26.5% para las regiones más cercanas al mar, y de 20.7 a 43.2% en regiones de aguas interiores (canales y lagunas pequeñas). El estudio mostró que valores altos de TCH/TOC indican la presencia de residuos derivados de la agricultura y la industria de caña de azúcar, así como de descargas de aguas residuales.

Ruiz-Fernández et al. (2002) estudiaron los cambios de flujos de nutrientes (C, N y P) a través del tiempo en perfiles sedimentarios del estuario del río Culiacán. Las proporciones elementales de C:N:P mostraron que el incremento en el flujo de nutrientes inició simultáneamente para C, N y P en 1948 con el desmonte de terrenos para uso agrícola. El aumento en el flujo de nutrientes se dio de manera más importante en la cuenca de drenaje asociada al río Culiacán alrededor de 1970s, a la par del rápido crecimiento de la población en la ciudad de Culiacán. La proporción de C/N,  $\delta^{13}\text{C}$  y  $\delta^{15}\text{N}$  sugirieron que el enriquecimiento de nutrientes en la zona es mayormente influenciado por los desechos urbanos que transporta el río Culiacán.

Ruiz-Fernández et al. (2007) evaluaron las variaciones temporales de las tasas de acumulación sedimentaria y los flujos de C, N y P en 2 núcleos sedimentarios de la laguna Ohuira, en el golfo de California, México. Los autores observaron que la acumulación sedimentaria en el área cercana a los campos de cultivo se ha incrementado ~5 veces con respecto a las condiciones pre-antropogénicas en menos de 20 años, y los flujos de C, N y P se incrementaron casi 10, 10 y 13 veces, respectivamente. Estos incrementos están relacionados con el desmonte de las tierras, represamiento del río Fuerte y prácticas agrícolas, como la fertilización de los terrenos de cultivo. En el sitio mayormente influenciado por condiciones marinas, no fueron observados cambios en la acumulación sedimentaria, aunque los flujos de C, N y P se duplicaron durante los últimos 60 años.

### **3.1.2. Contaminantes orgánicos persistentes (POPs)**

Gutiérrez-Galindo et al. (1996) determinaron las concentraciones de PAHs y PCBs en sedimentos de la Bahía de San Quintín, Baja California, México, para evaluar el nivel de contaminación orgánica. Se encontraron bajas concentraciones totales para ambos contaminantes orgánicos ( $<50 \text{ ng g}^{-1}$  para los PAHs y  $<10 \text{ ng g}^{-1}$  para los PCBs) y se concluyó que estas concentraciones no son nocivas para la biota.

Gutiérrez-Galindo et al. (1998) realizaron un estudio en sedimentos procedentes de la región fronteriza del noroeste de México, a lo largo de la costa sur de California, EUA y la bahía Todos los Santos, Baja California, México a fin de describir el grado de contaminación por PCBs. El intervalo de  $\Sigma\text{PCBs}$  fue de  $0.6\text{-}36 \text{ ng g}^{-1}$ , con un promedio de  $5.6 \text{ ng g}^{-1}$ . Las más altas concentraciones totales de PCBs ( $36.3$  y  $19.72 \text{ ng g}^{-1}$ ) fueron generalmente encontrados en sitios lejanos a la costa, cercanos a la isobata de 60 m, cercanos a un emisor de aguas residuales, y frente al estuario del río Tijuana.



Vázquez-Botello et al. (1998) estudiaron la distribución de PAHs, TOC y la proporción de isótopos estables de carbono en 31 muestras de sedimentos recolectadas en el puerto de Salina Cruz y las áreas marinas adyacentes. Se encontró que las concentraciones de PAHs ( $<10-3200 \text{ ng g}^{-1}$ ) están inversamente relacionadas con la abundancia de arenas en el sedimento, y directamente relacionadas con el contenido de TOC (0.20-3.7%). La proporción de  $\delta^{13}\text{C}$  indicó que la contaminación en el puerto y las áreas adyacentes es originada principalmente por efluentes municipales, descargas desde la refinería local, vertidos de buques, operaciones portuarias y transporte atmosférico.

Macías-Zamora et al. (2002) analizaron las concentraciones de los 16 hidrocarburos aromáticos prioritarios de la EPA, en 32 muestras de sedimentos superficiales en la bahía de Todos Santos, Baja California, México. El intervalo de concentración total de PAHs se encontró entre  $7.3$  y  $816 \text{ ng g}^{-1}$ , con un promedio de  $96 \text{ ng g}^{-1}$ . Se concluyó que el origen principal de estos contaminantes es una combinación de aire urbano e incineración de madera con una ligera influencia de contaminación por petróleo.

Rojas-Avelizapa et al. (2003) analizaron la acumulación de PCBs en suelos contaminados. El intervalo de concentración de PCBs fue de  $47 \times 10^3$  a  $11 \times 10^6 \text{ ng g}^{-1}$ , el 30% de las muestras excedió el límite de 50 ppm ( $50 \times 10^3 \text{ ng g}^{-1}$ ) aceptado internacionalmente para definir desechos peligrosos. Desafortunadamente, los autores no proveen la información acerca de la ubicación de los sitios contaminados.

García-Ruelas et al. (2004) analizaron la concentración de PAHs en 53 sitios de muestreo durante mayo de 1998, desde Guaymas, Sonora hasta Cuyutlán, Colima en la costa del Pacífico mexicano. Los intervalos de concentraciones totales de PAHs se encontraron para Sonora entre  $0.2$  y  $7.5 \text{ ng g}^{-1}$ ; Sinaloa entre  $0.01$  y  $55.3 \text{ ng g}^{-1}$ ; Nayarit entre  $0.5$  y  $26.6 \text{ ng g}^{-1}$ ; Jalisco entre  $1$  y  $38.7 \text{ ng g}^{-1}$  y; Colima entre  $1.9$  y  $42.9 \text{ ng g}^{-1}$ . Se concluyó que el origen principal de

los PAHs es pirolítico y que el promedio de las concentraciones de PAHs encontrado ( $6.9 \text{ ng g}^{-1}$ ) es suficientemente alto para causar efectos biológicos adversos.

Piazza et al. (2008) midieron las concentraciones de PCBs y PAHs en 13 muestras de sedimentos superficiales en 5 regiones de México. Las concentraciones de PCBs totales se encontraron en un intervalo de  $3.18\text{--}621 \text{ ng g}^{-1}$ . Las concentraciones máximas se encontraron en el lago de Chalco, en el área Metropolitana de la Ciudad de México y, esto fue relacionado con la influencia del tráfico y eliminación de residuos urbanos. Los PAHs presentaron concentraciones relativamente bajas ( $14.9\text{--}287 \text{ ng g}^{-1}$ ). Se encontró que el origen de PAHs es una mezcla entre origen petrogénico y pirolítico.

Piazza et al. (2009) estudiaron las tendencias históricas de PCBs en un núcleo sedimentario del lago Espejo de los Lirios, en la Ciudad de México. Se utilizó una cronología derivada de  $^{210}\text{Pb}$ , para reconstruir los flujos históricos de PCBs en el sitio durante ~84 años (1911-1995). Encontraron valores de concentración total de PCBs de 65 a  $256 \text{ ng g}^{-1}$ . El valor máximo en 1977, se interpretó probablemente debido al incremento de emisiones relacionadas al inicio de las actividades industriales a principios de los años '70.

### **3.1.3. Reconstrucciones históricas con $^{210}\text{Pb}$**

Páez-Osuna y Mandelli (1985) aplicaron la técnica de  $^{210}\text{Pb}$  para estimar las tasas de sedimentación (tasa de sedimentación promedio:  $0.93 \text{ cm a}^{-1}$ ) y acumulación (tasa de acumulación promedio:  $0.30 \text{ g cm}^{-2} \text{ a}^{-1}$ ) en un núcleo sedimentario recolectado en la laguna Mitla, al sur del Pacífico mexicano. Reportaron un flujo superficial de materia orgánica de  $262.2 \text{ g cm}^{-2} \text{ a}^{-1}$ , comparable a datos encontrados en 2 marismas en la costa este de EUA (Delaware y Long Island). Por otro lado, interpretaron la presencia de fragmentos de conchas (de 6 a 11 cm de profundidad del núcleo), como evidencia del huracán Tara en el año 1961.

Ruiz-Fernández et al. (2002, 2003, 2004, 2005, 2007 y 2009) usaron el método de fechado con  $^{210}\text{Pb}$  para estudiar cambios en tasas de acumulación y sedimentación en núcleos sedimentarios en diversos sistemas acuáticos de México. Estudiaron variaciones temporales en los flujos de nutrientes en sedimentos del río Culiacán (Ruiz-Fernández et al., 2002) y la laguna Ohuira, en el Golfo de California, México (Ruiz-Fernández et al., 2007); analizaron la variabilidad de flujo de metales pesados en núcleos sedimentarios del río Culiacán (Ruiz-Fernández et al., 2003) y el Golfo de Tehuantepec en el Sur del Pacífico mexicano (Ruiz-Fernández et al., 2004); determinaron cambios en las tasas de sedimentación en el Golfo de Tehuantepec (Ruiz-Fernández et al., 2009) y en el lago Espejo de los Lirios localizado en la Zona Metropolitana de la Ciudad de México (ZMCM) (Ruiz-Fernández et al., 2005).

#### **3.1.4. Susceptibilidad magnética (SM)**

Ruiz-Fernández et al. (2005) determinaron la susceptibilidad magnética (SM), mineralogía y contenido de metales conservativos en una secuencia sedimentaria del lago Espejo de los Lirios localizado en la Zona Metropolitana de la Ciudad de México (ZMCM), a fin de identificar la procedencia de los sedimentos, evidenciando que la deforestación y erosión del suelo en la cuenca, representa una de las consecuencias directas del crecimiento urbano de la ZMCM en los últimos 60 años.

Michaud et al. (2006) determinaron la SM en 44 núcleos sedimentarios provenientes del lago de Chapala, México. Encontraron un intervalo de SM de  $400\text{-}2000 \times 10^{-9}$  SI y en algunas capas del sedimento hasta  $>4000 \times 10^{-9}$  SI. Análisis con microscopio electrónico mostraron que el principal mineral responsable por la susceptibilidad magnética en la zona es titanio-magnetita. Se concluyó que los altos valores de SM se deben a cambios en las condiciones redox, lo que causa la transformación de oxihidróxidos de Fe (baja SM) en magnetita y/o sulfatos magnéticos (alta SM).

Carranza-Edwards et al. (2005) analizaron el contenido de SM junto con otros parámetros de caracterización sedimentaria (elementos mayoritarios, materia orgánica, carbonatos), en 69 muestras de sedimentos recolectadas en el cañón submarino Quetzala en la Plataforma Continental frente a las costas del estado de Guerrero, México. Los resultados de SM mostraron una distribución heterogénea, con un valor máximo de  $80 \times 10^{-6}$  SI, no se observó correlación con  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , lo cual sugiere ausencia de minerales magnéticos y/o paramagnéticos.

## **3.2. Antecedentes internacionales**

### **3.2.1. Carbono orgánico**

Zimmerman y Canuel (2000) examinaron indicadores orgánicos e inorgánicos en un núcleo de 3 m recolectado de la Bahía Chesapeake, EUA, para determinar como han cambiado las fuentes de materia orgánica durante los últimos 3 siglos debido a incrementos de la influencia antropogénica en la región. El sedimento mostró que existe un marcado incremento en el porcentaje de carbono orgánico de ~35% a 50% ocurrido entre 1934 y 1948. Esta transición es probablemente debida a un incremento de estado anóxico del fondo del agua que es indicado por un cambio abrupto de la especiación de azufre.

Ogrinc et al. (2005) determinaron la composición isotópica elemental de C y N en material orgánico de sedimentos superficiales y núcleos sedimentarios recolectados en el golfo de Trieste. Se estimó que la contribución terrestre de materia orgánica era de alrededor de 90% en la desembocadura boca del río Isonzo y descendía ~10% en el centro del golfo. En la parte sur del golfo, se encontró un aporte fluvial de carbono orgánico más pequeño (32-44%).

Hu et al. (2006) analizaron los contenidos de carbono orgánico y nitrógeno total y las proporciones isotópicas de carbono ( $\delta^{13}\text{C}$ ) y nitrógeno ( $\delta^{15}\text{N}$ ) en 37 muestras de sedimentos superficiales del estuario del río Pearl al sur del Mar Meridional de China. Los valores de  $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$  (-24.8 ‰ a -22.0 ‰) indicaron que la

materia orgánica sedimentaria es derivada tanto de fuentes marinas como terrestres. Las composiciones de  $\delta^{15}\text{N}$  se encontraron entre 3.9‰ y 6.4‰. Los contenidos de  $C_{\text{org}}$ ,  $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$  y  $\delta^{15}\text{N}$  indicaron una depositación mayor de materia orgánica particulada terrestre y una más baja productividad primaria debido al aumento de turbidez en el río Pearl.

### **3.2.2. Reconstrucciones históricas con $^{210}\text{Pb}$ de la acumulación de compuestos orgánicos persistentes**

Mayashita et al. (2000) determinaron las concentraciones de PAHs y PCBs en núcleos sedimentarios fechados, recolectados en la bahía de Tokio, Japón. La tasa de sedimentación encontrada fue  $1 \text{ cm año}^{-1}$ , la tasa de acumulación  $0.5 \text{ g cm}^{-2} \text{ año}^{-1}$ . Los intervalos de las concentraciones de  $\Sigma\text{PCBs}$  y  $\Sigma\text{PAHs}$  fueron 2-151  $\text{ng kg}^{-1}$  y 38-2010  $\text{ng kg}^{-1}$ , respectivamente. Los autores concluyeron que las concentraciones de ambos contaminantes se vieron incrementadas desde finales de los '70 hasta inicios de los '80.

Santschi et al. (2001) realizaron la reconstrucción histórica con  $^{210}\text{Pb}$  de la contaminación por PAHs, PCBs, DDTs y metales pesados en 3 núcleos sedimentarios recolectados en el golfo de México en EUA. Se encontraron tasas de sedimentación de 0.38 a  $1.1 \text{ cm año}^{-1}$ ; tasas de acumulación de 0.16 a  $1.4 \text{ g cm}^{-2} \text{ año}^{-1}$ . En general, fueron encontradas bajas concentraciones para los contaminantes orgánicos ( $\Sigma\text{PAHs}$ : 0.32-6.26  $\mu\text{g kg}^{-1}$ ;  $\Sigma\text{PCBs}$  0.0068-0.028  $\mu\text{g kg}^{-1}$ ), excepto para  $\Sigma\text{PAHs}$  en el sitio más cercano a la costa.

Kannan et al. (2005) analizaron 11 núcleos sedimentarios de lagos en Michigan, EUA, a fin de determinar tendencias espaciales y temporales en la acumulación y las fuentes de PAHs. Registraron tasas de acumulación de 240-3480  $\text{g cm}^{-2} \text{ año}^{-1}$ . Encontraron un intervalo muy grande en los valores de  $\Sigma\text{PAHs}$ : <50-16900  $\text{ng kg}^{-1}$ . Las altas concentraciones totales de PAHs fueron atribuidas a la alta densidad de población en la zona.

Giuliani et al. (2008) evaluaron la historia de la contaminación con hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs), las fuentes y su potencial tóxico en núcleos sedimentarios recolectados en 9 lagunas centrales de Vietnam, mediante el método de fechado con  $^{210}\text{Pb}$ . Las tasas de sedimentación y acumulación variaron de  $0.09\text{-}0.6\text{ cm año}^{-1}$  y  $0.06\text{-}0.56\text{ g cm}^{-2}\text{ a}^{-1}$ , respectivamente. El intervalo de concentraciones totales de PAHs se encontró entre 103 y  $697\text{ ng g}^{-1}$ . Se concluyó que las concentraciones de  $\Sigma\text{PAHs}$  en las 9 lagunas están por debajo del nivel umbral de efectos nocivos para la biota ( $870\text{ ng g}^{-1}$ ).

### **3.2.3. Susceptibilidad magnética (SM)**

Rey et al. (2000) determinaron la SM en 200 muestras de sedimentos superficiales de las Rías Baixas (Vigo y Pontevedra) en la costa de España. Los valores de SM variaron entre  $-1\times 10^{-7}$  y  $10\times 10^{-7}$  unidades SI. Los valores más elevados se encontraron en los sitios más profundos y donde la fracción fina del sedimento es mayor. Los valores más bajos de SM se situaron en la costa, en zonas de menor profundidad con sedimento principalmente arenoso carbonatado de origen biogénico.

Liu et al. (2010) determinaron la SM en 168 muestras de sedimentos superficiales del Mar del Sur de China. Analizaron la muestra completa, la fracción fina y la fracción gruesa por separado. Los valores de SM encontrados variaron de  $0.5\times 10^{-7}$  a  $2.3\times 10^{-6}$  SI;  $1.7\times 10^{-8}$  a  $3.9\times 10^{-6}$  SI y entre  $-5.2\times 10^{-7}$  y  $1.7\times 10^{-6}$  SI, respectivamente. Se concluyó que la SM medida tanto en la fracción gruesa del sedimento ( $>63\text{ }\mu$ ) como en la muestra completa está frecuentemente afectada por contenido de cuarzo y carbonatos que funcionan como diluyentes de la SM, ya que son materiales diamagnéticos. Por lo tanto, la fracción fina del sedimento ( $<63\text{ }\mu$ ) es más efectiva para determinar su origen y distribución.

#### **4. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA**

1- El Programa Mexicano del Carbono ha determinado la escasez de información con relación a los inventarios de carbono en sistemas acuáticos costeros (Muhlia y García-Oliva, 2008). El presente trabajo pretende contribuir a la generación de información sobre los inventarios de carbono en la plataforma costera, influenciada por descargas fluviales.

2- Diversos trabajos han demostrado que el río Santiago se encuentra contaminado por los desechos industriales de diversas actividades realizadas a lo largo de su cuenca; sin embargo, se desconoce la magnitud de la influencia que esta contaminación de origen terrestre puede tener sobre el medio marino. En México, son escasos los trabajos de investigación sobre la contaminación de compuestos orgánicos persistentes en el medio marino, así que el presente trabajo contribuye a enriquecer el conocimiento sobre este tema, en dos sitios influenciados por las descargas de dos ríos con grados distintos de antropización.

## **5. OBJETIVOS**

### **5.1 Objetivo general**

Reconstruir la historia de la acumulación de carbono orgánico y compuestos orgánicos persistentes (PAHs y PCBs) en dos sitios de la plataforma continental del Pacífico mexicano, influenciados por descargas fluviales con diferente grado de antropización.

### **5.2 Objetivos específicos**

- Determinar los cambios en las tasas de sedimentación y acumulación sedimentaria, ocurridos durante los últimos 100 años, en dos núcleos recolectados en la zona costera del Pacífico Mexicano.

- Estimar los inventarios y cambios históricos en los flujos de  $C_{org}$  en los sitios de estudio durante los últimos 100 años.

- Determinar los cambios históricos de las concentraciones y flujos de compuestos orgánicos persistentes (PCB y PAH) en los núcleos sedimentarios estudiados.

- Estimar las concentraciones de metales pesados (Cr, Cu, Pb y Zn) en las muestras sedimentarias.

- Determinar la influencia que tienen las actividades económicas principales que se desarrollan en la cuenca de drenaje, con los resultados obtenidos.



## 6. MÉTODOS

### 6.1 Muestreo

Los núcleos sedimentarios fueron recolectados del 21-29 de agosto de 2007 en el “cruceiro oceanográfico Tehua V” a bordo del B/O El Puma frente a la desembocadura de los ríos Papagayo y Santiago. Para su recolección, se utilizó un nucleador de gravedad tipo Reyneck (nucleador de caja). La ubicación geográfica (Fig. 1) y la profundidad de muestreo de cada sitio se presentan en la Tabla 4.

Tabla 4. Ubicación geográfica y profundidad de recolección de los núcleos sedimentarios en los sistemas acuáticos de interés.

Sistema acuático	Latitud norte	Longitud oeste	Profundidad de recolección (m)
Río Papagayo	16°40.661	99°40.146	19.8
Río Santiago	21°30.019	105°16.92	48.1



Figura 2. Ubicación geográfica de los sitios de muestreo

### **6.1.1. Área de estudio**

#### **6.1.1.1. Río Papagayo**

El río Papagayo, tiene una longitud de 131 km, un escurrimiento medio anual de 4,487.2 mm y un área de cuenca de 7,067 km<sup>2</sup>. Tiene como afluentes los ríos San Juan, Carrizal, Potreros, Petaquillas y Omitlán (SAGARPA, 2005) y desemboca en el municipio de Acapulco de Juárez en el estado de Guerrero. El clima en el municipio es predominantemente subhúmedo cálido con una temperatura media anual de 28°C, la precipitación pluvial varía entre 1,500 y 2,000 mm anuales. Acapulco de Juárez es uno de los destinos turísticos más importantes en la costa del Pacífico mexicano y ocupa el tercer sitio en atracción turística a nivel nacional (Ortiz et al., 2005). Entre las principales actividades industriales en el área destacan la generación de energía eléctrica y la Industria aceitera, aunque también se encuentran establecidas otras industrias menores como: embotelladoras de refrescos, pasteurizadoras, una fábrica de cemento, una fábrica de jabón, entre otras (INAFED, 2005). La agricultura desarrollada en el municipio, incluye el cultivo de tomate, jitomate, maíz, sandía, frijol, chile verde y melón.

#### **6.1.1.2. Río Santiago**

El río Santiago forma parte del sistema Lerma-Chapala-Santiago, la cual cubre un área total de 124,520 km<sup>2</sup> y constituye la cuenca hidrológica más grande de México, desemboca en las costas de Nayarit, en el municipio de San Blas. El río Santiago tiene una longitud de 450 km, desde su fuente en el lago Chapala a 1521 m sobre el nivel del mar (Secretaría de Recursos Hidráulicos, 1965).

Desde el punto de vista geomorfológico, la desembocadura del río Santiago es una amplia llanura pluvial (Galavís y Gutiérrez, 1989). Esta área es caracterizada por un clima cálido subhúmedo, con lluvias en verano y un rango térmico de 6.5 °C. La temperatura media anual en la región es de 26.6 °C, siendo los meses más fríos enero y febrero (23 °C) y el mes más cálido junio (29.5°C). La precipitación anual es de 1267.4 mm, abril es el mes más seco (3.8 mm), mientras que agosto es el mes más húmedo (371.6 mm) (García, 1988).

Las aguas superficiales y los acuíferos que subyacen en la cuenca son utilizadas repetida e intensamente por un sistema agropecuario, agroindustrial e industrial y una población crecientemente asentada en zonas urbanas. Rodríguez-Batista y Cota Yáñez (2006) han declarado que la carencia de plantas de tratamiento para aguas servidas y el inadecuado funcionamiento de los sistemas productivos que existen en la zona están provocando una creciente contaminación que amenaza la integridad de los ecosistemas y la salud humana.

El río Santiago, recibe aguas de los vertidos industriales y domésticos de las zonas urbanizadas de la región de Guadalajara, en especial del municipio ribereño El Salto (COMDA, 2009), donde se ubica el Parque Industrial Guadalajara, en el cual desde 1967 se han instalado varias empresas relevantes: Celulosa y Derivados (química y textil), Polisac (plásticos), Aceros Industrial (Metal mecánica), Champiñones de Guadalajara (alimenticia), Industrias Petroquímicas Mexicanas (Petroquímica), Euzkadi (Llantas), Maquiladora de Oleaginosas (aceitera), IBM y Hitachi (empresas electrónicas) entre otras (Rodríguez-Batista y Cota Yáñez, 2006).

## **6.2. Análisis de laboratorio**

### **6.2.1. Análisis de $^{210}\text{Pb}$**

El  $^{210}\text{Pb}$  total ( $^{210}\text{Pb}_{\text{tot}}$ ) fue determinado mediante espectrometría alfa a través de su nieto, el  $^{210}\text{Po}$ , asumiendo que se encuentran en equilibrio secular. Se pesaron 0.5 gramos de sedimento seco y pulverizado en un recipiente de teflón con cerradura hermética y se le agregaron 0.050 g de  $^{209}\text{Pb}$  como trazador de eficiencia de recuperación. Posteriormente, se sometió a digestión en una mezcla de ácidos ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$  y  $\text{HF}$ ), en una proporción 5:4:1 (Loring y Rantala, 1992), sobre una plancha de calentamiento a 150 °C durante 12-15 horas.

Una vez digerida la muestra se dejó enfriar, se destapó el recipiente, se enjuagó la tapa con  $\text{HCl}$  concentrado y se unió al contenido inicial. Posteriormente, el recipiente se volvió a colocar sobre la plancha de calentamiento, esta vez a 80 °C hasta la completa evaporación del digerido. Se añadió  $\text{HCl}$  concentrado y se volvió a evaporar hasta sequedad; este proceso se repitió 3 veces, para asegurar

que todo el  $\text{HNO}_3$  remanente en la muestra sea removido. Después se removió la muestra con  $\text{HCl}$  0.5 N enjuagando bien el contenedor y la solución se colocó en un tubo de centrífuga, aforando a 40 ml con  $\text{HCl}$  0.5 N. Se centrifugó por 10 minutos, y el sobrenadante se colocó en un vaso de precipitado. Se añadieron nuevamente 10 ml de  $\text{HCl}$  0.5 N al residuo en el tubo de centrífuga, se volvió a centrifugar durante 10 minutos y el sobrenadante se adicionó al obtenido anteriormente, en el vaso de precipitado.

Se agregó ácido ascórbico para reducir el Fe presente en la solución (de  $\text{Fe}^{+3}$  a  $\text{Fe}^{+2}$ ) que pudiera interferir con el depósito espontáneo de los isótopos de polonio sobre la superficie pulida de un disco de plata. El disco de plata se colocó al fondo del vaso de precipitado con la cara pulida hacia arriba, el vaso se dejó en agitación constante durante 12 -15 horas en un agitador orbital, a temperatura ambiente.

Cuando el disco estuvo seco, se introdujo al detector alfa (detector de barrera con superficie de silicón EG&G Ortec TM modelo 574) para medir su actividad, esperando a que transcurrieran 1000 conteos (< 5% error) para el  $^{209}\text{Po}$  (trazador) y para  $^{210}\text{Po}$  (de la muestra).

### **6.2.2. Análisis de tamaño de grano**

El análisis de distribución de tamaño de grano se llevó a cabo de acuerdo al método propuesto por Folk (1974). La muestra de sedimento se trata con peróxido de hidrógeno para eliminar la materia orgánica, posteriormente se separa en arenas y finos (limos y arcillas), pasando la muestra a través de un tamiz con abertura de 63 micras. La fracción gruesa (> 63  $\mu$ ) se secó hasta alcanzar un peso constante para calcular el porcentaje correspondiente a la fracción de arenas. La fracción fina se recuperó y resuspendió en agua destilada en una probeta de 1L, en la que se añadieron 0.6 g de hexametáfosfato de sodio  $(\text{NaPO}_3)_6$  como dispersante, se agitó y se recolectaron dos muestras por pipeteo, la primera a 20 cm de la superficie una vez transcurridos 20 s desde la agitación (esto representa el contenido de los limos y arcillas) y la segunda, a 5 cm de la superficie, 3 hr y 42 min después de la agitación, esta fracción representa a las arcillas (<4  $\mu$ ). Ambas

muestras recolectadas, se secaron hasta alcanzar peso constante. La fracción de limos ( $> 4$  y  $< 63 \mu$ ) se determinó por la diferencia entre la primera y segunda alícuota. Los pesos de limos y arcillas, se utilizaron para calcular los porcentajes de estas fracciones a partir del peso total de sedimento utilizado para realizar el análisis.

### **6.2.3. Análisis de carbono orgánico**

La concentración de carbono orgánico se determinó de acuerdo al método de oxidación propuesto por Walkey-Black (1947) y modificado por Gaudette et al., (1974). La técnica consiste en tratar una porción de la muestra con dicromato de potasio en  $H_2SO_4$ , utilizando el calor exotérmico del ácido; posteriormente el exceso de dicromato se titula con una solución de sulfato de amonio ferroso.

#### **6.2.3.1. Procedimiento analítico**

Se pesaron 0.250 g de sedimento seco en matraces Erlenmeyer de 500 ml, se añadieron 10 ml exactos de  $K_2Cr_2O_7$  1N y 20 ml de una solución de 2.5 g de  $Ag_2NO_3$  en  $H_2SO_4$  concentrado y se dejaron reposar durante 30 min sobre una plancha de calentamiento a  $140^\circ C$ .

Una vez transcurridos los 30 min, las muestras se aforaron a 200 mL con agua destilada, se añadieron 10 mL de  $H_2PO_4$  al 85%, 0.200 g de NaF y 15 gotas de difenilamina como indicador. Se tituló el exceso de  $K_2Cr_2O_7$  con una solución de  $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  (sulfato ferroso amoniacal) 0.5 N. El equilibrio se alcanza cuando la solución vira de negro a verde brillante.

Se preparó una curva de calibración usando dextrosa como estándar ( $C_6H_{12}O_{16}$ ), previamente secada en estufa a  $100^\circ C$  durante 24 h; 39.99% de carbono, en la que se interpolaron los volúmenes de sulfato ferroso amoniacal gastados en titular las muestras. El estándar inicial es una solución de 2.5 g de dextrosa (equivalente a 1 g de C) en 100 mL de agua destilada, que equivalen a 10 mg de C/ml y se usaron diluciones de 0 a 20 mg de carbono (es decir: 0, 0.25, 0.50, 1.0 y 2.0 mL de solución de dextrosa).

#### **6.2.4. Análisis de carbono inorgánico**

El carbono inorgánico es determinado mediante titulación invertida con NaOH. El carbonato de calcio contenido en las muestras es sometido a un proceso de disolución con HCl. El remanente de HCl es determinado mediante una titulación con NaOH para determinar la cantidad consumida en la disolución del CaCO<sub>3</sub>, con lo cual es posible conocer la cantidad de este compuesto contenida en la muestra de sedimento (Stuardo y Villaroel, 1976).

##### **6.2.4.1 Procedimiento analítico**

Se pesaron 0.250 g de sedimento seco y pulverizado, en tubos de centrífuga de 50 ml y se añadieron 10 mL de HCl. Los tubos se sometieron a centrifugación durante 10 min a 3000 rpm.

Después de la centrifugación, se separó el sobrenadante en matraces Erlenmeyer de 250 mL, se añadieron 10 mL de agua destilada a los tubos y se centrifugaron por 10 min nuevamente.

Se recolectó el segundo sobrenadante y se añadieron 3 gotas de fenolftaleína como indicador. Se tituló el exceso de HCl con una solución de NaOH 0.5 N hasta el punto de equilibrio, que se alcanza cuando la solución vira de incolora a rosa intenso.

Se preparó una curva de calibración con CaCO<sub>3</sub> incluyendo las siguientes concentraciones 0, 0.01, 0.025, 0.050, 0.1, 0.2 y 0.4 g de carbonato de calcio, se interpolaron los volúmenes de NaOH consumidos en cada titulación. Se realizó la estandarización de la determinación de carbonatos, usando CaCO<sub>3</sub> grado reactivo, seco en la estufa y almacenado en desecador.

#### **6.2.5. Isótopos estables de nitrógeno y carbono ( $\delta^{15}\text{N}$ y $\delta^{13}\text{C}$ )**

Para la determinación del isótopo estable de carbono ( $\delta^{13}\text{C}$ ), se pesaron muestras de ~5 mg de sedimento seco y pulverizado en cápsulas de plata; la fracción de carbonatos se removi6 tratando la muestra con HCl 1 M (agregado gota a gota, hasta que la muestra dej6 de burbujear), seguido de secado a 60°C hasta alcanzar peso constante. La acidificaci6n es requerida por que los carbonatos contienen menos  $\delta^{13}\text{C}$  que la materia orgánica (De Niro y Epstein,

1978). Para la determinación de  $\delta^{15}\text{N}$ , se pesaron entre 15 y 20 mg de sedimento en cápsulas de estaño. Las mediciones de ambos isótopos estables se llevaron a cabo mediante un analizador elemental (ThermoFisher Flash EA 1112) acoplado a un espectrómetro de masas para relación de isótopos estables (IRMS-Thermo Electron Delta Plus XP). Los valores de  $\delta^{13}\text{C}$  y  $\delta^{15}\text{N}$  fueron obtenidos en partes por mil (‰) relativos a los estándares Vienna Pee Dee Belemnite (VPDB) y  $\text{N}_2$  atmosférico, respectivamente, de acuerdo a la siguiente fórmula:

$$\delta^{13}\text{C} \text{ o } \delta^{15}\text{N} = \left[ \left( \frac{R_{\text{muestra}}}{R_{\text{estándar}}} \right) * 1 \right] * 10^3$$

Donde,  $R = {}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C}$  o  ${}^{15}\text{N}/{}^{14}\text{N}$

## **6.2.6. Contaminantes orgánicos persistentes (POPs)**

### **6.2.6.1. Extracción**

Los contaminantes orgánicos persistentes son extraídos por medio de una extracción acelerada con solvente (Accelerate Solvent Extraction, DIONEX ASE 200) usando una mezcla de hexano:acetona (80:20 v/v).

2 g de sedimento seco y pulverizado son pesados directamente en celdas de extracción del equipo. Estas celdas se colocan en la parte superior de un carrusel giratorio ubicado en la parte externa del equipo. En la parte inferior del mismo carrusel, se colocan viales de vidrio (etiquetados cuidadosamente de la misma manera que las celdas), estos recibirán la solución extraída al final del proceso. Posteriormente, se programa el equipo para alcanzar las siguientes condiciones: 113°C y 1500 psi. Se inicia la extracción de los POPs, el proceso dura aproximadamente 20 min por muestra.

Dado que en el procedimiento descrito se obtiene una mezcla de todos los POPs presentes en la muestra, una vez realizada la extracción, se llevó a cabo una separación (clean-up) con un método específico para cada tipo de contaminante (ver secciones 6.2.6.2. y 6.2.6.3.).

#### **6.2.6.2. Hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs)**

Se agregó 1.000 mL de estándar perdeuterio-6 en cada vial de vidrio que contenía a la muestra que fue extraída (ver sección 6.2.6.1. Extracción) y se evaporó por completo, el concentrado se redisolvió con 0.5 mL de ciclohexano y se purificó mediante una columna cromatográfica usando cartuchos de fase sólida con 2 g de sílica que fueron previamente eluidos con 25 mL de hexano. Se lavaron los viales con 10 ml de hexano y el contenido se vertió a los cartuchos de sílica para filtrarlo, el filtrado se desechó y los viales se lavaron nuevamente con 20 mL de ciclohexano:acetona (70:30 v/v), después se vertió su contenido en los cartuchos cromatográficos, se ejerció succión con bomba de vacío y se recuperó el filtrado en un vial de vidrio limpio (clean-up), posteriormente, este segundo filtrado se sometió a evaporación. Una vez que se obtuvo el concentrado se redisolvió con 1 mL de ciclohexano:acetona (70:30 v/v), y se transfirió a un vial mas pequeño (2 mL), el contenido se evaporó durante 5 minutos, la operación se repitió 2 veces más, la última vez se dejó evaporar por completo el contenido del vial de 2 mL.

El extracto final se redisolvió con 400 µL de una solución acenaftileno  $d_8$  y criseno  $d_{12}$ , y finalmente fue analizado por cromatografía de gases (TRACE GC, ThermoElectron Corporation) con espectrómetro de masas acoplado (Finnigan Mass Spectrometer). Se inyectó automáticamente 1 µL de la solución y fue analizada bajo los siguientes condiciones operativas: fuente iónica 280°C; entrada 250°C; 1.2 mL de He/min como gas acarreador. El espectrómetro fue operado a una intensidad eléctrica de 70 eV en un modo selectivo de monitoreo de iones.

#### **6.2.6.3. Bifenilos policlorinados (PCBs)**

Se agregó 1.000 mL de solución estándar PCB-105 en cada vial de vidrio que contenía a la muestra que fue extraída (ver sección 6.2.6.1. Extracción) y se evaporó por completo. El concentrado se redisolvió con 0.5 mL de hexano:isooctano (1:1 v/v) y se purificó mediante una columna cromatográfica usando cartuchos de fase sólida con 1 g de florisil que fueron previamente eluidos con 10 mL de hexano, el filtrado se desechó. Se lavaron los viales con 20 mL de



hexano:isooctano (1:1 v/v) y se vertió a los cartuchos cromatográficos, se ejerció succión y se recuperó el filtrado en un vial de vidrio limpio (clean-up), que posteriormente se sometió a evaporación. Una vez que se obtuvo este concentrado se redisolvió con 1 mL de hexano:isooctano (1:1 v/v), y se transfirió a un vial más pequeño (2 mL) y se evaporó durante 5 minutos; la operación se repitió 2 veces más, la última vez se dejó evaporar por completo.

La solución final se redisolvió con 400  $\mu$ L de la solución estándar PCB-209 y finalmente fue analizado en cromatógrafo de gases (TRACE GC, ThermoElectron Corporation) con espectrómetro de masas acoplado (Finnigan Mass Spectrometer). Se inyectó automáticamente 1  $\mu$ L de la solución y fue analizada a las mismas condiciones de análisis de los hidrocarburos aromáticos policíclicos (ver sección 6.2.6.2. Hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs)).

#### **6.2.7. Metales**

El análisis elemental de los metales seleccionados se llevó a cabo mediante el sistema fluorescencia de rayos X (Spectro X lab 2000, Spectro Analytical Instruments). 4 g prensados de sedimento pulverizado fueron colocados en una celda de polietileno de baja densidad, en la cual el fondo previamente es envuelto con una película de membrana (Prolene<sup>MR</sup>). Se realizaron 3 mediciones con diferentes objetivos de rayos X lo que permite la determinación de concentraciones elementales de los números atómicos entre 13 (Al) y 92 (U).

#### **6.2.8. Susceptibilidad magnética (SM)**

El análisis de susceptibilidad magnética se realizó en sedimento seco y molido, utilizando un medidor de susceptibilidad magnética Bartington MS2 acoplado a un sensor de frecuencia simple MSG2. Un tubo de polimetileno (L= 33 mm;  $\Phi$  = 8 mm máximo) se llenó con una pequeña porción de la muestra (~1.5 g), y posteriormente fue introducido al equipo que en 3 minutos realizó la medición de la susceptibilidad magnética. El mismo procedimiento fue seguido para realizar la medición de blancos y material de referencia.

## 6.2.9. Control de calidad

### 6.2.9.1. Precisión y Exactitud

La precisión es entendida como la “exactitud interna” que se obtiene a partir de la repetición de una serie de mediciones bajo las mismas condiciones. En contraste, la exactitud usualmente se refiere a una “exactitud externa” establecida por un estándar y obtenida bajo condiciones diferentes. Es definida como la aproximación a un valor determinado (Hofer et al., 2005).

En el presente estudio, la precisión se obtuvo a partir de la determinación de una serie de réplicas del material de referencia certificado (MRC) o estándar correspondiente a cada análisis.

A partir de los valores obtenidos en las réplicas, se calculó el promedio ( $X$ ) y desviación estándar ( $\sigma$ ). Posteriormente, se calculó: a) el coeficiente de variación (CV) y b) el límite de detección (LD) de acuerdo a las siguientes fórmulas:

a)

$$CV = (\sigma / X) * 100$$

b)

$$LD = \sigma * 3$$

Por otro lado, la exactitud (eficiencia de recuperación: ER) de cada técnica de análisis se evaluó mediante el uso de materiales de referencia, a partir de la siguiente fórmula:

$$ER (\%) = (\text{Valor obtenido} / \text{Valor esperado}) * 100$$

Los valores de coeficiente de variación, límite de detección y eficiencia de recuperación para cada parámetro analizado en los núcleos sedimentarios río Papagayo y río Santiago se enlistan en la Tabla 5.

Tabla 5. Control de calidad

Parámetro	MRC	*Límite de detección	Coefficiente de variación (%)	Eficiencia de recuperación (%)
PAHs	BCR 535	1	<10	94-107
PCBs	BCR 536	1	<5	96-105
C <sub>org</sub>	Dextrosa	0.94	0.81	96
C <sub>inorg</sub>	CaCO <sub>3</sub>	1.36	0.43	105
SM	G-039	1.38	0.91	99
Metales	IAEA-356			
Al		0.91	5	87
Cu		2.01	2	94
Fe		0.13	1	103
Mn		0.02	2	103
Pb		2.30	1	84
Ti		0.19	3	92
Zn		6.83	2	96
Cr	IAEA-433	14.4	5	79
<sup>210</sup> Po	IAEA-300	18	6	84

\*El límite de detección está expresado en ng g<sup>-1</sup> para PAHs y PCBs; en Bq kg<sup>-1</sup> para <sup>210</sup>Pb y <sup>137</sup>Cs; en porcentaje para Al, Fe, C<sub>org</sub>, C<sub>inorg</sub>; en Slx10<sup>-6</sup> para la susceptibilidad magnética; en partes por mil para δ<sup>13</sup>C y δ<sup>15</sup>N; en mg g<sup>-1</sup> para Ti y Mn y; en µg g<sup>-1</sup> para Cr, Cu, Pb y Zn.

## 7. PROCESAMIENTO DE DATOS

### 7.1. Profundidad y masa acumulada

La densidad in situ de sedimento contenido en las secciones superiores de un núcleo sedimentario no es la misma que la de las secciones más profundas del mismo núcleo, debido a la presión a que son sometidas estas últimas por el peso de las capas superiores (compresión). Por lo anterior, la densidad será menor en las secciones superficiales que en las secciones profundas. Así, para poder estudiar perfiles de compuestos contenidos en los sedimentos, es necesario normalizar estos valores de manera que se puedan compensar los efectos de esa compactación, ya que, de otra manera, los cambios en la compactación pueden aparentar cambios en los parámetros de interés que no son reales. Con este propósito, se utiliza el cálculo de la profundidad en masa (g cm<sup>-2</sup>), que se realiza mediante la siguiente secuencia de ecuaciones (Sorgente et al., 1999):

- Densidad seca (D, g cm<sup>-3</sup>):

$$D = (1-C) * \rho_{sed}$$

Donde:

C= porosidad y  $\rho_{\text{sed}}=2.5 \text{ g cm}^{-3}$  (densidad del sedimento).

- Peso del sedimento (E,  $\text{g cm}^{-2}$ ):

$$E = D \cdot \varepsilon$$

Donde,

$\varepsilon$ = espesor de la capa de sedimento (cm).

- La profundidad de masa acumulada en  $\text{g cm}^{-2}$  se calcula con la sumatoria de la profundidad de masa de los estratos del núcleo sedimentario:

$$F = E_1 + E_2 + \dots + E_n.$$

- Por último, el punto medio de masa acumulada ( $G=\text{g/cm}^2$ ), se calcula como sigue:

Primera sección del núcleo sedimentario:

$$G = E_1/2$$

Segunda sección del núcleo sedimentario:

$$G = E_1 + E_2/2$$

Secciones sucesivas del núcleo sedimentario:

$$G = (E_1 + E_2 + \dots + E_{n-1}) + E_n/2.$$

A continuación se presentan los resultados obtenidos de los cálculos porosidad, densidad seca y masa acumulada de los núcleos río Papagayo y río Santiago (Tablas 6 y 7).

Tabla 6. Cálculos de masa acumulada ( $\text{g cm}^{-2}$ ) para el núcleo río Papagayo.

*Profundidad (cm)	Peso húmedo (g)	Peso seco (g)	Porosidad (%)	Densidad ( $\text{g cm}^{-3}$ )	Masa acumulada ( $\text{g cm}^{-2}$ )
0.5	83.43	49.68	0.63	0.93	0.46
1.5	69.82	42.46	0.62	0.96	1.41
2.5	63.95	39.69	0.60	0.99	2.38
3.5	57.65	36.16	0.60	1.01	3.38
4.5	85.35	54.21	0.59	1.03	4.39
5.5	69.79	42.95	0.61	0.98	5.39
6.5	69.22	42.51	0.61	0.97	6.37
7.5	74.32	46.50	0.60	1.00	7.35
8.5	67.03	42.12	0.60	1.01	8.36
9.5	83.80	53.74	0.58	1.04	9.39
10.5	81.02	53.00	0.57	1.08	10.44
11.5	64.76	43.12	0.56	1.11	11.54
12.5	66.44	44.37	0.55	1.11	12.65
13.5	38.04	25.36	0.56	1.11	13.76

\* La profundidad representa el punto medio del intervalo de profundidad en cada capa del núcleo sedimentario (ej.: 0-1 cm, 1-2 cm, 2-3 cm, etcétera).

Tabla 7. Cálculos de masa acumulada ( $\text{g cm}^{-2}$ ) para el núcleo río Santiago.

*Profundidad (cm)	Peso húmedo (g)	Peso seco (g)	Porosidad (%)	Densidad ( $\text{g cm}^{-3}$ )	Masa acumulada ( $\text{g cm}^{-2}$ )
0.5	69.07	23.98	0.82	0.44	0.22
1.5	55.45	22.30	0.79	0.53	0.70
2.5	47.91	20.49	0.77	0.58	1.26
3.5	69.62	30.49	0.76	0.59	1.84
4.5	45.45	19.82	0.76	0.59	2.43
5.5	48.32	22.19	0.75	0.63	3.05
6.5	54.18	23.13	0.77	0.57	3.65
7.5	57.65	24.25	0.77	0.56	4.22
8.5	63.88	27.42	0.77	0.58	4.79
9.5	70.82	30.43	0.77	0.58	5.37
10.5	37.38	16.46	0.76	0.60	5.96
11.5	82.47	34.83	0.77	0.57	6.54
12.5	49.31	21.04	0.77	0.57	7.11
13.5	68.95	29.47	0.77	0.57	7.68
14.5	77.31	33.92	0.76	0.60	8.27
15.5	56.83	25.27	0.76	0.61	8.87
16.5	47.08	22.17	0.74	0.66	9.50
17.5	86.97	40.18	0.74	0.64	10.15
18.5	59.44	26.96	0.75	0.62	10.78
19.5	70.68	32.67	0.74	0.64	11.41
20.5	73.30	35.33	0.73	0.68	12.07
21.5	91.23	41.96	0.75	0.64	12.73
22.5	67.35	30.95	0.75	0.63	13.36
23.5	27.62	13.57	0.72	0.70	14.03

\* La profundidad representa el punto medio del intervalo de profundidad en cada capa del núcleo sedimentario (ej.: 0-1 cm, 1-2 cm, 2-3 cm, etcétera).

## **8. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

### **8.1. Caracterización del sedimento**

#### **8.1.1. Tamaño de grano**

Los sedimentos del núcleo sedimentario del río Papagayo (Fig. 4; Tabla 11) son predominantemente finos (Arcillas+Limos= 89.1-95.3%). Tanto las arenas (4.7 y 10.9%) como los limos (35.9 y 53.1%) muestran un incremento desde 7 cm de profundidad hasta la parte superficial del perfil. Por otro lado, las arcillas (34.9-57.1%) muestran dos tendencias, aumentan desde el fondo hasta 7 cm y posteriormente disminuyen hacia la superficie del perfil. Estas tendencias podrían indicar un cambio en el suministro de sedimento en este sitio.

Para el río Santiago, la variabilidad en la distribución de tamaño de grano es escasa (Fig. 5; Tabla 12). Los sedimentos del núcleo río Santiago son predominantemente finos (Arcillas+Limos= 94.6-99.6%). Las arenas (0.35-5.38%) mostraron una tendencia errática. Los limos (22.2 y 34.3%) y arcillas (62.9 y 74.6%) son prácticamente constantes a lo largo del perfil.

#### **8.1.2. Contenido de carbono orgánico ( $C_{org}$ )**

En los márgenes continentales marinos el enriquecimiento de materia orgánica se debe principalmente a dos factores: 1) la producción biológica en el agua sobreyacente es más alta cerca de la costa debido al aumento de nutrientes aportados por los ríos o por los procesos de surgencia; y 2) existe menos descomposición de materia orgánica debido a las altas tasas de depósito sedimentario (Huerta-Díaz, 2007).

Debido a las reacciones de degradación de la materia orgánica que ocurren en el sedimento como resultado de las reacciones diagenéticas que suceden después del enterramiento, se espera que los perfiles de  $C_{org}$  muestren una reducción de las concentraciones con respecto a la profundidad, con tendencia de tipo exponencial.

Para el río Papagayo, la concentración de  $C_{org}$  (Fig. 4; Tabla 11) varió de 0.98 a 1.77%, se observa una tendencia prácticamente constante a lo largo de todo el perfil, con máximos subsuperficiales a 11 y 14 cm de profundidad.

Para el río Santiago, el intervalo en las concentraciones de  $C_{org}$  se encontró entre 1.05 y 3.51% (Fig. 5; Tabla 12). El  $C_{org}$  disminuye a partir 7 cm hacia la superficie, posteriormente muestra una tendencia constante hacia el fondo del perfil con dos máximos subsuperficiales (5 y 23 cm).

Ninguno de los núcleos sedimentarios analizados mostró la tendencia de decaimiento exponencial, lo cual puede deberse a variaciones en el suministro de  $C_{org}$  proveniente de la productividad primaria. Por otro lado, las tendencias observadas en estos perfiles pueden también ser resultado de un ciclo constante de resuspensión y sedimentación provocada por corrientes de viento y marea (Kjerfve, 1994).

### **8.1.3. Contenido de carbono inorgánico ( $C_{inorg}$ )**

En sistemas acuáticos costeros los procesos físicos tales como la fotosíntesis, la respiración, la evaporación, la lluvia y el aporte de agua dulce a través de los ríos, afecta la producción de carbonatos. A estos procesos se le agregan la gravedad, el oleaje, las mareas, las corrientes y la bioperturbación (Armenta-Icedo, 2005).

En el caso del núcleo del río Papagayo, el perfil de  $C_{inorg}$  (5.75-16.54%, Fig. 3; Tabla 11) muestra una tendencia constante con dos máximos subsuperficiales a 3 y 13 cm de profundidad.

Para el río Santiago, se encontraron valores de  $C_{inorg}$  entre 3.35 y 18.64% (Fig. 4; Tabla 12). Se observan dos secciones diferentes en este perfil, de la parte central hacia el fondo presenta una disminución en las concentraciones de  $C_{inorg}$ , por otro lado, una tendencia de incremento de carbonatos es observada desde la superficie del perfil hasta la profundidad de 12 cm.

Con el objeto de comparar los valores de  $C_{org}$  y  $C_{inorg}$  encontrados en los dos sitios mexicanos estudiados, se realizó una recopilación de datos de concentración de estas variables encontradas en diversos sistemas marinos costeros en el mundo, que se presentan en las Tablas 8 y 9.



El intervalo de los valores de concentración de  $C_{org}$  encontrados en la literatura para el mar costero oscilan entre 0.38 y 30.9%. Mientras que el intervalo de los valores de concentración de  $C_{inorg}$  es de 2 a 90%.

La comparación entre los valores de concentración de  $C_{org}$  y  $C_{inorg}$  encontrados en los sistemas costeros del mundo y los intervalos de valores de concentración de  $C_{org}$  y  $C_{inorg}$  obtenidos en los dos núcleos analizados, mostró que los sitios mexicanos estudiados se encuentran dentro del intervalo característico de valores de  $C_{org}$  y  $C_{inorg}$  encontrado en el mar costero.

Tabla 8.  $C_{org}$  (%) en sedimentos marinos costeros.

Sistema acuático	Ubicación	$C_{org}$ (%)	Referencia
Mar Wadden	Alemania	<1	Volkman et al., 2000
Desembocadura del río Meuse	Bélgica	4.4	Megens et al., 2001
Desembocadura del río Rhine	Alemania	3.1-5.9	Megens et al., 2001
Haringvliet	Holanda	2.2-3.3	Megens et al., 2001
Noordwijk	Holanda	2.7-30.9	Megens et al., 2001
Golfo de Trieste	Italia	0.5-1.3	Ogrinca et al., 2005
Estero Mersey	Inglaterra	1-30	Wilson et al., 2005
Desembocadura del río Kaoping	Taiwán	0.38-1.41	Kaoa et al., 2006
Desembocadura del río Po	Italia	0.44-1.24	Miserocchi et al., 2007
Desembocadura del río Papagayo	México	0.98-1.77	Este estudio
Desembocadura del río Santiago	México	1.05-3.51	Este estudio

Tabla 9.  $C_{inorg}$  (%) en sedimentos marinos costeros.

Sistema acuático	Ubicación	$C_{inorg}$ (%)	Referencia
Norte de Queensland	Australia	13	Brunskill et al., 2002
Bahía Baffin	Canadá	2-25	Andrews et al., 1998
Estrecho de Magallanes	Chile	30-90	Marinonia et al., 2000
Sureste de Svalbard	Noruega	2.4-76	Andruleit et al., 1996
Desembocadura del río Ave-Douro	Portugal	10-50	Mil-Homensa et al., 2006
Desembocadura del río Lis	Portugal	4-6	Mil-Homensa et al., 2006
Desembocadura del río Mira	Portugal	35-48	Mil-Homensa et al., 2006
Golfo de Iskenderun	Turquía	>80	Ergin et al., 1996
Desembocadura del río Papagayo	México	5.75-16.54	Este estudio
Desembocadura del río Santiago	México	3.35-18.64	Este estudio

#### 8.1.4. Inventarios de carbono orgánico ( $C_{org}$ ) y carbono inorgánico ( $C_{inorg}$ )

El inventario de carbono (orgánico e inorgánico) se calculó de la siguiente manera:

$$I = \sum (E \cdot C)$$

Donde:

E, es el peso del sedimento en cada sección del núcleo sedimentario ( $g\ cm^{-2}$ , ver sección 7.1. Profundidad y masa acumulada).

C, representa la concentración de carbono ( $g\ g^{-1}$ ) en cada sección del núcleo.

Los inventarios de  $C_{org}$  y  $C_{inorg}$  calculados por los sistemas acuáticos estudiados se muestran en la Tabla 10.

Es muy difícil comparar los inventarios entre los distintos núcleos sedimentarios ya que, para empezar, el largo de cada uno de ellos es distinto, las características de los sedimentos son diferentes y sus tasas de acumulación (ver sección 8.4.4.3.) son distintas también. No obstante, con las limitaciones que lo anterior impone, es posible observar que los inventarios de  $C_{org}$  y  $C_{inorg}$  son respectivamente 3 y 2 veces mayores para el núcleo del río Santiago que para el del río Papagayo.

Tabla 10. Inventarios de  $C_{org}$  y  $C_{inorg}$  en  $g\ cm^{-2}$

Sistema acuático	Profundidad máxima del núcleo sedimentario (cm)	Inventario de $C_{org}$ ( $g\ cm^{-2}$ )	Inventario de $C_{inorg}$ ( $g\ cm^{-2}$ )
Río Papagayo	14	0.092	0.74
Río Santiago	24	0.28	1.55

#### 8.1.5. Proporción carbono orgánico y nitrógeno ( $C_{org}/N$ )

Los sedimentos costeros reciben materia orgánica desde fuentes autóctonas y fuentes alóctonas (Lamb, 2006). El análisis de la proporción carbono orgánico y nitrógeno total ( $C_{org}/N$ ), permite determinar la procedencia de la materia orgánica en los sedimentos (Meyers, 2003).

La presencia o ausencia de celulosa en las fuentes vegetativas de la materia orgánica sedimentaria puede influir en la proporción  $C_{org}/N$  (Meyers e

Ishiwatari, 1993). La vegetación terrestre normalmente tiene proporciones  $C_{org}/N$  relativamente altas (Prahl et al., 1980), debido a que está compuesta predominantemente por lignina y celulosa, las cuales son pobres en contenido de nitrógeno. El material proveniente de plantas vasculares  $C_3$  (ej. trigo, arroz, soya) tiene valores  $C_{org}/N \geq 12$  (Tyson, 1995), en tanto que para plantas  $C_4$  (ej. pastos, caña de azúcar, maíz) típicamente la relación  $C_{org}/N$  se encuentra por arriba de 30 (Meyers, 1994). Los valores de  $C_{org}/N$  para plantas pueden ser altamente variables en áreas pequeñas debido a las grandes fluctuaciones en el contenido de N en las plantas. Por otro lado, la materia orgánica acuática (ej. fitoplancton, algas) es caracterizada por valores de  $C_{org}/N < 10$ , debido a que las plantas acuáticas, en comparación con plantas terrestres vasculares, contienen menor cantidad de celulosa y lignina, pero son más ricas en proteínas (Twichell et al., 2002; Meyers, 2003). Finalmente, las bacterias tienen proporciones  $C_{org}/N$  de 4-6 (Meyers 1994; Tyson, 1995).

En el presente estudio, la relación  $C_{org}/N$  fue calculada después de la conversión de los pesos (g) de cada parámetro a unidades molares (Bechtel y Shubert, 2009).

Para el río Papagayo (Fig. 4; Tabla 11), el perfil de  $C_{org}/N$  muestra dos tendencias, los valores aumentan (de 9.5 a 11.4) desde el fondo hasta 7 cm de profundidad y posteriormente disminuyen hacia la superficie (de 9.01 a 8.6), esto indica que el aporte de material terrígeno se disminuyó en este sitio a partir de 7 cm.

Por otro lado, en el río Santiago (Fig. 5; Tabla 12), la relación  $C_{org}/N$  se encontró entre 13.37 y 21.24, aunque en este caso todos los valores indican que la fuente de materia orgánica es terrígena, se observa una tendencia de disminución desde el fondo del perfil hasta la superficie, con dos máximos subsuperficiales a 9 y 14 cm de profundidad.

### 8.1.6. Isótopos estables de nitrógeno y carbono ( $\delta^{15}\text{N}$ y $\delta^{13}\text{C}$ )

La proporción de isótopos estables de nitrógeno y carbono ( $\delta^{15}\text{N}$  y  $\delta^{13}\text{C}$ ) es utilizada para identificar el origen de la materia orgánica sedimentaria. La utilidad de estos indicadores recae en el hecho de que cada uno de ellos exhibe características específicas a la fuente de procedencia (Hu et al., 2006).

La materia orgánica de origen marino (plancton y algas marinas) presenta valores entre +5 y +9‰ de  $\delta^{15}\text{N}$  (Wada et al., 1975; Minagawa y Wada, 1984); y de -19 a -22‰ de  $\delta^{13}\text{C}$  (Degens, 1969). En la materia orgánica terrestre, la proporción de  $\delta^{15}\text{N}$  va de -3 a 0‰ (Fry, 1991); y para  $\delta^{13}\text{C}$ , los valores van de -27 a -25‰ y de -15 a -12‰, para plantas terrestres  $\text{C}_3$  (ej. trigo, arroz, soya) y  $\text{C}_4$  (ej. pastos, caña de azúcar, maíz), respectivamente (Degens, 1969).

Los valores de  $\delta^{15}\text{N}$  y  $\delta^{13}\text{C}$  en los núcleos sedimentarios de los ríos Papagayo (2.9-6.7‰; -23.9 a -22.5‰, respectivamente. Figs. 3-5; Tabla 11-12) y Santiago (4.9-9.6‰; -25.6 a -20.2‰, respectivamente. Figs. 3-5; Tabla 11-12) indican que el origen de la materia orgánica en ambos sitios es predominantemente marino.

A fin de estimar el porcentaje de carbono orgánico terrestre ( $C_{\text{org-terr}}$  (%)) en ambos sitios de estudio, se aplicó el modelo binario de mezcla de  $\delta^{13}\text{C}$  (Westerhausen et al., 1993) utilizando -22 y -27 como valores extremos de  $\delta^{13}\text{C}$ , para materia orgánica de origen marino y terrestre, respectivamente. El cálculo se realizó mediante la siguiente ecuación:

$$C_{\text{org-terr}} (\%) = (\delta_S - \delta_M) \times (\delta_T - \delta_M)^{-1} \times 100$$

Donde:  $\delta_S$ , es el  $\delta^{13}\text{C}$  de la muestra;  $\delta_M$ , es el  $\delta^{13}\text{C}$  extremo marino y  $\delta_T$ , es el  $\delta^{13}\text{C}$  extremo terrestre.

Para el núcleo sedimentario del río Papagayo la contribución estimada de  $C_{\text{org-terr}}$  varió de 11 a 39% a lo largo de todo el perfil. En el núcleo del río Santiago el  $C_{\text{org-terr}}$  se encontró entre 3.5 y 6.8% desde la base del núcleo hasta 2 cm de profundidad, y mostró un incremento importante (73% de  $C_{\text{org-terr}}$ ) en la superficie del núcleo.

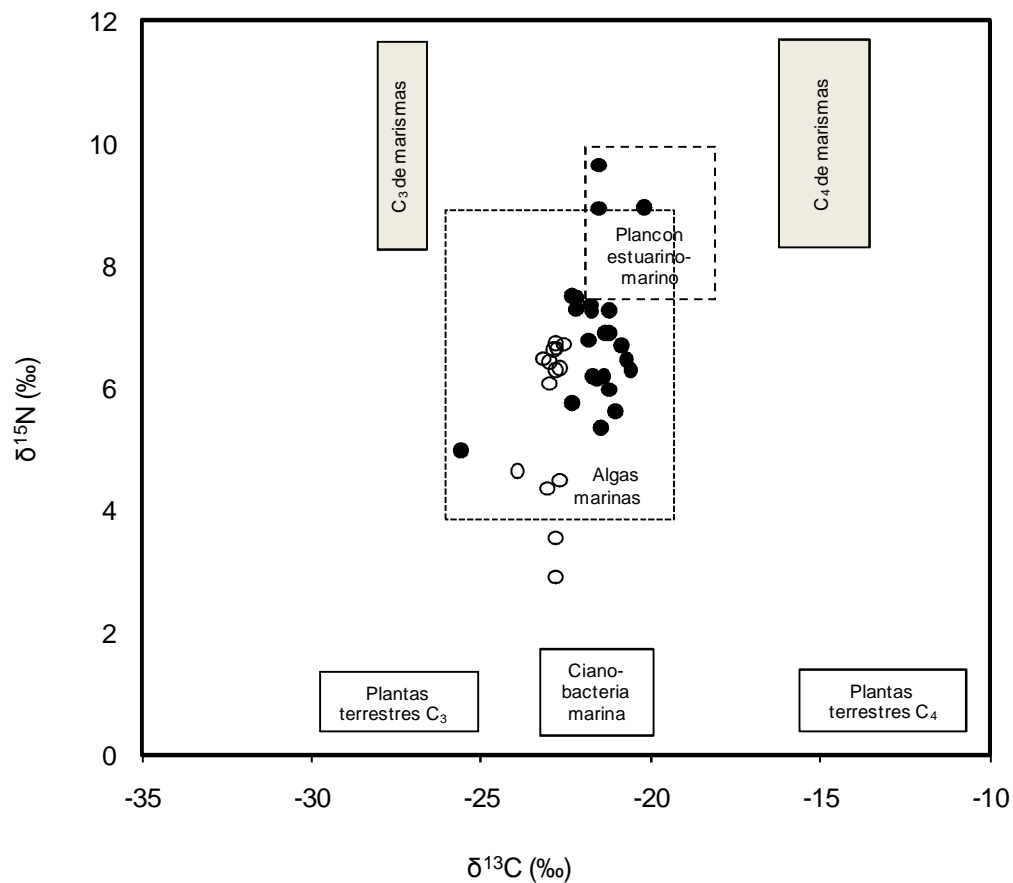


Figura 3. Fuentes de materia orgánica con respecto a la relación entre  $\delta^{15}\text{N}$  (Wada et al., 1975; Minagawa y Wada, 1984; Fry, 1991; Meyers, 2006) y  $\delta^{13}\text{C}$  (Degens, 1969; Meyers, 2006), en los núcleos sedimentarios del río Papagayo (○) y río Santiago (●).

## **8.2. Distribuciones verticales de susceptibilidad magnética (SM)**

El perfil del río Papagayo (Fig. 4; Tabla 11), muestra una ligera tendencia de incremento desde la superficie hasta 7 cm, a partir de esta profundidad se observa una muy ligera tendencia de disminución hasta el fondo del perfil.

Por otro lado, para el río Santiago (Fig. 5; Tabla 12), se observan 2 secciones de disminución en los valores de SM, la primera desde la superficie hasta los 12 cm de profundidad (48.8-76.3 SI x10<sup>-6</sup>) y la segunda de 13 cm hacia la base del perfil (38.7-69.4 SI x10<sup>-6</sup>).

Las variaciones de SM observadas en ambos perfiles pueden estar indicando cambios en la fuente del sedimento a través del tiempo (Caitcheon, 1993; Rey et al., 2000).

## **8.3. Metales de referencia**

En el río Papagayo (Tabla 11; Figura 4), Al, Fe y Ti mostraron tendencias similares, las concentraciones aumentan ligeramente desde la base del perfil hasta 7 cm de profundidad y posteriormente se observa una ligera disminución hacia la superficie. En el caso del Mn se observa una tendencia prácticamente constante a lo largo del perfil.

Para el río Santiago (Tabla 12; Figura 5), los perfiles de Al, Fe y Ti muestran también dos secciones distintas, las concentraciones aumentan del fondo hasta los 17 cm de profundidad, y posteriormente disminuyen ligeramente hacia la superficie; mientras que Mn permanece prácticamente constante.

Las concentraciones de Al, Fe, Mn y Ti encontradas en ambos núcleos sedimentarios, con comparables con las concentraciones de estos metales en la corteza terrestre (Al: 6.93%; Fe: 3.59%; Mn: 0.72 mg g<sup>-1</sup> y Ti: 3.8 mg g<sup>-1</sup>. Martin y Meybeck, 1979).

Tabla 11. Tamaño de grano (arenas, limos, arcillas y finos); contenido de carbono orgánico y carbono inorgánico ( $C_{org}$  y  $C_{inorg}$ ); proporción carbono orgánico/nitrógeno ( $C_{org}/N$ ); isótopos de nitrógeno y carbono ( $\delta^{15}N$  y  $\delta^{13}C$ ); susceptibilidad magnética (SM) metales de referencia (Al, Fe, Ti y Mn) en el núcleo sedimentario río Papagayo.

Prof. (cm)	Arenas (%)	Limos (%)	Arcillas (%)	Finos (%)	$C_{org}$ (%)	$C_{inorg}$ (%)	$C_{org}/N$	$\delta^{15}N$ (‰)	$\delta^{13}C$ (‰)	SM $S_I \times 10^{-6}$	Al (%)	Fe (%)	Mn ( $mg\ g^{-1}$ )	Ti ( $mg\ g^{-1}$ )
0.5	8.3	43.5	48.3	91.8	0.99	8.4	8.6	6.7	-22.8	57.5	5.6	4.6	0.43	4.4
1.5	8.0	53.3	38.7	91.9	1.16	10.6	8.5	6.3	-22.7	65.5	5.4	4.6	0.42	4.3
2.5	10.9	52.8	36.2	89.1	1.14	12.8	7.6	4.5	-22.7	59.5	5.4	4.5	0.45	4.3
3.5	9.6	49.3	41.1	90.4	1.26	5.8	8.9	6.6	-22.9	66.3	5.7	4.5	0.44	4.2
4.5	10.8	50.3	38.9	89.2	0.99	9.5	8.9	6.4	-22.8	60.8	5.7	4.5	0.44	4.2
5.5	9.5	51.5	38.9	90.5	0.98	9.7	9.0	4.4	-23.0	68.0	4.9	4.6	0.42	4.4
6.5	6.1	47.7	46.1	93.9	1.06	8.5	11.4	6.3	-22.8	64.0	6.3	5.0	0.42	4.5
7.6	7.1	35.9	57.1	92.9	1.15	11.4	10.6	6.1	-23.0	70.8	6.5	4.9	0.43	4.6
8.5	4.7	40.1	55.2	95.3	1.05	8.5	9.4	6.4	-23.0	67.5	6.7	5.1	0.44	4.8
9.5	6.5	41.0	52.5	93.5	1.00	9.2	11.0	6.5	-23.2	65.5	6.1	4.9	0.41	4.6
10.5	6.6	45.0	48.4	93.4	1.77	9.8	10.5	3.5	-22.8	68.8	6.4	4.8	0.41	4.5
11.5	7.3	48.1	44.6	92.7	1.17	10.2	10.6	2.9	-22.8	62.8	6.1	4.7	0.42	4.4
12.5	8.1	41.4	50.4	91.9	1.20	16.5	12.3	4.6	-24.0	64.2	6.3	4.8	0.43	4.5
13.5	7.0	58.1	34.9	93.0	1.74	7.5	9.5	6.7	-22.6	61.6	6.6	4.8	0.41	4.6

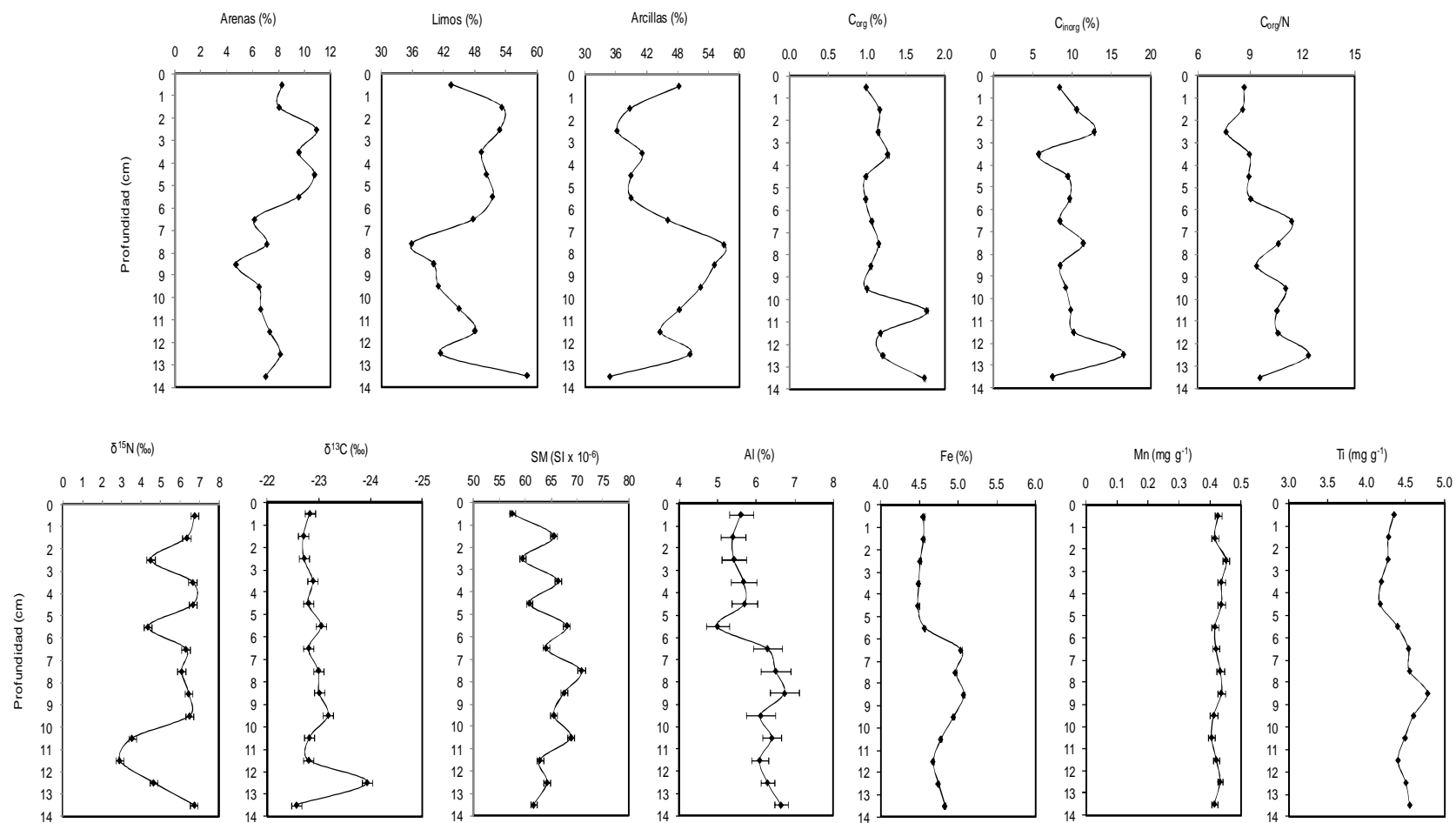


Figura 4. Perfiles de tamaño de grano (arenas, limos, arcillas); carbono orgánico y carbono inorgánico (C<sub>org</sub> y C<sub>inorg</sub>); proporción carbono orgánico/nitrógeno (C<sub>org</sub>/N); isótopos de nitrógeno y carbono (δ<sup>15</sup>N y δ<sup>13</sup>C); susceptibilidad magnética (SM) y metales de referencia (Al, Fe, Ti y Mn) con respecto a la profundidad (cm) en el núcleo sedimentario del río Papagayo.



Tabla 12. Tamaño de grano (arenas, limos, arcillas y finos); contenido de carbono orgánico y carbono inorgánico ( $C_{org}$  y  $C_{inorg}$ ); proporción carbono orgánico/nitrógeno ( $C_{org}/N$ ); isótopos de nitrógeno y carbono ( $\delta^{15}N$  y  $\delta^{13}C$ ); susceptibilidad magnética (SM) metales de referencia (Al, Fe, Ti y Mn) en el núcleo sedimentario río Santiago.

Prof. (cm)	Arenas (%)	Limos (%)	Arcillas (%)	Finos (%)	$C_{org}$ (%)	$C_{inorg}$ (%)	$C_{org}/N$	$\delta^{15}N$ (‰)	$\delta^{13}C$ (‰)	SM $S_{1x}10^{-6}$	Al (%)	Fe (%)	Mn (mg g <sup>-1</sup> )	Ti (mg g <sup>-1</sup> )
0.5	2.4	28.3	69.3	97.6	2.8	10.9	13.4	5.0	-25.6	69.5	5.6	3.6	0.32	3.7
1.5	3.8	29.6	66.6	96.2	2.2	11.2	14.6	6.2	-21.4	72.9	5.9	3.7	0.33	3.8
2.5	3.4	28.8	67.8	96.6	2.5	11.8	15.9	7.2	-21.7	76.3	5.7	3.8	0.33	3.8
3.5	2.2	30.3	67.5	97.9	1.5	10.5	14.3	9.6	-21.6	72.0	5.9	3.7	0.31	3.7
4.5	3.3	32.7	64.0	96.7	3.5	13.2	15.3	6.8	-21.8	67.3	6.1	3.8	0.30	3.8
5.5	2.8	26.8	70.4	97.2	2.3	8.4	16.1	7.3	-21.2	63.0	6.2	3.8	0.31	3.8
6.5	1.1	24.4	74.6	98.9	1.7	11.7	14.6	7.3	-22.2	63.0	6.3	3.8	0.29	3.7
7.6	1.6	25.3	73.1	98.4	2.2	11.8	14.4	5.4	-21.5	62.5	5.9	3.7	0.29	3.7
8.5	1.6	27.9	70.5	98.4	2.2	12.5	19.7	7.3	-21.8	57.5	5.5	3.8	0.29	3.7
9.5	2.2	25.6	72.2	97.8	1.7	13.8	16.3	6.9	-21.2	53.4	5.6	3.8	0.28	3.9
10.5	3.7	25.6	70.7	96.3	1.8	16.2	ND	6.3	-20.6	52.5	6.5	3.8	0.30	3.8
11.5	2.9	24.9	72.0	97.0	1.7	18.6	16.1	6.1	-21.6	48.8	5.8	3.8	0.30	3.7
12.5	5.4	22.2	72.5	94.6	1.7	14.7	15.5	8.9	-21.5	50.8	6.2	3.8	0.28	3.7
13.5	2.8	34.3	62.9	97.2	1.8	11.4	21.2	7.5	-22.3	53.3	6.7	3.9	0.29	3.8
14.5	2.2	28.8	69.1	97.9	1.8	11.7	16.4	8.9	-20.2	57.0	6.7	3.9	0.32	3.8
15.5	0.4	27.2	72.5	99.67	1.8	8.5	17.2	7.5	-22.2	64.5	6.4	3.9	0.30	3.9
16.5	0.5	28.2	71.3	99.5	1.5	8.6	ND	5.6	-21.0	69.4	6.3	3.9	0.28	4.0
17.5	0.5	27.1	72.3	99.5	1.1	9.0	17.6	6.7	-20.9	62.1	6.6	3.9	0.30	3.9
18.5	1.9	25.6	72.4	98.0	1.4	12.9	18.8	6.0	-21.2	52.3	5.7	3.9	0.30	3.8
19.5	0.7	29.0	70.3	99.3	1.4	8.3	19.0	6.2	-21.7	58.5	5.1	3.9	0.28	3.8
20.5	0.6	29.1	70.4	99.4	1.8	5.3	20.7	5.7	-22.3	66.0	6.5	3.8	0.28	3.9
21.5	2.4	23.7	73.9	97.6	1.9	10.4	18.9	6.4	-20.7	47.0	5.4	3.8	0.30	3.8
22.5	4.1	23.6	72.3	95.9	2.8	7.4	16.2	7.3	-22.2	38.7	5.9	3.8	0.29	3.7
23.5	3.8	24.4	71.8	96.2	1.9	3.4	16.5	6.9	-21.4	39.3	5.4	3.8	0.28	3.7

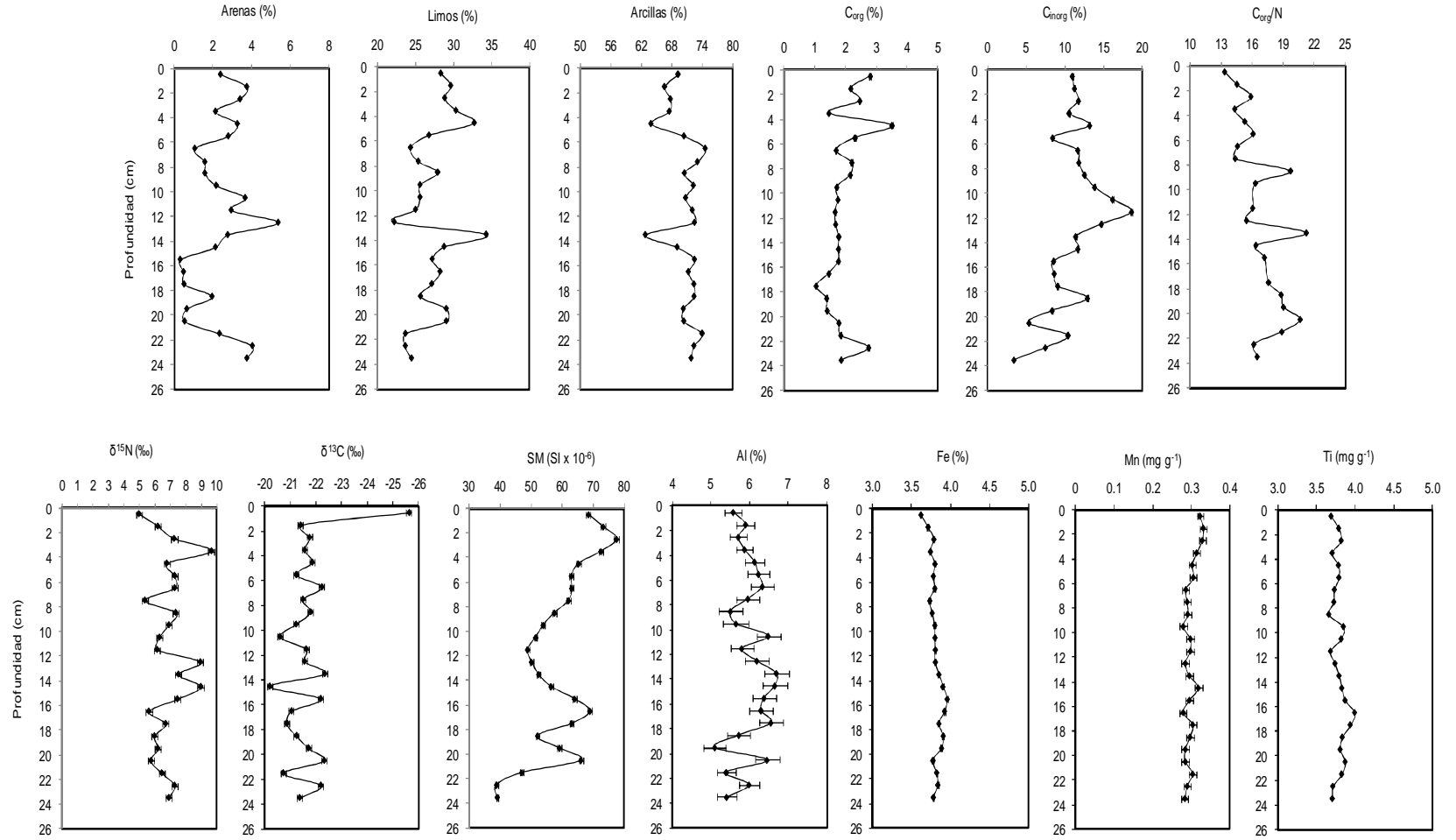


Figura 5. Perfiles de tamaño de grano (arenas, limos, arcillas); carbono orgánico y carbono inorgánico ( $C_{org}$  y  $C_{inorg}$ ); proporción carbono orgánico/nitrógeno ( $C_{org}/N$ ); isótopos de nitrógeno y carbono ( $\delta^{15}N$  y  $\delta^{13}C$ ); susceptibilidad magnética (SM) y metales de referencia (Al, Fe, Ti y Mn) con respecto a la profundidad (cm) en el núcleo sedimentario del río Santiago.

## 8.4. Fechado con el método de $^{210}\text{Pb}$

### 8.4.1. Actividades de $^{210}\text{Pb}$ total ( $^{210}\text{Pb}_{\text{tot}}$ )

Para el río Papagayo (Tabla 13), el intervalo de la actividad de  $^{210}\text{Pb}_{\text{tot}}$  fue de 64.74 a 83.46  $\text{Bq kg}^{-1}$ ; para el río Santiago (Tabla 14), la actividad del  $^{210}\text{Pb}_{\text{tot}}$  varió entre 19.01 y 125.36  $\text{Bq kg}^{-1}$ . Los perfiles de  $^{210}\text{Pb}_{\text{tot}}$  de los ríos Papagayo y Santiago (Figura 6 a y b), muestran una disminución de las concentraciones de  $^{210}\text{Pb}_{\text{tot}}$  con respecto a la profundidad, hasta 7 cm y 14 cm, respectivamente. Posteriormente se observa una sección de concentraciones prácticamente constante hacia el fondo del perfil (sección asintótica).

### 8.4.2. Actividades de $^{210}\text{Pb}$ soportado ( $^{210}\text{Pb}_{\text{sop}}$ )

El valor de  $^{210}\text{Pb}_{\text{sop}}$  se puede obtener de dos maneras: 1) mediante la medición de  $^{226}\text{Ra}$  en cada sección del núcleo sedimentario y 2) calculando el promedio de las concentraciones de  $^{210}\text{Pb}$  en la parte asintótica del perfil (valores de  $^{210}\text{Pb}_{\text{tot}}$  que se mantienen constantes con respecto a la profundidad) (Binford, 1990). Para los núcleos sedimentarios río Papagayo y río Santiago el  $^{210}\text{Pb}_{\text{sop}}$  se cálculo mediante la segunda opción.

En el caso del río Papagayo, el valor de  $^{210}\text{Pb}_{\text{sop}}$  obtenido fue 67.32  $\text{Bq kg}^{-1}$ . Se calculó promediando los valores de  $^{210}\text{Pb}_{\text{tot}}$  a partir de 9 cm de profundidad.

Para el río Santiago el  $^{210}\text{Pb}_{\text{sop}}$  fue de 20.7  $\text{Bq kg}^{-1}$ . Se obtuvo a partir del promedio de las concentraciones de  $^{210}\text{Pb}_{\text{tot}}$  desde 16 cm de profundidad del perfil.

### 8.4.3. Actividades de $^{210}\text{Pb}$ en exceso ( $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ )

El  $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$  que proviene principalmente del depósito atmosférico directo, es el valor necesario para realizar el fechado de un núcleo sedimentario, así como los cálculos de las tasas de acumulación y sedimentación.

Se determina como sigue (McCaffrey 1980; Oldfield y Appleby 1984):

$$^{210}\text{Pb}_{\text{ex}} = ^{210}\text{Pb}_{\text{tot}} - ^{210}\text{Pb}_{\text{sop}}$$

Las actividades de  $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$  en el río Papagayo (Fig. 7a; Tabla 13) se encontraron dentro del intervalo de 6.88 a 16.14  $\text{Bq kg}^{-1}$ ; mientras que para el río

Santiago (Fig. 7b; Tabla 14) los valores de  $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$  variaron de 30.67 a 103.23 Bq  $\text{kg}^{-1}$ .

Tabla 13. Concentraciones de  $^{210}\text{Pb}_{\text{tot}}$  y  $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$  (en Bq  $\text{kg}^{-1}$ ) en el núcleo río Papagayo.

Prof. (cm)	$^{210}\text{Pb}_{\text{tot}}$ (Bq $\text{kg}^{-1}$ )	$^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ (Bq $\text{kg}^{-1}$ )
0.5	83.46 ± 1.76	16.14 ± 0.34
1.5	81.72 ± 1.83	14.40 ± 0.32
2.5	80.43 ± 1.72	13.11 ± 0.28
3.5	84.04 ± 1.84	16.72 ± 0.37
4.5	79.97 ± 1.61	12.65 ± 0.25
5.5	75.41 ± 1.93	8.09 ± 0.21
6.5	74.20 ± 1.77	6.88 ± 0.16
7.5	68.82 ± 1.79	
8.5	64.74 ± 1.52	
9.5	68.41 ± 1.79	
10.5	69.32 ± 1.92	
11.5	67.55 ± 1.55	
12.5	68.94 ± 1.73	
13.5	64.95 ± 1.50	

Tabla 14. Concentraciones de  $^{210}\text{Pb}_{\text{tot}}$  y  $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$  (en  $\text{Bq kg}^{-1}$ ) en el núcleo río Santiago.

Prof. (cm)	$^{210}\text{Pb}_{\text{tot}}$ ( $\text{Bq kg}^{-1}$ )	$^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ ( $\text{Bq kg}^{-1}$ )
0.5	123.94 ± 2.64	103.23 ± 2.20
1.5	119.65 ± 2.43	98.94 ± 2.01
2.5	125.36 ± 2.51	104.65 ± 2.09
3.5	114.63 ± 2.59	93.92 ± 2.12
4.5	112.96 ± 2.26	92.26 ± 1.85
5.5	98.20 ± 2.99	77.49 ± 2.36
6.5	100.57 ± 2.51	79.87 ± 2.00
7.5	94.38 ± 2.36	73.67 ± 1.84
8.5	88.18 ± 2.20	67.47 ± 1.69
9.5	81.99 ± 2.05	61.28 ± 1.53
10.5	69.41 ± 2.10	48.70 ± 1.47
11.5	69.60 ± 2.09	48.89 ± 1.47
12.5	51.38 ± 1.32	30.67 ± 0.79
13.5	52.38 ± 1.48	31.67 ± 0.89
15.5	23.33 ± 1.09	
16.5	21.58 ± 0.69	
17.5	20.45 ± 0.67	
20.5	19.01 ± 0.77	
21.5	20.29 ± 0.67	
23.5	19.59 ± 0.61	

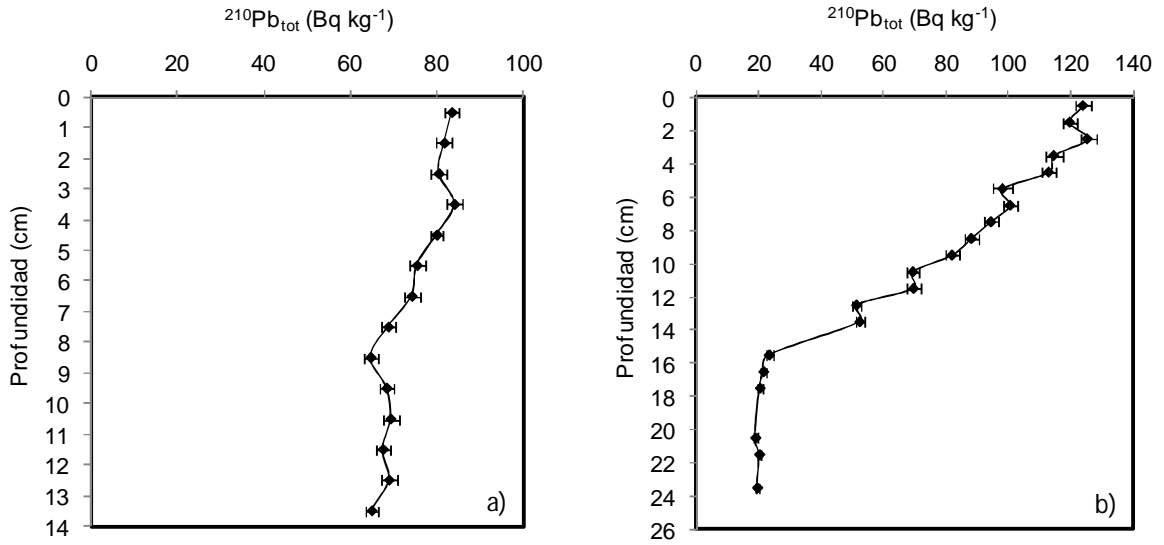


Figura 6. Perfiles de  $^{210}\text{Pb}_{\text{tot}}$  ( $\text{Bq kg}^{-1}$ ) en función de profundidad (cm) en los núcleos sedimentarios del río Papagayo (a) y del río Santiago (b).

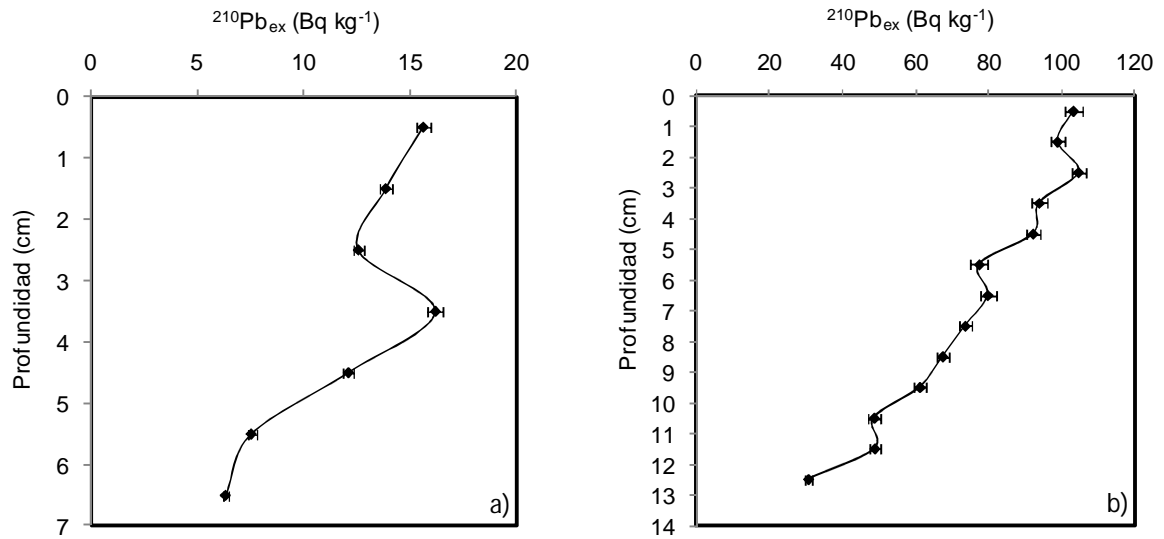


Figura 7. Perfiles de  $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$  ( $\text{Bq kg}^{-1}$ ) en función de profundidad (cm) en los núcleos sedimentarios del río Papagayo (a) y del río Santiago (b).

#### **8.4.4. Modelos de fechado**

Existen 3 modelos empíricos de fechado con  $^{210}\text{Pb}$ . Estos están basados en diferentes hipótesis relacionadas con las tasas de suministro de  $^{210}\text{Pb}$  (tasa de acumulación) y partículas al sedimento (tasa de sedimentación).

El modelo CF:CS (Constant Flux-Constant Sedimentation, Appleby y Oldfield et al, 1978; Robbins, 1978) considera que ambas tasas (acumulación y sedimentación) son constantes. El modelo CRS (Constant Rate of Supply) está basado en la hipótesis de un suministro constante de  $^{210}\text{Pb}$  y una tasa de sedimentación variable (Goldberg, 1963; Appleby y Oldfield, 1978; Robbins, 1978). Finalmente, el modelo CIC (Constant Inicial Concentration) supone que la concentración de  $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$  de cada sección del núcleo sedimentario es la misma en el momento de su formación (Ruiz y Sánchez, 2009).

Todos estos modelos asumen que la migración post-depositacional de  $^{210}\text{Pb}$  en la columna sedimentaria es despreciable, y que la actividad de  $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$  disminuye exponencialmente con el tiempo de acuerdo a la ecuación de decaimiento radiactivo (Sorgente et al., 1999).

##### **8.4.4.1. Selección del modelo de fechado**

La selección del modelo de fechado con  $^{210}\text{Pb}$ , se basa en la inspección del perfil de  $^{210}\text{Pb}$  obtenido, con el objeto de definir si se debe considerar una tasa de sedimentación constante o variable. Se recomienda comenzar con el modelo CF:CS, que asume una tasa de acumulación constante a lo largo del registro sedimentario (Appleby y Oldfield, 1992). Si la tasa de sedimentación no ha variado con el tiempo, se deberá obtener una correlación altamente significativa ( $P < 0.05$ ) entre el  $\ln ^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$  y la masa acumulada ( $\text{g cm}^{-2}$ ); de lo contrario, una dispersión considerable entre los puntos y un coeficiente de correlación de  $r < 0.90$ , pudiera ser el resultado de variaciones en las características del sedimento (i.e. tamaño de grano, materia orgánica) o de una tasa de acumulación variable (Appleby, 2001).

Para llevar a cabo el fechado en los núcleos sedimentarios río Papagayo y río Santiago, se seleccionó el modelo CF:CS, basados en la correlación altamente significativa ( $P < 0.05$ ,  $r > 0.95$  y  $r > 0.53$ , respectivamente: Figuras 8 a y b) obtenida

entre el  $\ln^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$  y la masa acumulada ( $\text{g cm}^{-2}$ ). Las cronologías correspondientes a ambos núcleos sedimentarios se presentan en las Tablas 15 y 16, respectivamente (Figura 9 a y b).

En el caso del río Papagayo, al graficar el  $\ln^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$  contra la masa acumulada se encontraron dos secciones lineales con diferente pendiente, por lo tanto las tasas de acumulación y sedimentación son diferentes en cada sección, probablemente esto es evidencia de un cambio en el suministro sedimentario en este sitio.

#### 8.4.4.2. Descripción del modelo CF:CS

El modelo CF:CS puede ser utilizado cuando el perfil de  $\ln^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$  con respecto a la masa acumulada ( $\text{g cm}^{-2}$ ) se ajuste bien a una recta. En el caso de que el perfil muestre uno o más secciones lineales (Brugam, 1978; Goldberg et al., 1977), se pueden obtener tasas de acumulación distintas para cada uno de los tramos identificados.

Las fórmulas utilizadas para desarrollar el modelo CF:CS son las siguientes:

$$A_m = A_0 e^{-\lambda t}$$

Donde:

$A_0$  es la actividad inicial específica (medida en la primera sección),  $A_m$  es la actividad a una profundidad de masa  $m$  y  $\lambda$  es la constante de decaimiento del  $^{210}\text{Pb}$ . Despejando el tiempo transcurrido,  $t$  se calcula como sigue:

$$t = \frac{-1}{\lambda} \ln \left( \frac{A_m}{A_0} \right)$$

La tasa de acumulación  $W$  ( $\text{g cm}^{-2} \text{ año}^{-1}$ ) está dada por la fórmula:

$$W = \frac{-\lambda}{M}$$

$M$  es la pendiente obtenida al graficar el logaritmo natural de la actividad  $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$  ( $A_1, A_2$ ) contra la masa acumulada ( $m_1, m_2$ ), que se calcula como sigue:

$$M = \frac{\ln A_2 - \ln A_1}{m_2 - m_1}$$



La edad (años) de cada sección del núcleo sedimentario se calcula de la siguiente manera:

$$\text{Edad} = \frac{W}{m}$$

Finalmente, la tasa de sedimentación es equivalente a la pendiente dada por la gráfica de la edad (años) contra la profundidad (cm) (Sorgente et al., 1999).

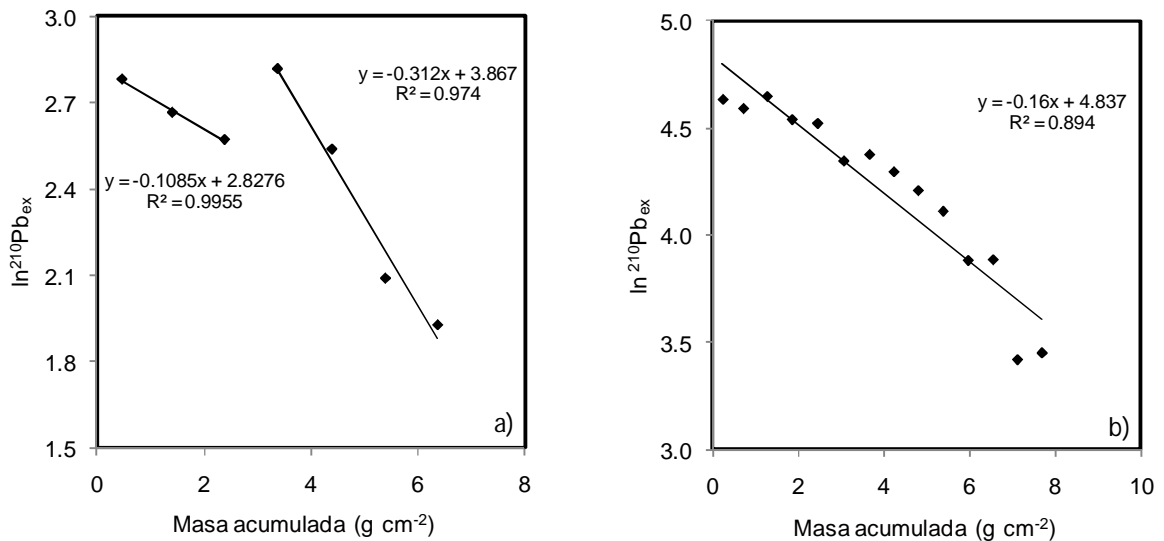


Figura 8. Perfiles de  $\ln^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$  contra la masa acumulada ( $\text{g cm}^{-2}$ ) en los núcleos sedimentarios del río Papagayo (a) y del río Santiago (b).

Tabla 15. Fechado para el núcleo río Papagayo, calculado de acuerdo al modelo CF:CS.

Prof. (cm)	Edad (años)	Fechado (año)
0.5	$1.61 \pm 0.64$	$2006.05 \pm 0.64$
1.5	$4.90 \pm 1.92$	$2002.76 \pm 1.92$
2.5	$8.29 \pm 3.24$	$1999.37 \pm 3.24$
3.5	$18.28 \pm 4.29$	$1989.38 \pm 4.29$
4.5	$28.46 \pm 5.34$	$1979.20 \pm 5.34$
5.5	$38.49 \pm 6.38$	$1969.17 \pm 6.38$
6.5	$48.25 \pm 7.38$	$1959.51 \pm 7.38$

Tabla 16. Fechado para el núcleo río Santiago, calculado de acuerdo al modelo CF:CS.

Prof. (cm)	Edad (años)	Fechado (año)
0.5	1.13 ± 0.17	2006.52 ± 0.17
1.5	3.61 ± 0.49	2004.03 ± 0.49
2.5	6.45 ± 0.80	2001.19 ± 0.80
3.5	9.45 ± 1.17	1998.19 ± 1.17
4.5	12.49 ± 1.53	1995.15 ± 1.53
5.5	15.64 ± 1.91	1992.00 ± 1.91
6.5	18.74 ± 2.28	1988.90 ± 2.28
7.5	21.66 ± 2.62	1985.98 ± 2.62
8.5	24.59 ± 2.97	1983.05 ± 2.97
9.5	27.56 ± 3.33	1980.08 ± 3.33
10.5	30.58 ± 3.69	1977.06 ± 3.69
11.5	33.57 ± 4.05	1974.07 ± 4.05
12.5	36.49 ± 4.40	1971.15 ± 4.40
13.5	39.44 ± 4.75	1968.20 ± 4.75

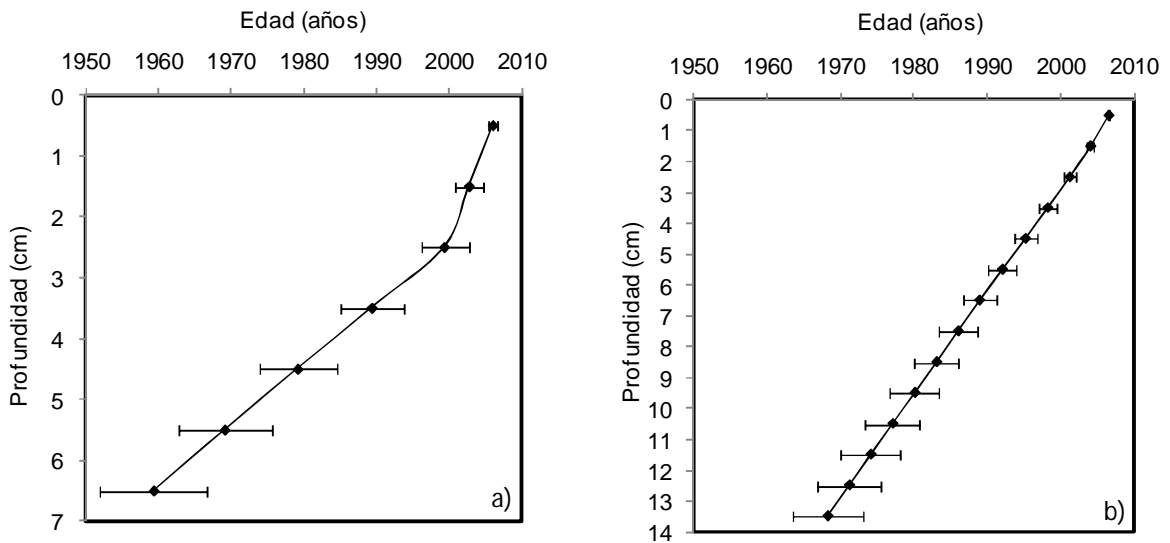


Figura 9. Fechado calculado de acuerdo al modelo CF:CS para los núcleos sedimentarios del río Papagayo (a) y del río Santiago (b).

#### **8.4.4.3. Tasas de acumulación y sedimentación**

Para el núcleo sedimentario del río Papagayo fueron calculadas dos tasas de sedimentación y acumulación diferentes, correspondientes a dos secciones distintas del perfil. Para la primera sección del núcleo (0.5-2.5 cm) se encontró una tasa de acumulación de  $0.29 \pm 0.11 \text{ g cm}^{-2} \text{ año}^{-1}$  y una tasa de sedimentación de  $0.30 \pm 0.15 \text{ cm año}^{-1}$ . Y, para la sección de 3.5 a 7.5 cm de profundidad:  $0.10 \pm 0.01 \text{ g cm}^{-2} \text{ año}^{-1}$  y  $0.10 \pm 0.02 \text{ cm año}^{-1}$ , respectivamente.

Por otro lado, las tasas de acumulación y sedimentación encontradas en el núcleo sedimentario del río Santiago fueron  $0.19 \pm 0.02 \text{ g cm}^{-2} \text{ año}^{-1}$  y  $0.34 \pm 0.04 \text{ cm año}^{-1}$ , respectivamente.

### **8.5. Contaminantes orgánicos persistentes (POPs)**

#### **8.5.1. Concentración de hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs)**

Se analizó el contenido de 22 PAHs (Tabla 17) en los dos núcleos sedimentarios sujetos a estudio; 6 de los 22 PAHs analizados son de bajo peso molecular (BPM, 2-3 anillos aromáticos), mientras que los 16 restantes son de alto peso molecular (APM, 4-6 anillos aromáticos). Se consideró la concentración total de PAHs ( $\Sigma$ PAHs) como la sumatoria de los 16 PAHs reconocidos como prioritarios por la Agencia de Protección al Ambiente de Estados Unidos de América (ver sección 2.4.1. Hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs)).

En el río Papagayo se encontró un intervalo de  $\Sigma$ PAHs de 258 a 409  $\text{ng g}^{-1}$ . El perfil (Tabla 19; Fig. 14a) muestra dos tendencias distintas, es errático desde el fondo hasta la parte media y posteriormente es constante hacia la superficie. Por otro lado, para el río Santiago los valores de  $\Sigma$ PAHs variaron de 115 a 374  $\text{ng g}^{-1}$ . Este perfil (Tabla 20; Fig. 14b) muestra un incremento en las concentraciones desde el fondo del núcleo hasta los 12 cm de profundidad (1977 $\pm$ 3.7 años), y posteriormente disminuye desde 1983 ( $\pm$ 3 años) hasta 1989 ( $\pm$ 2.3 años). Finalmente, hacia la parte superficial del perfil, se observa nuevamente un ligero aumento en las concentraciones de  $\Sigma$ PAHs.

Para ambos núcleos sedimentarios los perfiles de concentración de compuestos individuales de PAHs muestran diferentes tendencias.

Para el río Papagayo (Tablas 19; Figs. 10 y 11): Aci, An, IP, BghiP y DahA, mostraron tendencias prácticamente constantes a lo largo de todo el perfil. Para el resto de los PAHs (excepto para Na), se observó también una tendencia constante, sin embargo presentaron máximos (Ace, Fl, DaIP, F, Fa, Per, BaA, Cri, DaeP, DahP y DaiP) y mínimos (Fl, Pir, BbF, BkF, BaP y BeP) subsuperficiales. Finalmente, el Na mostró una tendencia de disminución desde el fondo hacia la superficie del perfil, con máximos subsuperficiales a 6, 9 y 11 cm. Fa, Fl, Pir, Cri y BghiP, presentaron los intervalos de concentración más altos (Tabla 18).

Para el río Santiago (Tablas 20; Figs. 12 y 13): Na, Aci, Ace, F, Cri y Per muestran tendencias erráticas a lo largo del perfil, con máximos subsuperficiales. Los perfiles de An, Pir, IP, BghiP, BaP, BeP, DaeP, DaiP, DahP y DahA son constantes y presentan máximos subsuperficiales. Los perfiles de Fl y BaA fueron también prácticamente constantes pero no presentaron máximos de concentración significativos. Fa es constante de la superficie a los 9 cm, posteriormente se observan dos secciones de disminución hacia el fondo del perfil. BbF, BkF y DaIP aumentan hacia la superficie. Los PAHs con los intervalos de concentración (Tabla 18) más altos son: Na, Aci, Fl y Per.

De acuerdo a la clasificación observada en Yuan et al. (2001), se consideró el nivel de contaminación por  $\Sigma$ PAHs de la siguiente manera: bajo de 0 a 100 ng g<sup>-1</sup>; moderado de 100 a 1000 ng g<sup>-1</sup>; alto de 1000 a 10000 ng g<sup>-1</sup> y muy alto >10000 ng g<sup>-1</sup>.

En los ríos Papagayo y Santiago, la  $\Sigma$ PAHs muestra valores correspondientes a sitios moderadamente contaminados. Estos valores son comparables con los encontrados en el golfo de Tehuantepec (nivel de contaminación moderado), y están por encima de los valores encontrados en la costa de Sinaloa (nivel de contaminación bajo) (Tabla 21).

Tabla 17. PAHs analizados

Compuesto	*AA	Abreviación	Compuesto	*AA	Abreviación
<b>LMW (bajo peso molecular)</b>			<b>HMW (alto peso molecular)</b>		
Naftaleno	2	Na	Fluoranteno	4	Fl
Acenaftileno	3	Aci	Pireno	4	Pir
Acenafteno	3	Ace	Benzo(a)Antraceno	4	BaA
Fluoreno	3	F	Criseno	4	Cri
Fenantreno	3	Fa	Benzo(b)Fluoranteno	5	BbF
Antraceno	3	An	Benzo(k+j)Fluoranteno	5	BkjF
			Benzo(a)Pireno	5	BaP
			Benzo(e)Pireno	5	BeP
			Perileno	5	Per
			Indeno(123,cd)Pireno	6	IP
			Dibenzo(ah)Antraceno	5	DahA
			Benzo(ghi)Perileno	6	Bghi
			Benzo(al)Pireno	5	BaIP
			Dibenzo(ae)Pireno	5	DaeP
			Dibenzo(ai)Pireno	5	DaiP
			Dibenzo(ah)Pireno	5	DahP

\* AA: número de anillos aromáticos

Tabla 18. Intervalos de concentración de PAH (ng g<sup>-1</sup>) en los núcleos del río Papagayo y río Santiago.

Compuesto	Intervalo de concentración (ng g <sup>-1</sup> )	
	Río Papagayo	Río Santiago
Na	3.7-45.7	1.67-74.76
Aci	3.5-10.8	6.28-182.29
Ace	3.3-14.0	6.17-36
F	14.6-41.3	8.58-56.34
Fa	21.4-37.1	13.5-38.09
An	3.9-11.2	1.09-4.96
Fl	22.6-42.9	6.81-16.71
Pir	23.9-38.6	6.54-27.8
BaA	16.8-30.5	1.92-4.71
Cri	23.9-35.9	3.15-9.23
BbF	16.9-29.2	1.86-20.65
BkjF	17.2-31.4	0.75-13.76
BaP	14.0-30.7	1.63-7.42
BeP	12.7-31.4	1.4-5.91
Per	8.7-19.5	58.6-149.96
IP	19.6-28.5	0.61-6.13
DahA	1.6-6.2	0.25-2.15
BghiP	24.3-39.3	1.74-7.81
DaIP	2.9-18	<LD-2.59
DaeP	1.9-11.1	<LD-4.22
DaiP	<LD-1.8	<LD-3.74
DahP	<LD-1.3	<LD-2.8
ΣPAHs	258-409	115-374

\* LD= 1 ng g<sup>-1</sup>

Tabla 19. Hidrocarburos aromáticos policíclicos en ng g<sup>-1</sup> en el núcleo del río Papagayo

Prof	Na	Aci	Ace	F	Fa	An	Fl	Pi	BaA	Cri	BbF	BkF	BaP	BeP	Per	IP	DahA	Bghi	DaiP	DaeP	ΣPAH
0.5	3.7	7.1	5.9	16.4	23.7	4.2	32.7	33.6	17.6	26.4	26.2	23.3	25.8	20.2	8.7	23.4	2.6	29.7	6.4	1.9	303
1.5	12.5	10.8	3.3	14.6	21.4	3.9	22.6	26.4	16.8	24.0	18.0	17.2	16.4	17.5	8.8	19.6	6.2	24.3	5.4	10.1	258
2.5	16.3	7.1	5.9	16.4	23.7	4.2	32.7	33.6	17.6	26.4	26.2	23.3	25.8	20.2	8.7	23.4	2.6	29.7	6.4	1.9	303
3.5	19.5	7.1	5.9	16.4	23.7	4.2	32.7	33.6	17.6	26.4	26.2	23.3	25.8	20.2	8.7	23.4	2.6	29.7	6.4	1.9	303
4.5	21.9	7.1	5.9	16.4	23.7	4.2	32.7	33.6	17.6	26.4	26.2	23.3	25.8	20.2	8.7	23.4	2.6	29.7	6.4	1.9	303
5.5	26.0	7.1	5.9	16.4	23.7	4.2	32.7	33.6	17.6	26.4	26.2	23.3	25.8	20.2	8.7	23.4	2.6	29.7	6.4	1.9	303
6.5	4.5	8.5	14.0	25.6	27.1	6.7	42.9	38.6	22.2	29.8	17.2	20.2	18.6	16.8	14.9	23.5	2.3	32.8	18.0	11.1	335
7.5	6.2	7.3	10.2	28.4	31.6	7.0	28.1	25.3	21.8	31.8	22.0	22.0	20.6	18.7	17.0	21.0	2.5	30.9	3.0	7.7	317
8.5	24.5	3.5	7.0	16.7	21.6	8.2	32.2	23.9	20.3	28.1	16.8	17.3	14.1	12.8	10.1	24.7	1.6	33.4	5.4	4.7	293
9.5	14.6	5.9	9.7	41.3	35.2	8.2	27.1	33.9	22.7	30.4	24.7	24.8	26.0	25.8	19.5	19.7	1.7	34.0	5.7	6.2	360
10.5	45.7	7.1	5.9	16.4	23.7	4.2	32.7	33.6	17.6	26.4	26.2	23.3	25.8	20.2	8.7	23.4	2.6	29.7	6.4	1.9	303
11.5	19.5	7.1	5.9	16.4	23.7	4.2	32.7	33.6	17.6	26.4	26.2	23.3	25.8	20.2	8.7	23.4	2.6	29.7	6.4	1.9	303
12.5	6.2	7.4	10.3	33.2	37.1	11.2	38.4	37.8	30.5	35.9	29.2	31.5	30.7	31.4	18.1	28.6	2.0	39.3	7.6	8.1	409
13.5	6.8	7.9	9.6	22.5	28.3	8.0	27.6	29.7	22.9	31.1	22.1	21.7	20.7	21.2	13.4	22.9	2.4	32.2	4.1	5.1	316

\*Las concentraciones de DahP y DaiP, se encontraron por debajo del límite de detección (LD= 1 ng g<sup>-1</sup>) a lo largo del perfil, excepto para 1.5 cm de profundidad donde se obtuvieron 1.3 y 1.8 ng g<sup>-1</sup>, respectivamente.

Tabla 20. Hidrocarburos aromáticos policíclicos en ng g<sup>-1</sup> en el núcleo del río Santiago.

Prof	Na	AcI	Ace	F	Fa	An	Fl	Pi	BaA	Cri	BbF	BkjF	BaP	BeP	Per	IP	BghiP	DahA	DaiP	DaeP	ΣPAH
1.5	29.1	53.7	18.1	24.0	27.3	1.4	12.4	9.8	2.7	6.2	8.9	11.4	2.7	2.2	127	2.6	3.6	<LD	2.6	<LD	214
2.5	20.6	53.3	15.9	44.4	31.6	2.5	15.9	18.2	2.8	5.7	11.0	11.3	3.0	4.0	150	3.0	4.5	<LD	<LD	<LD	244
3.5	71.6	12.1	9.6	38.7	32.7	3.3	11.7	19.4	4.2	6.5	2.8	<LD	3.6	5.5	94	0.6	2.3	<LD	<LD	<LD	220
4.5	14.4	66.4	19.2	41.0	29.9	3.1	16.5	24.9	3.7	8.2	12.2	11.4	4.1	4.3	114	3.9	5.3	<LD	1.9	<LD	265
5.5	18.5	40.2	10.1	32.7	30.2	2.3	13.6	18.4	2.9	6.2	12.0	10.9	3.1	2.3	82	3.8	4.5	<LD	<LD	<LD	210
6.5	2.2	24.0	10.9	18.8	37.6	3.1	15.1	27.8	4.6	9.2	7.2	6.0	7.4	4.4	98	6.1	7.8	1.0	1.4	1.0	189
7.5	4.4	62.3	22.1	20.7	31.5	2.4	15.0	20.6	3.7	5.2	3.1	2.0	6.2	5.9	88	2.9	4.3	1.5	<LD	<LD	208
8.5	7.4	34.2	19.4	14.2	36.4	5.0	16.7	22.8	4.7	8.6	3.5	1.7	3.8	4.9	96	4.0	5.7	1.2	1.6	<LD	189
9.5	36.6	55.3	10.2	28.4	23.5	3.1	11.7	16.0	3.2	7.7	13.3	10.7	3.3	2.6	81	3.3	4.5	<LD	<LD	<LD	232
10.5	35.8	73.2	8.8	25.0	15.0	1.2	8.2	8.4	2.0	4.8	9.8	9.2	2.0	1.4	59	1.8	2.6	<LD	<LD	<LD	208
11.5	30.6	182	18.3	38.2	21.2	3.0	12.6	17.0	3.4	5.4	16.3	13.8	3.5	3.5	105	3.6	4.3	<LD	<LD	<LD	374
12.5	23.0	78.8	20.7	38.8	20.6	2.9	13.3	16.7	3.4	5.4	20.6	12.6	3.3	3.3	101	3.1	3.7	<LD	<LD	<LD	267
13.5	74.8	19.4	17.1	33.2	29.9	2.4	10.5	9.6	2.9	5.3	2.8	2.3	2.3	2.9	86	2.3	3.5	<LD	<LD	<LD	219
14.5	21.1	74.5	12.6	27.2	26.0	2.9	14.1	17.2	3.8	5.8	10.6	8.1	4.2	4.2	131	3.7	4.1	<LD	1.2	<LD	236
15.5	15.3	91.3	11.3	26.9	27.7	2.5	10.5	14.0	3.4	6.1	9.3	9.8	2.6	2.8	130	2.3	2.8	<LD	<LD	<LD	236
16.5	33.4	10.1	10.6	27.4	13.5	1.1	6.8	6.5	1.9	3.1	1.9	1.6	1.6	1.5	77	1.2	1.7	<LD	<LD	<LD	123
17.5	69.6	15.7	30.1	56.3	20.3	1.5	7.9	11.3	2.2	4.1	2.4	<LD	2.0	1.8	75	1.7	2.4	<LD	<LD	<LD	229
18.5	19.2	6.3	14.9	51.1	38.1	2.6	12.1	15.7	3.8	6.7	4.7	3.9	3.8	3.8	124	4.5	5.7	2.2	2.4	4.2	195
19.5	1.7	21.9	10.0	8.6	34.0	2.1	12.1	14.9	3.8	5.9	1.9	2.5	2.8	3.3	141	1.7	3.1	1.7	<LD	<LD	128
20.5	14.4	8.9	15.4	20.3	32.4	2.8	12.9	14.0	3.1	6.7	3.2	1.1	2.7	3.0	150	2.2	3.1	<LD	<LD	<LD	144
21.5	34.9	9.1	8.9	18.6	26.2	2.2	9.3	9.8	2.9	4.3	2.8	2.0	2.2	2.3	93	1.7	2.6	<LD	<LD	<LD	138
22.5	10.1	7.2	6.2	15.7	21.9	1.9	11.1	15.0	3.2	4.3	3.6	3.8	3.1	2.2	92	2.8	4.2	<LD	<LD	<LD	115
23.5	52.8	11.9	36.0	42.9	25.2	1.9	12.0	15.3	3.5	8.0	2.9	2.6	2.6	2.7	81	2.0	2.8	<LD	<LD	<LD	223

\*Las concentraciones de DahP y DaiP, se encontraron por debajo del límite de detección (LD= 1 ng g<sup>-1</sup>) a lo largo del perfil, excepto para 18.5 cm de profundidad donde se obtuvieron 2.8 y 3.5 ng g<sup>-1</sup>, respectivamente.



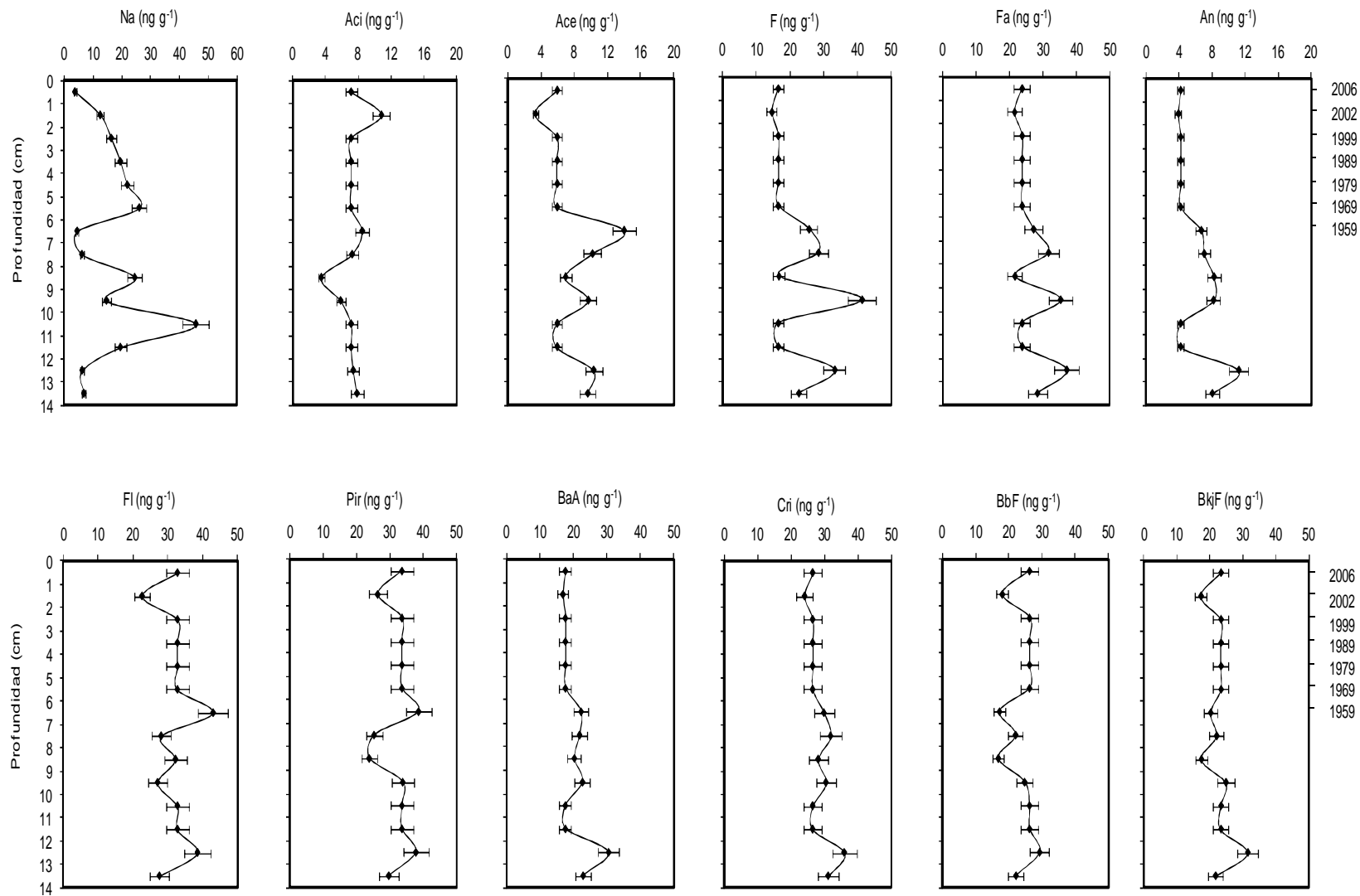


Figura 10. Perfiles de PAHs (ng g<sup>-1</sup>) en el núcleo río Papagayo, en función de la profundidad (cm).

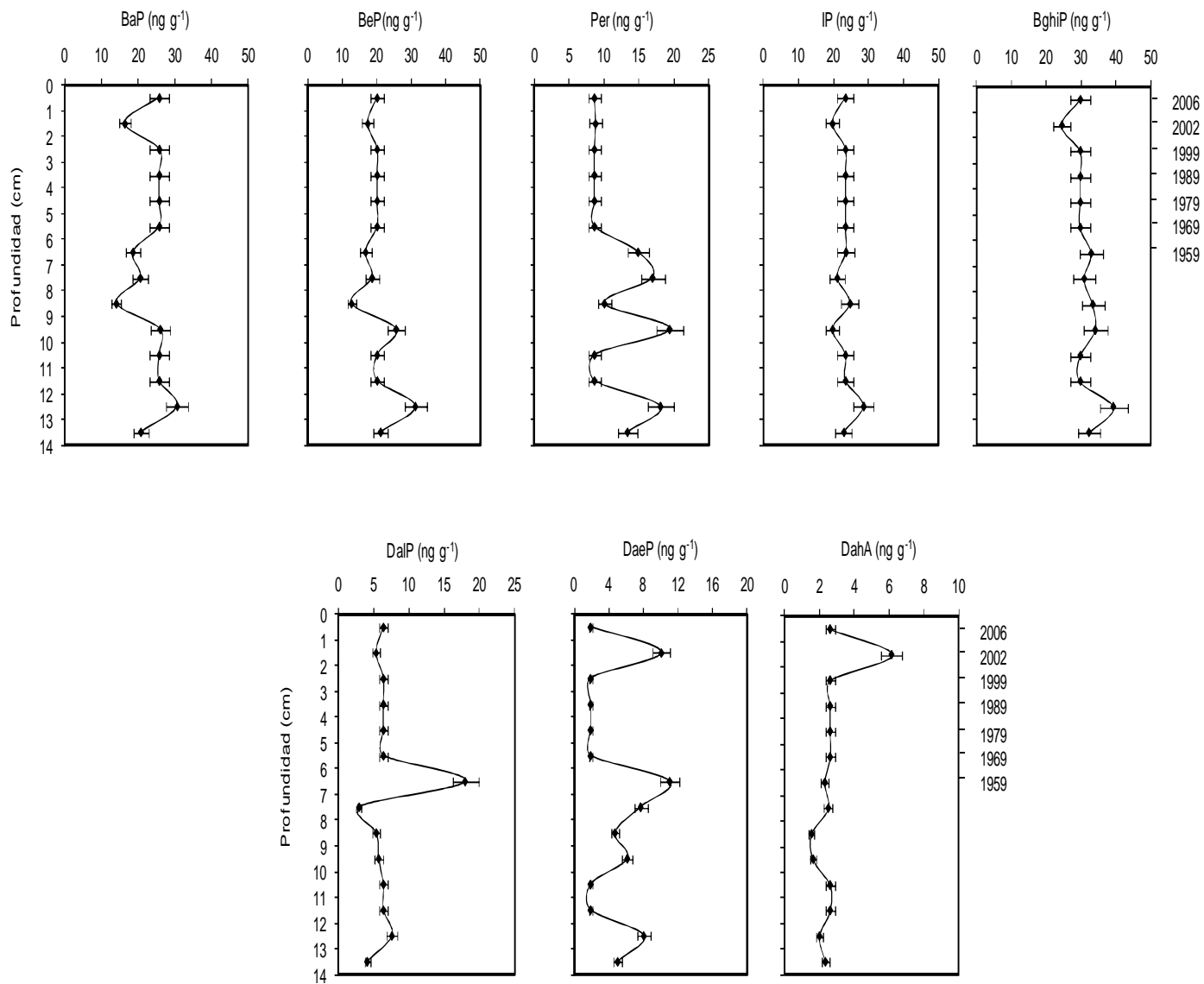


Figura 11. Perfiles de PAHs ( $\text{ng g}^{-1}$ ) en el núcleo río Papagayo, en función de la profundidad (cm) (continuación).

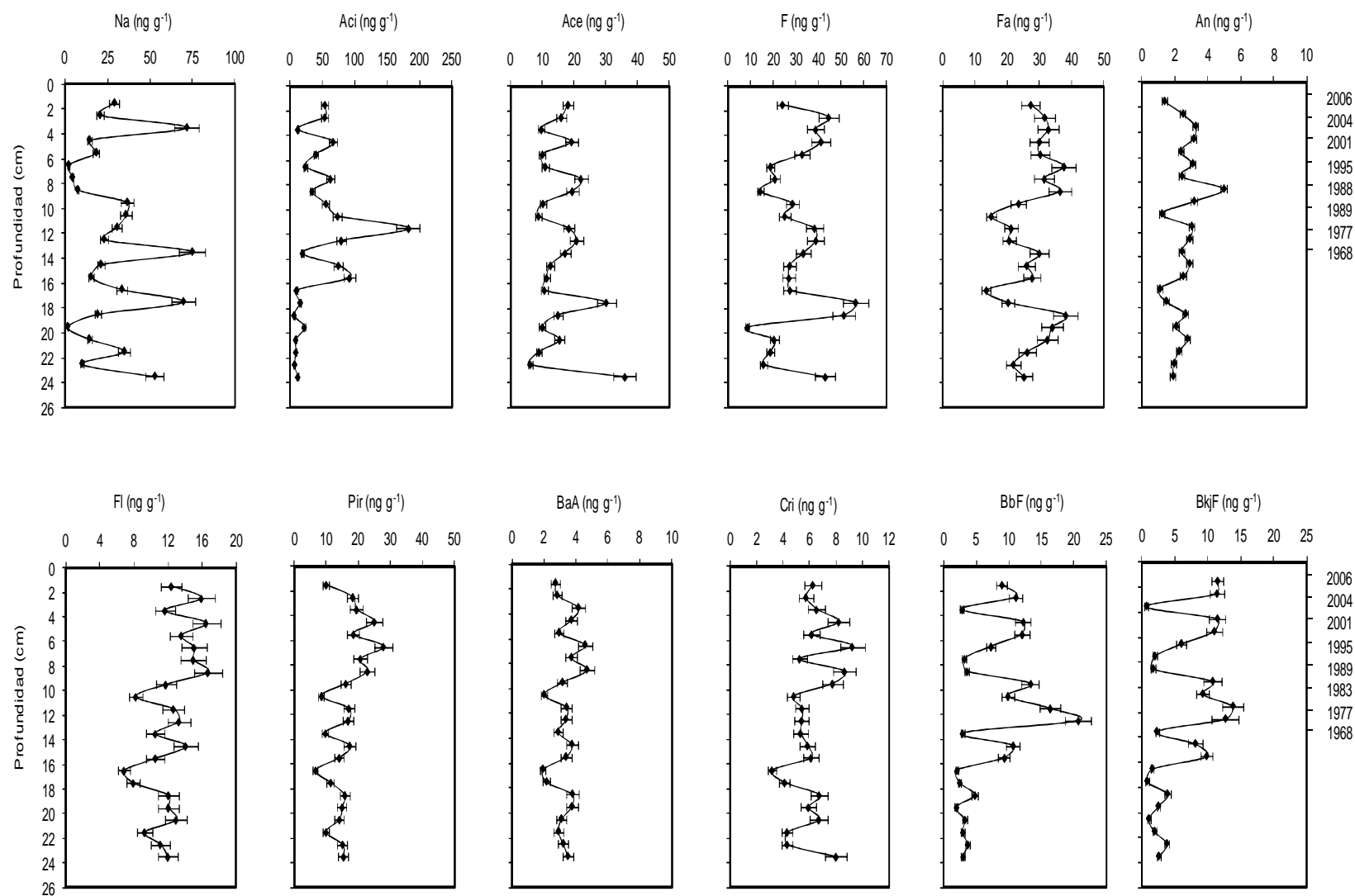


Figura 12. Perfiles de PAHs ( $\text{ng g}^{-1}$ ) en el núcleo río Santiago, en función de la profundidad (cm).

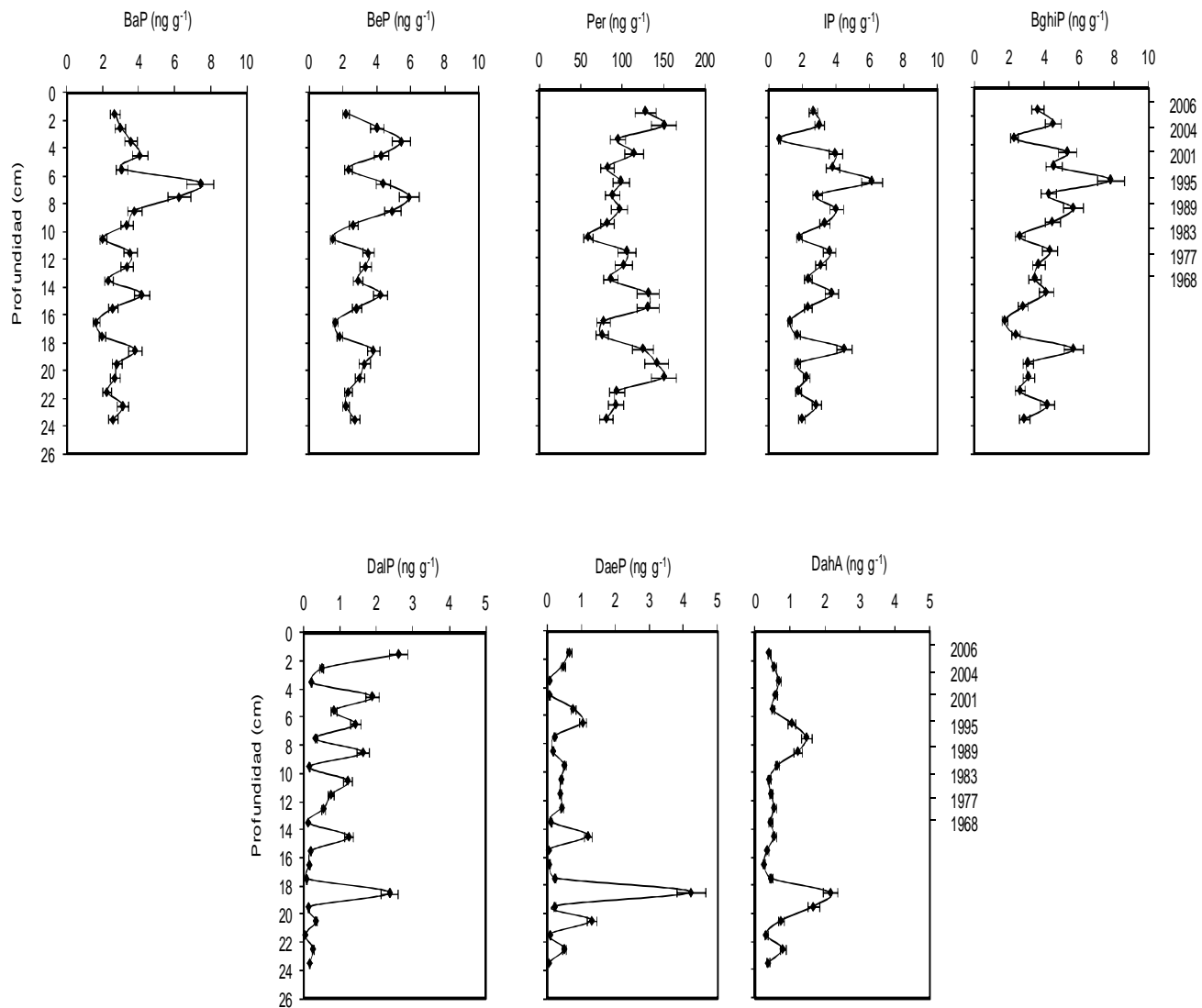


Figura 13. Perfiles de PAHs ( $\text{ng g}^{-1}$ ) en el núcleo río Santiago, en función de la profundidad (cm) (continuación).

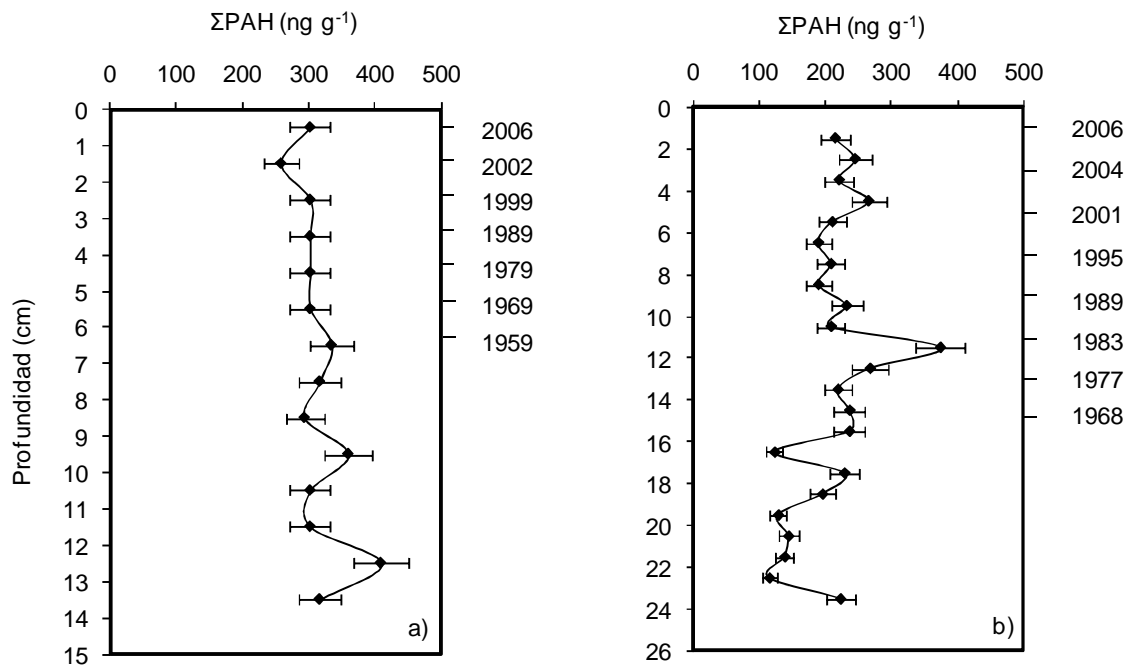


Figura 14. Perfiles de  $\Sigma$ PAHs (ng g<sup>-1</sup>) en función la profundidad (cm) en los núcleos sedimentarios del río Papagayo (a) y del río Santiago (b).

Tabla 21. Valores de hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs, ng g<sup>-1</sup>) en sedimentos costeros.

Sistema acuático	ΣPAH (ng g <sup>-1</sup> )	Nivel de contaminación	Referencia
<b>Lagunas costeras y esteros</b>			
Laguna Cotonou, Benin	25.1-1411	Bajo a alto	Soclo et al., 2000
Estuario Santos, Brasil	22.6	Bajo	Caruso et al., 2006
Estero Jiulongjiang, China	425-1522	Moderado a alto	Yuan et al., 2001
Estero Minjiang, China	317-1261	Moderado a alto	Yuan et al., 2001
Estero Zhujiang, China	734	Moderado	Yuan et al., 2001
Laguna Navachiste, México	61	Bajo	Piazza et al., 2008
Laguna Santa María, México	14.9	Bajo	Piazza et al., 2008
Laguna Verde, México	49.4	Bajo	Piazza et al., 2008
Laguna Yavaros	16.8	Bajo	Piazza et al., 2008
Laguna Dam Nai, Vietnam	113-359	Moderado	Giuliani et al., 2008
Laguna Lang Co, Vietnam	128-381	Moderado	Giuliani et al., 2008
Laguna Nuon Man, Vietnam	221-278	Moderado	Giuliani et al., 2008
Laguna O Loan, Vietnam	155-271	Moderado	Giuliani et al., 2008
<b>Mar costero</b>			
Mar Mediterráneo, Alemania	1-20500	Bajo a muy alto	Baumard et al., 1998
Puerto Kitimar, Canadá	>2000	Alto	Simpson et al., 1996
Bahía de San Francisco, EUA	40-6300	Bajo a alto	Pereira et al., 1999
Océano Pacífico	0.1-20000	Bajo a muy alto	Brown et al., 1998
Desembocadura del río Rhone, Francia	1798-1225	Alto	Lipiatou y Saliot, 1991
Bahía Arcachon, Francia	3.5-853	Bajo a moderado	Soclo et al., 2000
Golfo Termaikon, Grecia	580-930	Moderado	Kilikidis et al., 1994
Golfo de México, México	41.3	Bajo	Piazza et al., 2008
Golfo de Tehuantepec, México	195	Moderado	Piazza et al., 2008
Puerto de Mazatlán, México	49	Bajo	Piazza et al., 2008
Desembocadura río Culiacán, México	63.8	Bajo	Piazza et al., 2008
Bahía Bajdaratskaya, Rusia	77	Bajo	Dahle et al., 2003
Desembocadura río Papagayo, México	303-476	Moderado	Este estudio
Desembocadura río Santiago, México	202-484	Moderado	Este estudio

### **8.5.1.1. Origen de los PAHs**

Los PAHs pueden provenir de fuentes tanto de origen antropogénico como natural. Entre las fuentes de PAHs se incluyen varias clases, principalmente pirolítica, petrogénica y diagenética (ver Tabla 2, sección 2.4.1.) (Sanders et al., 2002). Aunque los PAHs son contaminantes ubicuos, su origen puede ser diferenciado basándose en el análisis de índices moleculares (Budzinski et al., 1997; Burns et al., 1997; Boehm et al., 1998; Page et al., 1999). Estos índices son proporciones de isómeros de PAHs producidos cinéticamente (menos estables) contra sus isómeros producidos termodinámicamente (Yunker et al., 2002b). Los isómeros de PAHs usados para el cálculo de índices moleculares están restringidos a una masa molecular dada, esto a fin de minimizar las variaciones en volatilidad, solubilidad de agua y adsorción, etc. (Readman, et al., 1987; McVeety y Hites, 1988).

Fa/An (Masa molecular, MM: 178), FI/Pir (MM: 202) y BPM/APM (Neff, 1979; Colombo et al., 1989; Benner, 1990; Budzinski et al., 1997; Zhu et al., 2008; Li et al., 2010), son las proporciones moleculares más comúnmente utilizadas. Sin embargo, el uso de otros índices (An/178, FI/FI+Pir, BaA/228 e IP/IP+BghiP: Yunker et al., 2002b; Lee et al., 2005; Guo et al., 2006; Sprovieri et al., 2007) constituye también una herramienta útil para la identificación de fuentes de PAHs.

En el presente estudio se estimaron las proporciones Fa/An, FI/Pir, BPM/APM, Per/ $\Sigma$ PAHs, Per/ $\Sigma$ P-PAHs, An/178, FI/FI+Pir, BaA/228 y IP/IP+BghiP. Los valores característicos de proporciones moleculares de PAHs, establecidos en la literatura para cada origen (pirolítico, petrogénico y diagenético) se enlistan en la Tabla 22. Por otro lado, en las Tablas 23 y 24 se presentan los valores obtenidos para los núcleos sedimentarios del río Papagayo y del río Santiago, respectivamente.

#### **8.5.1.1.1. Fenantreno / Antaceno (Fa/An) y Fluoranteno / Pireno (FI/Pir)**

Los procesos a alta temperatura (800 a 1000 K) son caracterizados por valores bajos de la proporción Fa/An (Gschwend y Hites, 1981; Colombo et al., 1989). Mientras que la maduración térmica lenta de materia orgánica en el

petróleo lleva a valores de Fa/An más altos (Soclo, 1986; Benner et al., 1990). Esto permite definir dos clases diferentes de sedimentos: con valores de Fa/An >10 para suministros petrogénicos y Fa/An <10 para fuentes pirolíticas (Sicre et al., 1987; Wise et al., 1988).

Por otro lado, en PAHs derivados del petróleo, el pireno es más abundante que el fluoranteno. Por el contrario, a temperaturas de combustión más altas una predominancia de Fl sobre Pir es característica. Dadas estas condiciones, valores mayores a 1 son relacionados a fuentes pirolíticas y menores a 1 son indicativos de fuentes petrogénicas (Benlahcen et al., 1997; Budzinski et al., 1997; Baumard et al., 1998).

El estudio simultáneo de estos dos índices permite hacer distinción entre dos clases de PAHs, cuando se representa gráficamente la proporción Fa/An contra la proporción Fl/Pir pueden ser definidas dos zonas. Una característica del origen petrogénico (Fa/An >10; Fl/Pir <1) y otra de origen pirolítico (Fa/An <10; Fl/Pir >1) (Budzinsky et al., 1997).

Para el núcleo sedimentario del río Papagayo (Figura 15a), los valores de la proporción Fa/An se encontraron entre 2.62 y 5.67 indicando un origen totalmente pirolítico. Por otro lado, de acuerdo a los valores de Fl/Pir (0.8-1.35), en este núcleo los PAHs proceden de una mezcla entre origen petrogénico y pirolítico.

Para el río Santiago (Figura 15b), la proporciones Fa/An y Fl/Pir mostraron los siguientes valores: de 7.03 a 20.11 y de 0.54 a 1.26, respectivamente. Ambas proporciones indican que en este núcleo sedimentario existe una mezcla de PAHs de origen petrogénico y PAHs de origen pirolítico. Sin embargo, es posible observar una predominancia del origen petrogénico.



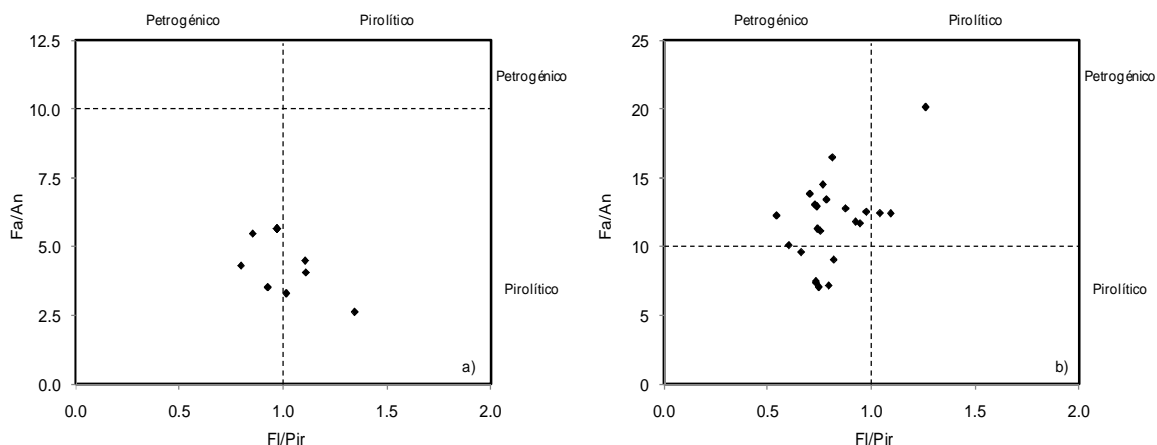


Figura 16. Proporciones de concentración de PAHs, Fa/An contra FI/Pir en los núcleos sedimentarios del río Papagayo (a) y del río Santiago (b).

#### 8.5.1.1.2. Bajo Peso Molecular / Alto Peso Molecular (BPM/APM)

Las alteraciones térmicas de la materia orgánica a baja temperatura, como las encontradas durante la formación de combustibles fósiles, dan como resultado PAHs con 2 ó 3 anillos aromáticos en su estructura (bajo peso molecular, BPM). Por el contrario, los procesos de combustión a altas temperaturas (combustión del carbón, aceite y madera, pirolisis e incendios naturales) producen PAHs con 4, 5 ó 6 anillos aromáticos (alto peso molecular, APM) (Law y Biscaya, 1994; Baumard et al., 1998). Tomando esto en consideración, mientras mayor sea el índice de BPM/APM, mayor será la prevalencia de PAHs petrógenicos sobre pirolíticos (Sicre et al., 1987; Budzinski et al., 1997).

El índice BPM/APM indicó un origen pirolítico para el río Papagayo, con valores que variaron de 0.22 a 0.38. Para el río Santiago, se encontraron valores entre 0.4 y 1.72, evidenciando nuevamente que los sedimentos de este sitio están constituidos por una mezcla de PAHs tanto pirolíticos como petrogénicos.

#### 8.5.1.1.3. Perileno (Per)

El perileno es un PAH conformado por 5 anillos aromáticos, generalmente se encuentra en altos porcentajes en perfiles sedimentarios profundos (origen diagenético), por lo cual, la mayor fuente de perileno es atribuida a la formación in

situ por degradación de precursores biológicos. Sin embargo, el origen del perileno no está limitado a la diagénesis, puede ser introducido en el ambiente acuático mediante varias rutas: incorporación de partículas atmosféricas (origen pirolítico), y combustión de combustibles fósiles (origen petrogénico) (Davies et al., 1976; Blumer et al., 1977; Lunde y Bjørseth, 1977).

Típicamente, para PAHs pirolíticos, el perileno representa alrededor de 1-4% de la concentración total de PAHs ( $Per/\Sigma PAHs$ ) (Fang et al., 2003; Wakeham et al. 1980; Wang et al. 1999), para origen diagenético, han sido sugeridas concentraciones mayores a 10% (Readman et al., 2002). Por otro lado, de acuerdo a Readman et al. (2002) y Chen et al. (2006), una proporción de perileno >10% respecto al total de isómeros penta-aromáticos de PAHs ( $Per/\Sigma P-PAHs$ ) indica un origen diagenético, mientras que valores <10% sugieren un probable origen pirolítico.

Para el río Papagayo, el índice  $Per/\Sigma PAHs$  se encontró entre 2.54 y 4.58%. Por otro lado, valores de 5.41 a 10.74% fueron encontrados para la proporción  $Per/\Sigma P-PAHs$ . Ambos índices muestran una predominancia de origen pirolítico en este núcleo sedimentario. Para el río Santiago, las proporciones  $Per/\Sigma PAHs$  y  $Per/\Sigma P-PAHs$  presentaron valores de 21.72-51.59% y 69.1-90.62%, respectivamente. Lo que indica que el perileno tiene un origen predominantemente diagenético.

#### **8.5.1.1.4. Antraceno / Antraceno + Fenantreno (An/178) y Fluoranteno / Fluoranteno + Pireno (Fl/Fl+Pir).**

El índice molecular An/178 (MM: 178) es considerado indicador de origen petrogénico de PAHs cuando presenta valores <0.1; valores mayores a 0.1 indican predominancia de procesos de combustión (fuente pirolítica) (Budzinski et al., 1997). Para Fl/Fl+Pir (MM: 202), <0.4 sugieren origen petrogénico, >0.5 indican combustión de carbón, pasto y madera, y entre 0.4 y 0.5 sugieren la existencia de una zona de transición entre los orígenes petrogénico y pirolítico (Yunker et al., 2002b). Los valores de An/178 y Fl/Fl+Pir fueron graficados juntos a fin de realizar

una mejor interpretación del origen de los PAHs en los núcleos sedimentarios analizados.

Para el río Papagayo (Figura 16a), se obtuvieron valores de 0.15 a 0.28 para la proporción An/178, lo cual indica que el origen de los PAHs en este sitio es pirolítico. La proporción FI/FI+Pir (0.44-0.57) indicó que los PAHs se encuentran entre el origen pirolítico y la zona de transición petrogénico/pirolítico, mostrando una predominancia hacia el origen pirolítico.

Para el río Santiago (Figura 16b), los valores de ambos índices (An/178: 0.05-0.12 y FI/FI+Pir: 0.35-0.56) indicaron una mezcla entre origen petrogénico y pirolítico de los PAHs.

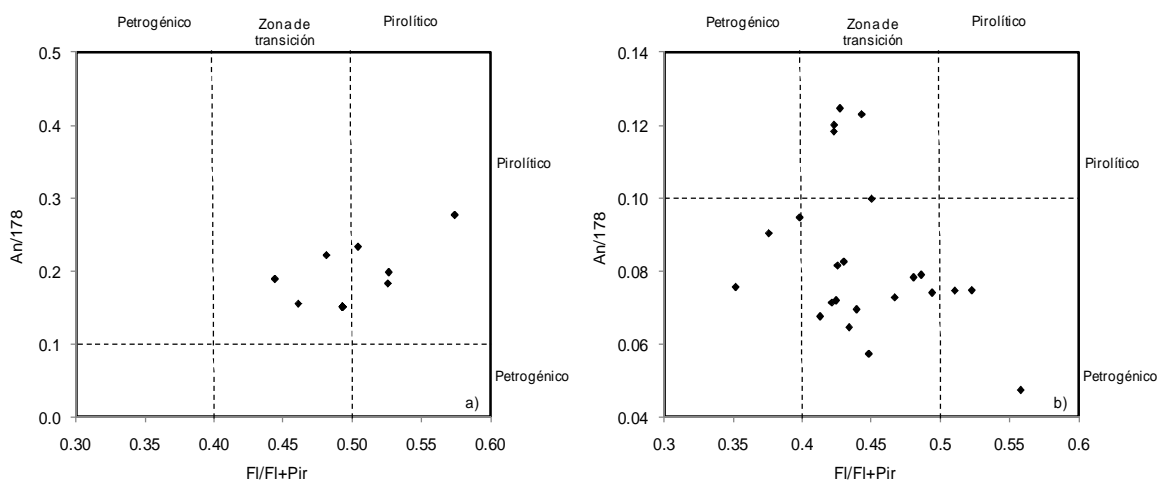


Figura 16. Proporciones de concentración de PAHs, An/178 contra FI/FI+Pir en los núcleos sedimentarios del río Papagayo (a) y del río Santiago (b).

#### 8.5.1.1.5. Indeno(123-cd)Pireno / Indeno(123-cd)Pireno + Benzo(ghi)Perileno (IP/IP+BghiP) y Benzo(a)Antraceno / Benzo(a)Antraceno + Criseno (BaA/228).

PAHs con masas moleculares de 228 y 276 son usados con menos frecuencia como indicadores de la procedencia de hidrocarburos en el sedimento, ya que muy pocas pautas han sido establecidas para su interpretación (Sicre et al., 1987; Gogou et al., 1996; Yunker et al., 1996, 1999). Sin embargo, las proporciones BaA/228 e IP/IP+BghiP, han sido utilizadas exitosamente para

determinar el origen de los PAHs en muestras de sedimentos (Yunker et al., 1993, 2002a; Yunker y Macdonald 1995).

Valores mayores a 0.35 para la proporción BaA/228 han sido considerados indicativos de procesos de combustión (fuente pirolítica), <0.20 implican presencia de petróleo y sus compuestos refinados, y entre 0.20 y 0.35 indican la existencia de una zona de mezcla entre el origen petrogénico y el origen pirolítico (zona de transición).

La proporción IP/IP+BghiP no solamente permite hacer la distinción entre el origen petrogénico y pirolítico de los PAHs en el sedimento, sino que además hace posible determinar el tipo específico de proceso de combustión que dio lugar a los PAHs pirolíticos presentes en las muestras. Valores >0.20 son indicativos del origen pirolítico, entre 0.20 y 0.50 se encuentran los productos de combustión de gasolina, keroseno, diesel y petróleo crudo, mientras que valores >0.50 indican la presencia de PAHs resultantes de incendios forestales, combustión de pastos, madera y carbón y de la producción de creosota y hollín (black carbon). En contraste, valores <0.2 sugieren un origen petrogénico de los PAHs (Yunker et al., 2002b). Los resultados de ambos índices se muestran graficados en la Figura 17 a y b.

BaA/228 e IP/IP+BghiP indicaron un origen totalmente pirolítico de los PAHs en el núcleo sedimentario del río Papagayo, los valores de ambas proporciones moleculares (0.40-0.46 y 0.37-0.45, respectivamente) mostraron que la fuente de hidrocarburos en este sitio es debida a procesos de combustión de petróleo.

Por otro lado, aunque para el río Santiago (BaA/228: 0.29-0.43; IP/IP+BghiP: 0.21-0.48) también se encontró una predominancia de origen pirolítico por combustión del petróleo, parte del material sedimentario en este sitio indica la presencia de PAHs de diferentes fuentes, lo cual se hace evidente al observar valores para BaA que caen dentro de la zona de transición entre origen petrogénico y pirolítico.

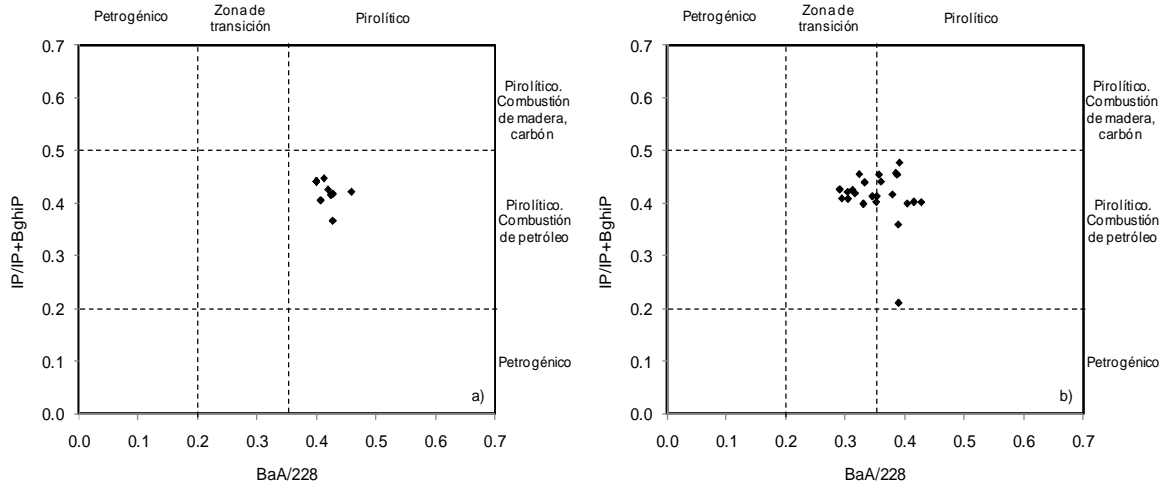


Figura 17. Proporciones de concentración de PAHs, IP/IP+BghiP contra BaA/228 en los núcleos sedimentarios del río Papagayo (a) y del río Santiago (b).

Para los dos sitios estudiados, las diferentes proporciones moleculares utilizadas coinciden en el origen de los PAHs. En el río Papagayo el origen es predominantemente pirolítico. Para el río Santiago se encontró que los PAHs provienen de una mezcla entre origen petrogénico (~65% del sedimento analizado) y pirolítico (~35% del sedimento analizado).

Tabla 22. Valores característicos de proporciones moleculares de PAHs para cada origen (petrogénico, pirolítico y diagenético).

Proporción molecular	Abreviatura	Petrogénico	Pirolítico	Diagenético	Referencia
Fenantreno/Antraceno	Fa/An	>10	<10		Gschwend y Hites, (1981); Wise et al. (1988)
Fluoranteno/Pireno	Fl/Pir	<1	>1		Sicre et al. (1987)
Bajo Peso Molecular/ Alto Peso Molecular	BPM/APM	>1	<1		Soclo et al. (2000)
Antraceno/ Antraceno+Fluoranteno	An/178	<0.1	>0.1		Yunker et al. (2002)
Fluoranteno/ Fluoranteno+Pireno	Fl/Fl+Pir	<0.4	>0.5		Yunker et al. (2002)
Indeno(123-cd)Pireno/ Indeno(123cd)Pireno+ Benzo(ghi)Perileno	IP/IP+BghiP	<0.2	>0.5		Yunker et al. (2002)
Benzo(a)Antraceno/ Benzo(a)Antraceno+Criseno	BaA/228	<0.2	>0.35		Yunker et al. (2002)
Perileno/ $\Sigma$ PAHs	Per/ $\Sigma$ PAHs		1-4%	>10%	Readman et al. (2002); Fang et al. (2003)
Perileno/ $\Sigma$ P-PAHs	Per/ $\Sigma$ P-PAHs		<10%	>10%	Readman et al.(2002); Chen et al. (2006)

\*Los índices Fl/Fl+Pir, IP/IP+BghiP y BaA/228 presentan valores de transición entre el origen petrogénico y pirolítico (0.4-0.5; 0.2-0.5 y 0.2-0.35, respectivamente).

Tabla 23. Valores de proporciones moleculares de PAHs para el núcleo río Papagayo.

Proporción molecular	Fa/An	Fl/Pir	BPM/APM	An/178	Fl/Fl+Pir	IP/IP+BghiP	BaA/228	Per/ ΣPAH (%)	Per/ ΣP-PAH (%)
<b>Profundidad (cm)</b>									
0.5	5.67	0.97	0.22	0.15	0.49	0.44	0.40	2.54	5.41
1.5	5.48	0.86	0.28	0.15	0.46	0.45	0.41	2.91	6.53
2.5	5.67	0.97	0.22	0.15	0.49	0.44	0.40	2.54	5.41
3.5	5.67	0.97	0.22	0.15	0.49	0.44	0.40	2.54	5.41
4.5	5.67	0.97	0.22	0.15	0.49	0.44	0.40	2.54	5.41
5.5	5.67	0.97	0.22	0.15	0.49	0.44	0.40	2.54	5.41
6.5	4.06	1.11	0.28	0.20	0.53	0.42	0.43	3.76	9.53
7.5	4.50	1.11	0.33	0.18	0.53	0.41	0.41	4.68	10.59
8.5	2.62	1.35	0.33	0.28	0.57	0.43	0.42	3.09	7.50
9.5	4.31	0.80	0.38	0.19	0.44	0.37	0.43	4.66	10.74
10.5	5.67	0.97	0.22	0.15	0.49	0.44	0.40	2.54	5.41
11.5	5.67	0.97	0.22	0.15	0.49	0.44	0.40	2.54	5.41
12.5	3.30	1.02	0.28	0.23	0.50	0.42	0.46	3.81	8.32
13.5	3.53	0.93	0.30	0.22	0.48	0.42	0.42	3.70	8.30

Tabla 24. Valores de proporciones moleculares de PAHs para el núcleo río Santiago.

Proporción molecular	Fa/An	Fl/Pir	BPM/APM	An/178	Fl/Fl+Pir	IP/IP+BghiP	BaA/228	Per /ΣPAH (%)	Per/ ΣP-PAH (%)
<b>Profundidad (cm)</b>									
1.5	20.11	1.26	0.79	0.05	0.56	0.42	0.30	36.65	80.08
2.5	12.74	0.88	0.73	0.07	0.47	0.40	0.33	37.55	81.54
3.5	10.07	0.60	1.10	0.09	0.38	0.21	0.39	29.44	86.83
4.5	9.57	0.66	0.82	0.09	0.40	0.43	0.31	29.51	74.69
5.5	12.90	0.74	0.83	0.07	0.42	0.46	0.32	27.70	70.55
6.5	12.23	0.54	0.49	0.08	0.35	0.44	0.33	33.33	73.83
7.5	13.02	0.73	0.90	0.07	0.42	0.40	0.42	29.06	79.81
8.5	7.33	0.73	0.66	0.12	0.42	0.41	0.35	32.87	81.78
9.5	7.46	0.73	0.99	0.12	0.42	0.43	0.29	25.72	70.17
10.5	12.50	0.98	1.43	0.07	0.49	0.41	0.29	21.72	69.10
11.5	7.03	0.75	1.54	0.12	0.43	0.45	0.39	21.72	71.26
12.5	7.14	0.79	0.98	0.12	0.44	0.46	0.38	27.13	69.38
13.5	12.38	1.09	1.35	0.07	0.52	0.40	0.35	27.83	86.37
14.5	9.02	0.82	0.78	0.10	0.45	0.48	0.39	34.92	79.04
15.5	11.12	0.75	0.90	0.08	0.43	0.45	0.36	35.25	82.56
16.5	12.40	1.04	0.91	0.07	0.51	0.42	0.38	38.20	90.12
17.5	13.81	0.70	1.72	0.07	0.41	0.41	0.35	24.62	88.82
18.5	14.49	0.77	0.65	0.06	0.43	0.44	0.36	36.97	77.60
19.5	16.45	0.81	0.40	0.06	0.45	0.36	0.39	51.59	90.62
20.5	11.78	0.92	0.46	0.08	0.48	0.42	0.32	49.97	90.41
21.5	11.66	0.95	0.75	0.08	0.49	0.40	0.40	39.77	88.89
22.5	11.27	0.74	0.43	0.08	0.43	0.40	0.43	43.77	84.20
23.5	13.39	0.78	1.26	0.07	0.44	0.41	0.30	26.31	85.81



### **8.5.2. Bifenilos policlorinados**

Las 38 muestras correspondientes a los núcleos sedimentarios río Papagayo (14 muestras) y río Santiago (24 muestras), arrojaron resultados por debajo del límite de detección de la técnica utilizada (ver sección 6.2.9. Control de calidad). De acuerdo a Tan et al. 2000, Colombo et al 2005 y Pozo et al. 2009, la no detección de PCBs puede deberse a que no se encuentran fuentes directas de estos contaminantes en los alrededores de los sitios de estudio.

## **8.6. Metales pesados**

### **8.6.1. Concentración de metales pesados**

Se analizó el contenido de 4 metales pesados: Cu, Cr, Zn y Pb en los núcleos sedimentarios del río Papagayo (Tabla 25; Fig. 18) y del río Santiago (Tabla 26; Fig. 19).

Para el río Papagayo, los perfiles de concentración de Cu, Pb y Zn muestran una tendencia a incrementarse desde el fondo. El Cr presenta variación en sus concentraciones con máximos subsuperficiales en los años 1999 ( $\pm 3.2$  años) y 1969 ( $\pm 6.4$  años) de profundidad.

En el río Santiago, el perfil del Cu presenta máximos subsuperficiales a 9 (1983 $\pm 3$  años), 12 (1977 $\pm 3.7$  años) y 16 cm de profundidad. En tanto que los perfiles de Pb y Zn son prácticamente constantes. En este núcleo sedimentario el Cr se encontró por debajo del límite de detección.

Las concentraciones de metales pesados observadas en los núcleos sedimentarios del río Papagayo y del río Santiago son comparables con las concentraciones promedio de Cr, Cu, Pb y Zn encontradas en la corteza terrestre; y se encuentran dentro de los intervalos de concentración publicados en la literatura para otros sistemas costeros del mundo (Tabla 29).

### **8.6.2. Factor de enriquecimiento (FE)**

La estimación del factor de enriquecimiento (FE) permite determinar si existe alguna señal de contaminación debida a metales pesados en los sedimentos. Sutherland (2000) clasificó los niveles de contaminación de acuerdo

al factor de enriquecimiento como sigue: FE<2 No contaminado o mínimamente contaminado; FE 2-5 Moderadamente contaminado; FE 5-20 Significativamente contaminado; FE 20-40 Fuertemente contaminado; FE>40 Extremadamente contaminado.

En el presente estudio se realizó una correlación entre Al, Fe, Mn y Ti y la fracción fina del sedimento (limos+arcillas) (Tablas 34-35) para cada núcleo sedimentario (ríos Papagayo y Santiago), a fin de seleccionar el metal de referencia que se comportó mejor como normalizador de las concentraciones de los metales pesados. El Ti mostró la correlación más alta con la fracción fina del sedimento en ambos casos, por lo tanto se eligió como normalizador para estimar el factor de enriquecimiento de Cu, Cr, Pb y Zn.

El cálculo se realizó mediante la siguiente fórmula:

$$FE = \frac{(M / Ti)}{(M_{bckg} / Ti_{bckg})}$$

Donde M, es la concentración del metal de interés; Ti, es la concentración del titanio;  $M_{bckg}$ , es la concentración de base del metal de interés y  $Ti_{bckg}$ , es la concentración de base del titanio (Glasby y Szefer, 1998). Los valores de base se calcularon mediante el promedio de las concentraciones correspondientes a las 2 secciones más profundas de ambos núcleos sedimentarios.

Tanto para el río Papagayo como para el río Santiago (Tablas 27 y 28), los valores de factor de enriquecimiento obtenidos para los metales pesados analizados fluctúan alrededor de 1 y sus respectivos perfiles tienden a ser constantes a lo largo del núcleo (Figs. 22 y 23). De acuerdo a la clasificación de Sutherland (2000), los factores de enriquecimiento en los núcleos río Papagayo y río Santiago muestran que la contaminación por metales es mínima o nula.

### **8.6.3. Normalización con CaCO<sub>3</sub>**

El carbono inorgánico, representado como CaCO<sub>3</sub> es un componente importante del sedimento ya que en la mayoría de las situaciones actúa como diluyente de las concentraciones de metales en la columna sedimentaria (Loring y Rantala, 1992).

Debido a que los valores de factor de enriquecimiento encontrados en los dos sitios estudiados no indicaron fuentes de contaminación aparente por metales, se realizó una normalización de las concentraciones de los metales analizados a partir de la concentración de  $\text{CaCO}_3$ . El cálculo se llevó a cabo usando la siguiente fórmula (Baudin et al, 1999):

$$M_{\text{CaCO}_3} = \frac{\text{Concentración del metal} \cdot 100}{[100 - \text{CaCO}_3]}$$

Las concentraciones normalizadas con  $\text{CaCO}_3$  se muestran en las Tablas 25 y 26 (Figuras 20 y 21). A partir de estos datos se calculó nuevamente el factor de enriquecimiento de cada metal pesado en ambos sitios, usando al Ti como elemento normalizador. Los valores obtenidos son muy similares a los obtenidos previamente utilizando las concentraciones de metales pesados sin normalizar (Tablas 27 y 28; Figs. 24 y 25).

Las bajas concentraciones y bajos factores de enriquecimiento encontrados en los metales analizados en los núcleos sedimentarios del río Papagayo y río Santiago, pueden deberse a un efecto de dilución ocurrido en la desembocadura de algunos ríos. La atenuación de las concentraciones de metales en estas zonas se debe a que grandes descargas fluviales (río Papagayo:  $4.24 \times 10^9 \text{ m}^3/\text{año}$ ; río Santiago:  $7.85 \times 10^9 \text{ m}^3/\text{año}$ ; SEMARNAT, 2008) acarrear consigo a estos contaminantes hacia el mar en zonas más alejadas de la desembocadura (Turekian et al. 1977; Chen et al., 2004).

Tabla 25. Concentraciones de metales en el núcleo río Papagayo. Las concentraciones están dadas en  $\mu\text{g g}^{-1}$ .

Profundidad (cm)	Cr	*Cr	Cu	*Cu	Pb	*Pb	Zn	*Zn
0.5	41.4	45.2	32.3	35.3	37.2	40.6	147.8	161.4
1.5	40.4	45.2	31.6	35.3	37.5	41.9	147	164.4
2.5	60.7	69.6	37.9	43.5	39.4	45.2	142	162.9
3.5	28.3	30	28.8	30.6	35.6	37.8	140.8	149.4
4.5	49	54.1	32.7	36.1	36.4	40.2	143.8	158.8
5.5	51	56.5	31.2	34.5	35.9	39.8	141.7	156.9
6.5	27.7	30.3	33.2	36.3	36.9	40.3	155	169.3
7.5	27.3	30.8	32.9	37.1	42.3	47.8	157.4	177.7
8.5	27.1	29.6	32.3	35.3	44.4	48.5	156	170.5
9.5	31.8	35	35.3	38.9	44.3	48.8	154.8	170.4
10.5	41.9	46.5	38.8	43	48.2	53.5	151.2	167.7
11.5	49.2	54.8	36.5	40.6	50.5	56.2	151.4	168.6
12.5	42.1	50.4	37.7	45.2	52.1	62.4	155.7	186.6
13.5	49.9	54	39.1	42.3	60.1	65	161.9	175.1

\* Concentraciones de metales ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) normalizadas con  $\text{CaCO}_3$ .

Tabla 26. Concentraciones de metales en el núcleo río Santiago. Las concentraciones están dadas en  $\mu\text{g g}^{-1}$ .

Profundidad (cm)	Cu	*Cu	Pb	*Pb	Zn	*Zn
0.5	12.4	13.9	29.3	33	101	113
1.5	12.7	14.3	29.2	33	105	118
2.5	13.1	14.8	30.6	35	106	120
3.5	12.3	13.7	29.9	33	105	118
4.5	13.3	15.3	31	36	109	125
5.5	14.2	15.5	30.2	33	105	115
6.5	14.2	16.1	30.6	35	106	120
7.5	12.8	14.5	29.9	34	103	117
8.5	17.9	20.5	30.3	35	105	119
9.5	14.4	16.7	27.6	32	102	118
10.5	16.7	19.9	31.3	37	105	125
11.5	14.8	18.2	29.8	37	104	127
12.5	12.8	15	28.4	33	106	125
13.5	11.4	12.9	30.3	34	104	118
14.5	17.7	20	30.6	35	104	118
15.5	17.9	19.6	32.5	36	109	119
16.5	16.6	18.2	33.6	37	111	122
17.5	15.2	16.7	31.9	35	108	119
18.5	16.2	18.6	32.5	37	103	119
19.5	16.9	18.4	33.1	36	106	116
20.5	13.1	13.8	31.2	33	108	114
21.5	14.2	15.8	32.8	37	103	115
22.5	12.6	13.6	30.9	33	104	112
23.5	13.6	14.1	29.3	30	99	102

\* Concentraciones de metales ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) normalizadas con  $\text{CaCO}_3$ .

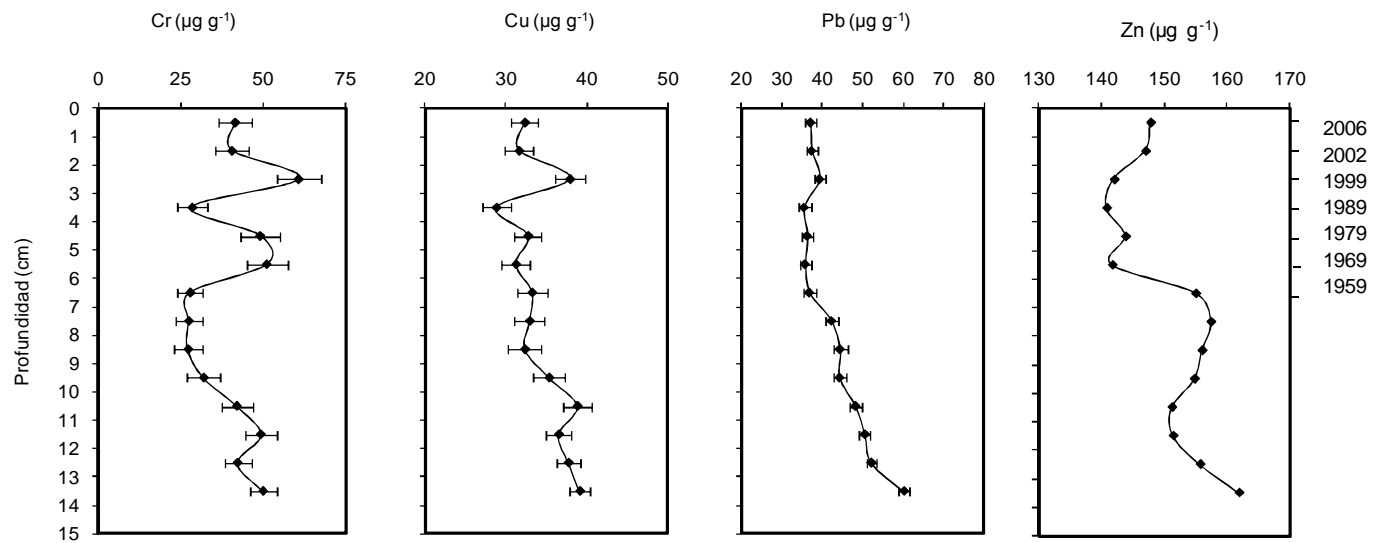


Figura 18. Perfiles de metales en el núcleo río Papagayo, en función de la profundidad (cm).

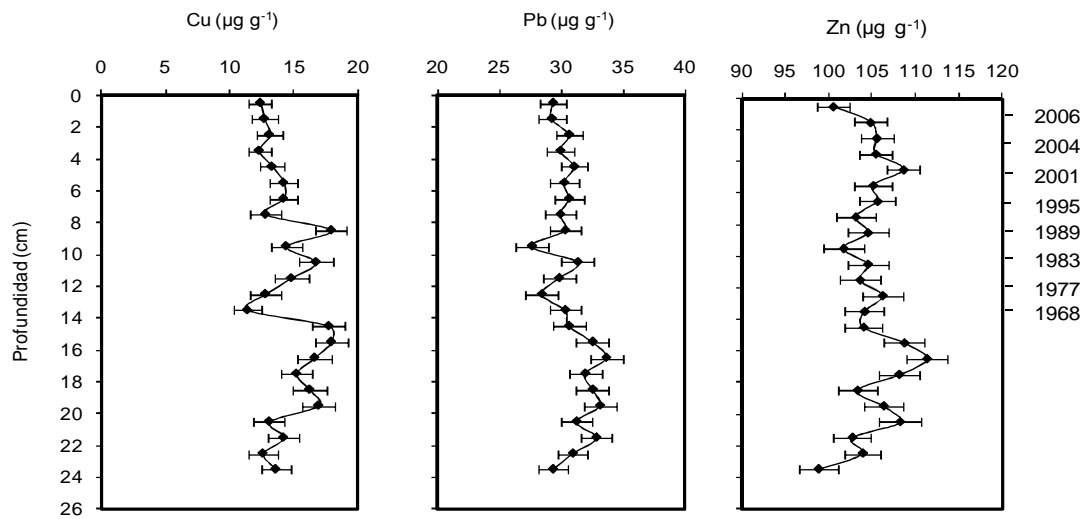


Figura 19. Perfiles de metales en el núcleo río Santiago, en función de la profundidad (cm).

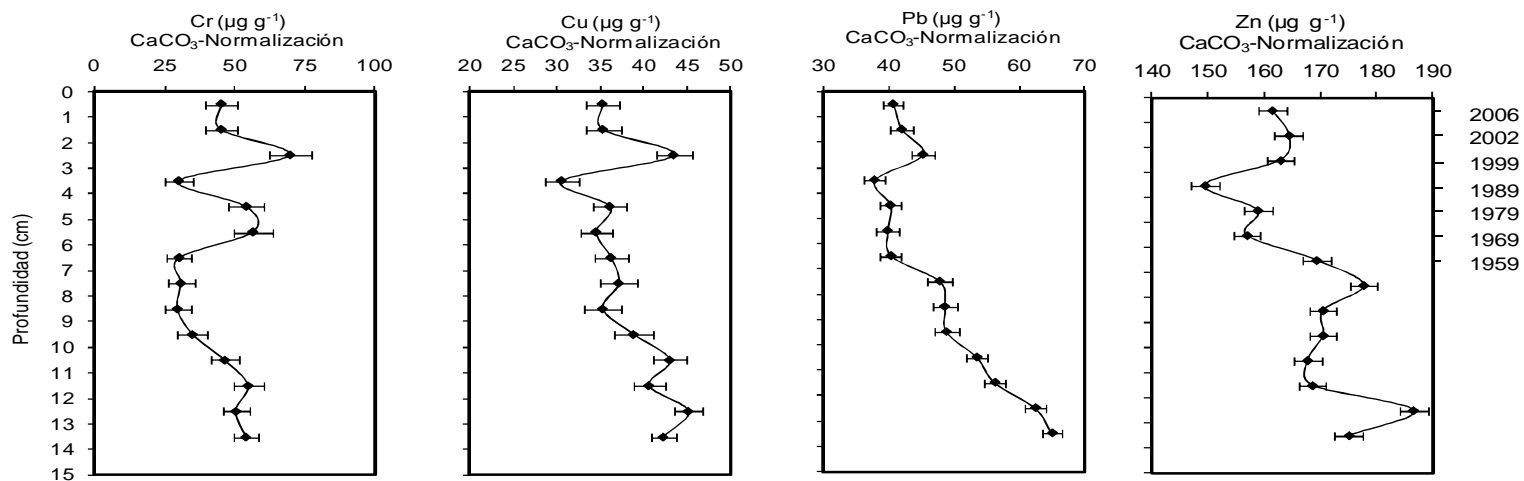


Figura 20. Perfiles de metales (concentración normalizada con  $\text{CaCO}_3$ ) en el núcleo del río Papagayo, en función de profundidad (cm).

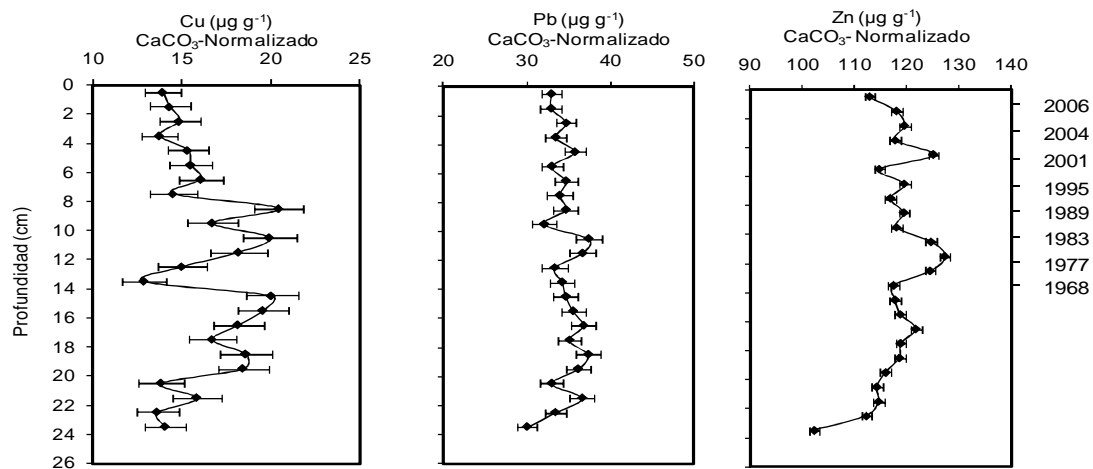


Figura 21. Perfiles de metales (concentración normalizada con  $\text{CaCO}_3$ ) en el núcleo del río Santiago, en función de profundidad (cm).

Tabla 27. Factores de enriquecimiento de Cu, Cr, Pb y Zn con respecto a Ti en el núcleo del río Papagayo.

Profundidad (cm)	Cr	*Cr	Cu	*Cu	Pb	*Pb	Zn	*Zn
0.5	0.94	0.94	0.88	0.88	0.69	0.69	0.97	0.97
1.5	0.93	0.93	0.87	0.87	0.71	0.71	0.98	0.98
2.5	1.40	1.40	1.05	1.05	0.74	0.75	0.95	0.95
3.5	0.67	0.67	0.81	0.81	0.69	0.69	0.96	0.96
4.5	1.16	1.16	0.92	0.92	0.70	0.71	0.98	0.98
5.5	1.14	1.15	0.84	0.84	0.66	0.66	0.92	0.92
6.5	0.60	0.60	0.86	0.86	0.66	0.66	0.97	0.98
7.5	0.59	0.59	0.85	0.85	0.75	0.75	0.99	0.99
8.5	0.56	0.56	0.80	0.80	0.75	0.75	0.93	0.93
9.5	0.68	0.68	0.90	0.91	0.78	0.78	0.96	0.96
10.5	0.92	0.92	1.02	1.02	0.87	0.87	0.96	0.96
11.5	1.10	1.10	0.98	0.98	0.93	0.93	0.98	0.98
12.5	0.92	0.92	0.99	0.99	0.93	0.94	0.99	0.99
13.5	1.08	1.08	1.01	1.01	1.07	1.07	1.01	1.01

\* FE calculados a partir de datos normalizados con CaCO<sub>3</sub>.



Tabla 28. Factores de enriquecimiento de Cu, Pb y Zn respecto a Ti en el núcleo del río Santiago.

Profundidad (cm)	Cu	*Cu	Pb	*Pb	Zn	*Zn
0.5	0.95	0.95	0.98	0.98	0.99	1.00
1.5	0.95	0.95	0.95	0.95	1.01	1.01
2.5	0.97	0.97	0.99	0.99	1.01	1.01
3.5	0.94	0.94	0.99	1.00	1.04	1.04
4.5	0.99	1.00	1.01	1.01	1.05	1.05
5.5	1.06	1.06	0.98	0.99	1.01	1.01
6.5	1.08	1.08	1.01	1.02	1.04	1.04
7.5	0.97	0.97	0.99	0.99	1.01	1.01
8.5	1.39	1.39	1.02	1.03	1.05	1.05
9.5	1.06	1.06	0.88	0.89	0.97	0.97
10.5	1.24	1.24	1.01	1.01	1.00	1.00
11.5	1.14	1.14	0.99	1.00	1.03	1.03
12.5	0.97	0.97	0.94	0.94	1.04	1.04
13.5	0.85	0.85	0.98	0.99	1.00	1.00
14.5	1.31	1.31	0.98	0.99	0.99	0.99
15.5	1.31	1.31	1.03	1.04	1.03	1.03
16.5	1.18	1.18	1.03	1.04	1.02	1.02
17.5	1.09	1.09	0.99	1.00	1.00	1.00
18.5	1.19	1.20	1.05	1.05	0.99	0.99
19.5	1.25	1.26	1.07	1.08	1.02	1.02
20.5	0.96	0.96	0.99	1.00	1.02	1.02
21.5	1.05	1.05	1.06	1.06	0.98	0.98
22.5	0.96	0.96	1.03	1.03	1.02	1.02
23.5	1.04	1.04	0.97	0.97	0.98	0.97

\* FE calculados a partir de datos normalizados con CaCO<sub>3</sub>.

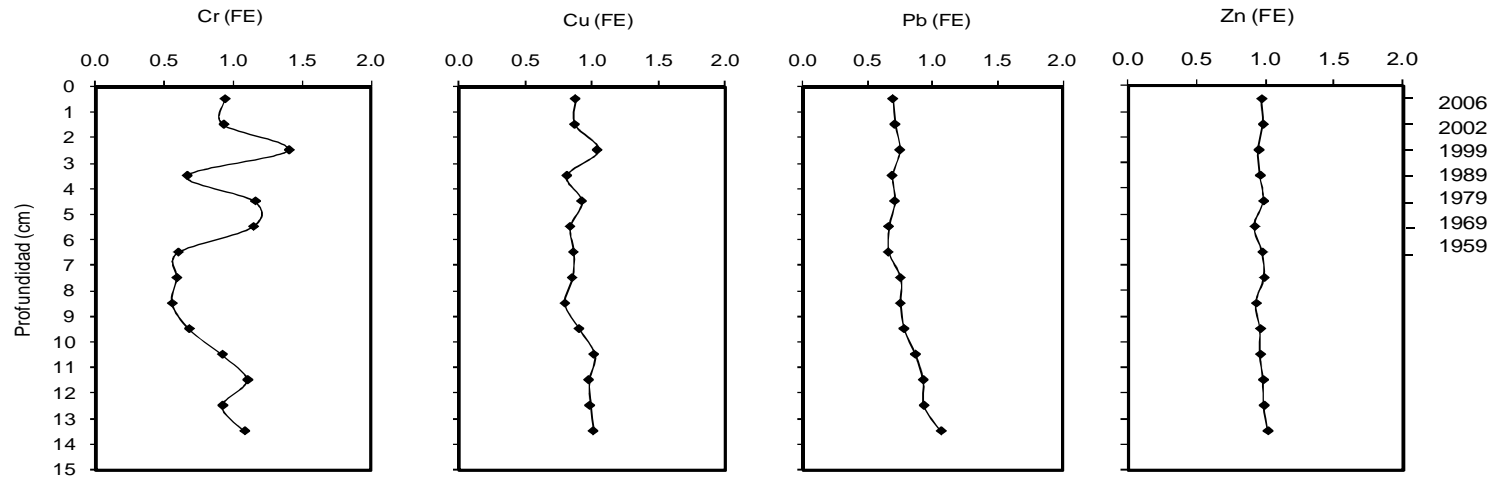


Figura 22. Perfiles de factor de enriquecimiento de Cr, Cu, Pb y Zn en el río Papagayo, en función de la profundidad (cm).

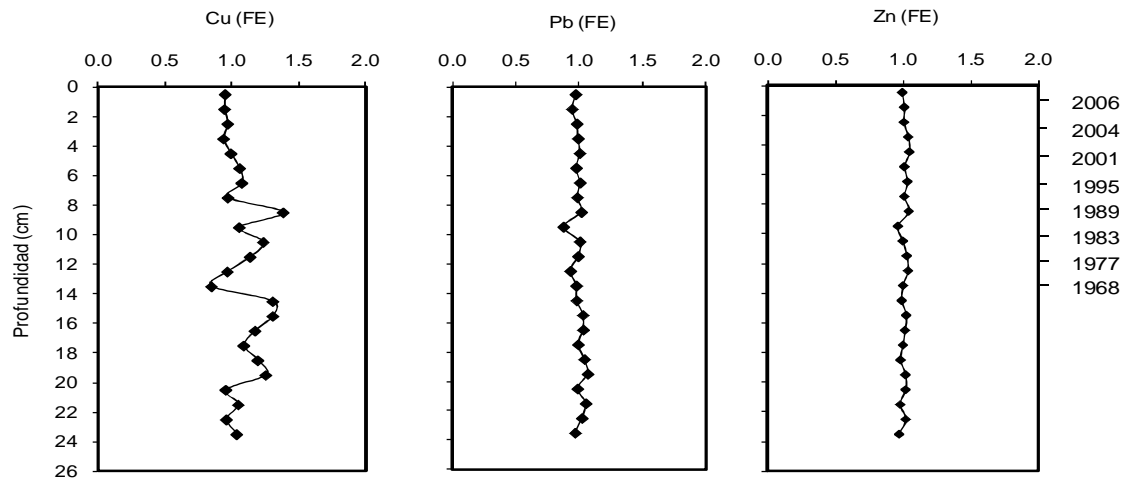


Figura 23. Perfiles de factor de enriquecimiento de Cu, Pb y Zn en el río Santiago, en función de la profundidad (cm).

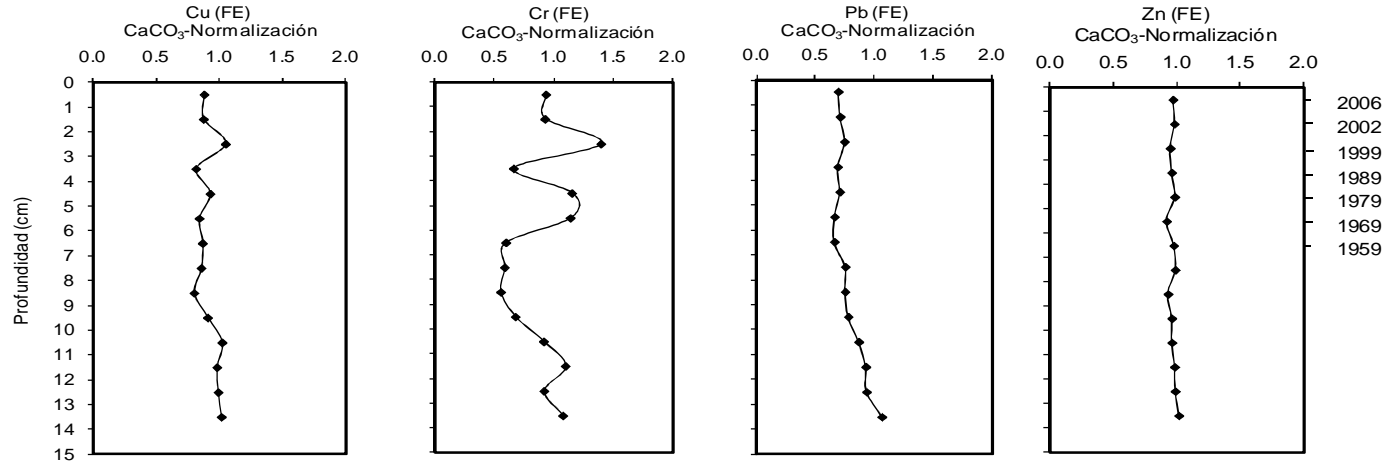


Figura 24. Perfiles de factor de enriquecimiento de metales (concentración normalizada con  $\text{CaCO}_3$ ) en el río Papagayo, en función de la profundidad (cm).

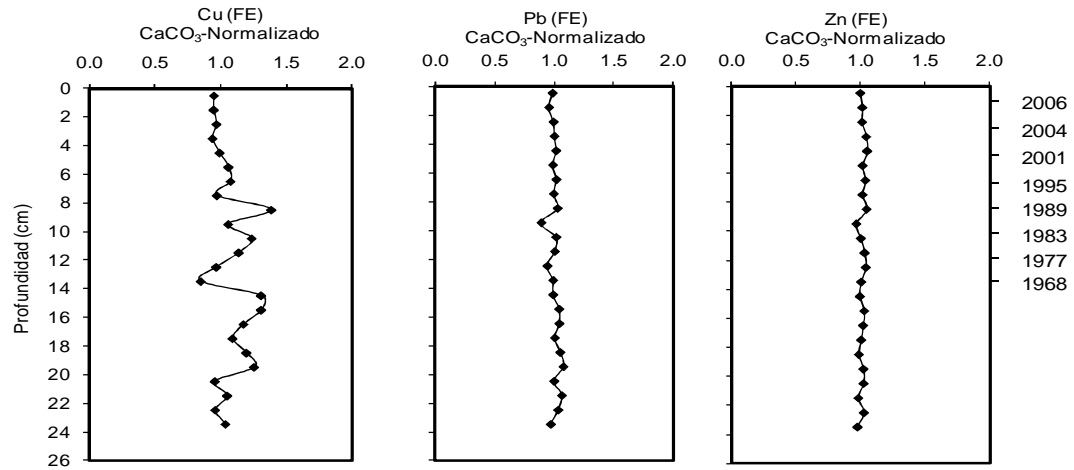


Figura 25. Perfiles de factor de enriquecimiento de metales (concentración normalizada con  $\text{CaCO}_3$ ) en el río Santiago, en función de la profundidad (cm).

Tabla 29. Concentraciones de metales pesados ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) en la corteza terrestre y en diversos sistemas costeros del mundo.

<b>Sistema Acuático</b>	<b>Cr</b>	<b>Cu</b>	<b>Pb</b>	<b>Zn</b>	<b>Referencia</b>
Corteza terrestre	71	32	16	127	Martin y Meybeck (1979)
Estuario Oum Er Bia, África	-	21-39	14-65	93-221	Zourarah et al. (2009)
Río Sergipe, Brasil	-	10-40	14-36	27-78	Alves et al. (2007)
Estuario del río Perla, China	-	20-80	22-79	60-220	Ip et al. (2004)
Costa Sur de California, EUA	39	15	11	59	Schiff y Weisberg (1999)
Puerto Reitz, Kenia	-	43	70	121	Muohi et al. (2003)
Estuario de Tijuana, México	15-40	20-30	20-50	90-120	Weis et al. (2001)
Río Culiacán, México	ND	1-55	0.4-58	1-231	Ruiz-Fernández et al. (2003)
Golfo de México, México	1-141	0.2-27	0.3-159	4-227	Rosales et al. (2003)
Estuario Tamaki, Nueva Zelanda	-	34	73	207	Abraham y Parker (2008)
Río Bang Pakong, Tailandia	12-16	22-100	9-26	14-39	Cheevaporn et al. (1995)
Desembocadura del río Kaoping, Taiwán	35	-	10-32	29-129	Hung y Hsu (2004)
Desembocadura del río Papagayo, México	27-61	29-39	36-60	141-162	Este estudio
Desembocadura del río Santiago, México	<LD	11-18	28-34	99-111	Este estudio

## 8.7. Flujos

### 8.7.1. Flujos de hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs)

Los flujos de PAHs (Tablas 30 y 31) se calcularon a partir de la multiplicación de la concentración total de cada PAH individual ( $\text{ng g}^{-1}$ ) y de la  $\Sigma\text{PAHs}$  ( $\text{ng g}^{-1}$ ) por la tasa de acumulación de cada sección de los núcleos sedimentarios ( $\text{g cm}^{-2} \text{año}^{-1}$ ). Los flujos de PAHs individuales presentaron las siguientes tendencias:

En el río Papagayo (Figs. 26 y 27), Na, Fa, An, Fl, Pir, BaA, Cri, BbF, BkjF, BaP, BeP, Per, IP, DahA, BghiP, DalP y DaeP mostraron un ligero incremento desde el fondo ( $1959 \pm 7.4$  años) hasta la superficie ( $2006 \pm 0.64$  años), con un máximo subsuperficial a 2.5 cm, en tanto que los flujos de Aci, Ace y F son prácticamente constantes a lo largo del perfil.

Para el caso del río Santiago (Figs. 28 y 29), Ace, An, Fl, Pir, BaA, Cri, BbF, BaP, BeP, IP, BghiP, DahA, DalP y DaeP son constantes a lo largo del núcleo sedimentario. El Na disminuye desde 1968 ( $\pm 4.8$  años) hasta la superficie y presenta un máximo a 4 cm de profundidad ( $1998 \pm 1.17$  años). El flujo de Aci aumenta a partir de 1968 ( $\pm 4.8$ ) y hasta 1974 ( $\pm 4$ ), posteriormente disminuye hacia la superficie. El Fa se incrementa desde 1968 ( $\pm 4.8$ ) hasta 1983 ( $\pm 3$ ), es constante en las capas más superficiales. F disminuye desde el fondo hasta 1983 ( $\pm 3$ ) y a partir de ahí aumenta hasta la superficie. Por último, el perfil de flujo del Per presenta una ligera disminución con la profundidad, lo cual pudiera indicar el origen terrígeno del perileno (Venkatesan, 1988).

En cuanto al flujo de la  $\Sigma\text{PAHs}$ , se encontraron las siguientes tendencias:

En el río Papagayo (Fig. 30a), el flujo de  $\Sigma\text{PAHs}$  aumenta desde 1959 ( $\pm 7.4$ ) hasta 2006 ( $\pm 0.6$ ). El perfil muestra un máximo de concentración a la profundidad correspondiente a 1999 ( $\pm 3$  años), lo cual pudiera ser resultado del cambio en la tasa de acumulación provocado por el Huracán Pauline que impactó la zona a finales de 1997 (SMN, 2009).

Para el río Santiago (Fig. 30b), el flujo de  $\Sigma\text{PAHs}$  presenta un valor máximo a 12 cm ( $1974 \pm 4$  años), a partir de esta profundidad aumenta ligeramente hasta 1995 ( $\pm 1.5$ ). Posteriormente disminuye hacia la superficie. La disminución en el

flujo de  $\Sigma$ PAHs en las capas superficiales de este núcleo sedimentario posiblemente sea resultado del represamiento del río para la construcción de la presa hidroeléctrica Aguamilpa-Solidaridad en 1994 (CFE, 2009).

Dado que el origen de los PAHs en ambos sitios de muestreo es predominantemente pirogénico, probablemente el aumento observado en los flujos de estos contaminantes sea el reflejo de un incremento en el consumo de combustibles fósiles (principalmente para satisfacer la demanda de energía) en México desde la década de los 60s (Catalán y Sánchez, 2009).

Tabla 30. Flujos de PAHs ( $\text{ng cm}^{-2} \text{a}^{-1}$ ) en el núcleo sedimentario río Papagayo.

Prof	Na	Aci	Ace	F	Fa	An	Fl	Pir	BaA	Cri	BbF	BkjF	BaP	BeP	Per	IP	DahA	BghiP	DaIP	DaeP	$\Sigma$ PAH
0.5	1.1	2.1	1.7	4.7	6.8	1.2	9.4	9.7	5.0	7.6	7.5	6.7	7.4	5.8	2.5	6.7	0.8	8.5	1.8	0.6	98
1.5	3.6	3.1	1.0	4.2	6.2	1.1	6.5	7.6	4.8	6.9	5.2	4.9	4.7	5.0	2.5	5.6	1.8	7.0	1.5	2.9	87
2.5	4.7	3.1	0.6	3.5	10.3	1.8	13.0	14.1	7.8	9.3	12.0	11.7	7.4	8.7	3.9	7.9	1.8	10.3	4.3	2.4	141
3.5	1.9	1.9	0.5	5.0	3.4	1.2	2.4	2.0	1.5	2.6	4.8	3.7	2.4	2.1	1.2	2.3	0.9	3.5	0.9	1.1	47
4.5	2.2	1.6	0.5	3.1	3.7	1.0	5.3	4.0	3.0	4.0	6.9	3.1	3.1	3.6	1.5	3.4	0.9	4.3	1.7	1.4	59
5.5	2.6	4.6	1.1	7.1	3.1	0.6	3.4	3.7	2.5	3.8	5.7	2.3	2.6	2.8	1.6	2.5	0.7	3.8	1.3	0.9	57
6.5	0.4	0.8	1.4	2.6	2.7	0.7	4.3	3.9	2.2	3.0	1.7	2.0	1.9	1.7	1.5	2.3	0.2	3.3	1.8	1.1	40

Tabla 31. Flujos de PAHs ( $\text{ng cm}^{-2} \text{a}^{-1}$ ) en el núcleo sedimentario río Santiago.

Prof	Na	Aci	Ace	F	Fa	An	Fl	Pir	BaA	Cri	BbF	BkjF	BaP	BeP	Per	IP	DahA	BghiP	DaIP	DaeP	$\Sigma$ PAH
1.5	5.4	9.9	3.3	4.4	5.0	0.3	2.3	1.8	0.5	1.2	1.6	2.1	0.5	0.4	23.5	0.5	0.1	0.7	0.5	0.1	64.0
2.5	3.8	9.8	2.9	8.2	5.8	0.5	2.9	3.4	0.5	1.1	2.0	2.1	0.5	0.7	27.6	0.6	0.1	0.8	0.1	0.1	73.6
3.5	13.2	2.2	1.8	7.1	6.0	0.6	2.1	3.6	0.8	1.2	0.5	0.1	0.7	1.0	17.4	0.1	0.1	0.4	0.0	0.0	59.1
4.5	2.7	12.2	3.5	7.6	5.5	0.6	3.0	4.6	0.7	1.5	2.2	2.1	0.7	0.8	20.9	0.7	0.1	1.0	0.3	0.0	70.9
5.5	3.4	7.4	1.9	6.0	5.6	0.4	2.5	3.4	0.5	1.1	2.2	2.0	0.6	0.4	15.1	0.7	0.1	0.8	0.2	0.1	54.5
6.5	0.4	4.4	2.0	3.5	6.9	0.6	2.8	5.1	0.8	1.7	1.3	1.1	1.4	0.8	18.0	1.1	0.2	1.4	0.3	0.2	54.1
7.5	0.8	11.5	4.1	3.8	5.8	0.4	2.8	3.8	0.7	1.0	0.6	0.4	1.1	1.1	16.2	0.5	0.3	0.8	0.1	0.0	55.7
8.5	1.4	6.3	3.6	2.6	6.7	0.9	3.1	4.2	0.9	1.6	0.6	0.3	0.7	0.9	17.7	0.7	0.2	1.0	0.3	0.0	53.9
9.5	6.7	10.2	1.9	5.2	4.3	0.6	2.2	3.0	0.6	1.4	2.5	2.0	0.6	0.5	15.0	0.6	0.1	0.8	0.0	0.1	58.3
10.5	6.6	13.5	1.6	4.6	2.8	0.2	1.5	1.5	0.4	0.9	1.8	1.7	0.4	0.3	10.8	0.3	0.1	0.5	0.2	0.1	49.7
11.5	5.6	33.6	3.4	7.0	3.9	0.6	2.3	3.1	0.6	1.0	3.0	2.5	0.6	0.6	19.4	0.7	0.1	0.8	0.1	0.1	89.2
12.5	4.2	14.5	3.8	7.1	3.8	0.5	2.5	3.1	0.6	1.0	3.8	2.3	0.6	0.6	18.7	0.6	0.1	0.7	0.1	0.1	68.8
13.5	13.8	3.6	3.2	6.1	5.5	0.4	1.9	1.8	0.5	1.0	0.5	0.4	0.4	0.5	15.8	0.4	0.1	0.6	0.0	0.0	56.7

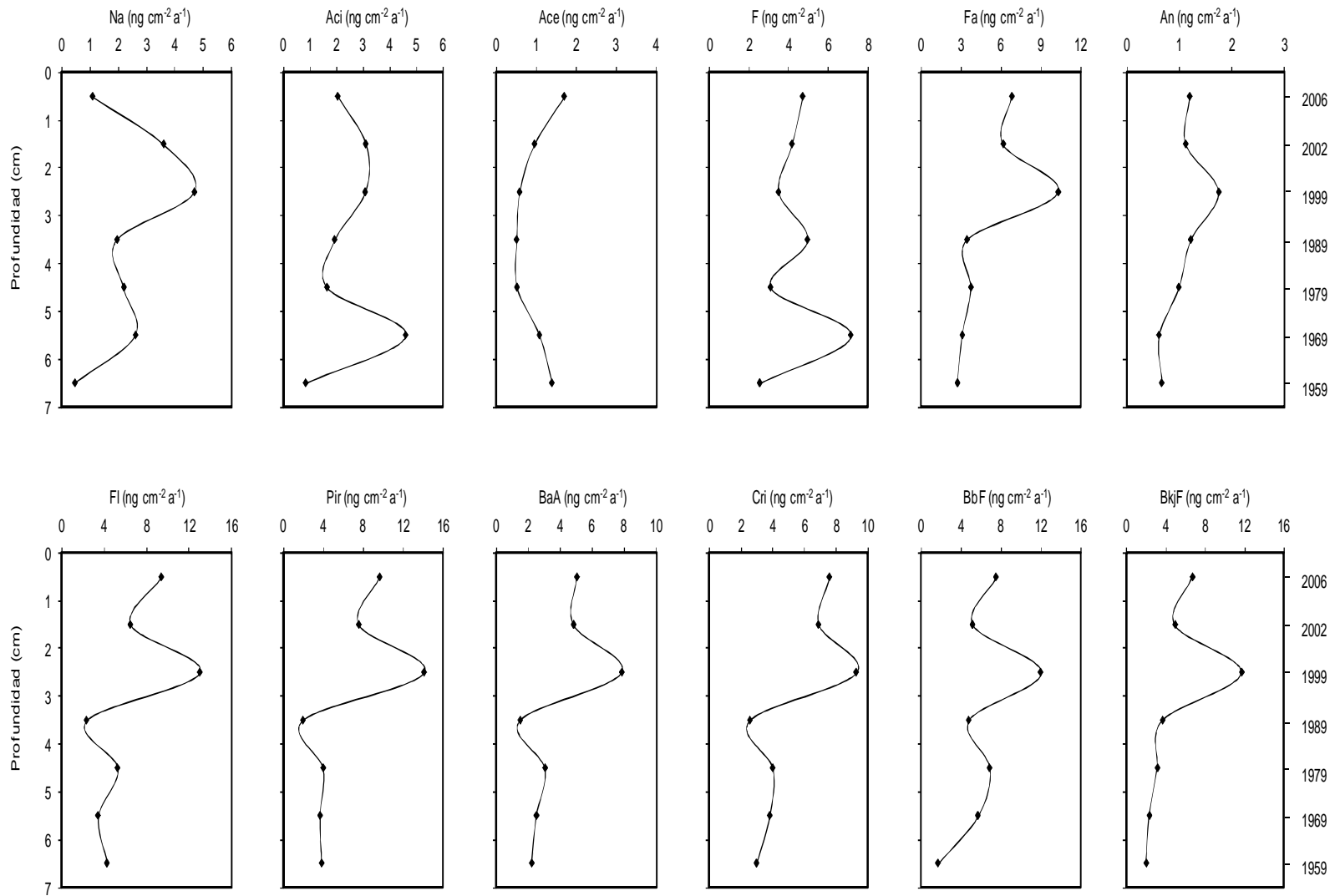


Figura 26. Flujos de PAHs en el núcleo sedimentario del río Papagayo.



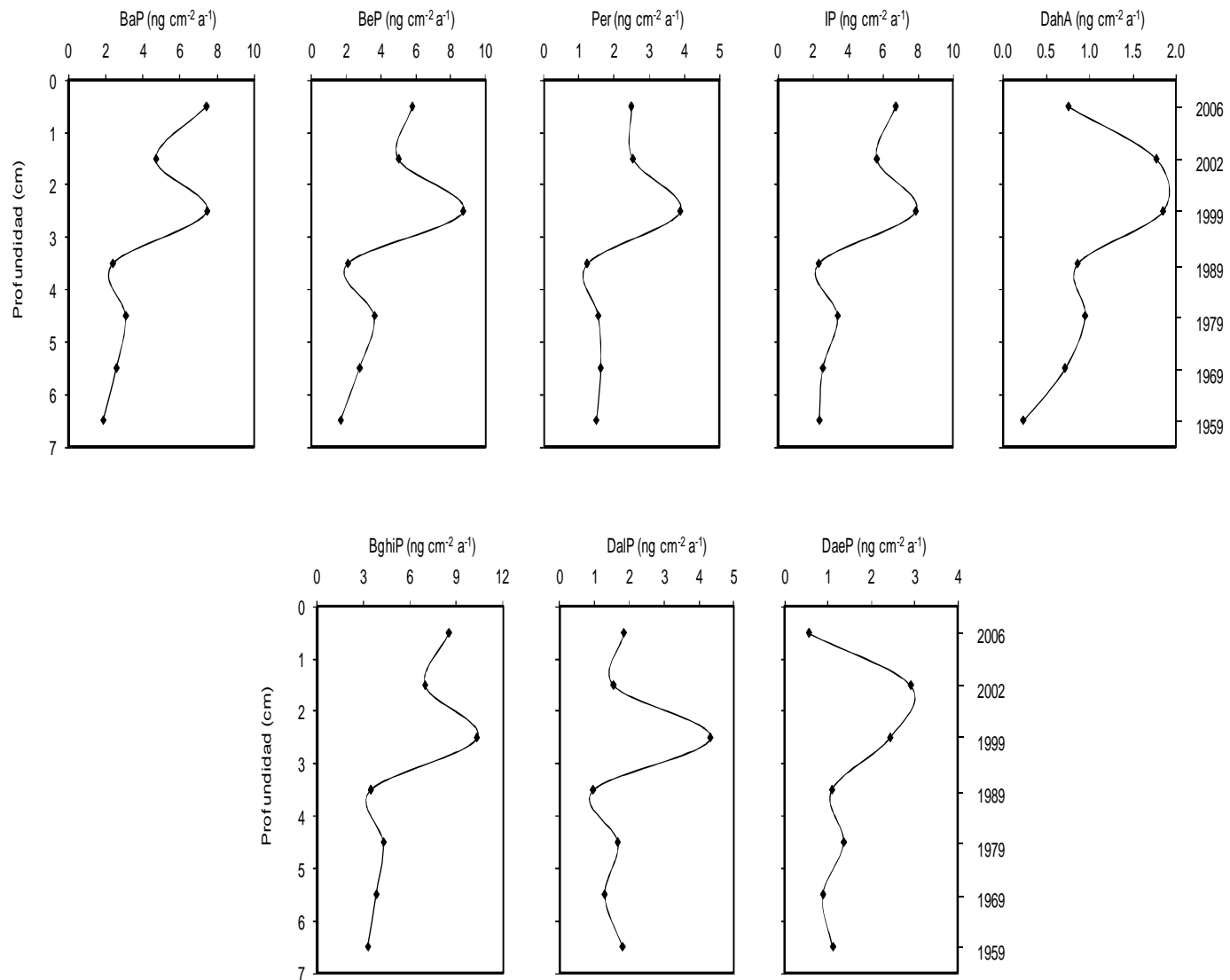


Figura 27. Flujos de PAHs en el núcleo sedimentario del río Papagayo (continuación).

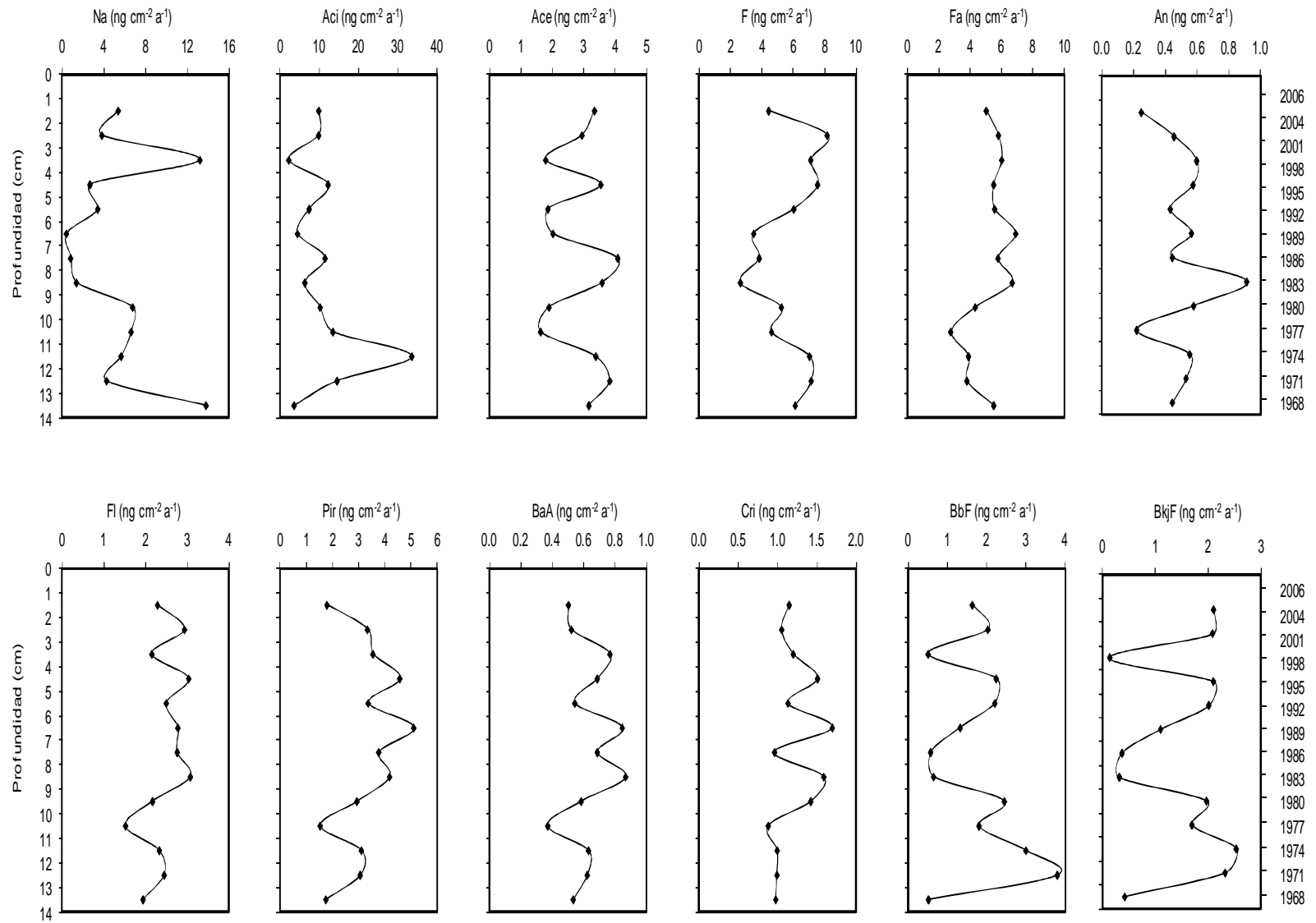


Figura 28. Flujos de PAHs en el núcleo sedimentario del río Santiago.

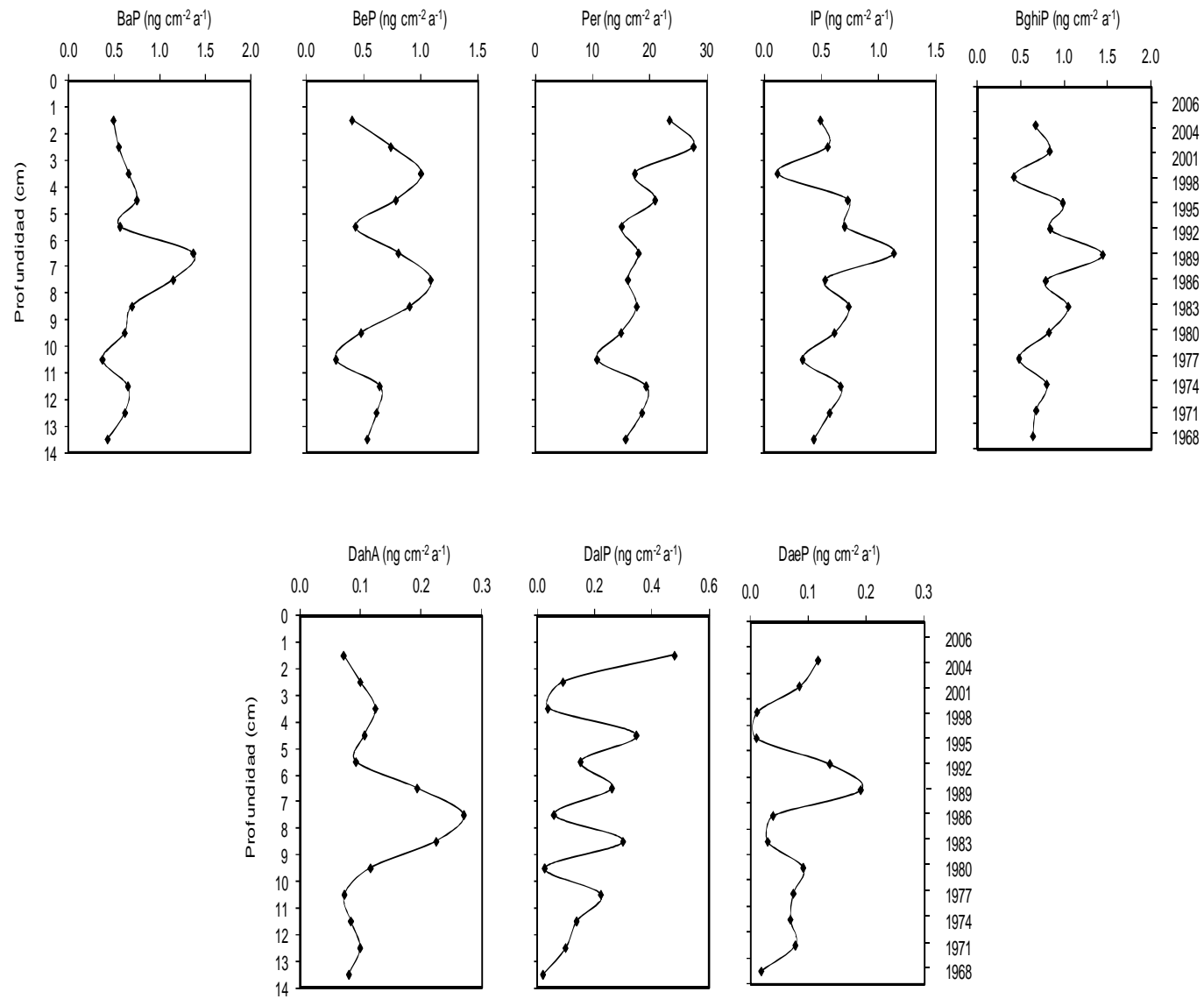


Figura 29. Flujos de PAHs en el núcleo sedimentario del río Santiago (continuación).

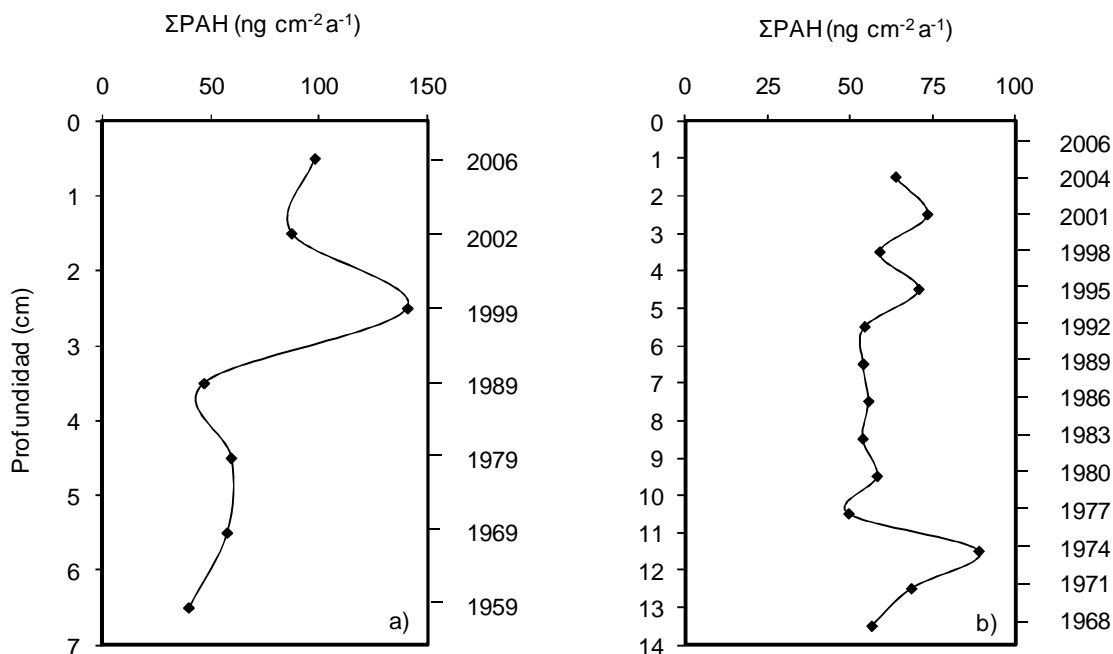


Figura 30. Flujos de ΣPAHs en los núcleos sedimentarios del río Papagayo (a) y del río Santiago (b).

### 8.7.2. Flujos de metales

Los flujos de metales (Tablas 32 y 33) se calcularon multiplicando las concentraciones de cada metal ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) por la tasa de acumulación de cada sección de los núcleos sedimentarios ( $\text{g cm}^{-2} \text{año}^{-1}$ ).

Para el río Papagayo (Fig. 31), los flujos de Cr, Cu, Pb y Zn muestran dos tendencias constantes, de 2006 ( $\pm 0.64$ ) a 1999 ( $\pm 3.2$ ) y de 1989 ( $\pm 4.3$ ) a 1959 ( $\pm 7.4$ ). Los flujos encontrados en la primera sección son aproximadamente 3 veces mayores a los valores en las capas más antiguas del núcleo.

Por otro lado, los flujos de Cu, Pb y Zn en el núcleo sedimentario del río Santiago (Fig. 32) son constantes desde la parte más profunda del perfil (1968 $\pm 4.8$  años) hasta la superficie (2006 $\pm 0.17$ ).

Tabla 32. Flujos de metales (Cr, Cu, Pb y Zn en  $\mu\text{g cm}^{-2} \text{a}^{-1}$ ) y  $\text{C}_{\text{org}}$  ( $\text{mg cm}^{-2} \text{a}^{-1}$ ) en el núcleo sedimentario del río Papagayo.

Profundidad	Cr	Cu	Pb	Zn	$\text{C}_{\text{org}}$
0.5	11.9	9.3	10.7	42.4	2.8
1.5	11.6	9.1	10.8	42.2	3.3
2.5	17.4	10.9	11.3	40.8	3.3
3.5	2.8	2.9	3.6	14.1	1.3
4.5	4.9	3.3	3.6	14.4	1.0
5.5	5.1	3.1	3.6	14.1	1.0
6.5	2.8	3.3	3.7	15.5	1.1

Tabla 33. Flujos de metales (Cu, Pb y Zn en  $\mu\text{g cm}^{-2} \text{a}^{-1}$ ) y  $\text{C}_{\text{org}}$  ( $\text{mg cm}^{-2} \text{a}^{-1}$ ) en el núcleo sedimentario del río Santiago.

Profundidad	Cu	Pb	Zn	$\text{C}_{\text{org}}$
0.5	2.3	5.4	18.5	5.2
1.5	2.3	5.4	19.3	4.0
2.5	2.4	5.6	19.4	4.5
3.5	2.3	5.5	19.4	2.7
4.5	2.5	5.7	20.0	6.5
5.5	2.6	5.6	19.4	4.3
6.5	2.6	5.6	19.5	3.1
7.5	2.4	5.5	19.0	4.1
8.5	3.3	5.6	19.3	4.0
9.5	2.7	5.1	18.7	3.2
10.5	3.1	5.8	19.3	3.2
11.5	2.7	5.5	19.1	3.1
12.5	2.4	5.2	19.6	3.1
13.5	2.1	5.6	19.2	3.3

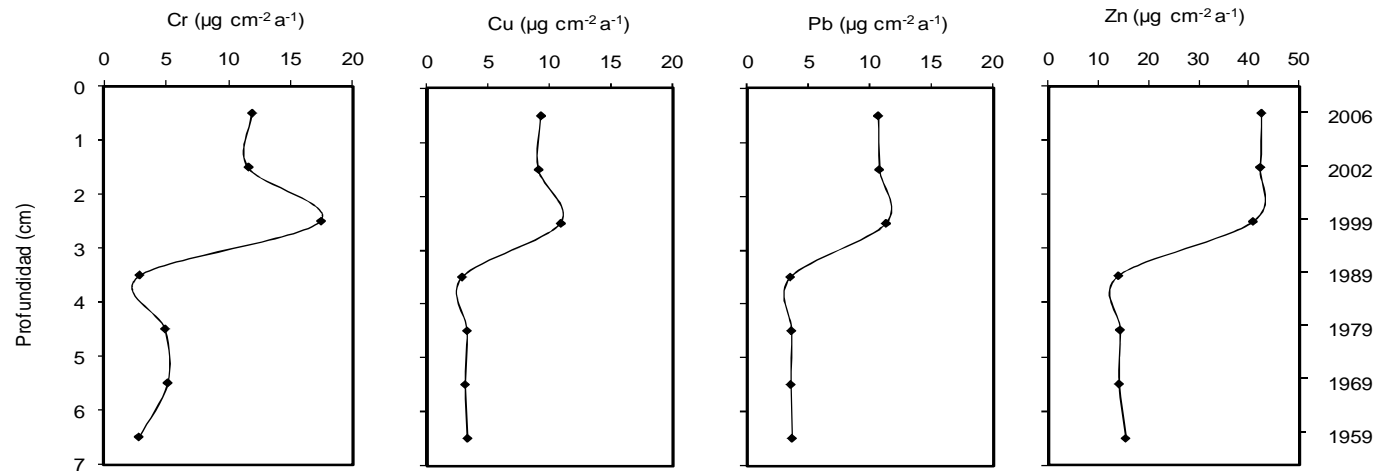


Figura 31. Flujos de metales en el núcleo sedimentario del río Papagayo.

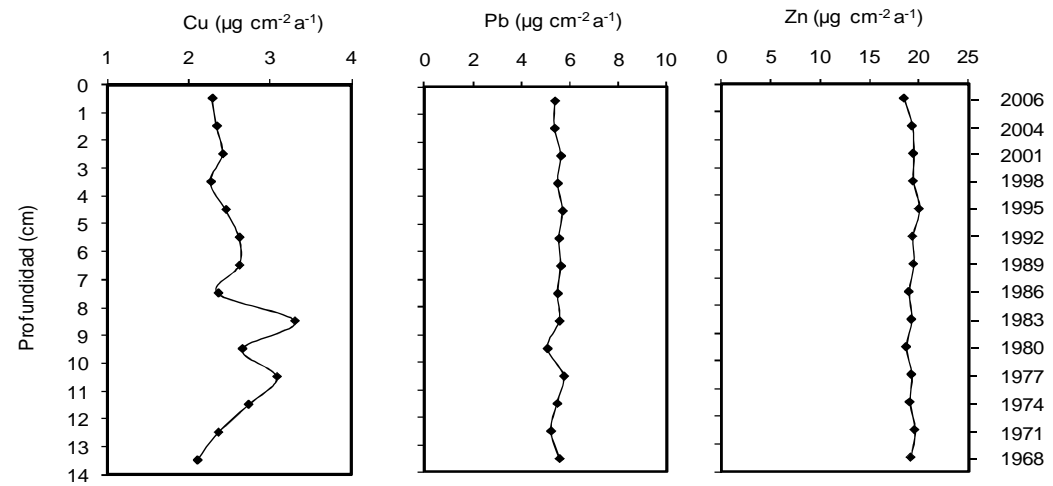


Figura 32. Flujos de metales en el núcleo sedimentario del río Santiago.

### 8.7.3. Flujos de carbono orgánico

Los flujos de carbono orgánico (Tablas 32 y 33) fueron calculados multiplicando la concentración de  $C_{org}$  ( $mg\ g^{-1}$ ) por la tasa de acumulación de cada sección de los núcleos sedimentarios ( $g\ cm^{-2}\ año^{-1}$ ).

En el núcleo del río Papagayo, el flujo de  $C_{org}$  osciló entre 1.0 y 3.3  $mg\ cm^{-2}\ a^{-1}$ . El perfil del flujo  $C_{org}$  (Fig. 33a) muestra dos secciones constantes: de 2006 ( $\pm 0.6$ ) a 1999 ( $\pm 3.2$ ) y a partir de 1989 ( $\pm 4.3$ ).

Para el río Santiago, el flujo de  $C_{org}$  varió de 2.7 a 6.5  $mg\ cm^{-2}\ a^{-1}$  (Fig. 33b). Los valores se incrementan desde 1968 ( $\pm 4.8$ ) hasta 1995 ( $\pm 1.5$ ). Probablemente debido a un aumento en la productividad primaria en la columna de agua (Zimmerman y Canuel, 2001). Por otro lado, a partir de 1995 y hasta la superficie disminuyen los flujos de  $C_{org}$ , posiblemente como resultado del represamiento del río Santiago.

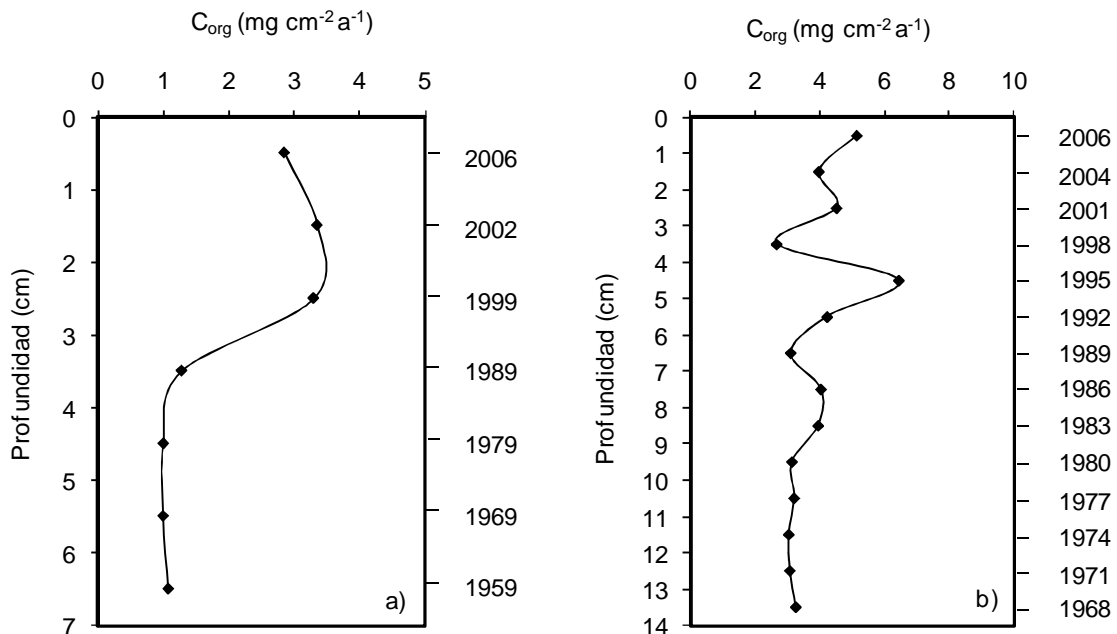


Figura 33. Flujos de  $C_{org}$  en los núcleos sedimentarios del río Papagayo (a) y del río Santiago (b).

## **8.8. Análisis estadístico**

### **8.8.1. Correlación de Pearson**

El coeficiente de correlación de Pearson ( $r$ ) es una medida de la dependencia lineal entre dos variables aleatorias ( $X$  y  $Y$ ). El coeficiente  $r$  indica la dirección e intensidad de la relación entre las variables (-1 a 1). La relación directamente proporcional es observada cuando se obtienen valores de  $r$  cercanos a 1; cuando  $r$  es cercana a -1 indica una relación inversamente proporcional entre  $X$  y  $Y$ ; en tanto que 0 indica la ausencia de relación entre las dos variables (Di Lena y Margara, 2010).

El valor de  $r$  al cuadrado es conocido como coeficiente de determinación ( $r^2$ ). Los valores de  $r^2$  varían entre 0 y 1. Esta medida representa la proporción (o porcentaje) de la variabilidad total de la variable dependiente  $Y$ , que es explicada por la variable independiente  $X$  (Sharma, 2007).

A fin de evaluar la asociación entre las variables analizadas en este estudio (tamaño de grano,  $C_{org}$ ,  $CaCO_3$ ,  $SM$ ,  $^{210}Pb$ ,  $\Sigma PAHs$  y metales), se llevó a cabo el análisis de correlación de Pearson por medio del programa estadístico Statistica 6.0 de StatSoft<sup>MR</sup>.

Para el núcleo río Papagayo ( $n=14$ ), la  $r$  crítica fue 0.53 (Tabla 34); en tanto que para el núcleo río Santiago ( $n=24$ ), fue 0.40 (Tabla 35). En base a estos valores de  $r$  se determinaron en cada caso las correlaciones directa e inversamente proporcionales entre las variables.

### **8.8.2. Análisis de componentes principales (ACP)**

El análisis de componentes principales es una técnica estadística empleada para identificar factores importantes que expliquen la varianza de un sistema. Está diseñado para reducir el número de variables a un número de índices (factores) más pequeño, preservando la relación existente en los datos originales (Ouyang, 2005). Este análisis se realizó con el paquete estadístico Statistica 6.0 de StatSoft<sup>MR</sup> con la opción de normalización VARIMAX, la cual tiene como objetivo maximizar la varianza de cada factor (Yongming et al., 2006).



En el río Papagayo los factores 1 y 2 (Tamaño de grano y Aporte terrígeno, respectivamente) explican el 66% de la varianza total para 16 variables analizadas (Tabla 36, Figura 34); mientras que para el río Santiago, los factores 1 y 2 (Aporte terrígeno y Aporte atmosférico) explican el 59% de la varianza total para las 15 variables incluidas en el grupo de datos (Tabla 37, Figura 35).

### **8.8.3. Río Papagayo**

De acuerdo al ACP, el factor 1 (Tamaño de grano) explica el 38% de la varianza total. Incluye cargas positivas significativas ( $>0.7$ ) para arenas, limos y Cr, y negativas para Al, Ti, Fe y Arcillas. Estas relaciones se corroboraron con el análisis de correlación de Pearson, que mostró una correlación directamente proporcional de la concentración de Cr con el contenido de arenas y los limos ( $r>0.62$ ,  $P<0.05$ ), en tanto que las concentraciones de Al, Ti y Fe se correlacionaron de manera directamente proporcional con el contenido de arcillas ( $r>0.57$ ,  $P<0.05$ ).

En este sitio, el contenido de arcillas disminuye a partir del año 1969 ( $\pm 6$  años) (Figura 4), posiblemente como resultado de la reducción del flujo del río causado por la construcción de la presa hidroeléctrica Ambrosio Figueroa-La Venta, en 1965 (CFE, 2010). La relación inversamente proporcional entre el contenido de arcillas y el factor 1 se debe probablemente a que el suministro de arcillas en el sitio de muestreo ha disminuido a consecuencia de la pérdida de caudal ocasionada por el represamiento del río y por lo tanto, las arcillas podrían estar siendo depositadas aguas más arriba. Por otro lado, la correlación directamente proporcional entre el contenido de arcillas y las concentraciones de Al, Fe y Ti demuestra la procedencia terrígena de los metales de referencia encontrados en este sitio (Aloupi y Angelidis, 2001).

El Factor 2 (Aporte terrígeno) explica el 28% de la varianza total y muestra cargas positivas para las concentraciones de Cu, Pb, Zn y  $C_{org}$ ; y cargas negativas para la actividad del  $^{210}Pb$ . Estas asociaciones coincidieron con las relaciones significativas ( $P<0.05$ ) obtenidas mediante el análisis de correlación de Pearson, del que se observaron correlaciones directamente proporcionales de la concentración de Al con las concentraciones de Cu, Pb y Zn ( $r>0.54$ ); y una

relación inversamente proporcional con la actividad de  $^{210}\text{Pb}$  ( $r = -0.80$ ). Debido a que Al es un elemento indicador de procedencia terrígena (Pattan et al., 2005), las asociaciones positivas encontradas probablemente sean resultado del aporte continental de Cu, Pb, Zn y  $C_{\text{org}}$ ; en tanto que la relación inversamente proporcional entre la concentración de Al y la actividad de  $^{210}\text{Pb}$  puede deberse a la diferente procedencia de ambos constituyentes (escorrentía y transporte atmosférico, respectivamente).

#### **8.8.4. Río Santiago**

Conforme al ACP, el factor 1 (Aporte terrígeno) explica el 30% de la varianza total. Éste presenta una carga positiva con las concentraciones de Ti, Pb, Zn y SM, y negativa con el contenido de arenas. Se encontró una correlación directamente proporcional de las concentraciones de Pb, Zn y SM con Ti ( $r > 0.51$ ,  $P < 0.05$ ), mientras que el porcentaje de arenas mostró una relación inversamente proporcional con la concentración de Ti ( $r = -0.7$ ,  $P < 0.05$ ).

El Ti es un metal de origen terrígeno (Horowitz et al., 1988), por tanto, la relación positiva entre la concentración de este elemento y las concentraciones de Pb, Zn y SM es posiblemente resultado del aporte terrestre de estos metales y los minerales responsables de la susceptibilidad magnética en el sitio. De acuerdo a Blanchet et al. (2007), las propiedades magnéticas del sedimento dependen, entre otros factores, de la concentración de minerales ferromagnéticos. Uno de los minerales ferromagnéticos más comúnmente encontrados en las rocas es la titano-magnetita ( $\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ ) (Appel et al., 1990), que funciona como indicador de la procedencia terrígena del material sedimentario (Blanchet et al., 2007).

El Factor 2 (Aporte atmosférico) explica el 29% de la varianza total; incluye cargas positivas para  $^{210}\text{Pb}$  y  $C_{\text{org}}$ ; y carga negativa para el contenido de arcillas. Las relaciones observadas en el análisis de ACP coinciden con las correlación directamente proporcional entre  $^{210}\text{Pb}$  y  $C_{\text{org}}$  ( $r = 0.63$ ) e inversamente proporcional entre  $^{210}\text{Pb}$  y arcillas ( $r = -0.47$ ). La relación positiva entre  $^{210}\text{Pb}$  y  $C_{\text{org}}$  puede deberse a dos razones: 1) la capacidad de la materia orgánica particulada de secuestrar al  $^{210}\text{Pb}$  de la columna de agua conforme sedimenta (Borole, 2002) y 2) una vez que son acumulados en el sedimento, tanto el  $^{210}\text{Pb}$  como el  $C_{\text{org}}$  están

sujetos a procesos geoquímicos que provocan la disminución de sus concentraciones con la profundidad (desintegración radiactiva: Appleby, 1998; y diagénesis: Callender, 2000, respectivamente), por tanto la asociación entre estas dos variables posiblemente sea resultado de la similitud entre sus tendencias.

El aporte terrígeno (arcillas) funciona como un diluyente de las concentraciones de  $C_{org}$ , que pudiera ser el principal acarreador de  $^{210}Pb$  hacia la columna sedimentaria, por lo tanto, la relación inversamente proporcional observada entre el contenido de arcillas y actividad de  $^{210}Pb$  puede ser consecuencia de la dilución de  $^{210}Pb$  por el aporte de terrígenos; como también lo sugiere la correlación inversamente proporcional observada entre la actividad de  $^{210}Pb$  y la concentración de Ti ( $r=-0.47$ ,  $P<0.05$ ).

Por último, en este núcleo sedimentario se halló una correlación directamente proporcional entre las concentraciones de  $\Sigma PAHs$  y  $C_{org}$  ( $r= 0.49$ ). Esto es probablemente evidencia de la afinidad de los PAHs hacia el material orgánico en el sedimento (Karickhoff et al., 1979; Evans et al., 1990).

Tabla 34. Coeficientes de correlación de Pearson significativos ( $P < 0.05$ ;  $r$  crítica = 0.532;  $n = 14$ ) para PAHs, metales y variables geoquímicas en los sedimentos del núcleo río Papagayo.

	$\Sigma$ PAH	$^{210}\text{Pb}$	Al	Ti	Mn	Fe	Cr	Cu	Pb	Zn	SM	Arenas	Limos	Arcillas	Finos	$C_{\text{org}}$	$C_{\text{inorg}}$
$\Sigma$ PAH																	
$^{210}\text{Pb}$																	
Al		-0.80															
Ti		-0.85	0.76														
Mn																	
Fe		-0.77	0.82	0.93													
Cr						-0.62											
Cu		-0.55	0.54														
Pb		-0.78	0.68					0.79									
Zn		-0.83	0.88	0.82		0.83			0.73								
SM							-0.54										
Arenas		0.72	-0.78	-0.88		-0.88	0.62			-0.80							
Limos							0.64										
Arcillas			0.57	0.66		0.68	-0.70					-0.65	-0.97				
Finos		-0.72	0.78	0.88		0.88	-0.62			0.80		-1.00		0.65			
$C_{\text{org}}$								0.60	0.67								
$C_{\text{inorg}}$																	

Tabla 35. Coeficientes de correlación de Pearson significativos ( $P < 0.05$ ;  $r$  crítica = 0.404;  $n = 25$ ) para PAHs, metales y variables geoquímicas en los sedimentos del núcleo río Santiago.

	$\Sigma$ PAH	$^{210}\text{Pb}$	Al	Ti	Mn	Fe	Cu	Pb	Zn	SM	Arenas	Limos	Arcillas	Finos	$C_{\text{org}}$	$C_{\text{inorg}}$
$\Sigma$ PAH																
$^{210}\text{Pb}$	0.43															
Al																
Ti	-0.46	-0.47	0.40													
Mn		0.52														
Fe		-0.54		0.61	-0.40											
Cu				0.55		0.65										
Pb	-0.59	-0.44		0.80		0.69	0.68									
Zn			0.61	0.72		0.50	0.39	0.51								
SM			0.44	0.51					0.78							
Arenas		0.41		-0.70		-0.56	-0.49	-0.76	-0.55	-0.50						
Limos			0.43							0.45						
Arcillas		-0.47					0.52	0.25			-0.3	-0.90				
Finos		-0.41		0.70		0.56	0.49	0.76	0.55	0.50	-1.0					
$C_{\text{org}}$	0.49	0.63									0.4	0.44	-0.60			
$C_{\text{inorg}}$		0.60									0.5			-0.5		

Tabla 36. Análisis de componentes principales para la matriz de datos correspondientes al núcleo sedimentario río Papagayo.

Variable	Factores (Varimax normalizada)	
	Factor 1 Tamaño de grano	Factor 2 Aporte terrígeno
$\Sigma$ PAH	-0.33	0.35
$^{210}\text{Pb}$	0.58	<b>-0.73</b>
Al	<b>-0.70</b>	0.61
Ti	<b>-0.80</b>	0.46
Mn	0.17	-0.37
Fe	<b>-0.87</b>	0.36
Cr	<b>0.85</b>	0.31
Cu	0.15	<b>0.90</b>
Pb	-0.12	<b>0.94</b>
Zn	-0.64	<b>0.70</b>
SM	-0.60	-0.07
Arenas	<b>0.82</b>	-0.38
Limos	<b>0.82</b>	0.17
Arcillas	<b>-0.91</b>	-0.05
C <sub>org</sub>	0.13	<b>0.72</b>
C <sub>inorg</sub>	0.05	0.26
Var. Expl.	0.38	0.28

Tabla 37. Análisis de componentes principales para la matriz de datos correspondientes al núcleo sedimentario río Santiago.

Variable	Factores (Varimax normalizado)	
	Factor 1 Aporte terrígeno	Factor 2 Aporte atmosférico
$\Sigma$ PAH	-0.18	0.62
$^{210}\text{Pb}$	-0.14	<b>0.83</b>
Al	0.65	0.21
Ti	<b>0.86</b>	-0.32
Mn	-0.03	0.57
Fe	0.64	-0.46
Cu	0.50	-0.52
Pb	<b>0.73</b>	-0.45
Zn	<b>0.88</b>	0.11
SM	<b>0.73</b>	0.41
Arenas	<b>-0.77</b>	0.40
Limos	0.47	0.67
Arcillas	-0.12	<b>-0.83</b>
C <sub>org</sub>	-0.13	<b>0.72</b>
C <sub>inorg</sub>	-0.03	0.45
Var. Expl.	0.30	0.29

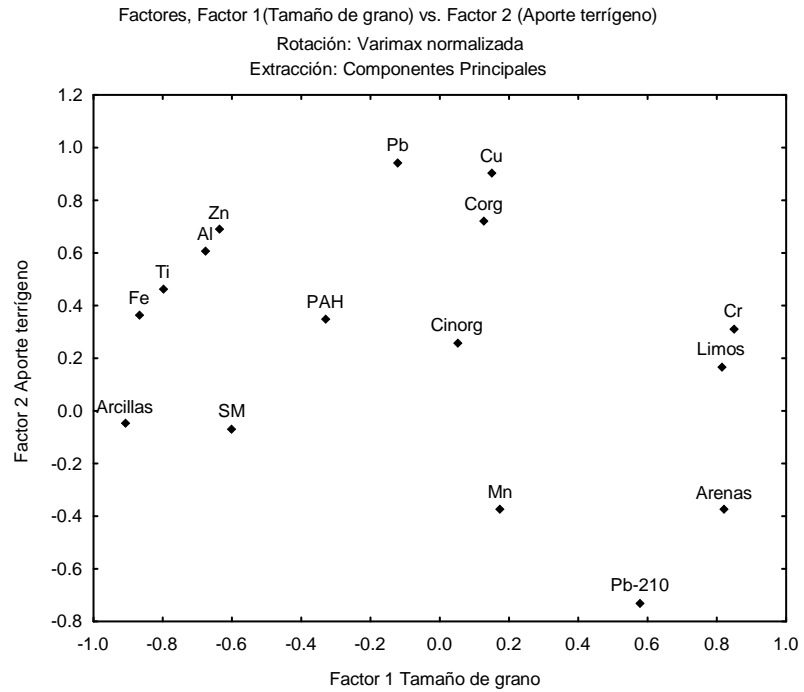


Figura 34. Factores resultantes del ACP en el núcleo del río Papagayo.

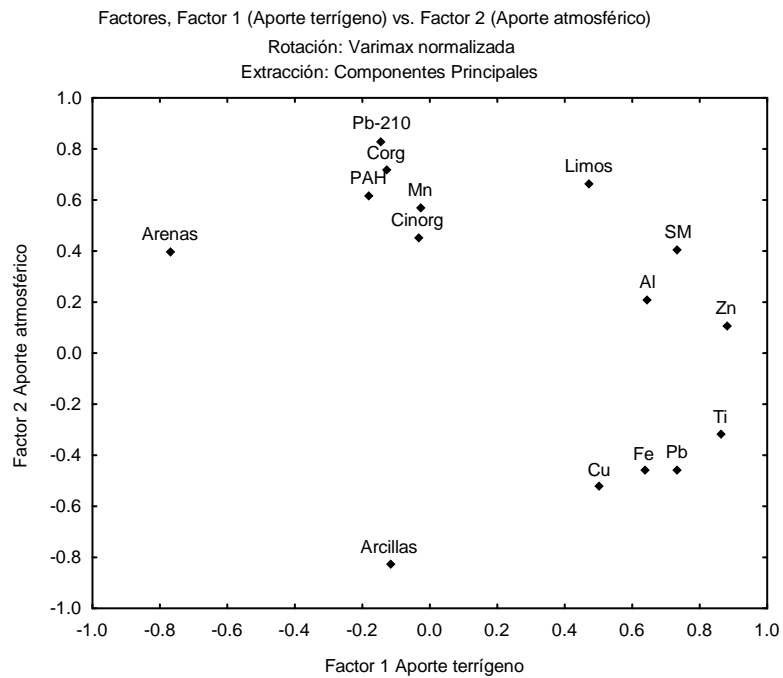


Figura 35. Factores resultantes del APC en el núcleo del río Santiago.

## 9. CONCLUSIONES

- 1 - Los sedimentos de los núcleos río Papagayo y río Santiago son predominantemente finos (Arcillas+Limos= 89-95% y 95-99%, respectivamente).
- 2 - Las concentraciones de  $C_{org}$  fueron mayores en el núcleo sedimentario del río Santiago que en el río Papagayo, sin embargo en ambos casos se encontraron dentro de los intervalos típicos de concentraciones encontradas en sedimentos costeros. Los valores de  $C_{inorg}$  fueron comparables en ambos sitios de estudio, así como con los valores encontrados en diversos sistemas costeros en el mundo.
- 3 - Los inventarios de  $C_{org}$  y  $C_{inorg}$  fueron mayores en el río Santiago que en el río Papagayo (3 y 2 veces mayores respectivamente, río Santiago:  $0.28 \text{ g } C_{org} \text{ cm}^{-2}$  y  $1.55 \text{ g } C_{inorg} \text{ cm}^{-2}$ ; río Papagayo:  $0.092 \text{ g } C_{org} \text{ cm}^{-2}$  y  $0.94 \text{ g } C_{inorg} \text{ cm}^{-2}$ ).
- 4 - Los valores de la proporción  $C_{org}/N$  mostraron una reducción en la contribución de materia orgánica terrígena a partir de 1969 ( $\pm 6.4$ ) en el río Papagayo y desde 1968 ( $\pm 4.8$ ) en el río Santiago.
- 5 - Los valores los isótopos estables de nitrógeno y carbono (río Papagayo: 2.9 a 6.7‰ de  $\delta^{15}N$  y -23.9 a -22.5‰ de  $\delta^{13}C$ ; río Santiago: 4.9 a 9.6‰ de  $\delta^{15}N$  y -25.6 a -20.2‰ de  $\delta^{13}C$ ) indicaron que el origen de la materia orgánica en ambos sitios de muestreo es predominantemente marino. En el río Papagayo la contribución estimada de  $C_{org-terr}$  varió de 11 a 39; en el núcleo del río Santiago el  $C_{org-terr}$  se encontró entre 3.5 y 6.8%, y mostró un incremento importante (73% de  $C_{org-terr}$ ) en la superficie del núcleo.
- 6 - Las variaciones de SM observadas en ambos sitios indicaron probables cambios en la fuente del sedimento.
- 7 - Las concentraciones de Al, Fe y Ti mostraron aumento desde el fondo del perfil hasta 1959 ( $\pm 7.4$  años) en el río Papagayo y hasta la profundidad posterior a la última sección fechada (17 cm) en el río Santiago. Las concentraciones de Mn se mantuvieron prácticamente constantes en ambos sitios.
- 8 - Las tasas de acumulación encontradas para el río Papagayo fueron  $0.29 \pm 0.11 \text{ g cm}^{-2} \text{ año}^{-1}$  (de 1999 ( $\pm 1.5$ ) a 2006 ( $\pm 0.6$ )) y  $0.10 \pm 0.01 \text{ g cm}^{-2} \text{ año}^{-1}$  (de 1959 ( $\pm 7.4$ ) a 2006 ( $\pm 4.3$ )); mientras que las tasas de sedimentación fueron  $0.30 \pm 0.15 \text{ cm año}^{-1}$  y  $0.10 \pm 0.02 \text{ cm año}^{-1}$ . Por otro lado, para el río Santiago la tasa de



acumulación fue  $0.19 \pm 0.02 \text{ g cm}^{-2} \text{ año}^{-1}$  y la tasa de sedimentación fue  $0.34 \pm 0.04 \text{ cm año}^{-1}$ .

**9** - En el río Papagayo se encontró un intervalo de  $\Sigma$ PAHs de 258 a 409  $\text{ng g}^{-1}$ ; para el río Santiago los valores de  $\Sigma$ PAHs variaron de 115 a 374  $\text{ng g}^{-1}$ . En ambos sitios, la  $\Sigma$ PAHs mostró valores correspondientes a sitios moderadamente contaminados.

Para el río Papagayo, el origen predominante de los PAHs es pirolítico (combustión de petróleo); en tanto que para el río Santiago los sedimentos provienen de una mezcla entre origen pirolítico (combustión de petróleo) y petrogénico.

**10** - El análisis de bifenilos policlorinados (PCBs) arrojó resultados por debajo del límite de detección en ambos núcleos sedimentarios, lo que se atribuyó a la ausencia de fuentes directas de estos contaminantes en los alrededores de los sitios de estudio.

**11** - No se encontró evidencia de contaminación por metales pesados en ninguno de los dos ríos, en el río Papagayo se encontraron los siguientes intervalos ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ): Cr 27.1-60.7; Cu 28.8-39.1; Pb 35.6-50.1 y Zn 140.8-161.9, por otro lado, para el río Santiago las concentraciones fueron: Cr<LD; Cu 11.4-17.9; Pb 27.8-33.6 y Zn 99-111. Las concentraciones de metales observadas en ambos sitios son comparables con las encontradas en otros sistemas costeros del mundo, considerados mínimamente contaminados.

**12** - El intervalo de flujos de  $\Sigma$ PAHs encontrado en el río Papagayo varió entre 40 y 141  $\text{ng cm}^{-2} \text{ a}^{-1}$ , y en el río Santiago entre 35 y 69  $\text{ng cm}^{-2} \text{ a}^{-1}$ . Los flujos de  $\Sigma$ PAHs aumentan ligeramente de 1959 ( $\pm 7.4$ ) a 2006 ( $\pm 0.6$ ) en el río Papagayo y de 1968 ( $\pm 4.8$ ) a 1995 ( $\pm 1.5$ ) en el río Santiago, probablemente como reflejo del incremento en el consumo de combustibles fósiles en México desde la década de los 60s.

**13** - Los intervalos de los flujos de metales ( $\mu\text{g cm}^{-2} \text{ a}^{-1}$ ) encontrados en el núcleo río Papagayo fueron: Cr 2.8-11.4; Cu 2.9-10.9; Pb 3.6-11.3 y Zn 14.1-42.4. De 1999 ( $\pm 1.5$ ) a 2006 ( $\pm 0.6$ ), las concentraciones de los metales fueron aproximadamente 3 veces mayores que en las secciones más profundas del perfil

(de 1959 ( $\pm 7.4$ ) a 1989 ( $\pm 4.3$ )). En el núcleo del río Santiago los intervalos fueron: Cu 2.1-3.3; Pb 5.1-5.8 y Zn 18.5-20.

**14** - El intervalo de flujos de  $C_{org}$  encontrado para el núcleo río Papagayo varió entre 1 y 3.3  $mg\ cm^{-2}\ año^{-1}$  y, a partir de 1999 ( $\pm 1.5$ ) los flujos de  $C_{org}$  fueron aproximadamente 3 veces mayores a los flujos encontrados en los sedimentos más antiguos del núcleo. Para el núcleo del río Santiago el flujo de  $C_{org}$  se incrementó desde 1968 ( $\pm 4.8$ ) hasta 1995 ( $\pm 1.5$ ) con valores 2.7 a 6.5  $mg\ cm^{-2}\ año^{-1}$ .

**15** - De acuerdo al análisis de correlación de Pearson y análisis de componentes principales, el tamaño de grano y aporte terrígeno determinan la distribución de metales en el núcleo río Papagayo. En tanto que los aportes terrígeno y atmosférico, así como el  $C_{org}$  juegan un papel importante en el transporte y distribución de metales,  $^{210}Pb$  y PAHs en el núcleo río Santiago.

## 10. REFERENCIAS

- Abraham G. M. S., Parker R. J., 2008. Assessment of heavy metal enrichment factors and the degree of contamination in marine sediments from Tamaki Estuary, Auckland, New Zealand. *Environmental Monitoring Assessment* 136, 227-238.
- Aloupi M., Angelidis M. O., 2001. Geochemistry of natural and anthropogenic metals in the coastal sediments of the island of Lesbos, Aegean Sea. *Environmental Pollution* 113, 211-219.
- Alves J. P. H., Passos E. A., García C. A. B., 2007. Metals and acid volatile sulfide in sediment cores from the Sergine River Estuary, Northeast, Brazil. *Journal of the Brazilian Chemical Society* 18 (4), 748-758.
- Andrews J. T., Kirby M. E., Asku A., Barber D. C., Meese D., 1998. Magnetic susceptibility of late quaternary detrital carbonate (DC-) layers in Baffin Bay marine sediments (67°-74°N): correlation with Heinrich events in the North Atlantic. *Quaternary science reviews* 17, 1125-1137.
- Andruleit H., Freiwald A., Schgfer P., 1996. Bioclastic carbonate sediments on the southwestern Svalbard shelf. *Marine Geology* 134, 163-182.
- Appel E., Hoffmann V., Soffel H. C., 1990. Magneto-optical Kerr effect in (titano) magnetite, pyrrhotite and hematite. *Physics of the Earth and Planetary Interiors* 65, 36-42.
- Appleby P. G., Oldfield F., 1978. The calculation of lead-210 dates assuming a constant rate of supply of unsupported  $^{210}\text{Pb}$  to the sediment. *Catena* 5, 1-8.
- Appleby P. G., Oldfield F., 1992. Application of lead-210 to sedimentation studies, p. 731-778. In: M. Ivanovich and R.S. Harmon (eds.), *Uranium series disequilibrium, Application to Earth. Marine and Environmental Science*, Chapter 21. Oxford University. Oxford, 910 pp.
- Appleby P. G., 1998. Dating of sediments and determination of sedimentation rate. *Proceedings of a seminar held in Helsinki, 2-3 April 1997*.
- Appleby P. G., 2001. *Basin Analysis, Coring and Chronological Techniques. Chronostratigraphic techniques in recent sediments*. Kluwer Academic Publishers, Netherlands 1, 2-32.

- Armenta Icedo N. O., 2005. Ambientes de sedimentación carbonatada. <http://www.geologia.uson.mx/academicos/olivia/carbonatadas/ambientesdeedimentacioncarbonatada.htm>, noviembre 15, 2007.
- Axelsson V., El-Daoushy F., 1989. Sedimentation in the Edsviken bay studied by the X-ray and the Pb-210 methods. *Geografiska Annaler* 71A, 87-93.
- Baudin F., Tribovillard N., Laggoun-Dea Farge F., Lichtfouse E., Monod O., Gardin S., 1999. Depositional environment of a Kimmeridgian carbonate "black band" (Akkuyu Formation, south-western Turkey). *Sedimentology* 46, 589-602.
- Baumard P., Budzinski H., Michon Q., Garrigues P., Burgeot T., Bellocq J., 1998. Origin and Bioavailability of PAHs in the Mediterranean Sea from Mussel and Sediment Records. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 47, 77-90.
- Baxter M. S., Crawford R. W., Swan D. S., Farmer J. G., 1981.  $^{210}\text{Pb}$  dating of a Loch Lomond sediment core by conventional and particle track methods and some geochemical observation. *Earth and Planetary Science Letter* 53, 434-444.
- Bechtel A., Shubert C. J., 2009. A biogeochemical study of sediments from the eutrophic Lake Lugano and the oligotrophic Lake Brienz, Switzerland. *Organic Geochemistry* 40, 1100-1114.
- Benlanhcn K. T., Chaoui A., Budzinski H., Bellocq J., Garrigues PH., 1997. Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in some mediterranean coastal sediments. *Marine Pollution Bulletin* 34, 298-305.
- Benner B. A., Bryner N. P., Wise S. A., Mulholland G. H., Lao R. C., Fingas M.F., 1990. Polycyclic aromatic hydrocarbon emissions from combustion of crude oil on water. *Environmental Science and Technology* 24, 1418-1425.
- Berner R. A., 1989. Biogeochemical cycles of carbon and sulfur and their effect on atmospheric oxygen over Phanerozoic time. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 75, 97-122.
- Bertine K., Goldberg E., 1977. History of heavy metal pollution in southern California coastal zone-Reprise. *Environmental Science and Technology* 11, 297-299.

- Bertine K. K., Walander S. J., Koide M., 1978. Chronological strategies and metal fluxes in semi-arid lake sediments. *Geochimica et Cosmochimica acta* 42, 1559-1571.
- Binford M. W., 1990. Calculation and uncertainty analysis of 21 dates for PIRLA project lake cores. *Journal of Paleolimnology* 3, 253-268.
- Blanchet C. L., Thouveny N., Vidal L., Leduc G., Tachikawa K., Bard E., Beaufort L., 2007. Terrigenous input response to glacial/interglacial climatic variations over southern Baja California: a rock magnetic approach. *Quaternary Science Reviews* 26, 3118-3133.
- Blumer M., Blumer W., Reich T., 1977. Polycyclic aromatic hydrocarbons in soils of a mountain valley: correlation with highway traffic and cancer incidence. *Environmental Science and Technology* 11, 1082-1084.
- Boehm P. D., Page D. S., Gilfillan E. S., Bence A. E., Burns W. A., Mankiewicz P. J., 1998. Study of the fates and effects of the Exxon Valdez oil spill on benthic sediments in two bays in Prince William Sound, Alaska. 1. Study design, chemistry, and source fingerprinting. *Environmental Science and Technology* 32, 567-576.
- Borole D. V., 2002. Analysis of  $^{210}\text{Pb}$  in sediment trap samples and sediments from the northern Arabian Sea: evidence for boundary scavenging. *Deep-Sea Research* 49, 1055-1069.
- Bouloubassi I., Saliot A., 1993. Dissolved particulate and sedimentary naturally derived polycyclic aromatic hydrocarbons in a coastal environment: geochemical significance. *Marine Chemistry* 42, 127-143.
- Breivik K., Sweetman A., Pacyna J. M., Jones K. C., 2002. Towards a global historical emission inventory for selected PCB congeners – a mass balance approach. 1. Global production and consumption. *Science of the Total Environment* 290, 181-198.
- Brown D. W., McCain B. B., Horness B. H., Sloan C. A., Tilbury K. L., Pierce S. M., Burrows D. G., Chan S. L., Landahl J. T., Kranh M. M., 1998. Status, correlations and temporal trends of chemical contaminants in fish and

- sediment from selected sites on the Pacific Coast of the USA. *Marine Pollution Bulletin* 37, 67-85.
- Brugam R. B., 1978. Pollen indicators of land-use change in Southern Connecticut. *Quaternary Research* 9, 349-362.
- Bruland K., Bertine K., Koide M. y Goldberg, E., 1974. History of metal pollution in Southern California Coastal Zone. *Environmental Science and Technology* 8, 425-432.
- Brunskill G. J., Zagorskis I., Pfitzner J., 2002. Carbon Burial Rates in Sediments and a Carbon Mass Balance for the Herbert River Region of the Great Barrier Reef Continental Shelf, North Queensland, Australia. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 54, 677-700.
- Budzinski H., Jones I., Bellocq J., Pierard C., Garrigues P., 1997. Evaluation of sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Gironde estuary. *Marine Chemistry* 58, 85-97.
- Burke L., Kura Y., Kasem K., Revenga C., Spalding M., McAllister D., 2001. Coastal Ecosystems. Washington DC World Resources Institute. 93 p.
- Burns W. A., Mankiewicz P. J., Bence A. E., Page D. S., Parker K. R., 1997. A principal-component and least-squares method for allocating polycyclic aromatic hydrocarbons in sediment to multiple sources. *Environmental Toxicology and Chemistry* 16, 1119-1131.
- Caitcheon, G., 1993. Sediment source tracing using environmental magnetism: a new approach with examples from Australia. *Hydrological Processes* 7, 349-358.
- Callender E., 2000. Geochemical effects of rapid sedimentation in aquatic systems: Minimal diagenesis and the preservation of historical metal signatures. *Journal of paleolimnology* 23, 243-260.
- Carranza-Edwards A., Rosales-Hoz L., Urrutia-Fucugauchi J., Sandoval-Fortanel A., Morales de la Garza E., Lozano Santa Cruz R., 2005. Geochemical distribution pattern of sediments in an active continental shelf in Southern Mexico. *Continental Shelf Research* 25, 521-537.

- Caruso-Bícego M., Taniguchi S., Takeshi Y. G., Montone R. C., Moreira da Silva D. A., Louren R. A., De Castro Martins C., Sasaki S. T., Pellizari V. H., Weber R. R., 2006. Assessment of contamination by polychlorinated biphenyls and aliphatic and aromatic hydrocarbons in sediments of the Santos and Sao Vicente Estuary System, Sao Paulo, Brazil. *Baseline / Marine Pollution Bulletin* 52, 1784-1832.
- Catalán H. y Sánchez L., 2009. Prospectiva del consumo de energía y su impacto en las efecto invernadero (GEI). El caso de México. Facultad de Economía UNAM. *Economía Informa* 360, 6-21.
- CFE, 2009. Sistema hidroeléctrico Santiago. Comisión Federal de Electricidad. <http://www.cfe.gob.mx/yesca/es/InformacionBasica/Paginas/Sistemas.aspx>. Junio 28, 2010.
- CFE, 2010. Unidad de Control de Gestión, 2010. Hidroeléctricas. Comisión Federal de Electricidad. <http://www.cfe.gob.m/QuienesSomos/queEsCFE/listadocentrales/generadoras/Paginas/listadohidroelectricas.aspx>. Junio 28, 2010.
- Cheevaporn V., Jacinto G. S., San Diego-McGlone M. L., 1995. Heavy metal fluxes in Bang Pakong river estuary, Tailandia: Sedimentary vs Diffusive fluxes. *Marine Pollution Bulletin* 31 (4-12), 290-294.
- Chen Z., Saito Y., Kanai Y., Wei T., Li L., Yao H., Wang Z., 2004. Low concentration of heavy metals in the Yangtze estuarine sediments, China: a diluting setting. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 60, 91-100.
- Chen, S.J., Luo, X.J., Mai, B.X., Sheng, G.Y., Fu, J.M., Zeng, E.Y., 2006. Distribution and mass inventories of polycyclic aromatic hydrocarbons and organochlorine pesticides in sediments of the Pearl River Estuary and the northern South China Sea. *Environmental Science Technology* 40, 709-714.
- Chester R., 2000. Nutrients, organic carbon and the cycle carbon in sea water, p. 200-241. In: *Marine Geochemistry. Second Edition*. Blackwell Science, Londres, 506 p.
- Colombo J. C., Pelletier E., Brochu C., Khalil M., Catoggio J. A., 1989. Determination of hydrocarbon sources using n-alkanes and polyaromatic

- hydrocarbon distribution indexes. Case study: Rio de la Plata, Argentina. *Environmental Science Technology* 23, 888-894.
- Colombo J. C., Cappelletti N., Barreda A., Migoya M. C., Skorupka C. N., 2005. Vertical fluxes and accumulation of PCBs in coastal sediments of the Río de la Plata estuary, Argentina. *Chemosphere* 61, 1345-1357.
- COMDA, 2009. Movimiento Mexicano de Afectados por las Presas y en Defensa de los Ríos (MAPDER). Caso: Afectación de la Cuenca Lerma-Chapala-Santiago-Pacífico. Estados de México, Querétaro, Guanajuato, Aguascalientes, Durango, Michoacán, Jalisco, Nayarit y Zacatecas. Coalición de organizaciones mexicanas por el derecho del agua. <http://www.comda.org.mx/documentos/tribunal/lerma.pdf>, 16 de febrero, 2009.
- Countway R. E., Dickhu R. M., Canuel E. A., 2003. Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) distributions and associations with organic matter in surface waters of the York River, VA Estuary, *Organic Geochemistry* 34, 209-224.
- Dahle S., Savinova V. M., Matishov G. G., Evenseta A., Næs K., 2003. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in bottom sediments of the Kara Sea shelf, Gulf of Ob and Yenisei Bay. *The Science of the Total Environment* 306, 57-71.
- Daskalakis K. y O'Conner T., 1995. Normalization and elemental sediment contamination in the coastal United States. *Environmental Science and Technology* 29, 470-477.
- Davies I. W., Harrison R. M., Perry R., Ratnayaka D., Wellings R. A., 1976. Municipal incinerator as source of polynuclear aromatic hydrocarbons in environment. *Environmental Science and Technology* 10, 451-453.
- Davis J. A., Hetzel F., Oram J. J., McKeet L. J., 2007. Polychlorinated biphenyls (PCBs) in San Francisco Bay. *Environmental Research* 105, 67-86.
- De Niro M. J., Epstein S., 1978. Influence of diet on the distribution of carbon isotopes in animals. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 42, 495-506.



- Dearing J. A., 1999. Environmental Magnetic Susceptibility. Using the Bartington MS2 System. Second Edition. Chi Publishing, Inglaterra, 54 pp.
- Degens E. T., 1969. Biogeochemistry of stable carbon isotopes. In: Eglinton G, Murphy MTJ (eds) Organic geochemistry. Elsevier, New York, pp 304-329.
- Delaune R.D., Patrick W.H., Buresh R.J., 1978. Sedimentation rates determined by  $^{137}\text{Cs}$  dating in a rapidly accreting salt marsh. *Nature* 275, 532-533.
- Dickens A. F., Baldock J. A., Smernik R. J., Wakeham S. G., Arnarson T. S., Gelinas Y., Hedges J. I., 2006. Solid-state C- $^{13}$ NMR analysis of size and density fractions of marine sediments: insight into organic carbon sources and preservation mechanisms. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70, 666-686.
- Di Lena P., Margara L., 2010. Optimal global alignment of signals by maximization of Pearson Correlation. *Information Processing Letters* 110, 679-686.
- Evans K. M, Gill R. A., Robotham P. W. J., 1990. The PAH and organic content of sediment particle size fractions. *Water, Air and Soil Pollution* 51, 13-31.
- Ergin M., Kazan B., Ediger V., 1996. Source and depositional controls on heavy metal distribution in marine sediments of the Gulf of Iskenderun, Eastern Mediterranean. *Marine Geology* 133, 223-239.
- Fang M.D., Lee C.L., Yu C.S., 2003. Distribution and source recognition of polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediments of Hsin-ta Harbour and adjacent coastal areas, Taiwan. *Marine Pollution Bulletin* 46, 941-953.
- Folk R. L., 1974. Petrology and sedimentary rocks. Hemphill, Austin, Texas, 183 pp.
- Froelich P. N., Klinkhammer G. P., Bender M. L., Luedtke N. A., Heath G. R., Cullen D., Dauphin P., 1979. Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of the Eastern equatorial Atlantic: suboxic diagenesis. *Geochimica et Cosmochimica* 43, 1075-1090.
- Fry B., 1991. Stable isotope diagrams of freshwater food webs. *Ecology* 72, 2293-2297.
- Galavís S. A., Gutiérrez E. M. A., 1989. Rasgos morfológicos costeros y litorales de Nayarit y Norte de Jalisco, México. En: Tercer Simposio Latinoamericano

- sobre Sensores Remotos. Sociedad de Especialistas Latinoamericanos en Percepción Remota e Instituto de Geografía, UNAM, México, pp. 116-125.
- García E., 1988. Modificaciones al Sistema de Clasificación Climática de Köppen, 1º Ed. México, 75-203.
- García-Ruelas C., V. Botello A., Ponce-Vélez G., Díaz-González G., 2004. Polycyclic aromatic hydrocarbons in coastal sediments from the subtropical Mexican Pacific. *Marine Pollution Bulletin* 49, 514-524.
- Gaudette H. E., Flight W. R., Toner L., Folger D. W., 1974. An inexpensive titration method for the determination of organic carbon in recent sediments. *Journal of Sediment Petrology* 44, 249-253.
- Giuliani S., Sprovieri M., Frignani M., Huu Cu N., Mugnai C., Bellucci Luca G., Albertazzi S., Romano S., Feo M. L., Marsella E., Nhon D. H., 2008. Presence and origin of polycyclic aromatic hydrocarbon in sediments of nine coastal lagoons in central Vietnam. *Baseline / Marine Pollution Bulletin* 56, 1486-1512.
- Glasby G. P., Szefer P., 1998. Marine pollution in Gdansk Bay, Puck Bay and the Vistula Lagoon, Poland: An overview. *The Science of the Total Environment*. 212, 49-57.
- Göbel P., Dierkes C., Coldewey W.G., 2007. Storm water runoff concentration matrix for urban areas. *Journal of Contaminant Hydrology* 91, 26-42.
- Gogou A., Stratigakis, N., Kanakidou, M., Stephanou, E.G., 1996. Organic aerosols in Eastern Mediterranean: components source reconciliation by using molecular markers and atmospheric back trajectories. *Organic Geochemistry* 25, 79-96.
- Goldberg E. D., 1963. Geochronology with  $^{210}\text{Pb}$  in radioactive dating, p. 131-131. In: *Radioactivity Dating*. IAEA, Vienna.
- Goldberg E. D., Gamble E., Griffin J. J., Koide M., 1977. Pollution history of Narragansett Bay as recorded in its sediments. *Estuarine and Coastal Marine Science* 5, 549-561.

- Gschwend P. M., Hites R.A., 1981. Fluxes of polycyclic aromatic hydrocarbons to marine and lacustrine sediments in the northeastern United States. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 45, 2359-2367.
- Guo Z., Lin T., Zhang G., Yang Z., Fang M., 2006. High-Resolution depositional records of polycyclic aromatic hydrocarbons in the central continental shelf mud of the East China Sea. *Environmental Science and Technology* 40, 5304-5311.
- Gutiérrez-Galindo E. A., Villaescusa-Celaya J. A., Flores-Muñoz G., Sericano J. L., 1996. Organic Contaminants in Sediments from San Quintín Bay, Baja California, Mexico. *Marine Pollution Bulletin*, 32 (4) 378-381.
- Gutiérrez-Galindo E. A., Ríos-Mendoza L. M., Flores-Muñoz G., Villaescusa-Celaya J. A., 1998. Chlorinated Hydrocarbons in Marine Sediments of the Baja California (México)-California (USA) Border Zone. *Marine Pollution Bulletin* 36 (1) 27-31.
- Harrad S. J., Sewart A., Alcock R., Boumphrey R., Burnett V., Duarte-Davison R., Halsall C., Sanders G., Waterhouse K., Wild S., Jones K. C., 1994. Polychlorinated biphenyls (PCBs) in the British environment: sinks, sources and temporal trends. *Environmental Pollution* 85, 131-146.
- Hedges J. I., Keil R. G., 1995. Sedimentary organic matter preservation: an assessment and speculative synthesis. *Marine Chemistry* 49, 81-115.
- Herut B., Hornung H., Kress N., Cohen Y. 1993 Trace metals in shallow sediments from the Mediterranean coastal region of Israel. *Marine Pollution Bulletin* 26, 675-682.
- Hofer M., Strauß G., Koulechov K., Dietz A., 2005. Definition of accuracy and precision-evaluating CAS-systems. *International Congress Series* 1281, 548-552.
- Horowitz A. J., Elrick K., Callender E., 1988. The effect of mining on the sediment-trace element geochemistry of cores from the Cheyenne River arm of Lake Oahe, South Dakota, USA. *Chemical Geology* 67, 17-33.
- Horowitz A. J., 1991. A primer on sediment-trace element chemistry (2nd edn). Lewis Publishers, Michigan.

- Hu J., Peng P., Jia G., Mai B., Zhang G., 2006. Distribution and sources of organic carbon, nitrogen and their isotopes in sediments of the subtropical Pearl River estuary and adjacent shelf, Southern China. *Marine Chemistry* 98, 274-285.
- Huerta Díaz M. A., 2007. *Geoquímica de Sedimentos*. Instituto de Investigaciones Oceanológicas. Universidad Autónoma de Baja California. División de Geoquímica Ambiental. <http://iio.ens.uacb.mx/Curso%20Internet%20Miguel%20Angel/3Carbonatos/Carbonatos.htm#Principales%20caracteristicas%20%20de%20los%20sedimentos>. Noviembre 13, 2007.
- Hung J. J., Hsu C. L., 2004. Present state and historical changes of trace metal pollution in Kaoping coastal sediments, southwestern Taiwan *Marine Pollution Bulletin* 49, 986-998.
- Hunt J. M., 1979. *Petroleum Geochemistry and Geology*, 617 pp. W. H. Freeman, San Francisco.
- IARC, 1987. Overall Evaluation of Carcinogenicity: An Updating of IARC Monographs vol. 1-42. IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans. 7. International Agency for Research on Cancer, Lyon, Francia.
- INAFED, 2005. *Enciclopedia de los municipios de México. Estado de Guerrero*. Instituto Nacional para el Federalismo y el Desarrollo Municipal. [http://www.e-local.gob.mx/wb2/ELOCAL/EMM\\_guerrero](http://www.e-local.gob.mx/wb2/ELOCAL/EMM_guerrero) Julio 3, 2008.
- INE, 2007. Programa mexicano del Carbono (PMC). Instituto Nacional de Ecología. [http://cambio\\_climatico.ine.gob.mx/pmc/espanol/index.html](http://cambio_climatico.ine.gob.mx/pmc/espanol/index.html). Septiembre 1, 2010.
- INE, 2008. Contaminantes orgánicos persistentes. Instituto Nacional de Ecología. [http://www.ine.gob.mx/dgicur/sqre/ti\\_cops.html#1](http://www.ine.gob.mx/dgicur/sqre/ti_cops.html#1), abril 20, 2009.
- Ip C. C. M., Li X. D., Zhang G., Farmer J. G., Wai O. W. H., Li Y. S., 2004. Over one hundred years of trace metals fluxes in the sediments of the Pearl River Estuary, South China. *Environmental Pollution* 132, 157-172.
- Iwata H., Tanabe S., Sakai N., Tatsukawa R., 1993. Distribution of persistent organochlorines in the oceanic air and surface seawater and the role of

- ocean on their global transport and fate. *Environmental Science and Technology* 27, 1071-98.
- Jones K. C., de Voogt P., 1999. Persistent organic pollutants (POPs): State of the science. *Environmental Pollution* 100, 209-221
- Kannan K., Tanabe S., Giesy J. P., Tatsukawa R., 1997. Organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in foodstuffs from Asian and Oceanic countries. *Revision Environmental Contamination Toxicology* 15, 1-55.
- Kannan K., Johnson-Restre P. B., Yhon S., Giesy J., Long D., 2005. Spatial and temporal distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments from Michigan Inland Lakes. *Environmental Sciences and Technology* 39, 4700-4706.
- Kaoa S.J., Shiah F.K., Wang C.H., Liub K. K., 2006. Efficient trapping of organic carbon in sediments on the continental margin with high fluvial sediment input off southwestern Taiwan. *Continental Shelf Research* 26, 2520-2537.
- Karickhoff S. W., Brown D. S., Scott T. A., 1979. Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments. *Water Research* 13, 241- 248.
- Kilikidis S., Kamarianos A., Karamanlis X., Gianakou U., 1994. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in effluents of an urban waste treatment plant and the water, sediment and mussels of the receiver Thermaikos Gulf (Greece). *Frenesius Environmental Bulletin* 3, 293-299.
- Kjerfve B., 1994. Coastal lagoons processes. Elsevier Oceanography Series, 60. University of North Caroline. Institute for Marine Biology and Coastal Research.
- Krishnaswami S., Lal D., Martin J.M., Meybeck M., 1971. Geochronology of lake sediments. *Earth and Planetary Science Letters* 11, 407-414.
- Lamb A. L., Wilson G. P., Leng M. J., 2006. A review of coastal palaeoclimate and relative sea-level reconstructions using  $\delta^{13}\text{C}$  and C/N ratios in organic material. *Earth Science Reviews* 75, 29-57.
- Law R. J., Biscaya J. L., 1994. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH)-Problems and progress in sampling, analysis and interpretation. *Marine Pollution Bulletin* 29, 235-299.

- Lee D. S., Garland J. A., Fox A. A., 1994. Atmospheric concentrations of trace elements in urban areas of the United Kingdom. *Atmospheric Environment* 28, 2691-2713.
- Lee M. L., Prado G. P., Howard J. B., Hites, R. A., 2005. Source identification of urban airborne polycyclic aromatic hydrocarbons by gas chromatographic mass spectrometry and high resolution mass spectrometry. *Biomedical Mass Spectrometry* 4, 182-186.
- Li J., Shang X., Zhao Z., Tanguay R. L., Dong Q., Huang C., 2010. Polycyclic aromatic hydrocarbons in water, sediment, soil, and plants of the Aojiang River waterway in Wenzhou, China. *Journal of Hazardous Materials* 173, 75-81.
- Lipiatou E., Saliot A., 1991. Fluxes and transport of anthropogenic and natural polycyclic aromatic hydrocarbons in the western Mediterranean Sea. *Marine Chemistry* 32, 51-71 5.
- Liu J., Chen Z., Chen M., Yan W., Xiang R., Tang X., 2010. Magnetic susceptibility variations and provenance of surface sediments in the South China Sea. *Sedimentary Geology* 230, 77-85.
- Loring D. H., 1990. Lithium – a new approach for the granulometric normalization of trace metal data. *Marine Chemistry* 29, 155-168.
- Loring D. H., Rantala R. T. T., 1992. Manual for the geochemical analyses of marine sediments and suspended particulate matter. *Earth Science* 32, 235-283.
- Loska K., Cebula J., Pelczar J., Wiechula D., Kwapulinski J., 1997. Use of enrichment, and contamination factors together with geoaccumulation indexes to evaluate the content of Cd, Cu, and Ni in the Rybnik water reservoir in Poland. *Water Air Soil Pollution* 93, 347-365.
- Lunde G., Bjørseth A., 1977. Polycyclic aromatic hydrocarbons in long-range transported aerosols. *Nature* 268, 518-519.
- Luoma S., 1990. Processes affecting metal concentrations in estuarine and coastal marine sediments. In R. Furness, & P. Rainbow (Eds.), *Heavy metals in the marine environment* (pp. 51±66). Boca Raton, FL: CRC Press.

- Macías-Zamora J. V., Mendoza-Vega E., Villaescusa-Celaya J. A., 2002. PAHs composition of surface marine sediments: a comparison to potential local sources in Todos Santos Bay, B. C., Mexico. *Chemosphere* 46, 459-468.
- Marinonia L., Settia M., Gauthier-Lafaye F., 2000. Surface carbonate and land-derived clastic marine sediments from southern Chile: mineralogical and geochemical investigation. *Journal of South American Earth Sciences* 13, 775-784.
- Martin J. M. y Meybeck M., 1979 Elemental mass-balance of material carried by major world rivers. *Marine Chemistry* 7, 173-206.
- Martínez M. L., Intralawan A., Vázquez G., Pérez-Maqueo O., Sutton P., Landgrave R., 2007. The coasts of our world: Ecological, economic and social importance. *Ecological Economics* 63, 254-272.
- Mayashita N., Kannan K., Imagawa T., Villeneuve D., Hashimoto S., Miyasaki A. y Giesy J., 2000. Vertical Profile of Polychlorinated Dibenzo-*p*-dioxins, Dibenzofurans, Naphthalenes, Biphenyls, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, and Alkylphenols in a Sediment Core from Tokyo Bay, Japan. *Environmental Science and Technology* 34, 3560-3567.
- McCaffrey R., Thomson J., 1980. A record of the accumulation of sediment and trace metals in a Connecticut salt marsh. *Advances in Geophysics* 22, 165-236.
- McCready S., Slee D. J., Birch G. F., Taylor S. E., 2000. The distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in surficial sediments of Sydney Harbour, Australia. *Marine Pollution Bulletin* 40, 999-1006.
- McMurtry G. M., Wiltshire J. C., Kauahikaua J. P., 1995. Heavy metal anomalies in coastal sediments of Oahu, Hawaii. *Pacific Science* 49, 452-470.
- McVeety B. D., Hites R. A., 1988. Atmospheric deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons to water surfaces – a mass balance approach. *Atmospheric Environment* 22, 511-536.
- Megens L., Van Der Plicht J., and J. De Leeuw W., 2001. Temporal variations in  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{14}\text{C}$  concentrations in particulate organic matter from the southern North Sea. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 65, 2899-2911.

- Meyers P.A., Ishiwatari R., 1993. Lacustrine organic geochemistry: an overview of indicators of organic matter sources and diagenesis in lake sediments. *Organic Geochemistry* 20, 867-900.
- Meyers P.A., 1994. Preservation of elemental and isotopic source identification of sedimentary organic matter. *Chemical Geology* 114, 289-302.
- Meyers P. A., 2003. Applications of organic geochemistry to paleolimnological reconstructions: a summary of examples from the Laurentian Great Lakes. *Organic geochemistry* 34, 261-289.
- Michaud F., Ramírez-Sánchez H. U., Parron C., Zárate-del Valle P. F., Fernex F., Barci-Funel G., 2006. Strong magnetic levels in Lake Chapala sediments (western Mexico): their mineralogy and stratigraphic significance. *Journal of Paleolimnology* 35, 819-836.
- Mil-Homensá M., Stevens R.L., Abrantes F., Cato I., 2006. Heavy metal assessment for surface sediments from three areas of the Portuguese continental shelf. *Continental Shelf Research* 26, 1184-1205.
- Minagawa M., Wada E., 1984. Stepwise enrichment of  $\delta^{15}\text{N}$  along food chains: further evidence and the relation between  $\delta^{15}\text{N}$  and animal age. *Geochimica et Cosmochim Acta* 40, 1135-1140.
- Miserocchi S., Langone L., Tesi T., 2007. Content and isotopic composition of organic carbon within a flood layer in the Po River prodelta (Adriatic Sea). *Continental Shelf Research* 27, 338-358
- Morse J., Presley B., Taylor R., Benoit G. y Santschi P., 1993. Trace metal chemistry of Galveston Bay: Water, sediments and biota. *Marine Environmental Research* 36, 1-37.
- Muhlía A., García-Oliva F., 2008. Plan Científico 2008 del Programa Mexicano del Carbono. [http://cambio\\_climatico.ine.gob.mx-Anexos](http://cambio_climatico.ine.gob.mx-Anexos), mayo 19, 2009.
- Muohia A. W., Onyarib J. M., Omondia J. G., Mavuti K. M., 2003. Heavy metals in sediments from Makupa and Port-Reitz Creek systems: Kenyan Coast. *Environment International* 28, 639-647.
- Neff J. M., 1979. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Aquatic Environment: Sources, Fates and Biological Effects, Applied Science Publishers, Londres.



- Ngabe B., Bidleman T. F., Scott G. I., 2000. Polycyclic aromatic hydrocarbons in storm runoff from urban and coastal South Carolina. *The Science of the Total Environment* 255, 1-9.
- Ogrinc N., Fontolan G., Faganelic J., Covelli S., 2005. Carbon and nitrogen isotope compositions of organic matter in coastal marine sediments (the Gulf of Trieste, N Adriatic Sea): indicators of sources and preservation. *Marine Chemistry* 95, 163-181.
- Oldfield F., Dearing J. A., Thompson R., Garret-Jones S., 1978. Some magnetic properties of lake sediments and their possible links with erosion rates. *Polskie Archiwum Hydrobiologii* 25, 321-331.
- Oldfield F., Appleby P. G., 1984. Empirical testing of  $^{210}\text{Pb}$ -dating models for lake sediments, p. 93-124. In: Haworth, E.Y. & J. W. G. Lund (eds.), *Lake Sediments and Environmental History*. Leicester University Press, UK.
- Oliver B. G., Charlton M. N., Durham R. W., 1989. Distribution, redistribution, and geochronology of polychlorinated biphenyl congeners and other chlorinated hydrocarbons in Lake Ontario sediments. *Environmental Science and Technology* 23, 200-208.
- Ortiz-Lozano L., Granados-Barba A., Solís-Weiss V., García-Salgado M. A., 2005. Environmental evaluation and development problems of the Mexican Coastal. *Zone Ocean & Coastal Management* 48, 161-176.
- Ouyang Y., 2005. Evaluation of river water quality monitoring stations by principal component analysis. *Water Research* 39, 2621-2635.
- Páez-Osuna F., Mandelli F. E., 1985.  $^{210}\text{Pb}$  in a Tropical Coastal Lagoon Sediment Core. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 20, 367-374.
- Páez-Osuna F., Bojórquez-Leyva H. y Green-Ruiz C., 1998. Total carbohydrates: organic carbon in lagoon sediments as an indicator of organic effluents from agriculture and sugar-cane industry. *Environmental Pollution* 102, 321-326.
- Page D. S., Boehm P. D., Douglas G. S., Bence A. E., Burns W. A., Mankiewicz P. J., 1999. Pyrogenic polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments record past human activity: A case study in Prince William Sound, Alaska. *Marine Pollution Bulletin* 38, 247-260.

- Pattan J. N., Masuzawa T., Borole D. V., Parthiban G., Jauhari P., Yamamoto M., 2005. Biological productivity, terrigenous influence and noncrustal elements supply to the central Indian Ocean Basin: Paleoceanography during the past~1 Ma. *Journal of Earth System Science* 114 (1), 63-74.
- Pereria W. E., Hostettler F. D., Luoma S. N., Van Geen A., Fuller C. C., Anima R. J., 1999. Sedimentary record of anthropogenic and biogenic polycyclic aromatic hydrocarbon in San Francisco Bay, California. *Marine Chemistry* 64, 99-113.
- Piazza R., Ruiz-Fernández A. C., Frignani M., Zangrando R., Bellucci L. G., Moret I., Páez-Osuna F., 2008. PCBs and PAHs in surficial sediments from aquatic environments of Mexico City and the coastal states of Sonora, Sinaloa, Oaxaca and Veracruz (Mexico). *Environmental Geology* 54,1537-1545.
- Piazza R., Ruiz-Fernández A. C., Frignani M., Vecchiato M., Bellucci L. G., Gambaro A., Pérez-Bernal L. H., Páez-Osuna F., 2009. Historical PCB fluxes in the Mexico City Metropolitan Zone as evidenced by a sedimentary record from the Espejo de los Lirios Lake. *Chemosphere* 75 (9) 1252-1258.
- Pozo K., Lazzerini D., Perra G., Volpi V., Corsolini S., Focardi S., 2009. Levels and spatial distribution of polychlorinated biphenyls (PCBs) in superficial sediment from 15 Italian Marine Protected Areas (MPA). *Marine Pollution Bulletin* 58, 765-786.
- Prahl F. G., Bennett J. T., Carpenter R., 1980. The early diagenesis of aliphatic hydrocarbons and organic matter in sedimentary particulates from Dabob Bay, Washington. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 44, 1967-1976.
- Presley B. J., Trefry J. H., 1980. Sediment-water interactions and the geochemistry of interstitial waters. In: *Chemistry and Biogeochemistry of Estuaries*, Eds. E. Olausson & I. Cato, Willey, Inglaterra, 187-232.
- Raoux C., Bayona J. M., Miquel J. C., Teyssie J. L., Fowler S. W., Albaiges J., 1999. Particulate fluxes of aliphatic and aromatic hydrocarbons in near-shore waters to the Northwestern Mediterranean Sea, and the effect of continental runoff. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 48, 605-616.

- Rapoport S., 1997. Burial and storage of sulfur and carbon in estuarine and lake sediments under oxic and anoxic conditions. Marine Biological Laboratory <http://courses.mbl.edu/SES/data/project/1997/rapoport.pdf>. Septiembre 1, 2010.
- Readman J. W., Mantoura R. F., Rhead M. M., 1987. A record of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) pollution obtained from accreting sediments of the Tamar estuary, UK: evidence for non-equilibrium behavior of PAH. *Science Total Environment* 66, 73-94.
- Readman J. W., Fillmann G., Tolosa I., Bartocci J., Villeneuve J. P., Catinni C., Mee L.D., 2002. Petroleum and PAH contamination of the Black Sea. *Marine Pollution Bulletin* 44, 48-62.
- Ren N. Q., Que M. X., Li Y. F., Liu Y., Wan X. N., Xu D. D., Sverko E., Ma J., 2007. Polychlorinated biphenyls in Chinese surface soils. *Environmental Science and Technology* 41, 3871-3876.
- Rey D., López-Rodríguez R., Rubio B., Vilas F., Mohamed K., Pazos O., Bógalo M. F., 2000. Propiedades magnéticas de los sedimentos de tipo estuarino. El caso de las Rías Baixas. *Journal of Iberian Geology* 6, 151-169.
- Robbins J. A., 1978. Geochemical and geophysical application of radioactive lead isotopes, p. 332-367. In: J. O. Nriagu (ed.), *Biogeochemistry of lead in the environment*. Elsevier Scientific, Amsterdam.
- Rodríguez-Bautista J. J., Cota-Yáñez M. del R., 2006. Desarrollo del Parque Industrial El Salto, Jalisco. *Cadernos PROLAM/USP* 5, 2, 83-104.
- Rojas A. N. G., Martínez C. J., Zermeno E., Rodríguez Vázquez R., 2003. Levels of polychlorinated biphenyls in Mexican soils and their biodegradation using bioaugmentation. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 70, 63-70
- Rosales-Hoz L., Cundy A.B., Bahena-Manjarrez J.L., 2003. Heavy metals in sediment cores from a tropical estuary affected by anthropogenic discharges: Coatzacoalcos estuary, Mexico. *Estuarine Coastal and Shelf Science* 58, 117-126.

- Ross G., 2004. The public health implications of polychlorinated biphenyls (PCBs) in the environment. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 59, 275-291.
- Ruiz-Fernández A. C., Hillaire-Marcel C., Ghaleb B., Soto-Jiménez M., Páez-Osuna F., 2002. Recent sedimentary history of anthropogenic impacts on the Culiacan River Estuary, northwestern Mexico: geochemical evidence from organic matter and nutrients. *Environmental Pollution* 118, 365-377.
- Ruiz-Fernández A.C., Hillaire-Marcel C., Páez-Osuna F., Ghaleb B., Soto-Jiménez M., 2003. Historical trends of metal pollution recorded in the sediments of the Culiacan River Estuary, Northwestern Mexico. *Applied Geochemistry* 18, 577-588.
- Ruiz-Fernández A. C., Páez-Osuna F., Machain-Castillo M. L., Arellano-Torres E., 2004.  $^{210}\text{Pb}$  geochronology and trace metal fluxes (Cd, Cu and Pb) in the Gulf of Tehuantepec, South Pacific of Mexico. *Journal of Environmental Radioactivity* 76,161-175.
- Ruiz-Fernández A.C., Páez-Osuna F., Urrutia-Fucugauchi J., Preda M., 2005.  $^{210}\text{Pb}$  geochronology of sediment accumulation rates in Mexico City Metropolitan Zone as recorded at Espejo de los Lirios lake sediments. *Catena* 61, 31-48.
- Ruiz-Fernández A. C., Frignani M., Tesi T., Bojórquez-Leyva H., Bellucci L. G., Páez-Osuna F., 2007. Recent Sedimentary History of Organic Matter and Nutrient Accumulation in the Ohuira Lagoon, Northwestern Mexico. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 53, 159-167.
- Ruiz-Fernández A. C., Sánchez-Cabeza J. A., 2009. Diagénesis y  $^{210}\text{Pb}$ . In: J. A. Sanchez-Cabeza, M. Diaz-Asencio y Ana Carolina Ruiz-Fernández. Radiocronología de los sedimentos costeros utilizando  $^{210}\text{Pb}$ : modelos, validación y aplicaciones. IAEA (International Atomic Energy Agency), Proyecto RLA-7012. En prensa.
- Ruiz-Fernández A. C., Hillaire-Marcel C., de Vernal A., Machain-Castillo M. L., Vásquez L., Ghaleb B., Aspiazu-Fabián, J. A., Páez-Osuna F., 2009. Changes of coastal sedimentation in the Gulf of Tehuantepec, South Pacific

- Mexico, over the last 100 years from short-lived radionuclide measurements. *Estuarine Coastal and Shelf Science*. 82, 525-536.
- SAGARPA, 2005. Guerrero. Secretaría de Agricultura, Ganadería, Desarrollo Rural, Pesca y Alimentación.  
[http://www.sagarpa.gob.mx/dlg/guerrero/general/ddrs/ddr\\_2\\_fisicas.htm](http://www.sagarpa.gob.mx/dlg/guerrero/general/ddrs/ddr_2_fisicas.htm),  
julio 3, 2008
- Sahu S. K., Ajmal P. Y., Pandit G. G., Puranik V. D., 2008. Vertical distribution of polychlorinated biphenyl congeners in sediment core from Thane Creek area of Mumbai, India. *Journal of Hazardous Materials* 164 (2-3), 1573-1579.
- Samara F., Tsai C. W., Aga D. S., 2006. Determination of potential sources of PCBs and PBDEs in sediments of the Niagara River. *Environmental Pollution* 139, 489-497.
- Sanders M., Siversten S., Scott G., 2002. Origin and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in surficial sediments from the Savannah River. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 43,438-448.
- Sandgren P., Fredskild B., 1991. Magnetic measurements recording Late Holocene man-induced erosion in S Greenland. *Boreas* 20, 315-331.
- Santschi P. H., Li Y. H., Bell J. J., Trier R. M., Kawtaluc K., 1980. Plutonium in the coastal marine environment. *Earth Planet. Science Letter* 51, 248-265.
- Santschi P., Hoehener P., Benoit G., Buchholtz-ten Brink M., 1990. Chemical processes at the sediment-water interface. *Marine Chemistry* 30 (1-3), 269-315.
- Santschi P. H., Allison M., Asbill S., Perlet A. B., Cappellino S., Dobbs C., McShea L., 1999. Sediment transport and Hg recovery in Lavaca Bay, as evaluated from radionuclide and Hg distributions. *Environmental Science and Technology* 33, 378-391.
- Santschi P. H., Presley B. J., Wade T. L., García-Romero B., Baskaran M., 2001. Historical contamination of PAHs, PCBs, DDTs and heavy metals in Mississippi River, Galveston Bay and Tampa Bay sediment cores. *Marine Environment Research* 52, 51-79.

- Schiff K. C., Weisberg S. B., 1999. Iron as a reference element for determining trace metal enrichment in Southern California coastal shelf sediments. *Marine Environmental Research* 48, 161-176.
- Schropp S., Lewis G., Windom H., Ryan J., Caldner F., Burney L., 1990. Interpretation of metal concentrations in estuarine sediments of Florida using aluminum as a reference element. *Estuaries* 13, 227-235.
- Schwarzenbach R. P., Gschwend P. M., Imboden D.M., 2003. *Environmental Organic Chemistry*, (2 ed.). Wiley Interscience, Nueva York.
- Secretaría de Recursos Hidráulicos, 1965. Cuenca del Rio Santiago desde la cortina de Poncitía hasta su desembocadura en el Océano Pacifico. The Santiago River Basin from the Poncitan Dam to its mouth in the Pacific Ocean. *Boletín Hidrológico* 25, 1-402.
- SEMARNAT, 2008. Comisión Nacional del Agua: Programa Nacional Hídrico. Secretaría de medio ambiente y recursos naturales, 158 pp.
- Sharma H., Jain V. K., Khan Z. H., 2007. Characterization and source identification of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the urban environment of Delhi, *Chemosphere* 66, 302-310.
- Sharma J. K., 2007. *Bussines statistics* 2nd Ed. Pearson Edication, New Dehli, India. 733 pp.
- Sicre M. A., Marty, J. C., Saliot, A., Aparicio, X., Grimalt, J., Albaiges, J., 1987. Aliphatic and aromatic hydrocarbons in different sized aerosols over the Mediterranean Sea: occurrence and origin. *Atmospheric Environment* 21, 2247-2259.
- Simpson C. D., Mosi A. A., Cullen W. R., Reimer K. J., 1996. Composition and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbon contamination in surficial marine sediments from Kitimat Harbor, Canada. *The Science of the Total Environment* 181, 265-278.
- SMN, 2009. Huracán Pauline. Servicio Meteorológico Nacional. [http://smn.cna.gob.mx/index.php?option=com\\_content&view=article&id=95%3Atemporda-1997&catid=8&Itemid=46](http://smn.cna.gob.mx/index.php?option=com_content&view=article&id=95%3Atemporda-1997&catid=8&Itemid=46). Noviembre 9, 2010.

- Snowball I. F., Thompson R., 1990. A mineral magnetic study of Holocene sedimentation in Lough Catherine, Northern Ireland. *Boreas* 19, 127-146.
- Soclo H., 1986. Etude de la distribution des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans les sediments marins & cotes, identification des sources, These de doctorat, No. 50. University Bordeaux I, Bordeaux, 158.
- Soclo H. H., Garrigues P. H., Ewald, 2000. Origin of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Coastal Marine Sediments: Case Studies in Cotonou (Benin) and Aquitaine (France) Areas. *Marine Pollution Bulletin* Vol. 40, No. 5, pp. 387-396.
- Sorgente D., Frignani M., Langone L., Ravaioli M., 1999. Chronology of Marine Sediments, Interpretation of activity-depth profiles of  $^{210}\text{Pb}$  and other radioactive tracers, Part I. Consiglio Nazionale delle Ricerche Istituto per la Geologia Marina, Bologna. 32 pp.
- Sprovieri M., Feo M. L., Prevedello L., Salvagio M. D., Sammartino S., Tamburrino S., Marsella E., 2007. Heavy metals, polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in surface sediments of the Naples harbour (southern Italy) *Chemosphere* 67, 998-1009.
- Stuardo J., Villaroel M., 1976. Lagunas costeras del estado de Guerrero. *Anales ICMYL* 3 (1), 1-180.
- Stull J., Baird R., Heeson T. 1986. Marine sediment core profiles of trace constituents offshore a deep wastewater outfall. *Journal of the Water Pollution Control Federation* 58, 985-991.
- Sugai S. F., Alperin M. J., Reeburgh W. S., 1994. Episodic deposition and  $^{137}\text{Cs}$  immobility in Skan Bay sediments: a ten-year  $^{210}\text{Pb}$  and  $^{137}\text{Cs}$  time series. *Marine Geology* 116, 351-372.
- Sutherland R. A., 2000. Bed sediment-associated trace metals in an urban stream, Oahu, Hawaii. *Environmental Geology* 39, 611-627.
- Sweetman A. J., Valle M. D., Prevedouros K., Jones K. C., 2005. The role of soil organic carbon in the global cycling of persistent organic (POPs): interpreting and modeling field data. *Chemosphere* 60, 959-972.

- Tam N. F. Y., Yao M. W. Y., 1998 Normalization and heavy metal contamination in mangrove sediments. *The Science of the Total Environment* 216, 33-39.
- Tan Y., Xu C., Jiang X., Yuan H., Sun C., Wang L., Gawlik B. M., 2000. Organochlorine pesticides and PCBs in sediments from the Yangtse River, China. *Toxicological and Environmental Chemistry* 76, 11-16.
- Tanabe S., 2000. Asian developing regions: persistent organic pollutants in seas. In: Sheppard CRC, editor. *Sea at the millennium: an environmental evaluation*. Amsterdam: Elsevier Science, 447-462.
- Tanabe S., Prudente M. S., Kan-atireklap S., Subramanian A., 2000. Mussel watch: marine pollution monitoring of butyltins and organochlorines in coastal waters of Thailand, Philippines and India. *Ocean Coast Manage* 43, 819-839.
- Tesi T., Miserocchi S., Goñi M. A., Langone L., Boldrin A., Turchetto M., 2007. Organic matter origin and distribution in suspended particulate materials and surficial sediments from the western Adriatic Sea (Italy). *Estuarine Coastal and Shelf Science* 73, 431-446.
- Tessier A., Fortin D., Belzile N., Devitre R. R., Leppard G. G., 1996. Metal sorption to diagenetic iron and manganese oxyhydroxides and associated organic matter: Narrowing the gap between field and laboratory measurements. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 60 (3), 387-404.
- Thompson R., Bloemendal J., Dearing J. A., Oldfield F., Rummery T. A., Stober J. C., Turner G. M., 1980. Environmental applications of magnetic measurements. *Science* 207, 481-486.
- Tissot B. P., WeRe D. H., 1978. *Petroleum Formation and Occurrence*, Springer, Nueva York, 619 pp.
- Tolosa, I., De Mora, S., Sheikholeslami, M. R., Villeneuve, J. P., Bartocci, J., Cattini, C., 2004. Aliphatic and aromatic hydrocarbons in coastal Caspian Sea sediments. *Marine Pollution Bulletin* 48, 44-60.
- Totten L. A., Panangadan M., Eisenreich S. J., Cavallo G. J., Fikslin T. J., 2006. Direct and indirect atmospheric deposition of PCBs to the Delaware River Watershed. *Environmental Science and Technology* 40, 2171-2176.



- Trefry J., Metz S., Trocine R., Nelsen T., 1985. A decline in lead transport by the Mississippi River. *Science* 230, 439-441.
- Turekian K., Wedepohl K., 1961. Distribution of the elements in some major units of the earth's crust. *Geological Society of America Bulletin* 72, 175-192.
- Turekian K. K., 1977. The fate of metals in the oceans. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 41, 1139-1144.
- Twichell S. C., Meyers P. A., Diester-Haass L., 2002. Significance of high C/N ratios in organic-carbon-rich Neogene sediments under the Benguela Current upwelling system. *Organic Geochemistry* 33, 715-722.
- Tyson R. V., 1995. *Sedimentary Organic Matter: Organic Facies and Palynofacies*. Chapman and Hall, London.
- UNEP, 2001. Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants (POPs), Interim Secretariat for the Stockholm Convention, United Nations Environmental Programme (UNEP) Chemicals, Geneva, Suiza, October 2001. <http://www.pops.int>, agosto 21, 2010.
- USEPA, 1993. Provisional guidance for quantitative risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons. EPA/600/R-93/089, Washington, D. C.
- Valette-Silver N. J., 1993. The use of sediment cores to reconstruct historical trends in contamination in estuarine and coastal sediments. *Estuaries* 16 (3B), 577-588.
- Vázquez-Botello A., Mandelli E. F., Macko S., Parker P. L., 1980. Organic carbon isotope ratios of recent sediments from coastal lagoons of the Gulf of Mexico, Mexico. *Geochimica et Cosmochimica* 44, 557-559.
- Vázquez-Botello A., Villanueva S. F., Díaz G. G. and Escobar-Briones E., 1998. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Sediments from Salina Cruz Harbour and Coastal Areas, Oaxaca, Mexico. *Marine Pollution Bulletin* 36 (7) 554-558.
- Venkatesan M. I., 1988. Occurrence and Possible Sources of Perylene in Marine Sediments-a Review. *Marine Chemistry* 25, 1-27.
- Verosub K. L., Roberts A. P., 1995. Environmental magnetism- Past, present, and future. *Journal of Geophysical Research* 100 (2) 2175-2192.

- Volkman J. K., Rohjans D., RullkoKötter J., Scholz-BoKttcher B. M., Liebezeit G., 2000. Sources and diagenesis of organic matter in tidal flat sediments from the German Wadden Sea. *Continental Shelf Research* 20, 1139-1158.
- Wada E., Kadonaga T., Matsuo S., 1975.  $\delta^{15}\text{N}$  abundance in nitrogen of naturally occurring substances and global assessment of denitrification from isotopic viewpoint. *Geochemistry Journal* 9, 139-148.
- Wakeham S. G., Schaffner C., Geiger W., 1980. Polycyclic aromatic hydrocarbons in Recent lake sediments- I. Compounds having anthropogenic origins. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 44, 403-413.
- Walkey A., 1947. A critical examination of a rapid method for determining organic carbon in soil. *Soil Science* 63, 251-263.
- Walling D. E., He Q., 1992. Interpretation of cesium-137 profiles in lacustrine and other sediments: the role of catchment-derived inputs. *Hydrobiologia* 235/236, 219-230.
- Wang Z., Fingas M., Shu Y. Y., Sigouin L., Landriault M., Lambert P., Turpin, R., Campagna P., Mullin J., 1999. Quantitative characterization of PAHs in burn residue and soot samples and differentiation of pyrogenic PAHs from petrogenic PAHs—the 1994 Mobile burn study. *Environmental Science and Technology* 33, 3100-3109.
- Watkins K., Fu H., Fuentes R., Ghosh A., Giamberardini C., Johansson C., Kuonqui C., Montes A., Stewart D., Ugaz C., Yaquib S., Griffin T., Denny C., Jaksona M., 2005. Human Development Report. International Cooperation at a Crossroads: Aid, Trade and Security in an Unequal World. Programa de Desarrollo de las Naciones Unidas (PDUN), 372 pp.
- Weis D. A., Callaway J. C., Geisberg R. M., 2001. Vertical accretion rates and heavy metals chronologies in wetland sediments of the Tijuana estuary. *Estuaries* 24 (6A), 840-850.
- Westerhausen L., Poynter J., Eglinton G., Erlenkeuser H., Sarnthein M., 1993. Marine and terrigenous origin of organic matter in modern sediments of the Equatorial East Atlantic: the  $\delta^{13}\text{C}$  and molecular record. *Deep-Sea Research* 40, 1087-1121.

- Wilson G. P., Lamb A. L., Leng M. J., Gonzalez S., Huddart D., 2005. Variability of organic  $\delta^{13}\text{C}$  and C/N in the Mersey Estuary, U.K. and its implications for sea-level reconstruction studies. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 64, 685-698
- Windom H., Schropp S., Chalder F., Ryan J., Smith R. Jr., Burney L., Lewis, F. y Rawlinson C., 1989. Natural trace metal concentrations in estuarine and coastal marine sediments of the south-eastern United States. *Environmental Science and Technology* 23, 314-320.
- Wise S. A., Hilpert L. R., Rebbert R. E., Sander L. C., Schantz M. M., Chesler S. N., May W. E., 1988. Standard reference materials for the determination of the polycyclic aromatic hydrocarbons. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* 332, 573-582.
- Word J., Mearns A., 1979. 60-meter control survey off southern California (SCCWRP Technical Report No.133). El Segundo, CA: Southern California Coastal Water Research Project.
- Xing G. H., Kit Y. C. J., Leung A., Oi W., Wu S. C., Wong M. H., 2009. Environmental impact and human exposure to PCBs in Guiyu, an electronic waste recycling site in China. *Environment International* 35, 76-82.
- Yang Z., Feng J., Niu J., Shen Z., 2008. Release of polycyclic aromatic hydrocarbons from Yangtze River sediment cores during periods of simulated resuspension. *Environmental Pollution* 155, 366-374.
- Yongming H., Peixuan D., Junji C., Posmentier E. S., 2006. Multivariate analysis of heavy metal contamination in urban dusts of Xi'an, Central China. *Science of the Total Environment* 355, 176-186.
- Yuan D., Yang D., Wade T. L., Qian Y., 2001. Status of persistent organic pollutants in the sediment from several estuaries in China. *Environmental Pollution* 114, 101-111.
- Yunker M. B., Macdonald R. W., Cretney W. J., Fowler B. R., McLaughlin F. A., 1993. Alkane, terpene and polycyclic aromatic hydrocarbon geochemistry of

- the Mackenzie River and Mackenzie shelf: riverine contributions to Beaufort Sea coastal sediment. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 57, 3041-3061.
- Yunker M. B., Macdonald R. W., 1995. Composition and origins of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Mackenzie River and on the Beaufort Sea shelf. *Arctic* 48, 118-129.
- Yunker M. B., Snowdon L. R., Macdonald R. W., Smith J. N., Fowler M. G., Skibo D. N., McLaughlin F. A., Danyushevskaya A. I., Petrova V. I., Ivanov G. I., 1996. Polycyclic aromatic hydrocarbon composition and potential sources for sediment samples from the Beaufort and Barents Seas. *Environmental Science & Technology* 30, 1310-1320.
- Yunker M. B., Macdonald R. W., Goyette D., Paton D. W., Fowler B. R., Sullivan D., Boyd J., 1999. Natural and anthropogenic inputs of hydrocarbons to the Strait of Georgia. *Science Total Environment* 225, 181-209.
- Yunker M. B., Backus S. M., Graf Pannatier E., Jeffries D. S., Macdonald R. W., 2002a. Sources and significance of alkane and PAH hydrocarbons in Canadian arctic rivers. *Estuarine Coastal and Shelf Science* 55, 1-31.
- Yunker M. B., Macdonald R. W., Vingarzan R., Mitchell R. H., Goyette D., Sylvestre S., 2002b. PAHs in the Fraser river basin: A critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. *Organic Geochemistry* 33, 489-515.
- Zhu L. Z., Chen Y. Y., Zhou R. B., 2008. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in water, sediment and soil in drinking water resource of Zhejiang Province, China, *Journal of Hazardous Materials* 150, 308-316.
- Zimmerman A. R., Canuel E. A., 2000. A geochemical record of eutrophication and anoxia in Chesapeake Bay sediments: anthropogenic influence on organic matter composition. *Marine Chemistry* 69, 117-137.
- Zimmerman A. R., Canuel E. A., 2001. Bulk organic matter and lipid biomarker composition of Chesapeake Bay surficial sediments as indicators of environmental processes. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 53, 319-341.

Zourarah B., Maanan M., Robin M., Carruesco C., 2008. Sedimentary records of anthropogenic contribution to heavy metal content in Oum Er Bia estuary (Morocco). *Environmental Chemistry Letters* 7, 67-78.