



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIAS DEL MAR Y LIMNOLOGÍA

**Presencia de los metales Co, Cr, Ni y V en sedimentos superficiales de
plataforma y talud continental del noroeste del Golfo de México.**

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE
MAESTRA EN CIENCIAS

PRESENTA:

CLAUDIA IVETTE REYES YEDRA

TUTORA PRINCIPAL

DRA. GUADALUPE PONCE VÉLEZ

INSTITUTO DE CIENCIAS DEL MAR Y LIMNOLOGÍA, UNAM

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTORAL

DRA. SILKE CRAM HEYDRICH

INSTITUTO DE GEOGRAFÍA, UNAM

DR. FERNANDO GONZÁLEZ FARÍAS

INSTITUTO DE CIENCIAS DEL MAR Y LIMNOLOGÍA, UNAM

DR. MIGUEL ÁNGEL ALATORRE MENDIETA

INSTITUTO DE CIENCIAS DEL MAR Y LIMNOLOGÍA, UNAM

DR. CARLOS DÍAZ ÁVALOS

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATEMÁTICAS APLICADAS Y EN SISTEMAS, UNAM

CIUDAD UNIVESRITARIA CD. MX., JULIO 2019



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.



Presencia de los metales Co, Cr, Ni y V en sedimentos superficiales de plataforma y talud continental del noroeste del Golfo de México.

TESIS

Que para obtener el grado académico de:

MAESTRA EN CIENCIAS

p r e s e n t a

Claudia Ivette Reyes Yedra

Tutora principal:

Dra. Guadalupe Ponce Vélez

Instituto de Ciencias del Mar y Limnología, UNAM

Comité tutor:

Dra. Silke Cram Heydrich

Instituto de Geografía, UNAM

Dr. Fernando González Farías

Instituto de Ciencias del Mar y Limnología, UNAM

Dr. Miguel Ángel Alatorre Mendieta

Instituto de Ciencias del Mar y Limnología, UNAM

Dr. Carlos Díaz Ávalos

Instituto de Investigaciones en Matemáticas Aplicadas y en Sistemas, UNAM

México, CD. MX., Julio, 2019.

Agradecimientos

A la **Universidad Nacional Autónoma de México** por todo lo que me ha brindado y por ser parte de ella.

Al **Posgrado de Ciencias del Mar y Limnología** por haberme dado la oportunidad.

Al **Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología** por la beca otorgada para la realización de mis estudios de posgrado.

A la **Dra. Guadalupe Ponce Vélez** agradezco la dirección de la tesis. Su gran calidad humana, su apoyo continuo y comprensión en momentos difíciles fueron una gran motivación para alcanzar este importante objetivo en mi vida. Gracias Dra.

A la **Dra. Silke Cram Heydrich**. Por su detallada revisión y sus aportaciones valiosas a este trabajo. Por su amabilidad y su estímulo.

Al **Dr. Fernando González Farías** por su tiempo y apoyo dedicados a la realización de este trabajo.

Al **Dr. Miguel Ángel Alatorre Mendieta** por su apropiada revisión y sus sugerencias a esta tesis y por su amabilidad.

Al **Dr. Carlos Díaz Ávalos** por aceptar ser parte de mi comité tutor, y asesorarme en los análisis estadísticos y geoestadísticos. Gracias por su paciencia y su tiempo.

Al **Dr. Luis A. Soto González** y al **Dr. Alfonso Vázquez Botello**, coordinadores del proyecto "Marco Ambiental de las condiciones oceanográficas en el sector NW de la ZEE de México en el GoM (MARZEE)", financiado por CONABIO-INECC, de donde se obtuvieron los datos para la realización de este trabajo.

A la **Dra. Andrea Raz-Guzmán** por haberme impulsado desde el inicio en este campo, por sus enseñanzas, su apoyo y su gran amistad.

Al **Dr. Alfonso Vázquez Botello** por las facilidades otorgadas para llevar a cabo este trabajo en el Laboratorio de Contaminación Marina del ICML.

A la **M. en C. Diana Juárez Bustos** por todo su apoyo en el área administrativa de este posgrado. Por su buena disposición siempre.

Al **M. en C. León Felipe Álvarez Sánchez** por su apoyo en el manejo de Quantum-Gis y Lenguaje R-Studio para la elaboración de mapas e interpolación de datos. Por su tiempo, paciencia y amabilidad.

Al **Dr. Pablo Hernández Alcántara** por su apoyo logístico para el análisis de datos.

Al **Dr. Edlin Guerra Castro** por la orientación y recomendaciones recibidas sobre Análisis Multivariado.

A la **M. en C. Lucía Álvarez Castillo** por su paciencia y tiempo dedicados a asesorarme en los análisis estadísticos y manejo de PRIMER, por haber sido una buena compañera de clases y por su amistad.

A la **Dra. Carmen Hernández Hernández** por sus aportaciones a la tesis y su valiosa amistad.

A la **M. en C. Xóchitl Ayala Méndez** por sus sugerencias en la revisión de este trabajo de tesis.

A **Sonia Ponce, Laura Niño, Pascuala Montiel, José Manuel, Laura Velandia, Homero Cuevas, Claudia Ruelas, Tere, Carlos Illescas, Susana Villanueva** por su apoyo, consejos y momentos compartidos y por su amistad.

Dedicatorias

A Sofía y Rubén con todo mi amor, gracias hijos por ser parte de esta experiencia y hacerla así de maravillosa.

"Persigan sus sueños, allí donde los lleven". Jeanne Baret

A mi madre por estar siempre a mi lado, tu apoyo fue un pilar muy importante para obtener este logro.

A Arturo, con cariño. Gracias por tu comprensión y apoyo todo este tiempo.

CONTENIDO

ÍNDICE DE FIGURAS	
ÍNDICE DE TABLAS	
RESÚMEN	
ABSTRACT.....	
1 INTRODUCCIÓN.....	1
2 ANTECEDENTES.....	3
3 JUSTIFICACIÓN	6
4 PREGUNTAS DE INVESTIGACIÓN	7
5 HIPÓTESIS	8
6 OBJETIVOS.....	9
7 MARCO TEÓRICO	10
7.1 Golfo de México	10
7.1.1 Generalidades.....	10
7.1.2 Principales procesos oceanográficos	14
Circulación inducida por los vientos	15
La Corriente del Lazo	15
Principales masas de agua	17
Ciclones tropicales.....	18
Principales ciclones y tormentas tropicales: 2010, 2011, 2012 en la región NW del GoM.....	18
7.1.3 Infiltraciones de petróleo y gas natural	20
7.2 Sedimentos marinos.....	22
7.2.1 Origen.....	22
Litogénicos.....	22
Biogénicos	23
Hidrogénicos.....	23
Cosmogénicos.....	23
Antropogénicos	23
7.2.2 Tamaño de partícula de los sedimentos	23
7.2.3 Formación y transporte de sedimentos terrígenos.....	24
7.2.4 Procesos autigénicos	25

7.2.5	Sedimentos en márgenes continentales.....	26
7.2.6	Resuspensión de sedimentos	26
7.2.7	Isótopos estables de C y N como trazadores de la fuente y destino de compuestos orgánicos marinos	27
7.3	Metales en sedimentos marinos	29
7.4	Propiedades y usos de los metales Co, Cr, Ni y V	31
8	MATERIAL Y MÉTODOS.....	35
8.1	Área de estudio	35
8.2	Metodología	37
8.3	Análisis de los datos	40
	FASE I.- EXPLORACIÓN DE LOS DATOS.....	40
	1. Gráficas en Excel.....	40
	2. Análisis estadístico univariado.....	40
	FASE II.- ANÁLISIS DE CONTAMINACIÓN POR METALES EN SEDIMENTOS.....	41
	FASE III.- ANÁLISIS ESTADÍSTICO MULTIVARIADO	42
	FASE IV.- ANÁLISIS GEOESTADÍSTICO	43
9	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	44
	FASE I.- EXPLORACIÓN DE LOS DATOS.....	44
	1. Gráficas en Excel.....	44
	2. Análisis estadístico univariado.....	45
	FASE II.- ANÁLISIS DE CONTAMINACIÓN POR METALES EN SEDIMENTOS.....	58
	1. Factor de enriquecimiento (FE)	58
	2. Índice de geoacumulación (Igeo).....	63
	FASE III.- ANÁLISIS ESTADÍSTICO MULTIVARIADO	69
	1. PERMANOVA	69
	2. Análisis de Correlación de Pearson.....	72
	3. Análisis de Conglomerados (AC)	75
	4. Análisis de Componentes Principales (ACP).....	76
	FASE IV.- ANÁLISIS GEOESTADÍSTICO	80
10	CONCLUSIONES.....	92
11	RECOMENDACIONES.....	94
12	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	95
13	ANEXOS.....	117

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Extensión geográfica del GoM.

Figura 2. Principales cuencas hidrográficas que desembocan en el GoM.

Figura 3. Rutas de dispersión de sedimentos en el GoM.

Figura 4. Patrones de circulación en el GoM.

Figura 5. Precipitación y trayectoria de ciclones y tormentas que tocaron tierra directamente en las costas de México. A.- Alex 2010, B.- Arlene 2011, C.- Nate 2011, D.- Helene 2012.

Figura 6. Infiltraciones de gas y petróleo en el GoM. Imágenes de satélite.

Figura 7.- Rango de variación de $\delta^{13}\text{C}$ y C/N para diferentes componentes de ambientes costeros.

Figura 8. Principales ríos y lagunas. Estado de Tamaulipas.

Figura 9. Sitios muestreados en plataforma y talud continental del NW del GoM. Verano de 2010 e inviernos 2011 y 2012.

Figura 10. Concentración de Fe_2O_3 (%) en sedimentos superficiales de plataforma y talud continental del Golfo de México, diferentes estudios.

Figura 11. Factor de enriquecimiento (FE) de Co, Cr, Ni y V en sedimentos superficiales de plataforma y talud continental del NW del GoM para cada crucero realizado (verano de 2010 e inviernos de 2011 y 2012).

Figura 12. Factor de enriquecimiento (FE) de V en sedimentos superficiales de plataforma y talud continental del NW del GoM, agrupados según profundidad (PC, TCS, TCI), para cada crucero realizado (verano de 2010 e inviernos de 2011 y 2012).

Figura 13. Distribución latitudinal del FE de V en sedimentos superficiales de plataforma y talud continental del NW del GoM para cada crucero realizado (verano de 2010 e inviernos de 2011 y 2012).

Figura 14. Factor de enriquecimiento (FE) de V en sedimentos superficiales de plataforma y talud continental del NW del GoM muestreados en invierno de 2012.

Figura 15. Índice de geoacumulación (Igeo) de Co, Cr, Ni y V en sedimentos superficiales de plataforma y talud continental del NW del GoM para cada crucero realizado (verano de 2010 e inviernos de 2011 y 2012).

Figura 16. Índice de geoacumulación (Igeo) de V en sedimentos superficiales de plataforma y talud continental del NW del GoM, agrupados según profundidad (PC, TCS, TCI), para cada cruceo realizado (verano de 2010 e inviernos de 2011 y 2012).

Figura 17. Distribución latitudinal del Índice de geoacumulación (Igeo) de V en sedimentos superficiales de plataforma y talud continental del NW del GoM para cada cruceo realizado (verano de 2010 e inviernos de 2011 y 2012).

Figura 18-A. Índice de geoacumulación (Igeo) de V en sedimentos superficiales de plataforma y talud continental del NW del GoM del cruceo realizado en invierno de 2011.

Figura 18-B. Índice de geoacumulación (Igeo) de V en sedimentos superficiales de plataforma y talud continental del NW del GoM del cruceo realizado en invierno de 2012.

Figura 19. nMDS de variables en sedimentos superficiales de plataforma y talud continental del NW del GoM en verano 2010 e inviernos de 2011 y 2012. Factores ÉPOCA (A), PROFUNDIDAD (B), y LATITUD (C).

Figura 20. ACP de variables en sedimentos superficiales de plataforma y talud continental del NW del GoM, verano 2010 e inviernos 2011 y 2012. Factores de clasificación: ÉPOCA y PROFUNDIDAD (E y Z).

Figura 21. Interpolación de Co en sedimentos superficiales de plataforma y talud continental del NW del GoM. Verano de 2010 e inviernos de 2011 y 2012. Método de Kriging.

Figura 22. Interpolación de Cr en sedimentos superficiales de plataforma y talud continental del NW del GoM. Verano de 2010 e inviernos de 2011 y 2012. Método de Kriging.

Figura 23. Interpolación de Ni en sedimentos superficiales de plataforma y talud continental del NW del GoM. Verano de 2010 e inviernos de 2011 y 2012. Método de Kriging.

Figura 24. Interpolación de V en sedimentos superficiales de plataforma y talud continental del NW del GoM. Verano de 2010 e inviernos de 2011 y 2012. Método de Kriging.

Figura 25. Interpolación de $\delta^{13}\text{C}$ en sedimentos superficiales de plataforma y talud continental del NW del GoM. Verano de 2010 e inviernos de 2011 y 2012. Método de Kriging

Figura 26. Interpolación de $\delta^{15}\text{N}$ en sedimentos superficiales de plataforma y talud continental del NW del GoM. Verano de 2010 e inviernos de 2011 y 2012. Método de Kriging.

Figura 27. Interpolación de MO en sedimentos superficiales de plataforma y talud continental del NW del GoM. Verano de 2010 e inviernos de 2011 y 2012. Método de Kriging.

Figura 28. Modelo WRF-SMN del potencial de lluvias emitido el día 30 de junio antes del impacto en Tamaulipas, Nuevo León y Coahuila. Pronóstico del 30 jun-01 julio. Rango máximo pronosticado: de 250 a 500 mm/24 horas.

Figura 29. Imagen de satélite con la entrada a tierra sobre Tamaulipas. Fuente: CNA-CGSMN-GOES-13 IR4 Julio 01.2010/01:32 GTM

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Huracanes y tormentas tropicales que tocaron el NW del GoM durante 2010, 2011 y 2012.

Tabla 2. Regionalización del área de estudio de sedimentos superficiales frente al estado de Tamaulipas.

Tabla 3. Prueba de normalidad para las variables de estudio de sedimentos superficiales de plataforma y talud continental del NW del GoM. Verano de 2010 e inviernos de 2011 y 2012. Método Anderson-Darling.

Tabla 4. Concentración promedio, desviación estándar, valor máximo y mínimo de las variables de estudio en sedimentos superficiales de plataforma y talud continental del NW del GoM. Verano de 2010 (M-I) e inviernos de 2011 (M-II) y 2012 (M-III). Niveles de fondo de los metales Co, Cr, Ni y V.

Tabla 5. Cuadro comparativo de las concentraciones de metales en sedimentos superficiales de diversas regiones costeras y oceánicas de México y del mundo.

Tabla 6. Clasificación de Müller (1981) para el Índice de geoacumulación (Igeo).

Tabla 7. Resultado de PERMANOVA para las variables de estudio. Factores empleados: Época, Profundidad y Latitud. Df= grados de libertad, MS= cuadrados medios, P= valor de p, R= rechazada. Signif 0.00. Asterisco (*) = diferencias estadísticamente significativas.

Tabla 8. Resultado de PERMANOVA para las variables de estudio. Factores empleados: Época, Profundidad y Latitud. Asterisco (*) significa diferencias estadísticamente significativas.

Tabla 9. Matriz de correlación de Pearson de variables en sedimentos de plataforma y talud continental del NW del GoM. Verano de 2010 e inviernos de 2011 y 2012.

Tabla 10. Resultado de Análisis de Componentes Principales para las variables de estudio en sedimentos superficiales de plataforma y talud continental del NW del GoM de los cruceros realizados (verano de 2010 e inviernos de 2011 y 2012).

Tabla 11.-Distribución de errores de la validación cruzada de las variables de estudio en sedimentos superficiales de plataforma y talud continental del NW del GoM de los cruceros realizados (verano 2010, inviernos 2011 y 2012).

RESÚMEN

Los sedimentos marinos son el sitio final de depósito de partículas producto de la intemperización de la corteza terrestre. La roca parental de la que proceden estos sedimentos de tipo terrígeno tienen en su composición elementos ferromagnesianos de transición como el Co, Cr, Ni y V. El producto de la intemperización de este material es transportado a grandes distancias principalmente por los ríos, y en menor medida por vía eólica y por deshielo. El almacenamiento de metales en estos sedimentos se convierte en un problema cuando las actividades humanas generan cantidades que sobrepasan los niveles de fondo de la corteza terrestre. Por lo anterior, conocer este valor es importante para el monitoreo de la calidad de ambientes costeros y marinos.

Este trabajo forma parte de un diagnóstico ambiental oceanográfico realizado en la zona económica exclusiva del noroeste del Golfo de México (GoM); dicho diagnóstico fue resultado de la explosión del pozo Macondo en abril de 2010. Este evento trágico ocasionó el derrame de miles de toneladas de petróleo de la plataforma petrolera Deep Water Horizon de la compañía British Petroleum en aguas norteamericanas; ello generó el interés de las autoridades y científicos mexicanos para conocer las posibles afectaciones que se pudieran tener en la zona costera de México. Se realizaron tres campañas oceanográficas en dos épocas climáticas (verano 2010 e invierno 2011 y 2012), que a la fecha constituyen una amplia base de datos geoquímicos y sedimentológicos. Esta región costera recibe los aportes de los ríos Bravo, Soto la Marina, San Fernando y Pánuco así como la influencia del Río Mississippi uno de los más importantes y de mayor caudal en el norte del GoM. Hidrodinámicamente sobresalen la presencia de Nortes en invierno y de ciclones y huracanes y la penetración de la Corriente del Lazo en verano.

Mediante el uso de los estimadores geoquímicos y herramientas de análisis estadístico multivariado, en este trabajo se registró que los metales Co, Cr y Ni tuvieron un origen litológico, mientras que el V se clasificó como antropogénico para los datos obtenidos en invierno de 2012 y de no contaminado a medianamente contaminado en ambos inviernos (2011 y 2012). Se identificaron a la profundidad y a la época como los factores de mayor relevancia en la distribución de los sedimentos. Se observó que las arcillas, elemento litogénico, tuvieron una clara influencia sobre el comportamiento de Co y Ni, mientras que el Fe otro componente litológico, controló el patrón de V y Cr, con diferentes procesos de sedimentación,

dados por el tamaño de la partícula del sedimento y la profundidad. El análisis geoestadístico permitió de una forma más amplia visualizar la posible procedencia de los metales en el área de estudio y la dinámica de los sedimentos en las dos épocas. Se pudo definir con mayor certeza que la presencia de Co, Cr, Ni y V en esta región mexicana son de procedencia terrígena y que los eventos hidrodinámicos como el paso de huracanes pueden afectar su distribución al provocar una gran resuspensión de sedimentos. No hubo evidencia de contaminación por derrames de petróleo.

ABSTRACT

The marine sediments are the final site of deposition of particles product of the weathering of the earth's crust. The parental rock from which these terrigenous-type sediments originate have ferro-magnesian transition elements such as Co, Cr, Ni and V in their composition. The weathering product of this material is transported over long distances, mainly by rivers, and to a lesser extent by wind and by thaw. The storage of metals in these sediments becomes a problem when human activities generate quantities that exceed the background levels of the earth's crust; so knowing this value is important for monitoring the quality of coastal and marine environments.

This work is part of an oceanographic environmental diagnosis made in the exclusive economic zone of the northwest Gulf of Mexico (GoM) due to the explosion of the Macondo well in April 2010 that caused the spill of thousands of tons of oil from the from the British Petroleum oil platform Deep Water Horizon in North American waters and generated the interest of the Mexican authorities and scientists to know the possible affectations that this event could have in the coastal zone of Mexico. Three oceanographic campaigns were carried out in two climatic seasons (summer 2010, and winter 2011 and 2012), which to date constitute a broad geochemical and sedimentological database. This coastal region receives the contributions of the Bravo, Soto la Marina, San Fernando and Pánuco rivers, as well as the influence of the Mississippi River, one of the most important and of greater flow in the north of the GoM. Hydrodynamically, the presence of Nortes in winter and cyclones and hurricanes and the penetration of the Loop Current in summer stand out.

Through the use of geochemical estimators and multivariate statistical analysis tools, in this work it was recorded that the metals Co, Cr and Ni had a lithological origin, while the V was classified as anthropogenic for the data obtained in winter of 2012 and of not contaminated to moderately polluted in both winters (2011 and 2012). The depth and the time were identified as the most relevant factors in the distribution of sediments. It was observed that the clays, a lithogenic element, had a clear influence on the behavior of Co and Ni, while the other lithological component Fe, controlled the pattern of V and Cr, with different sedimentation processes, given by the size of the particle of sediment and depth. The geostatistical analysis allowed in a broader way to visualize the possible origin of the metals in the study area and the dynamics of the sediments in the two epochs. It was possible to define with greater

certainty that the presence of Co, Cr, Ni and V in this Mexican region are of terrigenous origin and that hydrodynamic events such as the passage of hurricanes can affect their distribution by causing a large resuspension of sediments. There was no evidence of contamination from oil spills.

1 INTRODUCCIÓN

La rápida industrialización y crecimiento económico que han ido de la mano del aumento en el consumo de combustibles, han ocasionado severas alteraciones en diversos ecosistemas, entre los que sobresalen las zonas costeras y marinas (Wu *et al.*, 2014, Bastami *et al.* 2015, Suresh *et al.* 2015, Yang *et al.* 2015). La agricultura, los asentamientos urbanos, así como las industrias establecidas costa afuera vierten sus desechos sin tratar, mismos que al final llegan a las zonas costeras ya sea por la escorrentía, la descarga de los ríos o por vía subterránea o atmosférica (Gao & Chen 2012, Pan & Wang 2012, Hu *et al.* 2013a, b, Li *et al.* 2013). En las zonas de la plataforma continental con pozos petroleros el impacto aumenta por los derrames de combustible durante la perforación, el tráfico y lavado de buques tanque, así como los derrames accidentales de petróleo (Boothe & Presley 1987, Boesch & Rabalais 1987, Neff *et al.* 1987, Aurand 1988, Kendal 1990). Todos estos aportes tienen en su composición metales que en determinadas cantidades pueden llegar a superar las concentraciones naturales en los sedimentos donde se depositan. Particularmente el petróleo está compuesto por Ni, V, Cd, Cr, Cu, Fe, Pb, Mn y Zn (Dell'Anno *et al.* 2009). Aunque ciertos metales son micronutrientes esenciales para los organismos acuáticos (Fe, Mn, Co, Ni Cu y Zn) (Morel & Price 2003, Mason 2013), si aumentan las concentraciones disponibles pueden tener un efecto adverso para los organismos (Mason 2013) por su persistencia en el ambiente, bioacumulación y alta toxicidad (Tam & Wong 2000, Haruna *et al.* 2011, Ghaderi *et al.* 2012).

Por esta razón, es importante el monitoreo de los ambientes costeros, específicamente los sedimentos marinos, que además de funcionar como sumidero de metales, se convierten en una fuente de contaminantes para los organismos (Roberts 2012, Sundelin & Eriksson 2001, Hill *et al.* 2013). Una forma de contribuir con este monitoreo es conociendo la fuente principal de los metales en los sedimentos, y descartar que su origen sea antrópico, y en su caso promover el desarrollo de estrategias y enfoques de control de contaminantes en zonas costeras (Long *et al.* 1995, SEPA 2002).

Los sedimentos marinos tienen en su composición natural concentraciones de metales característicos del material parental del que proceden o geogénicos, producto de su intemperización (Libes 2009). Es así como la litología característica del lugar interviene en el tipo de sedimento y esto es importante al momento de determinar si un metal se encuentra en concentraciones geogénicas o

antropogénicas. Las infiltraciones naturales de petróleo en el fondo oceánico también repercuten en la presencia de metales en sedimentos marinos. Metales como Ni y V están relacionados directamente con fuentes petrogénicas por lo que su evaluación en áreas naturales con influencia de actividades petroleras y/o yacimientos naturales provee mayor información sobre el tipo de fuente dominante para metales (Amezcuá-Allieri 2007).

Otros factores importantes a tomar en cuenta para discernir entre un origen y otro son los físicos: la presencia de ríos, estuarios y lagunas; y los hidrodinámicos: tormentas, huracanes, acción de los vientos, corrientes y circulación oceánica y costera que en conjunto con los climatológicos intervienen en la distribución de los sedimentos. Por lo tanto, la composición final que se registra en los fondos marinos es resultado de una interacción compleja entre el aporte natural que la región continental proporciona, la mezcla con los sedimentos propios del área oceánica y los efectos de movilidad que se generan debido a los factores físicos antes mencionados dando como resultado la distribución final que se observa en una medición real en los ambientes naturales.

Se cuenta con herramientas geoquímicas como la señal del carbono isotópico, el contenido de materia orgánica (MO) y la granulometría, que proporcionan información acerca de la fuente principal de los sedimentos además de aportar datos sobre la calidad y el origen de la MO.

La zona de plataforma y talud continental del noroeste del Golfo de México (NW del GoM) actualmente enfrenta severos problemas que afectan directamente la calidad ambiental, principalmente causados por la presencia de yacimientos petroleros y las actividades relacionadas con la industria del petróleo, agricultura, ganadería, industria diversa, actividades portuarias y el vertimiento de desechos urbanos (Ortiz-Lozano *et al.* 2005). Esta zona en su línea costera cuenta con la desembocadura de ríos que atraviesan por ciudades donde aún no hay control de los desechos tanto urbanos como industriales (Ortiz-Lozano *et al.* 2005). Del lado oceánico la reciente explosión del pozo Macondo ocurrida en abril de 2010, provocó el derrame de miles de toneladas de petróleo (Mitsch 2010), ocasionando la incertidumbre de la afectación en las costas nacionales.

2 ANTECEDENTES

Existe un gran número de estudios que contribuyen al conocimiento de la presencia de metales en sedimentos superficiales de ambientes costeros y marinos. De los realizados en el GoM la mayor parte están enfocados a la región sureste (SE) por su cercanía con las áreas de mayor producción de petróleo en nuestra zona económica exclusiva (ZEE).

Estudios correspondientes a ambientes costeros como lagunas, zonas de arrecife, desembocaduras de ríos y plataforma continental, han resaltado el efecto que tiene la cercanía de la fuente de contaminación con la presencia de metales. En determinados casos la fuente de metales estuvo relacionada con las características ambientales prevalecientes en la zona, y la influencia marina, y/o fluvial-terrestre, así como con las actividades humanas predominantes en continente como la presencia de refinerías, y las descargas urbanas y agrícolas; y oceánicas como el tráfico intenso de lanchas y las maniobras petroleras (Ponce-Vélez *et al.* 1991, Rosales-Hoz *et al.* 1994, Vázquez *et al.* 1995, 2002, Vázquez-Sauceda *et al.* 2005, Amezcua-Allieri *et al.* 2008, Benítez *et al.* 2012, Celis-Hernández *et al.* 2013, Jonathan *et al.* 2013). Tal es el caso de la presencia de Cr en plataforma continental al sur del GoM como resultado de las actividades antropogénicas en continente y el transporte del sistema de ríos Grijalva-Usumacinta (Rosales-Hoz *et al.* 1994). De igual forma, altas concentración de metales encontradas en la Laguna de Términos, Campeche, estuvieron asociadas con las descargas del sistema de ríos Grijalva-Usumacinta y las actividades relacionadas con la industria del petróleo costa adentro (Vázquez *et al.* 1995). Concentraciones elevadas de Cd y Pb en sedimentos de la Laguna de San Andrés, Aldama, Tamaulipas resultaron de la descarga del Río Tigre (Vázquez-Sauceda *et al.* 2005). El enriquecimiento de metales encontrado en la desembocadura de los ríos La Antigua y Jamapa en Veracruz y de la zona de plataforma continental adyacente, fue ocasionado por las descargas y las zonas urbanas, industriales y agrícolas por las que atraviesan estos ríos (Celis-Hernández *et al.* 2013). En sedimentos cercanos a la desembocadura del Río Pánuco, se ha reportado un enriquecimiento de metales provocado por el incremento en las refinerías de petróleo, industria metalúrgica, actividades de embarque y la entrada de aguas residuales a través de los canales circundantes (Jonathan *et al.* 2013).

Otros trabajos se han enfocado al efecto estacional en la presencia de metales en sedimentos superficiales de zonas costeras (Rosales-Hoz *et al.* 1986, Bahena-

Manjarrez *et al.* 2002, Amezcua-Allieri *et al.* 2008, Rosales-Hoz *et al.* 2008). En algunos de ellos, como los realizados en el sistema Lagunar de Alvarado y la Zona Arrecifal de Veracruz, encontraron niveles más altos de metales asociados con los nortes en invierno (Rosales-Hoz *et al.* 1986, 2010, respectivamente). En otros como el realizado en la parte baja del Río Coatzacoalcos, las altas concentraciones de metales se relacionaron con la temporada de sequía cuando el flujo del río decrece (Bahena-Manjarrez *et al.* 2002). Estudios más recientes contemplan además del factor espacial y temporal, el geoquímico, como el dado por el papel que juega el área de superficie específica de la partícula en la adsorción de metales, con las mayores concentraciones de metales en sedimentos de grano fino (Amezcua-Allieri *et al.* 2008, Rosales-Hoz *et al.* 2010).

Trabajos realizados en plataforma y talud continental del GoM han reportado concentraciones elevadas de Ni, Cr y Cd en el área de Tabasco, de Pb en Veracruz, y señalan similitud con las concentraciones en regiones industrializadas de otros países: Arabia, Jordania, Kuwait y Reino Unido, así como con las reportadas en regiones urbanas e industriales en otras áreas costeras del GoM en nuestro país (Ponce-Vélez *et al.* 2006). Hacia el sur del GoM registraron una correlación positiva significativa entre la presencia de metales y la de chapopoterías para un núcleo sedimentario, así como entre la presencia de metales y la desembocadura del Río Coatzacoalcos y Grijalva en otros dos núcleos (De Lorenz-Santos *et al.* 2013). Se ha destacado la vulnerabilidad de la distribución de los sedimentos marinos de zonas someras (< 300 m de profundidad), a los efectos estacionales, con la composición principalmente de arenas de grano grueso en invierno provocado por el aumento de la energía de los vientos, las olas y las corrientes en esta época, y la composición de arenas de grano fino en verano por la descarga de los ríos. En contraste se ha destacado la homogeneidad de la textura y composición química de sedimentos de zonas más profundas (> 300 m) sin importar la época (Rosales-Hoz *et al.* 2014).

Para la región NW del GoM se pueden citar algunos estudios sobre la presencia de metales pesados en sedimentos superficiales frente al estado de Tamaulipas. Botello *et al.* (2015) establecieron la línea base para los metales Cr, Ni y V considerando las concentraciones correspondientes a verano 2010 e invierno 2011 en la zona, e indicaron que su fuente es litogénica, y no reportaron algún efecto estacional.

En otros países, estudios sobre la posible fuente y factores que intervienen en la distribución de metales en sedimentos superficiales costeros y marinos han

reportado que la distribución de cierto grupo de metales estuvo controlada por un factor litogénico (Al elemento litogénico), mientras que en otro grupo de metales influyó un factor industrial local como la ingeniería eléctrica, galvanización y producción química, derrames de petróleo frecuentes (Zhou *et al.* 2008, Marinho *et al.* 2013, Gang *et al.* 2015, Zhao *et al.* 2016).

Otros trabajos han resaltado el papel que juegan las partículas finas, como las arcillas, en el transporte de metales, gracias a la correlación positiva significativa observada entre ambos elementos; así como el papel del carbono orgánico en el transporte de metales y su posible fuente común, por la correlación entre las concentraciones de metales y el carbono orgánico. También han destacado el efecto de procesos hidrodinámicos como corrientes de marea, corrientes residuales, circulación costera y giros anticiclónicos en la distribución y transporte de sedimentos (Zhang *et al.* 2015, Gang *et al.* 2015, Zhao *et al.* 2016).

3 JUSTIFICACIÓN

Aunque cierto número de metales son esenciales para las funciones biológicas de los seres vivos, estos se requieren en cantidades bajas del orden de los microgramos (10^{-6}). Actualmente la presencia de estos está siendo alterada constantemente por las actividades antrópicas. Uno de los sitios de depósito final de estos metales son los sedimentos marinos que *per se* presentan en su composición natural metales, además de verse afectados por los metales producto de chapopoterías e infiltraciones naturales, situación que se ha presentado durante miles de años y a la que las comunidades bentónicas se han adaptado (Spies *et al.* 1980, Spies & Desmaris 1983, Montagna *et al.* 1989). No obstante, conocer el aporte de metales debido a las actividades humanas, es de alta importancia al dejar de ser un producto natural y que por lo tanto puede tener un efecto nocivo para la vida.

La región marina del NW del GoM frente al estado de Tamaulipas ha sido escasamente estudiada en cuanto al impacto ocasionado por las actividades antropogénicas tanto en continente, debidas a la agricultura, ganadería y desechos urbanos e industriales; como en océano provocadas por las actividades relacionadas con la industria del petróleo en la zona de plataforma y talud continental. Después de la explosión del pozo "Macondo" ocurrido en la plataforma Deepwater Horizon en abril del 2010, que ocasionó el derrame de miles de toneladas de petróleo durante varios días en la región norte del GoM hasta lograr su cierre en julio del mismo año (Mitsch 2010), surge la necesidad de conocer las afectaciones que este desastre pudiera tener en los ambientes costeros y marinos de nuestro país, y con ello el inicio de un monitoreo ambiental como parte del proyecto para el Marco Ambiental de las condiciones oceanográficas en el sector NW de la ZEE de México en el GoM (MARZEE) que a la fecha comprende información de datos sedimentológicos y geoquímicos recopilados durante tres cruceros oceanográficos (2010, 2011, 2012) correspondientes a dos épocas climáticas (verano e invierno) en esta región.

Dada la problemática actual en la zona y con base en la información recopilada durante los tres cruceros oceanográficos posteriores al derrame del pozo "Macondo" en 2010, este trabajo pretende evaluar la presencia de los metales Co, Cr, Ni y V, relacionados con la industria del petróleo, en sedimentos superficiales de plataforma y talud continental del NW del GoM para discutir sobre su fuente dominante, así como sobre los factores principales que intervienen en su distribución.

4 PREGUNTAS DE INVESTIGACIÓN

1.- ¿Cuál es la fuente dominante de los metales Co, Cr, Ni y V en sedimentos superficiales del área de estudio?

2.- ¿Cuáles son los principales factores temporales y/o espaciales que intervienen en su distribución?

5 HIPÓTESIS

- ❖ La presencia de los metales Co, Cr, Ni y V está asociada con las características litológicas de la región, más que con las actividades antrópicas realizadas tanto en continente como en océano.
- ❖ El patrón de distribución de estos metales está definido por los eventos hidrodinámicos de cada época en conjunto con la presencia de los ríos y la distancia a la costa o profundidad.

6 OBJETIVOS

Objetivo General

Analizar espacial y temporalmente la presencia de los metales Co, Cr, Ni y V en sedimentos superficiales de la plataforma y talud continental del NW del GoM, para conocer sus principales fuentes y los factores físico-ambientales locales sobresalientes que definen su distribución.

Objetivos Específicos

- 1.- Realizar un análisis exploratorio de la base de datos del proyecto de investigación MARZEE considerando las variables geoquímicas y sedimentológicas para conocer su comportamiento gráfico y el tipo de distribución estadística que presenten (Fase I.- Exploración de los datos).
- 2.- Estimar los indicadores Factor de enriquecimiento (FE) e Índice de geoacumulación (IGeo) para identificar la fuente dominante de origen de los metales Co, Cr, Ni y V y en su caso el grado de contaminación (Fase II.- Análisis de contaminación por metales en sedimentos).
- 3.- Determinar cuáles son los principales factores que intervienen en la distribución de las variables analizadas mediante el empleo del análisis con permutaciones (PERMANOVA) (Fase III.- Análisis estadístico multivariado).
- 4.- Conocer la relación que presentan los metales Co, Cr, Ni y V con las variables geoquímicas y sedimentológicas en el área de estudio para dilucidar el posible origen de los metales, mediante el empleo del Análisis de Correlación de Pearson, Análisis de Clúster (AC), y el Análisis de Componentes principales (ACP) (Fase III.- Análisis estadístico multivariado).
- 5.- Elaborar mapas de distribución de cada una de las variables de estudio con el empleo del análisis geoestadístico, para determinar si existe algún patrón en su distribución en el área de estudio (Fase IV.- Análisis geoestadístico).

7 MARCO TEÓRICO

7.1 Golfo de México

7.1.1 Generalidades

El GoM es una cuenca semi-cerrada que se comunica con el Mar Caribe hacia el sur y con el Océano Atlántico a través del canal de Yucatán y del estrecho de Florida, su profundidad máxima alcanza los 4,000 m en la región central (Rivera-Arriaga & Borges 2005). Tiene una superficie de $1.6 \times 10^6 \text{ km}^2$ y un volumen de $2.3 \times 10^6 \text{ km}^3$ de agua (Toledo 2005). En sus bordes es poco profunda generalmente menor a los 200 m (Ward & Tunnell Jr. 2017). Su litoral mide alrededor de 4,000 km (Toledo 2005) y está bordeado por 27 grandes sistemas, estuarios, bahías y lagunas costeras, que sirven de áreas de refugio, alimentación y reproducción de numerosas especies que representan a las pesquerías ribereñas más importantes.

Su plataforma continental es angosta y terrígena en el oeste, moderadamente amplia y terrígena en el norte, y amplia y carbonatada en el este cerca de las penínsulas de Florida y Yucatán (Ward & Tunnell Jr. 2017). Frente a los estados de Veracruz y Tamaulipas la plataforma es muy estrecha (100 km) (Fig. 1) y se ensancha hacia el norte frente a Texas-Luisiana continuando hasta Florida, mientras que al sur se adelgaza a 30 km a la altura de la Bahía de Campeche. El canal de Yucatán en su parte occidental tiene una plataforma continental angosta de apenas 2 km mientras que al norte de la península de Yucatán presenta un ancho de 250 km (Zavala-Hidalgo *et al.* 2003, Dubranna *et al.* 2011).

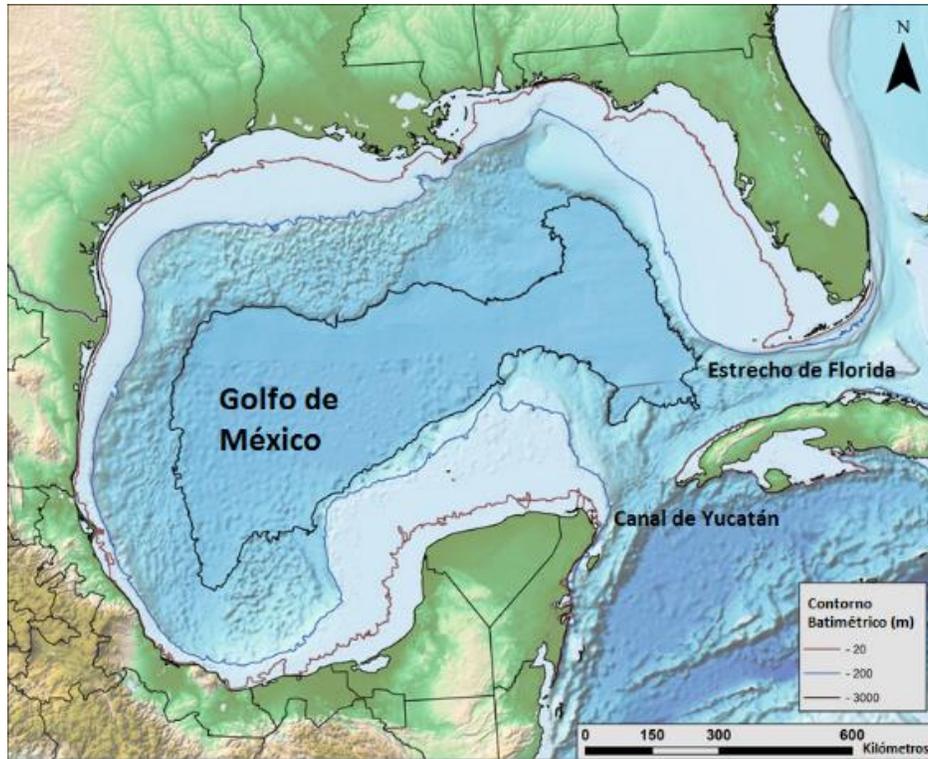


Figura 1. Extensión geográfica del GoM. Modificada de Ward 2017.

Climatológicamente la región es de semi-tropical a tropical gracias al patrón estacional de corrientes tropicales en verano y clima cálido en invierno, y en consecuencia presenta gran diversidad de comunidades biológicas que abarcan desde aguas dulces y marismas saladas hasta pastos marinos y sistemas de manglar (Yáñez-Arancibia *et al.* 1999, Lara-Domínguez *et al.* 2004). A lo largo de la línea costera del lado oeste del Golfo, se ubica la Laguna Madre de Texas y Tamaulipas, conocida como una de las cinco lagunas hiper-salinas del mundo (Tunnell & Judd 2002). Aunque esta laguna pertenece a una región semiárida, es altamente productiva y tiene grandes extensiones de dunas, marismas y pastos marinos.

El GoM recibe el drenaje de las cuencas de cinco países (Canadá, Cuba, Guatemala, México y los Estados Unidos). El Río Mississippi domina el sistema de drenaje en el norte, y el sistema de los ríos Grijalva-Usumacinta domina en el sur (Day *et al.* 2004, Rabalais 2004). Treinta y tres desembocaduras de ríos y 207 bahías, estuarios y lagunas se encuentran a lo largo de la línea de costa del Golfo (Kumpf *et al.* 1999) (Fig. 2).



Figura 2. Principales cuencas hidrográficas que desembocan en el GoM. Modificada de Ward 2017.

El GoM está conformado básicamente por dos provincias sedimentológicas: una terrígena cuyos sedimentos son transportados desde el continente hacia las porciones norte y oeste de la cuenca; y una carbonatada formada en las plataformas de Florida y Yucatán. En su área costera dominan los sedimentos de origen terrestre compuestos de lodos y arenas con detrito orgánico biogénico; las arenas dominan en las entradas o bocas de barrera y los lodos son el componente más abundante en los sedimentos de estuarios y lagunas. En los ambientes profundos predominan los lodos en una combinación de sedimentos biogénicos (cocolitos, diatomeas, foraminíferos y radiolarios) y terrígenos (Ward & Tunnell Jr. 2017).

El Río Mississippi es la principal fuente de material limo arcilloso (71% de arcillas) encontrado en la cuenca del Golfo y a todo lo largo de la plataforma, talud y planicie del Mississippi, Louisiana y costas de Texas (Yáñez-Arancibia *et al.* 2004). Los tributarios del Río Mississippi incluyen los ríos Ohio, la parte alta del Mississippi, Missouri y Arkansas. El promedio de descarga es alrededor de 18,000 m³/s (Yáñez-

Arancibia *et al.* 2004). En este río domina el transporte de sedimentos (Goldstein 1942, Blanc & Hodgson 1959, Van Andel & Poole 1960, Doyle & Sparks 1980). El delta forma una pluma de agua dulce que se extiende a más de 100 km en la plataforma continental del GoM frente a las costas de Louisiana y Texas (Birkett & Rapport 1999), con un gran efecto en su descarga por su contenido en material terrígeno, nutrientes disueltos y MO (Darnell & Defenbaugh 1990). Gran parte de la plataforma continental de Texas y Louisiana está cubierta de arcillas y en diferentes proporciones de arenas y limos (Balsam *et al.* 2003, Yáñez-Arancibia *et al.* 2004). La estacionalidad está marcada con flujos mínimos en verano-otoño, y máximos durante invierno-primavera (Mossa 1996).

Sedimentos de otros ríos que circundan el norte del Golfo, como el Río Grande en Texas (EUA) (Torres-Cerón *et al.* 2014), son depositados en la plataforma de la región (Antoine *et al.* 1974) (Fig. 3). Pequeñas cuencas fluviales a lo largo de las costas de Tamaulipas, Veracruz y Tabasco contribuyen con el restante 23% de la entrada fluvial al Golfo, resultando en una mezcla de sedimentos clásticos terrígenos de grano fino y carbonatados (Mendelssohn *et al.* 2017). Las áreas cercanas a Veracruz están asociadas con la fracción cristalina por ser la roca volcánica la fuente dominante (Davis Jr. 2017). Estudios recientes sobre la procedencia de los sedimentos terrígenos en el GoM han manifestado que son derivados de rocas andesíticas y basálticas localizadas a lo largo de las áreas costeras de la región. Estas son un tipo de roca ígnea máfica que presentan altas concentraciones de elementos ferro-magnesianos de transición como el Cr, Sc, Ni, Co y V (Cullers *et al.* 1997, Armstrong-Altrin *et al.* 2013, 2014, 2015b).

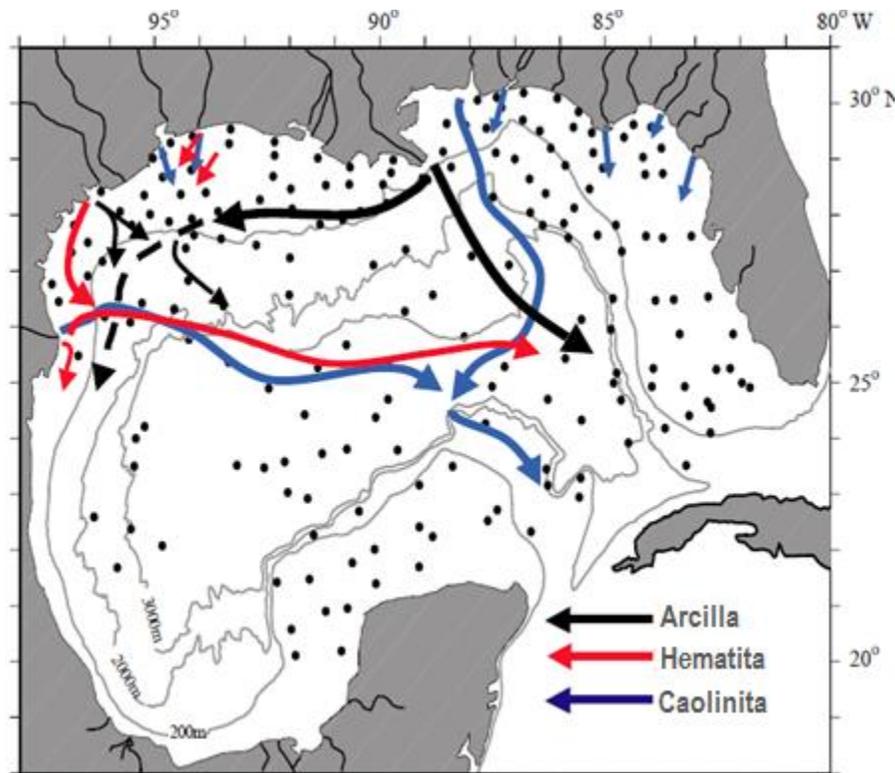


Figura 3. Rutas de dispersión de sedimentos en el GoM.
Modificada de Balsam *et al.* 2003.

7.1.2 Principales procesos oceanográficos

Durante el invierno el GoM es influenciado por las masas de aire frío y seco provenientes del continente (Canadá, Estados Unidos de América y México) conocidas como "Nortes", soplan hacia el sur y alcanzan los 30 m/s. Estas masas de aire en contraste con las masas de aire propias del Golfo, de origen marítimo y tropical, provocan frentes fríos principalmente de octubre a abril (Tapánes & González-Coya 1980). El frente frío genera vientos intensos y descenso de temperatura del aire que al contacto con las masas de aire cálido y húmedo forman nubes que pueden provocar lluvias invernales. De primavera a verano el GoM es influenciado por tormentas tropicales, de las cuales el 60% alcanza intensidad de huracán, presentándose en septiembre el mayor número de ellas (Gutiérrez de Velasco & Winant 1996, Salas de León *et al.* 2004).

Circulación inducida por los vientos

La circulación del GoM se ha caracterizado por presentar un sistema de doble capa, una superficial por encima de los 1,000 m de profundidad y una de fondo que alcanza el piso oceánico a profundidades de aproximadamente 4,000 m (Lugo-Fernández & Green 2011). Los patrones de circulación en el Golfo son el resultado de interacciones complejas entre mecanismos batimétricos y de forzamiento como los vientos, las condiciones atmosféricas, la densidad del agua (variaciones en temperatura y salinidad), y la Corriente del Lazo (Oey *et al.* 2005, Sturges & Kenyon 2008).

Para el área costera a lo largo del GoM, prevalecen los vientos en dirección generalmente sur y sureste, excepto para las áreas costeras en el noreste del Golfo, donde prevalecen los vientos hacia el norte (BOEM 2011). En general, la velocidad de los vientos es mayor en los meses de invierno y menor en los de verano.

Los vientos que ocurren en otoño e invierno, como resultado de la penetración de masas de aire polar en el GoM son importantes debido a que favorecen la formación de corrientes playeras, permitiendo el transporte de sedimentos desde las costas de Louisiana y Texas hacia las costas de Tamaulipas y alimentando así este litoral (De la Lanza Espino *et al.* 2013). Estos vientos ("Nortes") producen un flujo sobre la plataforma continental de Tamaulipas-Veracruz dirigidos hacia el sur mientras que de abril a agosto (primavera-verano) el flujo es hacia el norte (Zavala-Hidalgo *et al.* 2003). Se ha señalado que debido a la acción de los "Nortes", grandes cantidades de arena son arrastradas hacia el mar, que en ocasiones el mar adopta un tono café en una franja que abarca 1 km mar adentro de la línea de playa (CIFSA 1967). Ocurre lo mismo con los vientos del SE; sin embargo, la energía de estos es de menor magnitud, por lo que la capacidad de transporte es proporcionalmente menor a la de los vientos del norte (De la Lanza Espino *et al.* 2013). Durante el otoño y hasta la primavera las bajas salinidades de las descargas de los ríos Mississippi-Atchafalaya pueden alcanzar la plataforma de Tamaulipas-Veracruz (Zavala-Hidalgo *et al.* 2003).

La Corriente del Lazo

La circulación del GoM es dominada por la Corriente del Lazo que une la Corriente de Yucatán con la Corriente de Florida, por un gran giro anticiclónico que se desprende de la Corriente del Lazo y viaja hacia el oeste. Además de estas características, existen grandes zonas de circulación ciclónica como la plataforma

continental de Texas-Louisiana (Cochrane & Kelly 1986, Hamilton 1992), la plataforma oeste de Florida y la Bahía de Campeche (Monreal-Gómez & Salas de León 1990).

La Corriente del Lazo es un patrón de circulación en forma de herradura que entra al Golfo a través del Canal de Yucatán y sale a través del estrecho de Florida (Fig. 4, BOEM 2011). El grado de intrusión de la Corriente del Lazo en el Golfo varía y puede estar relacionada con la ubicación de la corriente en el Banco de Campeche al momento en que esta se desprende del banco. La Corriente del Lazo abarca 10 % del GoM (Lugo-Fernández & Green 2011), tiene una velocidad de corriente superficial por encima de 1.8 m/s (Oey *et al.* 2005), y existe a profundidades de 800 m (Nowlin *et al.* 2000, Lugo-Fernández 2007). El agua que entra al Golfo a través del Canal de Yucatán generalmente es más cálida y salada que el agua del GoM, lo cual genera condiciones energéticas que conducen los patrones de circulación en el Golfo (Lugo-Fernández 2007, Jochens & DiMarco 2008, Lugo-Fernández & Green 2011). La ubicación de la Corriente del Lazo varía, esta se extiende periódicamente hacia el noroeste y sobre el talud continental cerca del delta del Río Mississippi (Oey *et al.* 2005). Como la Corriente del Lazo se propaga en el norte aproximadamente a los 27° N, la inestabilidad causa la formación de remolinos anticiclónicos de núcleos cálidos que se desprenden de ella (Vukovich 2007) (Fig. 4). Los remolinos de esta corriente generalmente tienen un diámetro de 300 a 400 km, una velocidad de corriente superficial entre 1.5 y 2 m/s, y propagación hacia el norte de la costa oeste (Hurlburt & Thompson 1980, Monreal-Gómez 1986), con velocidades de 2 a 5 km/día (Brooks 1984, Johnson *et al.* 1992, Oey *et al.* 2005) alcanzando la frontera oeste del GoM al cabo de varios meses hasta más de un año, con un valor promedio de 10 meses (Sturges & Leben 2000). Estos giros encierran agua cálida y salina y transportan energía de este a oeste del Golfo (entre 22 y 27° N). Es característico que cuando los giros se encuentran frente a las costas del estado de Tamaulipas, empiezan a elongarse en forma de elipses y a disiparse para formar remolinos ciclónicos (Merrell & Morrison 1981, Merrell & Vázquez 1983) (Fig. 4).

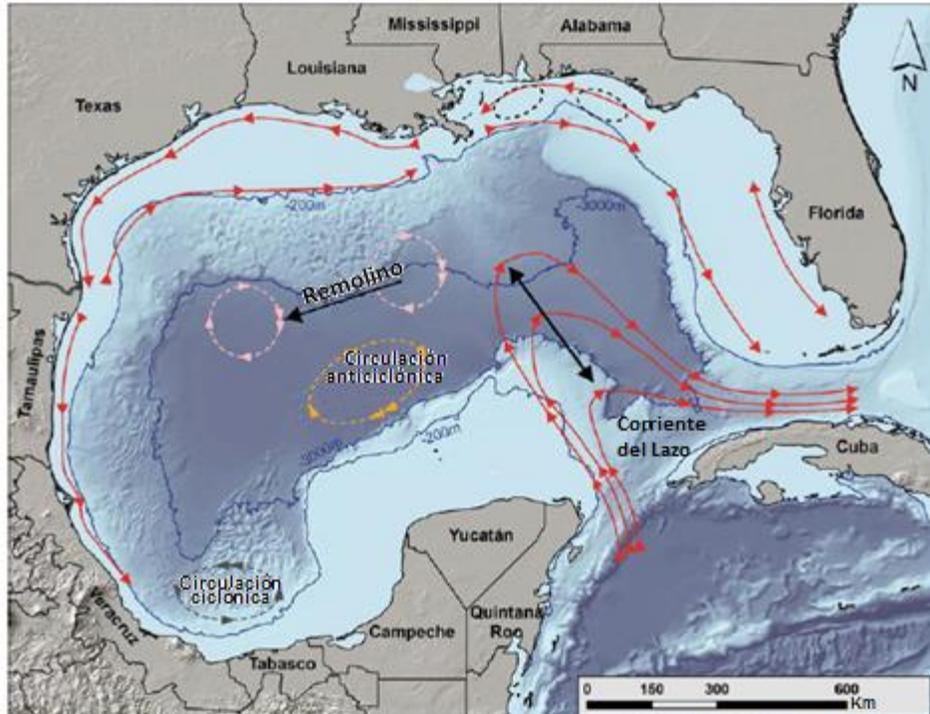


Figura 4. Patrones de circulación en el GoM. Modificada de Ward 2017.

Principales masas de agua

Las masas de agua presentes en el GoM son principalmente aquellas que entran a través del Canal de Yucatán desde el noroeste del Mar Caribe (Nowlin *et al.* 2001), cada una de estas masas de agua es distinguida por el cambio de los valores de sus propiedades con la profundidad. El Agua Profunda Subtropical (Subtropical Underwater, **SUW**), también conocida como Agua Tropical (Tropical Water), derivada del agua superficial subtropical del ecuador norte y sur, se caracteriza por una salinidad máxima pronunciada (36.7 UPS), a una temperatura de 23 °C y profundidades de 150-200 m, también presente en la Corriente del Lazo y en los remolinos que se desprenden de ella. Debajo de la SUW se encuentra el agua del Mar de los Sargazos a 18 °C mejor, caracterizada por su alto nivel de oxígeno de alrededor de 3.4 ml/L a profundidades de 200-400 m y salinidad de 36.3 UPS. La siguiente capa está formada por el Agua Central Tropical del Atlántico (Tropical Atlantic Central Water, **TACW**), caracterizada por encontrarse a profundidades de 400-600 m, y propiedades termohalinas ($8 < T < 16$ °C; $35 < S < 36.1$) entre el Agua Central del Atlántico Norte más salina y el Agua Central de Atlántico Sur menos salina. A profundidades de 600-900 m, el Agua Antártica Intermedia (Antartic Intermediate Water, **AAIW**) puede ser identificada por sus características de mínima

salinidad cercana a 34.8 y 7°C. Por debajo de los 1000 m y más al fondo del GoM hay una gran cantidad de Agua profunda del Atlántico Norte (North Atlantic Deep Water, **NADW**), caracterizada por una máxima salinidad de 35 UPS y 4 °C de la cual ésta llena la cuenca profunda del GoM (Rivas *et al.* 2005).

Ciclones tropicales

Los ciclones tropicales que afectan el Golfo se originan sobre porciones de la cuenca del Atlántico, incluyendo el Océano Atlántico, el Mar Caribe, y el GoM. Ocurren entre mayo y diciembre, pero más frecuentemente a mediados de agosto y finales de octubre (NHC 2012). En promedio ocurren 11 ciclones tropicales anualmente en el Atlántico, muchos de los cuales permanecen en el océano y nunca tocan tierra. Aproximadamente seis de estas tormentas llegan a ser huracanes cada año (Blake *et al.* 2007).

Varios estudios han documentado la naturaleza destructiva de los huracanes en hábitat costeros (Meyer-Arendt 1993, Cahoon 2006, Morton & Barras 2011). Sin embargo, estos eventos pueden rejuvenecer las marismas costeras liberando sedimentos que produzcan la elevación del suelo y estimulen la producción de la MO (Turner *et al.* 2006, McKee & Cherry 2009).

Principales ciclones y tormentas tropicales: 2010, 2011, 2012 en la región NW del GoM

De los ciclones que se generaron en la cuenca del Océano Atlántico y que tocaron directamente las costas del norte de México fueron tres durante la temporada del año 2010, dos en la temporada de 2011 y uno en la temporada de 2012 (Tabla 1).

En **2010** en primer lugar **Alex**, se formó a partir de una intensa onda tropical, se desarrolló lentamente en el mar Caribe y se desplazó hacia el Oeste, cruzó la península de Yucatán el 27 de junio con vientos de 65 km/h donde se debilitó, entró al GoM ganando intensidad y desplazándose hacia el Noroeste de la cuenca hasta tocar tierra el 30 de junio en el municipio de Soto la Marina, Tamaulipas como categoría 2 con vientos máximos sostenidos de 165 km/h y rachas de 205 km/h (Fig. 5-A). Atravesó los estados de Nuevo León y Coahuila, causando daños muy significativos por inundaciones y la pérdida de vidas humanas. Algunas horas después de tocar tierra, se debilitó a una intensidad de categoría 1 y su estructura

comenzó a deteriorarse. Alex ha sido considerado como uno de los más potentes ciclones tropicales que ha impactado a México en los últimos 40 años (CONAGUA 2012).

Tabla 1.- Huracanes y tormentas tropicales que tocaron el NW del GoM durante 2010, 2011 y 2012.

Año	Categoría	Nombre	Periodo ocurrencia
2010	H2	Alex	25 jun. a 01 de jul.
	DT	Dos	08-09 de jul.
	TT	Hermine	06-09 de sep.
2011	TT	Arlene	28-30 de jun.
	TT	Nate	7-11 de sep.
2012	TT	Helene	9-11 y 17-18 de Ago.

H huracán. TT tormenta tropical. DT depresión tropical

El segundo huracán que afectó directamente el territorio mexicano fue la “**Depresión tropical No. 2 del Océano Atlántico**” (Dos), la cual llegó por la frontera con Texas, EUA, el día 8 de julio ubicándose a 22 km al Oeste-Noroeste de Matamoros, Tamaulipas, con vientos máximos sostenidos de 55 km/h y rachas de 75 km/h. La tormenta tropical “**Hermine**” tocó tierra en las costas de Tamaulipas, sobre la Laguna Madre, a 65 km al sur de Matamoros con vientos máximos sostenidos de 100 km/h y rachas de 120 km/h, el día 6 de septiembre.

En **2011** el primero fue la tormenta tropical “**Arlene**” que afectó los estados de Veracruz, Tamaulipas y San Luis Potosí (Tabla 1, Fig. 5-B). Otro huracán que perturbó directamente el país llegando por el Atlántico fue la tormenta tropical “**Nate**” que impactó a 25 km Nor-Noroeste del puerto de Veracruz el 11 de septiembre (Fig. 5-C).

En **2012** la tormenta tropical “**Helene**” tocó tierra por la costa Norte de Veracruz el día 18 de agosto (Fig. 5-D).

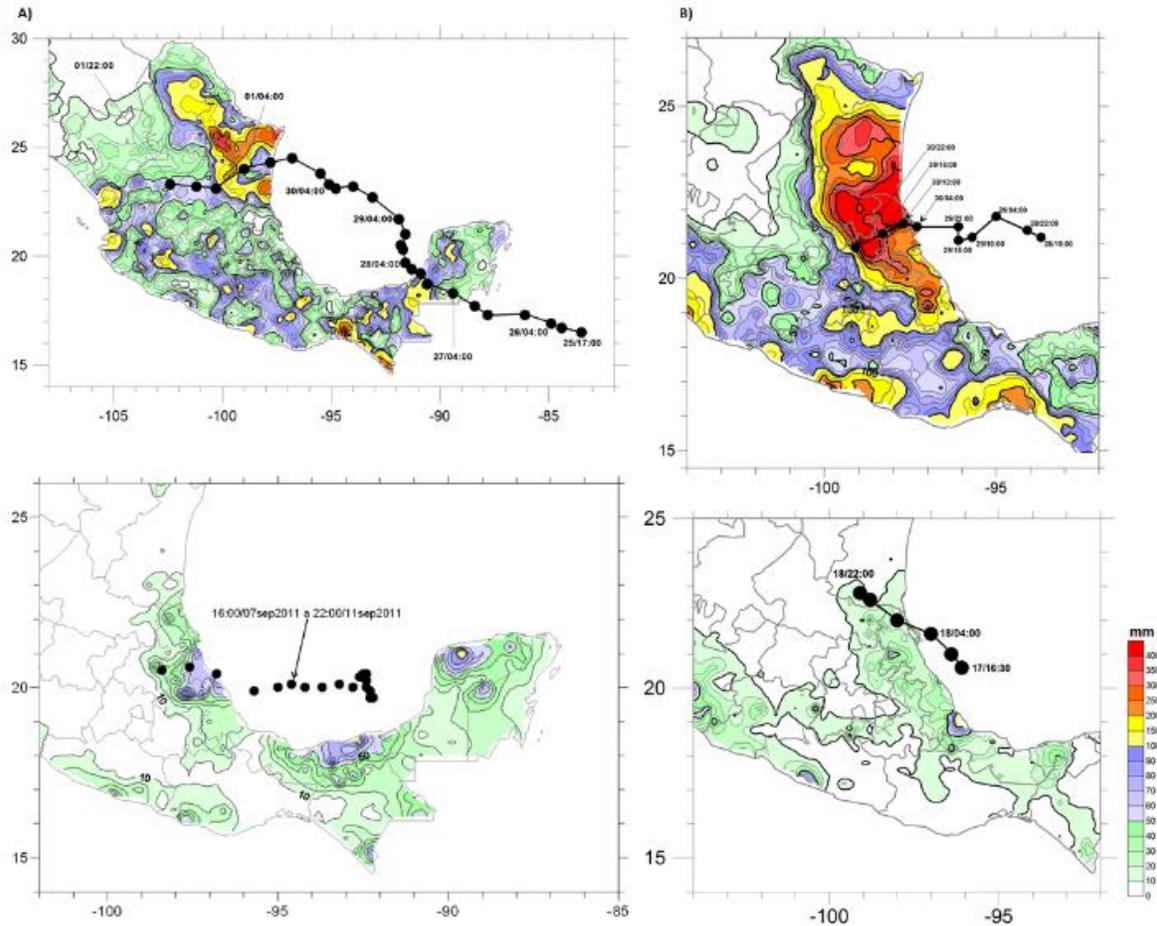


Figura 5.- Precipitación y trayectoria de ciclones y tormentas que tocaron tierra directamente en las costas de México. A.- Alex de 25/jun/2010 a 02/jul/2010. B.- Arlene de 28/jun/2011 a 30/jun/2011. C.- Nate de 07/sep/2011 a 11/sep/2011. D.- Helene de 17/ago/2012 a 19/ago/2012. <http://ciclotrop.com/index.html>

7.1.3 Infiltraciones de petróleo y gas natural

Las infiltraciones de petróleo y gas natural son un fenómeno que ocurre cuando el petróleo es generado en el fondo oceánico y el gas emigra hacia la superficie terrestre (NRC 2003). Las infiltraciones mar adentro en el norte del GoM están dispersas y aportan aproximadamente el 95 % de la entrada total de petróleo en la región (Anderson *et al.* 1983, Kennicutt *et al.* 1983, Brooks *et al.* 1987, Wade *et al.* 1989, Sassen *et al.* 2003, NRC 2003). Gran parte de las infiltraciones de petróleo en el GoM están localizadas en la región NW (Fig. 6). La salida total de estas infiltraciones es difícil de cuantificar debido a la dispersión por corrientes oceánicas

y al variable e incierto volumen de infiltraciones y fugas entre otros (Wilson *et al* 1974, De Beukler 2003, Coleman *et al.* 2003). Con base en satélites de sensores remotos, MacDonald (1998) y MacDonald *et al.* (1993 y 1996) estimaron el total de infiltraciones entre 4,000 y 73,000 toneladas por año en el norte del GoM (Kvenvolden & Cooper 2003). Gran parte de las infiltraciones naturales ocurren en las zonas profundas de la región Nor-central y NW del GoM (Kennicutt 2017).

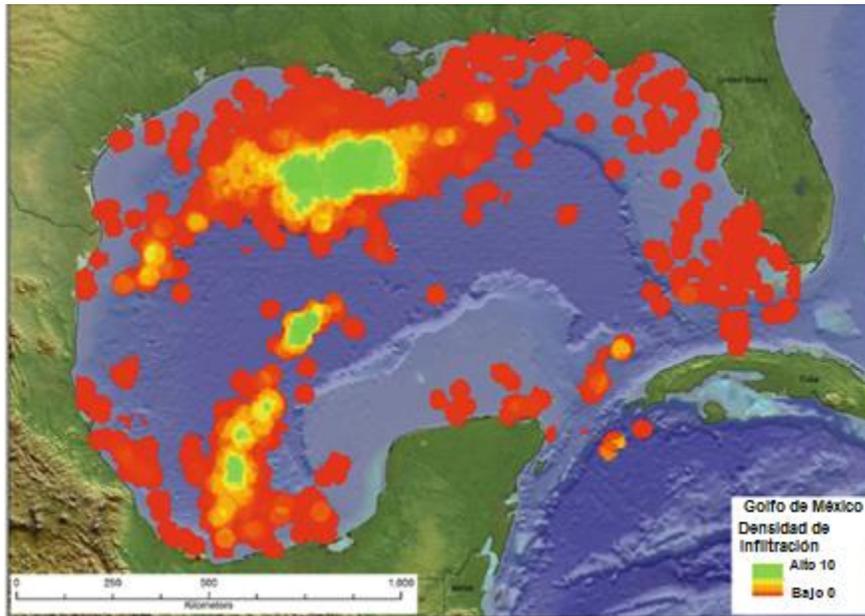


Figura 6.-Infiltraciones de gas y petróleo en el GoM. Imágenes de satélite. Modificada de Ward 2017.

El efecto inmediato de las infiltraciones se da principalmente en sedimentos cercanos a ellas a escasos cientos de metros de la superficie donde se manifiesta la infiltración (Wade *et al.* 1989). La baja energía del ambiente marino generalmente limita la redistribución de estos sedimentos; sin embargo, los derrumbes y las corrientes de turbidez tienen el poder de transportar sedimentos a grandes distancias. Muchos constituyentes de petróleo tienen baja solubilidad y son menos densos que el agua, por lo que gran parte de las infiltraciones se adsorben en los sedimentos escapan a la columna de agua hasta la superficie del mar formando una capa. Algunas infiltraciones, llegan a ser atrapadas en sedimentos del piso oceánico, y no alcanzan la superficie del agua. La adsorción en los sedimentos deja una distribución heterogénea y discontinua de combustible en los sedimentos del fondo. El combustible liberado en el ambiente marino por infiltraciones de fondo oceánico sigue un proceso físico y químico similar al que sigue el que es liberado bajo la

atmósfera. Los procesos naturales degradan y metabolizan el petróleo, pero este puede ser reabastecido tantas veces como las infiltraciones estén activas. La persistencia del petróleo de las infiltraciones naturales se estima ser de años y posiblemente siglos o tanto como combustible y gas hayan sido generados en el fondo marino en la escala del tiempo geológico (Wilson *et al.* 1974). Los sedimentos contaminados con petróleo por infiltraciones naturales pueden contener concentraciones excesivamente variables de combustible debido a las características de la fuente de infiltración (Kennicut 2017).

7.2 Sedimentos marinos

7.2.1 Origen

Las partículas que conforman los sedimentos marinos tienen dos orígenes básicos. Son creados *in situ* de la precipitación de químicos disueltos (autigénicos o autóctonos) o son transportados al océano en forma sólida (alóctonos) (Robert 2009, Chester 2012). La principal fuente de las partículas alóctonas es la corteza terrestre (litogénica o clástica) y el material extraterrestre (cosmogénico). Los sedimentos autigénicos pueden precipitarse de recursos abióticos (hidrogénicos) o formarse como consecuencia de la actividad biológica (biogénicos). (Schulz 2006, Libes 2009, Roy-Barman & Jeandel 2016).

Litogénicos

La intemperización de las rocas de la corteza terrestre genera partículas terrígenas que son transportadas al océano vía ríos, glaciares y viento (Libes 2009). Los tipos de minerales más abundantes son cuarzo, plagioclasa y minerales de arcilla (Li & Schoonmaker 2005).

En general los minerales de arcillas tienden a presentar poca alteración hasta que son depositados en sedimentos del fondo y sujetos a metagénesis (Libes 2009).

Las partículas clásticas o litogénicas creadas por la actividad volcánica tienden a ser más grandes que las arcillas. Se producen durante las erupciones volcánicas como fragmentos de vidrio volcánico. Su mineralogía es principalmente de anfíboles, piroxenos y olivinos. Las erupciones pueden ocurrir sobre y bajo la superficie. Una vez en el océano, estas partículas son intemperizadas por las reacciones químicas en el agua de mar (Libes 2009).

Biogénicos

Los sedimentos **biogénicos** se componen de detrito y partes blandas y duras formadas por organismos marinos (Roy-Barman & Jeandel 2016). Debido a que las partes duras se preservan mejor, la mayoría de las estructuras que componen los sedimentos biogénicos son fragmentos de conchas, endoesqueletos y exoesqueletos. La porción blanda compuesta de MO está presente en menor grado e incluye tejidos, exoesqueletos orgánicos, y excreciones, como los "pellets" fecales (Libes 2009, Roy-Barman & Jeandel 2016).

Hidrogénicos

Estos sedimentos se originan de la precipitación abiogénica de solutos del agua marina, como los minerales formados por la evaporación del agua marina y que una vez depositados son llamados evaporitas. Otros pueden ser los nódulos de Fe-Mn y costras (Libes 2009).

Cosmogénicos

Constantemente está entrando material extraterrestre a la atmósfera de la Tierra. Este material está compuesto principalmente por fragmentos de cometas y asteroides, algunos de los cuales son capaces de atravesar la atmósfera terrestre y alcanzar la superficie oceánica (Libes 2009).

Antropogénicos

Gran parte de los sedimentos que son transportados por los ríos es suelo que ha sido erosionado como resultado del cambio de uso de suelo para realizar actividades antrópicas como la deforestación y la agricultura (Libes 2009).

7.2.2 Tamaño de partícula de los sedimentos

Los sedimentos también pueden ser categorizados con base en el diámetro del grano. Debido a que los granos pueden adquirir formas y tamaños irregulares, la longitud de diámetro es usada para clasificar a las partículas en **arcillas, limos, arenas, gravas, guijarros** o **bloques** de acuerdo con la escala de Udden-Wentworth (1922). Esta clasificación no confiere información acerca de la composición química de las partículas del mineral (Schulz 2006, Libes 2009). Los minerales duros derivados de la roca parental terminan como granos de arena grandes y duraderos; los minerales blandos son más fáciles de ser intemperizados en pequeñas partículas de limos y

arcillas, y en elementos químicos (que pueden ser disueltos y transportados como iones). Las proporciones relativas de arenas, limos y arcillas determinan la textura del sedimento (NFESC 2003).

La fracción de limo está compuesta de cuarzo, feldespato, carbonatos y rocas policristalinas. La fracción de arcilla está dominada por minerales de arcilla illita, caolinita, clorita y montmorilonita (Libes 2009).

7.2.3 Formación y transporte de sedimentos terrígenos

La intemperización de la corteza terrestre inicia por procesos físicos que rompen la roca madre en pequeños fragmentos. Esto incrementa el área de superficie promoviendo así la intemperización química. La intemperización física de rocas terrestres es causada por agua y organismos. Las plantas también causan la fragmentación de la roca cuando sus raíces crecen y se expanden en grietas. La nueva superficie expuesta sigue una intemperización química, durante la cual se rompen enlaces y se forman otros nuevos. Las reacciones de intemperización pueden formar productos solubles o una mezcla de productos sólidos y solubles (Libes 2009). Estas partículas consisten de MO y mineral. La fracción mineral o litogénica se compone esencialmente de minerales de silicato, como arcillas y carbonatos. Estas partículas son ricas en Si, Al y Fe que son los tres componentes mayores de la corteza continental (Roy-Barman & Jeandel 2016). En el caso de las rocas ígneas, los productos sólidos incluyen minerales de arcilla, cuarzo y gibsita (Libes 2009).

La intemperización química inicia con la hidratación de la superficie de la roca madre (Friedman & Sanders 1978, Libes 2009). El segundo estado de la intemperización química implica un tipo de hidrólisis. Los cationes pasan a formar parte del agua del río para ser transportados eventualmente al océano. Alrededor del 45 % de los sólidos disueltos que entran al océano son derivados de la intemperización de silicatos detríticos. Los feldespatos son la fuente más importante de arcillas terrígenas (Horne 1978, Libes 2009). Como la composición mineral depende del tipo de roca madre y las condiciones de intemperización de la cuenca, esta va a variar en cada río (Schulz 2006, Roy-Barman & Jeandel 2016).

Las partículas terrígenas son transportadas al océano principalmente por los ríos (Chester 2012). El transporte de los ríos es responsable del 84 % de la entrada de minerales de arcillas terrígenas al océano, pero la mayoría es atrapada en zonas costeras, acumulándose ya sea en deltas de los ríos o en plataforma y talud

continental; solo una pequeña proporción de los sedimentos es transportada más allá de las plataformas continentales y alcanzan el fondo del piso oceánico (Schulz 2006, Libes 2009). El transporte de estos minerales al océano varía espacial y temporalmente (Libes 2009).

Los vientos son los responsables del transporte del 7 % de sedimentos terrígenos que entran al océano. Los minerales que los constituyen son similares a los de las escorrentías de los ríos, incluyendo cuarzo, feldspatos, carbonatos y minerales de arcilla, mas sulfatos. La carga eólica de minerales de arcilla se deriva de regiones áridas y semiáridas cuyos suelos son aerotransportados por las principales bandas de vientos (Libes 2009).

El deshielo es el responsable de la entrada del 7 % de partículas siliclásticas al océano. La mayoría de los sedimentos marinos glaciales son depósitos escasamente clasificados de materiales relativamente inalterados (Libes 2009).

7.2.4 Procesos autigénicos

Gran parte del material particulado en los océanos, como las arcillas, metales oxihidróxidos, y MO, poseen una pequeña carga negativa neta al pH del agua de mar. Aquí los cationes del metal son atraídos electrostáticamente hacia la superficie de estas partículas, hundiéndose eventualmente hacia el fondo marino y removiendo así los metales del océano. La tasa y el grado al cual un metal disuelto es removido va a depender de:

- 1) la naturaleza del elemento,
- 2) la abundancia de la materia particulada,
- 3) la concentración de otros solutos que puedan competir por los sitios de adsorción y
- 4) la profundidad de la columna de agua.

Las características de las partículas de los sedimentos, como la carga electrostática y el área de superficie específica, explican la fuerte correlación positiva entre la concentración de metales y la concentración de sedimentos de partículas de tamaño fino. Esta relación puede servir para trazar el grado de contaminación transportada o dispersa desde una fuente, aunque conforme el material se aleja de esta, generalmente su concentración es diluida por otros constituyentes y otros tamaños

de granos, lo que dificulta acercarse al grado de dispersión (Horowitz 1985, Libes 2009).

Ya como material particulado, las arcillas eventualmente se asientan en el piso oceánico, transportando con ellas una cantidad considerable de materiales adsorbidos. Las arcillas al adsorber MO se protegen de la degradación. Este efecto favorece el flujo de MO a los sedimentos. Esta propiedad por lo tanto es un parámetro importante que controla la concentración de MO en los depósitos de plataforma continental y en sedimentos terrígenos finos (Libes 2009).

7.2.5 Sedimentos en márgenes continentales

Gracias a que parte de las arcillas que son transportadas a los océanos quedan atrapadas en la zona costera, acumulándose ya sea en los deltas de los ríos o en la plataforma y/o talud continental, los limos y las arcillas son los tipos de grano más comunes en estos sedimentos (Schulz 2006, Robert 2009, Libes 2009). El tamaño de grano en plataforma continental puede variar por la energía del ambiente, siendo este muy grueso en ambientes de alta energía y muy fino en ambientes de baja energía (Schulz 2006).

La MO constituye un componente menor pero importante en estos sedimentos (Libes 2009). La plataforma continental es la zona donde más carbono orgánico es sepultado y varía entre 1 y 10 %. Gran parte de la MO acumulada en sedimentos costeros es producida localmente por los productores primarios. Las concentraciones tienden a incrementarse con el aumento de la proximidad a la línea de costa. La excepción son los altos contenidos orgánicos encontrados en sedimentos que permanecen debajo de las zonas de surgencias. También el aumento de esta contribución está dado por los eventos de inundación, cuando la erosión del suelo y vegetación aumenta debido a la intensa precipitación. Los elementos orgánicos son dispersados en las plumas de los ríos y debido a esto son concentrados en las áreas de márgenes continentales (Libes 2009).

7.2.6 Resuspensión de sedimentos

La movilización de material particulado en sedimentos de ecosistemas someros y estuarios con micromareas puede ser impulsado por vientos y efectos de marea, o pueden ser el resultado de eventos menos frecuentes como tormentas estacionales, lluvias de primavera y eventos de alto flujo, y en algunas localidades debido al

impacto de huracanes. La resuspensión de sedimentos puede resultar también de actividades antropogénicas como el dragado y la perforación (Mason 2013).

La resuspensión de sedimentos tiene lugar cuando el esfuerzo cortante de fondo es suficiente para alterar la cohesión de los materiales del fondo y está en función de las propiedades de los sedimentos, como el tamaño de grano, tipo de sedimentos, contenido orgánico y contenido de agua. Una vez resuspendidas las partículas, tienden a asentarse por gravedad cuando el esfuerzo cortante disminuye. El tiempo de residencia de la partícula en la columna de agua depende de su tamaño y densidad (Mason 2013).

El impacto por tales eventos de resuspensión en la dinámica de los metales es dirigida por diversos parámetros físicos y químicos como (1) resuspensión y/o intensidad y duración de la tormenta, y la frecuencia del evento; (2) el tamaño de la partícula de los sedimentos, la cual va a determinar su transporte relativo antes de su precipitación, (3) la química de la partícula durante el transporte que podría ocasionar la liberación del metal; y (4) el grado de distribución de los metales entre la fase particulada y disuelta (Mason 2013).

7.2.7 Isótopos estables de C y N como trazadores de la fuente y destino de compuestos orgánicos marinos

Los isótopos estables del carbono son comúnmente usados para estimar la contribución de MO de fuente marina y terrígena en sedimentos marinos (Förstner 2002). Los valores isotópicos en las plantas son función de la vía de fotosíntesis C3 o C4 y sus valores son escasamente afectados por los procesos de diagénesis bioquímica acuática y terrestre en comparación con otros isótopos como N y S (Michener & Schell 1994). En este contexto, las plantas terrestres que se caracterizan por tener vías fotosintéticas C3 muestran valores de $\delta^{13}\text{C}$ con un rango entre -30 y -21 ‰. A su vez, plantas con vías fotosintéticas C4 tienen valores típicos de $\delta^{13}\text{C}$ entre -17 y -9 ‰ debido a que la enzima RUBISCO (ribulosa-1,5-bisfosfato carboxilasa/oxigenasa) actúa en un ambiente relativamente cerrado y, en consecuencia, utiliza CO_2 con el isótopo pesado ^{13}C , que no es liberado a la atmósfera como sucede con las plantas C3 (Gannes *et al.* 1998). Por su parte, el carbono orgánico particulado marino presenta valores típicos de $\delta^{13}\text{C}$ que van desde -24 a -18 ‰ (Meyers, 1994; Lamb *et al.* 2006; Rosenbauer *et al.* 2009). Estas diferencias isotópicas entre productores primarios son explicadas principalmente

por una utilización diferencial de HCO_3^- y CO_2 disuelto que presentan valores isotópicos diferentes, con mayores valores de $\delta^{13}\text{C}$ en HCO_3^- que en CO_2 (Lamb *et al.* 2006). Debido a las condiciones de pH, en el ambiente marino existe menor disponibilidad de CO_2 , lo que provoca una mayor utilización de HCO_3^- por el fitoplancton y, en consecuencia, mayores valores de $\delta^{13}\text{C}$ en comparación con el fitoplancton de agua dulce (Bergamino *et al.* 2017).

Igual que el isótopo de carbono, el isótopo de nitrógeno puede ser un indicador de la fuente de la MO que entra al ambiente marino, debido a que la mayor fuente del N utilizado en sistemas terrestre (N_2 vía fijación del N) es diferenciado isotópicamente del utilizado en ambientes marinos (nitrato oceánico mediante la reducción del nitrato) (Wada *et al.* 1975; Cline & Kaplan 1975), los sedimentos más ricos en nitrógeno son depositados donde las tasas de producción primaria que los recubre son altas y la columna de agua es somera, por ejemplo los márgenes continentales. Las concentraciones de nitrógeno orgánico cercanas a la costa son del 1 % o menos y declina a < 0.1 % en las llanuras abisales (Libes 2009).

En la literatura existen otras herramientas que han sido de utilidad para distinguir la fuente de la MO como la relación de los isótopos estables de carbono y nitrógeno orgánicos (C/N) en combinación con valores de $\delta^{13}\text{C}$ (Lamb *et al.* 2006). Las plantas vasculares tienen valores altos de la relación C/N usualmente mayores a 12 debido a la abundancia de celulosa y lignina, mientras que el fitoplancton marino se hace más rico en nitrógeno y los valores de la relación C/N varían entre 5 y 7 (Meyers 1994, Lamb *et al.* 2006). Esto permite emplearlos como marcadores ambientales para interpretar el origen de la MO mediante un gráfico bidimensional entre la relación C/N y $\delta^{13}\text{C}$ que distingue fuentes terrestres y/o marinas (Fig. 7).

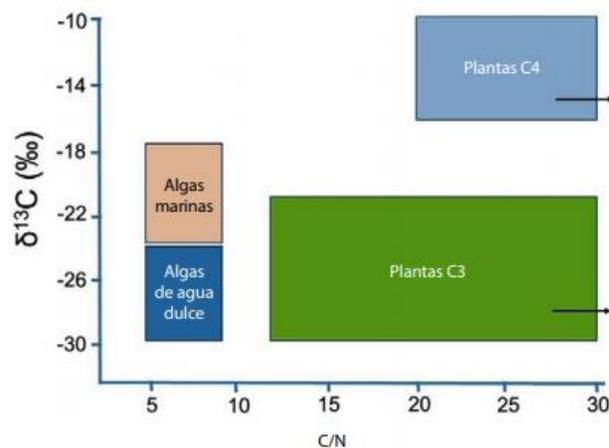


Figura 7.- Rango de variación de $\delta^{13}\text{C}$ y C/N para diferentes componentes de ambientes costeros (Bergamino *et al.* 2017).

7.3 Metales en sedimentos marinos

La distribución de metales en sedimentos estuarinos y costeros está relacionada principalmente con la fuerza de la fuente *versus* la fuerza de las fases de enlace en sedimentos. Existe un gradiente de entrada de metales en la costa dado por las fuentes puntuales como descargas industriales, vertidos de aguas residuales; y por fuentes locales como los residuos urbanos. Debido a la alta correlación que existe entre la MO y los metales y a la alta carga orgánica en sedimentos costeros, existe alta capacidad de enlace para los metales en estos ambientes y es común encontrar altas concentraciones de metales (Mason 2013).

Debido al impacto antropogénico, principalmente en ambientes cercanos a la costa, las concentraciones de metales se encuentran por encima de las abundancias de la corteza y los sedimentos costeros tienden a ser enriquecidos en MO. Además del amplio rango de concentraciones que refleja los aportes locales de fuentes antrópicas, también existe una alta variabilidad debida principalmente a las diferencias en la capacidad de los sedimentos (tamaño de grano, contenido de carbono orgánico) para retener metales. En general, considerando el tamaño y la composición de la partícula, son las de tamaño de grano más pequeño las que contienen fracciones de metales más altas. Por tal razón, los investigadores han limitado sus análisis a las fracciones de tamaño pequeño, < 63 μm es el tamaño que normalmente es considerado (Mason 2013).

Mientras que en estuarios las concentraciones de metales a menudo son elevadas, estas decrecen rápidamente con la distancia a la costa. Sin embargo, la concentración de algunos metales es igual o mayor en sedimentos marinos profundos que en ambientes costeros no contaminados (Mason 2013). En general, la concentración de contaminantes en sedimentos derivados de las actividades humanas, decrecen con la distancia a la costa. Sin embargo, las concentraciones naturales de metales en sedimentos son más altas en sedimentos abisales que en plataforma y talud continental debido a las bajas tasas de acumulación, diagénesis, y agentes quelantes. Este incremento mar adentro, es un fenómeno natural. Como en el caso de los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) que tienen su mayor fuente natural en infiltraciones de petróleo y gas mar adentro, y de esta forma, algunas de las concentraciones más altas de HAP en sedimentos, están en la plataforma y talud continental (NRC 2003). Cerca de las entradas hidrotermales, los sedimentos se encuentran comúnmente enriquecidos debido a la precipitación de metales liberados en el fluido reducido emitido desde estos sistemas. Para otros metales, la baja tasa de acumulación de sedimentos y la destrucción completa de la MO durante la diagénesis temprana es el mecanismo para su concentración en sedimentos del océano profundo. Durante la degradación o acumulación de MO en sedimentos profundos, muchos metales son liberados de regreso a la columna de agua, pero algunos otros que se enlazan fuertemente a las fases orgánicas (óxidos y carbonatos) van a ser retenidos en sedimentos del océano profundo y por lo tanto pueden existir en altas concentraciones (Mason 2013).

Para evaluar los metales en sedimentos es frecuente normalizar la concentración del metal en el sedimento a un tamaño de partícula determinado, o a un elemento específico, o comparar la concentración con la abundancia de la corteza. Un indicador ampliamente usado es el factor de enriquecimiento que se calcula normalizando la concentración del Al en la muestra *versus* la abundancia del Al en la corteza. Otra opción es determinar la correlación con otros parámetros sedimentarios o de la cuenca. Por ejemplo, comúnmente existe una correlación entre el contenido de metal y el de MO. Las variables importantes a tomar en cuenta son las características de los sedimentos (carbono orgánico, tamaño de partícula, contenido de limo/arcilla) y las características del estuario y cuenca (área de superficie del estuario o cuenca, fracción urbanizada, bosques, volumen de marea, corriente del río y fuentes puntuales de entrada de metales) (Mason 2013).

7.4 Propiedades y usos de los metales Co, Cr, Ni y V

Los metales son elementos químicos de alto peso atómico que por un lado son micronutrientes esenciales y los organismos los requieren en concentraciones traza, y por otro pueden causar toxicidad aguda y crónica en organismos si se rebasan determinadas concentraciones. En el ambiente frecuentemente se acumulan en los sedimentos a través del tiempo e incrementan sus niveles y el riesgo de ocasionar efectos biológicos adversos (Kennicutt, 2017).

Para evaluar la calidad de los sedimentos, la NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration) de Estados Unidos, ha reportado concentraciones que tienen una determinada probabilidad de provocar un daño a organismos bentónicos, las categorías más utilizadas para comparar los datos a nivel mundial son dos, ERL (Effect Range Low) que es la concentración por debajo de la cual los efectos biológicos raramente ocurren y ERM (Effect Range Median) que representa la concentración por encima de la cual el daño o efecto adverso se presenta frecuentemente (Long *et al.* 1995). Para los metales incluidos en este trabajo, los valores reportados para Cr y Ni de ERL son 81 $\mu\text{g/g}$ y 20.9 $\mu\text{g/g}$ respectivamente y de ERM 370 $\mu\text{g/g}$ y 51.6 $\mu\text{g/g}$ respectivamente. Estos criterios no incluyen los valores para el Co y el V, de interés en este estudio.

Cobalto (Co). Es un componente de la vitamina B12, y en esta forma es esencial para animales superiores y para el hombre. Se encuentra en cantidades pequeñas en todas las rocas, minerales y suelos. El promedio de su contenido en la corteza terrestre es de 18 mg/kg. Generalmente coexiste con el Ni y Fe. El promedio de su concentración en rocas ígneas es de 25 mg/kg, en esquistos de 19 mg/g, en calizas y areniscas 0.3 y 0.1 mg/kg respectivamente; el promedio en suelos es 8 mg/kg (Bowen 1966). El carbón contiene alrededor de 8 mg/kg de Co (Schrauzer 2004).

Es transportado por los ríos hacia los océanos; sus niveles en el agua oceánica son bajos, sin embargo, como elemento es altamente removido por co-precipitación con otros hidróxidos de metales. Por consiguiente, el promedio de contenido de Co en arcillas de fondos oceánicos se ha estimado en 74 mg/kg y de esta forma es más de diez veces mayor que en granito o arenisca. En la industria es empleado como catalizador para la síntesis de combustibles y en la refinación del petróleo (Schrauzer 2004).

Anualmente, cerca de 21,000 toneladas de Co son transportadas a los océanos por los ríos, y aproximadamente la misma cantidad es depositada en sedimentos del fondo marino. El transporte natural de Co no es afectado significativamente por las actividades mineras y sus usos industriales (Schrauzer 2004).

Cromo (Cr). Es un elemento de transición encontrado en los componentes de la corteza terrestre, (Greenwood & Earnshaw 1997, Theopold 1994). Su concentración varía de menos de $0.1 \mu\text{g m}^{-3}$ en el aire a más de 3-4 g/kg en ciertos tipos de rocas (IPCS 1988). Su nivel típico en el agua marina es de $\sim 0.2 \mu\text{g/kg}$ (IPCS 1988).

En la naturaleza está presente casi siempre en forma trivalente, mientras que la forma hexavalente es derivada de las actividades humanas (IPCS 1988). Los compuestos del Cr (III) son generalmente poco solubles y muestran poca o ninguna toxicidad. El Cr en su forma hexavalente es 100 a 1,000 veces más tóxico que el compuesto trivalente más común (Katz & Salem 1993).

Es usado principalmente en tres industrias: química, metalúrgica y refractaria (resistente al calor) (Barceloux 1999). Sus aplicaciones comerciales incluyen tenería (III), protectores para maderas (VI), acabado de metales (VI), y pigmentos (III, VI) (Stoecker 2004).

Merian (1984) sugirió que más del 70 % del Cr en el ambiente, llega de emisiones hechas por el hombre, principalmente por el uso de metales. El impacto ambiental del Cr en suelos y sedimentos depende de la especiación y de la respuesta de la matriz a las condiciones biológicas y físicoquímicas. Estos factores controlan la movilización del Cr desde la fase sólida a la acuática y la toma y transferencia en sistemas vivos (Hursthouse 2001). Su importancia para los animales reside en su potenciación de la acción de la insulina (Offenbacher *et al.* 1997, Anderson 1997).

Níquel (Ni). Está ampliamente distribuido en el ambiente. Su abundancia promedio en la corteza terrestre es de alrededor de 20 mg/kg. Su contenido en rocas ultramáficas es muy elevado y varía desde 1,400 a 2,000 mg/kg. Las rocas sedimentarias contienen de 5 a 90 mg/kg en arenas y arcillas, respectivamente. Los contenidos más bajos, alrededor de los 5 mg/kg, se encuentran en las calizas (Kabata-Pendias *et al.* 2015). Sus fuentes naturales atmosféricas incluyen emisiones volcánicas de ceniza y la intemperización de rocas y suelos. Sus fuentes acuáticas derivan de los ciclos biológicos y de la solubilización de los compuestos de Ni en los suelos (Sunderman Jr. 2004). Es de los elementos metálicos a niveles traza más

abundantes en el petróleo. Dependiendo del origen del combustible la concentración de este metal puede superar los 100 ppm (Moreno *et al.* 2010). Su entrada global al ambiente es de aproximadamente 150,000 toneladas métricas por año de fuentes naturales y 180,000 toneladas por año de fuentes antrópicas, incluyendo las emisiones por el consumo de combustibles fósiles, y la producción industrial, uso y la disposición de compuestos y aleaciones de Ni (Sunderman Jr. 2004).

Entra al agua subterránea y superficial a partir de la disolución de las rocas y suelos, de los ciclos biológicos, del depósito atmosférico, y especialmente de los procesos industriales y de la eliminación de desechos. Muchos de sus compuestos son relativamente solubles a valores de pH < 6.5, pero son predominantemente insolubles a valores de pH > 6.7. Por esto, la lluvia ácida tiende a movilizarlo del suelo y a incrementarlo en aguas subterráneas, aumentando eventualmente el potencial en la ingesta y toxicidad para microorganismos, plantas y animales. Del Ni que existe en aguas de ríos, aproximadamente la mitad está en forma iónica y la otra mitad como complejos orgánicos estables (p. ej. ácidos húmicos). En los sedimentos de fondo de ríos contaminados, los complejos orgánicos de Ni llegan a ser adsorbidos en partículas de sílice, con una gradual acumulación de Ni en las capas superiores de los lodos (Sunderman Jr. 2004).

El promedio de Ni en aguas oceánicas es de 0.6-1.7 µg/L (Kabata-Pendias *et al.* 2007). Otras estimaciones calculan 0.1-3.0 µg/L (ATSDR 2002). A nivel mundial, el flujo de Ni en los ríos se ha estimado en 305 Kt/yr (Gaillardet *et al.* 2003). Aunque este elemento es ligeramente móvil en agua, su concentración en ríos puede variar de 0.2 a 27 µg/L, lo que refleja sus fuentes variables, principalmente antropogénicas (Kabata-Pendias *et al.* 2015). Entra a la atmósfera desde fuentes naturales, por quema de combustibles fósiles de fuentes estacionarias o móviles, de emisiones por operaciones en minería y refinación de Ni, del consumo de metales en procesos industriales, y de la incineración de residuos (Sunderman Jr. 2004).

Vanadio (V).- El patrón general de la abundancia del V en rocas comunes muestra que este elemento químico se concentra principalmente en rocas máficas (basalto, gabro; 200-250 mg V kg⁻¹) y esquistos (100-130 mg V kg⁻¹). Las más bajas concentraciones son encontradas en calizas, dolomitas (10-45 mg/kg), areniscas (10-60 mg/kg) y sienitas, granitos y gneisses (30-100 mg/kg). Las características geoquímicas del V dependen fuertemente del estado de oxidación (+2, +3, +4, y +5)

y de la acidez del medio. No forma sus propios minerales, pero si reemplaza otros metales (Fe, Ti, Al) en estructuras metálicas. Durante la intemperización es adsorbido o incorporado a las estructuras minerales de arcillas u óxidos de hierro (Kabata-Pendias & Pendias 1992).

La concentración de V en el mar es del orden de 2 $\mu\text{g/L}$, pero es aproximadamente cinco veces mayor en el fondo oceánico comparado con la superficie (Bruland 1983). La forma pentavalente es la más soluble y es el agente primario para el transporte en el medio acuoso.

Es de los elementos metálicos a niveles traza más abundantes en el petróleo, dependiendo del origen puede superar los 1,000 ppm (Moreno *et al.* 2010). Se han registrado concentraciones desde 10 mg/L en el Medio Este a 1,000 mg/L en América Central. Combustibles de Indonesia, Libia y el oeste de África contienen cantidades insignificantes de V (Tissot & Welte 1984). El V está concentrado en las cenizas de la quema de esos combustibles en un 40 %.

Las porfirinas de V, se han usado como huella digital geoquímica o *fingerprint* de contaminación de residuos de petróleo, debido a que son mucho más resistentes a la biodegradación e intemperización que la fracción de hidrocarburos (Rivaro 1997).

El proceso industrial de ciertos minerales y la quema de carbón y petróleo incrementa el depósito de residuos sólidos de V. La quema y procesamiento de petróleos crudos ricos en V, en ausencia de las medidas adecuadas puede liberar al ambiente grandes cantidades de V (Kabata-Pendias & Pendias 1992).

8 MATERIAL Y MÉTODOS

8.1 Área de estudio

El área de estudio comprende parte de la plataforma y talud continental del sector NW del GoM, frente a las costas de Tamaulipas y norte de Veracruz dentro de las latitudes 22.5° – 25.9° N y las longitudes 96.7° – 97.0 ° W (Fig. 8). El litoral del estado de Tamaulipas comprende 420 km de costa, presenta una topografía plana excepto en el municipio de Aldama donde hay elevaciones máximas de 250 msnm. El 87.3% presenta una altitud menor a 50 msnm, por lo que está conformado en su mayor parte de mesetas y lomeríos de poca elevación y en algunos casos con conglomerados (Gobierno de Tamaulipas). Los principales ríos son el Bravo con un gasto de 4,357 millones de m³ anuales, el Soto La Marina con 920, el San Fernando con 706 y el Pánuco con 18,132.4. Las lagunas costeras más importantes son, de norte a sur, la Laguna El Barril, La Laguna Madre, Laguna Almagre, Laguna Morales y Laguna San Andrés (Contreras 1988) (Fig. 8).

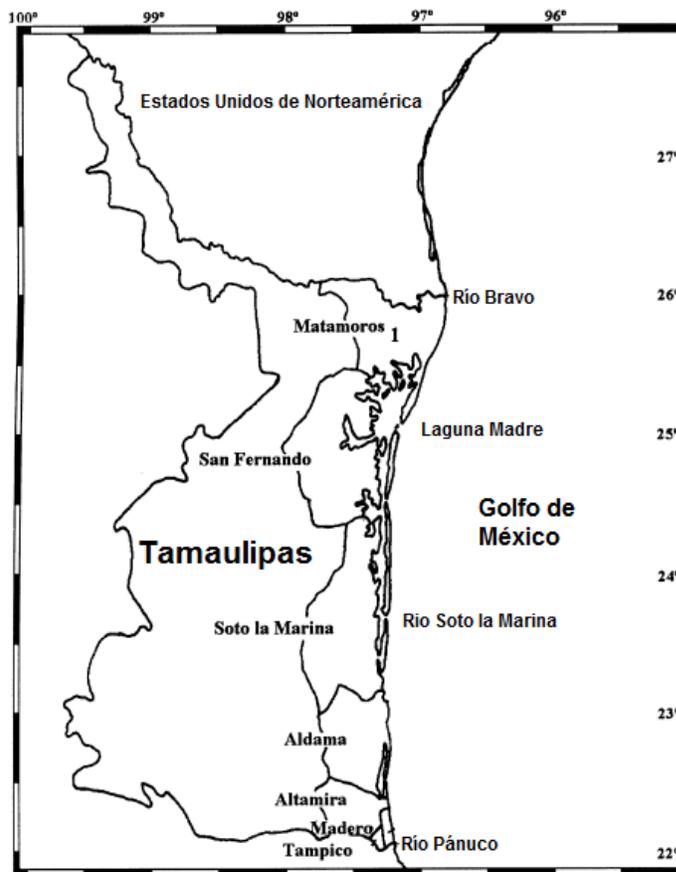


Figura 8 Principales ríos y lagunas. Estado de Tamaulipas. Modificado de Ortiz Lozano 2000.

Climatológicamente predominan los climas seco semiárido en la porción norte del GoM, cálido subhúmedo con lluvias en verano en la parte este, y cálido húmedo con lluvias abundantes en verano en la región sur (García, 1987). Las corrientes marinas en el GoM correspondientes a Tamaulipas siguen un patrón de sur a norte durante todo el año. La temporada de lluvias se presenta generalmente de mayo a octubre, con los mayores niveles entre junio y agosto. El gradiente de precipitación promedio anual en el estado va desde los 600 hasta los 1,200 mm.

La economía del estado de Tamaulipas se sostiene principalmente de la agricultura y la ganadería en los municipios de Soto la Marina, Aldama y San Fernando, donde además se desarrolla la silvicultura, la pesca y en menor grado la acuicultura. Entre las actividades secundarias sobresalen la industria manufacturera, principalmente en el Municipio de Matamoros que cuenta con importantes plantas maquiladoras e industriales, y Altamira que es una zona importante de incipiente crecimiento industrial (INEGI, 1996).

El área donde se realizó el muestreo está influenciada por las descargas de los ríos localizados en la región norte del GoM (De la Lanza Espino & Gómez Rojas 2004).

El Río Bravo nace en las montañas nevadas de Colorado y Nuevo México, cubriendo un área de 480,000 km². Cruza los estados de Chihuahua, Coahuila, Nuevo León hasta desembocar en las costas de Tamaulipas (Comisión Nacional del Agua, CNA 2001). La Laguna Madre, al sur del Río Bravo, recibe los escurrimientos de más de un millón de hectáreas de los distritos agrícolas de la zona (Mendoza *et al.* 2011).

El Río San Fernando nace en el estado de Nuevo León y su cuenca tiene una superficie de cuenca aproximada de 17,905 km² y conserva una corriente regular durante todo el año que descarga en el GoM por medio de la Laguna Madre (Tamayo, 1981)

El Río Soto la Marina nace en la Sierra Madre oriental. Recibe aportes del drenaje del sistema de riego, llevando en ocasiones residuos químicos de los fertilizantes e insecticidas resultado de las prácticas agrícolas, además del drenaje sanitario de asentamientos humanos establecidos cerca del río y que se aporta al lecho sin ningún tratamiento, llegando estos residuos a la zona costera (Gobierno de Tamaulipas 2010).

El Río Pánuco nace en el Estado de México con el nombre de Río Tula, a partir de donde recibe descargas de grandes volúmenes del colector central de la Ciudad de México (Arriaga *et al.* 1998). En la frontera de los estados de Hidalgo y Querétaro se une al Río San Juan y cambia de nombre a Río Moctezuma, en las inmediaciones con el estado de Veracruz se le denomina Pánuco, el cual por último se une al Río Tamesí, hace frontera con el estado de Tamaulipas y vierte finalmente sus aguas al GoM (INEGI, 1983).

8.2 Metodología

Se utilizaron los datos recopilados en los cruceros oceanográficos realizados después del derrame de la BP en abril de 2010 como parte del Proyecto “Marco Ambiental de las condiciones Oceanográficas en el sector NW de la ZEE de México en el GoM (MARZEE)” del Instituto de Ciencias del Mar y Limnología (ICML), UNAM., coordinado por el Dr. Soto González A. y el Dr. Vázquez Botello A.; y financiado por CONABIO-INECC. Estos cruceros se realizaron en dos épocas climáticas: verano (junio 2010) e invierno (enero 2011 y octubre-noviembre de 2012). Las muestras de sedimentos superficiales se recolectaron a lo largo de siete (2010), cinco (2011) y seis transectos (2012), perpendiculares a la costa con cinco estaciones en cada uno a profundidades de 50, 100, 200, 500 y entre 1,500 y 2,400 m, sumando un total de 93 muestras de sedimento (Fig. 9)

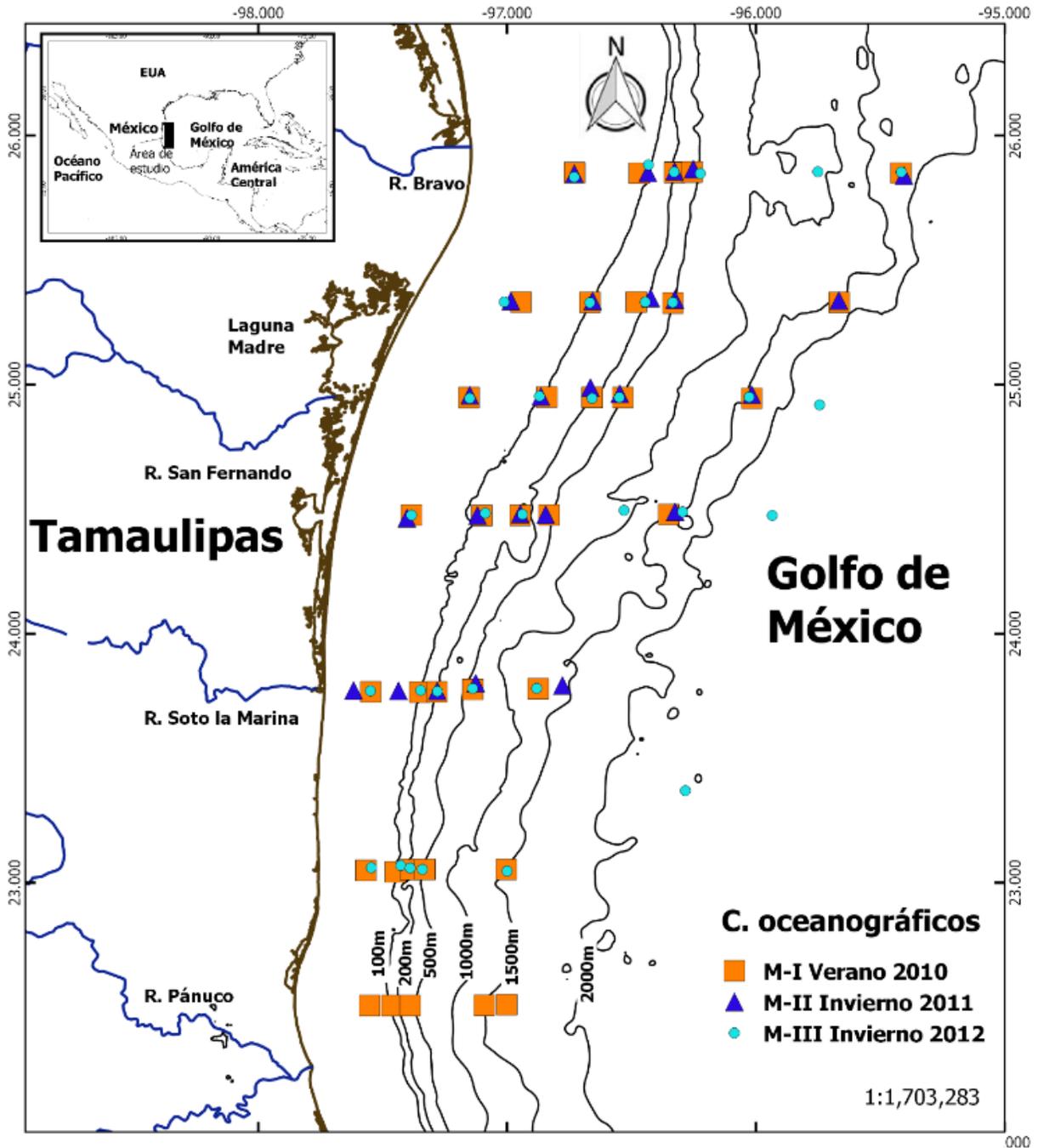


Figura 9. Sitios muestreados en plataforma y talud continental del NW del GoM. Verano de 2010 e inviernos 2011 y 2012.

Análisis realizados a las muestras

Una vez recolectado el material, este fue procesado en laboratorios de diferentes entidades académicas pertenecientes a la UNAM en los años correspondientes a los cruceros realizados.

El carbono orgánico fue determinado por el personal del Laboratorio de Contaminación Marina del ICML mediante el método de Walkley & Black (1934), modificado por Ortíz et al. (1993). El valor obtenido se transformó en una concentración de MO al incluir un factor de 1.73 reportado como el adecuado para ambientes costeros y marinos (Loring *et al.* 1992).

El análisis de carbono total se hizo en el Laboratorio de Edafología Ambiental del Instituto de Geología con un analizador elemental CHNS/O Perkin Elmer 2400 serie II en modo CHN, bajo las condiciones analíticas siguientes: helio como gas acarreador, 980° C para temperatura de combustión, 640° C para la temperatura de reducción y el detector fue de conductividad térmica. La concentración de carbono inorgánico se obtuvo restándole al valor de carbono total el de carbono orgánico para cada una de las muestras analizadas.

El análisis isotópico de C y N se realizó en el Laboratorio de Espectrometría de Masas de Isótopos Estables del Instituto de Geología con un equipo Finnigan Delta Plus XL dual acoplado a un analizador elemental Flash 1112EA con Conflo III como interfase y un automuestreador A200S. El $\delta^{13}\text{CVPDB}$ y $\delta^{15}\text{NAIR}$ se midieron conforme al método de combustión Dumas con Analizador Elemental acoplado al Espectrómetro de Masas Delta Plus XL con una precisión de 0,2 ‰. Los valores de $^{13}\text{CVPDB}$ reportados están medidos y expresados relativos a la escala VPDB normalizada empleando los valores de consenso de - 46,6 ‰ para LSVEC (LiCO_3) y +1.95 ‰ para el NBS19. Auxiliado por los análisis de materiales de referencia NBS 18, NBS 22, IAEA CH6 e IAEA CH7.

La granulometría se realizó en el Laboratorio de Sedimentología del ICML con un equipo de difracción Láser de Partículas Beckman Coulter LS230-small volumen modulo plus, cuyo fundamento consiste en medir el tamaño de las partículas por difracción del haz de luz láser. La luz de un haz láser es usada como analizador y todas las partículas que lo atraviesan difractan la luz. El rango del tamaño de partículas de la muestra debe de estar entre 0.04 a 2,000 μm .

La determinación de elementos mayores y elementos traza para M-I se hizo en el Laboratorio de Fluorescencia de Rayos X del Instituto de Geología con un espectrómetro secuencial de rayos X (Siemens SRS 3000) equipado con tubo de rodio y ventana de berilio de 125 μm ; los errores estimados en las determinaciones son menores a 1 % en elementos mayores y menores a 4 % en elementos traza. Las curvas de calibración fueron construidas con estándares emitidos por instituciones de reconocido prestigio internacional. Para M-II y M-III estos análisis se realizaron en el Laboratorio de Físicoquímica Marina del ICML, y en este caso fue empleada la técnica de digestión ácida por medio de horno de microondas (Horno de microondas CEM Mars5x) y espectrofotometría de absorción atómica (EAA).

Como control de calidad en el análisis de elementos mayores, metales, carbono orgánico e isotopía se analizaron blancos de reactivos (1 por cada 10 muestras problema); materiales de referencia, duplicados de laboratorio, blancos fortificados y se elaboraron curvas de calibración.

8.3 Análisis de los datos

Para cumplir con los objetivos de este trabajo se utilizaron las concentraciones de níquel (Ni $\mu\text{g/g}$) y vanadio (V $\mu\text{g/g}$) por ser los metales de mayor porcentaje en la composición del petróleo, del cromo (Cr $\mu\text{g/g}$) por ser un producto en la perforación de pozos petroleros y la del cobalto (Co $\mu\text{g/g}$) por ser empleado en la refinación del petróleo. Se utilizó al hierro (Fe %) como elemento mayor en la composición de sedimentos terrígenos, limos y arcillas (%), la materia orgánica (MO%), los valores isotópicos $\delta^{13}\text{C}$ (‰), $\delta^{15}\text{N}$ (‰) para conocer la procedencia de la MO, el carbono inorgánico (CI %) y el carbono total (CT %).

FASE I.- EXPLORACIÓN DE LOS DATOS

1. Gráficas en Excel

Para cada una de las variables de estudio, se realizaron gráficas de barra en Excel para observar su comportamiento en los diferentes transectos, profundidades y épocas climáticas.

2. Análisis estadístico univariado

Las variables fueron analizadas para conocer su distribución, medidas de tendencia central y desviación estándar. Se les aplicó la prueba de normalidad (Anderson-

Darling) y se transformaron a las variables que así lo requirieron. Este conjunto de pruebas se realizó con lenguaje R.

FASE II.- ANÁLISIS DE CONTAMINACIÓN POR METALES EN SEDIMENTOS

Para los análisis posteriores se definieron criterios de evaluación estacionales: 1.- La época: verano e invierno (E); y espaciales: 1.-La profundidad o distancia a la línea de costa en sitios de plataforma continental ≤ 200 m (PC), talud continental superior $>200 \leq 500$ m (TCS) y talud continental inferior $>500 \leq 2,300$ m (TCI), y 2.- La influencia de las descargas de los ríos predominantes de norte a sur en: Río Bravo (RB, transectos I y II), Río San Fernando (RSF, transectos III y IV), Río Soto la Marina (RSLM, transectos V y VI) y Río Pánuco (RP, transecto VII) (Tabla 2).

Tabla 2.- Criterios de evaluación para analizar las muestras de sedimentos superficiales de este estudio.

CRITERIO	DESCRIPCIÓN	
E.- Época (estacional)	M-I M-II M-III	Verano junio 2010 Invierno enero 2011 Invierno octubre-noviembre 2012
Z.- Profundidad (espacial)	PC. Plataforma Continental TCS. Talud Continental Superior TCI. Talud Continental Inferior	Estaciones ≤ 200 m Estaciones > 200 m ≤ 500 m Estaciones > 500 m $\leq 2,300$ m
L.- Latitudinal o influencia de los ríos (espacial)	RB. Río Bravo RSF. Río San Fernando RSLM. Río Soto la Marina RP. Río Pánuco	Transectos I y II Transectos III y IV Transectos V y VI Transectos VII

Esta regionalización se basa en la clasificación que considera la plataforma continental como la planicie submarina que se extiende desde la línea de costa hasta aproximadamente 200 m de profundidad y al talud continental que se extiende desde el límite de la plataforma continental a los 200 metros de profundidad, hasta los 2,000-3,000 o más metros de profundidad.

Para evaluar el grado de contaminación por metales en sedimentos, así como su fuente antropogénica vs geogénica, se calcularon el **Factor de enriquecimiento** (FE) e **Índice de geoacumulación** (Igeo).

Estas pruebas se realizaron con el lenguaje programación R, bajo RStudio Versión 1.0.136.

FASE III.- ANÁLISIS ESTADÍSTICO MULTIVARIADO

A partir de este análisis además de las concentraciones de los metales Co, Cr, Ni y V, se sometieron las variables: Fe, Limos y Arcillas, MO, CI, CT, $\delta^{13}\text{C}$ y $\delta^{15}\text{N}$. Se realizaron análisis de escalamiento multidimensional (**nMDS** nonmetric multidimensional scaling), para visualizar los patrones en la distribución de los datos respecto a los factores definidos: Época, Profundidad y Latitud.

Para conocer el efecto de estos factores en el comportamiento de las variables de estudio, se realizó un análisis multivariado con permutaciones o **PERMANOVA**. Este a diferencia del ANOVA, analiza el conjunto de las variables y permite hacer permutaciones (iteraciones) de los datos para aproximarse más a los factores que tienen efecto.

Se sometieron a prueba las siguientes hipótesis nulas:

- H1: No existen diferencias significativas entre épocas:

$$\text{Verano (MI)} = \text{Invierno (M-II)} = \text{Invierno (M-III)}$$

- H2: No existen diferencias significativas entre profundidades:

$$\text{PC} = \text{TCS} = \text{TCI}$$

- H3: No existen diferencias significativas entre zonas influenciadas por los diferentes ríos (latitudes):

$$\text{RB} = \text{RSF} = \text{RSLM} = \text{RP}$$

Una vez que se conocieron los factores con efecto significativo se realizó una prueba *a posteriori* entre pares de grupos (*pair-wise-test*), para así detectar diferencias entre pares de grupos (Anderson *et al.* 2008).

Para conocer la correlación entre variables se utilizó el **análisis de correlación de Pearson**. Los datos fueron clasificados con base en similitudes mediante un **análisis de Clúster** (AC) de distancias euclidianas (Einax *et al.*, 1997). Se realizó un **análisis de componentes principales** (ACP), para encontrar nuevos componentes que expliquen la variabilidad entre los datos (Danielsson *et al.* 1999).

Todos estos análisis fueron realizados utilizando el lenguaje de programación R, bajo RStudio Versión 1.0.136 y el programa estadístico PRIMER Ver. 6.0.

FASE IV.- ANÁLISIS GEOESTADÍSTICO

Tomando en cuenta que se tiene una red de alrededor de 30 sitios muestreados en cada cruce, se realizó un análisis geoestadístico a cada una de las variables para evaluar la correlación que guardan en el espacio y conforme a ello interpolar o predecir su valor en sitios no muestreados. Con esto se contribuye a obtener una distribución más fina de los patrones de las variables estudiadas en el área de estudio. Este análisis se realizó con el método de interpolación de Kriging ordinario, desarrollado en lenguaje de programación R, bajo RStudio Versión 1.0.136

9 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

FASE I.- EXPLORACIÓN DE LOS DATOS

1. Gráficas en Excel

Como parte de una exploración visual se hicieron gráficas de barra en Excel de cada una de las variables para ver su comportamiento en transectos, profundidades y épocas climáticas, es decir, espacial y temporalmente.

Las gráficas para las concentraciones de Limos y Arcillas mostraron homogeneidad en todos los transectos (T-I, T-II, T-III, T-IV, T-V, T-VI y T-VII), y profundidades (50, 100, 200, 500, 1,500 y >1,500 m) de los tres cruceros (M-I, M-II y M-III). En todas las muestras hubieron más Limos que Arcillas (Anexo 1.A).

En cuanto a los metales, el Co presentó concentraciones ligeramente más altas en M-III que en M-I y M-II, en los transectos I, III y IV (19.87, 20.85, 19.67 y 20.31 $\mu\text{g/g}$) principalmente en TCI \geq 1,500 m de profundidad (Anexo 1.B).

Para el Cr las concentraciones fueron más altas en M-I y M-III que en M-II en los transectos I (116 $\mu\text{g/g}$), IV (105.51 $\mu\text{g/g}$), V (102 $\mu\text{g/g}$), y VI (117 $\mu\text{g/g}$) en PC entre 50 y 100 m de profundidad (Anexo 1.C).

El Ni tendió a ser mayor en M-III que en M-I y M-II, en los transectos I (49.2, 53.31 $\mu\text{g/g}$), II (50.27 $\mu\text{g/g}$), III (60.42, 51.74 $\mu\text{g/g}$), IV (50.16, 55.5 $\mu\text{g/g}$) y V (53.11 $\mu\text{g/g}$) principalmente en TCI \geq 1,500 m de profundidad (Anexo 1.D).

El V mostró mayores concentraciones en M-III que en M-I y M-II, a profundidades desde PC 50 m de profundidad en los transectos IV y V (170.98, 159.73 $\mu\text{g/g}$ respectivamente), profundidades \leq 500m en los transectos I (157.64, 164.6 $\mu\text{g/g}$), II (161.62, 188.29 $\mu\text{g/g}$), III (182.73 $\mu\text{g/g}$), IV (212.02 $\mu\text{g/g}$), V (178.39 $\mu\text{g/g}$) y VI (168.48 $\mu\text{g/g}$) y a profundidades de \sim 1,500 m en el transecto III (168.59 $\mu\text{g/g}$) (Anexo 1.E).

El Fe, elemento litogénico, tuvo una distribución casi homogénea (\sim 5-6 %) en los tres cruceros (Anexo 1.F), excepto en ciertos casos como en los transectos V de M-II y IV de M-III, a 50 m y 500 m de profundidad respectivamente, donde se registraron valores de \sim 2 %.

Con respecto a las propiedades de los sedimentos las concentraciones de MO fueron ligeramente mayores en M-II y M-III, que en M-I. Las concentraciones más altas

fueron en los transectos I (2.61 %), V (2.84, 2.7 %) y VI (2.58 %) en PC entre 50, 100 y 200 m de profundidad (Anexo 1.G).

La variable $\delta^{13}\text{C}$ útil para conocer la fuente de la MO tuvo los valores ligeramente más empobrecidos en M-I que en M-II y M-III, en los transectos I (-21.66 ‰), II (-21.49 ‰), III (-21.45 ‰), IV (-21.4 ‰), y V (-21.44 ‰) en PC entre 50 y 100 m de profundidad (Anexo 1.H).

El $\delta^{15}\text{N}$, útil también en la identificación del origen de la MO, presentó las concentraciones mayores en M-I que en M-II y M-III, principalmente en los transectos I y II (5 ‰), IV (5.73 ‰), y V (5.53 ‰), a los 50 m de profundidad (Anexo 1.I).

El CI se comportó con una distribución homogénea en M-I, M-II, y M-III y con las mayores concentraciones en TCI $\geq 1,500$ m de profundidad y las menores concentraciones en PC y TCS ≤ 500 m (Anexo 1.J).

La finalidad de estas gráficas fue obtener un comportamiento *a priori* de cada una de las variables, para identificar diferencias entre épocas, latitudes y profundidades, de utilidad en los análisis posteriores; por ejemplo qué factores espaciales y temporales evaluar, como cercanía con los ríos, profundidad y época.

2. Análisis estadístico univariado

Una vez realizadas las gráficas de barra, el siguiente paso fue emplear técnicas estadísticas univariadas para evaluar cuantitativamente cada una de las variables, que además serán de utilidad en los análisis estadísticos multivariados posteriores. Se emplearon el histograma, el diagrama de caja, la gráfica de qq-plot o de comparación de cuantiles teóricos vs. muestra, y se calcularon la media, la desviación estándar y los valores máximo y mínimo para cada una de las variables.

Para realizar los histogramas, los diagramas de caja y gráficas de cuantiles se utilizaron los datos de los tres cruceros en conjunto (Anexo 2).

Para los metales Co, Cr, V y Fe los histogramas mostraron una distribución simétrica, con pocos valores atípicos en los diagramas de caja, y el valor de la media entre el primer y tercer cuartil que incluyen el 50 % de los datos. Las gráficas de qq-plot también indicaron una distribución aproximadamente normal (Anexo 2. Figs. C, D, F y G).

Mientras que para las variables Limos, Arcillas, Ni, MO, CI, CT, $\delta^{13}\text{C}$ y $\delta^{15}\text{N}$, los histogramas mostraron una distribución asimétrica. En el caso de Limos, MO, CI, CT, $\delta^{15}\text{N}$ tuvieron sesgo negativo, o con la mayoría de los datos por encima de la media o con mayor número de valores atípicos por encima de la media (Anexo 2, Figs. A, H, I, J y L). En el caso de las Arcillas, Ni y $\delta^{13}\text{C}$ los histogramas mostraron sesgo positivo o con la mayoría de los datos por debajo de la media, o con mayor número de valores atípicos por debajo de la media (Anexo 2, Figs. B, E y K). Ambos tipos de sesgo pueden ser confirmados con los diagramas de caja y de cuantiles de la muestra vs. teóricos (q-q).

Se evaluó la normalidad de la distribución de las variables con el método propuesto por Anderson-Darling, basado en la diferencia de cuadrados entre las distribuciones, otorgando una mayor relevancia a los datos existentes en las colas de la distribución (Farrel & Rogers-Stewart, 2006). Esta prueba ha sido señalada como la más potente estadísticamente (Arshad, Rasool & Ahmad, 2003; Shahabuddin *et al.* 2009). En esta prueba si el valor de probabilidad P de la prueba (A-D) es mayor a 0.05 o 0.10, se considera que los datos son normales.

Los resultados indicaron que las variables Limos, Arcillas, MO, CI, CT, $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$, Ni y Fe no tuvieron una distribución normal (Tabla 3) y esto coincide con la distribución asimétrica de los histogramas para las mismas variables (Anexo 2, Figs. A, B, E, H, I, J, K y L). Estas variables que no tuvieron una distribución normal fueron sometidas a una transformación de Box-Cox (Atkinson, 1985), cuyo propósito es encontrar el valor de lambda que indicará la transformación idónea para que los datos tengan una distribución normal y un funcionamiento óptimo de los análisis estadísticos posteriores (Pedrosa *et al.* 2015).

Tabla 3.- Prueba de normalidad para las variables de estudio de sedimentos superficiales de plataforma y talud continental del NW del GM. Verano de 2010 e inviernos de 2011 y 2012. Método Anderson-Darling.* se rechaza la hipótesis de normalidad en la distribución de los datos.

Variable cruceros I, II y III n=93	A	Valor de p
Co	0.52	0.18
Cr	0.48	0.22
Ni	0.73	0.05*
V	0.37	0.42
Fe	0.85	0.02*
MO	0.71	0.05*
CI	8.41	2.2 x10^{-16*}
CT	8.86	2.2x10^{-16*}
$\delta^{13}\text{C}$	0.95	0.015*
$\delta^{15}\text{N}$	2.47	2.689 x10^{-6*}
Limos	1.6	0.0003*
Arcillas	0.97	0.013*

Los cálculos de la media aritmética, desviación estándar y valores máximo y mínimo de cada variable se hicieron para cada crucero y en conjunto. Estos valores y los niveles de fondo de los metales para la corteza continental superior (UCC por sus siglas en inglés) propuestos por diferentes autores (Wedepohl 1995; McLennan 2001, Rudnick & Gao 2003) se reportan en la tabla 4.

Tabla 4.- Concentración promedio, desviación estándar, valor máximo y mínimo de las variables de estudio en sedimentos superficiales de plataforma y talud continental del NW del GoM. Verano de 2010 (M-I) e inviernos de 2011 (M-II) y 2012 (M-III). Niveles de fondo de los metales Co, Cr, Ni y V.

	Limos %	Arcillas %	Co µg/g	Cr µg/g	Ni µg/g	V µg/g	Fe %	MO %	CI %	CT %	δ ¹³ C ‰	δ ¹⁵ N ‰
M-I n=35												
\bar{X}	69.07	30.25	12.51	75.14	31.00	121.70*	5.16	1.64	1.21	2.16	-21.11	4.08
DE	5.45	5.95	1.60	16.57	4.87	14.44	0.47	0.37	0.63	0.51	0.29	0.66
Min	57.62	21.33	10.00	54.00	22.00	92.00	3.58	0.33	0.56	1.17	-21.66	2.75
Max	77.32	42.26	17.00	117.00	43.00	145.00	5.81	2.30	2.88	3.51	-20.57	5.53
M-II n=25												
\bar{X}	70.34	26.99	14.60	68.22	34.84	126.39*	4.92	1.99	1.08	2.24	-20.76	3.56
DE	7.82	5.84	2.19	14.25	9.16	27.40	1.04	0.38	0.82	0.77	0.34	1.28
Min	38.92	9.98	8.19	25.24	9.64	42.93	2.04	0.96	0.35	1.37	-21.33	1.34
Max	78.65	37.63	17.61	88.52	50.79	159.80	6.53	2.84	3.05	3.96	-20.16	5.73
M-III n=33												
\bar{X}	69.48	29.25	16.08	76.42	42.16	144.86*	4.42	2.03	1.21	2.30	-20.69	3.77
DE	3.13	3.65	2.61	12.48	8.52	28.51	0.78	0.32	0.73	0.75	0.24	1.12
Min	64.50	21.81	10.26	40.13	23.52	71.28	2.57	1.34	0.71	1.82	-21.19	1.86
Max	75.47	33.77	20.85	105.51	60.42	212.02	6.12	2.61	1.52	3.65	-20.25	5.0
M I, II y III n=93												
\bar{X}	69.56	29.02	14.34	73.73	35.99	131.19*	4.83	1.87	1.17	2.23	-20.85	3.86
DE	5.53	5.32	2.63	14.84	8.91	25.75	0.83	0.40	0.71	0.67	0.35	1.04
Min	38.92	9.98	8.19	25.24	9.64	42.93	2.04	0.33	0.35	1.17	-21.66	1.34
Max	78.65	42.26	20.85	117.00	60.42	212.02	6.53	2.84	3.95	3.96	-20.16	5.73
NIVELES DE FONDO												
UCC ¹			11.6	35	18.6	53						
UCC ²			17	83	44	107						
UCC ³			17.3	92	47	97	5.57					

\bar{X} =Media, **DE**=Desviación estándar, **Min** y **Max** = Valores mínimo y máximo.

UCC¹. (Wedepohl 1995).

UCC². (McLennan 2001).

UCC³. (Rudnick & Gao, 2003).

*Valor por encima de los niveles de fondo de la UCC.

Los cálculos de las medidas de tendencia central (Tabla 4) confirman lo observado **temporalmente** en las gráficas de barra para cada una de las variables. Los Limos y las Arcillas tuvieron resultados homogéneos durante los tres cruceros con predominio de Limos sobre Arcillas ($\bar{X}_{93} = 69.6 \pm 5.5$, $\bar{X}_{93} = 29 \pm 5$ respectivamente,

Tabla 4). El Fe presentó concentraciones homogéneas durante los tres cruceros ($\bar{X}_{93}=4.8 \pm 0.8$), y no rebasaron el nivel de fondo de la UCC³ (5.57 $\mu\text{g/g}$, tabla 4).

En cuanto a los metales el Co tuvo concentraciones ligeramente más altas en M-III ($\bar{X}_{III}= 16 \pm 2.6$) que en M-I y M-II ($\bar{X}_I= 12.5 \pm 1.6$, $\bar{X}_{II}= 14.6 \pm 2.2$), el Cr presentó concentraciones más altas en M-I y M-III ($\bar{X}_I= 75.1 \pm 16.6$, $\bar{X}_{III}= 76.4 \pm 12.5$) que en M-II ($\bar{X}_{II}= 68.2 \pm 14.2$), el Ni mostró mayores concentraciones en M-III ($\bar{X}_{III}= 42.2 \pm 8.5$) que en M-I y M-II ($\bar{X}_I= 31 \pm 5$, $\bar{X}_{II}= 35 \pm 9$), y el V presentó concentraciones mayores en M-III ($\bar{X}_{III}= 145 \pm 28.5$) que en M-I y M-II. ($\bar{X}_I= 121.7 \pm 14.4$, $\bar{X}_{II}= 126.4 \pm 27.4$; tabla 4).

De acuerdo con los cálculos de las medidas de tendencia central de los metales Co, Cr y Ni para cada uno de los cruceros y de los tres en conjunto no rebasaron los niveles de fondo de la UCC³ (17.2 $\mu\text{g/g}$, 92 $\mu\text{g/g}$ y 47 $\mu\text{g/g}$, respectivamente; tabla 4), mientras que los resultados para el V de cada uno de los cruceros y de los tres cruceros en conjunto si rebasaron el nivel de fondo de la UCC³ (97 $\mu\text{g/g}$, tabla 4).

Los resultados para la MO, $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$ y CI también confirmaron lo observado **estacionalmente** en las gráficas de barra. Las concentraciones de la MO fueron ligeramente mayores en M-II y M-III ($\bar{X}_{II}= 2 \pm 0.4$, $\bar{X}_{III}= 2.4 \pm 0.3$), que en M-I ($\bar{X}_I= 1.6 \pm .4$). La variable $\delta^{13}\text{C}$ presentó valores ligeramente empobrecidos en M-I ($\bar{X}_I= -21.11 \pm 0.3$) que en M-II y M-III ($\bar{X}_{II}= -20.8 \pm 0.3$, $\bar{X}_{III}= -20.7 \pm 0.2$). El $\delta^{15}\text{N}$, mostró concentraciones ligeramente enriquecidas en M-I ($\bar{X}_I= 4.1 \pm 0.6$) que en M-II y M-III ($\bar{X}_{II}= 3.5 \pm 1.3$, $\bar{X}_{III}= 3.7 \pm 1$) y el CI presentó una distribución casi homogénea en los tres cruceros con concentraciones ligeramente mayores en M-I y M-III ($\sim 1.21 \pm 0.7$) que en M-II ($\bar{X}_{II}= 1.1 \pm 1$, Tabla 4).

Con los análisis hasta aquí realizados, gráficas de barra y medidas de tendencia central, sobresalen ciertas particularidades **espaciales** (profundidad y latitud) para cada una de las variables relacionadas con la fisiografía y los procesos físicos del área de estudio. Como ya se mencionó, los porcentajes de **Limos** y **Arcillas** tuvieron una distribución homogénea en todos los transectos, de plataforma y talud continental (PC, TCS y TCI) de los tres cruceros (Anexo 1.A), con predominio de Limos sobre Arcillas ($\bar{X}_{93}= 69.56 \pm 5.53$, $\bar{X}_{93}= 29.02, \pm 5.32$ respectivamente, Tabla 4). Esta composición textural es congruente con la reportada en diferentes trabajos para el GoM. Frente a la desembocadura del Río Pánuco Ver., registraron una composición de Limos (40 y 60 %), y Arcillas (20 y 40 %), con presencia de feldespatos relacionada

con las rocas volcánicas presentes en el cinturón volcánico Transmexicano, por el que atraviesa el Río Moctezuma Edo. De Méx., uno de los principales suministros de sedimentos suspendidos al Río Pánuco (Cabrera-Ramírez, 2003; Hernández-Hernández, 2005). Hacia el norte del GoM se han registrado varias provincias de sedimentos terrígenos con predominio de sedimentos gruesos. Algunas cercanas a la línea de costa y otras en sitios más alejados como a lo largo de la plataforma continental exterior y talud continental superior al oeste del delta del Río Mississippi. Esta banda de sedimentos terrígenos continúa con los sedimentos finos en la plataforma entre el Río Colorado y el Río Grande EUA, por lo que se sugiere que los sedimentos finos del Río Mississippi son transportados hacia el oeste tan lejos como la costa sur de Texas. La distribución de los sedimentos al NW del GoM está fuertemente influenciada por el aporte de material terrígeno de los ríos Grande y Mississippi (Balsam & Beeson 2003).

En zonas de talud, además del influjo permanente de ríos, otro factor que interviene en esta composición es el tamaño de la columna de agua, pues a mayor profundidad hay menor energía a nivel de piso oceánico lo que propicia el depósito de partículas más finas (Celis-Hernández 2013).

El **Fe** al igual que los de Limos y Arcillas, tuvo una distribución homogénea ($\bar{X}_{93}=4.83 \pm 0.78$) en los diferentes transectos de PC, TCS y TCI de los tres cruceros. El Fe es uno de los elementos más abundantes de la corteza terrestre (Taylor & MacLennan 1981). La relación de su concentración en la corteza es relativamente constante y no parece tener una fuente antropogénica significativa (Schropp *et al.* 1990; Velinsky *et al.* 1994, Zarazúa *et al.* 2011). Al comparar las concentraciones de Fe con las reportadas en otros trabajos en sedimentos superficiales del GoM se observa que son similares (Fig. 10).

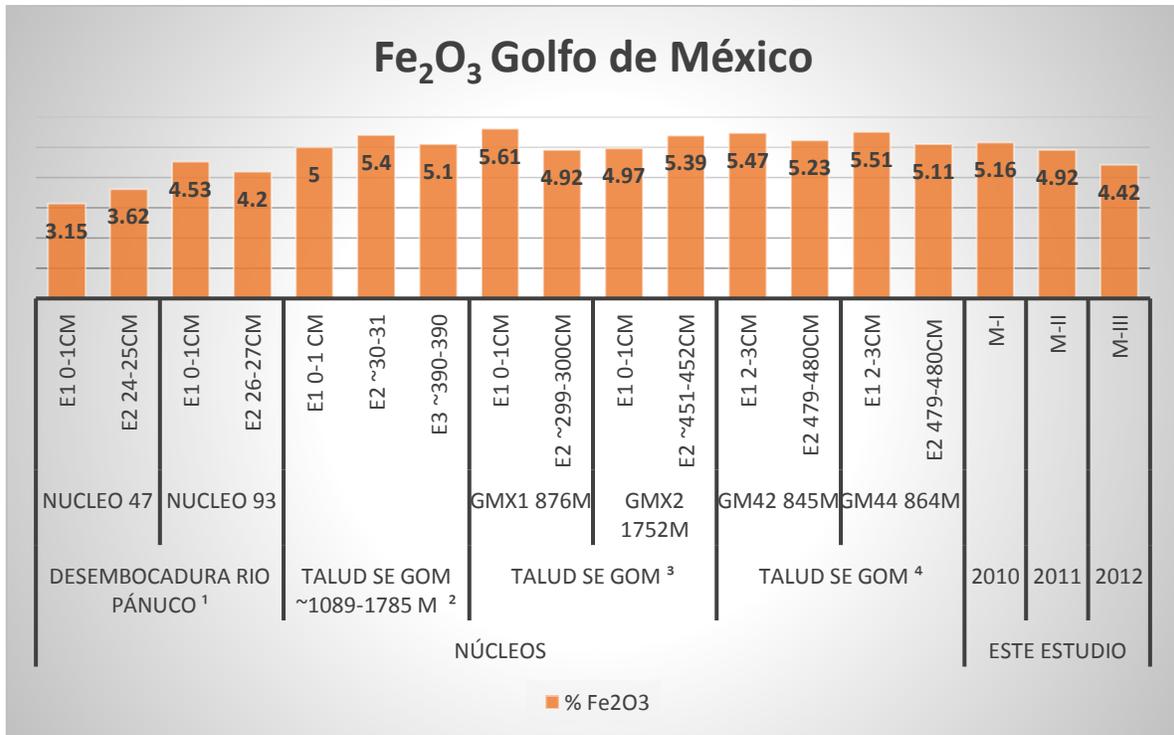


Figura 10.- Concentración de Fe₂O₃ (%) en sedimentos superficiales de plataforma y talud continental del GoM, diferentes estudios. 1.- Hernández-Hernández 2005; 2.- Armstrong-Altrin *et al.* 2015a; 3.- Armstrong-Altrin & Machain-Castillo 2016; 4.- Ramos-Vazquez *et al.* 2017.

De los metales pesados solo **Co** y **Ni** mostraron un patrón de distribución definido, mayores concentraciones a mayores profundidades (TCI, $\geq 1,500$ m).

El Co se encuentra de forma natural en la corteza terrestre, en rocas máficas en concentraciones por encima de los 200 mg/kg, y en rocas ígneas ácidas entre 1-15 mg/kg (Kabata-Pendias *et al.* 2007). En el océano el Co es altamente removido por co-precipitación con otros hidróxidos metálicos al fondo marino, dejando en consecuencia un contenido promedio de 74 mg/kg en arcillas del fondo marino (Turekian & Wedepohl 1961). Entre sus principales usos se encuentran la producción de acero inoxidable, las aleaciones y como catalizador en la industria del petróleo (Adriano 2001). Se estima que cerca del 2 % de Co usado en la industria metalúrgica es descargado en aguas residuales.

El Ni está distribuido ampliamente en el ambiente, su abundancia promedio en la corteza terrestre es de alrededor de 20 mg/kg, su contenido en rocas ultramáficas es muy elevado y varía desde 1,400 a 2,000 mg/kg (Kabata-Pendias *et al.* 2015). Sus

fuentes atmosféricas naturales incluyen polvo acarreado por el viento de las emisiones volcánicas y la intemperización de las rocas y suelos. La entrada global de Ni al ambiente es de aproximadamente 150,000 ton. métricas por año de fuente natural y 180,000 ton. por año de fuente antropogénica, incluyendo las emisiones por el consumo de combustibles, y la producción industrial, el uso y eliminación de compuestos de Ni y las aleaciones (Sunderman, 1992). Los principales usos del Ni en la industria incluyen la galvanoplastia, producción y fabricación de aleaciones, la manufactura de baterías de Ni-Cd y componentes electrónicos, y como catalizador en la industria del petróleo (Adriano, 2001).

El **Cr** a diferencia de los dos metales anteriores, presentó las mayores concentraciones en sitios someros (PC 100 y 200 m). Este metal se encuentra en la corteza terrestre con un promedio de 100 ppm en rocas (Adriano 2001); en rocas ultramáficas se presenta en concentraciones de 1,800 ppm aproximadamente (Cannon 1978). Dentro de los principales usos del Cr están la industria metalúrgica, refractaria y química (Kabata-Pendias *et al.* 2007). Entre las fuentes de contaminación de Cr por actividades humanas se encuentran las descargas de desechos industriales y municipales (más de 10,200 mg/kg) (Maján *et al.* 2001, Martins *et al.* 2012) y la combustión de carbón y petróleo (Garbarino, 1995), ambas actividades son fuentes importantes de Cr en plataformas continentales de todo el mundo (Choi *et al.* 2007, Nobi *et al.* 2010).

El **V** tuvo una distribución casi homogénea en PC, TCS y TCI y a diferencia del resto de los metales de este estudio, el promedio de sus concentraciones (131.19 $\mu\text{g/g}$) rebasó el nivel de fondo de la UCC³ (97 $\mu\text{g/g}$, tabla 4). A este respecto se ha mencionado que la fuente de enriquecimiento de metales de transición como el V en sedimentos del GoM está dominada por rocas de tipo intermediario, entre composición félsica y máfica (Armstrong-Altrin & Machain-Castillo 2016).

En la naturaleza, el V se encuentra en cerca de 65 minerales (Zenz, 1980), está presente principalmente en rocas máficas (basalto, grabo; 200-250 mg/Kg), esquistos, algunos minerales de uranio, y en depósitos asfálticos, así como en crudos de petróleo formando complejos orgánicos. Se ha encontrado en concentraciones por encima de 1,400 ppm de V en crudos de petróleo (Adriano 2001). Es empleado en la manufactura del acero, en aleaciones no ferrosas y como catalizador en la industria química. La quema de combustibles ricos en V es una fuente importante de V en suelos (Kabata-Pendias & Pendias 1992).

En cuanto a las propiedades de los sedimentos, el porcentaje de **MO**, mostró un patrón de distribución con las mayores concentraciones (2.6-2.8 %) en sitios someros o cercanos a la línea de costa (PC 50, 100 y 200 m de profundidad, Anexo 1.G). Estudios realizados en el GoM han reportado porcentajes de MO menores a los aquí registrados, como en los sedimentos superficiales de la desembocadura del Río Panuco al norte de Veracruz, en la zona sur del área de estudio de este trabajo, entre 0.42 y 0.74 % (Hernández-Hernández 2005), y entre 0.2 y 1.4 % (Ávila-Chávez 2006); en la desembocadura del Río Soto la Marina, Tamps. entre 0.9 y 1.7 % (Escobar *et al.* 1999), y frente al Río Coatzacoalcos, Ver. en dos núcleos sedimentarios fueron menores a 1 % (Ramos-Vázquez *et al.* 2017).

Gran parte de la composición de la MO es el CO oxidable, el cual es el que comúnmente se analiza en las muestras de sedimentos; en este sentido y con fines comparativos los valores de CO de este estudio estuvieron entre 0.19 y 1.65 % ($\bar{X}_{93}=1.08 \pm 0.23$). Para sedimentos del GoM se ha registrado un promedio de CO de 1.05 ± 0.54 %, mediana de 0.97, mínimo de 0.02 y máximo de 3.67 %, desde la plataforma continental de Tamaulipas hasta Yucatán (Valdés-Lozano *et al.* 2017). Se ha estimado que solo del 1 al 0.01 % de la producción primaria es almacenada en el fondo de los sedimentos marinos. La fracción depende de un gran número de parámetros que incluyen el nivel de productividad primaria, profundidad, concentración de oxígeno en la columna de agua y en la superficie de los sedimentos (por la actividad bentónica), el tamaño de la partícula, la adsorción a las superficies minerales y la porosidad de los sedimentos. Del CO que es almacenado en los sedimentos del fondo marino el 90 % es acumulado en los márgenes continentales (Hedges & keil, 1995), mientras que, en el océano abierto, los valores de carbono son menores a 0.25 % (Calvert 1987). Esto es congruente con las mayores concentraciones de MO registradas en este estudio en sitios someros.

En cuanto a las variables utilizadas como *proxies* para dilucidar la fuente y destino de la MO en ambientes acuáticos (Gordon & Goñi 2003, Wu *et al.* 2007), los valores isotópicos de $\delta^{13}\text{C}$ fueron ligeramente más empobrecidos (~ -21 ‰) y los de $\delta^{15}\text{N}$ más enriquecidos (~ 5 ‰) en sitios cercanos a la costa (PC 50 y 100 m de profundidad), principalmente en los transectos I, II, III, IV; y en sitios de PC, TCS y TCI en los transectos V y VI (Anexos 1.I y 1.J). En general, la MO terrestre posee un $\delta^{13}\text{C}$ y $\delta^{15}\text{N}$ empobrecidos en comparación con la MO marina (Vizzini *et al.* 2005). La composición isotópica del fitoplancton marino en mares templados varía de -19.1

‰ a -22 ‰ para $\delta^{13}\text{C}$ (Gearing *et al*/1984) y de 3.0 ‰ a 12.0 ‰ para $\delta^{15}\text{N}$ (Wada & Hattori 1991). Las señales isotópicas para el fitoplancton estuarino de acuerdo con la literatura tienen un $\delta^{13}\text{C}$ de -35.0 ‰ a -25.0 ‰ (Boutton 1991) y $\delta^{15}\text{N}$ alrededor de 5 ‰ (Wada & Hattori 1991). La proporción C/N de la MO marina y terrestre es de ~5-8 y >15 respectivamente (Meyers 1997). En ambientes costeros se podrían esperar valores de $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$ y C/N fuera de los rangos establecidos para fitoplancton y plantas terrestres, ocasionados por la mezcla de MO de diferentes fuentes (Lamb *et al*/2006). En este trabajo el promedio de la proporción C/N fue de 8.6 y este valor en conjunto con el valor promedio de los isótopos estables de C y N (-21 y ~5 respectivamente) podrían estar indicando una fuente mixta de la MO principalmente en sitios someros hacia el norte del área de estudio, donde se presentaron los valores de $\delta^{13}\text{C}$ más empobrecidos y los de $\delta^{15}\text{N}$ más enriquecidos (Anexos 1.I y 1.J).

El **CI** a diferencia de la MO, mostró las mayores concentraciones en PCI $\geq 1,500\text{m}$ de profundidad (~2.5 %), y cuya fuente podría ser autigénica. El carbonato de calcio es un componente importante en los sedimentos marinos y generalmente es de tipo marino-biogénico, es decir, esqueletos y conchas (Broecker, 1974). En sedimentos someros, la disolución de carbonatos ocurre en el agua intersticial debido a la oxidación del COT sedimentario, principalmente en regiones del océano altamente productivas (Martin y Sayles 1999; de Villiers 2005). En las zonas someras del talud el mayor aporte a la sedimentación carbonatada corresponde a macro-invertebrados, a medida que aumenta la profundidad la microbiota pelágica pasa a tener un papel fundamental, especialmente los foraminíferos planctónicos y los cocolitos (Núñez-Useche *et al.* 2014). Las concentraciones reportadas aquí son congruentes con un ambiente donde la principal fuente de sedimento es continental, ya que un estudio realizado en el GoM donde las muestras abarcan desde Tamaulipas hasta Yucatán las concentraciones de CI tuvieron un promedio de 37.84 ± 25.06 %, debido a las altas concentraciones en la plataforma continental de Yucatán (Valdés-Lozano *et al.* 2017). Balsam y Beeson (2003) observaron que la cantidad de carbonato de calcio en los sedimentos aumenta del noroeste al sureste del GoM (con contenidos de $\text{CaCO}_3 > 75$ % en las plataformas de Florida y Yucatán), distribución que está fuertemente influenciada por el aporte de material terrígeno de los ríos Grande y Mississippi.

Dentro del mismo carácter espacial hasta aquí discutido, latitudinalmente no se observó algún patrón de distribución definido para las diferentes variables, excepto para los valores de $\delta^{13}\text{C}$ más empobrecidos y los de $\delta^{15}\text{N}$ más enriquecidos hacia el norte, como se mencionó antes.

Temporal o estacionalmente (época) las concentraciones de Limos, las Arcillas y Fe mostraron una distribución homogénea en los sitios muestreados en verano e invierno. En cuanto a los metales Co, Cr, Ni y V, los cuatro coincidieron en presentar concentraciones más altas en invierno de 2012 y más bajas en verano, posiblemente como resultado de los eventos hidrodinámicos sobresalientes en esta época. En verano, la presencia del huracán "Alex" que tocó las costas del estado de Tamaulipas a principios de julio de 2010 con categoría 2 (CONAGUA 2012), pudo haber provocado las menores concentraciones de metales con la resuspensión de sedimentos en PC. Aunque cabe señalar que independientemente de este evento los valores del V fueron notablemente mayores en invierno de 2012 aún en TCI.

Respecto a los huracanes, algunos autores han establecido que su paso en sitios someros como estuarios y zonas costeras, modifica drásticamente la distribución de los sedimentos. Tal es el caso de los estuarios someros microtidales del GoM, donde la fuerza de los vientos y las corrientes han modificado el transporte de los sedimentos barriendo los sedimentos bentónicos y resuspendiendo materiales (Turner *et al.* 2006; Park *et al.* 2007; Chen *et al.* 2008).

Existen estudios sobre el efecto de huracanes en la distribución de metales en sedimentos superficiales en zonas costeras, como el realizado en Nueva Orleans EUA, antes y después del huracán Katrina que tocó la costa del Mississippi en agosto de 2005 con categoría 3. A pesar de que no registraron diferencias significativas en la concentración de metales tóxicos (Pb, Cd, Cu, Cr, y V) antes y después, si registraron una disminución en la concentración de los metales Pb, Cd y Cu y un aumento en la concentración de Cr y V posteriores al huracán (Su *et al.* 2008). La disminución en la concentración de los primeros estuvo relacionada con la dilución por inundación, y el aumento en la concentración de los segundos, la atribuyeron a su intenso empleo en la industria en zonas aledañas (Marsh & McInerney 2003), así como posiblemente a que el V es abundante en el petróleo crudo y el Cr es usado como aditivo en la gasolina (Du *et al.*, 1997, Lazaridis *et al.* 2003). Los resultados del estudio de Su y colaboradores (2008) son congruentes con los de este trabajo al haber registrado

menores concentraciones de metales en sedimentos superficiales inmediatamente después del paso del huracán Alex.

La concentración de MO al igual que los metales, presentó valores más altos en invierno de 2012, que en verano posiblemente también por la resuspensión de sedimentos en esta época.

Los valores isotópicos del C y N se encontraron más empobrecidos para el $\delta^{13}\text{C}$, y más enriquecidos para el $\delta^{15}\text{N}$ en verano que en ambos inviernos, (Anexos 1.I y 1.J). Ambos casos podrían estar relacionados con el aumento en la descarga de los ríos y el aporte continental de MO en verano.

En la distribución del CI no se observó alguna diferencia temporal, probablemente por su distribución mayoritaria en sedimentos de TCI, donde hay menor resuspensión de sedimentos por efecto de los fenómenos meteorológicos.

Adicionalmente se realizó una recopilación de concentraciones de metales en sedimentos costeros, con el fin de compararlas con los promedios registradas en este trabajo (Tabla 5). El Co se encontró dentro del rango observado (14.3 $\mu\text{g/g}$). El Cr (73.73 $\mu\text{g/g}$) estuvo por encima del 66 % de los valores reportados y solo por debajo del 33 % (Tabla 5). Para este metal es importante recalcar que el promedio de su concentración duplicó el valor registrado por Ponce-Vélez *et al.* (2006) para la misma área de estudio, aun así, no rebasó el nivel de fondo para la UCC (92 $\mu\text{g/g}$, tabla 5). En la PC del SE del GoM la presencia de Cr se atribuyó al aporte por parte del Río Grijalva, Tab., por haberse comportado de igual forma que el aluminio, elemento refractario litogénico (Rosales-Hoz *et al.* 1994). Frente a la desembocadura del Río Papaloapan, concentraciones enriquecidas de Cr en verano, estuvieron relacionadas con estructuras volcánicas de la región volcánica Los Tuxtlas en el estado de Veracruz (Rosales-Hoz; *et al.* 2015). En cuanto a la concentración del Ni (35.99 $\mu\text{g/g}$) se encontró por debajo del 17 % de los valores observados, y por encima del 82 %, sin rebasar el nivel de fondo de la UCC (47 $\mu\text{g/g}$, tabla 5). El valor promedio de V estuvo por encima del 100 % de los trabajos revisados, es importante resaltar que incluso rebasó las concentraciones de V registradas en sedimentos superficiales del SE del GoM (Armstrong-Altrin & Machain-Castillo 2016) y de la desembocadura del Río Papaloapan (Rosales-Hoz *et al.* 2015) (Tabla 5), mismas que se relacionaron con la litología de la zona.

Tabla 5. Cuadro comparativo de las concentraciones de metales en sedimentos superficiales de diversas regiones costeras y oceánicas de México y del mundo.

	Sedimentos		Co	Cr	Ni	V	
1	Sedimentos superficiales de PC y TC NW GoM. \bar{X} de los tres cruceros		14.34	73.73	35.99	131.19	Este estudio
2	Desembocadura Río Pánuco. \bar{X} de los núcleos sedimentarios	N-47 N-93	14 12.5	43 57.1	17.5 23	80 107	Celis Hernández H. 2018
3	Estrato superior de los núcleos sedimentarios. SW GoM	GM6 GM7	26.2 18.8	73.1 65	23 13.6	116 103.9	Anaya-Gregorio <i>et al.</i> 2018
4	Plataforma Pacífico Central mexicano		20	46	32	128	Marmolejo-Rodríguez <i>et al.</i> 2016
5	Estrato superior de núcleos sedimentarios SW GoM	1 2	18.6 15.2	65.1 56.9	15.4 31.9	124.0 107.7	Armstrong-Altrin & Machain-Castillo 2016
6	Promedio estrato superior núcleos sedimentarios. SW GoM		16.16	59.34	22.84	107.36	Armstrong-Altrin <i>et al.</i> 2015a.
7	Boca del Río Papaloapan		15.31	16.24	18.78	117.06	Rosales-Hoz <i>et al.</i> 2015
8	Laguna de Términos				13.5-164	9-61	Magallanes-Ordóñez <i>et al.</i> 2015
9	Playa de Acapulco			17.86	3.41		Jonathan <i>et al.</i> 2011
10	PC Tamaulipas, GoM			37	26.8		Ponce Vélez <i>et al.</i> 2006
11	Plataforma de Campeche				0.56-76.9	15.6-117.5	Macías-Zamora <i>et al.</i> 1999
12	PC del SE del GoM			66-366			Rosales-Hoz <i>et al.</i> 1994
13	Laguna de Términos		12.3	47.2	50.9		Ponce-Vélez y Botello 1991.
14	Playa Kerala India			80.94	35.13		G. Suresh <i>et al.</i> 2015
15	Liaodong Bay			46.4	22.5		Hu <i>et al.</i> 2013b
16	Coastal Bohai Bay			101	31.8		Gao & Chen 2012
17	Yangzhong city, Yangtze River		16.4	94.5		122.16	Zhou J. <i>et al.</i> 2008
18	Changjiang Estuary			78.9	31.8		Zhang <i>et al.</i> 2009
19	Arabian Gulf			38	30		Basaham & El-Sayed 1998
20	UCC		17.3	92	47	97	Rudnick & Gao, 2003

Los análisis hasta aquí realizados permiten explorar las variables y se aproximan al comportamiento de las mismas observado en el área de estudio. Para satisfacer o cumplir con los objetivos de este trabajo es necesario realizar otras pruebas que permitan conocer el grado de contaminación por metales relacionados con la composición y extracción del petróleo, así como su principal fuente.

FASE II.- ANÁLISIS DE CONTAMINACIÓN POR METALES EN SEDIMENTOS

Para conocer si la presencia de los metales Co, Cr, Ni y V en el área de estudio se debe a una fuente antrópica o natural, como fuente principal, se emplearon los estimadores geoquímicos Factor de enriquecimiento (FE) e Índice de geoacumulación (Igeo)

1. Factor de enriquecimiento (FE)

El FE permite descartar que la presencia de metales en sedimentos sea de origen antrópico al mismo tiempo que evalúa el estado de contaminación ambiental. El cálculo se hace mediante la siguiente fórmula:

$$FE = \left[\left(\frac{M}{Fe} \right)_{muestra} \right] / \left[\left(\frac{M}{Fe} \right)_{corteza} \right]$$

Donde:

M y Fe *muestra*, son las concentraciones del metal y hierro como elemento normalizador presentes en la muestra, y el M y Fe *corteza* son las concentraciones de referencia o niveles de fondo. El cálculo considera un elemento normalizador para eliminar la dilución por sedimentos. Entre los elementos frecuentemente usados como normalizadores están el Al y el Fe (Kennett & Weisberg, 1999; Schiff & Weisberg 1999) por ser refractarios y ser de los más abundantes en la corteza terrestre. En este estudio se empleó al Fe como elemento normalizador en lugar del Al por su presencia homogénea en los tres cruceros en todos los sitios muestreados, además de que el Fe obtuvo una correlación positiva ligeramente más alta con las Arcillas ($r=0.26$) que el Al ($r=0.11$). Se utilizaron los niveles de fondo de la corteza continental superior propuesta por Rudnick & Gao (2003) (Tabla 5); estos datos se han usado en diversos estudios y compilaciones recientes (Gaschnig *et al.* 2016).

Se han establecido diferentes propuestas de niveles de fondo de los metales traza para la UCC bajo diferentes criterios, como la basada en el esquisto canadiense (Wedepohl, 1995), aunque también se ha mencionado que este no es representativo de la abundancia de los elementos de transición en la corteza continental superior

ya que gran parte de las rocas volcánicas máficas ya han sido removidas del esquistos y proponen a los sedimentos clásticos de grano fino y a las rocas sedimentarias para inferir la composición promedio (McLennan 2001, Hu & Gao 2008). Determinar que niveles de fondo utilizar no es una tarea fácil, porque además la composición geoquímica de los sedimentos varía de acuerdo con la composición del material parental en la localidad. Rudnick & Gao (2003) hicieron una recopilación de los niveles de fondo propuestos por diferentes autores para los metales de transición y obtuvieron un valor promedio con un intervalo de confianza 1σ y sobre esta propuesta de niveles de fondo para la UCC se basó el presente trabajo.

Debido a que no existe un sistema único de clasificación de contaminación o categorización del grado de contaminación basado en la metodología del FE que haya sido aceptado, en este trabajo se empleó la clasificación propuesta por Grousset *et al.* (1995), donde un valor de FE < 2 es considerado litogénico y ≥ 2 es considerado de fuente antrópica.

El FE de los metales se calculó para cada sitio muestreado de los tres cruceros oceanográficos ($n=93$) y se analizaron los resultados de forma resumida (promedios) y detallada de acuerdo con los criterios de evaluación planteados en la tabla 5: época (**E**), profundidad o distancia hacia la costa (**Z**), y latitudinal o influencia de los ríos (**L**).

Para el análisis que consideró los promedios, los resultados indicaron valores de FE menores a 2, o litogénicos para los metales Co, Cr, Ni y V de acuerdo con los tres criterios de evaluación (E, Z y L) (Anexo 3.A). Los resultados del FE estimados para Co, Cr y Ni, de forma detallada (sitios específicos) de los tres cruceros realizados, indicaron ser litogénicos (FE < 2) al igual que los de V para las campañas oceanográficas de verano 2010 e invierno 2011. En el caso de los resultados de V correspondientes al invierno 2012, el 33.3 % de las estaciones analizadas, tuvo un FE correspondiente a fuentes antrópicas (FE ≥ 2) (Anexo 3.B). Los siguientes diagramas de caja muestran este comportamiento en las dos épocas climáticas (criterio E) (Fig. 11).

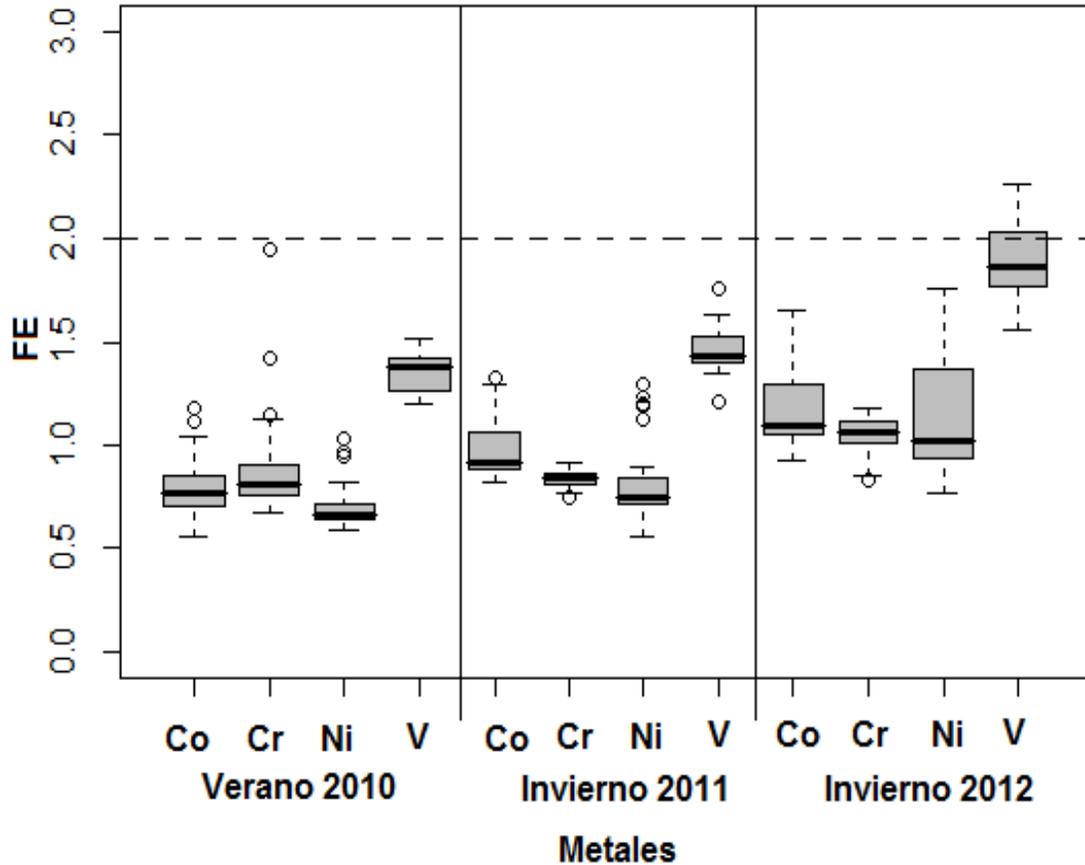


Figura 11. Factor de enriquecimiento (FE) de Co, Cr, Ni y V en sedimentos superficiales de plataforma y talud continental del NW del GoM para cada crucero realizado (verano de 2010 e inviernos de 2011 y 2012).

Al considerar la profundidad (criterio Z) el V antrópico se manifestó de la siguiente forma; de los sitios de PC \leq 200m en el 16.6 %, de los sitios de TCS \sim 500 m en el 33.3 %, y de los sitios de TCI arriba de 500m en el 66.6 % (Figs. 12 y 14, Anexo 3.B).

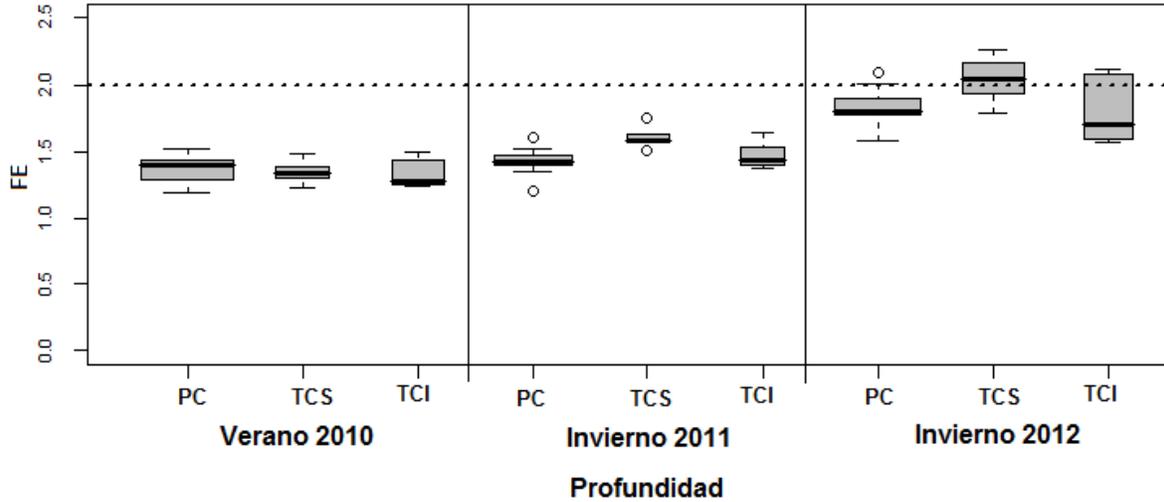


Figura 12. Factor de enriquecimiento (FE) de V en sedimentos superficiales de plataforma y talud continental del NW del GoM, agrupados según profundidad (PC, TCS, TCI), para cada crucero realizado (verano de 2010 e inviernos de 2011 y 2012).

De acuerdo con la distribución latitudinal norte-sur (criterio L), los transectos I y II del RB; y los transectos III y IV del RSF tuvieron V antropogénico en el 60 % los sitios y en el 41.6 % de los sitios respectivamente, los transectos V y VI tuvieron un FE litogénico (Figs. 13 y 14, Anexo 3.B).

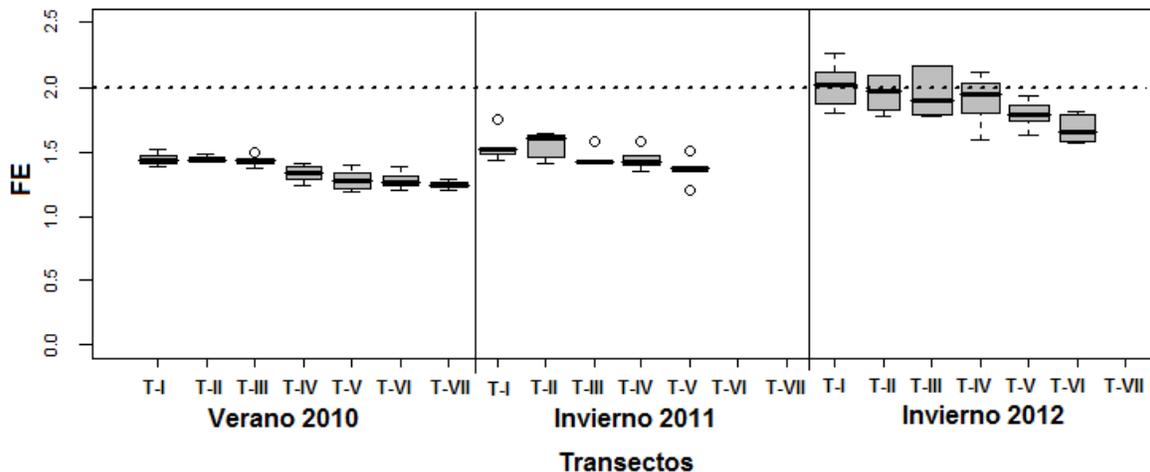


Figura 13. Distribución latitudinal del FE de V en sedimentos superficiales de plataforma y talud continental del NW del GoM para cada crucero realizado (verano de 2010 e inviernos de 2011 y 2012).

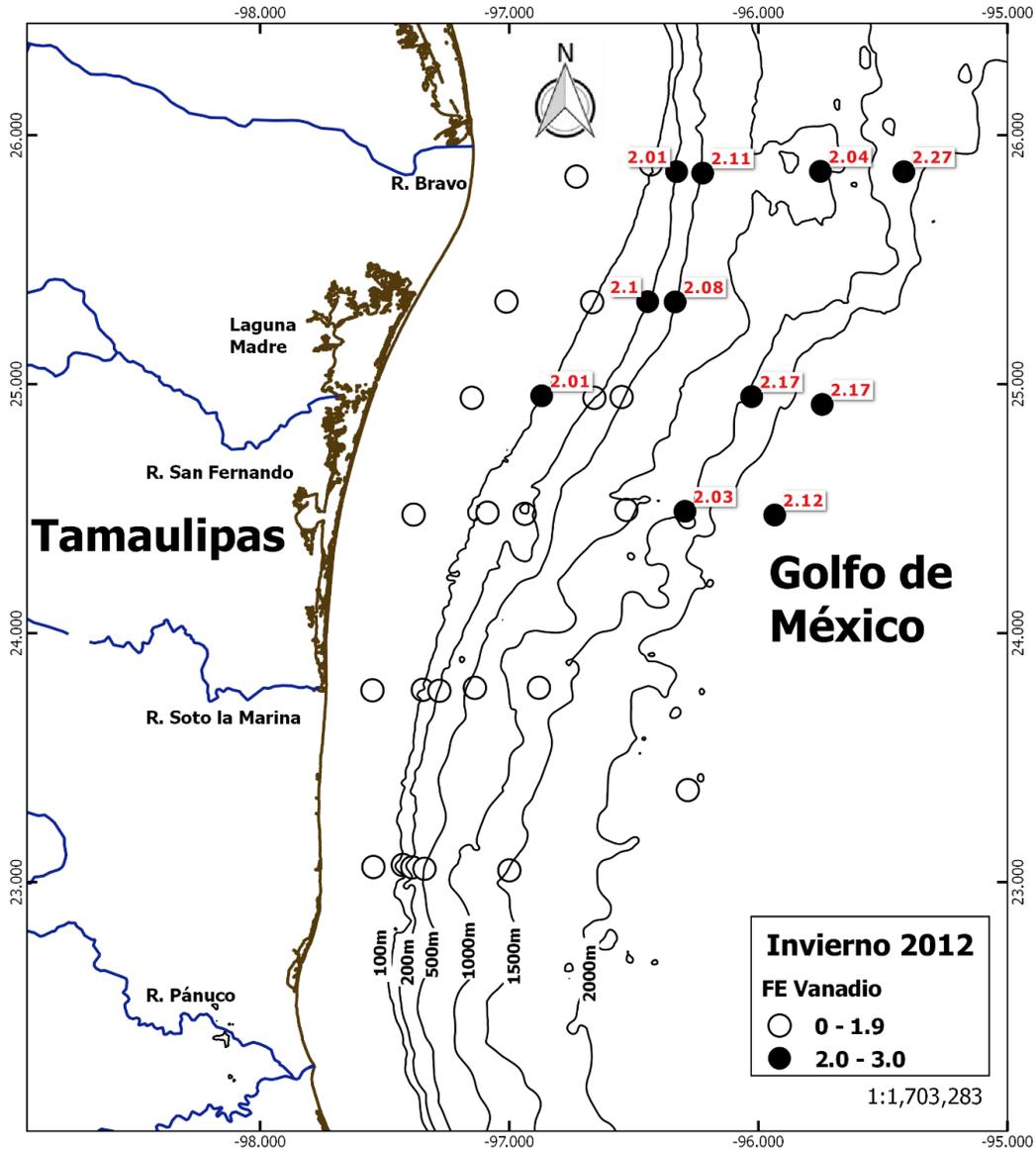


Figura 14. Factor de enriquecimiento (FE) de V en sedimentos superficiales de plataforma y talud continental del NW del GoM muestreados en invierno de 2012.

No obstante, para ser concluyentes sobre el origen de los metales, particularmente del V, es importante considerar toda la información geológica posible del lugar de estudio. Investigaciones recientes sobre la procedencia de sedimentos terrígenos en el GoM resaltan que son derivados de rocas andesíticas y basálticas localizadas a lo largo de las áreas costeras de la región; estas rocas presentan altas concentraciones de elementos ferro-magnesianos como Cr, Ni y V (Armstrong-Altrin & Machain-Castillo 2016). Esta composición podría contribuir a las altas concentraciones de V en esta región marina.

2. Índice de geoacumulación (Igeo)

El Igeo es un método utilizado para evaluar el nivel de contaminación por metales en sedimentos comparando las concentraciones actuales con las preindustriales (Zhang & Lui 2002, Zhao *et al.* 2016, Xu *et al.* 2016). El cálculo se hace mediante la siguiente fórmula:

$$I_{Geo} = \log_2\left(\frac{C_n}{(1.5 * B_n)}\right)$$

Donde:

C_n es la concentración del metal (n) a examinar, B_n es el nivel de fondo del metal (n), 1.5 es el factor de corrección del nivel de fondo por efectos litológicos.

Se utilizaron los niveles de fondo de Rudnick & Gao (2003) y el índice se evaluó de acuerdo con la clasificación de Müller (1981) (Tabla 6).

Tabla 6. Clasificación de Müller (1981) para el índice de geoacumulación (Igeo).

Valor de Igeo	Clase	Calidad de los sedimentos
≤ 0	0	No contaminado (NC)
0-1	1	De no contaminado a moderadamente contaminado (NC-MC)
1-2	2	Moderadamente contaminado (MC)
2-3	3	De moderadamente contaminado a altamente contaminado (MC-AC)
3-4	4	Altamente contaminado (AC)
4-5	5	De altamente contaminado a extremadamente contaminado (AC-EC)
>5	6	Extremadamente contaminado (EC)

De forma análoga que para el FE, se evaluó el Igeo de Co, Cr, Ni y V en cada sitio muestreado de los tres cruceros oceanográficos (n=93) y se analizaron los resultados de forma resumida (promedios) y detallada de acuerdo con los criterios de evaluación planteados en la tabla 5: época (**E**), profundidad o distancia hacia la costa (**Z**), y latitud o influencia de los ríos (**L**).

Los resultados de Igeo para las concentraciones promedio de Co, Cr, Ni y V indicaron que los sedimentos se clasificaron como NC (clase 1, Igeo < 0) por estos elementos de acuerdo con los tres criterios de evaluación (Anexo 4.A).

Sin embargo, los datos específicos o de forma detallada del Igeo para V señalaron que diversas muestras de sedimentos se clasificaron como tipo 2, es decir, entre NC

y MC para los muestreos de invierno 2011 (32 % de las estaciones) e invierno 2012 (51.5 % de los sitios) (Figs. 15 y 18, Anexo 4.B).

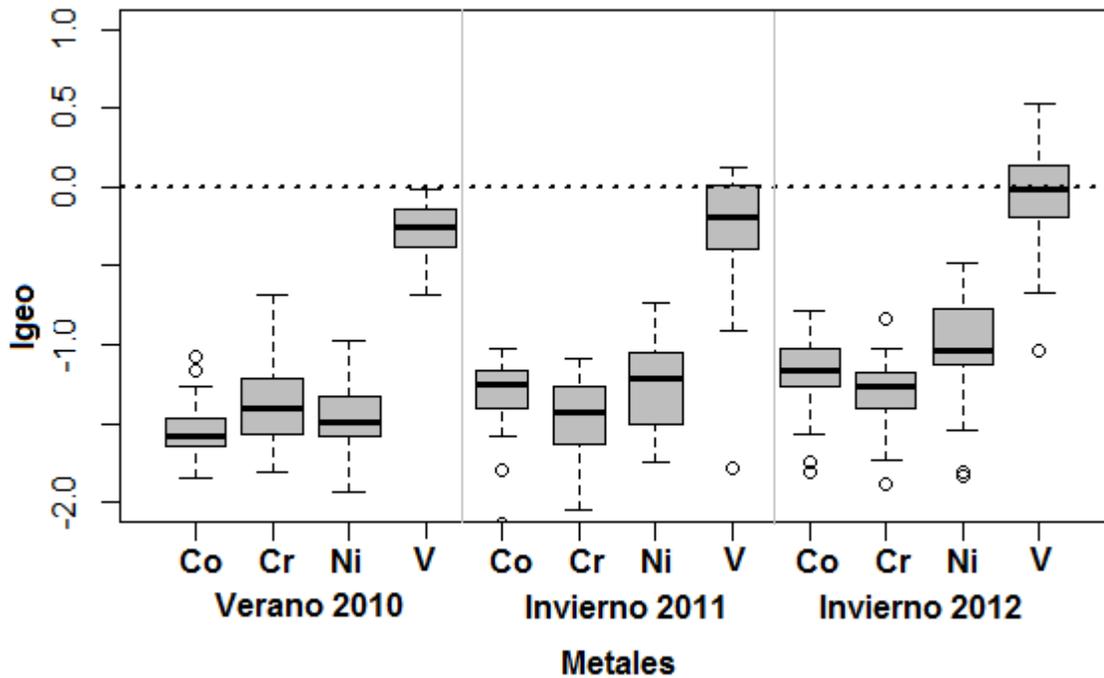


Figura 15. Índice de geoacumulación (Igeo) de Co, Cr, Ni y V en sedimentos superficiales de plataforma y talud continental del NW del GoM para cada crucero realizado (verano de 2010 e inviernos de 2011 y 2012).

Al considerar la profundidad de los muestreos de invierno, los sitios de la PC ($\leq 200\text{m}$) tuvieron 33 % (2011) y 55 % (2012) de sedimentos tipo 2 por sus valores de Igeo; para el talud continental, las estaciones muestreadas del TCS (profundidades de $\sim 500\text{m}$), presentaron 60 % (2011) y 50 % (2012) de sedimentos NC-MC y aquellos sitios ubicados en el TCI ($> 500\text{m}$), tuvieron 44 % en esta categoría para el invierno de 2012 (Figs. 16 y 18, Anexo 4.B).

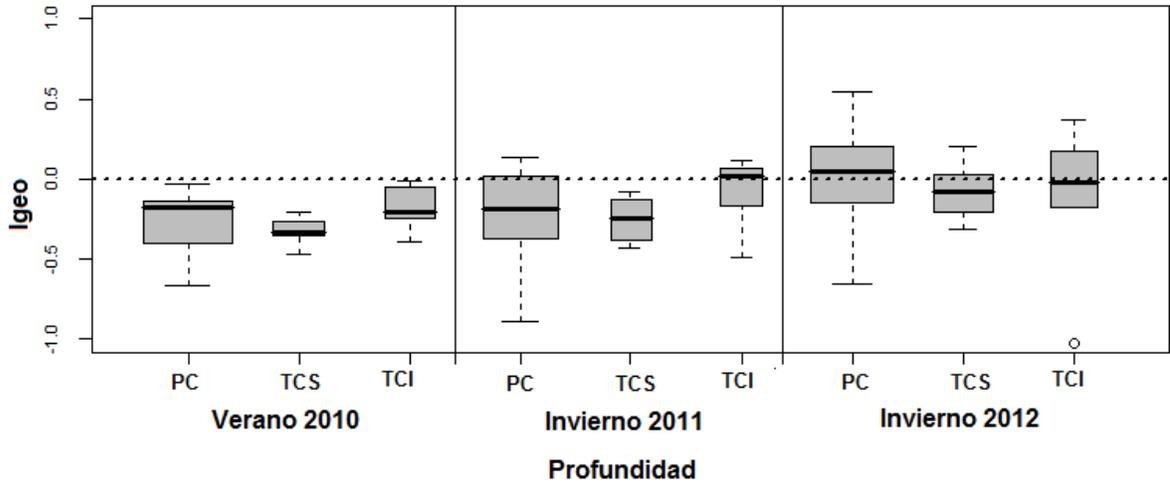


Figura 16. Índice de geoacumulación (Igeo) de V en sedimentos superficiales de plataforma y talud continental del NW del GoM, agrupados según profundidad (PC, TCS, TCI), para cada crucero realizado (verano de 2010 e inviernos de 2011 y 2012).

La distribución latitudinal del V tipo 2 (NC-MC) observada para el muestreo de invierno 2011 mostró el 30 % de sedimentos en esta categoría entre los transectos I y II, es decir en la zona del RB y el 50 % en los transectos III y IV o en la zona del RSF; para el invierno de 2012 se presentó V sedimentario clase 2 en el 60 % de los sitios de los transectos I y II o del RB, y en el 58 % de los transectos III y IV del RSF, y en el 36 % de los transectos V y VI del RSLM (Figs. 17, 18-A y 18-B; Anexo 4.B).

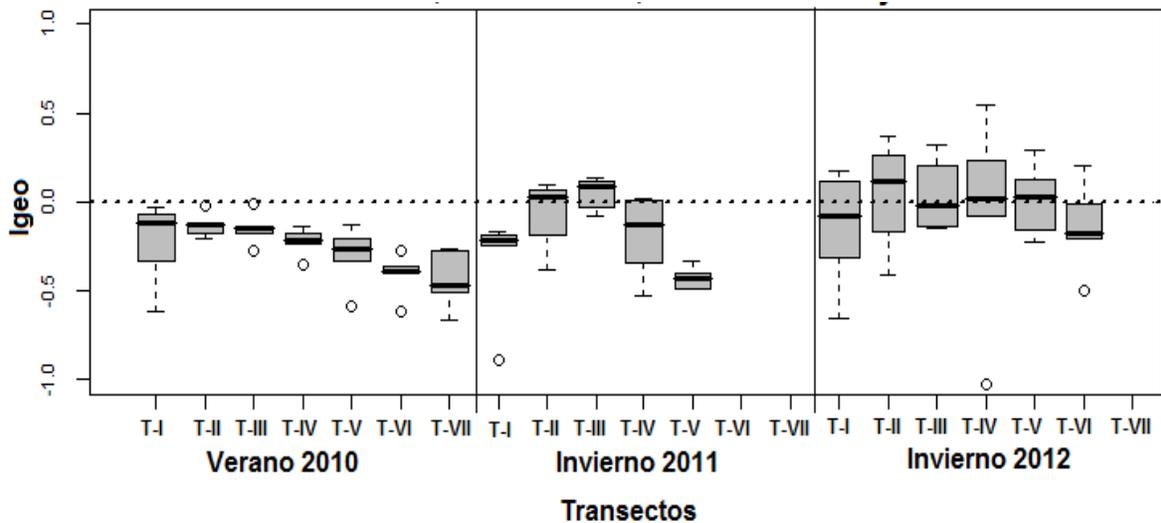


Figura 17. Distribución latitudinal del Índice de geoacumulación (Igeo) de V en sedimentos superficiales de plataforma y talud continental del NW del GoM para cada crucero realizado (verano de 2010 e inviernos de 2011 y 2012).

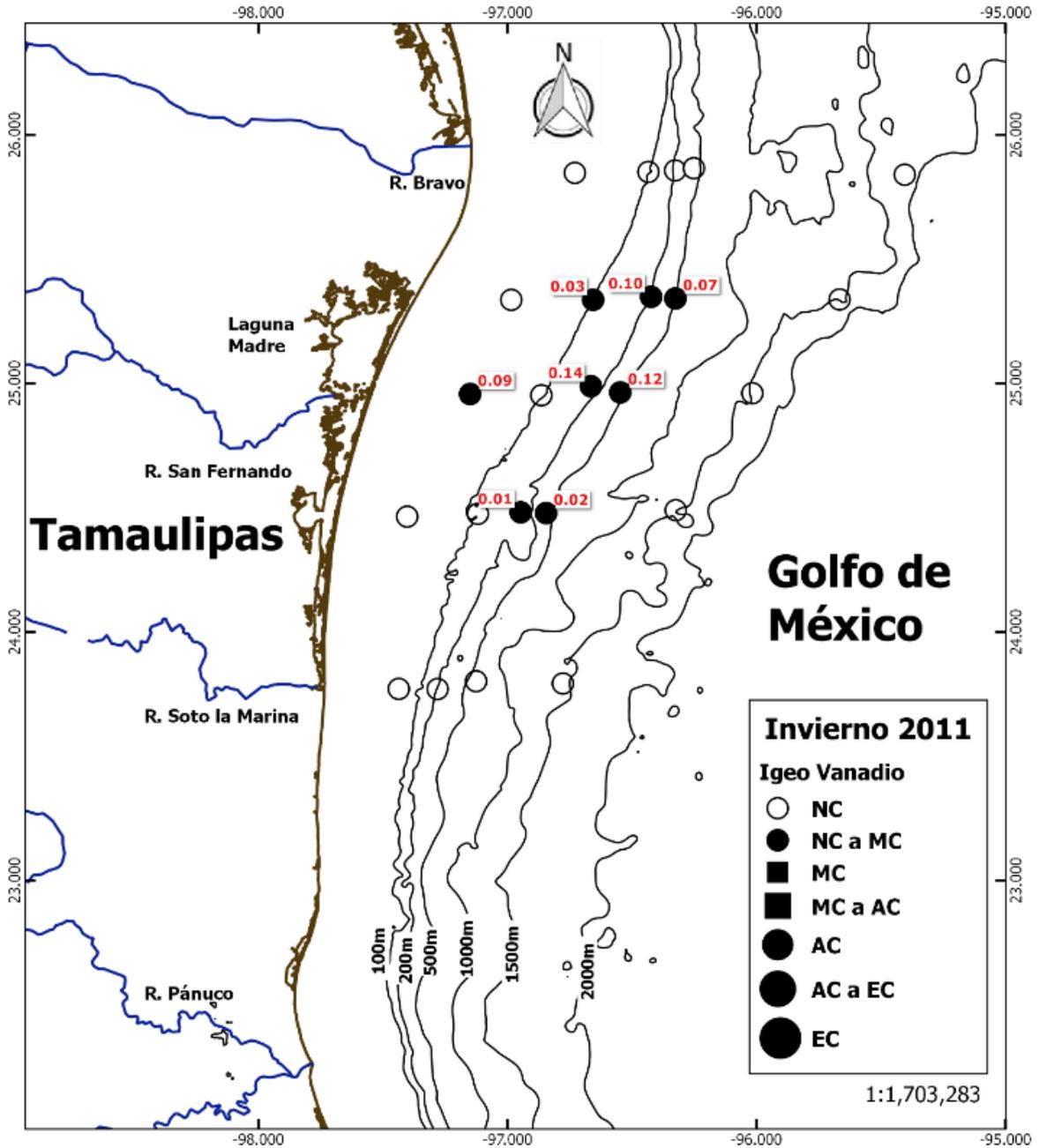


Figura 18-A. Índice de geoacumulación (Igeo) de V en sedimentos superficiales de plataforma y talud continental del NW del GoM del crucero realizado en invierno de 2011.

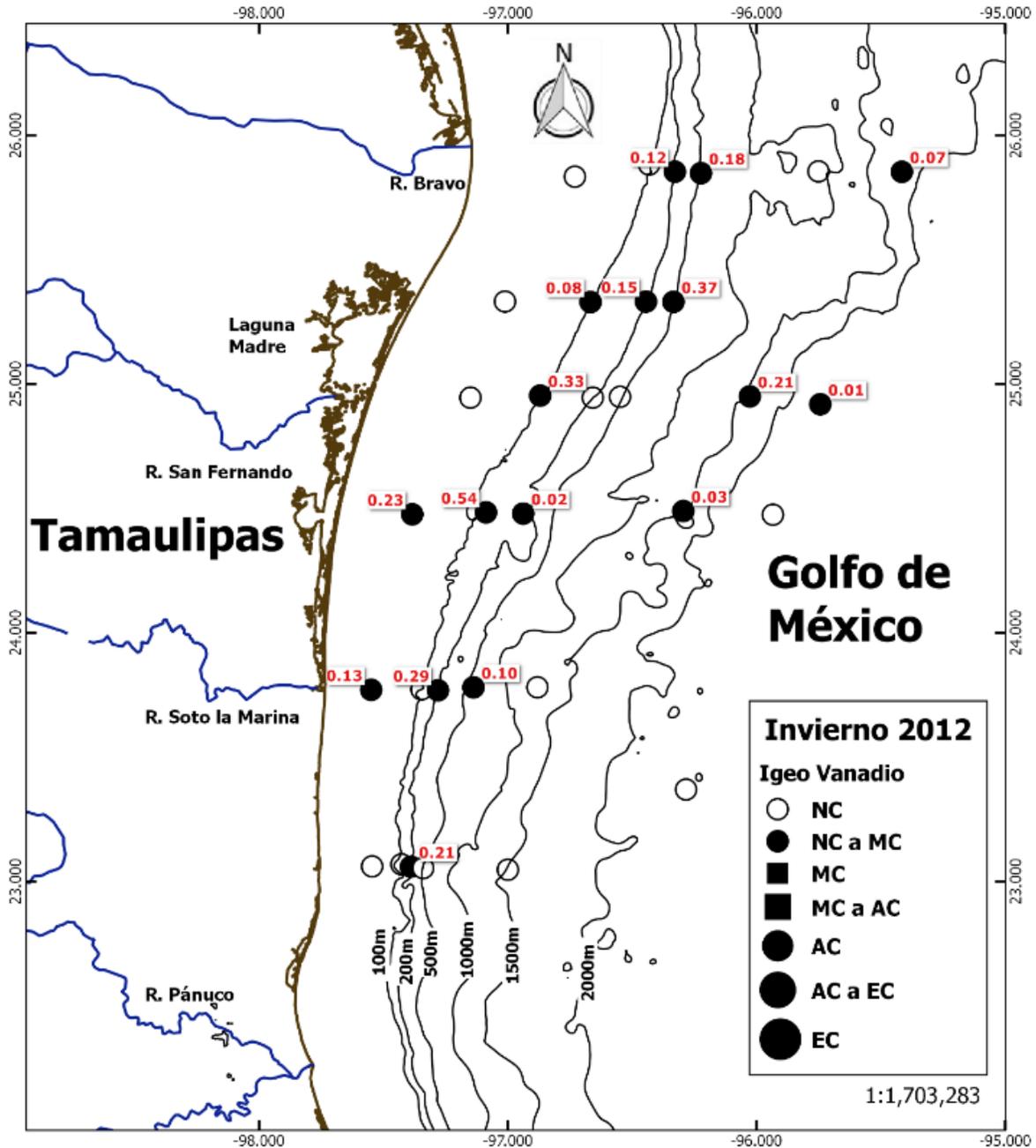


Figura 18-B. Índice de geoacumulación (Igeo) de V en sedimentos superficiales de plataforma y talud continental del NW del GoM del crucero realizado en invierno de 2012.

El FE e IGeo tuvieron resultados congruentes al indicar concentraciones de V antrópicas (FE > 2 e IGeo > 0) en el crucero III. Esta congruencia no se observó en el crucero II, donde todos los sitios tuvieron FE litogénicos o < 2 y en determinados sitios con IGeo positivos (>0) o de NC a MC. Esto podría atribuirse a que los valores

de IGeo son muy cercanos a 0 por lo que podrían descartarse de esta categoría (Fig. 18).

En términos generales los análisis detallados de FE e Igeo de los metales Co, Cr y Ni en el área de estudio indicaron ser de fuente natural en las dos épocas de estudio, a diferentes profundidades y latitudes, excepto para el V que en los cruceros correspondientes a la época de invierno (2011 y mayoritariamente en 2012) se clasificó como de origen antrópico principalmente en sitios de TCS y TCI (33.3 % y 66 % respectivamente. Fig. 12) y de NC a MC en sitios de PC, TCS y TCI (55 %, 50 % y 44 %; respectivamente. Fig. 16), latitudinalmente los transectos correspondientes al RB y RSF tendieron a presentar niveles antrópicos (60 % y 41.6 % respectivamente; Fig. 13); y de NC a MC (60 % y 58 % respectivamente; Fig. 17). Este comportamiento del V en los transectos correspondientes al RB y RSF en invierno podría reforzar la premisa de que en verano pudo haber una resuspensión de sedimentos.

Cabe mencionar que para ambos indicadores, FE e Igeo, fue importante la evaluación a detalle donde se pudieron observar los sitios específicos que mostraron un FE > 2 o un Igeo diferente de clase 1, resultados que no se observaron en el análisis resumido (Anexos 2c y 3c). En este sentido, es importante realizar valoraciones numéricas detalladas o específicas para poder registrar tendencias o patrones más cercanos a la realidad en ambientes naturales.

Los análisis hasta aquí realizados han permitido evaluar el comportamiento de cada una de las variables de forma independiente; analizar cómo se comportan en conjunto estacional y temporalmente podría dar un indicio más cercano de la procedencia, así como de los patrones que intervienen en la distribución de los metales Co, Cr, Ni y V.

FASE III.- ANÁLISIS ESTADÍSTICO MULTIVARIADO

1. PERMANOVA

El análisis estadístico multivariado, a diferencia del univariado, permite evaluar más de una variable simultáneamente, haciendo frente no solo a las variables influyentes sino también a la relación que las variables tienen entre sí. Aplicar este tipo de métodos en estudios ecológicos es de suma importancia ya que, en ambientes naturales, el comportamiento de determinadas variables, depende de una amplia serie de factores que operan a diversas escalas espaciales y temporales (Anderson 2001).

El Análisis Multivariado con Permutaciones (PERMANOVA), entendiéndose como permutación a cada una de las diferentes ordenaciones que se pueden hacer con n elementos, considera estas particularidades de los ambientes naturales y dentro de sus implicaciones están el no considerar una distribución normal para cada una de las variables, el no requerir una distancia euclidiana para el análisis y la no independencia entre variables (Anderson 2001). Este método evalúa la hipótesis nula usando permutaciones de las observaciones (Edgington 1995; Manly 1997). La precisión de *P-value* va a incrementar en conjunto con el número de permutaciones (Manly 1997).

Además de las concentraciones de los metales Co, Cr, Ni y V, se sometieron al análisis las variables: Fe, Limos, Arcillas, MO, CI, CT, $\delta^{13}\text{C}$ y $\delta^{15}\text{N}$.

Previo al PERMANOVA se realizaron análisis de escalamiento multidimensional (nMDS- nonmetric multidimensional scaling) para visualizar los patrones en la distribución espacial de los datos con respecto a la época, profundidad y latitud (factores). Los nMDS mostraron una separación entre los datos con respecto principalmente a la época, y la profundidad (Figs. 19.A y 19.B). La latitud no mostró un patrón claro (Fig. 19 C).

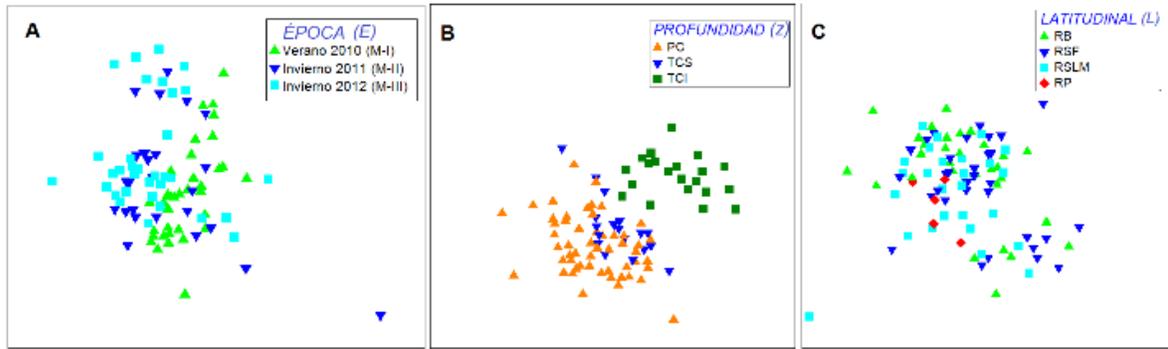


Figura 19. nMDS de variables en sedimentos superficiales de plataforma y talud continental del NW del GoM. Verano de 2010 e inviernos de 2011 y 2012. Factores ÉPOCA (A), PROFUNDIDAD (B), y LATITUD (C).

Con el PERMANOVA se corroboraron estos resultados y se evaluaron las hipótesis nulas de diferencias entre épocas (E), profundidades (Z) y latitudes (L) (factores), con los siguientes niveles cada uno:

ÉPOCA: M-I, M-II y M-III

PROFUNDIDAD: PC, TCS y TCI

LATITUD: RB, RSF, RSLM y RP.

El PERMANOVA, se realizó con el método “**Main test**” con un total de 9,999 permutaciones. Los resultados mostraron diferencias estadísticamente significativas principalmente entre épocas, y profundidades ($F=11.8$ y $F=21.2$ respectivamente) ($p<0.05$), (Tabla 7).

Tabla 7.- Resultado de PERMANOVA para las variables de estudio. Factores empleados: Época, Profundidad y Latitud. Df= grados de libertad, MS= cuadrados medios, P=valor de p, R=rechazada. Signif 0.00. Asterisco (*) = diferencias estadísticamente significativas

Factor	df	MS	F	P	Componente de variación estimada	Ho
Época	2	76.29	11.80	0.0001*	2.27	R
Profundidad	2	137.28	21.20	0.0001*	4.90	R
Latitud	3	32.817	5.06	0.0001*	1.24	R

Mediante el método "**Pair wise test**" se evaluó a que pares se debieron estas diferencias (Tabla 8). Los resultados indicaron que M-I es significativamente diferente de los cruceros M-II y M-III ($p < 0.05$), y que M-II es también diferente de M-III ($p < 0.05$). En cuanto a la profundidad la zona de PC fue significativamente diferente de las zonas TCS y TCI ($p < 0.05$), y la zona de TCS también fue diferente de TCI ($p < 0.05$). Latitudinalmente la zona del RB fue significativamente diferente de RSF, RSLM, y RP; y el RSF fue diferente de RSLM. Únicamente se aceptó la H_0 entre RSF y RP y entre RSLM y RP, lo cual es congruente geográficamente (Tabla 8).

Tabla 8.- Resultado de PERMANOVA para las variables de estudio. Factores empleados: Época, Profundidad y Latitud. Asterisco (*) significa diferencias estadísticamente significativas. M-I, crucero realizado en verano de 2010; M-II y M-III, cruceros realizados en los inviernos de 2011 y 2012 respectivamente; PC, plataforma continental; TCS, talud continental superior-, TCI, talud continental inferior; RB, Río Bravo; RSF, Río San Fernando; RSLM, Río Soto la Marina; RP, Río Pánuco

Factor	Grupos	P(perm)	Promedio de distancia dentro y entre grupos
ÉPOCA	M-I, M-II	0.0001*	4.79
	M-I, M-III	0.0001*	4.87
	M-II, M-III	0.0042*	4.74
PROFUNDIDAD	PC, TCS	0.0066*	4.10
	PC, TCI	0.0001*	5.70
	TCS, TCI	0.0001*	4.93
LATITUD	RB, RSF	0.0001*	4.69
	RB, RSLM	0.0001*	4.93
	RB, RP	0.0386*	4.40
	RSF, RSLM	0.0009*	4.55
	RSF, RP	0.2592	4.37
	RSLM, RP	0.3866	4.23

De acuerdo con los resultados del PERMANOVA se rechazaron las hipótesis nulas de diferencias entre ÉPOCAS, PROFUNDIDADES Y LATITUDES, y en general indicaron que los dos primeros factores (época y profundidad) son los que tienen mayor relevancia en la distribución de las variables evaluadas. Estos resultados coinciden con los observados en los análisis anteriores (gráficas de barras, análisis univariado, FE, Igeo y nMDS).

Las diferencias entre épocas aquí obtenidas, ratifican lo planteado acerca de la posible relación de la resuspensión de sedimentos con las menores concentraciones de los metales Co, Cr, Ni y V; y del efecto de la descarga continental en los niveles enriquecidos de $\delta^{15}\text{N}$, ambos en sitios de PC en verano de 2010.

Las diferencias entre profundidades también confirman el patrón observado en la distribución de metales como Co y Ni, y el CI cuyas mayores concentraciones se presentaron en los sitios de TCI, en contraste con las mayores concentraciones de Cr y MO, y valores de $\delta^{13}\text{C}$ más empobrecidos y de $\delta^{15}\text{N}$ más enriquecidos en sitios someros (PC).

Las diferencias latitudinales se debieron a los valores más empobrecidos de $\delta^{13}\text{C}$ y de $\delta^{15}\text{N}$ al norte del área de estudio.

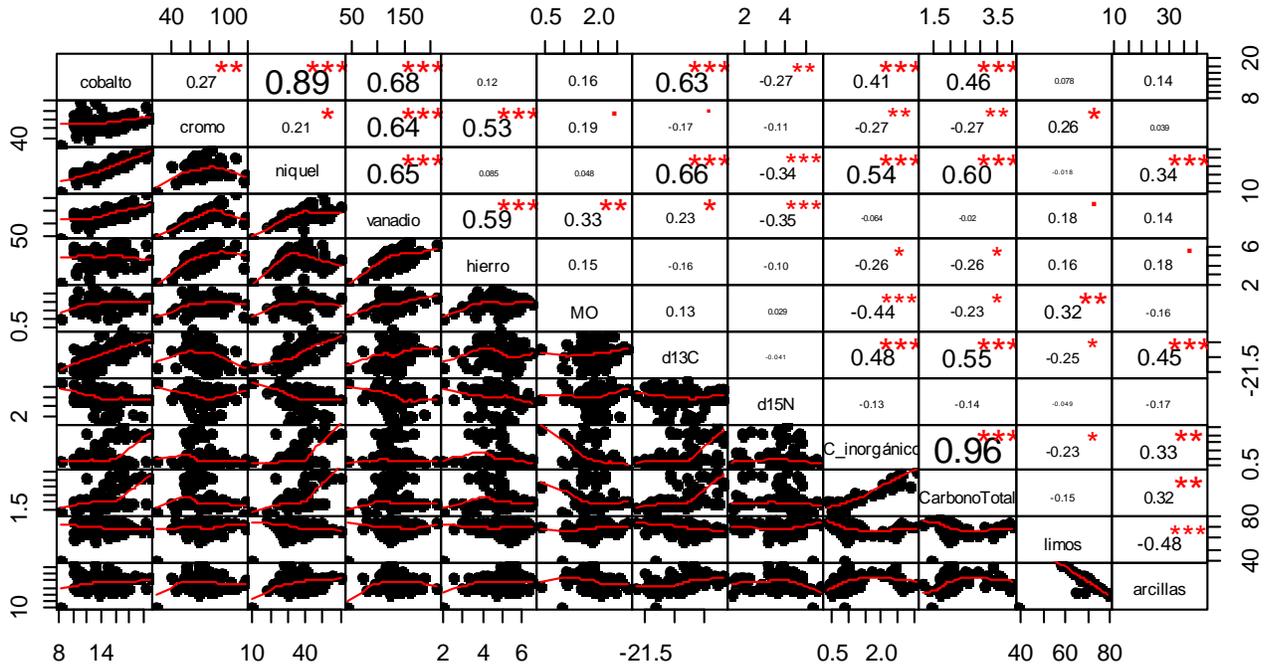
Conocer la relación entre las variables podría contribuir con el conocimiento del origen de los metales en el área de estudio.

2. Análisis de Correlación de Pearson

La manera más sencilla de saber si dos variables están correlacionadas es determinar si covarían, y la medición de esta asociación o covariación se llama correlación (r), puede variar entre -1 y $+1$, ambos extremos indicando correlaciones perfectas, negativa y positiva respectivamente. Un valor de $r=0$ indica que no existe relación lineal entre las dos variables. Una correlación positiva indica que ambas variables varían en el mismo sentido. Una correlación negativa significa que ambas variables varían en sentidos opuestos.

Algunos autores han citado que la correlación positiva significativa entre elementos representa la misma fuente de origen (humana o natural) (Selvaraj *et al.* 2010, Hu *et al.* 2013b, Zamani *et al.* 2014; Bastami *et al.* 2015).

Tabla 9. Matriz de correlación de Pearson de variables en sedimentos de plataforma y talud continental del NW del GoM. Verano de 2010 e inviernos de 2011 y 2012.



En el caso de los metales las correlaciones positivas más significativas se dieron entre Co-Ni (0.89), Co-V (0.68), Ni-V (0.65), V-Cr (0.0.64); y débiles entre Co-Cr (0.27) y Ni-Cr (0.21) (Tabla 9).

Las correlaciones positivas más significativas de los metales con las propiedades de los sedimentos se dieron entre Fe-V (0.59), Fe-Cr (0.53), y débiles entre Fe-Arcillas (0.18), Fe-Limos (0.16) y Fe-MO (0.15). Así mismo ligeramente fuertes entre MO-V (0.33), MO-Limos (0.32); y débiles entre MO-Cr (0.19) y MO-Co (0.16); y Limos-Cr (0.26), Limos-V (0.18) (Tabla 9).

Otras correlaciones positivas significativas se dieron entre $\delta^{13}\text{C}$ -Ni (0.66), $\delta^{13}\text{C}$ -Co (0.63), $\delta^{13}\text{C}$ -CI (0.48), $\delta^{13}\text{C}$ -Arcillas (0.45), $\delta^{13}\text{C}$ -V (0.23); entre CI-Ni (0.54), CI-Co (0.41) y CI-Arcillas (0.33); y entre Arcillas-Ni (0.34), Arcillas-Co (0.14) y Arcillas-V (0.14) (Tabla 9).

El $\delta^{15}\text{N}$ presentó correlación negativa significativa con V, Ni y Co (-0.35, -0.34, -0.27).

De estos resultados resalta la correlación positiva significativa entre las concentraciones de los metales Co y Ni, y débil con el porcentaje de las Arcillas. Esto sugiere una posible misma fuente detrítica o clástica para los tres elementos y su

afinidad con la fracción más fina de los sedimentos durante su transporte, gracias a su elevada superficie de área específica (Bergaya *et al.* 2006, Ruiz-Fernández *et al.* 2014). Sin embargo, la correlación que presentaron Co y Ni con el Fe, considerado como elemento litogénico, fue no significativa y podría indicar la falta de asociación de estos metales con aluminosilicatos (Tzifas *et al.* 2017). Por otro lado, la correlación que a la vez guardan los metales Co y Ni con el $\delta^{13}\text{C}$ y el CI, y estos dos últimos entre sí y con las Arcillas, es congruente con el sitio de depósito que presentan después de su paso a través de la columna de agua en sitios de TCI. De acuerdo con los valores reportados en este trabajo para el $\delta^{13}\text{C}$ y el CI, tanto la MO como los carbonatos depositados en sedimentos de talud continental inferior (TCI) podrían ser de origen mayoritariamente marino (biogénico). La asociación de Co y Ni con el CI y el $\delta^{13}\text{C}$ podría estar indicando los procesos litogénicos que llevan a cabo en común.

En cuanto a las concentraciones de Cr y V, tuvieron una correlación positiva con los porcentajes de Fe y la MO, y débil con el porcentaje de los Limos. La falta de asociación de estos metales con el tamaño del grano sugiere un control débil por parte del tamaño del grano, y en cambio una mayor influencia por parte del carbono orgánico y Fe en la presencia de estos metales en los sitios de estudio. Estos resultados coinciden parcialmente con los registrados por Selvaraj *et al.* (2010), en donde ciertos metales (Cr y V entre otros), presentaron correlación significativa con el Fe y débil con el tamaño de grano y la MO, resaltando el papel que juega el Fe en procesos diagenéticos como transportador de metales, situación que podría explicar la correlación entre Fe-Cr y Fe-V en este estudio. Así mismo, las concentraciones de Fe al igual que las de Al, pueden ser usadas para normalizar los metales, y revelar aquellas concentraciones que se deben al influjo de los ríos (Summers *et al.* 1996, Wade *et al.* 2008,). Con base en ello las correlaciones positivas significativas entre el V-Fe (0.59) y Cr-Fe (0.53), podrían indicar que son litogénicos en el área de estudio.

Es importante discutir la correlación existente del V y Ni, componentes inorgánicos presentes en el petróleo crudo (Lewan y Maynard 1982, Osuji & Onojake 2004), con elementos litogénicos, al mismo tiempo que considerar que el V se clasificó como NC a MC y de origen antrópico en invierno de 2012. La zona de estudio coincide con ser una de las zonas de extracción de crudo y gas más productivas en el GoM (Gallaway *et al.* 2009). Los sedimentos de estos sitios han sido caracterizados por estar enriquecidos naturalmente con estos metales, y estar asociados con elementos

terrígenos o de aporte litogénico como Fe (Macías-Zamora *et al.* 1999) y Al (Magallanes-Ordoñez *et al.* 2015). Cuando las altas concentraciones de estos elementos tienen buena asociación con componentes de tipo terrígeno, son catalogados como producto del intemperismo de las rocas existentes. De otra forma, cuando estos metales no muestran buena asociación con los elementos terrígenos, pueden deberse a la contaminación por hidrocarburos o a otra fuente (Bojórquez *et al.* 2018). Las correlaciones en este trabajo obtenidas del Ni y el V con los elementos litogénicos (V-Fe, V-Ni, Ni-Arcillas y V-Limos, Tabla 9), aunque son débiles, podrían apoyar la idea de que su origen es producto del intemperismo, al compararlas con las obtenidas en un estudio realizado en núcleos sedimentarios cercanos a sitios de extracción de petróleo, donde el V tuvo una correlación significativa inversa con el Al, hecho que relacionaron con la influencia de emanaciones de petróleo en la costa de Veracruz (Bojórquez *et al.* 2018).

3. Análisis de Conglomerados (AC)

El análisis de Clúster (AC) o conglomerados es un método para dividir grupos de datos en subgrupos con base en similitudes.

En este estudio el AC se realizó con el fin de clasificar los sedimentos de plataforma y talud continental del NW del GoM, posiblemente de diferentes fuentes, con base en las similitudes de sus propiedades geoquímicas y sedimentológicas.

El AC se aplicó a los datos utilizando el método de WARD de distancias euclidianas en PRIMER Ver. 6.0. Una vez que con el PERMANOVA se observó que hay diferencias estacionales (E) y de profundidad (Z), para este análisis se utilizaron como factores: CRUCERO y PROFUNDIDAD.

El dendrograma mostró básicamente 4 grupos o clústeres (1, 2.1, 2.2, y 2.3) conformados por sitios con propiedades similares de los sedimentos (Anexo 5).

El dendrograma muestra la distribución espacial (profundidad) y temporal (época) sobresaliente de las variables en el área de estudio.

El **clúster 1** agrupó a los sitios de TCI de los inviernos 2011 y 2012. Estos sedimentos se caracterizaron por sus altas concentraciones de Ni, Co, Cr, valores más positivos de $\delta^{13}\text{C}$, así como de sedimento fino del tipo de las arcillas. Estos sitios durante los inviernos 2011 y 2012 también se caracterizaron por presentar concentraciones de V más altas que en verano 2010 (Anexo 5).

El **clúster 2** agrupó a los sitios de PC y TCS de verano 2010 e inviernos 2011 y 2012 (Subgrupos 2.2 y 2.3), así como a los sitios de TCI de verano 2010 (Subgrupo 2.1) (Anexo 5).

El subgrupo **2.1** consistió de los sitios de TCI de verano 2010. Aunque también se caracterizaron por sus altas concentraciones de Ni, Co, Cl, valores más enriquecidos de $\delta^{13}\text{C}$ y alto contenido de Arcillas, sus concentraciones de V fueron menores a las de los inviernos 2011 y 2012 (Anexo 5).

El subgrupo **2.2** consistió de los sitios de PC y TCS de verano 2010 e invierno 2012 que presentaron altas concentraciones de Cr y valores más empobrecidos de $\delta^{13}\text{C}$ (Anexo 5).

El subgrupo **2.3** consistió de los sitios de PC y TCS de los inviernos 2011 y 2012, que presentaron altas concentraciones de MO y V (Anexo 5).

Haciendo referencia al análisis de FE e IGeo, el clúster 1 incluiría a los sitios de TCI que resultaron con un V clasificado como contaminado para los inviernos 2011 y 2012 (IGeo > 0), y V antrópico de invierno 2012 (FE \geq 2).

El clúster 2 y sus subgrupos incluiría a los sitios de PC y TCS de los cruceros I y II, y a los de TCI del crucero I, cuyo V se encontró en concentraciones no contaminadas (IGeo \leq 0), y litogénicas (FE < 2)

El AC es congruente con el resultado del PERMANOVA al agrupar a los sedimentos del área de estudio con base en la profundidad y época (criterios Z y E) (Tabla 8).

4. Análisis de Componentes Principales (ACP)

Para evaluar cuantitativamente el comportamiento del Clúster, se aplicó un análisis de Componentes Principales (ACP) con rotación Varimax, considerada una herramienta estadística efectiva para la identificación de la fuente de metales (Bhuiyan *et al.* 2010; Anju & Banerjee 2012). Internamente transforma las variables originales en nuevas variables no correlacionadas (ejes) llamadas componentes principales. Al graficar los ejes, los datos con características similares permanecen juntos, mientras que aquellos con características diferentes son graficados aparte (Van-Wijngaarden *et al.* 1995). Los componentes, las cargas de las variables y las varianzas correspondientes se presentan en la tabla 10. Los resultados mostraron que existen tres componentes que explican el 69.8 % de la varianza en los sedimentos del área de estudio.

El primer componente principal (CP1) contó para el 33.1 % del total de la varianza con altas cargas negativas para Ni, Co, CT, $\delta^{13}\text{C}$, CI, Arcillas y V (Tabla 10, Fig. 20), lo que podría corresponder con un componente litogénico, al ser las partículas finas, transportadoras importantes de metales (Ip *et al.* 2007; Yu *et al.* 2008). Este componente junto con las correlaciones positivas significativas entre las variables Co, Cr, Ni, V, $\delta^{13}\text{C}$, CI y Arcillas podrían dilucidar un origen natural o litogénico para estos elementos (Dou *et al.* 2013).

Este componente coincide con los sitios de TCI de los cruceros M-II y M-III agrupados en el clúster 1, y los de TCI del crucero M-I del grupo 2.1 (Anexo 5), y podría estar relacionado con los sedimentos que predomina en la cuenca del GoM altamente influenciados por el suministro de sedimentos terrígenos de los principales ríos en el área de estudio.

El segundo componente principal (PC2) contó para el 25 % del total de la varianza, con altas cargas negativas en V, Cr, Fe, MO y Limos (Tabla 10, Fig. 20). En el análisis de correlación el V y el Cr presentaron correlación positiva significativa con el Fe y la MO y débil con los Limos. Ambos análisis son congruentes con el hecho de representar a estos elementos como litogénicos por encontrarse asociados con el Fe, elemento conservativo. Así mismo este componente refleja la importancia de la MO y el tamaño de grano como factores que influyen en la presencia de metales en sedimentos (Bilali *et al.* 2002, Wang *et al.* 2016), y la alta afinidad que tiene la MO por los metales mediante procesos de adsorción y complejación (Buccolieri *et al.* 2006, Chakraborty *et al.* 2014).

Los sitios que se relacionaron con este componente fueron los de PC y TCS de los cruceros M-I y M-III (Anexo 5), que corresponden al Clúster 2.2 y que se caracterizaron por presentar altas concentraciones de Cr y valores empobrecidos de $\delta^{13}\text{C}$.

El tercer componente principal (PC3) contó para el 11.7 % del total de la varianza, con altas cargas positivas en Limos y MO, y negativas en Arcillas y Fe (Tabla 10, Fig. 20). En el análisis de correlación los porcentajes de Limos y MO tuvieron una correlación inversa con los porcentajes de Arcillas, y el porcentaje de Fe tuvo una correlación positiva débil con el porcentaje de Arcillas. Este componente podría poner de manifiesto el mismo proceso de intemperización para estos elementos, con la dilución de los Limos y MO por la presencia de Arcillas y Fe.

Este componente corresponde con el clúster 2.3 que agrupó a los sitios de PC y TCS de los cruceros M-II y M-III en donde fueron altas las concentraciones de MO y V (Anexo 5).

Tabla 10. Resultado de Análisis de Componentes Principales para las variables de estudio en sedimentos superficiales de plataforma y talud continental del NW del GoM de los cruceros realizados (verano de 2010 e inviernos de 2011 y 2012).

Variables	Componente		
	1	2	3
Limos	0.097	-0.278	0.519
Arcillas	-0.256	0.079	-0.569
Co	-0.418	-0.199	0.213
Cr	-0.036	-0.45	-0.187
Ni	-0.467	-0.128	0.099
V	-0.251	-0.467	-0.073
Fe	-0.014	-0.399	-0.384
$\delta^{13}\text{C}$	-0.387	0.088	0.103
$\delta^{15}\text{N}$	0.176	0.131	0.097
Cl	-0.368	0.305	0.054
CT	-0.388	0.262	0.155
MO	0.033	-0.308	0.342
Eigen value	3.97	3	1.41
%Variación	33.1	25	11.7
%Variación acumulada	33.1	58.1	69.8

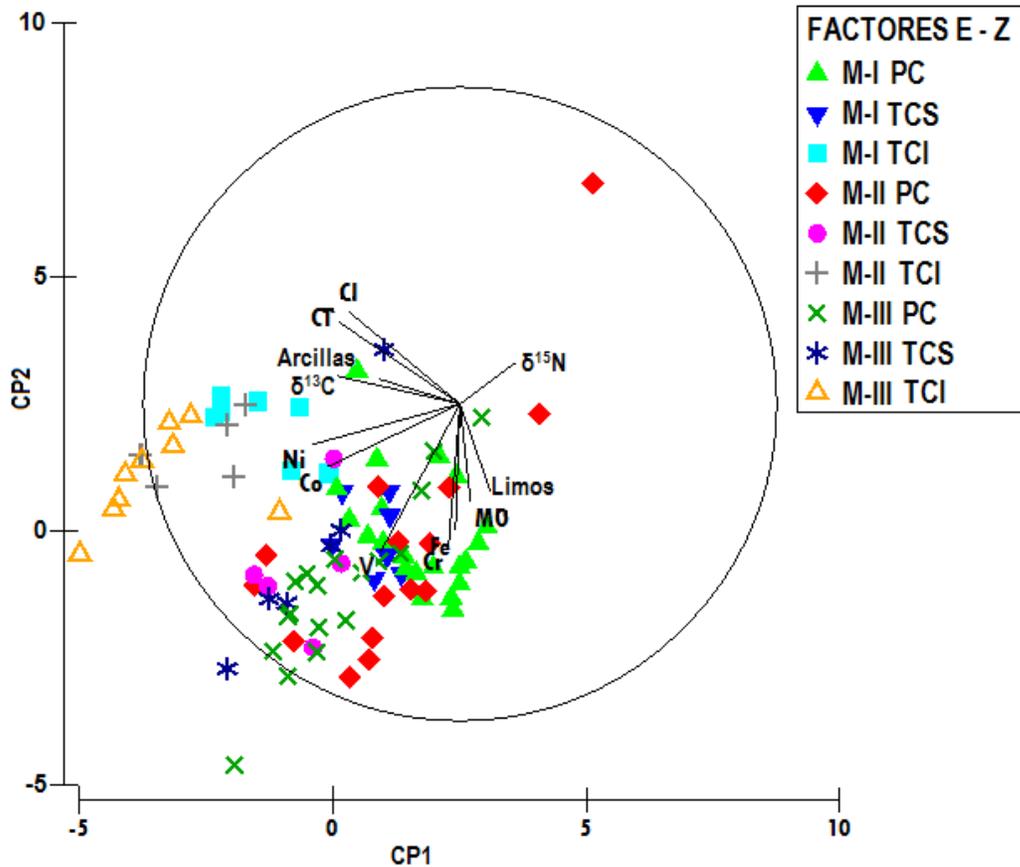


Figura 20. Análisis de Componentes Principales de variables en sedimentos superficiales de plataforma y talud continental del NW del GoM. Verano de 2010 e inviernos de 2011 y 2012. Factores de clasificación: EPOCA y PROFUNDIDAD (E y Z).

Los análisis hasta aquí empleados cuya base no toman en cuenta la posición geográfica de los datos, han permitido identificar un patrón mayoritariamente espacial definido por la profundidad y en menor medida un patrón temporal ocasionado por la época. Tomar en cuenta la posición geográfica en el análisis de las variables geoquímicas y sedimentológicas podría contribuir con una mejor predicción de su distribución en el área de estudio.

FASE IV.- ANÁLISIS GEOESTADÍSTICO

Dado que los análisis hasta aquí realizados han permitido, por un lado dilucidar la distribución de algunas de las variables, como las mayores concentraciones de Co y Ni, valores de los isótopos de C más enriquecidos y de N más empobrecidos en sitios de mayor profundidad (TCI), y por otro confirmar la distribución de otras, como el dominio de Limos en el área de estudio, con mayores concentraciones en sitios de TCI, se consideró óptimo interpolar los valores de los metales Co, Cr, Ni y V, así como la MO y los valores isotópicos con la finalidad de obtener un patrón de distribución más amplio que confirme los patrones espaciales hasta este momento obtenidos.

La geoestadística es un método usado en la predicción espacial mediante el análisis de la autocorrelación que guardan los datos en el espacio. Hasta finales de 1980 este método fue principalmente empleado para describir la estructura espacial de parámetros ambientales y predecir los valores de esos parámetros en sitios no muestreados (Ouyang *et al.* 2002). Sin embargo, su aplicación se ha extendido a estudios tanto en tierra como en mar, por ejemplo, en la distribución de sedimentos (Méar *et al.* 2006).

A diferencia de otros métodos tradicionales, la geoestadística incluye herramientas que establecen mapas del análisis de la estructura espacial de los datos (Davis 1986), lo cual incorpora una nueva dimensión al análisis.

La herramienta básica para la estimación y el mapeo de las variables de estudio es el semivariograma (Matheron 1965), al revelar los aspectos aleatorios de la dispersión espacial, es decir, determinar la dependencia espacial. El estudio variográfico se basa en el establecimiento del semivariograma experimental y la elección de un modelo teórico de ajuste (lineal, circular, exponencial, gaussiano, esférico, etc.) (Bulit *et al.* 2003, Moral-García 2004, Méar 2006).

Posteriormente se evalúa la bondad de ajuste del variograma elegido, procedimiento conocido como validación cruzada. Esta es realizada de manera secuencial para cada uno de los puntos con el fin de determinar si el modelo es adecuado para representar la correlación espacial. Esta validación se basa en la diferencia entre el valor observado y el esperado para obtener n errores de validación y con ellos calcular las medias que cumplan con criterios que ayuden a determinar si un modelo es óptimo o no. Entre los criterios a considerar en los resultados de la validación cruzada se encuentran:

- La media de los errores, que mide el sesgo del estimador, debe ser cercana cero,
- La varianza de los errores, que mide la precisión del estimador (con base en la distribución de los errores), sea baja o con poca dispersión.

Si estos criterios son favorables se procede a realizar el mapa que dé una representación global del comportamiento de la variable de interés en la zona estudiada o mapa de interpolación, así como de las varianzas de predicción con el propósito de identificar zonas de mayor incertidumbre respecto a las predicciones. Uno de los métodos de interpolación es el de Kriging, conocido como el mejor estimador lineal insesgado (Díaz Viera 2002). En este trabajo se empleó el método de Kriging robusto que elimina el efecto de los valores atípicos sin remover los datos (Cressie & Hawkins 1980, Maravelais *et al.* 1996).

Para llevar a cabo la interpolación de las variables de este estudio se procedió a realizar el ajuste del variograma a un modelo teórico, los resultados se reportan en el anexo 6. Posteriormente se realizó la validación cruzada, para de esta forma obtener los estadísticos que permitan evaluar la precisión del modelo elegido en cada variable. De acuerdo con los resultados se observó que la media del error es cercana a cero y la varianza del error es baja, lo que indica que los modelos utilizados fueron adecuados a los datos (Tabla 11).

Tabla 11.- Distribución de errores de la validación cruzada de las variables de estudio en sedimentos superficiales de plataforma y talud continental del NW del GoM de los cruceros realizados (verano 2010, inviernos 2011 y 2012).

		Media del Error	Varianza del Error
Co	Verano 2010	0.075	1.21
	Invierno 2011	-0.54	1.6
	Invierno 2012	0.009	2.4
Cr	Verano 2010	0.45	16.8
	Invierno 2011	-0.62	16.1
	Invierno 2012	-0.10	12.8
Ni	Verano 2010	0.10	2.16
	Invierno 2011	-0.01	5.6

Continuación

		Media del Error	Varianza del Error
	Invierno 2012	0.09	6.3
	Verano 2010	-5.32	12.14.0
V	Invierno 2011	-2.28	20.6
	Invierno 2012	-0.77	29.6
	Verano 2010	0.003	0.22
$\delta^{13}\text{C}$	Invierno 2011	-0.009	0.20
	Invierno 2012	0.002	0.16
	Verano 2010	0.01	0.49
$\delta^{15}\text{N}$	Invierno 2011	0.1	0.62
	Invierno 2012	0.07	0.54
	Verano 2010	-0.01	0.28
MO	Invierno 2011	-0.02	0.45
	Invierno 2012	-0.004	0.31

Además, la validación cruzada puede ser representada con gráficos como la nube de correlación entre los valores observados y los valores estimados, la nube de correlación basadas en intervalos de probabilidad y la gráfica de cuantiles teóricos vs cuantiles estimados. Las gráficas correspondientes a este estudio se presentan en el anexo 7.

Una vez que se validó que los modelos elegidos fueron adecuados a los datos, se hicieron los mapas de interpolación (Figs. 21-27), y los mapas de varianza de la predicción (Anexo 8).

Para el Co, con los mapas de interpolación se observaron dos aspectos importantes: 1) la tendencia de una pluma de este metal a la altura de los transectos II, III y IV (área de influencia de RB y RSF) en ambos inviernos, lo que podría indicar que este metal fue aportado del continente por el transporte de los ríos del lado este de Tamaulipas, aunque esa pluma también tiene fuerza hacia el norte por el posible aporte del Río Mississippi, y 2) que en verano no se observó dicha pluma posiblemente por la resuspensión de sedimentos en PC ocasionada por el huracán Alex en junio de 2010 (Fig. 21).

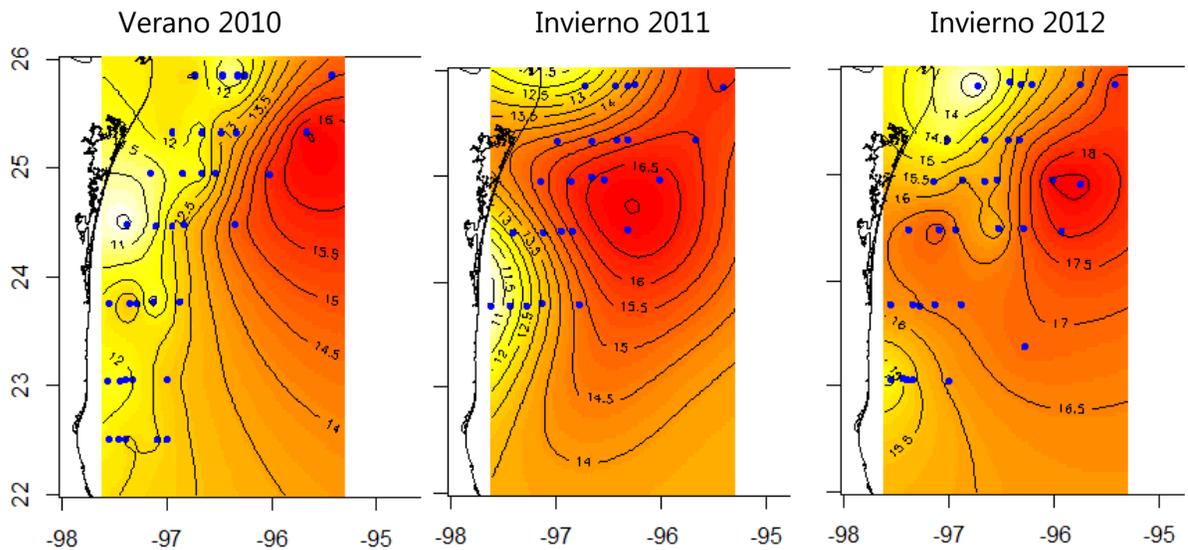


Figura 21. Interpolación de Co en sedimentos superficiales de plataforma y talud continental del NW del GoM. Verano de 2010 e inviernos de 2011 y 2012. Método de Kriging.

En cuanto al Cr en el mapa de verano 2010 mostró una pluma de este metal a la altura de los transectos I, II, y ligeramente en el transecto III (RB y RSF respectivamente), mientras que en los inviernos 2011 y 2012 la pluma se encontró más hacia el sur al nivel de los transectos II y III y ligeramente del I y el IV en el primer caso (RB y RSF), y en los transectos III y IV y ligeramente en el II y V en el segundo (RSF y RSLM). De igual forma que para el Co, la distribución de Cr en los dos inviernos podría estar indicando una aportación continental por medio de los ríos circundantes, y sus menores concentraciones hacia el sur del área de estudio en verano, coincidieron con la presencia del huracán Alex (Fig. 22).

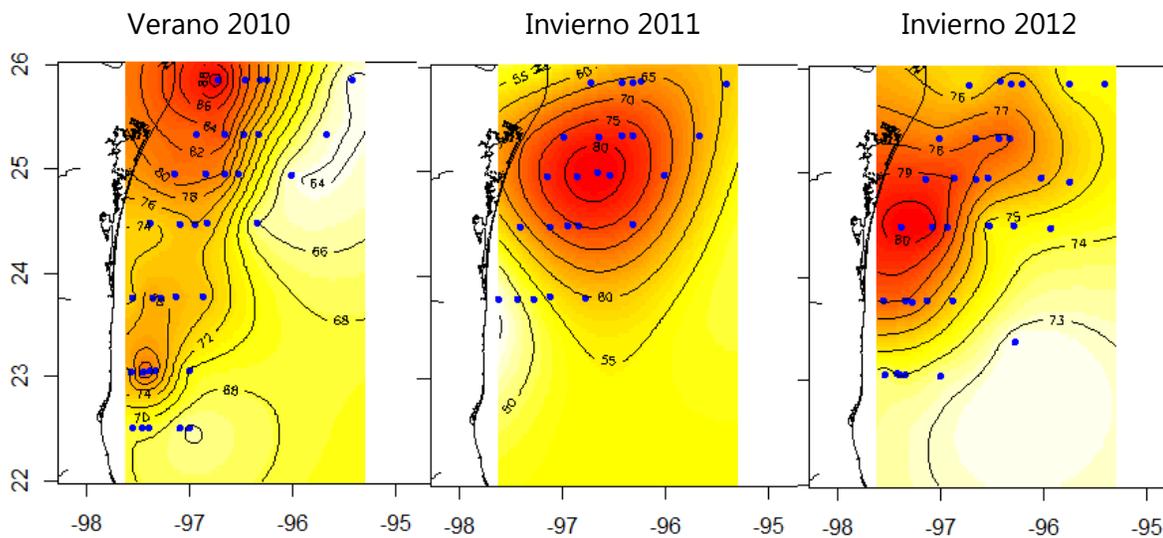


Figura 22. Interpolación de Cr en sedimentos superficiales de plataforma y talud continental del NW del GoM. Verano de 2010 e inviernos de 2011 y 2012. Método de Kriging.

Para el Ni se observó casi el mismo comportamiento que los dos casos anteriores (Co y Cr), una pluma de este metal en los transectos II, III y IV en invierno de 2011, y ligeramente en los transectos III y IV en invierno de 2012. Esa pluma no se presentó en verano de 2010, lo que también podría estar relacionado con la presencia del huracán y la resuspensión de sedimentos. En este caso al igual que con el Co, las líneas de contorno indicaron que si puede haber una influencia del Río Mississippi en el área de estudio (Fig. 23).

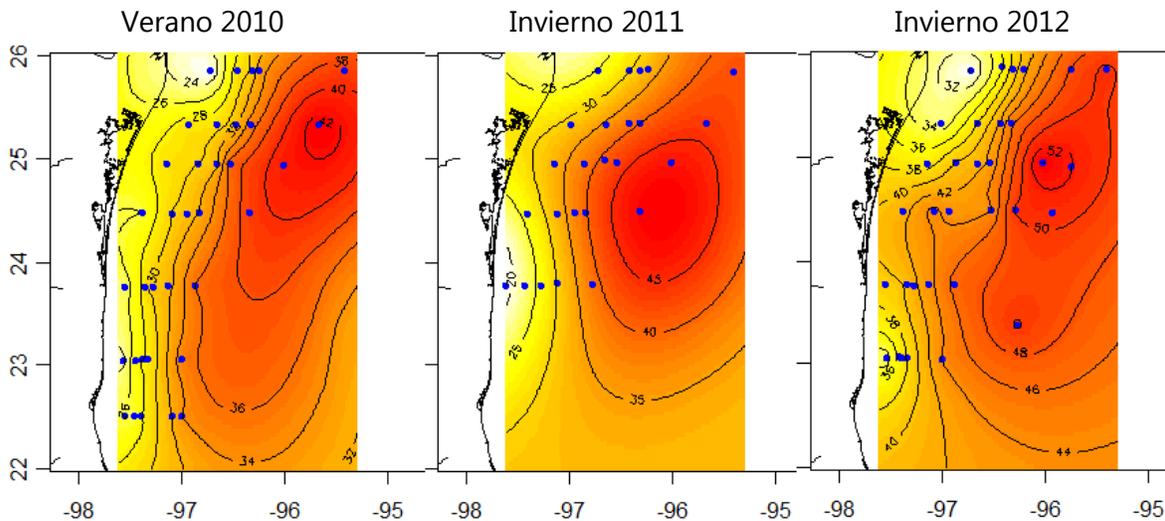


Figura 23. Interpolación de Ni en sedimentos superficiales de plataforma y talud continental del NW del GoM. Verano de 2010 e inviernos de 2011 y 2012. Método de Kriging.

La distribución del V se mostró más amplia que para los otros tres metales. Se presentó una pluma a la altura de los transectos II, III y IV en invierno de 2011, y en los transectos III, IV y V en invierno de 2012, pero también se observaron altas concentraciones al norte del área de estudio por lo que su aporte podría ser una contribución del Río Mississippi EUA., así como de los ríos San Fernando y Soto la Marina Tamps. En verano de 2010 la pluma se atenuó en PC posiblemente también por efecto del huracán (Fig. 24).

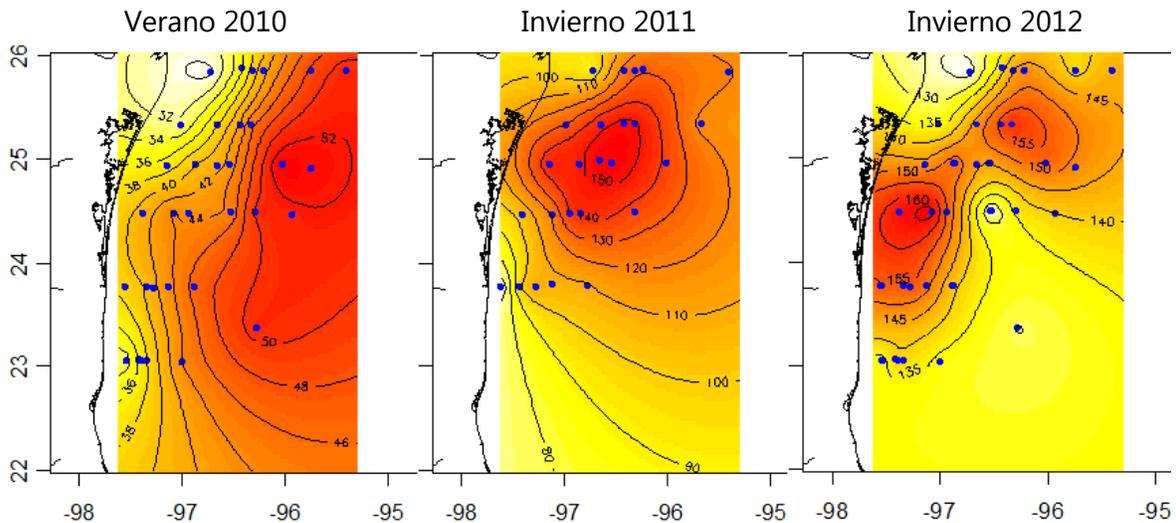


Figura 24. Interpolación de V en sedimentos superficiales de plataforma y talud continental del NW del GoM. Verano de 2010 e inviernos de 2011 y 2012. Método de Kriging.

Para el C isotópico los mapas indicaron que los sitios de TCI se encontraron enriquecidos, y los de PC y TCS empobrecidos. No se observó una pluma muy clara de este elemento, por lo que sus concentraciones enriquecidas en sitios de TCI fueron congruentes con un origen marino y las concentraciones empobrecidas en sitios de PC y TCS se relacionaron con un origen más costero (Fig. 25).

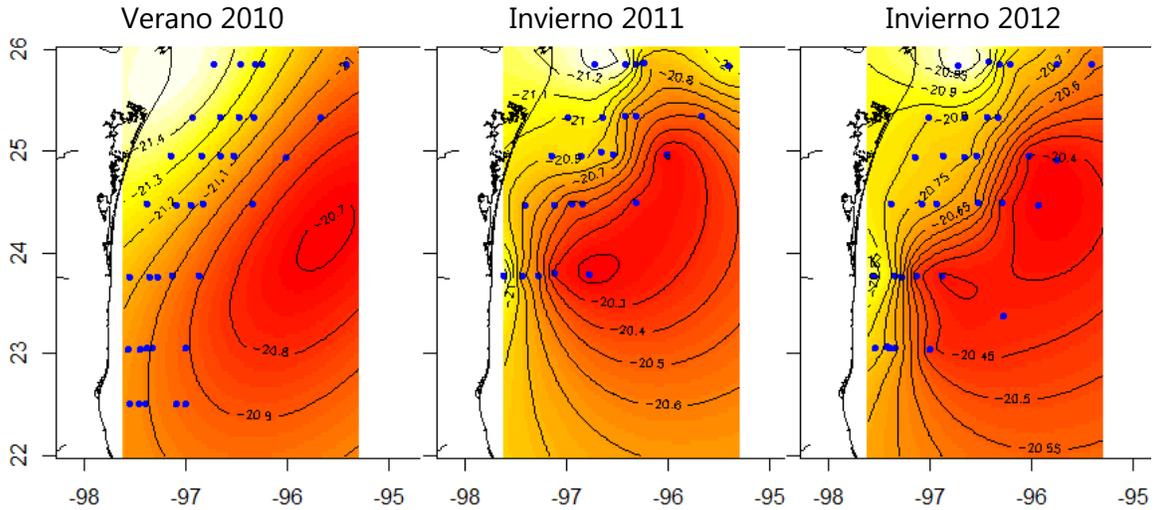


Figura 25. Interpolación de $\delta^{13}C$ en sedimentos superficiales de plataforma y talud continental del NW del GoM. Verano de 2010 e inviernos de 2011 y 2012. Método de Kriging.

Para el N isotópico en los mapas de distribución se apreciaron niveles empobrecidos hacia el noreste en sitios profundos o de TCI, en verano de 2010 e inviernos 2011 y 2012, en contraste con los niveles enriquecidos en la PC de los transectos I, II, III, IV, V y VI (RB, RSF y RSLM) en los tres cruceros, y en TCS y TCI en ambos inviernos. Las altas concentraciones en PC podrían tener relación con un origen litológico y el transporte de sedimentos de los principales ríos en la zona (Fig. 26).

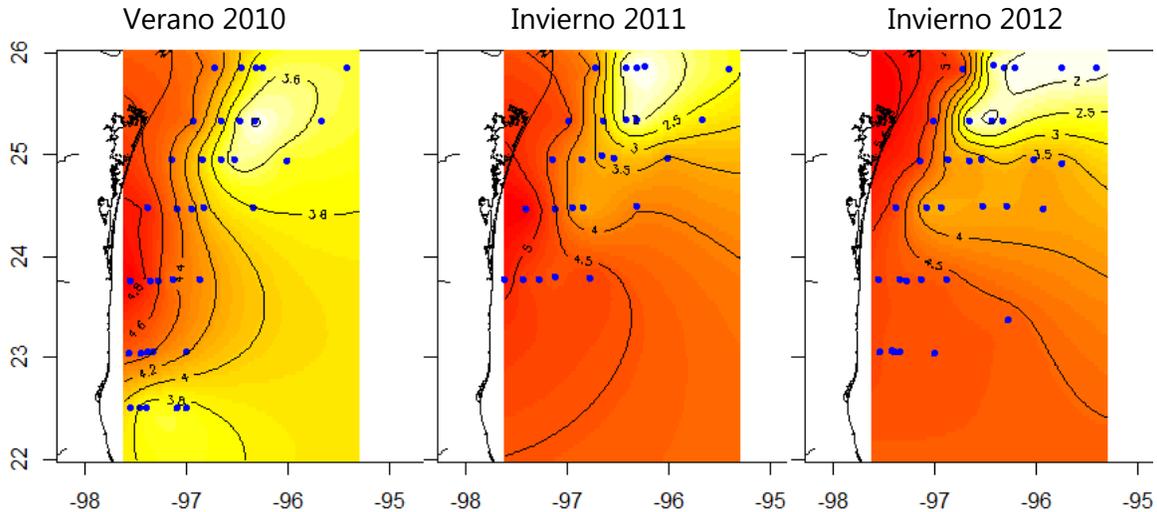


Figura 26. Interpolación de $\delta^{15}\text{N}$ en sedimentos superficiales de plataforma y talud continental del NW del GoM. Verano de 2010 e inviernos de 2011 y 2012. Método de Kriging.

Los mapas de distribución de la MO definieron claramente mayores concentraciones principalmente en sitios de PC. Latitudinalmente no se observó alguna tendencia clara, excepto que a la altura del transecto V (RSLM) hay un punto "caliente", lo que podría estar coincidiendo con algún aporte continental de origen antrópico (Fig. 27).

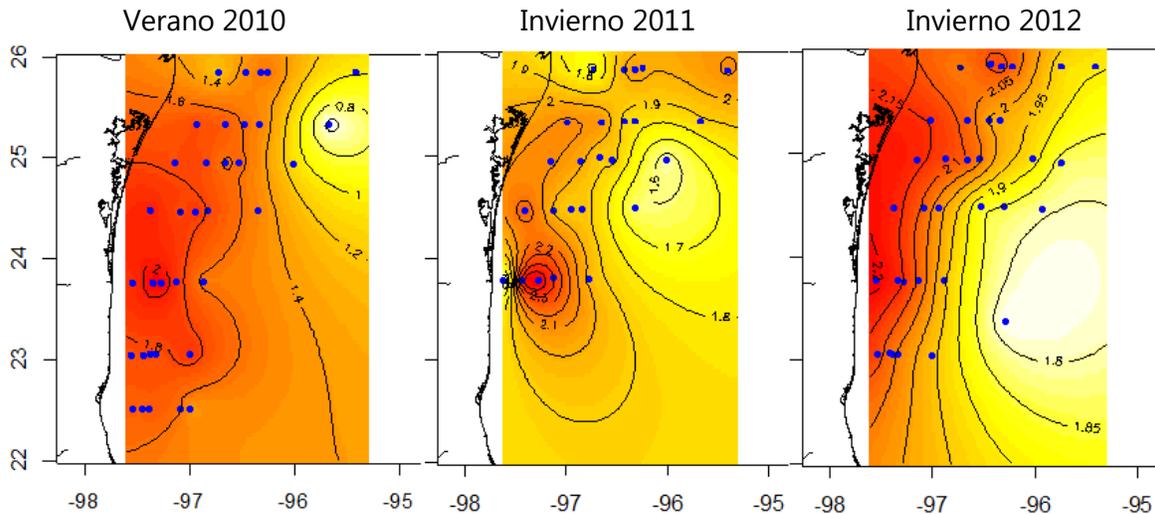


Figura 27. Interpolación de MO en sedimentos superficiales de plataforma y talud continental del NW del GoM. Verano de 2010 e inviernos de 2011 y 2012. Método de Kriging.

De manera global, con los mapas de interpolación es claro que las diferencias marcadas por la profundidad (espaciales), se deben al tipo de sedimento y a los metales que predominaron en cada zona (PC, TCS y TCI). De esta forma los metales Co, Ni y V, los sedimentos del tamaño de las Arcillas y el carbono isotópico dominaron la zona de TCI; en contraste el Cr, los sedimentos del tamaño de los limos y el nitrógeno isotópico dominaron la zona de PC y parte de TCS.

Por otro lado, las diferencias temporales estuvieron definidas por los eventos hidrodinámicos en la región. Las distribuciones de los metales Co, Cr, Ni y V en ambos inviernos difirieron de las de verano muy posiblemente debido a que este muestreo se realizó días después de que el huracán Alex tocara tierra el 30 de junio de 2010 con categoría 2 en esta zona donde la pluma de los metales no se observó en esta época. Alex entró al GoM después de que se debilitara al cruzar Yucatán el 27 de junio. Una vez en el Golfo se fortaleció y para el 29 de junio ya se encontraba a 390 km al Este de la Pesca, Tamps. con vientos máximos sostenidos de 110 km/h y rachas de 140 km/h, muy cerca de intensificarse a huracán, lo cual ocurrió horas

después al encontrarse a 310 km al Este-Sureste del sitio mencionado adquiriendo vientos máximos sostenidos de 120 km/h y rachas de 150 km/h. Para el 30 de junio, su trayectoria continuó hacia el Oeste con incremento de la fuerza de sus vientos comenzando a llegar a la costa de Tamaulipas y horas después se situó a 90 km al Noreste de la Pesca Tamps., como huracán categoría 2; el contacto con el continente le confirió más fuerza y tocó tierra en una segunda ocasión en la costa de Tamaulipas a 55 km al Norte del poblado La Pesca y a 25 km al sur de Punta de Piedra en el mismo estado mexicano continuando como categoría 2 (CONAGUA 2012). En las figuras 28 y 29 se observan el potencial de lluvias emitido en la zona el día 30 de junio, y la entrada a tierra sobre Tamaulipas el día 01 de julio, respectivamente.

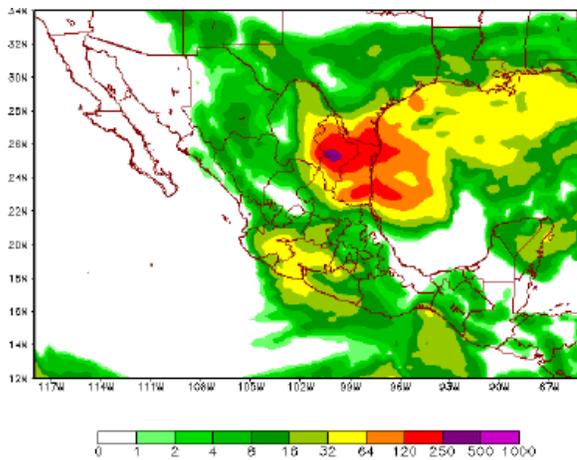


Figura 28. Modelo WRF-SMN del potencial de lluvias emitido el día 30 de junio antes del impacto en Tamaulipas, Nuevo León y Coahuila. Pronóstico del 30 jun-01 julio. Rango máximo pronosticado: de 250 a 500 mm/24 horas.

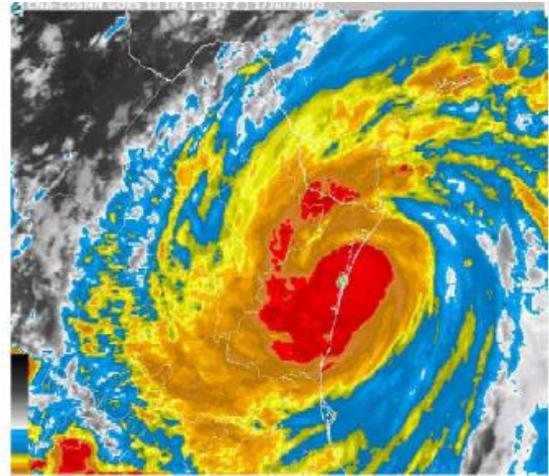


Figura 29. Imagen de satélite con la entrada a tierra sobre Tamaulipas. Fuente: CNA-CGSMN-GOES-13 IR4 Julio 01.2010/01:32 GMT

Latitudinalmente las diferencias se presentaron en menor grado y se debieron a las plumas de los metales Co, Ni y V a la altura de RSF y RSL, así como a los valores más empobrecidos de N isotópico, y valores más altos de C isotópico y de las concentraciones de Co, Ni, V hacia el lado noreste de la zona de estudio.

Con todo esto también es claro que la presencia de los metales Co, Cr, Ni y V en esta región se debió a la descarga de material terrígeno de los principales ríos circundantes.

Del lado norte, hay un gran aporte de sedimentos terrígenos por parte del Río Mississippi. Se ha determinado que los sedimentos provenientes del Río Mississippi del tipo de limo-arcillas son transportados principalmente hacia el lado oeste de su desembocadura, por la influencia de una fuerte corriente en esta dirección a lo largo de la plataforma Louisiana-Texas. Y en contraste, otra corriente fluye hacia el noreste a lo largo de la plataforma del Mississippi-Alabama-Florida (Kourafalou & Androulidakis, 2013). Los sedimentos del lado oeste se han caracterizado por el alto contenido de metales Co, Cr, Ni, V; y CO, en comparación con los sedimentos del lado este con alto contenido de Ca y Sr. Esta diferencia se ha relacionado con el alto contenido de Al que poseen estos sedimentos, producto de la intemperización de la roca madre (Feely *et al.* 1971), y que les permite formar complejos con material siliclástico y agregar otros metales para formar minerales de arcilla de aluminosilicatos (Schropp & Windom, 1988). De esta forma la corriente Louisiana-Texas ocasiona el incremento en las concentraciones de los metales al oeste del Delta del Río Mississippi, y lleva consigo aluminosilicatos derivados del continente (Martinec *et al.* 2014). Acorde con esto, Holmes (1973), registró un incremento en las concentraciones de ciertos metales en la plataforma noroeste del GoM, en comparación con la plataforma sureste del GoM, y Wade *et al.* (2008) encontraron que ciertos metales como Co, Cr y V entre otros fueron derivados del material litogénico del Río Mississippi por su correlacionaron con Al; así mismo Kennicut (2017) encontró que las concentraciones de Fe, Al, V, Cr, Cu, Co, Mn y Ni del material suspendido del Río Mississippi fueron similares a la concentración promedio de las rocas de la corteza.

En tanto que hacia el sur del GoM, el Río Pánuco es una de las cuencas más grandes (con 85,956 km²), y la segunda fuente de agua dulce más importante (con 20,330 millones m³, CONAGUA, 2016), y podría ser uno de los principales proveedores de sedimentos al GoM, después de los ríos Mississippi (USA) y Usumacinta (México). En la composición litológica de esta cuenca destacan las rocas volcánicas de composición máfica e intermediaria (Armstrong-Altrin *et al.* 2015a). Se ha determinado que su influencia es predominantemente hacia el norte de su desembocadura (Célis-Hernández *et al.* 2018).

10 CONCLUSIONES

- ❖ Los análisis gráfico y exploratorio permitieron aproximarse al comportamiento de las variables y conocer su distribución.
- ❖ Los estimadores Factor de enriquecimiento e Índice de geoacumulación, indicaron que la presencia de los metales Co, Cr, Ni y V en el área de estudio, tuvieron un origen litológico.
- ❖ Las concentraciones enriquecidas del V en el área de estudio se debieron a la composición de la roca parental de procedencia ya que posee altos niveles de este y otros metales de transición.
- ❖ El PERMANOVA fue útil para identificar los factores que intervinieron en la distribución de los sedimentos y con ello se identificó a la profundidad y a la época como los factores que tuvieron mayor relevancia en la distribución de los sedimentos en el área de estudio.
- ❖ Con el análisis de correlación de Pearson, análisis de conglomerados y análisis de componentes principales fue posible identificar la procedencia de los metales, gracias a la correlación que presentaron las variables analizadas.
- ❖ El Co, el Ni y las arcillas tuvieron los mismos procesos de transporte a sitios de talud continental inferior. En contraste, el Cr y el V presentaron más afinidad con los limos y se distribuyeron en plataforma continental y talud continental superior.
- ❖ El análisis geoestadístico permitió visualizar el mapeo de la pluma de descarga de los ríos del lado oeste y la influencia de sedimentos del lado norte del Golfo de México, así como el efecto del huracán Alex en la modificación de dicha pluma en plataforma continental en verano, aspecto que no fue visible con los otros análisis numéricos. Lo que resalta la importancia del uso de esta herramienta en este tipo de estudios.
- ❖ La presencia del huracán Alex, considerado como uno de los más potentes que han impactado a México en los últimos 40 años, tuvo un efecto notable en la distribución de los metales en el verano de 2010 en sitios de plataforma continental.

- ❖ La estabilidad de los sedimentos en talud continental superior y talud continental inferior, es mayor, por lo que tienden a ser menos vulnerables ante eventos hidrodinámicos externos como los huracanes.
- ❖ El análisis numérico realizado en este trabajo muestra que no hay evidencia robusta para soportar la explicación de que la presencia de Co, Cr, Ni y V en la región de estudio se relacione con los derrames de petróleo.

11 RECOMENDACIONES

1. Es importante contar con una alta calidad y uniformidad analítica en la medición de los elementos refractarios como Al y Fe, útiles en los cálculos de factor de enriquecimiento e índice de geoacumulación, para obtener resultados robustos de estos estimadores de origen.
2. No se recomienda considerar los promedios de los estimadores: factor de enriquecimiento e índice de geocumulación ya que pueden existir sitios específicos con concentraciones altas que sean subestimadas, o sitios con concentraciones normales que sean sobreestimados al promediar los datos de un sitio determinado y categorizar su estado de salud ambiental por metales de forma incorrecta.
3. Para un análisis posterior más exhaustivo y con el fin de ratificar que la presencia de los metales Co, Cr, Ni y V en el área de estudio no está relacionada con los derrames de petróleo, sería de utilidad incluir la variable HAP en los análisis de correlación de Pearson, componentes principales, y análisis de conglomerados.
4. El empleo de las herramientas geoestadísticas es muy apropiado en estos estudios. Hacer un uso adecuado de ellas contribuye positivamente optimizando financiamiento y diseño adecuado de las campañas oceanográficas, a la vez que dan un buen soporte para el monitoreo ambiental y la toma de decisiones

12 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Adriano D.C. 2001. Trace Elements in Terrestrial Environments. Biogeochemistry, Bioavailability, and Risks of Metals. Vol. I. 2a. Ed. Springer Science Business Media, LLC. 867p.
- Amezcuca-Allieri A., González-Macías C. 2007. Propuesta de un índice numérico para evaluar la calidad del sedimento influenciado por la industria petrolera. *Interciencia*, vol. 32, núm. 7, julio, pp. 453-459.
- Amezcuca-Allieri A., Salazar-Coria L. 2008. Nickel and Vanadium Concentrations and its relation with sediment acute toxicity. *Bull Environ Contam Toxicol*. 80:555-560.
- Anaya-Gregorio A., Armstrong-Altrin J.S., Machain-Castillo M.L., Montiel-García P.C., Ramos-Vázquez M.A. 2018. Textural and geochemical characteristics of late Pleistocene to Holocene fine-grained deep-sea sediment cores (GM6 and GM7), recovered from southwestern Gulf of Mexico. *Journal of Palaeogeography*. 7:3.
- Anderson M.J. 2001. A new method for non-parametric multivariate analysis of variance. *Austral Ecology* 26:32-46.
- Anderson M.J., Gorley R.N., Clarke K.R. 2008. PERMANOVA+ for PRIMER: Guide to Software and Statistical Methods, PRIMER-E, Plymouth, UK.
- Anderson R.A. 1997. Chromium as an essential nutrient for humans. *Regul Toxicol Pharmacol* 26:S35-S41.
- Anderson R.K., Scalan R.S., Parker P.L., Behrens E.W. 1983. Seep oil and gas in Gulf of Mexico slope sediment. *Science* 222:619-662.
- Anju M. & Banerjee D.K. 2012. Multivariate statistical analysis of heavy metals in soils of a Pb-Zn mining area, India. *Environ Monit Assess* 184:4191-4206.
- Antoine J.W., and others, 1974, Continental margins of the Gulf of Mexico, in Burk, C. A., and Drake, C. L., eds., *The geology of continental margins*: New York, Springer, Verlag, p. 683-693.
- Armstrong-Altrin J.S., Nagarajan R., Madhavaraju J., Rosales-Hoz L., Lee Y.I., Balaram V., Cruz-Martinez A., Avila-Ramirez G. 2013. Geochemistry of the Jurassic and upper Cretaceous shales from the Molango Region, Hidalgo, Eastern Mexico: implications of source-area weathering, provenance, and tectonic setting. *CR Geosci* 345:185-202.
- Armstrong-Altrin J.S., Nagarajan R., Lee Y.I., Kasper-Zubillaga J.J., Córdoba-Saldaña L.P. 2014. Geochemistry of sands along the San Nicolás and San Carlos beaches, Gulf of California, Mexico: implication for provenance. *Turkish J Earth Sci* 23:533-558.
- Armstrong-Altrin J.S., Machain-Castillo M.L., Rosales-Hoz L., Carranza-Edwards A., Sanchez-Cabeza J.A., Ruíz-Fernández A.C. 2015a. Provenance and

- depositional history of continental slope sediments in the Southwestern Gulf of Mexico unraveled by geochemical analysis. *Cont Shelf Res* 95:15–26.
- Armstrong-Altrin J.S., Nagarajan R., Balaram V., Natalhy-Pineda O. 2015b. Petrography and geochemistry of sands from the Chachalacas and Veracruz beach areas, western Gulf of Mexico, Mexico: constraints on provenance and tectonic setting. *J S Am Earth Sci* 64:199–216.
- Armstrong-Altrin J.S., Machain-Castillo M.L. 2016. Mineralogy, geochemistry, and radiocarbon ages of deep sea sediments from the Gulf of Mexico, Mexico. *J S Am Earth Sci* 71:182–200.
- Arriaga Cabrera L., Vázquez-Domínguez E., Jiménez Rosenberg R., Muñoz López E., Aguilar Sierra (Coordinadores) V. 1998. *Regiones Prioritarias Marinas de México*. Comisión Nacional para el Conocimiento y Uso de la Biodiversidad CONABIO, México. 160 pp.
- Arshad M., Rasool M.T., & Ahmad, M.I. 2003. Anderson Darling and modified Anderson Darling tests for Generalized Pareto Distribution. *Pakistan Journal of Applied Sciences*, 3(2), 85-88.
- ASTM. 1994. *Standart guide for collection, storage, characterization and manipulation of sediments for toxicological testing*. Philadelphia. 21 pp.
- Atkinson A.C. 1985. *Plots, transformations and regression. An introduction to graphical methods of diagnostic regression analysis*. Oxford University Press.
- ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry). 2002. *Toxicological Profile for Beryllium*. Atlanta, GA: ATSDR.
- Aurand D.V. 1988. The future of the Department of the Interior OCS studies program. *Oceans '88. Proceedings of a Conference sponsored by the Marine Technology Society and IEEE*. Vol. I. IEE Cat. No. 88-CH2585-8, Baltimore, Md.
- Ávila Chávez M.A. 2006. *Distribución espacial y temporal de hidrocarburos del petróleo frente a la desembocadura del Rio Panuco*. Tesis de Maestría. Posgrado en Ciencias del Mar y Limnología. UNAM.
- Bahena-Manjarrez I. J., Rosales-Hoz L., Carranza-Edwards A. 2002. Spatial and temporal variation of heavy metals in a tropical estuary. *Environmental Geology* (2002) 2:575-582.
- Balsam W.L., Beeson J.P. 2003. Sea-floor sediment distribution in the Gulf of Mexico. *Deep-Sea Research I* 50. 1421-1444.
- Barceloux D.G. 1999. Chromium. *Clin Toxicol* 37: 173 – 194.
- Basaham A. S. & El-Sayed M. A. 1998. Distribution and phase association of some major and trace metals in the Arabian Gulf sediment. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 46: 185-194.
- Bastami K.D., Neyestani M.R., Shemirani F., Soltani F., Haghparast S., Akbari A., 2015. Heavy metal pollution assessment in relation to sediment properties in the coastal sediments of the southern Caspian Sea. *Mar. Pollut. Bull.* 92, 237–243.

- Benítez A., Vidal J., Bricchieri-Colombi T. & Delgado-Estrella A. 2012. Monitoring ecosystem health of the Terminos Lagoon region using heavy metals as environmental indicators. *J. WIT Transactions on Ecology and The Environment*, Vol 162.
- Bergamino L., Tudurí A., Bueno C., Brugnoli E., Valenzuela L., Martínez A., Perez Becoña L., Scarabino F., García-Rodríguez. 2017. Aplicación de isótopos estables como indicadores de flujos de energía en ambientes costeros de Uruguay. *Revista del Laboratorio Tecnológico del Uruguay*, No. 13:09-18.
- Bergaya F., Theng B.K.G. & Lagaly G. 2006. *Handbook of Clay Science. Developments in Clay Science*, Vol.1. Elsevier, Amsterdam, 1224 pp
- Bettinelli M., Tittarelli P. 1994. Evaluation and validation of instrumental procedures for the determination of nickel and vanadium in fuel oils, *J. Anal. At. Spectrom.* 9:805–812.
- Bhuiyan M.A.H., Parvez L., Islam M.A., Dampare S.B., Suzuki S. 2010. Heavy metal pollution of coal mine-affected agricultural soils in the northern part of Bangladesh. *J Hazard Mater* 173:384–392.
- Bilali L.E., Rasmussen P.E., Hall G.E.M., Fortin D., 2002. Role of sediment composition in trace metal distribution in lake sediments. *Appl. Geochem.* 17:1171–1181.
- Birkett S.H. & Rapport D.J. 1999. A stress-response assessment of the northwestern Gulf of Mexico Ecosystem. Pp. 438-458 in H. Kumpf K. Steidinger and Sherman K. (eds.), *The Gulf of Mexico Large Marine Ecosystem: Assessment, Sustainability and Management*. Malden: Blackwell Science, Inc.
- Blake E.S., Rappaport E.N., Landsea C.W. 2007. *The Deadliest, Costliest and Most Intense United States Tropical Cyclones from 1851-2006 (and Other Frequently Requested Hurricane Facts)*. NOAA, Technical Memorandum NWS-TPC-5, 43 pp.
- Blanc R.J. & Hodgson W.D. 1959. Origin and Development of the Texas Shoreline: *Transactions-Gulf Coast Association of Geological Societies*, V.9, p. 5-28.
- Boesch D.F. & Rabalais N.N. 1987. Long-term environmental effects of offshore oil and gas development. London and New York: Elsevier Applied Science. 708 pp.
- Bojórquez-Sánchez S., Marmolejo-Rodríguez A.J., Ruiz-Fernández A.C., Sánchez-González A., Sánchez-Cabeza J.A., Bojórquez-Leyva H., Pérez-Bernal L.H. 2018. Enriquecimiento natural de Níquel y Vanadio en núcleos de sedimento cercanos a sitios de extracción de crudo en el Golfo de México. *Rev. Int. Contam. Ambie.* 34(4)713-723.
- Boothe P.N. & Presley B.J. 1987. The effects of exploratory petroleum drilling in the northwest Gulf of Mexico on trace metal concentrations in near rig sediments and organisms. *Environ. Geol. Water Sci.* 9:173–182.

- Botello V.A., Soto L.A., Ponce-Vélez G., Villanueva F.S. 2015. Baseline for PAHs and metals in NW Gulf of Mexico related to the Deepwater Horizon oil spill. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 156:124-133.
- Boutton T.W. 1991. Stable carbon isotope ratios of natural materials: II. Atmospheric, terrestrial, marine, and freshwater environments. In: Coleman, D.C., Fry, B. (Eds.), *Carbon Isotopes Techniques*. Academic Press, San Diego, pp. 173–185.
- Bowen H.J.M. 1966. *Trace Elements in Biochemistry*. Academic Press, New York-London.
- Broecker W.S. 1974. *Chemical Oceanography*. Harcourt Brace Jovanovich, Inc. U.S.A. 214 p.
- Brooks J.M., Kennicutt M.C., Fay R.R., McDonald T.J., Sassen R. 1984. Thermogenic gas hydrates in the Gulf of Mexico. *Science* 225:409-411.
- Bruland K.W. 1983. Trace elements in sea-water. In *Chemical Oceanography* (eds. J. P. Riley and R. Chester), Vol. 18, Ch. 45, pp. 157-220. Academic Press, London.
- Buccolieri A., Buccolieri G., Cardellicchio N., Dell'Atti A., Di Leo A., Maci A., 2006. Heavy metals in marine sediments of Taranto Gulf (Ionian Sea, Southern Italy). *Mar. Chem.* 99:227–235.
- Buchman M.F. 2008. NOAA Screening Quick Reference Tables, NOAA OR & OR Report 08-1, Seattle WA, Office of Response and Restoration Division, National Oceanic and Atmospheric Administration, 34 p.
- Bulit C., Díaz-Avalos C., Signoret M., Montagnes D.J.S. 2003. Spatial structure of planktonic ciliate patches in a tropical coastal lagoon: an application of geostatistical methods. *Aquat Microb Ecol* 30:185–196.
- BOEM. 2011 Bureau of Ocean Energy Management. U.S. <https://www.boem.gov/> Última consulta 13 de junio de 2019.
- Cabrera-Ramírez M.A. 2003. Estudio de sedimentos del ambiente de plataforma frente al Río Pánuco. Tesis de Maestría. Posgrado en Ciencias del Mar y Limnología. UNAM. 94 p.
- Cahoon D.R. 2006. A Review of Major Storm Impacts on Coastal Wetland Elevations. *Estuaries and Coasts* Vol. 29, No. 6A:889–898.
- Calvert S.E. 1987. Oceanographic controls on the accumulation of organic matter in marine sediments. In: Brooks and A.J. Fleet, eds., *Marine Petroleum Source Rocks*, pp. 137-151. London: Blackwell.
- Cannon H.L. 1978. *Geochem and the Environment*. Report of the workshop at South seas Plantation Captiva Island, Florida 3:17-31.
- Celis-Hernández O., Rosales-Hoz L., Carranza-Edwards A. 2013. Heavy metal enrichment in surface sediments from the SW Gulf of Mexico. *Environ Monit Assess.*185:8891–8907.
- Chakraborty S., Bhattacharya T., Singh G., Maity J.P. 2014. Benthic macroalgae as biological indicators of heavy metal pollution in the marine environments: a

- biomonitoring approach for pollution assessment. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 100:61–68.
- Chen Q, Wang L, Tawes R. 2008. Hydrodynamic response of northeastern Gulf of Mexico to hurricanes. *Estuaries Coasts* 31:1098–1116.
- Chester R., Jickells T. 2012. *Marine Geochemistry*. 3rd. Edition. Wiley-Blackwell 420p.
- Choi M.S., Yi H.I., Yang S.Y., Lee C.B., Cha H.J. 2007. Identification of Pb sources in Yellow Sea sediments using stable Pb isotope ratios. *Marine Chemistry* 107:255–274.
- CIFSA. 1967. Estudio preliminar para la rehabilitación de la laguna de Tamaulipas, Compañía en Ingeniería Fluvio-marina, S.A., México.
- Cline J.D. & Kaplan I.R. 1975. Isotopic fractionation of dissolved nitrate during denitrification in the eastern tropical north Pacific Ocean. *Mar. Chem.* 3:271–299.
- Cochrane J.D. & Kelly F.J. 1986. Low-frequency circulation on the Texas-Louisiana continental shelf. *J. Geophys. Res.* 91:10645–10659.
- Coleman J., Baker C., Cooper C.K., Fingas M., Hunt G., Kvenvolden K.A., Michel K., Michel J., McDowell J., Phinney P., Rabalais N., Roesner L., Spies R.B. 2003. Oil in the sea III: Inputs, fates, and effects. Committee on Oil in the Sea: Inputs and Effects, Ocean Studies Board and Marine Board, Divisions of Earth and Life Studies and Transportation Research Board, National Research Council. National Academies Press, Washington, DC, USA
- CONAGUA. 2012. Análisis de las temporadas de huracanes de los años 2009, 2010 y 2011 en México. SEMARNAT. 186 p.
- Contreras E.F. 1988. Las lagunas costeras mexicanas. CECODES-SEPESCA. México. 263 p
- Cressie N. & Hawkins D.M. 1980. Robust estimation of the variogram. *Mathematical geology*, 12:115–125.
- Cullers R.L., Bock B., Guidotti C. 1997. Elemental distributions and neodymium isotopic compositions of Silurian metasediments, western Maine, USA: Redistribution of the rare earth elements. *Geochim Cosmochim Acta*, 61:1847–1861.
- Danielsson A., Cato I., Carman R. 1999. Spatial clustering of metals in the sediments of the Skagerrak/Kattegat. *Appl Geochem* 14:689–706.
- Darnell R.M. & Defenbaugh R.E. 1990. Gulf of México: environmental overview and history of environmental research. *American Zoologist*, 30:3–6.
- Davis J.C. 1986. *Statistics and data analysis in geology*: New York, John Wiley & Sons, 656 p.
- Davis R.A. Jr. 2017. Sediments of the Gulf of Mexico. In: C.H. Ward (ed.), *Habitats and Biota of the Gulf of Mexico: Before the Deepwater Horizon Oil Spill*, Vol 1. Springer Open. 868 p.

- Day J.W. Jr., Koa J.Y., Rybczykc J., Sabinsd D., Beand R., Berthelotd G., Brantleya C., Cardochf L., Connerg W., Daya J.N., Englandeh A.J., Feagleyi S., Hyfielda E., Lanea R., Lindseyb J., Mistichj J., Reyesk E., Twilley R. 2004. The use of wetlands in the Mississippi Delta for wastewater assimilation: a review. *Ocean & Coastal Management* 47:671–691.
- De Beukler S.M. 2003. Remote sensing analysis of natural oil and gas seeps on the continental slope of the northern Gulf of Mexico. Master's Thesis, Texas A&M University, College Station, TX, USA.
- De la Lanza Espino G.J., Ortiz Pérez M.A; Carbajal Pérez J.L. 2013. Diferenciación hidrogeomorfológica de los ambientes costeros del Pacífico, del Golfo de México y del Mar Caribe. *Investigaciones Geográficas*, [S.I.], 81.
- De la Lanza Espino G. & Gómez-Rojas J.C. 2004. Características físicas y químicas del Golfo de México. In: Caso, M., I. Pisanty y E. Ezcurra (comp.). *Diagnóstico ambiental del Golfo de México*. Vol. 1. SEMARNAT, INE, AC. - Harte Research Institute for Gulf of Mexico Studies. México, D.F., México. pp. 105-136.
- De Lorenz-Santos F.J., Fernández-Villagómez G., Vázquez F., Cervini-Silva J. 2013. Cluster and Principal Components Analysis on the Contents of (Total and Sorbed) Trace Metals in Fresh Marine Sediments from the Southwest of the Gulf of Mexico *Ingeniería Investigación y Tecnología*, Vol. XIV, 4:511-522.
- De Villiers S. 2005. Foraminiferal shell-weight evidence for sedimentary calcite dissolution above the lysocline. *Deep-Sea Research I*, 52:671-680.
- Díaz-Viera M.A. 2002. *Geoestadística aplicada*. Instituto de Geofísica, UNAM. pp. 1-131.
- Dou Y.G., Li J., Zhao J.T., Hu B.Q., Yang S.Y. 2013. Distribution, enrichment and source of heavy metals in surface sediments of the eastern Beibu Bay, South China Sea. *Mar. Pollut. Bull.* 67:137–145.
- Douglas G. 2005. BTEX, Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos, Contenido de Metales Traza y Propiedades Características de los Crudos del Ecuador. En F. Morales, *Inspección Judicial Estación Producción Lago Agrio Norte*.
- Doyle L.J. & Sparks T.N. 1980. Sediments of the Mississippi, Alabama, and Florida (MAFLA) continental shelf. *J. Sediment. Petrol.*, 50:905-916.
- Du B., Wei Q., Wang S., Yu W. 1997. Application of microemulsions in determination of chromium naphthenate in gasoline by flame atomic absorption spectroscopy. *Talanta*, 44:1803–1806.
- Dubranna J., Pérez-Brunius P., López M., Candela J. 2011. Circulation over the continental shelf of the western and southwestern Gulf of Mexico. *J. Geo. phys. Res.* 116.
- Edgington E.S. 1995. *Randomization Tests*, 3rd edn. Marcel Dekker, New York.
- Einax G.W., Zwanziger H.W., Geiss S. 1997. *Chemometrics in environmental analysis*. VCH Weinheim.

- Escobar B.E., Signoret M., Hernández D. 1999. Variación de la densidad de la infauna macrobéntica en un gradiente batimétrico: oeste del Golfo de México. *Ciencias Marinas*, 25(2): 193-212.
- Farrell P.J., & Rogers-Stewart K. 2006. Comprehensive study of tests for normality and symmetry: extending the Spiegelhalter test. *Journal of Statistical Computation and Simulation*, 76(9): 803–816.
- Feely R.A., Sackett W.M., Harris J.E. 1971. Distribution of particulate aluminum in the Gulf of Mexico *Journal of Geophysical Research*, 76(24): 5893–5902.
- Förstner U. 2002. Sediments and the European Water Framework Directive. *J Soils & Sediments* 2(2): 54
- Friedman G.M. & Sanders J.E. 1978. *Principles of Sedimentology*, John Wiley & Sons, Inc., 792 p.
- Gaillardet J., Viers J., Dupré B. 2003. Trace elements in river waters. In: *Treatise on Geochemistry*, eds. H.D. Holland, K.K. Turekian, 5:225–227.
- Gallaway B.J., Szedlmeyer S.T., Gazey W.J. 2009. A life history review for red snapper in the Gulf of Mexico with an evaluation of the importance of offshore petroleum platforms and other artificial reefs. *Rev Fish Sci.* 17:48-67
- Gang X., Liu J., Pei S., Gao M., Hu G., Kong X. 2015. Sediment properties and trace metal pollution assessment in surface sediments of the Laizhou Bay, China. *Environmental Science and Pollution Research*, 22 (15):11634-11647.
- Gannes L.Z., Martinez del Rio C., Koch P. 1998. Natural abundance variations in stable isotopes and their potential uses in animal physiological ecology. En: *Comparative Biochemistry and Physiology A – Molecular and Integrative Physiology*, 119, pp.725-737.
- Gao X., Chen C.T.A. 2012. Heavy metal pollution status in surface sediments of the coastal Bohai Bay, China. *Marine Pollution Bulletin*, 64:1529-1536.
- Garbarino J.R., Hayes H.C., Roth D.A., Antweiler R.C., Brinton T.I., Taylor H.E. 1995. Heavy metals in the Mississippi River. En: *Contaminants in the Mississippi Rive 1987-1992*. (H. R Meade, Ed.). U.S. Geological Survey Circular 1133, Denver, pp.53-72.
- García E. 1987. *Modificaciones al Sistema de Clasificación Climática de Köppen (para adaptarlo a las condiciones de la República Mexicana)*. 4ª edición. Instituto de Geografía, UNAM. México. 217 p.
- Gaschnig R.M., Rudnick R.L., McDonough W.F., Kaufman A.J., Valley J.W., Hud Z., Gao S., Beck M.L. 2016. Compositional evolution of the upper continental crust through time, as constrained by ancient glacial diamictites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 186, 316–343.

- Gearing G.N., Gearing P.L., Rudnick D.T., Requejo A.G., Hutchins M.J. 1984. Isotope variability of organic carbon in a phytoplankton based temperate estuary. *Geochim. Cosmochim. Acta* 48, 1089–1098.
- Guerra Dávila T. 2014. Bioestadística. Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Estudios Superiores Zargoza.
- Ghaderi A., Abdul M., Karbassi A., Nasrabadi T., Khajeh M. 2012. Evaluating the effects of fertilizers on bioavailable metallic pollution of soils, case study of Sistan farms, Iran. *Int. J. Environ. Res.* 6:565–570.
- Giraldo R. 1996. Geoestadística Aplicada a Datos Multivariados Provenientes del Monitoreo de las Aguas de la Ciénaga Grande de Santa Marta y el Complejo Pajarales, Caribe Colombiano. Tesis de grado Especialización en Estadística. Universidad Nacional de Colombia.
- Goldstein A. jr. 1942. Sedimentary petrologic provinces of the northern Gulf of Mexico. *Jour. Sed. Petrol.*, 12(2):77-84.
- Gordon E.S., Goñi M.A. 2003. Sources and distribution of terrigenous organic matter delivered by the Atchafalaya River to sediments in the northern Gulf of Mexico. *Geochimica et Cosmochimica*, 67 (13):2359–2375.
- Greenwood N.N. & Earnshaw A. 1997. Chemistry of the elements, Chromium, molybdenum and tungsten, Butterworth-Heinemann, Boston. pp. 1002 – 1012.
- Gromet L.P., Dymek R.F., Haskin L.A., Korotev R.L. 1984. The “North American shale composite”: its compilation, major and trace element characteristics. *Geochim. Cosmochim.*48:2469–2482.
- Grousset F.E., Quétel C.R., Thomas B., Donard O.F.X., Lambert C.E., Quillard F., Monaco A., 1995. Anthropogenic vs. lithogenic origins of trace elements (As, Cd, Pb, Rb, Sb, Sc, Sn, Zn) in water column particles: northwestern Mediterranean Sea. *Mar. Chem.* 48:291–310.
- Gutiérrez de Velasco G., Winant C.D. 1996. Seasonal patterns of wind stress and wind stress curl over the Gulf of Mexico. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 101(C8):18127-18140
- Hamilton P. 1992. Lower continental slope cyclonic eddies in the Central Gulf of Mexico. *Journal of Geophysical Research*, 97:2185-2200. American Geophysical Union, Washington, D.C.
- Haruna A., Uzairu A., Harrison G. 2011. Chemical fractionation of trace metals in sewage water-irrigated soils. *Int. J. Environ. Res.*, 5:733–744.
- Hedges J.I. & Keil R.G. 1995. Sedimentary organic matter preservation: an assessment and speculative synthesis. *Mar. Chem.*, 49:81–115.
- Hernández-Hernández H. 2005. Análisis geoquímico de núcleos de sedimentos adyacentes a la desembocadura del Río Pánuco. Tesis de Maestría. Posgrado en ciencias de la Tierra. UNAM. 185 p.

- Hill N.A., Simpson S.L., Johnston E.L. 2013. Beyond the bed: effects of metal contamination on recruitment to bedded sediments and overlying substrata. *Environ. Pollut.*, 173:182–191.
- Holmes C. 1973. *Distribution of Selected Elements in Surficial Marine Sediments of the Northern Gulf of Mexico Continental Shelf and Slope*, U.S. Government Printing Office, Washington, DC, USA.
- Horne R.A. 1978. *The chemistry of our environment*. New York: J. Wiley. 869 pp.
- Horowitz A.J. 1985. *A Primer on Trace Metal-Sediment Chemistry*. U.S. Geological Survey Water-Supply Paper 2277. 67 pp.
- Hu B., Cui R., Li J., Wei H., Zhao J., Bai F., Song W., Ding X. 2013a. Occurrence and distribution of heavy metals in surface sediments of the Changhua River Estuary and adjacent shelf (Hainan Island). *Mar. Pollut. Bull.* 76:400-405.
- Hu B., Li J., Zhao J., Yang J., Bai F., Dou Y. 2013b. Heavy metal in surface sediments of the Liaodong Bay, Bohai Sea: distribution, contamination, and sources. *Environ. Monit. Assess.* 185:5071-5083.
- Hu Z., Gao S. 2008. Upper crustal abundances of trace elements: A revision and update. *Chemical Geology*, 253:205-221.
- Hurlburt H.E. & Thompson J.D. 1980. A numerical study of Loop Current intrusions and eddy shedding. *J. Phys. Oceanogr.* 10:1611-1651.
- Hursthouse A.S. 2001. The relevance of speciation in the remediation of soils and sediments contaminated by metallic elements – an overview and examples from Central Scotland, UK. *J Environ Monit*, 3:49–60.
- INEGI, Instituto Nacional de Estadística Geografía e Informática. 1996. *Cuaderno Estadístico Municipal: Tampico de Tamaulipas*. 131p.
- Ip C.C., Li X.D., Zhang G., Wai O.W., Li Y.S. 2007. Trace metal distribution in sediments of the Pearl River Estuary and the surrounding coastal area, South China. *Environ Pollut.* 147:311–323.
- IPCS (International Programme on Chemical Safety). 1988. *Chromium*. Environmental Health Criteria 61. World Health Organization, Geneva.
- Isaaks E. & Srisvastava R. 1989. *An introduction to Applied Geostatistics*. Oxford Univ. Press, New York.
- Jochens A.E. & DiMarco S.F. 2008. Physical oceanographic conditions in the Gulf of Mexico during 2002-2004. *Deep Sea Research Part II*, 55:2541-2554.
- Johnson D.R., Thompson J.D., Hawkins J.D. 1992. Circulation in the Gulf of Mexico from Geosat altimetry during 1985-1986, *J. Geophys. Res.*, 97:2201-2214.
- Jonathan M.P., Roy P.D., Thangadurai N. 2011. Metal concentrations in water and sediments from tourist beaches of Acapulco, Mexico. *Marine Pollution Bulletin.* 62(4):845-850.
- Jonathan M.P., Roy P.D., Rodríguez-Espinosa P.F., Sarkar S.K., Muñoz-Sevilla N.P., Navarrete-López M., Srinivasalu S., Thangadurai N. 2013. Evaluation of trace

- element concentration (acid leachable) in sediments from River Pánuco and its adjacent lagoon areas, NE México. *Environ Earth Sci*, 68:2239–2252.
- Kabata-Pendias, A., & Pendias H. 1992. *Trace Elements in Soils and Plants*. CRC Press. Boca Raton, FL.
- Kabata-Pendias A. & Mukherjee A.B. 2007. *Trace Elements from Soil to Human*. Springer, Berlin, Germany.
- Kabata-Pendias A & Szteke B. 2015. *Trace Elements in Abiotic and Biotic Environments*. CRC Press. 425 pp.
- Katz S.A. & Salem H. 1993. The toxicology of chromium with respect to its chemical speciation: a review. *J Appl Toxicol* 13: 217–224.
- Kendall J.J. 1990. Detection of effects at long-term production sites. In *Northern Gulf of Mexico Environmental Studies Planning Workshop. Proceedings of a Workshop held in New Orleans, Louisiana, 15–17 August 1989*. Edited by R.S. Carney. Prepared by Geo-Marine, Inc. OCS Study MMS 90-0018. U.S. Department of the Interior, Minerals Management Service, New Orleans, La. pp. 23–28.
- Kenneth C.S. & Weisberg S.B. 1999. Iron as a reference element for determining trace metal enrichment in California shelf Sediments. *Marine Environmental Research* 48(2):161-176.
- Kennicutt C. II, Keeney-Kennicutt W.L., Presley B.J., Fenner F. 1983. The use pyrolysis and barium distributions to assess the areal extent of drilling fluids in surficial marine sediments. *Environ Geol* 4:239–249.
- Kennicutt C. II. 2017. Water Quality of the Gulf of Mexico. In: C.H. Ward (ed.), *Habitats and Biota of the Gulf of Mexico: Before the Deepwater Horizon Oil Spill*. Vol 1. Springer Open. 868 pp.
- Kourafalou V.H. & Androulidakis Y.S. 2013. Influence of Mississippi. River induced circulation on the Deepwater Horizon oil spill transport. *Journal of Geophysical Research C: Oceans*, 118(8):3823–3842.
- Kumpf H., Steidinger K., Sherman K. (eds.). 1999. *The Gulf of Mexico Large Marine Ecosystem*. Blackwell Science Inc., Malden, Massachusetts. 704 pp.
- Kvenvolden K.A., Cooper C.K. 2003. Natural seepage of crude oil into the marine environment. *Geo-Mar Lett* 23:140–146.
- 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. *En: Earth Science Reviews*, 75:29-57.
- Lara-Domínguez A.L., Day J.W., Villalobos-Zapata G., Twilley R., Alvarez Guillén H., Yáñez-Arancibia A. 2004. Structure of inland mangrove forest in fossil lagoons along the Caribbean coast of México. *Wetlands Ecology and Management* 12 (6).

- Lazaridis N.K., Jekel M., Zouboulis A.I. 2003. Removal of Cr(VI), Mo(VI), and V(V) ions from single metal aqueous solutions by sorption or nanofiltration. *Separation Science and Technology* 38:2201–2219.
- Lewan M.D. & Maynard J.B. 1982. Factors controlling enrichment of vanadium and nickel in the bitumen of organic sedimentary rocks. *Geochim. Cosmochim. Ac.* 46 (12):2547-2560.
- Li G., Hu B., Bi J., Leng Q., Xiao C., Yang Z. 2013. Heavy metals distribution and contamination in surface sediments of the coastal Shandong Peninsula (Yellow Sea). *Mar. Pollut.* 76:420-426.
- Li Y-H & Schoonmaker J.E. 2005. Chemical composition and mineralogy of marine sediments. In: Holland H, Turekian KK (eds) *Treatise of geochemistry*, vol 7. Elsevier, Amsterdam.
- Libes S.M. 2009. *An Introduction to Marine Biogeochemistry*, 2nd ed. Elsevier, Academic Press, 909 pp.
- Long E.R., MacDonald D.D., Smith S.L., Calder F.D. 1995. Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments. *Environ Manag* 19:81–97.
- Lugo-Fernández A. 2007. Is the Loop Current a chaotic oscillator? *J. Phys. Oceanogr.* 37:1455–1469.
- Lugo-Fernández A., Green R.E. 2011. Mapping the intricacies of the Gulf of Mexico's circulation. *EOS* 92:21–22.
- MacDonald I.R., Guinasso N.L., Ackleson S.G., Amos J.F., Duckworth R., Sassen R., Brooks J.M. 1993. Natural oil slicks in the Gulf of Mexico visible from space. *J Geophys Res* 98:16351–16364.
- MacDonald I.R., Reilly J., Best S.E., Venkataramaiah R., Sassen R., Guinasso N.L., Amos J. 1996. Remote sensing inventory of active oil seeps and chemosynthetic communities in the Northern Gulf of Mexico. In: Schumacher D, Abrams MA (eds) *Hydrocarbon migration and its near-surface expression*. AAPG Memoir 66, pp 27–37.
- MacDonald I.R. 1998. Natural oil spills. *Sci Am* 279:56–61.
- Macías-Zamora J. V., Villaescusa-Celaya J. A., Muñoz-Barbosa A., Gold-Bouchot G. 1999. Trace metals in sediment cores from the Campeche Shelf, Gulf of Mexico. *Environmental Pollution* 104: 69-77.
- Magallanes-Ordoñez V.R., Marmolejo-Rodríguez A.J., Rodríguez-Figueroa G.M., Sánchez-González A., Aguíñiga-García S., Arreguín-Sánchez F., Zetina-Rejón M., Tripp-Valdez A., Romo-Ríos J.A. 2015. Characterization of lithogenic and biogenic zones and natural enrichment of nickel in sediments of the Terminos Lagoon, Campeche, Mexico. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 156:116-123

- Maján G.Y., Kozák M., Püspöki Z., McIntosch R., Mikó L. 2001. Environmental geological examination of chromium-contamination in Eastern Hungary. *Environ Geochem Health* 23:229–233.
- Manly B.F.J. 1997. *Randomization, Bootstrap and Monte Carlo Methods in Biology*, 2nd edn. Chapman & Hall, London.
- Marinho C. H., Gil M.N., Esteves J.L. 2013. Distribución y origen de metales traza en sedimentos de un parque marino (Norte del Golfo de San Jorge) de Argentina. *Marine Pollution Bulletin*. 72(1):260-263.
- Marmolejo-Rodríguez A.J., Morales-Blake A.R., González-Chavarín I., Hernández-Becerril D., Alonso-Rodríguez R. 2016. Trace elements from the Central Pacific Mexican Shelf: Geochemical associations and anthropogenic influences. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* xxx 1-10.
- Marsh T.L., McInerney M.J. 2003. Microbial transformations of hexavalent chromium. *Recent Research Developments in Microbiology* 7:499–529.
- Martin W., Sayles F. 1999. Benthic cycling of biogenic components of the particulate flux to the seafloor in the Southern Ocean in March and April, 1998: EOS Transactions, 80, 241
- Martinec C.C., Miller J.M., Barron N.K., Tao R., Yu K., Stewart P.M. Nichols A.C., Steffy D.A., & Landers S.C. 2014. Sediment Chemistry and Meiofauna from the Northern Gulf of Mexico. *International Journal of Oceanography*. Volume 2014, Article ID 625718, 10 pages.
- Martins R., Azevedo M.R., Mamede R., Sousa B., Freitas R., Rocha F., Quintino V., Rodrigues A.M. 2012. Sedimentary and geochemical characterization and provenance of the Portuguese continental shelf soft-bottom sediments. *Journal of Marine Systems* 91:41–52.
- Mason R.P. 2013. *Trace Metals in Aquatic System*. Wiley-Blackwell Departments of Marine Sciences and Chemistry University of Connecticut Avery Point, Groton, CT, USA
- Matheron G. 1965. Les variables régionalisées et leur estimation. Masson, Paris, p. 306.
- McKee K.L., Cherry J.A. 2009. Hurricane Katrina sediment slowed elevation loss in subsiding brackish marshes of the Mississippi River Delta. *Wetland* 29:2–15
- McLennan S.M. 2001. Relationships between the trace element composition of sedimentary rocks and upper continental crust. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 2: 1021.
- Méar Y., Poizot E., Murat A., Lesueur P., Thomas M. 2006. Fine-grained sediment spatial distribution on the basis of a geostatistical analysis: Example of the eastern Bay of the Seine (France). *Continental Shelf Research* 26:2335–2351.

- Mendelssohn I.A., Byrnes M.R., Kneib R.T., Vittor B.A. 2017. Coastal habitats of the Gulf of Mexico. In: C.H. Ward (ed.), *Habitats and Biota of the Gulf of Mexico: Before the Deepwater Horizon Oil Spill*. Vol 1. Springer Open. 868 pp
- Mendoza R., Hernández J., Segovia V., Jasso I., Arreaga N., Pérez D. 2011. Aquatic invasive species in the Río Bravo/Laguna Madre ecological region. Commission for Environmental Cooperation. Montreal.
- Merian E. 1984. Introduction of environmental chemistry and global cycles of arsenic, beryllium, cadmium, chromium, cobalt, nickel, selenium, and their derivatives. *Toxicol Environ Chem* 8:9–38.
- Merrell W.J. Jr. & Morrison J.M. 1981. On the circulation of the western Gulf of Mexico with observations from April 1978, *J. Geophys. Res.* 86:4181–4185.
- Merrell W. J. Jr. & Vázquez A. M. 1983. Observations of changing mesoscale circulation patterns in the western Gulf of Mexico. *J. Geophys. Res.*, 88:7721–7723.
- Meyer-Arendt K.J. 1993. Shoreline changes along the north Yucatan coast. In: Laska S, Puffer A (eds.), *Coastlines of the Gulf of Mexico*. American Society of Civil Engineers, New York. Proc. 8th Symp. on Coastal and Ocean Management (Coastal Zone 93), 19–23 July, New Orleans, pp. 103–117.
- Meyers P.A. 1994. Preservation of elemental and isotopic source identification of sedimentary organic matter. *En: Chemical Geology*, 114:289–302.
- Meyers P.A. 1997. Organic geochemical proxies of paleoceanographic, paleolimnologic, and paleoclimatic processes. *Org. Geochem.* 27:213–250.
- Michener R.H. & Schell D.M. 1994. Stable isotope ratios as tracers in marine aquatic food webs. *En: Michener, R.H., Lajtha, K., eds., 1994. Stable isotopes in ecology and environmental science*. 2da ed. Malden: Blackwell. pp.138–157.
- Mitsch W.J., Nahlik A.M., Wolski P., Bernal B., Zhang L., Ramberg L. 2010. Tropical wetlands: seasonal hydrologic pulsing, carbon sequestration, and methane emissions. *Wetlands Ecol Manage* 18:573–586.
- Monreal-Gómez M.A. 1986. Modelisation du mode barotrope et du premier mode barocline dans le Golfe du Mexique. Tesis de doctorado. Facultad des Sciences. Universidad de Lieja, Bélgica. 171 pp.
- Monreal Gómez M.A. & Salas de León D.A. 1990. Simulación de la circulación en la Bahía de Campeche. *Geofísica Internacional* 29(2):101–111.
- Monreal-Gómez M.A., Salas-de-León D.A., Velasco-Mendoza H. 2004. La hidrodinámica del Golfo de México, p. 47–68. In: M. Caso, I. Pisanty, E. Ezcurra (Compiladores.). *Diagnóstico ambiental del Golfo de México*. Vol I. 1ª edición. SEMARNAT, INE, Instituto de Ecología, A.C., Harte Research Institute for Gulf of Mexico Studies. 603 p.

- Montagna P.A., Bauer J.E., Hardin D., Spies R.B. 1989. Vertical distribution of microbial and meiofaunal populations in sediments of a natural coastal hydrocarbon seep. *Journal of Marine Research*, 47:657-680.
- Moral García F.J. 2004. Aplicación de la geoestadística en las ciencias ambientales. *Ecosistemas* 13(1):78-86.
- Morel F.M.M., Price N.M. 2003. The biogeochemical cycles of trace metals in the oceans. *Science* 300(5621):944-947.
- Moreno T., Querol X., Alastuey A., De la Rosa J., Sánchez de la Campa A. M., Minguillón M.C., Pandolfi M., González-Castanedo Y., Monfort E., Gibbons W. 2010. Variations in vanadium, nickel and lanthanoid element concentrations in urban air. *Sci Total Environ* 408:4569-4579.
- Morton R.A, Barras J.A. 2011. Hurricane impacts on coastal wetlands: A half-century record of storm-generated features from southern Louisiana. *J Coast Res* 27:27-43
- Mossa J. 1996. Sediment Dynamics of the Lowermost Mississippi River. *Engineering Geology* 45:457-479.
- Müller G. 1981. The heavy metal pollution of the sediments of Neckars and its tributary: a stocktaking. *Chemiker-Zeitung* 105:157-164.
- Muñoz-Barbosa A., Gutiérrez-Galindo E.A., Segovia-Zavala J.A., Delgadillo-Hinojosa F., Sandoval-Salazar G. 2004. Trace metal enrichment in surficial sediments of the northwest coast of Baja California, Mexico. *Marine Pollution Bulletin* 48:587-603
- National Research Council. 2003. *Oil in the Sea III: Inputs, Fates, and Effects*, Natl. Acad. Press, Washington, D. C.
- Neff J.M., Hillman R.E., Carr R.S., Buhl R.L., Lahey J.I. 1987. Histopathologic and biochemical responses in arctic marine bivalve molluscs exposed to experimentally spilled oil. *Arctic*. 40(1):220-229.
- NFESC. 2003. Final Implementation Guide for Assessing and Managing Contaminated Sediment at navy Facilities. User's Guide UG-2053-ENV. Naval Facilities Engineering Command. Washington. *J. Geophys. Res.* 100, 8621-8637.
- Nobi E.P., Dilipan E., Thangaradjou T., Sivakumar K., Kannan L., 2010. Geochemical and geo-statistical assessment of heavy metal concentration in the sediments of different coastal ecosystems of Andaman Islands, India. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 87:253-264.
- Nowlin W.D. & McLellan H.J. 1967. A characterization of the Gulf of Mexico waters in winter. *J. Mar. Res.*, 25(1): 29-59.
- Nowlin Jr., Jochens W.D.A.E., Howard M.K., DiMarco S.F., Schroeder W.W. 2000. Hydrographic properties and inferred circulation over the northeastern

- shelves of the Gulf of Mexico during spring to midsummer of 1998. *Gulf Mex. Sci.* 18:40-54.
- Nowlin W.D., Jochens A. E., DiMarco S. F., Reid R. O., Howard M. K. 2001: Deepwater physical oceanography reanalysis and synthesis of historical data: Synthesis report. OCS Study MMS 2001-064, U.S. Dept. of the Interior, Minerals Management Service, Gulf of Mexico OCS Region, New Orleans, LA, 528 pp.
- Núñez-Useche F., Barragán R., Canet C. 2014. Sedimentación carbonatada, silícica y otros sedimentos químicos en los ambientes marinos profundos. En: *La frontera final: el océano profundo*. SEMARNAT. INECC. Antonio Low Pfeng y Edward M. Peters Recagno (Editores). Primera edición.
- Offenbacher E.G., Pi-Sunyer F.X. Stoecker B.J. 1997. Chromium. In: O'Dell BL and Sunde RA, eds. *Handbook of Nutritionally Essential Mineral Elements*, vol. 2, pp. 389–411. Marcel Dekker Inc, New York.
- Ortiz H.M.L., Sánchez S.E., Gutiérrez R.M.E. 1993. Análisis de suelos, fundamentos y técnicas. Parte I. Universidad Autónoma del Estado de Morelos, México.
- Ortiz-Lozano L., Solís-Weiss V., Granados-Barba A. 2000. Scientific research in Tamaulipas coastal zone, México: implications for its coastal management. *Ocean & Coastal Management* 43:927–36.
- Ortiz-Lozano L., Granados-Barba A., Solís-Weiss V., García-Salgado M.A. 2005. Environmental evaluation and development problems of the Mexican Coastal Zone. *L. Ocean & Coastal Management* 48:161–176.
- Osuji L.C. & Onojake C.M. 2004. Trace heavy metals associated with crude oil: a case study of Ebocha-8 oil-spill-polluted site in Niger Delta, Nigeria. *Chem. Biodivers.* 1 (11):1708-1715.
- Ouyang Y., Higman J., Thompson J., O'Toole T., Campbell D. 2002. Characterization and spatial distribution of heavy metals in sediment from Cedar and Ortega rivers subbasin. *Journal of Contaminant Hydrology*, 54 (1-2):19-35.
- Pan K., Wang W.-X. 2012. Trace metal contamination in estuarine and coastal environments in China. *Sci. Total. Environ.* 421-422, 3-16.
- Park K., Valentine J.F., Sklenar S., Weis K.R., Dardeau M.R. 2007. The effects of Hurricane Ivan in the inner part of Mobile Bay, Alabama. *J Coast Res* 23:1332–1336.
- Pedrosa I., Juarros-Basterretxea J., Robles-Fernández A., Basteiro J., García-Cueto E. 2015. Pruebas de bondad de ajuste en distribuciones simétricas, ¿qué estadístico utilizar? *Universitas Psychologica*, 14(1):245-254.
- Ponce-Vélez G. & Botello A.V. 1991. Aspectos geoquímicos y de contaminación por metales pesados en la Laguna de Términos, Campeche. *Hidrobiológica*, 1(2):1–10.

- Ponce-Vélez G. & Botello A.V. 2006. Organic and inorganic pollutants in marine sediments from northern and southern continental shelf of the Gulf of Mexico. *Int. J. Environment and Pollution*, Vol. 26, Nos. 1/2/3.
- Rabalais N.N. 2004. Eutrophication, Chapter 21. In *The Global Coastal Ocean: Multiscale Interdisciplinary Processes*, The Sea, 13, pp. 819–865. Ed. by A. R. Robinson, J. McCarthy, and B. J. Rothschild. Harvard University Press, Cambridge, MA.
- Ramos-Vázquez M., Armstrong-Altrin J.S., Rosales-Hoz L., Machain-Castillo M.I., Carranza-Edwards A. 2017. Geochemistry of Deep-sea sediments in two cores retrieved at the mouth of the Coatzacoalcos River delta, western Gulf of Mexico, Mexico. *Arab. J. Geosci.* 10:148.
- Rivaro P. & Frace R. 1997. Determination of trace amounts of vanadyl porphyrin in marine mussel tissues by high-performance liquid chromatography with both ultraviolet/visible and inductively coupled plasma atomic emission spectrometric detection. *Analyst*, 122(10):1069-1072.
- Rivas D., Badan A., Ochoa J. 2005. The ventilation of the Deep Gulf of Mexico. *Journal of physical oceanography* 35:1763-1781
- Rivera-Arriaga E. & Borges-Souza G. 2005. El Gran Ecosistema Marino del Golfo de México: Perspectivas para su manejo. Anuario 2005, Universidad Autónoma de Campeche.
- Robert C.M. 2009. *Global sedimentology of the ocean: an interplay between geodynamics and paleoenvironment*. Oxford, United Kingdom: Elsevier. 487 pp.
- Roberts D.A. 2012. Causes and ecological effects of resuspended contaminated sediments (RCS) in marine environments. *Environ. Int.* 40:230–243.
- Rosales-Hoz L., Carranza-Edwards A., Álvarez-Rivera U. 1986. Sedimentological and chemical studies in sediments from Papaloapan River Mexico. *Anales Instituto Ciencias Del Mar y Limnología, Universidad Nacional Autónoma de México*, 13(3):263–272.
- Rosales-Hoz L., Carranza-Edwards A., Santiago-Pérez S., Méndez-Jaime C., Doger-Badillo R. 1994. Study of anthropogenically induced trace metals on the continental shelf in the southeastern part of the Gulf of Mexico. *Rev. Int. Contam. Ambient.* 10 (1):9-13.
- Rosales-Hoz L., Kasper-Zubillaga J.J., Carranza-Edwards A., Celis Hernández O. 2008. Composición geoquímica de sedimentos superficiales alrededor del ecosistema arrecifal de Isla Sacrificios, Veracruz, México. *Rev. Hidrobiológica* 18(2):1-11.
- Rosales-Hoz L., Carranza-Edwards A., Cerón-Alvarado J., Celis-Hernández O. 2010. Concentración de metales en la zona arrecifal de Veracruz, Golfo de México. *Actas INAGEQ*, 16(1)75.

- Rosales-Hoz L, Carranza-Edwards A, Martínez-Serrano R, Alatorre M.A., Armstrong-Altrin J.S. 2015. Textural and geochemical characteristics of continental margin sediments in the SW Gulf of Mexico: Implications for source and seasonal change. *Environ Monit Assess* 187-205:1–19
- Rosenbauer R.J., Swarzenski P.W., Kendall C., Orem W.H., Hostettler F.D., Rollog M.E. 2009. A carbon, nitrogen, and sulfur elemental and isotopic study in dated sediment cores from the Louisiana Shelf. En: *Geo-Marine Letters*, 29, pp.415-429.
- Roy-Barman M. & Jeandel C. 2016. *Marine Geochemistry: Ocean Circulation, Carbon Cycle and Climate Change*. First edition. Oxford University Press. 398pp.
- Rudnick R., Gao S. 2003. Composition of the continental crust. In: Rudnick, R.L. (Ed.), *The Crust*. In: Holland, H.D., Turekian, K.K. (Eds.), *Treatise on Geochemistry*, vol. 3. Elsevier–Pergamon, Oxford, pp. 1–64.
- Ruiz-Fernández A.C., Maanan M., Sanchez-Cabeza J.A., Pérez Bernal L.H., López Mendoza P., Limoges A. 2014. Chronology of recent sedimentation and geochemical characteristics of sediments in Alvarado Lagoon, Veracruz (southwestern Gulf of Mexico). *Ciencias Marinas* 40(4):291–303.
- Salas-De-León D.A., Monreal-Gómez M.A., Signoret M., Aldeco J. 2004. Anticyclonic-cyclonic eddies and their impact on near-surface chlorophyll stocks and oxygen supersaturation over the Campeche Canyon, Gulf of Mexico. *J. Geophys. Res.* 109: CO5012
- Sassen R, Milkov A.V., Roberts H.H., Sweet S.T., DeFreitas D.A. 2003. Geochemical evidence of rapid hydrocarbon venting from a seafloor-piercing mud diapir, Gulf of Mexico continental shelf. *Mar Geol* 198:319–329.
- Schiff K.C., Weisberg S.B. 1999. Iron as a reference for determining trace metal enrichment in Southern California coastal shelf sediments. *Mar. Environ. Res.* 48:161–176.
- Schrauzer G.N. 2004. Cobalt. In: *Elements and their Compounds in the Environment*. 2nd Edition. Edited by E. Merian, M. Ake, M. Ihnat, M. Stoepler. WILEY-VCH. 1773 pp.
- Schropp S.J. & Windom H.L. Eds. *A Guide to the Interpretation of Metal Concentrations in Estuarine Sediments*. Florida Department of Environmental Regulation, Coastal Zone Management Section, Tallahassee, Fla, USA, 1988.
- 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.
- Schulz H.D., Zabel M. 2006. *Marine Geochemistry*. 2a. Ed. Springer.
- Selvaraj K., Parthiban G., Chen C., Lou J.Y. 2010. Anthropogenic effects on sediments quality offshore southwestern Taiwan: assessing the sediments core geochemical record. *Continental Shelf Research* 30:1200–1210.

- SEPA. 2002. The future of Scotland's Waters – Guiding Principles on the Technical Requirements of the Water Framework Directive. Scottish Environment Protection Agency, Stirling.
- Shahabuddin F.A.A., Ibrahim K., Jemain A.A. 2009. On the Comparison of Several Goodness of Fit tests under Simple Random Sampling and Ranked Set Sampling. *World Academy of Science, Engineering and Technology* 54:77-80.
- Spies R.B., Davis P.H., Stuermer D.H. 1980. Ecology of a submarine petroleum seep off the California coast. In: Geyer, R. A. (ed.) *Marine environmental pollution, 1. Hydrocarbons*. Elsevier. Amsterdam, p. 229-263.
- Spies. R.B., DesMarais. D.J. 1983. Natural isotope study of trophic enrichment of marine benthic communities by petroleum seepage. *Mar. Biol.* 73:67-71.
- Stoecker B. 2004. Chromium. In: *Elements and their Compounds in the Environment*. 2nd Edition. Edited by E. Merian, M. Ake, M. Ihnat, M. Stoepler. WILEY-VCH. 1773 pp.
- Sturges W., & Leben R. 2000. Frequency of ring separations from the Loop Current in the Gulf of Mexico: A revised estimate, *J. Phys. Oceanogr.*, 30:1814–1819.
- Sturges W., Kenyos K.E. 2008. Mean flow in the Gulf of Mexico. *J. Phys. Oceanogr.* 38:1501-1514.
- Su T., Shu S., Shi H., Wang J., Adams C., Witt E.C. 2008. Distribution of toxic trace elements in soil/sediment in post-Katrina New Orleans and Louisiana Delta. *Environmental Pollution* 156:944-950.
- Summers J.K., Wade T.L., Engle V.D. Malaeb Z.A. 1996. Normalization of metal concentrations in estuarine sediments from the Gulf of Mexico. *Estuaries*, 19(3):581–594.
- Sundelin B., Eriksson A.K. 2001. Mobility and bioavailability of trace metals in sulfidic coastal sediments. *Environ. Toxicol. Chem.* 20:748–756.
- Sunderman F.W. 1992. Use of sodium diethyldithiocarbamate in the treatment of nickel carbonyl poisoning. In: Nieboer E, Nriagu JO, eds. *Nickel and Human Health: Current Perspectives*, pp. 281 – 293. Wiley, New York.
- Sunderman F.W. Jr. 2004. Nickel. In: *Elements and their Compounds in the Environment*. 2nd Edition. Edited by E. Merian, M. Ake, M. Ihnat, M. Stoepler. WILEY-VCH. 1773 pp.
- Suresh G., Ramasamy V., Sundarrajan M., Paramasivam K., 2015. Spatial and vertical distributions of heavy metals and their potential toxicity levels in various beach sediments from high-background-radiation area, Kerala, India. *Mar. Pollut. Bull.* 91:389–400.
- Tam N.F.Y. & Wong W.S. 2000. Spatial variation of heavy metals in surface sediments of Hong Kong mangrove swamps. *Environmental Pollution*, 110:195–205.
- Tamayo J.L. 1981. *Geografía moderna de México*. Novena edición. Trillas, México, D.F. 400pp.

- Tapanés J.J. & González-Coya F. 1980. Hidrometeorología del Golfo de México y Banco de Campeche. *Geofísica Internacional*, 19:335-354.
- Taylor S.R. & McLennan S.M. 1981. The composition and evolution of the continental crust: Rare Earth element evidence from sedimentary rocks. *Philosophical Transactions of the Royal Society Series A* 301: 381–399.
- Theopold K.H. 1994. Chromium: inorganic and coordination chemistry. In: King RB, ed. *Encyclopedia of inorganic chemistry*, pp. 666 – 678. John Wiley & Sons Inc, New York.
- Tissot B.P. & Welte D.H. 1984. *Petroleum formation and occurrence*: New York, Springer-Verlag, 699 p.
- Toledo Ocampo A. 2005. Marco conceptual: caracterización ambiental del Golfo de México, p. 25-52. In: A. V. Botello, J. Rendón-von Osten, G. Gold-Bouchot y C. Agraz-Hernández (Eds.). *Golfo de México Contaminación e Impacto Ambiental: Diagnóstico y Tendencias*, 2da Edición. UAC, UNAM, INE. 696 p.
- Torres-Cerón M., Leija-Tristán A., Aguilera-González C.J., Vidales-Contreras J.A. 2014. Evaluación de la condición biológica del área meridional de la laguna Madre en San Fernando, Tamaulipas, con base en la malacofauna béntica. p. 901-934. En: A.V. Botello, J. Rendón von Osten, J. A. Benítez y G. Gold-Bouchot (eds.). *Golfo de México. Contaminación e impacto ambiental: diagnóstico y tendencias*. UAC, UNAM-ICMYL, CINVESTAV-Unidad Mérida. 1176 p. ISBN 978-607-7887-71-3.
- Tunnell J.W., Judd F.W., editors. 2002. *The Laguna Madre of Texas and Tamaulipas*. Corpus Christi, TX: Texas A & M University Press. Gulf Coast Studies; 346pp.
- Turekian K.K. & Wedepohl K.H. 1961. Distribution of the Elements in some major units of the Earth's crust. *Geological Society of America, Bulletin* 72: 175-192.
- Turner R.E., Baustian J.J., Swenson E.M., Spicer J.S. 2006. Wetland sedimentation from Hurricanes Katrina and Rita. *Science* 314:449–452.
- Tzifas I.T., Misaelides P., Godelitsas A., Gamaletsos P.N., Nomikou P., Karydas A.G., Kantarelou V., Papadopoulos A. 2017. Geochemistry of coastal sands of eastern Mediterranean: The case of Nisyros volcanic materials. *Chemie der Erde-Geochemistry* 77:487–501.
- USEPA. 1982. *Sampling protocols for collecting surface water, bed sediment, bivalve and fish for priority pollutants analysis*. Washington D.C. 109 pp.
- Valdés-Lozano D.; Real-De-León E. Granados-Puerto S. 2017. Carbono orgánico e inorgánico en sedimentos recientes del Golfo de México. En: Paz, F., R. Torres y A. Velázquez (Editores). 2017. *Estado Actual del Conocimiento del Ciclo del Carbono y sus Interacciones en México: Síntesis Nacionales*. Programa Mexicano del Carbono en colaboración con el CICESE y la UABC. Texcoco, Estado de México, México. ISBN: 978-607-96490-5-0. 656 p.

- Van Andel & Poole D.H. 1960. Source of holocene sediments in the northern Gulf of Mexico. *Jour. Sed. Pet.* 30(1):91-122.
- Van-Wijngaarden R., Van den Brink P.J., Oude Voshaar J.H., Leeuwangh P. 1995. Ordination techniques for analysing response of biological communities to toxic stress in experimental ecosystems. *Ecotoxicology* 4(1):61-77.
- Vazquez F.G, Sharma V.K, Alexander V.H., Frausto C.A. 1995. Metals in some Lagoons of Mexico. *Environ Health Perspect* 103(Suppl 1):33-34.
- Vázquez-Sauceda M.L., Aguirre-Guzmán G., Pérez-Castañeda R., Rábago-Castro J., Genaro Sánchez J. 2005. Contenido de cadmio y plomo en agua, ostión y sedimento de la laguna de San Andrés, Aldama Tamaulipas. *Ciencia y Mar* 2005, IX (27):3-9.
- Velinsky D.J., Wade T.L., Schlekot C. E., McGee B., Presley B.J. 1994. Tidal River Sediments in the Washington, D.C. Area. I. Distribution and Sources of Trace Metals. *Estuaries and Coasts*. 17(2):305-320.
- Vizzini S., Savona B., Caruso M., Savona A., Mazzola A. 2005. Analysis of stable carbon and nitrogen isotopes as a tool for assessing the environmental impact of aquaculture: a case study from the western Mediterranean. *Aquacult. Int.* 13:157–165.
- Vukovich F.M. 2007. Climatology of ocean features in the Gulf of Mexico using satellite remote sensing data. *J. Phys. Oceanogr.* 37(3):689-707.
- Wada E., Kadonaga T., Matsuo S. 1975. ^{15}N Abundance in Nitrogen of Naturally Occurring Substances and Global Assessment of Denitrification From an Isotopic Viewpoint. *Geochem. J.* 9:139-148.
- Wada E., & Hattori A. 1991. Nitrogen in the Sea: Forms, Abundances and Rate Processes. CRC Press, Boca Raton, 208 pp.
- Wade T.L., Kennicutt M.C., Brooks J.M. 1989. Gulf of Mexico hydrocarbon seep communities: part III. Aromatic hydrocarbon concentrations in organisms, sediments and water. *Mar Environ Res* 27:19–30
- Wade T.L., Soliman Y., Sweet S.T., Wolff G.A., Presley B.J. 2008. Trace elements and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) concentrations in deep Gulf of Mexico sediments. *Deep-Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 55(24–26):2585–2593.
- Walkley A. & Black I. A. 1934. An examination of the Degtjareff method for determining organic carbon in soils: Effect of variations in digestion conditions and of inorganic soil constituents. *Soil Science* 63: 251-263.
- Wang Z.H., Lu X.X., Zhang K. 2016. Distribution and contamination of metals and biogenic elements in sediments from Zhifu Bay of the Yellow Sea, China. *J. Environ. Sci.* 41:6–15.

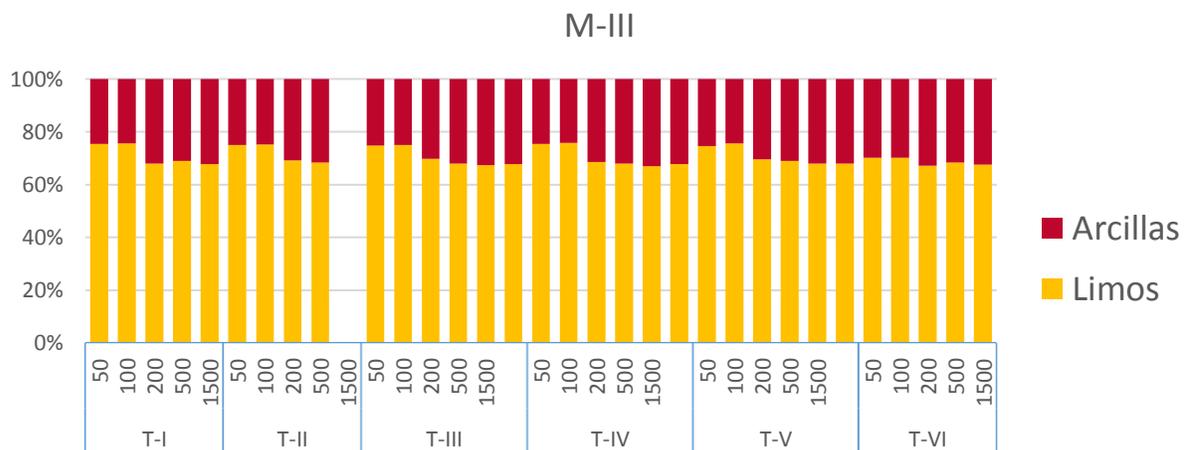
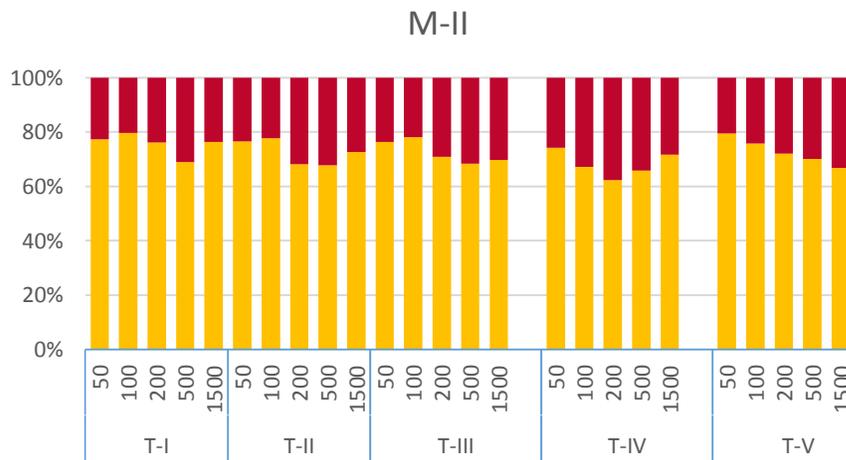
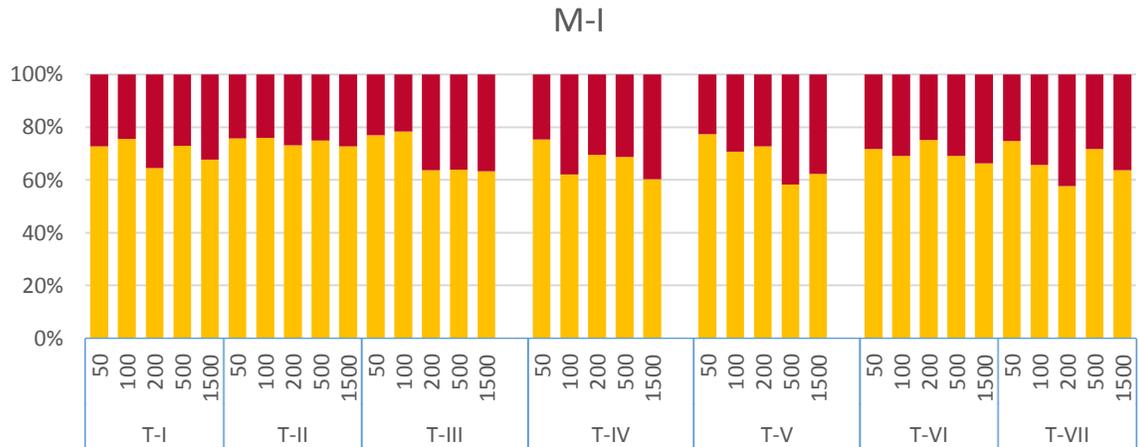
- Ward C.H. & Tunnell J.W. Jr. 2017. Habitats and biota of the Gulf of Mexico: An overview. C.H. Ward (ed.), *Habitats and Biota of the Gulf of Mexico: Before the Deepwater Horizon Oil Spill*. Volume 1. 868 pp.
- Wedepohl H. 1995. The composition of the continental crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59: 1217–1239.
- Wilson R.D., Monaghan P.H., Osanik A., Price L.C., Rogers M.A. 1974. Natural marine oil seepage. *Science* 184:857–865
- Wu B., Song J., Li X. 2014. Linking the toxic metals to benthic community alteration: a case study of ecological status in the Bohai Bay. *Mar. Pollut. Bull.* 83:116–126.
- Wu Y., Zhang J., Liu S.M., Zhang Z.F., Yao Q.Z., Hong G.H., Cooper L., 2007. Sources and distribution of carbon within the Yangtze River system. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 71:13–25.
- Xu X., Cao Z., Zhang Z., Li R., Hu B. 2016. Spatial distribution and pollution assessment of heavy metals in the surface sediments of the Bohai and Yellow Seas. *Marine Pollution Bulletin*, 110(1):596–602.
- Yu R.L., Yuan X., Zhao Y.H., Hu G.R., Tu X.L. 2008. Heavy metal pollution in intertidal sediments from Quanzhou Bay, China. *J Environ Sci.* 20:664–669.
- Zamani A.A., Yaftian M.R., Parizanganeh A. 2012. Multivariate Statistical Assessment of Heavy Metal Pollution Sources of Groundwater Around a Lead and Zinc Plant. *Iranian Journal of Environmental Health Science & Engineering* 9,29.
- Zarazúa G., Tejeda S., Ávila P., Carapia L., Carreño C., Balcázar M. 2011. Metal content and elemental composition of particles in cohesive sediments of the Lerma River, Mexico. *Rev. Int. Contam. Ambie.* 27 (3):181-190.
- Zenz C. 1980. Vanadium, in H. A. Waldron (ed.), *Metals in the Environment*, Academic Press, New York, p. 293.
- Zhang J., Liu C. 2002. Riverine composition and estuarine geochemistry of particulate metals in China-weathering features, anthropogenic impact and chemical fluxes. *Estuar Coast Shelf Sci* 54:1051–1070.
- Zhang W., Feng H., Chang J., Qu J., Xie H., Yu L. 2009. Heavy metal contamination in surface sediments of Yangtze River intertidal zone: an assessment from different indexes. *Environ. Pollut.* 157:1533–1543.
- Yang X., Yuan X., Zhang A., Mao Y., Li Q., Zong H., Wang L., Li X. 2015. Spatial distribution and sources of heavy metals and petroleum hydrocarbon in the sand flats of Shuangtaizi estuary, Bohai Sea of China. *Mar. Pollut. Bull.* 95:503–512.
- Yáñez-Arancibia A., Lara-Domínguez A.L., editors. 1999. *Mangrove ecosystems in tropical America*. México: INECOL A.C.; Costa Rica: UICN/HORMA; USA: NOAA/NMFS Silver Spring MD. 380pp.

- Yáñez-Arancibia A., Day J.W. 2004. Environmental sub-regions in the Gulf of Mexico coastal zone: the ecosystem approach as an integrated management tool. *Ocean & Coastal Management* 47:727–757.
- Zavala-Hidalgo J., Morey S. L., O'Brien J.J. 2003. Seasonal circulation on the western shelf of the Gulf of Mexico using a high-resolution numerical model. *Journal of Geophysical research*, 108(12):1-19.
- Zhang J., Gao X., 2015. Heavy metals in surface sediments of the intertidal Laizhou Bay, Bohai Sea, China: Distribution, sources and contamination assessment. *Marine Pollution Bulletin* 98:320-327.
- Zhao G.M., Lu, Q.Y., Ye, S.Y., Yuan Y.M., Ding X.G., Wang J. 2016. Assessment of heavy metal contamination in surface sediments of the west Guangdong coastal region, China. *Mar. Pollut. Bull.* 108:268–274.
- Zhou J., Ma D., Pan J., Nie W., Wu K. 2008. Application of multivariate statistical approach to identify heavy metal sources in sediment and waters: a case study in Yangzhong, China. *Environ Geol* 54:373–380.

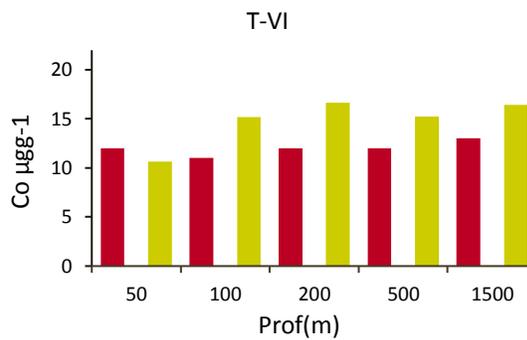
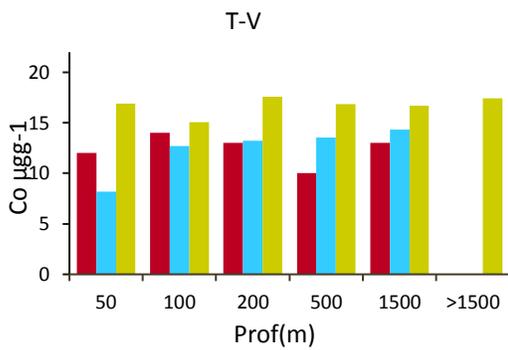
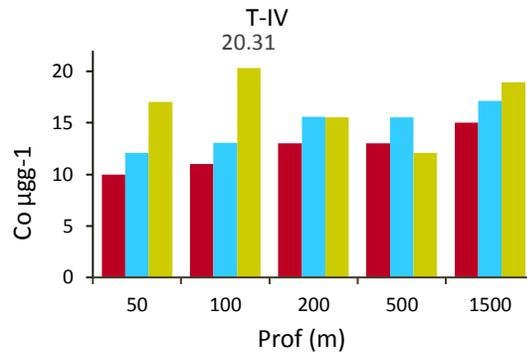
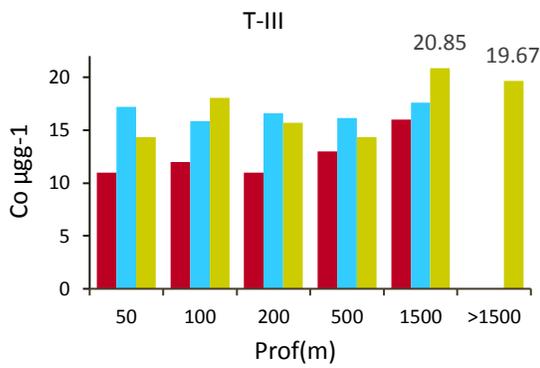
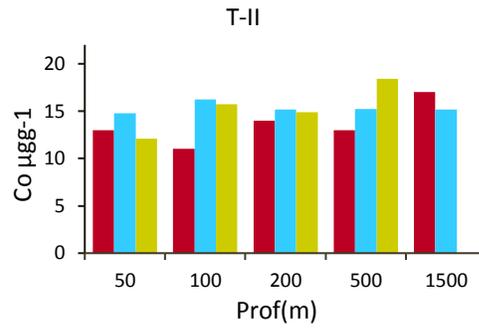
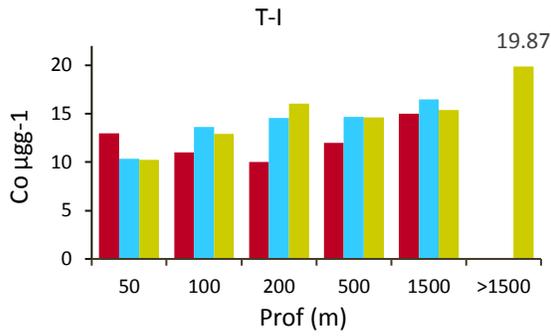
13 ANEXOS

FASE I.- EXPLORACIÓN DE LOS DATOS

1.A Limos y Arcillas

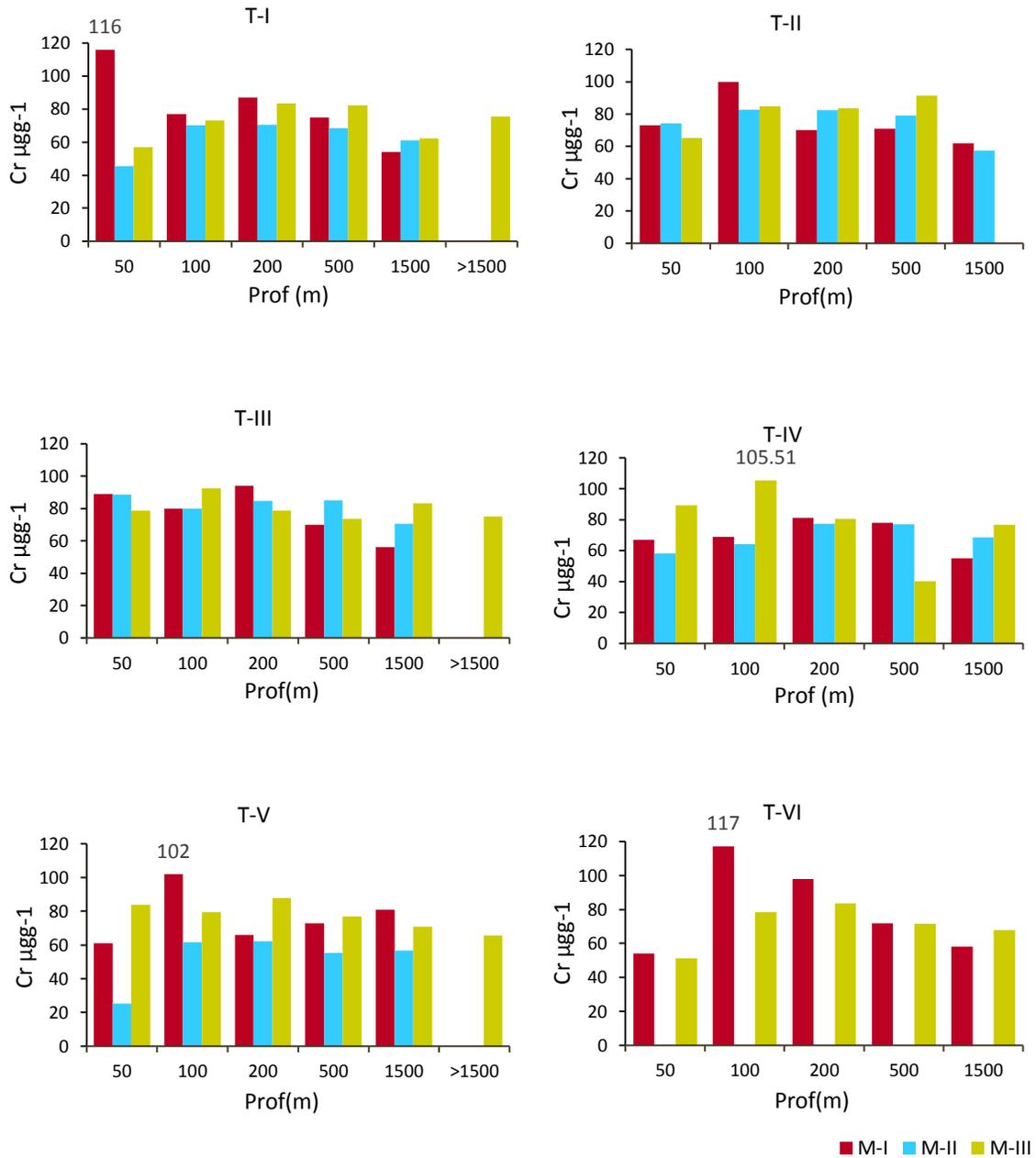


1.B Cobalto (Co)

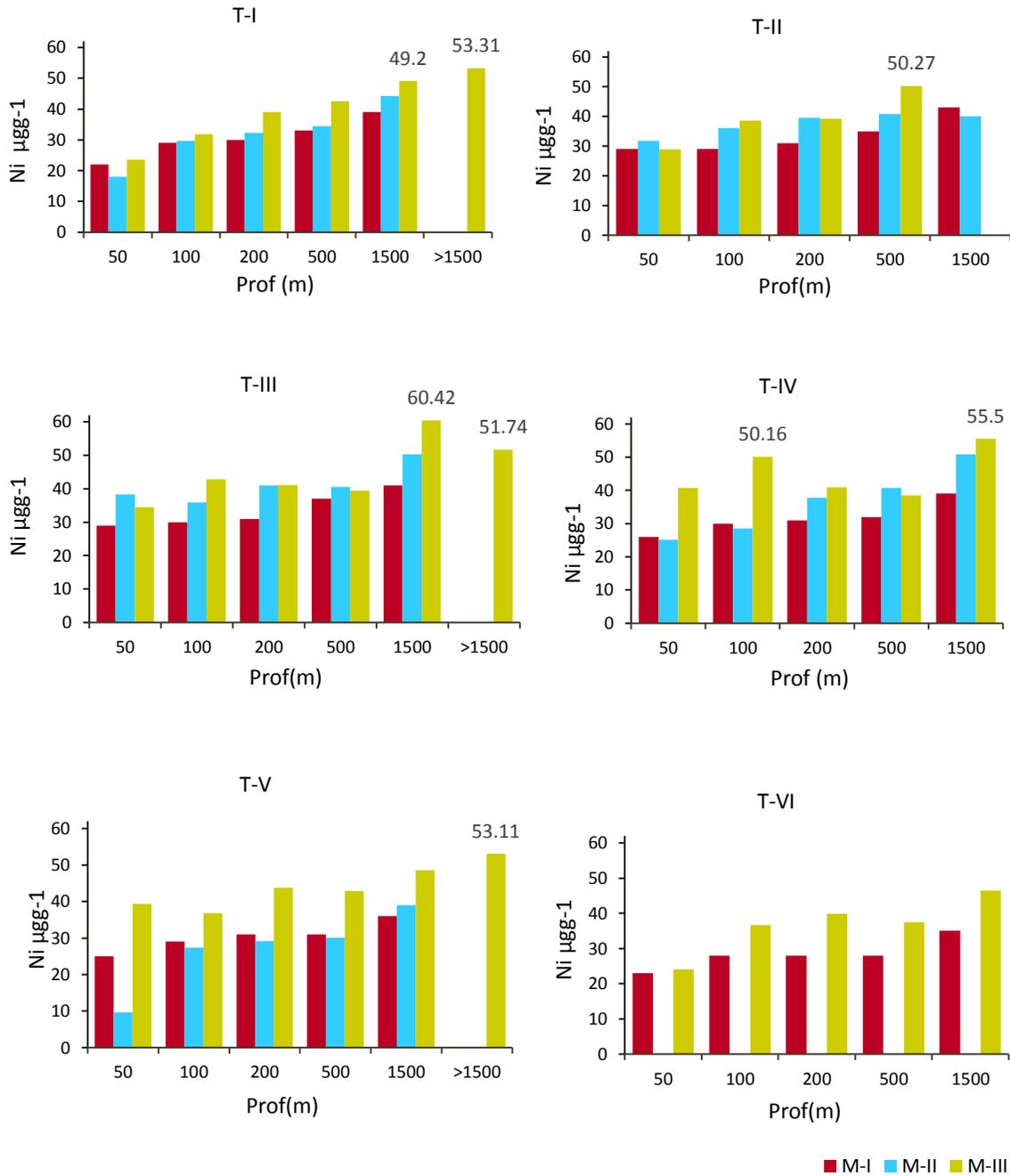


■ M-I ■ M-II ■ M-III

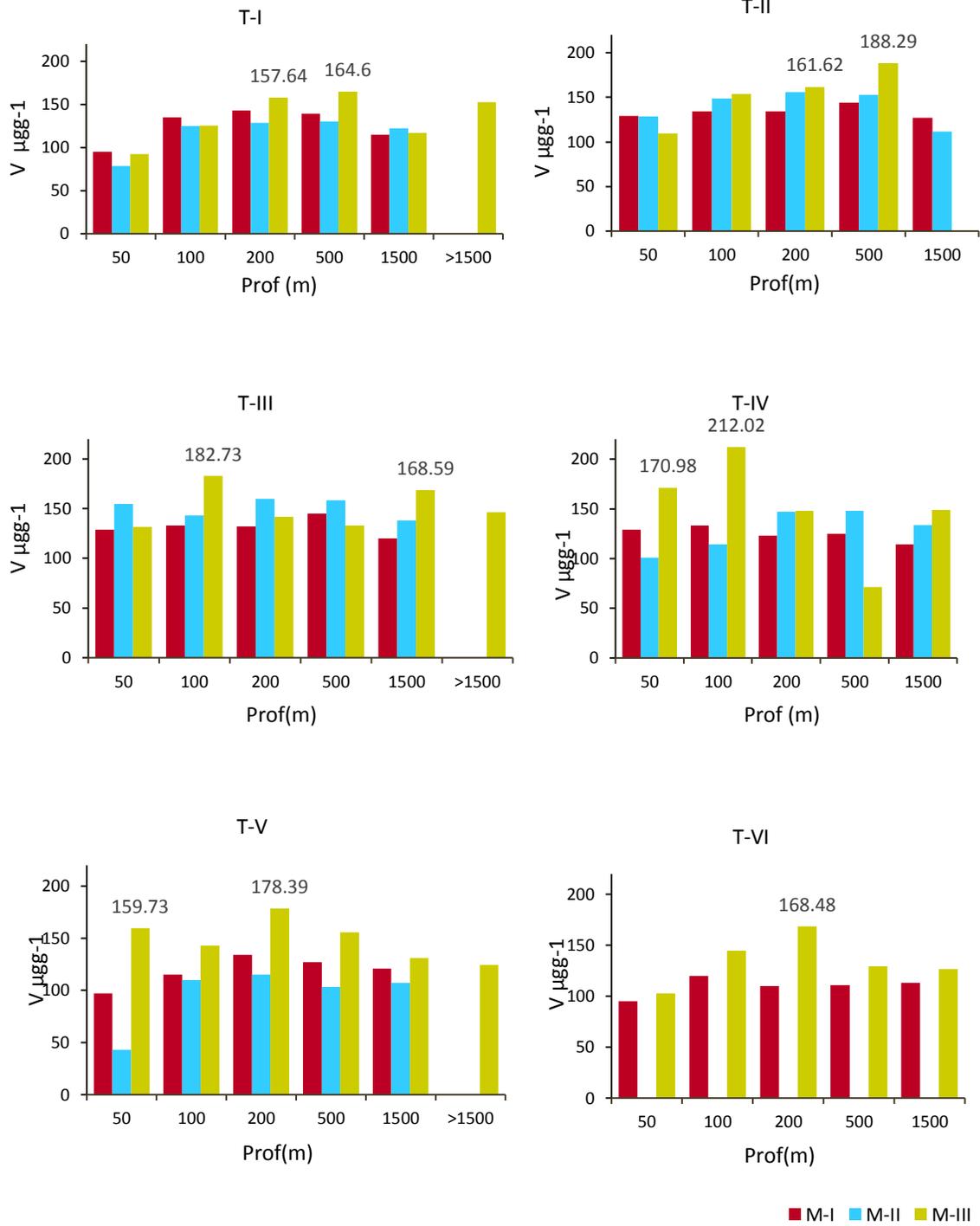
1.C Cromo (Cr)



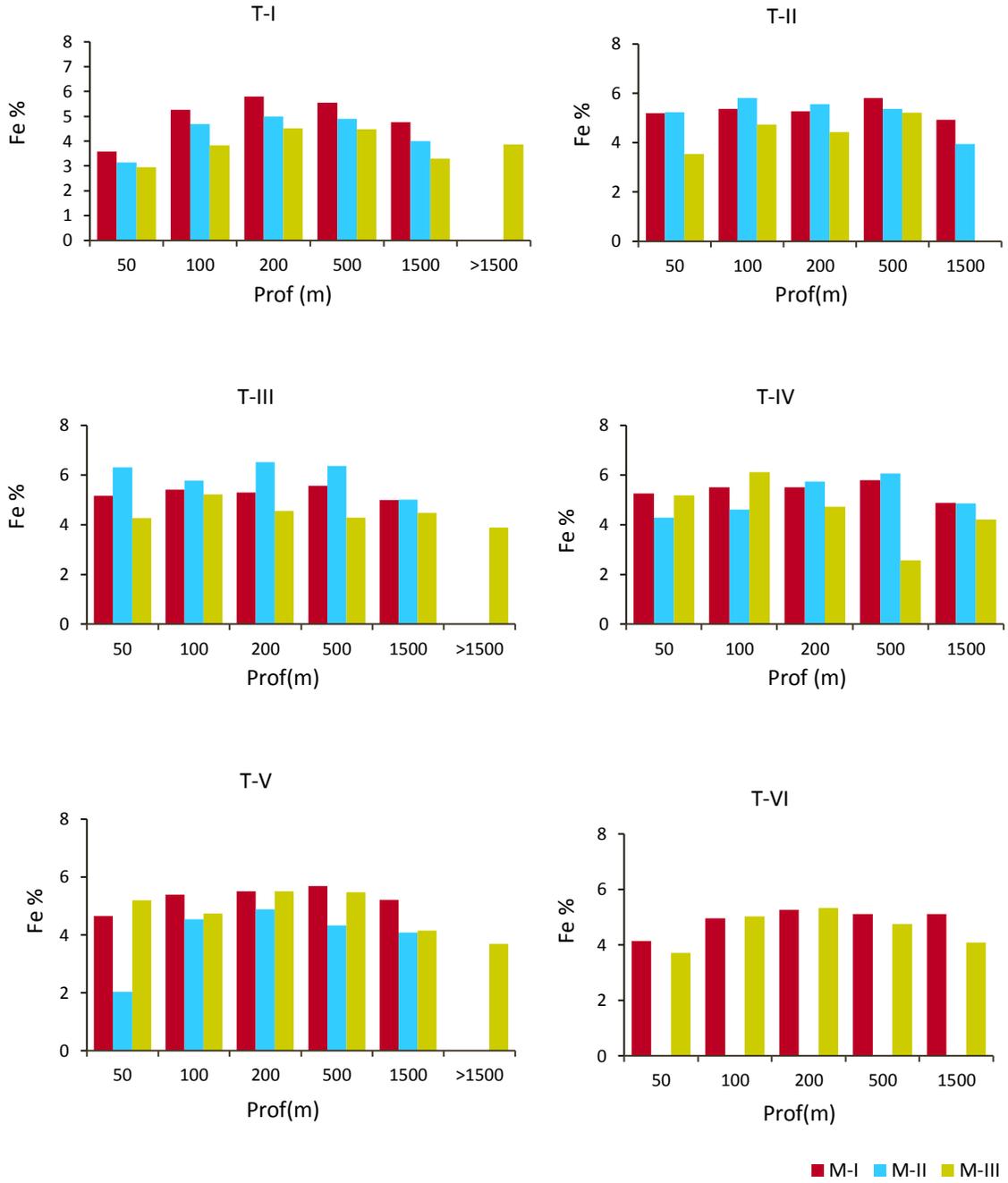
1.D Níquel (Ni)



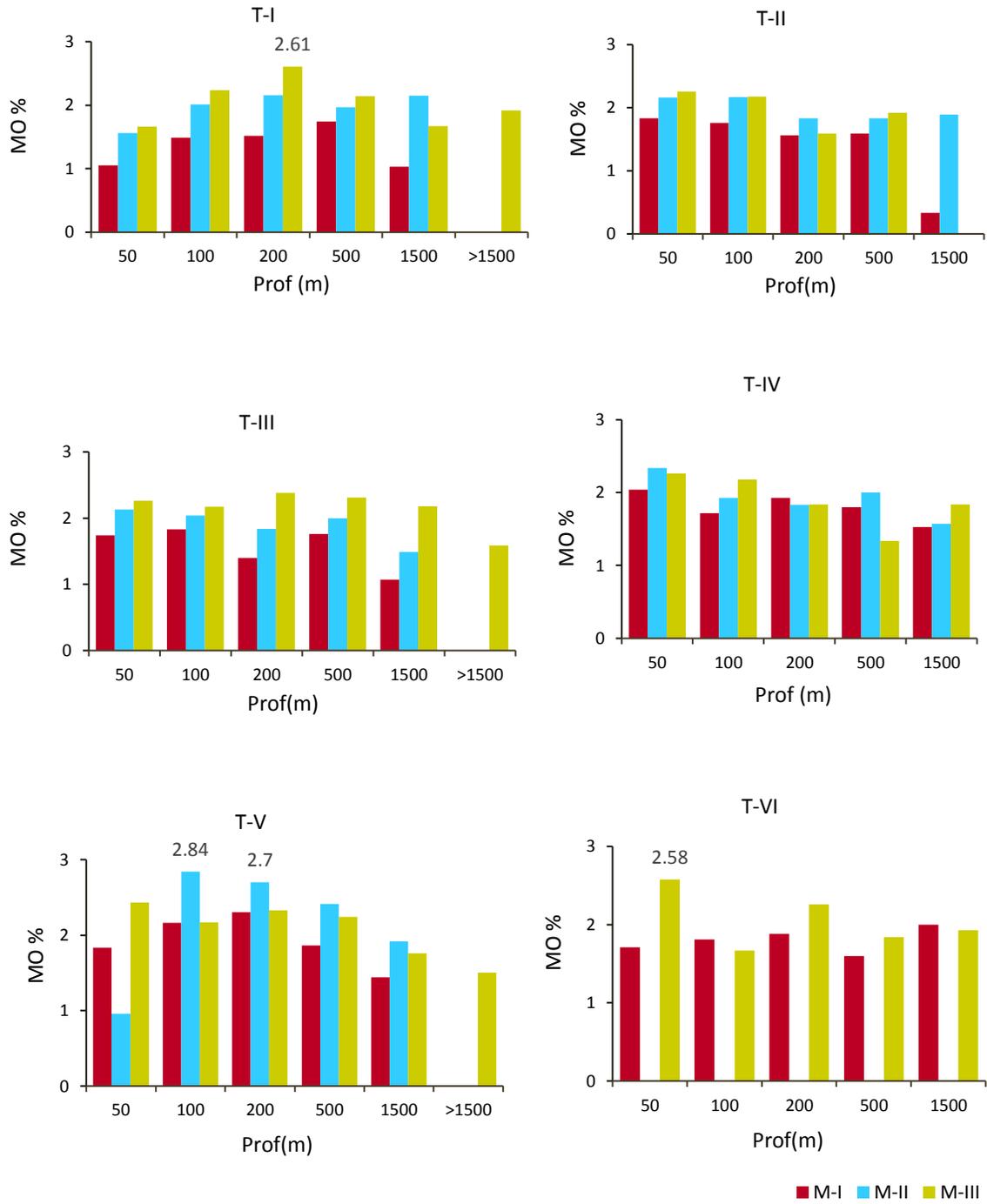
1.E Vanadio (V)



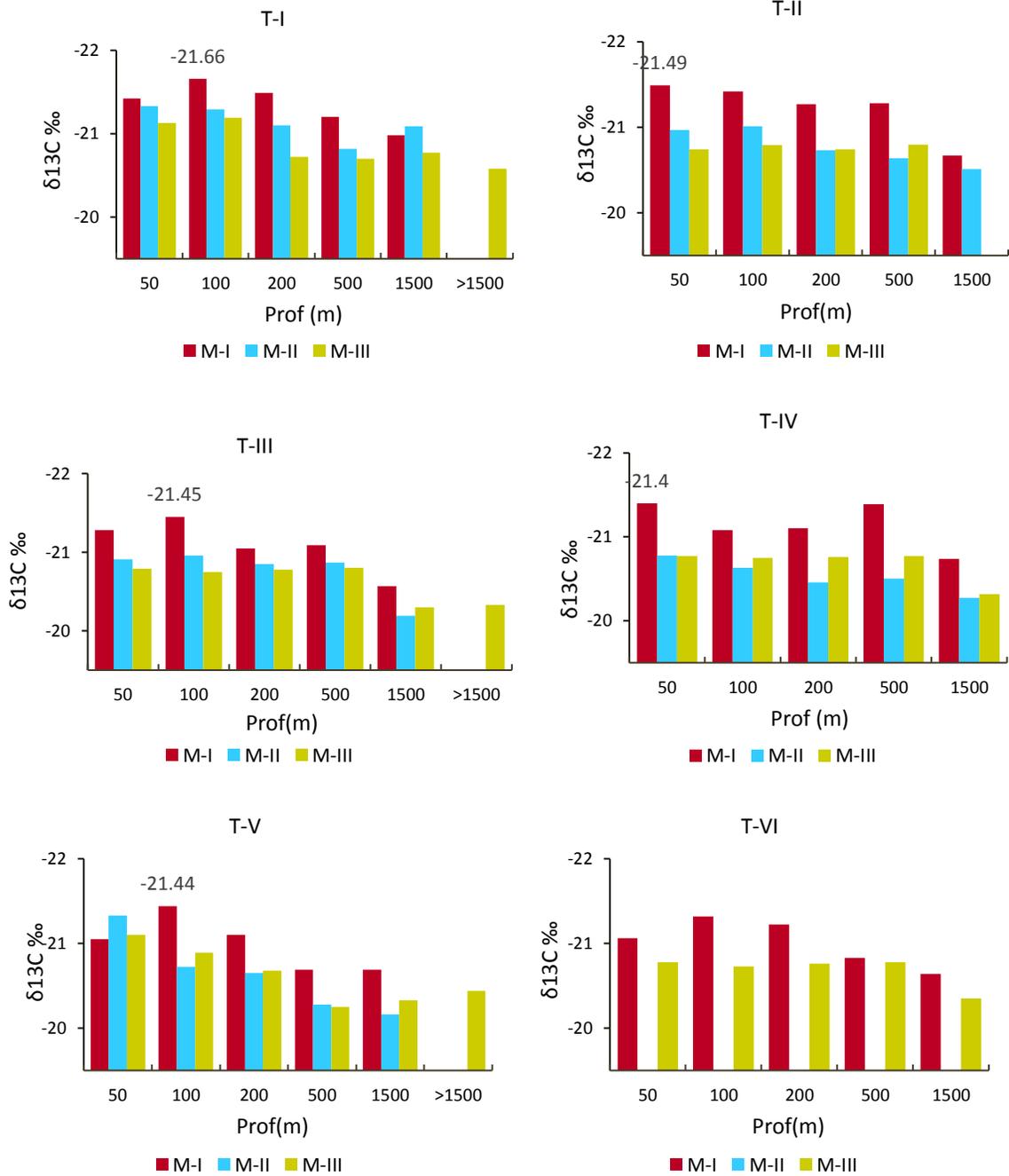
1.F Hierro (Fe)



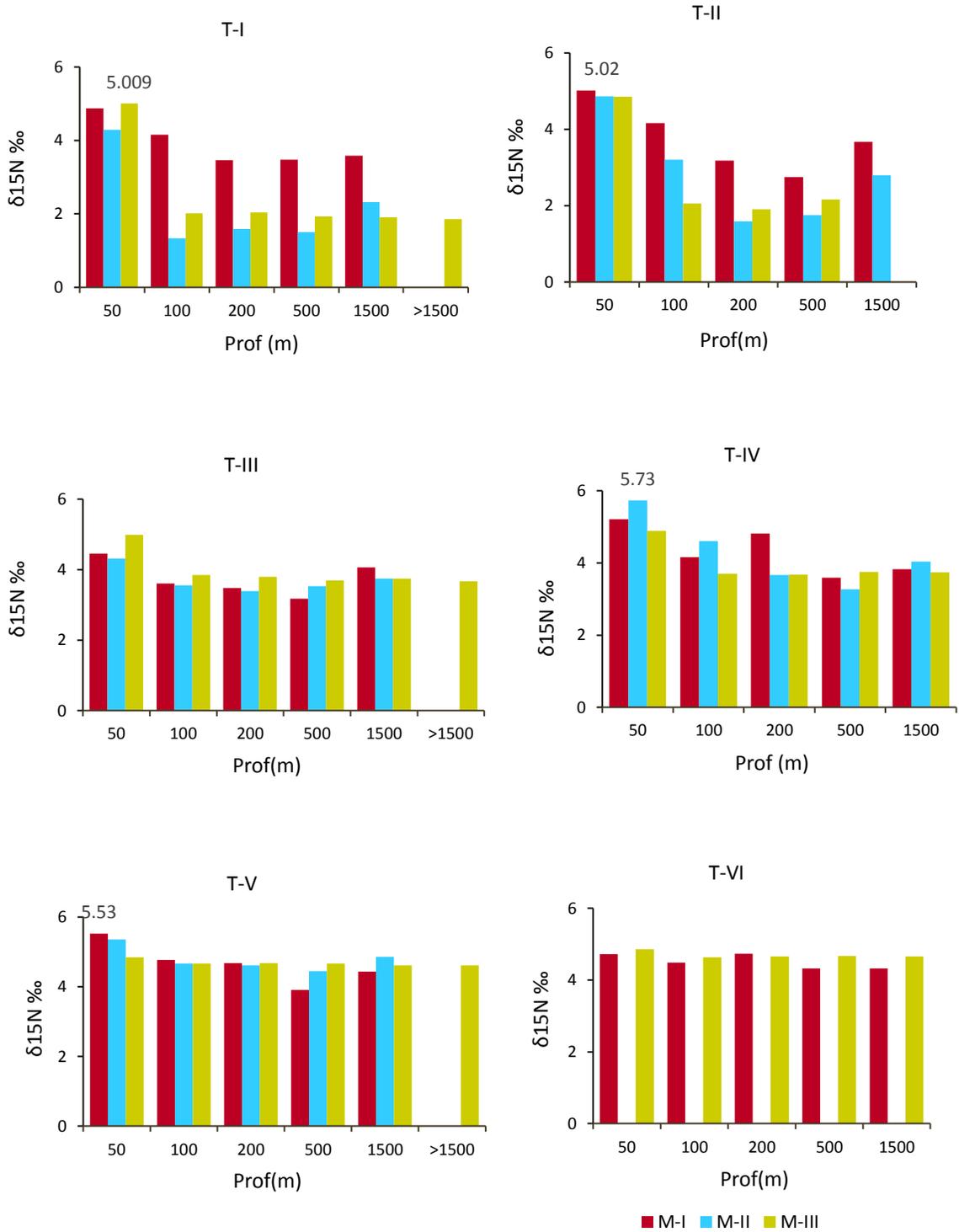
1.G Materia orgánica (MO)



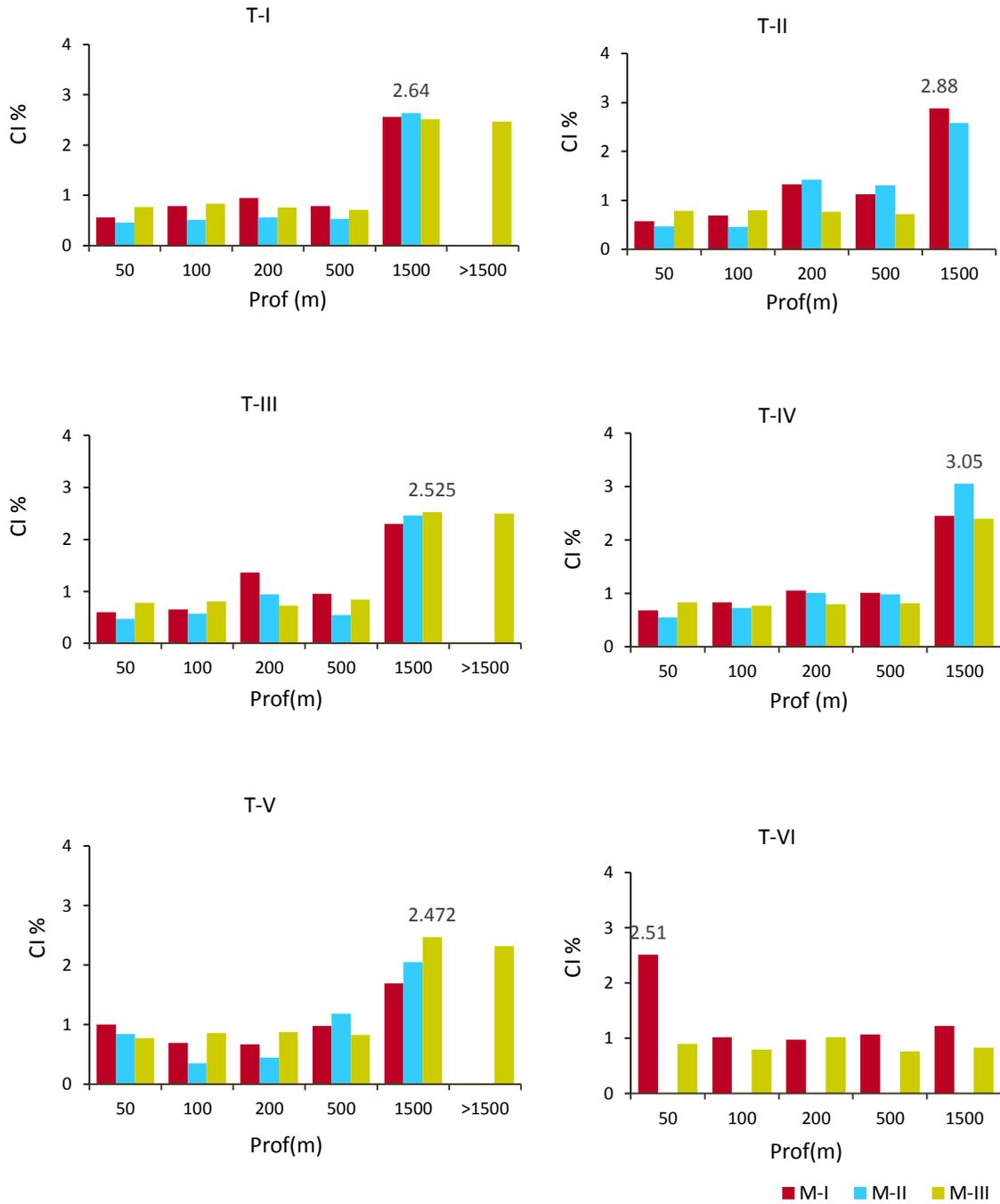
1.H Carbono isotópico ($\delta^{13}\text{C}$)



1.I Nitrógeno isotópico ($\delta^{15}\text{N}$)

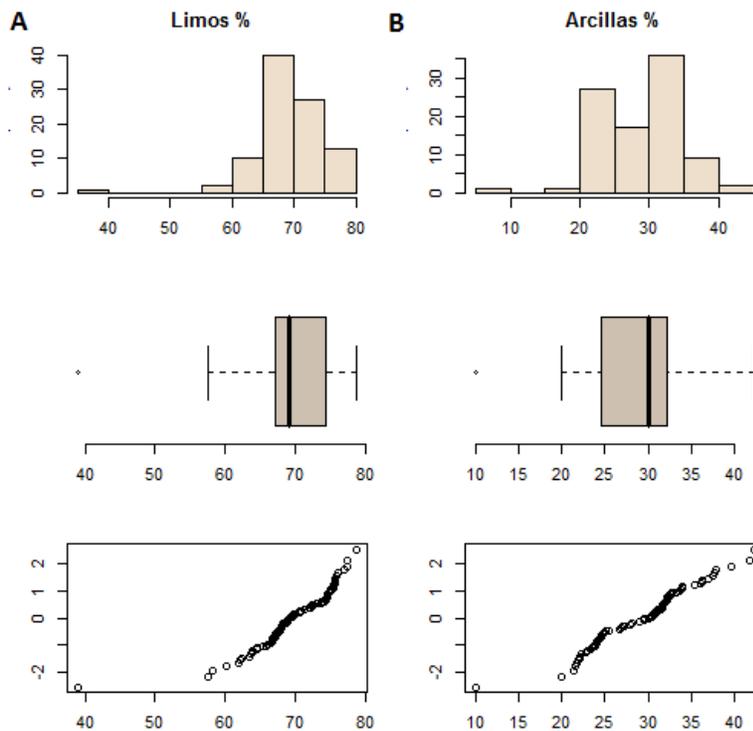


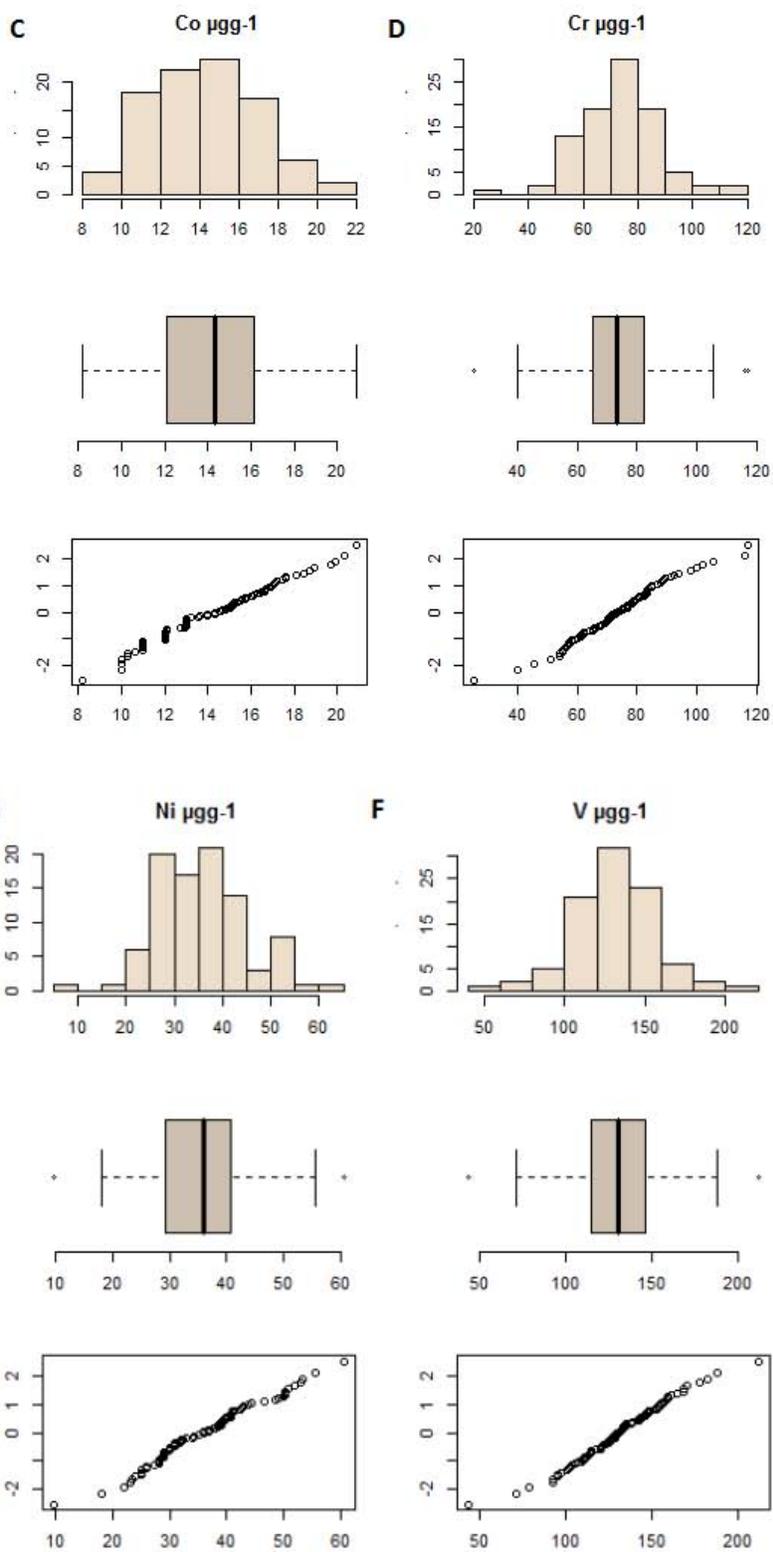
1.J Carbono inorgánico (CI)

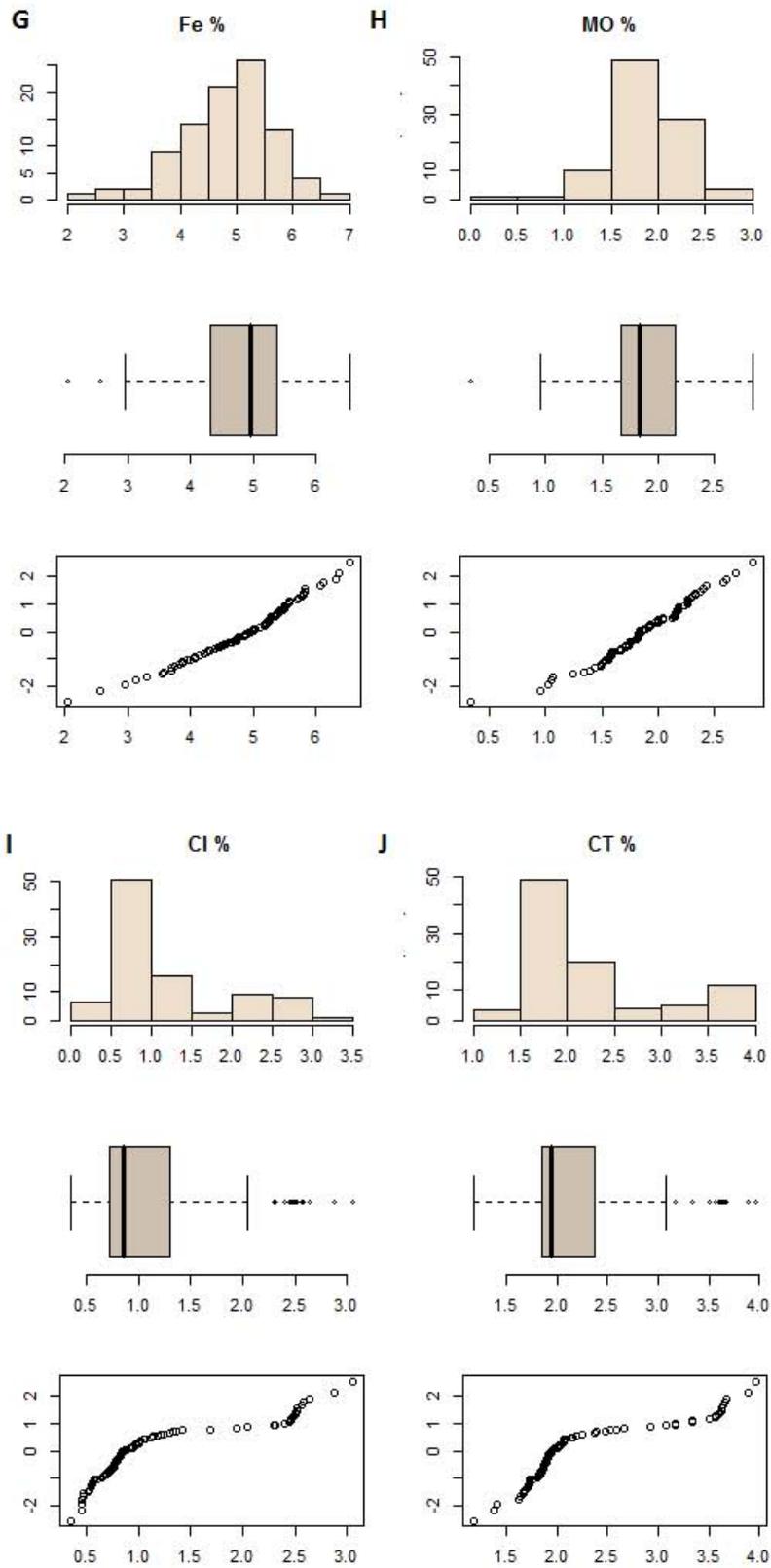


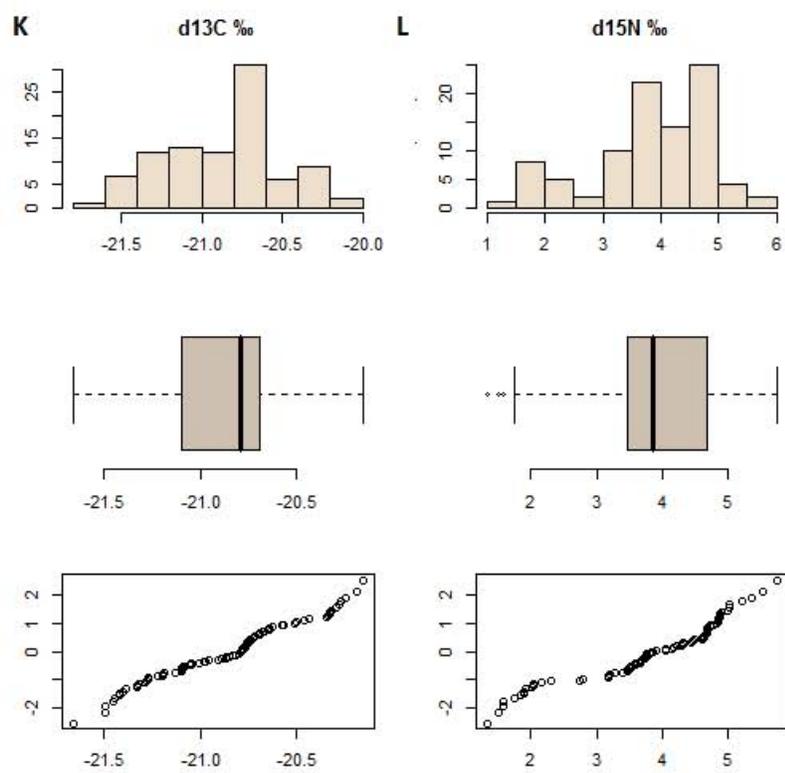
ANEXO 2

Anexo 2. Histograma, grafica de caja con bigotes y gráfica qq-plot de las variables de estudio en sedimentos superficiales de plataforma y talud continental del NW del GoM de los tres cruceros oceanográficos M-I, M-II y M-III. A. Limos, B. Arcillas, C. Cobalto, D. Cromo, E. Níquel, F. Vanadio, G. Hierro, H. Materia orgánica, I. Carbono inorgánico, J. Carbono total, K. $\delta^{13}\text{C}$ y L. $\delta^{15}\text{N}$









ANEXO 3

A. Promedios del FE del Co, Cr, Ni y V en sedimentos superficiales de plataforma y talud continental del NW del GoM con base en los criterios E, Z y L. Tres cruceros oceanográficos. Niveles de fondo Rudnick & Gao (2003).

Criterio de evaluación		Co	Cr	Ni	V
E	Verano 2010 M-I	0.79	0.89	0.71	1.35
	Invierno 2011 M-II	0.98	0.83	0.84	1.47
	Invierno 2012 M-III	1.19	1.05	1.15	1.88
Z	PC <=200m	0.91	0.96	0.77	1.54
	TCS >200 <=500m	0.91	0.86	0.88	1.53
	TCI > 500- <=2300m	1.24	0.92	1.26	1.71
L	RB T-I, T-II	1.01	0.98	0.92	1.66
	RSF T-III, T-IV	1.00	0.92	0.96	1.61
	RSLM T-V, T-VI	0.97	0.91	0.85	1.49
	RP T-VII	0.81	0.79	0.69	1.25

■ FE < 2 origen litológico, ■ FE ≥ 2 origen antrópico.

Grousset 1995.

B. Detalle de FE de Co, Cr, Ni y V en sedimentos superficiales de plataforma y talud continental del NW del GoM. Tres cruceros oceanográficos. Niveles de fondo Rudnick & Gao (2003).

Transecto		I						II					III						IV						V					
Profundidad		50	100	200	500	1500	2173	50	100	200	500	1500	50	100	200	500	1500	2624	50	100	200	500	1500	1555	50	100	200	500	1500	2307
Estación		1	2	3	4	5	5'	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	15'	16	17	18	19	20	20'	21	22	23	24	25	25'
Verano 2010 M-I	Co	1.17	0.67	0.56	0.70	1.02	n/m	0.81	0.66	0.86	0.72	1.11	0.69	0.71	0.67	0.75	1.03	n/m	0.61	0.64	0.76	0.72	0.99	n/m	0.83	0.84	0.76	0.57	0.80	n/m
	Cr	1.95	0.88	0.90	0.81	0.68	n/m	0.85	1.12	0.80	0.74	0.76	1.04	0.89	1.07	0.76	0.68	n/m	0.77	0.75	0.89	0.81	0.68	n/m	0.79	1.14	0.72	0.77	0.94	n/m
	Ni	0.72	0.65	0.61	0.70	0.96	n/m	0.66	0.63	0.69	0.71	1.03	0.66	0.65	0.69	0.78	0.97	n/m	0.58	0.64	0.66	0.65	0.94	n/m	0.63	0.63	0.66	0.64	0.81	n/m
	V	1.53	1.47	1.42	1.44	1.39	n/m	1.43	1.43	1.46	1.42	1.48	1.43	1.41	1.43	1.50	1.38	n/m	1.41	1.39	1.29	1.24	1.35	n/m	1.20	1.22	1.40	1.28	1.33	n/m
Invierno 2011 M-II	Co	1.06	0.94	0.94	0.97	1.33	n/m	0.91	0.90	0.88	0.92	1.24	0.88	0.89	0.82	0.82	1.13	n/m	0.91	0.91	0.88	0.83	1.14	n/m	1.29	0.90	0.87	1.01	1.14	n/m
	Cr	0.87	0.90	0.85	0.84	0.92	n/m	0.85	0.86	0.89	0.89	0.88	0.84	0.83	0.78	0.80	0.85	n/m	0.82	0.84	0.81	0.77	0.85	n/m	0.75	0.82	0.77	0.77	0.84	n/m
	Ni	0.67	0.74	0.76	0.83	1.30	n/m	0.71	0.73	0.84	0.90	1.19	0.71	0.73	0.74	0.75	1.18	n/m	0.69	0.73	0.78	0.79	1.23	n/m	0.56	0.71	0.70	0.82	1.12	n/m
	V	1.43	1.53	1.48	1.53	1.76	n/m	1.41	1.47	1.61	1.64	1.63	1.41	1.43	1.41	1.43	1.58	n/m	1.36	1.43	1.47	1.40	1.58	n/m	1.21	1.39	1.35	1.37	1.51	n/m
Invierno 2012 M-III	Co	1.12	1.09	1.15	1.05	1.51	1.66	1.10	1.07	1.08	1.14	n/m	1.08	1.12	1.11	1.08	1.50	1.64	1.06	1.07	1.06	1.52	1.45	1.61	1.05	1.03	1.03	0.99	1.30	1.53
	Cr	1.16	1.15	1.11	1.11	1.13	1.18	1.11	1.08	1.14	1.06	n/m	1.11	1.07	1.04	1.04	1.12	1.17	1.04	1.04	1.02	0.94	1.10	1.14	0.97	1.01	0.96	0.85	1.03	1.07
	Ni	0.93	0.98	1.02	1.12	1.75	1.62	0.96	0.96	1.04	1.14	n/m	0.95	0.96	1.06	1.08	1.59	1.57	0.93	0.96	1.02	1.76	1.55	1.57	0.89	0.92	0.93	0.92	1.38	1.69
	V	1.80	1.88	2.00	2.11	2.04	2.27	1.77	1.87	2.10	2.08	n/m	1.77	2.01	1.78	1.78	2.17	2.17	1.90	1.99	1.79	1.59	2.03	2.12	1.77	1.74	1.86	1.63	1.81	1.94

Transecto		VI					VII				
Profundidad		50	100	200	500	1500	50	100	200	500	1500
Estación		26	27	28	29	30	31	32	33	34	35
Verano 2010 M-I	Co	0.94	0.72	0.74	0.76	0.82	0.88	0.82	0.78	0.71	0.86
	Cr	0.79	1.42	1.12	0.85	0.68	0.83	0.90	0.77	0.72	0.73
	Ni	0.65	0.67	0.63	0.64	0.81	0.70	0.62	0.61	0.69	0.82
	V	1.32	1.39	1.20	1.25	1.27	1.21	1.24	1.29	1.27	1.24
Invierno 2011 M-II	Co	n/m									
	Cr	n/m									
	Ni	n/m									
	V	n/m									
Invierno 2012 M-III	Co	0.93	0.98	1.01	1.04	1.30	n/m	n/m	n/m	n/m	n/m
	Cr	0.83	0.94	0.94	0.91	1.00	n/m	n/m	n/m	n/m	n/m
	Ni	0.76	0.86	0.88	0.93	1.34	n/m	n/m	n/m	n/m	n/m
	V	1.59	1.66	1.81	1.56	1.78	n/m	n/m	n/m	n/m	n/m

■ FE < 2 origen litológico, ■ FE ≥ 2 origen antrópico. Grousset 1995.
n/m = no muestreado

ANEXO 4

A. Promedios del Igeo del Co, Cr, Ni y V en sedimentos superficiales de plataforma y talud continental del NW del GoM con base en los criterios E, Z y L. Tres cruceros oceanográficos. Niveles de fondo Rudnick & Gao (2003).

Criterio de evaluación		Co	Cr	Ni	V
E	Verano 2010 M-I	-1.06	-0.88	-1.20	-0.24
	Invierno 2011 M-II	-0.85	-1.06	-1.09	-0.25
	Invierno 2012 M-III	-0.71	-0.88	-0.78	-0.04
Z	PC <=200	-0.95	-0.88	-1.20	-0.19
	TCS >200 <=500	-0.91	-0.95	-0.96	-0.13
	TCI > 500 <= 2300	-0.67	-1.08	-0.65	-0.20
L	RB T-I, T-II	-0.89	-0.92	-1.04	-0.15
	RSF T-III, T-IV	-0.80	-0.88	-0.88	-0.08
	RSLM T-V, T-VI	-0.94	-1.00	-1.14	-0.29
	RP T-VII	-1.07	-1.10	-1.30	-0.44

- <=0 no contaminado NC
■ > 0 de no contaminado a medianamente contaminado NC-MC.
- Müller (1981)

B. Detalle de Igeo de Co, Cr, Ni y V en sedimentos superficiales de plataforma y talud continental del NW del GoM. Tres cruceros oceanográficos. Niveles de fondo Rudnick & Gao (2003).

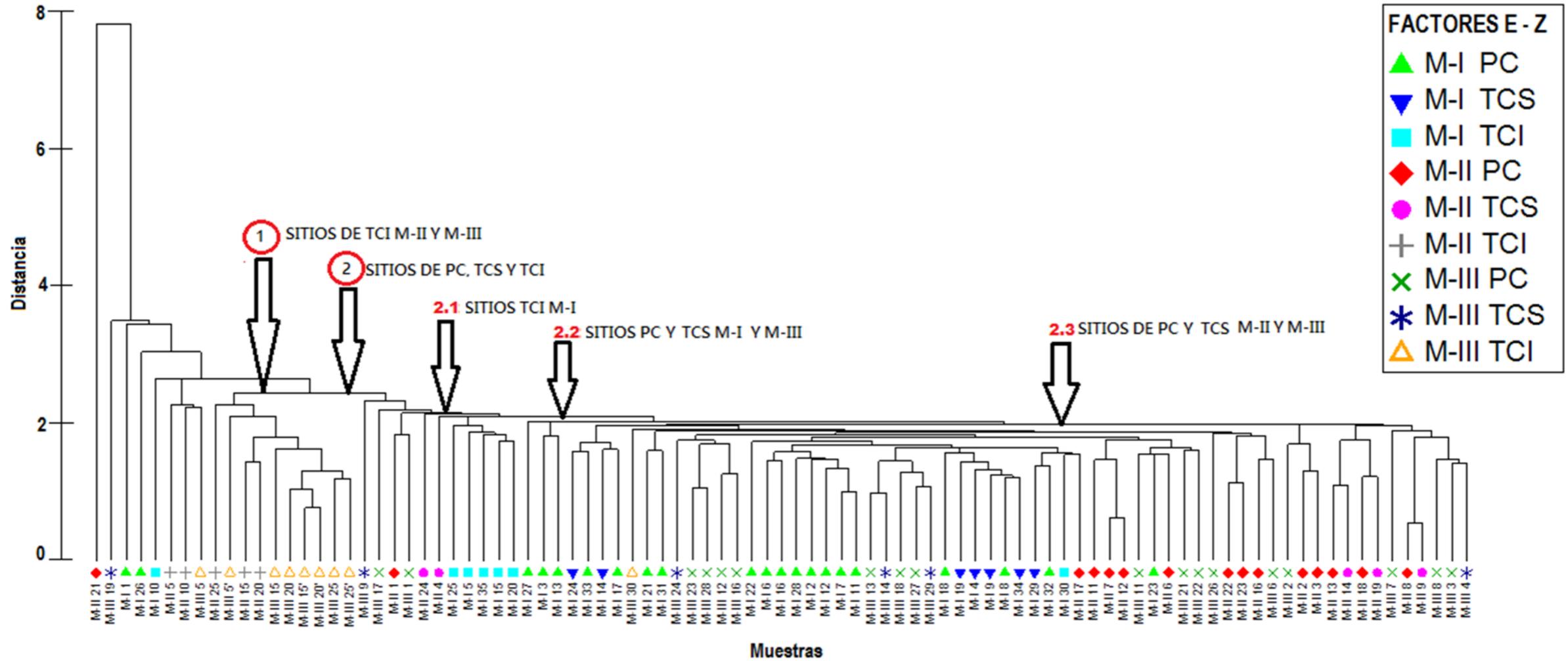
Transecto		I						II					III						IV						V					
Profundidad		50	100	200	500	1500	2173	50	100	200	500	1500	50	100	200	500	1500	2624	50	100	200	500	1500	1555	50	100	200	500	1500	2307
Estación		1	2	3	4	5	5'	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	15'	16	17	18	19	20	20'	21	22	23	24	25	25'
Verano 2010 M-I	Co	-1.00	-1.24	-1.38	-1.11	-0.79	n/m	-1.00	-1.24	-0.89	-1.00	-0.61	-1.24	-1.11	-1.24	-1.00	-0.70	n/m	-1.38	-1.24	-1.00	-1.00	-0.79	n/m	-1.11	-0.89	-1.00	-1.38	-1.00	n/m
	Cr	-0.26	-0.85	-0.67	-0.88	-1.36	n/m	-0.92	-0.47	-0.98	-0.96	-1.16	-0.64	-0.79	-0.56	-0.98	-1.31	n/m	-1.05	-1.00	-0.77	-0.83	-1.33	n/m	-1.18	-0.44	-1.07	-0.92	-0.77	n/m
	Ni	-1.69	-1.29	-1.24	-1.10	-0.86	n/m	-1.29	-1.29	-1.19	-1.02	-0.72	-1.29	-1.24	-1.19	-0.94	-0.79	n/m	-1.45	-1.24	-1.19	-1.15	-0.86	n/m	-1.50	-1.29	-1.19	-1.19	-0.98	n/m
	V	-0.62	-0.11	-0.03	-0.07	-0.34	n/m	-0.17	-0.12	-0.12	-0.01	-0.20	-0.17	-0.13	-0.14	0.00	-0.28	n/m	-0.17	-0.13	-0.24	-0.22	-0.35	n/m	-0.58	-0.34	-0.12	-0.20	-0.27	n/m
Invierno 2011 M-II	Co	-1.33	-0.93	-0.84	-0.82	-0.65	n/m	-0.81	-0.67	-0.77	-0.77	-0.77	-0.59	-0.71	-0.64	-0.69	-0.56	n/m	-1.10	-0.99	-0.74	-0.74	-0.60	n/m	-1.66	-1.03	-0.97	-0.94	-0.85	n/m
	Cr	-1.61	-0.98	-0.98	-1.02	-1.18	n/m	-0.90	-0.74	-0.75	-0.81	-1.27	-0.65	-0.79	-0.71	-0.70	-0.97	n/m	-1.25	-1.11	-0.84	-0.85	-1.02	n/m	-2.46	-1.17	-1.16	-1.32	-1.29	n/m
	Ni	-1.98	-1.26	-1.13	-1.04	-0.68	n/m	-1.16	-0.98	-0.84	-0.80	-0.83	-0.89	-0.98	-0.79	-0.81	-0.50	n/m	-1.50	-1.32	-0.91	-0.80	-0.48	n/m	-2.88	-1.37	-1.28	-1.24	-0.86	n/m
	V	-0.89	-0.22	-0.18	-0.16	-0.25	n/m	-0.18	0.03	0.10	0.07	-0.38	0.09	-0.02	0.14	0.12	-0.07	n/m	-0.53	-0.35	0.01	0.02	-0.12	n/m	-1.76	-0.41	-0.34	-0.49	-0.44	n/m
Invierno 2012 M-III	Co	-1.34	-1.01	-0.69	-0.83	-0.75	-0.39	-1.10	-0.72	-0.80	-0.49	n/m	-0.86	-0.52	-0.72	-0.86	-0.32	-0.40	-0.61	-0.35	-0.74	-1.10	-0.46	-0.47	-0.62	-0.78	-0.56	-0.62	-0.64	-0.57
	Cr	-1.28	-0.92	-0.73	-0.75	-1.16	-0.87	-1.09	-0.71	-0.73	-0.60	n/m	-0.81	-0.58	-0.81	-0.91	-0.73	-0.88	-0.63	-0.39	-0.78	-1.79	-0.85	-0.96	-0.72	-0.80	-0.65	-0.85	-0.97	-1.07
	Ni	-1.59	-1.16	-0.86	-0.74	-0.53	-0.41	-1.30	-0.88	-0.86	-0.50	n/m	-1.04	-0.73	-0.79	-0.85	-0.23	-0.46	-0.80	-0.50	-0.79	-0.88	-0.35	-0.50	-0.85	-0.94	-0.70	-0.73	-0.55	-0.42
	V	-0.65	-0.22	0.12	0.18	-0.31	0.07	-0.41	0.08	0.15	0.37	n/m	-0.15	0.33	-0.04	-0.13	0.21	0.01	0.23	0.54	0.02	-1.03	0.03	-0.07	0.13	-0.02	0.29	0.10	-0.15	-0.23

Transecto		VI					VII				
Profundidad		50	100	200	500	1500	50	100	200	500	1500
Estación		26	27	28	29	30	31	32	33	34	35
Verano 2010 M-I	Co	-1.11	-1.24	-1.11	-1.11	-1.00	-1.11	-1.11	-1.00	-1.11	-1.00
	Cr	-1.36	-0.24	-0.50	-0.94	-1.26	-1.21	-0.96	-1.00	-1.09	-1.23
	Ni	-1.63	-1.34	-1.34	-1.34	-1.02	-1.45	-1.50	-1.34	-1.15	-1.06
	V	-0.62	-0.28	-0.40	-0.39	-0.36	-0.66	-0.51	-0.27	-0.28	-0.47
Invierno 2011 M-II	Co	n/m									
	Cr	n/m									
	Ni	n/m									
	V	n/m									
Invierno 2012 M-III	Co	-1.28	-0.77	-0.64	-0.77	-0.66	n/m	n/m	n/m	n/m	n/m
	Cr	-1.44	-0.82	-0.73	-0.95	-1.03	n/m	n/m	n/m	n/m	n/m
	Ni	-1.56	-0.95	-0.83	-0.92	-0.61	n/m	n/m	n/m	n/m	n/m
	V	-0.51	-0.01	0.21	-0.17	-0.20	n/m	n/m	n/m	n/m	n/m

<=0 no contaminado NC
 > 0 de no contaminado a medianamente contaminado NC-MC. Müller (1981).
 n/m = no muestreado

ANEXO 5

Análisis de Clúster (AC) de variables en sedimentos superficiales de plataforma y talud continental del NW del GoM. Verano de 2010 e inviernos de 2011 y 2012. Factores de clasificación: ÉPOCA y PROFUNDIDAD (E y Z).



ANEXO 6

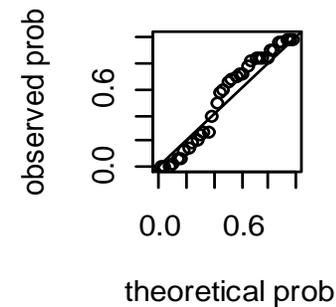
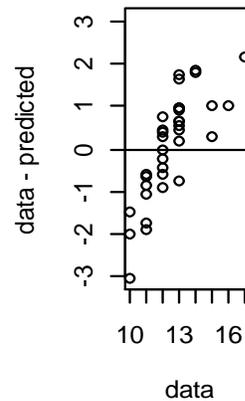
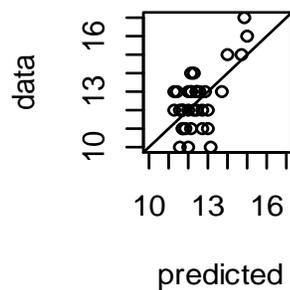
Modelo del semivariograma teórico y sus parámetros correspondientes de las variables de sedimentos superficiales de plataforma y talud continental del NW del GoM. Verano 2010 e inviernos 2011 y 2012.

		Modelo	Meseta	Rango	Pepita
Co	Verano 2010	Exponencial	3.68	2.37	0.25
	Invierno 2011	Gaussiano	5.97	1.16	0.81
	Invierno 2012	Exponencial	3.74	0.91	3.54
Cr	Verano 2010	Exponencial	194.03	1.13	171.21
	Invierno 2011	Gaussiano	264.85	1.23	77.25
	Invierno 2012	Exponencial	48.87	2.38	97.74
Ni	Verano 2010	Esférico	23.64	2.06	0
	Invierno 2011	Gaussiano	105.41	1.16	20.08
	Invierno 2012	Matern	52.64	0.91	24.29
V	Verano 2010	Exponencial	328.17	3.09	58.6
	Invierno 2011	Esférico	1621.52	4.35	87.65
	Invierno 2012	Exponencial	1065.17	1.55	604.56
$\delta^{13}\text{C}$	Verano 2010	Gaussiano	0.06	1.55	0.05
	Invierno 2011	Exponencial	0.29	1.81	0
	Invierno 2012	Exponencial	0.11	1.92	0.02
$\delta^{15}\text{N}$	Verano 2010	Exponencial	0.56	2.06	0.23
	Invierno 2011	Matern	4.43	1.88	0.28
	Invierno 2012	Circular	3.86	4.2	0
MO	Verano 2010	Matern	0.24	2.17	0.02
	Invierno 2011	Matern	0.27	1.45	0.02
	Invierno 2012	Exponencial	0.08	2.83	0.06

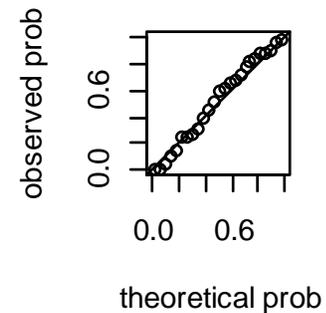
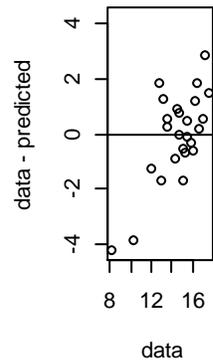
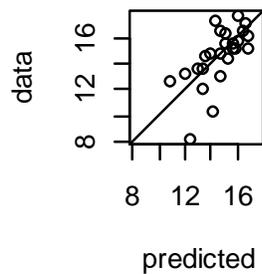
Validación cruzada del semivariograma para las variables de estudio en sedimentos superficiales de plataforma y talud continental del NW del GoM. Verano 2010 e inviernos 2011 y 2012.

Graficas de residuales (valores estimados vs valores observados).

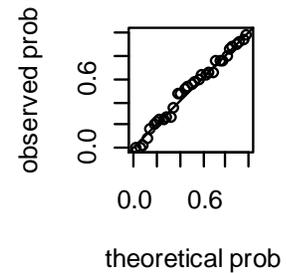
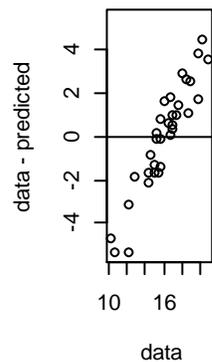
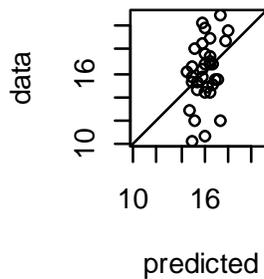
Co Verano 2010



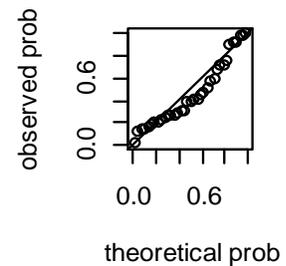
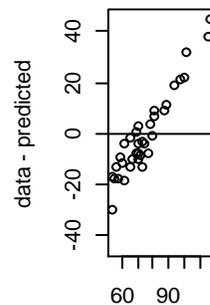
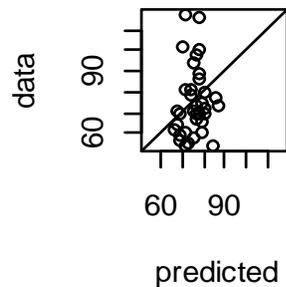
Invierno 2011



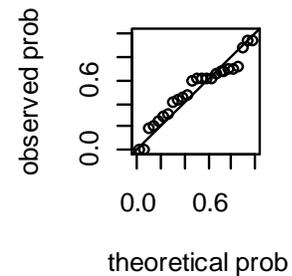
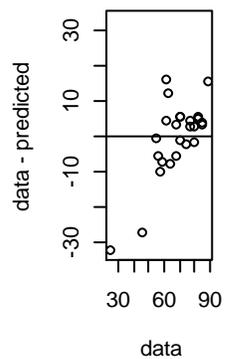
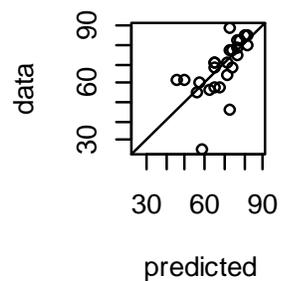
Invierno 2012



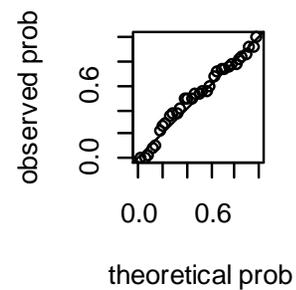
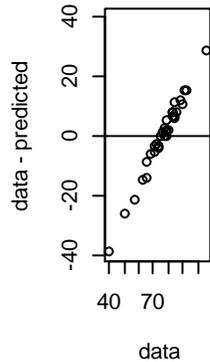
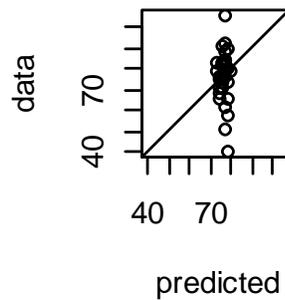
Cr Verano 2010



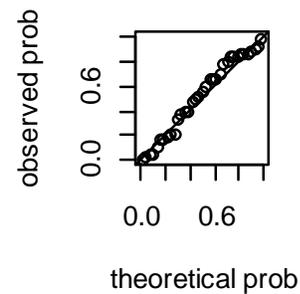
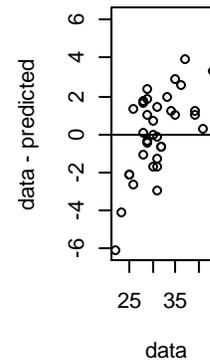
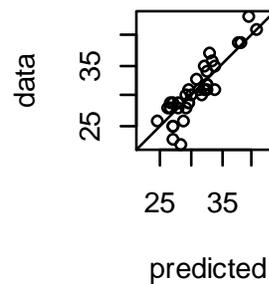
Invierno 2011



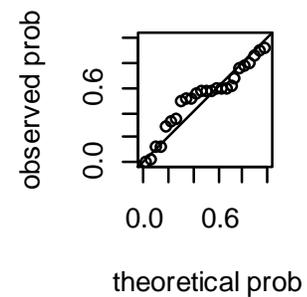
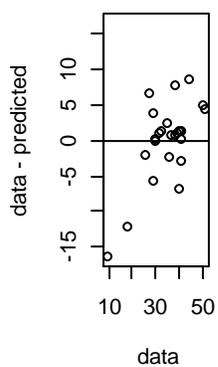
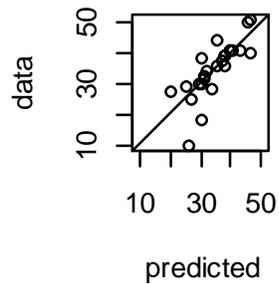
Invierno 2012



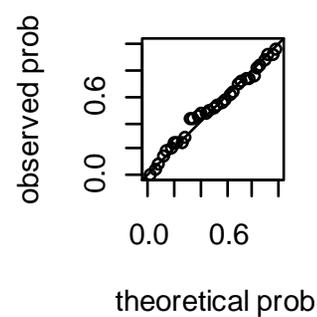
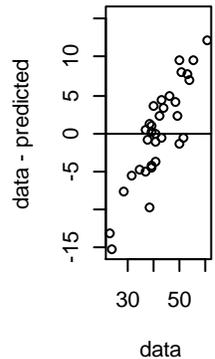
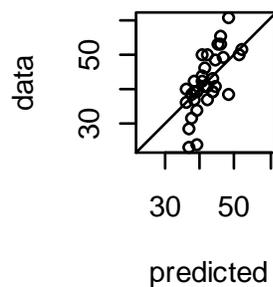
Ni Verano 2010



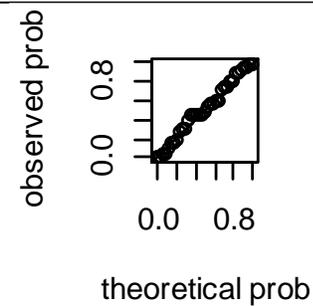
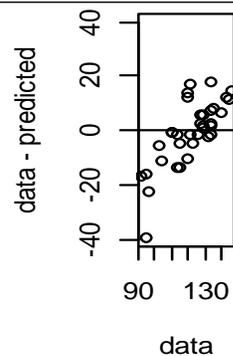
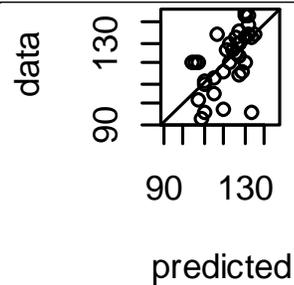
Invierno 2011



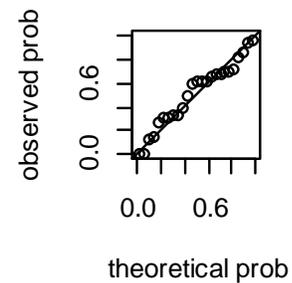
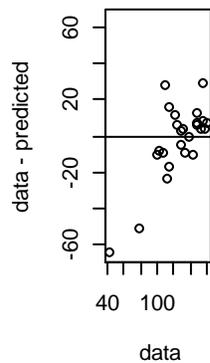
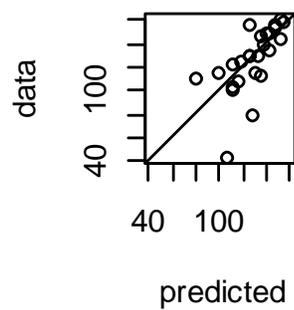
Invierno 2012



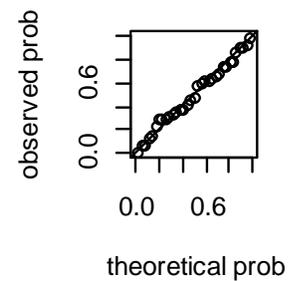
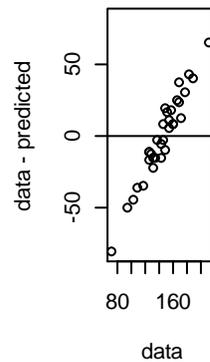
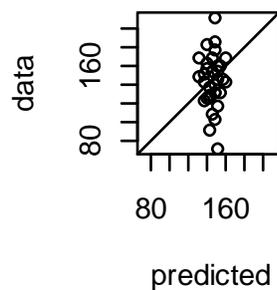
V Verano 2010



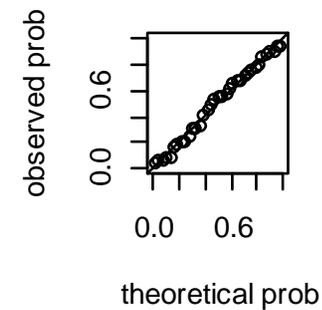
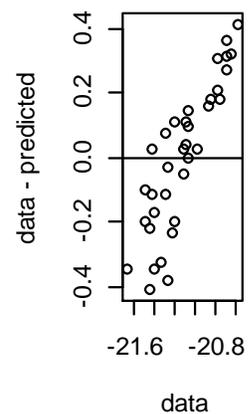
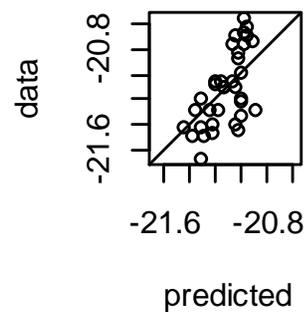
Invierno 2011



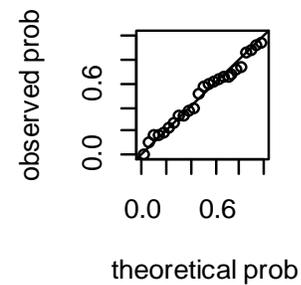
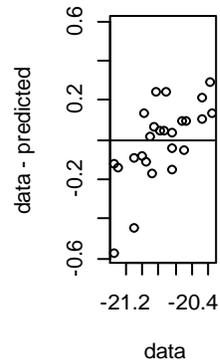
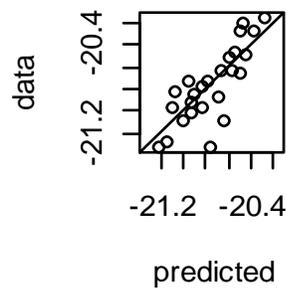
Invierno 2012



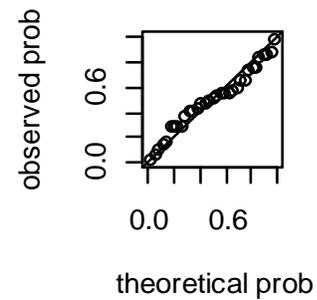
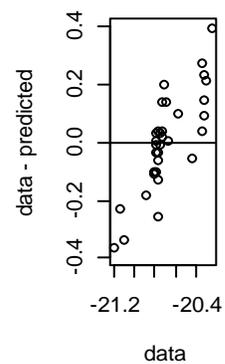
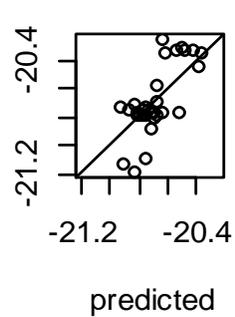
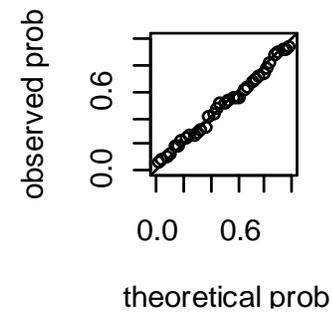
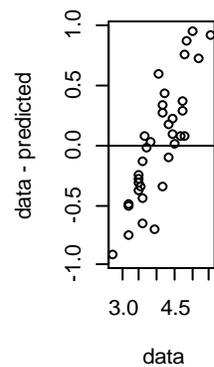
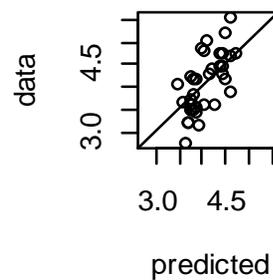
$\delta^{13}\text{C}$ Verano 2010



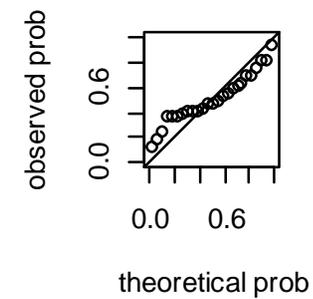
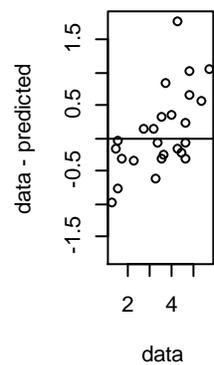
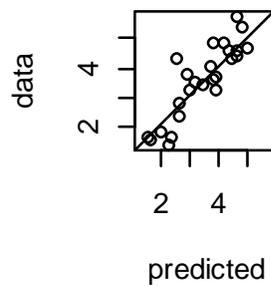
Invierno 2011



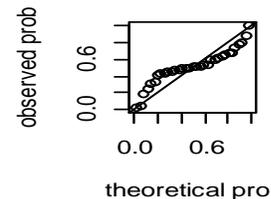
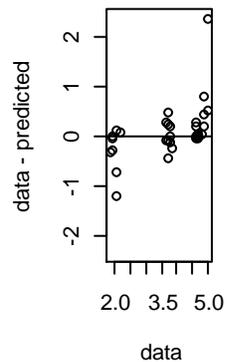
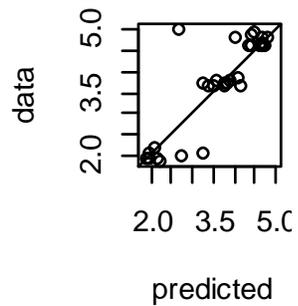
Invierno 2012

 $\delta^{15}\text{N}$ Verano 2010

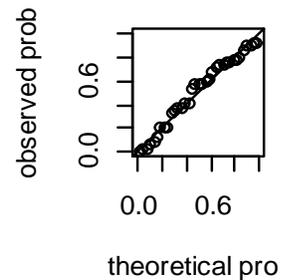
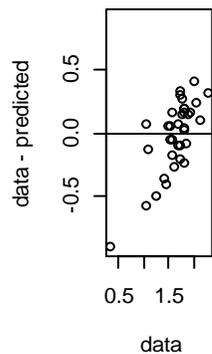
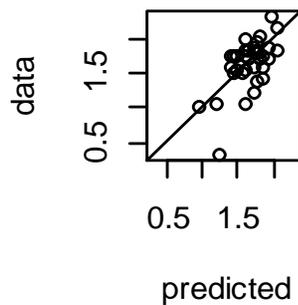
Invierno 2011



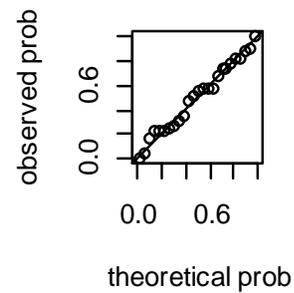
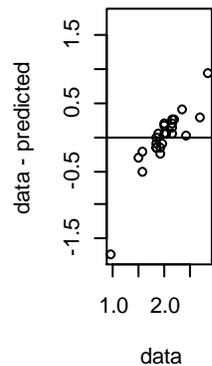
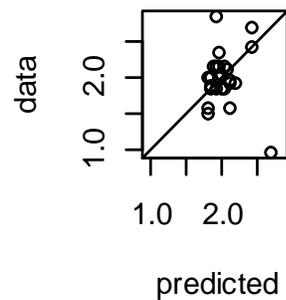
Invierno 2012



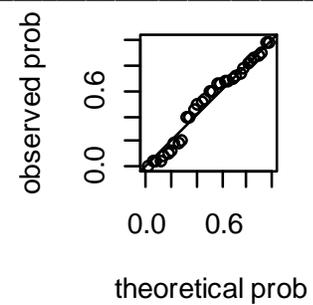
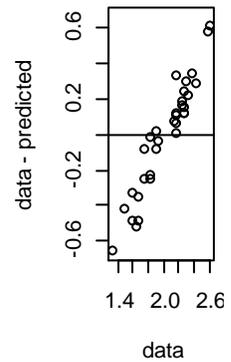
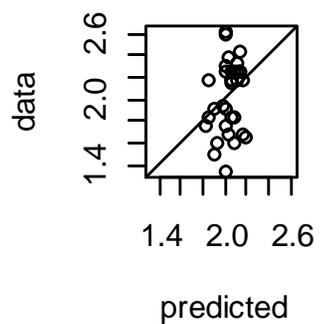
MO Verano 2010



Invierno 2011

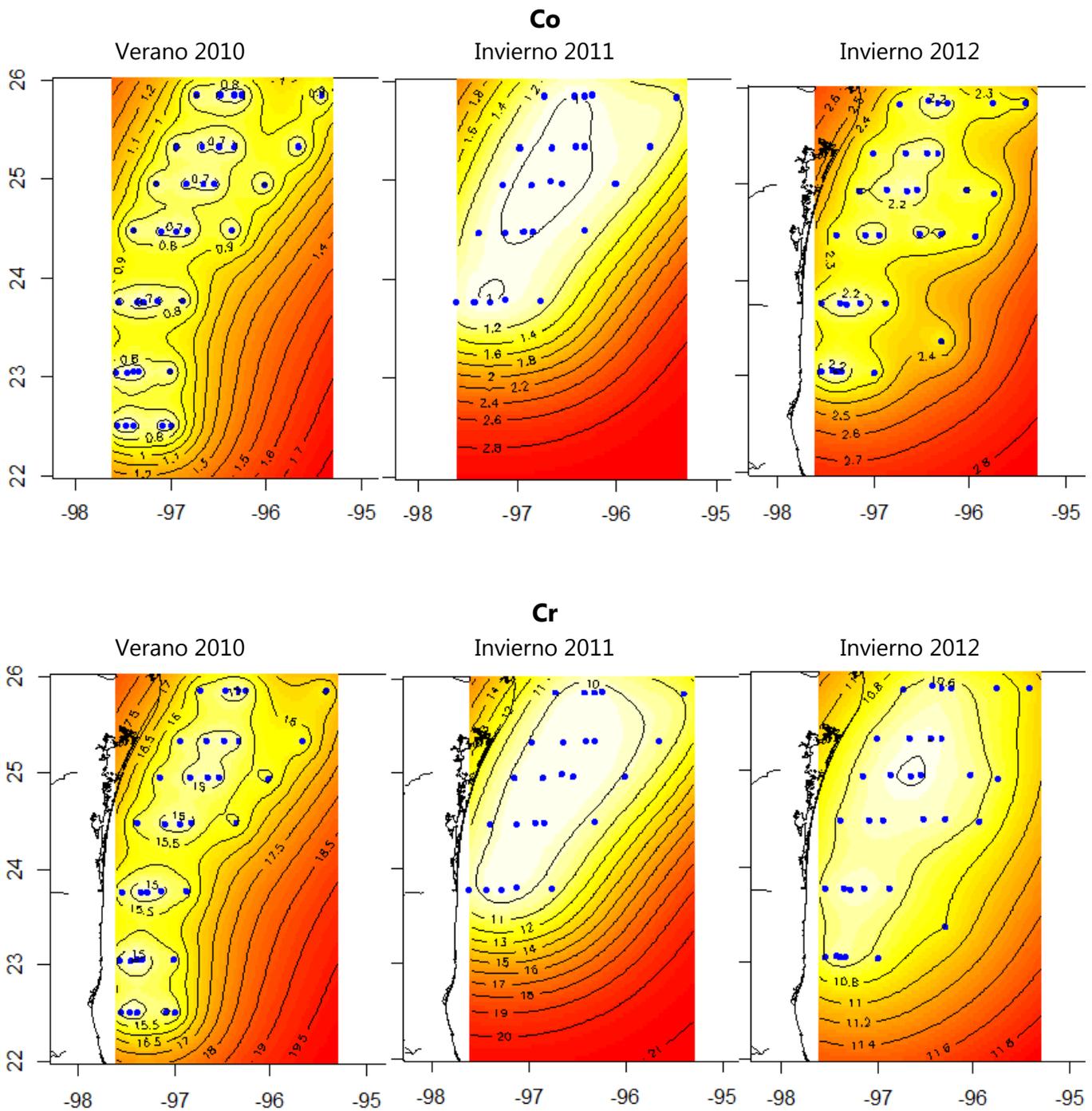


Invierno 2012

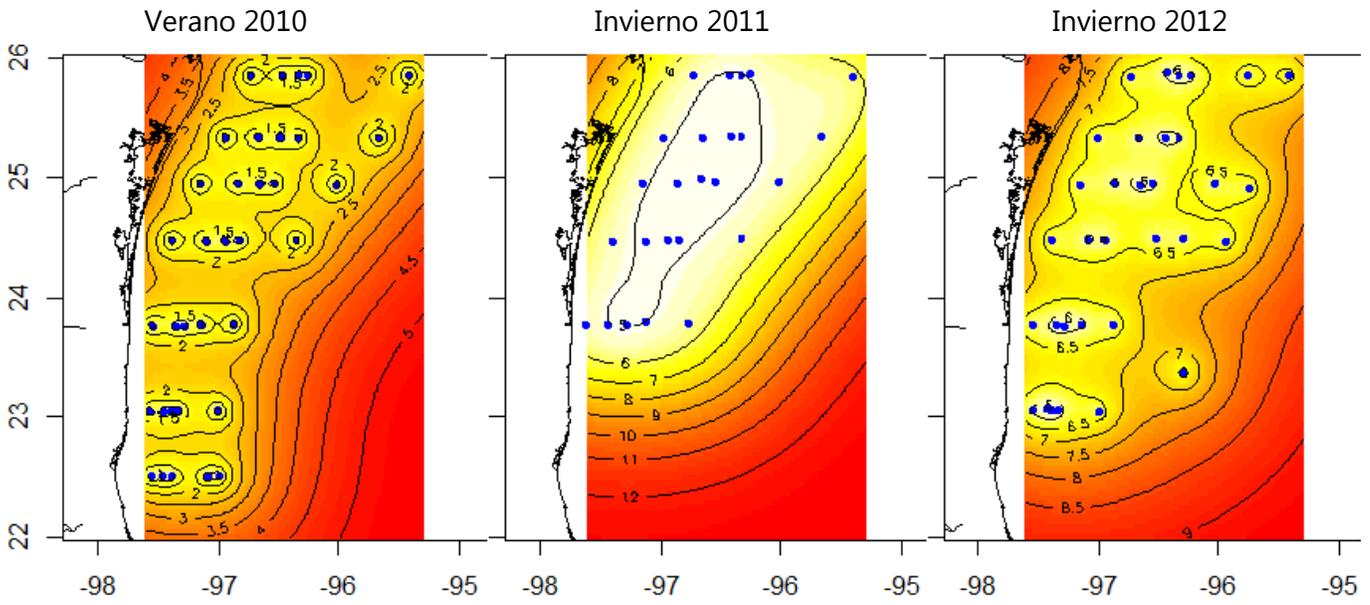


ANEXO 8

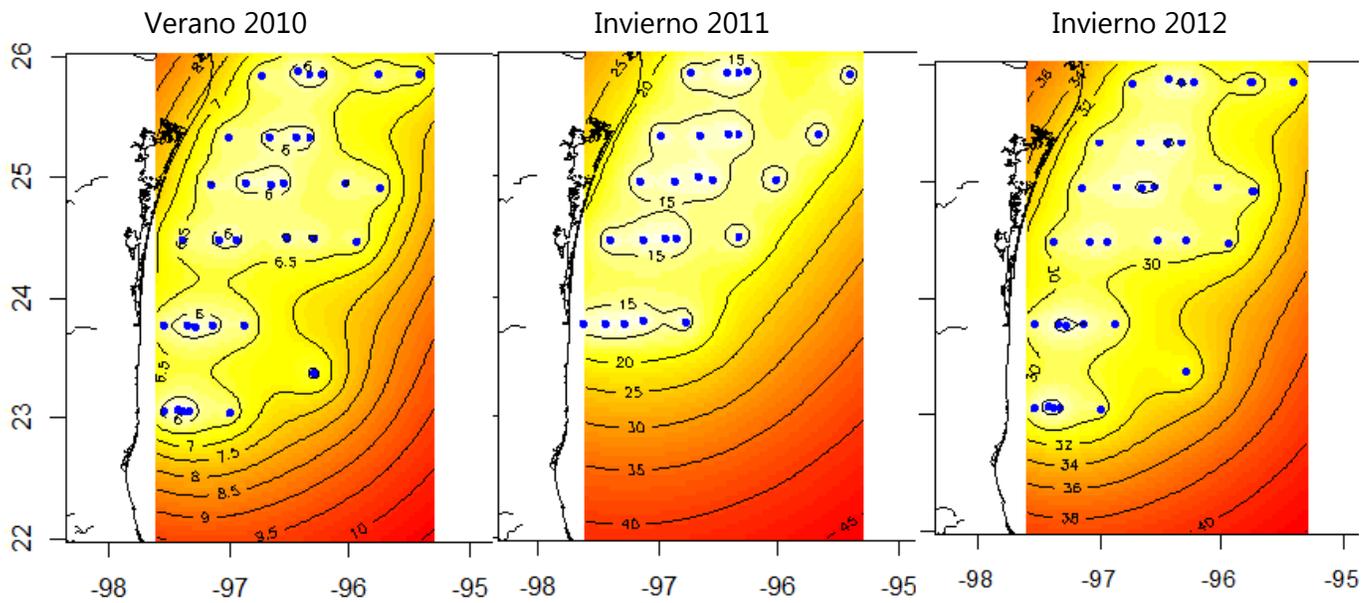
Mapas de varianza de predicción de las variables de estudio en sedimentos superficiales de plataforma y talud continental del NW del GoM. Verano 2010 e inviernos 2011 y 2012.



Ni



V



MO

Verano 2010

Invierno 2011

Invierno 2012

