



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

**FLUJO ATMOSFÉRICO, DISTRIBUCIÓN EN EL AGUA Y  
DEPÓSITO SEDIMENTARIO DE Hg Y <sup>210</sup>Pb EN EL  
ESTERO DE URÍAS**

**T E S I S**

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:  
**DOCTORADO EN CIENCIAS**  
**(QUÍMICA ACUÁTICA)**

PRESENTA:  
**M.C. JOSÉ RIGOBERTO RAYGOZA VIERA**

DIRECTORA DE TESIS:  
**DRA. ANA CAROLINA RUIZ FERNÁNDEZ**  
INSTITUTO DE CIENCIAS DEL MAR Y LIMNOLOGÍA

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTORAL:  
**DRA. LETICIA T. ROSALES HOZ**  
**DR. CARLOS GREEN RUIZ**  
**DR. FEDERICO PÁEZ OSUNA**  
INSTITUTO DE CIENCIAS DEL MAR Y LIMNOLOGÍA  
**DR. JORGE RICARDO RUELAS INZUNZA**  
POSGRADO EN CIENCIAS DEL MAR Y LIMNOLOGÍA

**MAZATLÁN, SIN. MAYO DE 2015**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**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.



**Posgrado en Ciencias del Mar y Limnología**

Unidad Académica Mazatlán

Universidad Nacional Autónoma de México



**Flujo atmosférico, distribución en el agua y  
depósito sedimentario de Hg y  $^{210}\text{Pb}$  en el Estero  
de Urías**

**T E S I S**

**Que para Obtener el Grado Académico de:**

**DOCTORADO EN CIENCIAS  
(Química Acuática)**

**Que presenta:**

**M.C. JOSÉ RIGOBERTO RAYGOZA VIERA**

Directora de tesis:

**Dra. Ana Carolina Ruiz Fernández**

Comité tutorial:

**Dra. Leticia T. Rosales Hoz**

**Dr. Carlos Green Ruiz**

**Dr. Federico Páez Osuna**

**Dr. Jorge Ricardo Ruelas Inzunza**

*Mayo de 2015*

## **DEDICATORIA**

A mi hermosa familia: Saida, Lizbeth y Amaite

A mi madre: Mtra. Julia Viera  
(Ejemplo e inspiración)

A la memoria de mi padre: Sr. José Raygoza Solís  
(Un gran impulsor en mis estudios de doctorado)

## AGRADECIMIENTOS

Al Posgrado en Ciencias del Mar y Limnología del ICMYL y al personal de apoyo de la Unidad Académica Mazatlán por sus facilidades.

Por su dirección y asesoría durante este proceso se aprovecha para agradecer muy particularmente a mi directora de tesis Dra. Ana Carolina Ruiz Fernández y al comité tutorial: Dra. Leticia T. Rosales Hoz, Dr. Carlos Green Ruiz, Dr. Federico Páez Osuna y Dr. Jorge Ricardo Ruelas Inzunza.

Al CONACyT por su apoyo a través del programa de becas del PNPB y a través de los fondos de financiamiento para proyectos de investigación CB-2010-01/153492, INR-2013-01204818.

Por el respaldo brindado, al Instituto Tecnológico de Mazatlán, del Tecnológico Nacional de México (antes Dirección General de Educación Superior Tecnológica) a través del programa de beca comisión y por el apoyo financiero a este proyecto través del fondo SEP-DGEST: 2452.09-P (asimismo al personal directivo).

Asimismo, por su valioso apoyo en el trabajo de laboratorio y procesamiento de muestras Limnología al Ing. Humberto Bojórquez Leyva, M.C. Libia Hacibe Pérez Bernal del Instituto de Ciencias del Mar; al M.C. Mauricio Antonio Ramos Osuna, M.C. Karla Sánchez del Instituto Tecnológico de Mazatlán; del CEAC, Cuba al Ing. Yoelvis Bolaños Álvarez y al Dr. Carlos Alonso Hernández.

Además, por su apoyo en la elaboración de figuras y gestión de la información del Instituto de Ciencias del Mar y Limnología a: Germán Ramírez Reséndiz, Carlos Suárez Gutiérrez, Victoria Montes Montes y María Clara Ramírez Jáuregui. Por su valioso apoyo en el trabajo de gestión administrativa a: Margarita Cordero Ruiz. Un especial agradecimiento al M.C. Arturo Núñez Pastén (Q.E.P.D.) y al Sr. Toto por su valiosa ayuda en la recolección de muestras.

A los estudiantes: América Anahí Careaga Peraza, Lawren Pelling Salazar y Karen Zhulay Garzón. Compañeros del laboratorio: Sahara Bojórquez, Jorge Ontiveros, Perla Mellado y Jordi De la Peña.

Un especial agradecimiento a mi compañera de vida y a mis hijas por ser el motivo principal para impulsar cada proyecto personal y ser motivo de inspiración.

Por sus valiosos consejos de vida y cariño a mis padres: Julia y José.

A mi familia: María Félix, Juan, Carmen Julia, Andrew Beernink y sobrinos, por su valioso apoyo y motivación.

A los compañeros de trabajo en el IT-MAZATLAN: Antonio Betancourt, Sonia Luz Gallardo, Ramiro Martinez y al Dr. Ismael Padilla Osuna por su apoyo.

*A Dios sobre todo.*

## RESUMEN

En este trabajo se estudió la distribución espacio-temporal de Hg y  $^{210}\text{Pb}$  en diferentes compartimentos ambientales (material particulado atmosférico, agua, sedimentos y suelo) de la laguna costera Estero de Urías (EU), Noroeste de México. En el particulado atmosférico, las concentraciones de Hg presentaron un intervalo de 8-1395  $\text{pg m}^{-3}$ , las más elevadas se encontraron durante el periodo cálido y fueron asociadas a un mayor consumo de combustible fósil por parte de la planta termoeléctrica, ubicada en las inmediaciones, debido al incremento en el uso de aires acondicionados en Mazatlán en los meses más cálidos. Las actividades de  $^{210}\text{Pb}$  en el particulado atmosférico (60-727  $\mu\text{Bq m}^{-3}$ ) no presentaron variaciones espacio-temporales. En agua, las concentraciones de Hg en el material particulado suspendido se presentaron de <1-155  $\text{ng g}^{-1}$  y en la fase disuelta de <3-218  $\text{ng L}^{-1}$ , no se observaron variaciones espacio-temporales. El amplio intervalo y alta variabilidad se relacionó con descargas de desechos de actividades locales. En sedimentos, las concentraciones de Hg mostraron un intervalo de 4-239  $\text{ng g}^{-1}$ , los valores más altos se observaron en áreas próximas a la desembocadura de EU, donde se encuentra ubicada la zona industrial-portuaria de la ciudad de Mazatlán. No se encontraron variaciones espaciales en las actividades de  $^{210}\text{Pb}$  en sedimento superficial (13-50  $\text{Bq kg}^{-1}$ ). Se recolectaron tres núcleos en áreas no dragadas con el propósito de realizar una evaluación retrospectiva de la contaminación por Hg, mediante el método de fechado por  $^{210}\text{Pb}$ . Se encontraron altas tasas de acumulación sedimentaria en los sitios analizados ( $>1.1 \text{ cm a}^{-1}$ ). Se observó que las concentraciones de Hg han incrementado en los últimos años. Las concentraciones de Hg en los sedimentos analizados se encuentran en un nivel de contaminación de moderado a significativo, por lo que, pueden representar un riesgo para la biota acuática y para los humanos mediante el consumo de productos pesqueros contaminados.

## ABSTRACT

Atmospheric flux, distribution in water and sediment deposition of Hg and  $^{210}\text{Pb}$  in the Estero de Urías Lagoon

This study analyzed the spatial-temporal distribution of Hg concentrations and  $^{210}\text{Pb}$  activities in different abiotic environmental compartments (atmospheric particulate matter, water, sediments and soil) at Estero de Urías Lagoon (EUL) in NW of Mexico. Hg concentrations in atmospheric particulate matter presented a range of 8-1395  $\mu\text{g m}^{-3}$ ; the highest concentrations were found during spring-summer period and they were associated to the higher consumption of fossil fuel by a thermoelectric plant located in the surroundings, owing to the increased use of air conditioners during the warm months of the year.  $^{210}\text{Pb}$  activities in the atmospheric particulate were found within the range of 60-727  $\mu\text{Bq m}^{-3}$ , no seasonal variation was found. In water, Hg concentrations ranged between <1-155  $\text{ng g}^{-1}$  in the suspended particulate matter and <3-218  $\text{ng L}^{-1}$  in the dissolved phase, no spatial-temporal variation was observed. The wide range and high variability of Hg concentrations was associated to local wastewater discharges. In sediments, Hg concentrations showed a range of 4-239  $\text{ng g}^{-1}$ , the higher concentrations were observed towards the proximal areas to the sea, where port and industrial facilities are located. The  $^{210}\text{Pb}$  activities (13-50  $\text{Bq kg}^{-1}$ ) no spatial-temporal variation was found. Three sediment cores were collected in EUL (not dredged area) with the aim to make a retrospective evaluation of the Hg contamination trends in the EUL, by using the  $^{210}\text{Pb}$  dating method. It was found that the sediment accumulation rates in the site are high ( $>1.1 \text{ cm year}^{-1}$ ) and the sediments collected were relatively recent (28-46 years). It was observed Hg concentrations have regularly increased, most likely owing to unregulated releases of local wastes. The Hg concentrations observed in the sediments account for moderate to significant contamination levels; it was found that Hg concentrations could represent a risk to the aquatic biota of EUL, and to humans, through the consumption of contaminated seafood.



## ÍNDICE

<b>1. INTRODUCCIÓN</b> .....	1
<b>2. ANTECEDENTES</b> .....	6
2.1. Estudios de Hg y <sup>210</sup> Pb en material particulado atmosférico y agua de lluvia .....	6
2.2. Estudios de Hg en el agua en zonas costeras .....	10
2.3 Hg y <sup>210</sup> Pb en sedimentos y suelos superficiales en zonas costeras .....	12
2.4. Geocronología del Hg mediante el fechado con <sup>210</sup> Pb en zonas costeras.....	15
<b>3. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA</b> .....	17
<b>4. OBJETIVOS</b> .....	20
4.1 Objetivo general .....	20
4.2 Objetivos particulares .....	20
<b>5.0 HIPÓTESIS</b> .....	21
<b>6. ÁREA DE ESTUDIO</b> .....	22
<b>7. METODOLOGÍA</b> .....	24
7.1. Recolección del material atmosférico.....	24
7.1.1. Particulado seco.....	24
7.1.2. Particulado húmedo .....	25
7.2. Muestreo en agua .....	25
7.2.1. Fase disuelta .....	26
7.2.2. Fase particulada.....	26
7.3. Recolección de sedimentos y muestras de suelo.....	27
7.3.1. Sedimentos superficiales.....	27
7.3.2. Suelo .....	27
7.3.3. Núcleos sedimentarios .....	27

7.4. Digestión de las muestras .....	27
7.5. Análisis de laboratorio .....	28
7.5.1. Mercurio .....	28
7.5.2. Análisis del $^{210}\text{Pb}$ .....	30
7.5.2. Textura del sedimento.....	30
7.5.3. Carbonato de calcio en sedimentos .....	31
7.5.4. Materia orgánica en sedimento .....	31
7.5.6. Parámetros adicionales.....	31
7.6. Control de Calidad en los análisis de laboratorio .....	32
7.6.8 Análisis estadísticos .....	32
<b>8. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....</b>	<b>36</b>
8.1. Concentración de Hg y $^{210}\text{Pb}$ en el compartimiento atmosférico en el Estero de Urías .....	36
8.1.1. Hg en el compartimiento atmosférico .....	36
8.1.2. $^{210}\text{Pb}$ en el compartimiento atmosférico .....	49
8.1.3. Influencia de las variables ambientales atmosféricas sobre la distribución espacial y temporal de las concentraciones de Hg y $^{210}\text{Pb}$ en el material particulado de origen atmosférico.....	54
8.2. Concentración de Hg en la columna de agua del Estero de Urías.....	60
8.2.1. Concentración de Hg en la columna de agua.....	60
8.2.4. Características fisicoquímicas del agua y su relación con las concentraciones de Hg en la columna de agua del Estero de Urías.....	70
8.2.5. Correlaciones entre el $\text{Hg}_{\text{agua-p}}$ y $\text{Hg}_{\text{agua-d}}$ con parámetros fisicoquímicos del agua .....	79
8.3. Núcleos sedimentarios del Estero de Urías.....	82
8.3.2. Concentración de $^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$ .....	89

8.3.3. Concentración de Hg en núcleos sedimentarios .....	92
8.3.4. Relación de las concentraciones de Hg con otros componentes geoquímicos en el sedimento.....	94
8.3.5. Factor de enriquecimiento en núcleos sedimentarios .....	96
8.3.6. Flujo de Hg .....	105
8.4. Sedimento superficial .....	113
8.4.1. Hg en sedimentos superficiales del Estero de Urías .....	113
8.4.2. <sup>210</sup> Pb en sedimentos superficiales del Estero de Urías .....	116
8.4.3. Parámetros geoquímicos y metales de referencia analizados en sedimentos superficiales del Estero de Urías.....	117
8.4.4. Metales de referencia (Fe, Mn, Al, Ti y Li).....	119
8.4.5. Evaluación del grado de contaminación por Hg en los sedimentos superficiales del Estero de Urías (Factor de enriquecimiento e índice de geoacumulación).....	124
8.5. Suelo .....	128
8.5.1. Concentración de Hg en suelo superficial adyacente al Estero de Urías.....	128
8.5.2. Concentración de <sup>210</sup> Pb en suelo superficial adyacente al Estero de Urías.....	129
8.5.3. Parámetros geoquímicos y metales de referencia analizados en suelos superficiales del Estero de Urías .....	130
8.5.4. Correlación entre variables geoquímicas del suelo superficial (MO, CaCO <sub>3</sub> , tamaño de grano), concentraciones de metales de referencia, <sup>210</sup> Pb y Hg.....	133
8.6. Análisis de componentes principales .....	135
8.6.1. Núcleos .....	135
8.6.2. Sedimentos superficiales.....	138

8.6.3. Análisis de sedimentos conjuntados (núcleos y sedimentos superficiales) .....	139
<b>9. CONCLUSIONES</b> .....	<b>148</b>
<b>10. BIBLIOGRAFÍA</b> .....	<b>155</b>

## INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Valores de coeficiente de variación en diferentes matrices para la determinación de la precisión en parámetros fisicoquímicos.....	33
Tabla 2. Concentraciones de Hg en estudios realizados en distintas partes del mundo en material particulado atmosférico y agua de lluvia.....	40
Tabla 3. Valores promedios de variables ambientales atmosféricas durante el periodo de muestreo de material particulado seco de acuerdo con el sistema meteorológico local.....	46
Tabla 4. Actividades de $^{210}\text{Pb}$ en material particulado seco encontradas en distintas latitudes del mundo.....	51
Tabla 5. Concentraciones de $\text{Hg}_{\text{agua-p}}$ y $\text{Hg}_{\text{agua-d}}$ en estudios realizados en distintas partes del mundo.....	70
Tabla 6. Coordenadas de recolección y longitud (cm) de los núcleos recolectados en el Estero de Urías.....	82
Tabla 7. Intervalo de concentraciones de Hg, metales de referencia (Al, Fe, Ti, Li y Mn) y otras variables geoquímicas, actividad de $^{210}\text{Pb}$ tamaño de grano y distribución de tamaño de grano (%), en núcleos recolectados en el Estero de Urías.....	97
Tabla 8. Valores de variables geoquímicas (MO, $\text{CaCO}_3$ , Al y Fe en %, Ti en $\text{mg g}^{-1}$ , Li y Mn en $\mu\text{g g}^{-1}$ ), $^{210}\text{Pb}$ ( $\text{Bq kg}^{-1}$ ) y Hg ( $\text{ng g}^{-1}$ ) en sedimentos costeros de distintas partes del mundo.....	100
Tabla 9. Valores de coeficiente de correlación $r$ estadísticamente significativos (Pearson $r$ , $P < 0.05$ ) entre parámetros geoquímicos, metales de referencia y Hg en 3 núcleos recolectados en el Estero de Urías.....	104
Tabla 10. Flujos de Hg y tasas de sedimentación observadas en distintos sitios costeros del mundo, incluyendo el Estero de Urías.....	108
Tabla 11. Coordenadas de localización y fecha de recolección de muestras de sedimento superficial en el Estero de Urías.....	115
Tabla 12. Análisis de correlación Pearson ( $P < 0.05$ ; $n = 12$ ) entre la distribución de tamaño de grano y concentraciones de metales de referencia, $^{210}\text{Pb}$ y Hg en sedimento superficial adyacente al Estero de Urías.....	120

Tabla 13. Área específica calculada en partículas esféricas de diámetro variable (Jackson, 1979).....	121
Tabla 14. Ubicación y fechas de recolección de las muestras de suelo superficial de sitios adyacentes al Estero de Urías.....	128
Tabla 15. Concentraciones de Hg y actividades de <sup>210</sup> Pb en suelo en distintos lugares del mundo expuesto a distintas actividades antropogénicas.....	132
Tabla 16. Análisis de correlación Pearson ( $P < 0.05$ ; $n = 12$ ) entre la distribución de tamaño de grano y concentraciones de metales de referencia, <sup>210</sup> Pb y Hg en suelo superficial adyacente al Estero de Urías.....	134

## INDICE DE FIGURAS

<p>Figura 1. Área de estudio en el Estero de Urías y sitios de recolección de muestras: agua (1a-8a), sedimento superficial (1-40), núcleos (N1-N3), particulado atmosférico (A-C) y suelo (T1-T12).....</p> <p>Figura 2. Cartas control para conocer el grado de exactitud de los métodos de análisis de metales. (a): cartas control que indican el nivel de exactitud en los análisis realizados a los materiales de referencia AIEA-433 y AIEA-356 (Ti).(b): carta de control de calidad para las determinaciones de <sup>210</sup>Pb en el material de referencia certificado IAEA-300.....</p> <p>Figura 3. Concentración y distribución de Hg<sub>atm-s</sub> en tres sitios aledaños al Estero de Urías. A) El Crestón, B) El Castillo, C) Urías; y un sitio rural (referencia), D) El Recodo.....</p> <p>Figura 4. Concentración de Hg<sub>part-II</sub> (a) y Hg<sub>dis-II</sub> (b) en el agua de lluvia en tres sitios de muestreo adyacentes al Estero de Urías (A - El Crestón, B - El Castillo y C – Urías).....</p> <p>Figura 5. Actividades de <sup>210</sup>Pben material particulado seco atmosférico (<sup>210</sup>Pb<sub>atm-s</sub>) en zonas adyacentes al Estero de Urías, en los sitios A (Crestón) y B (Castillo).....</p> <p>Figura 6. Actividades de <sup>210</sup>Pb en material particulado de agua de lluvia (<sup>210</sup>Pb<sub>part-II</sub>) en el sitio A (El Crestón) y el sitio B (El Castillo). 6a. Actividades de <sup>210</sup>Pb en material particulado de agua de lluvia (en base la masa retenida durante el filtrado; Bq kg<sup>-1</sup>) y concentración de sólidos suspendidos retenidos en el filtro (mg L<sup>-1</sup>). 6b. Actividades del <sup>210</sup>Pb en material particulado de agua de lluvia (en base volumen filtrado; mBq L<sup>-1</sup>).....</p> <p>Figura 7. Concentraciones de Hg<sub>agua-p</sub> en 8 sitios del Estero de Urías (noviembre de 2009 a octubre de 2010).....</p> <p>Figura 8. Concentraciones de Hg<sub>agua-d</sub> en 8 sitios del Estero de Urías (noviembre de 2009 a octubre de 2010).....</p> <p>Figura 9. Temperatura en la columna de agua en 8 sitios del Estero de Urías (noviembre de 2009 a diciembre de 2010).....</p> <p>Figura 10. Niveles de pH en la columna de agua en 8 sitios del Estero de Urías (noviembre de 2009 a diciembre de 2010).....</p> <p>Figura 11. Niveles de concentración de salinidad en la columna de agua en 8 sitios del Estero de Urías (noviembre de 2009 a diciembre de 2010).....</p>	<p>29</p> <p>35</p> <p>41</p> <p>42</p> <p>54</p> <p>58</p> <p>68</p> <p>69</p> <p>73</p> <p>74</p> <p>76</p>
--	---

Figura 12. Concentración de oxígeno disuelto en la columna de agua en 8 sitios del Estero de Urías (noviembre de 2009 a diciembre de 2010).....	77
Figura 13. Contenido de materia orgánica (MO) en el material suspendido y concentración de sólidos suspendidos totales en la columna de agua, en el Estero de Urías (noviembre de 2009 a diciembre de 2010).....	78
Figura 14a. Perfiles de concentración de CaCO <sub>3</sub> y materia orgánica (MO); contenido de arenas, limos y arcillas; concentración de metales de referencia (Fe, Al, Ti, Li y Mn) y Hg del core Clementina I, Estero de Urías.....	101
Figura 14b. Perfiles de concentración de CaCO <sub>3</sub> y materia orgánica (MO); contenido de arenas, limos y arcillas; concentración de metales de referencia (Fe, Al, Ti, Li y Mn) y de Hg del core Termoeléctrica, Estero de Urías.....	102
Figura 14c. Perfiles de concentración de CaCO <sub>3</sub> y materia orgánica (MO); contenido de arenas, limos y arcillas; concentración de metales de referencia (Fe, Al, Ti, Li y Mn) y de Hg del core Clementina II, Estero de Urías.....	103
Figura 15. Perfiles de <sup>210</sup> Pb <sub>tot</sub> ( <sup>210</sup> Pb <sub>base</sub> de base punto gris) contra la profundidad, masa acumulada contra el logaritmo natural del <sup>210</sup> Pb <sub>ex</sub> , cronología y tasas de acumulación sedimentaria (s) en los núcleos (a) Clementina I, (b) Termoeléctrica, (c) Clementina II.....	110
Figura 16. Factor de enriquecimiento (FE) en el núcleo Clementina I (a), núcleo Termoeléctrica (b) y núcleo Clementina II (c). Las líneas discontinuas indican la clasificación propuesta por Sutherland (2000): FE < 2 indica mínimo enriquecimiento y ausencia de contaminación o mínima contaminación por Hg, FE de 2 a 5 indica enriquecimiento moderado o contaminación moderada de Hg, FE de 5 a 20 indica significativo enriquecimiento o significativa contaminación por Hg.....	111
Figura 17. Flujos de Hg y tendencia cronológica de la proporción de flujos (PF) en el núcleo Clementina I (a), Termoeléctrica (b) y Clementina II (c).....	112
Figura 18. Abundancia del tamaño de grano (arenas, limos y arcillas), concentraciones de CaCO <sub>3</sub> , materia orgánica (MO), metales de referencia (Fe, Al, Ti, Li y Mn), Hg y actividades de <sup>210</sup> Pb, en sedimentos superficiales del Estero de Urías.....	126
Figura 19. Distribución de Hg en sedimentos superficiales del Estero de Urías.....	127



Figura 20. Parámetros geoquímicos (tamaño de grano, MO, CaCO <sub>3</sub> ), concentraciones de metales de referencia (Fe, Al, Ti, Li y Mn), concentraciones de Hg y actividad de <sup>210</sup> Pb en suelos superficiales adyacentes al Estero de Urías.....	131
Figura 21. Análisis de factores y gráfico de doble proyección correspondiente al núcleo Clementina I.....	142
Figura 22. Análisis de factores y gráfico de doble proyección correspondiente al núcleo Termoeléctrica.....	143
Figura 23. Análisis de factores y gráfico de doble proyección correspondiente al núcleo Clementina II.....	144
Figura 24. Análisis de factores y gráfico de doble proyección correspondiente a sedimentos superficiales.....	145
Figura 25. Análisis de factores y gráfico de doble proyección correspondiente a la base conjunta de datos de sedimentos. Núcleo Clementina I: CI, núcleo Termoeléctrica: T, núcleo Clementina II: CII y sedimentos superficiales: SS.....	146

## 1. INTRODUCCIÓN

El Hg es uno de los metales pesados más dañinos para la salud de los organismos vivos, ya que puede llegar a ser muy tóxico aún en concentraciones bajas, además es persistente y puede llegar fácilmente a distintos ecosistemas terrestres y acuáticos. En su forma química más tóxica (metil Hg), puede causar problemas severos a la salud humana a través del consumo de alimentos contaminados como el pescado (USEPA, 2004).

El Hg es considerado como uno de los contaminantes más peligrosos por su capacidad de biomagnificación conforme avanza en la cadena trófica (Moore, 2000). Además, la incorporación del Hg en la biota en altas concentraciones puede afectar la abundancia y distribución de los organismos; debido a que genera principalmente el deterioro del sistema nervioso central, cardiovascular y reproductivo, inclusive puede ser cancerígeno (IARC, 1993).

Aunque se conocen ampliamente los efectos del Hg, así como las medidas necesarias para proteger la salud humana y el ambiente, aún en nuestros días, es considerado un problema ambiental a nivel global (USEPA, 2002). De hecho, el Hg es uno de los metales pesados que más se moviliza de manera cotidiana; sus emisiones al ambiente natural pueden provenir de tres fuentes (Moore, 2000): (1) las emisiones naturales, (2) las emisiones antropogénicas, y (3) la re-emisión a la atmósfera de mercurio depositado previamente en la superficie terrestre, procedente de las otras dos fuentes.

Las emisiones naturales involucran los procesos geológicos naturales del Hg, tales como erupciones volcánicas, emisiones hidrotermales oceánicas y el desgaste de la corteza terrestre (Burger y Gochfeld, 2000; Moore, 2000; Ochoa-Acuña et al., 2002). Las emisiones de origen antrópico incluyen a la actividad minera, la quema de combustible fósil, la agricultura, la industria de la fundición, industria del papel, desechos domésticos entre otras. Este elemento es comúnmente utilizado en

diversos artículos domésticos eléctricos, en utensilios médicos, en la industria generadora de electricidad, en la agricultura y en la industria minera (PNUMA, 2005).

El Hg se moviliza a través del medio ambiente pasando a través de una compleja serie de transformaciones químicas y físicas. La mayor parte del mercurio liberado a la atmósfera (95% del total; Hall, 1995; Muresan et al., 2007), se encuentra como vapor elemental, aunque una parte de este vapor de Hg puede oxidarse, adherirse a partículas del aire (UNEP, 2000) y precipitar a la superficie terrestre.

El tiempo de residencia del Hg en la atmósfera en su forma elemental es de 6 a 24 meses (Weiss-Penzias et al., 2003), tiempo durante el cual se dispersa ampliamente y puede ser transportado globalmente (Jaffe et al., 2005), desplazándose hasta miles de kilómetros de la fuente de emisión, para luego ser fácilmente removido por precipitación húmeda o seca (UNEP, 2000), en fase de vapor y particulado, esta última considerada la principal fuente de mercurio que se deposita en los distintos compartimentos ambientales, terrestres y acuáticos (Keeler et al., 1995). De hecho se considera que el transporte y depósito atmosférico es la fuente principal de contaminación por mercurio en masas de aguas distantes de las fuentes puntuales (Fitzgerald et al., 1998). Aunque el Hg, al igual que el resto de los metales pesados, puede tener como destino temporal o final el sedimento, el agua y la biota. Sin embargo, la biota como reservorio es pequeña comparada con el agua, la cual a su vez es menor a los sedimentos (Contreras-Espinoza, 1993).

En la actualidad las emisiones de Hg a nivel mundial son del orden de 3 a 24 veces las estimadas para la época preindustrial (Heyvaert et al., 2000; Binder, 2003). De 1996 al 2006, se ha estimado un aumento en las emisiones globales del 17 % y se estima que para el 2050, las concentraciones podrían aumentar en promedio un 50 % (Streets et al., 2009). Por tanto, el incremento de Hg en la

atmósfera, su posterior depósito en ambientes acuáticos y las transformaciones químicas ocurridas son de interés especial para la comunidad científica internacional (PNUMA, 2005).

A nivel mundial se reconoce que las aportaciones de Hg al medio ambiente aumentaron considerablemente desde la época de la revolución industrial. Sin embargo, según un informe emitido por el Programa de la Naciones Unidas para el Medio Ambiente falta comprender y cuantificar los mecanismos naturales que inciden en el destino del mercurio en el medio ambiente, como su movilización, transformación, transporte y absorción, es decir, las trayectorias del mercurio en el medio ambiente (PNUMA, 2005). Adicionalmente, falta comprender desde una perspectiva global el comportamiento de las actividades humanas relacionadas con las liberaciones de mercurio, a partir de la cuantificación de las contribuciones a la carga local y regional de distintas partes del mundo. Asimismo, falta más investigación que proporcione nuevos datos que permitan integrar una evaluación amplia de la problemática del Hg en distintos compartimentos ambientales alrededor del mundo, mediante el uso de distintas herramientas modernas que facilitan la toma de decisiones, como el monitoreo ambiental directo y el uso de radioisótopos para la evaluación histórica mediante el fechado en ambientes costeros.

Conocer los niveles de concentración del Hg en los sedimentos, puede ser útil para identificar cambios que se han presentado en las emisiones de contaminantes desde el siglo pasado. El uso de radioisótopos naturales como el  $^{210}\text{Pb}$ , ha sido ampliamente utilizado para determinar el depósito histórico de sedimentos recientes (i.e. durante los últimos 100 años; e. g. Ruiz-Fernández et al. 2004; Leonardo et al, 2006; Sanders et al. 2006; Ruiz-Fernández et al., 2009b).

El  $^{210}\text{Pb}$  es miembro de la serie de decaimiento del  $^{238}\text{U}$  y tiene una vida media de  $22.23 \pm 12$  años (DDEP, 2010). La fuente de  $^{210}\text{Pb}$  es el  $^{222}\text{Rn}$ , formado por el decaimiento de  $^{226}\text{Ra}$ , que escapa de los intersticios del suelo a la atmósfera,

emitido al aire en cantidades de 2000 a 20 000 átomos por m<sup>2</sup> por segundo, donde decae a través de una secuencia de radionúclidos de vida corta a <sup>210</sup>Pb (Lieser, 2001). Al igual que otros metales, el <sup>210</sup>Pb en el aire se adhiere a partículas de polvo, gotas de agua o nieve, cae de la atmósfera por precipitación húmeda o depósito seco directo y se acumula en la superficie de los suelos, glaciares, sedimentos lacustres y estuarinos, entre otros (Appleby y Oldfield, 1992).

Los sistemas estuarinos son sistemas caracterizados por una alta productividad y de alto valor ecológico ya que son áreas de protección, alimentación y reproducción de diversos organismos, como las aves acuáticas o especies de alto valor comercial. Un número elevado de pesquerías litorales, e.g. la mayoría de las especies de camarón, dependen de su conservación (Contreras y Castañeda, 2004).

El Estero de Urías, es un cuerpo ubicado al sur de las costas de Sinaloa en Mazatlán, en el cual se sabe que existe un desarrollo importante de las actividades antropogénicas de tipo urbano-industrial-agrícola que comúnmente se relacionan con el uso y desecho del mercurio (PNUMA, 2005); a esto, se le pueden sumar las actividades portuarias (i.e. dragado, astilleros, construcción y reparación de muelles, etc.) que en conjunto se desarrollan a lo largo del cuerpo de agua costero. En la parte norte (desde la parte media hasta la desembocadura de la laguna) se pueden incluir descargas de aguas residuales industriales y de origen doméstico, desechos relacionados con la generación de electricidad de la central José A. Pozos y actividades portuarias que se pueden relacionar con la emisión y reemisión de Hg como la construcción de muelles, mantenimiento de embarcaciones, dragado del canal de navegación, derrames de combustibles y aditivos para motores de embarcaciones, entre otros. En la parte sur del cuerpo de agua también se han identificado efluentes derivados de la agricultura y camaronicultura. Adicionalmente, en el Estero de Urías se desarrollan actividades de ecoturismo, pesca ribereña, acuacultura y deportes acuáticos, cuya

sostenibilidad depende de la calidad del agua de la laguna, pero que también contribuyen como fuente de contaminantes al sistema acuático.

El objetivo de este trabajo es conocer la distribución de las concentraciones de Hg y  $^{210}\text{Pb}$  en distintos compartimientos abióticos del Estero de Urías y conocer las variables ambientales asociadas a su comportamiento. Se estudiaron las concentraciones de Hg total y  $^{210}\text{Pb}$  en la columna de agua, sedimentos superficiales, suelo aledaño a la laguna y en el particulado atmosférico. Asimismo, se realizó la evaluación retrospectiva de las tendencias de la contaminación por mercurio mediante el análisis de núcleos sedimentarios fechados con el método de  $^{210}\text{Pb}$ .

## 2. ANTECEDENTES

### 2.1. Estudios de Hg y $^{210}\text{Pb}$ en material particulado atmosférico y agua de lluvia

Rangarajan et al., (1986) integraron varios estudios de  $^{210}\text{Pb}$  en aire de varios sitios del mundo. En este estudio encontraron que los valores de  $^{210}\text{Pb}$  en Norteamérica y Asia se presentan en un intervalo de 740 a 925  $\mu\text{Bq m}^{-3}$ , en Europa de 370 a 555  $\mu\text{Bq m}^{-3}$ , en el hemisferio sur de 37 a 370  $\mu\text{Bq m}^{-3}$ . En Europa encontraron actividades similares a las de zonas ecuatoriales y polares. En agua de lluvia en el hemisferio sur las actividades se presentaron en un intervalo de 90 a 370  $\text{mBq L}^{-1}$ . Además, encontraron un efecto estacional en las actividades de  $^{210}\text{Pb}$  con valores máximos en invierno y mínimos en verano. Adicionalmente, en este trabajo se afirma que los factores que más influyen en las actividades encontradas de  $^{210}\text{Pb}$  son: a) geográficos (reflejan el contenido mineral de suelos locales y la región continental), b) climatológicos (por ejemplo nivel de precipitación de lluvia y nieve) reduce la emanación y mejora el lavado de partículas en la atmósfera, además incluye la influencia del aire marítimo, c) antropogénicos y otros factores que pueden afectar los niveles de actividad en periodos largos.

Lamborg et al. (1995) determinaron las concentraciones de Hg en fase vapor elemental, en material particulado seco, material particulado húmedo (capturado por el agua de lluvia), agua de lluvia y nieve en Wisconsin, EU. Estos autores encontraron concentraciones en un intervalo de 6 a 63  $\text{ng m}^{-3}$  en el material particulado seco y 1.63 a 8.74  $\text{ng L}^{-1}$  en el material particulado húmedo respectivamente; en agua de lluvia las concentraciones promedio fueron de  $5 \pm 2$   $\text{ng L}^{-1}$ . Asimismo, en este estudio encontraron que aproximadamente el 40% del Hg en el particulado atmosférico seco se presenta en la fase oxidada o reactiva (ión mercúrico o  $\text{Hg}^{2+}$ ). El 50 % del Hg del material precipitado (lluvia y nieve) se presenta en la fase reactiva.

Dvonch et al. (1998) llevaron a cabo un estudio en los condados de Dade y Broward en el extremo sureste de Florida para determinar la composición de Pb, Zn, La y Ce en agua de lluvia, junto con una descripción de las condiciones meteorológicas bajo las cuales el Hg se transporta y deposita en esta región, encontrando concentraciones de Hg de 5 a 113 ng L<sup>-1</sup> en el agua de lluvia, las cuales presentaron variaciones espaciales y temporales que a su vez fueron similares a los otros metales analizados; esto se relacionó con fuentes antropogénicas locales. No obstante, el impacto por Hg varía de acuerdo con las condiciones meteorológicas. Los resultados obtenidos en este estudio indican que las fuentes locales pueden ser de mayor impacto comparado con estudios previos.

Lamborg et al. (2000) llevaron a cabo determinaciones de mercurio total (fase gas, agua de lluvia y material particulado seco), <sup>210</sup>Pb y <sup>7</sup>Be en material particulado y <sup>210</sup>Pb en el agua de lluvia en un área cercana a Wisconsin, EUA. En este trabajo se encontraron concentraciones de Hg total de 3 a 20 ng L<sup>-1</sup> en agua de lluvia, en el material particulado seco de 1 a 28 pg m<sup>-3</sup> y en fase gaseosa de 1.2 a 2.2 ng m<sup>-3</sup>. El <sup>210</sup>Pb en el agua de lluvia presentó actividades en un intervalo de 14 a 300 mBq L<sup>-1</sup>, en el material particulado seco las fluctuaciones fueron de 0.19 a 0.96 mBq m<sup>-3</sup>; además, observaron correlaciones significativas entre el mercurio total y <sup>210</sup>Pb ( $m = 0.06 \pm 0.01 \text{ ng mBq}^{-1}$ ;  $r^2 = 0.72$ ) en el material particulado atmosférico y el agua de lluvia. Los resultados obtenidos en este estudio muestran que la conversión química de Hg gaseoso a particulado, tiene lugar durante el transporte atmosférico, de manera similar al decaimiento del <sup>222</sup>Rn a <sup>210</sup>Pb.

Fang et al. (2001) determinaron la concentración de Hg en material particulado húmedo y seco atmosférico en Changchun, China, y encontraron niveles de concentración que varían espacial y temporalmente. Las concentraciones más elevadas se encontraron en particulado seco en zonas urbanas-industrializadas (0.022 a 1.989 ng m<sup>-3</sup>) en la temporada de invierno, relacionada con el consumo de combustible fósil para calefacción. Asimismo encontraron que la lluvia es el



factor meteorológico más determinante que afecta la concentración de Hg en el material particulado atmosférico, debido al lavado atmosférico.

Graney et al., (2004) investigaron la importancia de fuentes locales de Hg en aerosoles de áreas urbanas en relación a fuentes regionales y globales en el Sur del Estado de Florida, EUA. El promedio de la concentración en los sitios estudiados fue de  $20.2 \pm 0.2 \text{ pg m}^{-3}$ . El 80 % del Hg se relacionó a fuentes locales. En este estudio determinaron que las fuentes de metales y Hg son aerosoles provenientes del mar, partículas de polvo de carbonato locales, partículas de polvo de largo alcance transportadas desde el Sahara, transporte de aerosoles de azufre a escala regional y principalmente fuentes locales atribuidas a la industria del petróleo, centrales eléctricas, médicas, residuos incinerados urbanos y hornos de cemento.

Jaffe et al. (2005), determinaron la concentración de mercurio en Okinawa Japón y Oregon, EUA. La concentración promedio del mercurio elemental observada fue de  $2.04 \text{ ng m}^{-3}$  ( $1.37$  a  $4.74 \text{ ng m}^{-3}$ ), la cual es significativamente más alta que el registro histórico global. Las concentraciones del mercurio en el material particulado atmosférico fueron en promedio de  $3.04 \text{ pg m}^{-3}$  ( $0.10$  a  $16.4 \text{ pg m}^{-3}$ ). Jaffe et al. (2005), encontraron que las emisiones de mercurio que llegan hasta Okinawa, Japón son casi el doble que las estimadas en China. Además, afirman que los sitios estudiados reciben el flujo de mercurio proveniente principalmente del Este de Asia.

Gildemeister et al., (2005) realizaron un estudio para determinar Hg en la fase vapor, material particulado atmosférico suspendido y de partículas suspendidas totales atmosféricas en dos sitios de Detroit, EUA (zona urbana-industrializada y zona rural). Los intervalos de concentración de Hg en el material particulado fueron de de  $42.0 \pm 24.1$  a  $54.0 \pm 28.2 \text{ pg m}^{-3}$  en la zona urbana y  $12.0 \pm 5.2$  a  $30.5 \pm 21.3 \text{ pg m}^{-3}$  en la zona rural. En este trabajo se demuestra que las fuentes locales impactan el área estudiada. Además, las concentraciones de Hg en el

material particulado en la zona urbana superan las concentraciones consideradas de base para esta región, tomada como referencia a partir de un sitio alejado a 60 km de la zona urbana.

Boszke (2005) estimó el flujo y balance de mercurio al interior de la Bahía Puck en Polonia, sobre una base de estudios previamente realizados y encontró que el principal aporte de mercurio al cuerpo de agua proviene de la vía atmosférica, estimando un ingreso anual de 1.1 a 3.8 kg de Hg al cuerpo de agua por esta vía.

Martinez-Ruiz et al. (2007) midieron la actividad del  $^{210}\text{Pb}$  y  $^7\text{Be}$  en el material particulado atmosférico suspendido en muestras recolectadas en el sureste de España, por espectrometría gamma, en un área urbana, un área rural y otra zona industrializada. En este estudio encontraron niveles de actividad para  $^{210}\text{Pb}$  en el material particulado de 200 - 2000  $\mu\text{B m}^{-3}$ , de 500 a 2300  $\mu\text{B m}^{-3}$  y de 500 a 3000  $\mu\text{B m}^{-3}$ , respectivamente en los tres sitios.

Realo et al. (2007) realizaron un estudio sobre la variación semanal de  $^{210}\text{Pb}$  en el material particulado seco en el norte de Estonia. Las actividades en este estudio presentaron un intervalo de 65 a 2020  $\mu\text{Bq m}^{-3}$ . Encontraron una variación temporal considerable y los valores más elevados en invierno, caracterizados por la alta presión atmosférica y baja temperatura. En primavera y verano se encontraron los valores más bajos de actividad, lo cual se atribuye a un proceso de mezclado intensivo de manera vertical en la tropósfera y capas más altas, producidas por una mayor radiación solar en el periodo primavera verano. Así también, el  $^{210}\text{Pb}$  presentó una correlación positiva con la temperatura ambiente y la presión atmosférica, aunque a su vez negativa con la velocidad del viento. En este estudio concluyen que el movimiento de las masas de aire y su origen (continental, marino o ártico) son los factores que más influyen en las actividades del  $^{210}\text{Pb}$ ; además, confirman que la precipitación de nieve es un factor eficiente de remoción y depósito de  $^{210}\text{Pb}$ .

Ali et al., (2011) determinaron en Islamabad, Pakistán la concentración de dos radionúclidos ( $^{210}\text{Pb}$  y  $^7\text{Be}$ ) mediante una técnica no destructiva de espectrometría gamma. Los promedios anuales de las actividades encontradas del  $^{210}\text{Pb}$  y el  $^7\text{Be}$  fueron de  $284 \pm 150 \mu\text{Bq m}^{-3}$  y  $3171 \pm 1140 \mu\text{Bq m}^{-3}$ . Las concentraciones más altas fueron obtenidas cuando las masas de aire se originan en zonas de llanura localizadas al oeste de la zona de estudio. Además, se observó una variación temporal en las actividades de los dos elementos analizados. Adicionalmente, en este estudio se observó que el efecto de lavado vía precipitación pluvial tiene un papel importante en la remoción del  $^{210}\text{Pb}$  en la atmósfera. Ambos radionúclidos presentaron concentraciones relativamente mayores en los periodos en que la presión atmosférica es mayor.

## **2.2. Estudios de Hg en el agua en zonas costeras**

Roulet et al. (1998) realizaron un estudio para cuantificar la concentración de Hg en el agua del río Tapajós (Amazonas brasileño). Se encontraron concentraciones de Hg en la fase disuelta en un intervalo de 0.5 a 2.4 ng L<sup>-1</sup> y en la fase particulada de 124 a 411 ng g<sup>-1</sup>. Este trabajo presentó concentraciones más bajas que estudios previos en la misma zona, con un orden de magnitud de diferencia; además, las concentraciones de Hg en el agua se asocian a la elevada concentración de material particulado suspendido presente; asimismo, encontraron que estas concentraciones no se ven influenciadas por la actividad minera localizada aguas arriba del área estudiada.

Bilinski et al. (2000) analizaron Hg en muestras de agua del Estero Krka (Croacia) y encontraron niveles de concentración de 2.0 a 12.5 ng L<sup>-1</sup>. Además, encontraron que el tiempo para que se presenta la coagulación entre partículas y posterior sedimentación del material suspendido en este cuerpo de agua estuarino, es de aproximadamente 8 días, lo cual se relaciona con el patrón de vientos predominantes de estas zonas, asimismo observaron una evidente remoción de Hg en la columna de agua en invierno después del periodo máximo de vientos.

Lacerda et al. (2001) determinaron la concentración total de Hg en agua de la Bahía de Sepetiva en el sureste de Brasil. Las concentraciones de Hg más bajas encontradas en este estudio fueron en aguas de zonas abiertas en la bahía (0.08 a 0.66 ng L<sup>-1</sup>), las concentraciones intermedias en aguas cercanas a áreas de manglares (0.55 a 0.56 ng L<sup>-1</sup>) y las concentraciones más elevadas en una zona influenciada por aguas proveniente del río que desemboca a este cuerpo de agua (0.44 a 1.3 ng L<sup>-1</sup>). Las concentraciones de Hg encontradas en el material particulado fueron de 80 a 140 ng g<sup>-1</sup>, estos valores fueron asociados al frecuente dragado del cuerpo de agua, lo cual se asocia con el incremento del material particulado suspendido y las profundidades relativamente someras de la Bahía de Sepetiva. Asimismo, encontraron que los valores medidos en agua son menores a los reportados en otros sitios

De Marco et al. (2006) midieron las concentraciones de Hg en sedimentos superficiales y material particulado suspendido en el agua, en tres sistemas acuáticos costeros en Argentina, comparando concentraciones halladas desde 20 años atrás. Las concentraciones en sedimentos superficiales se presentaron en un intervalo de 10 a 1670 ng g<sup>-1</sup> en el estuario Bahía Blanca, de < 2 a 296 ng g<sup>-1</sup> en Mar Chiquita y de 4867 a 18100 ng g<sup>-1</sup> y de 7944 a 21330 ng g<sup>-1</sup> en Samborombón (estero del Río de La Plata), asimismo la concentración en el material particulado en el agua fue de 996 a 9958 µg g<sup>-1</sup>, 30 a 358 µg g<sup>-1</sup> y 7944 a 21330 µg g<sup>-1</sup>, respectivamente. Los niveles de concentración encontrados en los dos compartimentos en Bahía Blanca se asociaron a la industria local instalada en el margen de la parte norte del cuerpo de agua, aunque, observan un decremento reciente. Asimismo, los valores encontrados en Mar Chiquita fueron relacionados con el aporte atmosférico global y en Samborombón con el núcleo de industrias de la zona, ubicadas aguas arriba del estero del Río de La Plata. Estas industrias descargan efluentes de aguas residuales directamente al sistema acuático. Adicionalmente las elevadas concentraciones de Hg encontradas se asociaron a la capacidad de algunos componentes del sedimento y material particulado para adsorber mercurio del medio.

### **2.3 Hg y <sup>210</sup>Pb en sedimentos y suelos superficiales en zonas costeras**

Carvalho (1995) analizó la actividad del <sup>210</sup>Pb en sedimentos superficiales del Estuario de Tagus, Portugal. En este trabajo se encontraron actividades promedio de  $68 \pm 19 \text{ Bq kg}^{-1}$  a lo largo del Estuario. Asimismo, se halló un aumento de las actividades de <sup>210</sup>Pb inversamente proporcional al tamaño de grano, por lo que en este trabajo se observó que las arenas tienden a producir un efecto de dilución sobre las actividades de <sup>210</sup>Pb en los sedimentos. Se encontraron correlaciones positivas entre las actividades de <sup>210</sup>Pb y las concentraciones de MO; es decir, se observaron mayores niveles de actividad de <sup>210</sup>Pb a concentraciones más altas de MO.

Kot et al. (1999) llevaron a cabo un estudio para determinar la concentración de Hg en sedimentos superficiales de la Laguna La Paz en Baja California, México. El Fe, Mn, y el Al mostraron una oscilación de 1.3 a 1.7 %, 150 a 200  $\mu\text{g g}^{-1}$ , 7.1 a 8.2 %, respectivamente. La materia orgánica y el carbonato de calcio se presentaron de 0.84 a 1.3 % y 17 a 28 %. Las concentraciones de Hg presentaron un intervalo de 18 a 23  $\text{ng g}^{-1}$ . Asimismo, se encontró que las concentraciones presentadas en este estudio se pueden asociar a niveles de concentración de base de Hg en el cuerpo de agua estudiado, debido principalmente a una baja entrada de fuentes de origen antrópico de Hg al cuerpo agua.

Lafabrie et al. (2001) analizaron la concentración de Hg en sedimentos superficiales del noroeste del Mediterráneo que reciben descargas provenientes de diversas actividades humanas. Encontraron niveles de concentración de Hg en un intervalo de  $0.02 \pm 0.01$  a  $0.56 \pm 0.14 \mu\text{g g}^{-1}$ . Las concentraciones más elevadas de Hg en sedimentos superficiales se encontraron en un sitio asociado a descargas de una planta química en Livorno.

Green-Ruiz et al. (2005), determinaron la concentración de mercurio en sedimentos superficiales de la Bahía de Guaymas, en el Este del Golfo de

California. Encontraron que los sedimentos superficiales en esta zona costera son predominantemente limosos y con concentraciones de materia orgánica de 1.9 a 12.0 %, asimismo encontraron que el Al, Fe y Mn, se presentan en un intervalo de concentración de 1.1 a 6.9 %, 0.8 a 3.6 %, 90 a 386  $\mu\text{g g}^{-1}$ , respectivamente. El Hg se presentó en un intervalo de concentración de 340 a 2250  $\text{ng g}^{-1}$ . El estudio demostró que los sedimentos de la Bahía de Guaymas se encuentran de moderadamente a fuertemente contaminada por Hg, así también argumentan que este cuerpo de agua presenta niveles de concentración asociados a efectos adversos para la biota.

En Henan Provincia de China, Zheng et al. (2008) hallaron concentraciones de Hg en un intervalo de  $539 \pm 55$  a  $37 \pm 14$   $\text{ng g}^{-1}$  en suelo agrícola. Encontraron que estas concentraciones se encuentran asociadas a los valores de base, aunque observaron que en los sitios donde los valores de base son relativamente más bajos, la aplicación de fertilizantes puede contribuir con un aumento en los niveles de concentración de Hg en suelo agrícola.

Jara-Marini et al. (2008) llevaron a cabo un estudio para determinar la concentración de Hg y otros metales (Zn, Cu, Pb y Cd) en compartimentos bióticos (mejillones, *Mytella strigata*; ostiones, *Crassostrea corteziensis* y algas verdes, *Caulerpa serticularioides*) y abióticos (agua y sedimentos superficiales) en el Estero de Urías. En el agua se encontraron concentraciones de Hg en un intervalo de 640 a 1060  $\text{ng L}^{-1}$  en fase disuelta y de 2220 a 2560  $\text{ng L}^{-1}$  en el material particulado suspendido. Los sedimentos presentaron un intervalo de concentraciones de Hg de 200 a 280  $\text{ng g}^{-1}$  en la temporada seca (abril) y en la temporada de lluvias (agosto) de 440 a 460  $\text{ng g}^{-1}$ , con diferencias estadísticamente significativas ( $P < 0.05$ ) entre las concentraciones de una temporada y otra; además, las concentraciones de Hg encontradas en los sedimentos se relacionan con efectos tóxicos ocasionales y en algunos casos frecuentes para la biota. Las concentraciones en ostiones se presentaron en un intervalo de 32 a 78  $\text{ng g}^{-1}$ , en mejillones de 34 a 145  $\text{ng g}^{-1}$  y en algas verdes de

21 a 29 ng g<sup>-1</sup>. Los mejillones, que son organismos bentónicos y sésiles, fueron sugeridos como bioindicadores para evaluar la contaminación por Hg por su mayor capacidad de bioacumulación, además presentaron el valor de factor de bioconcentración (FBC) más elevado respecto al Hg.

Ruelas-Inzunza et al. (2009) determinaron Hg y otros parámetros geoquímicos en sedimentos superficiales del Estuario del Río Coatzacoalcos. Las concentraciones de Hg en los sedimentos superficiales presentaron un intervalo general de 70-1060 ng g<sup>-1</sup>; ambos valores localizados en dos puntos distantes dentro del mismo cuerpo de agua, el primero localizado aguas arriba de Río Coatzacoalcos relativamente cercano al complejo petroquímico en Minatitlán y el otro adyacente a la zona urbana-industrial de Coatzacoalcos. El estudio concluyó que el Estero de Coatzacoalcos es un cuerpo de agua que se encuentra de moderadamente a fuertemente contaminado por Hg.

En el Estuario del Río Coatzacoalcos, México se analizaron las actividades de <sup>210</sup>Pb en sedimentos superficiales por Ontiveros-Cuadras et al., (2012) con la finalidad de conocer la distribución acorde al tamaño de grano y a diferentes compartimentos geoquímicos, mediante dos técnicas de extracción secuencial (Método 1: Tessier et al., 1979; Método 2: Huerta-Díaz y Morse, 1990). Además, se determinaron las concentraciones de parámetros geoquímicos como carbono orgánico e inorgánico, Fe, Mn y Al. Se encontraron actividades de <sup>210</sup>Pb en sedimentos superficiales de 20.4 a 31.5 Bq kg<sup>-1</sup>, concentraciones de carbono orgánico de 1.3 a 0.7 %, carbono inorgánico de 0.1 a 0.5 %, Fe de 3 a 5 %, Mn 376 a 887 µg g<sup>-1</sup>, Al de 5 a 8 %. Encontraron que el fraccionamiento geoquímico por el método 1 y 2, proveen resultados compatibles. Con el método 1 se encontró que el 90 % de las actividades del <sup>210</sup>Pb está ligada a la fracción residual y el remanente < 10 % en los óxidos de Fe y Mn. Con el método 2 se encontraron concentraciones comparables en la fracción reactiva, silicatos y piritita (> 80 % sumando todas ellas) y el resto fue encontrado en la fracción residual. Además se

encontró que del 60 al 70 % de la actividad del  $^{210}\text{Pb}$  se encuentra ligada a las arcillas (tamaño de grano  $< 0.002$  mm).

#### **2.4. Geocronología del Hg mediante el fechado con $^{210}\text{Pb}$ en zonas costeras**

En la costa sureste de Sicilia, Leonardo et al. (2006) llevaron a cabo un estudio en zonas específicas para evaluar el grado de contaminación por mercurio en sedimentos debido al aporte antropogénico desde la época preindustrial (~150 años), mediante fechado con  $^{210}\text{Pb}$ . En los perfiles presentados se observa una clara tendencia de incremento en las concentraciones de Hg con la profundidad por encima de  $202 \mu\text{g kg}^{-1}$  lo cual aumenta aún más en épocas correspondientes a 20-30 años atrás, este incremento en las concentraciones de Hg se asociaron a la actividad volcánica de la zona y a la intensa actividad minera de la región en dichas épocas.

Sanders et al. (2006) llevaron a cabo un estudio sobre geocronología del Hg en sedimentos de la Bahía de Guaratuba, Brasil, mediante el uso de  $^{210}\text{Pb}$  y  $^{137}\text{Cs}$ , con la finalidad conocer los cambios al aporte de Hg a los sedimentos, relacionados con el incremento de la actividad agrícola en la zona estudiada. Las tasas de sedimentación se estimaron de  $5.2 \text{ mm año}^{-1}$  a  $6.1 \text{ mm año}^{-1}$ . En este estudio se observó un incremento en la concentración de Hg en las capas superiores, correspondientes a las concentraciones de Hg estimadas a partir de la mitad del siglo XX.

En el norte de Cuba, en el Estuario de Sagua que recibe descargas del río del mismo nombre, considerado como uno de los ríos más contaminados, Díaz-Asencio et al. (2009) llevaron a cabo un estudio en un núcleo para determinar la distribución vertical de Hg y su geocronología mediante el uso de  $^{210}\text{Pb}$  y  $^{137}\text{Cs}$ . Encontraron una tasa de acumulación másica de  $0.17 \pm 0.04 \text{ g cm}^{-2} \text{ a}^{-1}$  y una tasa de acumulación sedimentaria de  $0.52 \pm 0.13 \text{ cm a}^{-1}$  y estimaron una antigüedad en los sedimentos del fondo de hasta 130 años. Encontraron un fuerte enriquecimiento por Hg en décadas pasadas, relacionado con las descargas de una planta de cloro álcali, encontraron un intervalo en el flujo de  $0.5$  a  $3.9 \mu\text{g cm}^{-2}$



a<sup>-1</sup> y observaron un incremento gradual del flujo de Hg hacia los sedimentos más recientes desde los años 20.

Ruiz-Fernández et al., (2009a) realizaron un estudio en tres sistemas acuáticos lagunares de Sinaloa, México (Estero de Urías, Chiricahueto y Ohuira). Se determinó la geocronología del Hg y otros elementos metálicos (Cd, Pb y Cu), mediante el uso de <sup>210</sup>Pb y <sup>137</sup>Cs. Asimismo, determinaron las concentraciones de los parámetros geoquímicos de MO, CaCO<sub>3</sub> y Al. En Chiricahueto encontraron una concentración 1 a 2 %, 2 a 20 % y de < 1 a 6 %, respectivamente; en el Estero de Urías las concentraciones de estas tres variables geoquímicas se presentaron en intervalos de 13 a 23 %, de 1 a 10 % y de 1 a 6 %, respectivamente; en Ohuira las concentraciones se presentaron de 8 a 27 %, 1 a 8 % y de 2 a 12 %, respectivamente. En Chiricahueto las concentraciones de Hg y las actividades de <sup>210</sup>Pb se presentaron en un intervalo de < 1 a 600 ng g<sup>-1</sup> y de 4 a 22 Bq kg<sup>-1</sup>; en el Estero de Urías las concentraciones de Hg se hallaron de < 1 a 300 y las actividades de <sup>210</sup>Pb de 2 a 55 Bq Kg<sup>-1</sup>; en Ohuira estos dos mismos elementos presentaron concentraciones de 50 a 400 ng g<sup>-1</sup> y actividades < 1 Bq kg<sup>-1</sup>, respectivamente. Las bajas actividades encontradas en este trabajo comparadas con otros estudios en otras latitudes fueron relacionadas con bajos flujos atmosféricos de <sup>210</sup>Pb, baja producción del <sup>210</sup>Pb a partir del decaimiento del <sup>226</sup>Ra disuelto en aguas someras y características físicas y biológicas de los ambientes estuarinos estudiados (e.g. tamaño de grano del sedimento y bioperturbación del sedimento). Por otra parte, fueron estimadas las tasas de acumulación másica (g cm<sup>-1</sup> año<sup>-1</sup>) y de acumulación sedimentaria (cm año<sup>-1</sup>) y en el núcleo de Chiricahueto se encontraron de 0.08 y 0.1, respectivamente (que corresponde ~ 100 años de acumulación desde la superficie y los 11 cm de profundidad); en el núcleo Estero de Urías fueron de 0.12 y 0.33, respectivamente (correspondiente a ~ 100 años entre la superficie y los 35 cm de profundidad); en el núcleo Ohuira se obtuvieron dos tasas de acumulación másica y sedimentaria: (1) en la sección del núcleo más vieja de 0.03 g cm<sup>-1</sup> año<sup>-1</sup> y 0.06 cm año<sup>-1</sup>; (2) en la sección del núcleo más reciente de 0.13 a 0.32 (correspondientes a 106 ± 11 años en 12 cm). Las

tasas de sedimentación estimadas en los núcleos estudiados fueron comparables a las encontradas en otros estudios en zonas costeras. Las concentraciones de Hg halladas en este estudio en los tres sistemas costeros se asociaron con posibles efectos tóxicos o condiciones inseguras para la biota, además particularmente en Chiricahueto y el Estero de Urías, dichas concentraciones se relacionaron con enriquecimiento de Hg vinculado a actividades antropogénicas locales, no obstante, en el sistema costero Ohuira se observó un bajo enriquecimiento de Hg relacionado con actividades antropogénicas.

### **3. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA**

El Estero de Urías es un sistema acuático costero asociado al complejo urbano-industrial-portuario del municipio de Mazatlán (Noroeste de México). Esta laguna costera recibe desechos de contaminantes provenientes de las diversas actividades que se desarrollan a nivel local, una gran parte de estas actividades pueden estar asociadas a fuentes potenciales de emisión o reemisión de Hg; a manera de mencionar las fuentes más importantes se pueden incluir: 1) quema local de combustible fósil (e.g. proveniente del flujo vehicular local y la generación de electricidad en la planta termoeléctrica José A. Pozos, entre otros), 2) descargas de aguas residuales de origen doméstico e industriales, 3) relacionadas con la actividad portuaria (dragado, construcción de muelles, derrame de combustible, aditivos de embarcaciones, mantenimiento de embarcaciones, entre otros.), 4) la agricultura (en la zona sur del cuerpo de agua principalmente), 5) el arrastre desde los márgenes por escurrimiento de agua fluvial urbana y erosión del suelo adyacente; adicionalmente, se puede incluir a las emisiones de Hg relacionadas con fuentes difusas provenientes de zonas muy alejadas a través del transporte atmosférico de Hg, provenientes tanto de actividades antropogénicas y emisiones naturales que se depositan en el Estero de Urías y sus inmediaciones al terminar su tiempo de residencia en la atmósfera.

En relación a lo anterior, hay estudios realizados previamente que sugieren que las concentraciones de Hg en sedimentos del Estero de Urías se asocian con

efectos tóxicos para la biota (Jara-Marini, 2008), son enriquecidas por aportes antropogénicos y se han incrementado desde varias décadas atrás (Ruiz-Fernández et al., 2009); no obstante, en ningún estudio previo se presenta como se distribuye este elemento en los sedimentos superficiales, incluyendo los sitios de mayor exposición a los desechos de origen industrial, doméstico y sujetos a la actividad portuaria local; asimismo, los estudios geocronológicos previos se han realizado en zonas de marismas, sin incluir los sedimentos que tienen contacto permanente con la columna de agua simultáneamente en distintos sitios a lo largo del Estero de Urías, adicionalmente, no se ha tomado en cuenta la distribución del Hg en suelo superficial adyacente que puede reflejar el aporte más reciente vía atmosférica y escurrimiento fluvial, tampoco se ha tomado en cuenta la relevancia de otros compartimentos ambientales abióticos como el agua y el particulado atmosférico estudiado en este trabajo, los cuales proporcionan una idea más completa sobre el aporte y la movilidad del Hg en el Estero de Urías.

Por lo tanto, falta conocer los niveles de concentraciones de Hg en las zonas de mayor vulnerabilidad para la biota en relación a la presencia del Hg en el cuerpo de agua. Por lo que, este trabajo tiene la finalidad de contribuir al conocimiento general de la situación que presenta este contaminante en el Estero de Urías, a partir de la determinación de las concentraciones en distintos compartimentos ambientales abióticos (atmósfera, agua, suelo y sedimentos). Además, este trabajo representa el primer intento por cuantificar la magnitud del suministro atmosférico de mercurio en la región, asociándolo a otros parámetros ambientales de referencia y a las concentraciones de  $^{210}\text{Pb}$  (en material particulado seco y agua de lluvia).

Por otro lado, se sabe que el  $^{210}\text{Pb}$  es un elemento de origen predominantemente natural (> 99 % del  $^{210}\text{Pb}$  total; Pearson et al., 2011), es decir que el aporte de este radioisótopo asociado a la liberación del Pb de origen antrópico es despreciable, por ello el  $^{210}\text{Pb}$  ha sido utilizado ampliamente como trazador ambiental natural como en procesos sedimentarios, en la geocronología de contaminantes, entre

otros (García-Orellana y Sánchez-Cabeza, 2012). Estudios sobre el comportamiento del  $^{210}\text{Pb}$  distribuido en distintos compartimentos abióticos como el suelo, atmósfera (particulado seco y lluvia), sedimentos superficial y el grado de asociación con variables ambientales estudiados de forma simultánea en un sistema acuático costero son escasos o casi no existen en países en vías de desarrollo, lo cual se presenta en este trabajo como una contribución para mejorar la comprensión sobre procesos ambientales en latitudes tropicales que se estudian a partir de las determinaciones de  $^{210}\text{Pb}$ , e.g. respaldar la hipótesis en el uso del modelo de fechado de Flujo Constante (FC; Sánchez-Cabeza y Ruiz-Fernández, 2012), demostrando que el nivel de variación del suministro de  $^{210}\text{Pb}$  a los sedimentos respecto a las variaciones observadas en el suministro atmosférico a lo largo de un año (e.g. lluvias contra secas) es despreciable en lugares con características geográficas como en las que se encuentra el Estero de Urías.

Se considera que el  $^{210}\text{Pb}$  en la atmósfera presenta un comportamiento químico similar al Hg, es decir, que mientras el  $^{222}\text{Rn}$  se transforma a  $^{210}\text{Pb}$ , el vapor de Hg ( $\text{Hg}^0$ ) se transforma a mercurio divalente ( $\text{Hg}^{2+}$ ), en ambos casos con alta afinidad al material particulado atmosférico, al cual se unen y posteriormente se depositan en la superficie de los suelos y sistemas acuáticos, por lo que, se han encontrado correlaciones significativas en el material particulado atmosférico entre el Hg y el  $^{210}\text{Pb}$  (Lamborg et al., 2000), se espera que el comportamiento del  $^{210}\text{Pb}$  en la atmósfera sea un reflejo del comportamiento del Hg atmosférico hasta su depósito, por lo tanto, este trabajo puede contribuir al entendimiento de procesos naturales que influyen en el aporte, la distribución y acumulación del Hg el cual se sabe de antemano que es enriquecido por actividades locales, contrastando concentraciones de los dos elementos en distintos compartimentos abióticos del Estero de Urías y su asociación con variables ambientales.

## **4. OBJETIVOS**

### **4.1 Objetivo general**

Conocer la variabilidad espacio-temporal del flujo atmosférico, en la columna de agua y el depósito sedimentario de Hg y  $^{210}\text{Pb}$  en el Estero de Urías.

### **4.2 Objetivos particulares**

1. Determinar la distribución espacio-temporal (anual) de las concentraciones de Hg y  $^{210}\text{Pb}$  en el material particulado atmosférico (depósito seco y precipitación pluvial) en tres puntos de muestreo aledaños al Estero de Urías.
2. Conocer la influencia de variables ambientales (dirección y velocidad del viento, humedad relativa, temperatura ambiente y nivel de precipitación pluvial) sobre la distribución espacio-temporal de las concentraciones de Hg y  $^{210}\text{Pb}$  en el material particulado atmosférico.
3. Determinar la distribución espacio-temporal (anual) de las concentraciones de Hg en fase particulada y disuelta en la columna de agua del Estero de Urías.
4. Determinar la influencia de variables fisicoquímicas (pH, temperatura, y concentración de materia orgánica, sólidos suspendidos y oxígeno disuelto) sobre la distribución espacio-temporal de las concentraciones Hg en agua (fases particulada y disuelta).
5. Determinar la distribución espacial de las concentraciones Hg y  $^{210}\text{Pb}$  en sedimentos superficiales y suelo superficial adyacente al Estero de Urías.
6. Conocer la influencia de parámetros geoquímicos tales como la distribución de tamaño de grano, y las concentraciones de carbonato de calcio ( $\text{CaCO}_3$ ), materia orgánica (MO) y metales de referencia (Al, Li, Fe, Mn y Ti) sobre la distribución de las concentraciones de Hg y  $^{210}\text{Pb}$  en los sedimentos y suelo superficial.
7. Establecer la relación que existe entre el Hg y  $^{210}\text{Pb}$  en los compartimentos abióticos del Estero de Urías

8. Determinar las tendencias de la contaminación por Hg a partir del estudio de tres núcleos fechados con el método de  $^{210}\text{Pb}$ .

## 5.0 HIPÓTESIS

- a) Si las concentraciones de Hg en agua, sedimento y particulado atmosférico del Estero de Urías presentan una distribución espacio-temporal claramente definida, independiente de variaciones en características ambientales (e.g. atmósfera: temperatura y presión atmosférica; agua: materia orgánica suspendida; sedimentos y suelo: metales de referencia, tamaño de grano y materia orgánica) entonces son resultado de descargas puntuales de origen antrópico, procedentes de las instalaciones urbanas, industriales y portuarias localizadas en los alrededores de la laguna.
- b) Si las concentraciones de Hg en núcleos de sedimento presentan una tendencia creciente hacia las capas sedimentarias más recientes, y esta tendencia no puede ser explicada por variaciones en las características geoquímicas de los sedimentos (e.g. contenido de materia orgánica, predominancia de sedimentos finos), entonces son resultado del desarrollo industrial y urbano en los alrededores de la laguna. Si las actividades de  $^{210}\text{Pb}$  en el material particulado atmosférico, sedimento y suelo superficial del Estero de Urías reflejan un aporte natural regional, entonces la distribución espacio-temporal de las actividades de  $^{210}\text{Pb}$  en los diversos compartimentos ambientales es uniforme muestra una relación significativa con características geoquímicas tales como la concentración de materia orgánica y la distribución de tamaño de grano.

## 6. ÁREA DE ESTUDIO

El Estero de Urías, localizado al sureste de Mazatlán, Sinaloa; se encuentra entre las coordenadas geográficas 23° 10'36" a 23°13'00" de latitud Norte y los 106°20'00" a 106°26'00" de longitud Oeste y tiene una extensión de 18 km<sup>2</sup>. El clima del Estero de Urías es cálido subhúmedo con lluvias en verano, con una temperatura media anual de 24.1°C y una precipitación media anual de 800.3 mm (Contreras, 1985).

Según Lankford (1977), el Estero de Urías es una laguna costera de boca permanente con orientación semiparalela a la costa, de plataforma interna con barrera, de tipo IIB (IIIA), forma parte de la provincia fisiográfica de la llanura costera de Sinaloa. Según la clasificación basada en geomorfología de Pritchard (1967), el Estero de Urías es un estuario de barrera por ser una cuenca somera, semiaislada de las aguas oceánicas por una playa arenosa de barrera, que se encuentra a lo largo de una planicie de pendiente suave, tectónicamente estable y presenta un aporte abundante de arena y un transporte litoral fuerte.

En el Estero de Urías se pueden observar bosques de manglar en los márgenes del cuerpo de agua, compuesto principalmente de mangle negro (*Avicennia germinans*), mangle blanco (*Languncularia racemosa*) y mangle rojo (*Rhizophora mangle*). El área se caracteriza por tener una gran diversidad biológica observándose la presencia de aves acuáticas migratorias y residentes, cocodrilos, boas, coralillos, tortugas, iguanas y cascabel del pacífico; anfibios como ranas; y peces como lisas (*Mugil curema* y *Mugil cephalus*), mojarras (familia Gerridae) y pargos (familia Lutjanidae) (Contreras-Espinoza, 1993).

Este sistema costero ha intervenido de manera considerable y se han modificado su geomorfología, circulación y recambio de masas de agua debido a las operaciones de dragado del canal de navegación y construcción de muelles, que han provocado la acumulación de materiales de desecho y contaminantes; de igual manera se han realizado modificaciones del contorno de la laguna costera

debido a la urbanización desde hace varias décadas (Ruiz-Luna et al., 2003). Asimismo, en la zona comprendida entre los 2 y 7 km desde la desembocadura, el estero recibe descargas urbanas, industriales y las aguas de enfriamiento de la termoeléctrica "José Aceves Pozos"(Osuna-López et al. 1986; Páez-Osuna et al. 1990).

Otras posibles fuentes de contaminación en el Estero de Urías son los aportes atmosféricos asociados a la termoeléctrica en Mazatlán, fundición de metales, aerosoles provenientes del tiradero municipal y aportes no puntuales provenientes de sitios alejados, la presencia de embarcaciones pequeñas y de gran calado que incluyen las flotas camaroneras, atuneras, petrolera, mercante y turística (Osuna-López et al., 1986). Adicionalmente, las descargas de los estanques camaronícolas de la granja San Jorge y del rastro municipal, descargas de congeladoras de mariscos e industrias procesadoras de pescado, además de las descargas de origen doméstico-industrial asociadas a los arroyos del Castillo, Urías y Jabalíes a través del Estero el Infiernillo que desembocan al Estero de Urías.



## **7. METODOLOGÍA**

Los sitios de recolección de muestras se muestran para los distintos compartimentos analizados se presentan en la Figura 1, además las coordenadas geográficas de cada una de las muestras recolectadas fueron ubicadas con la ayuda de un GPS y se muestran en el Anexo 1.

### **7.1. Recolección del material atmosférico**

Previamente a la recolección de las muestras, el material utilizado se lavó con solución jabonosa, agua corriente, agua Milli-Q y se enjuagó repetidas veces con HCl concentrado para asegurar la limpieza del material de trabajo.

#### **7.1.1. Particulado seco**

Para la recolección de las muestras atmosféricas (agua de lluvia, particulado seco y húmedo) se eligió una zona cercana a la Central Termoeléctrica José Aceves Pozos (El Castillo), una zona alejada, libre de la contaminación local (El Crestón) y una zona intermedia entre los dos puntos anteriores (Urías). Las muestras fueron recolectadas por medio de un muestreador de aire de bajo volumen (15-115 lpm), de ¼ hp de potencia, con un flujómetro digital, y temporizador. El periodo de muestreo fue de 6 días a un flujo promedio de 50 l/min.

La bomba se colocó en una zona protegida, aproximadamente a 2.5 m por encima del nivel del terreno, para evitar contaminación por polvo resuspendido. Para la recolección del material se utilizaron filtros de nitrocelulosa de 47 mm de diámetro y 0.45 µm de tamaño de poro, marca Millipore. Los filtros fueron horneados a 450 °C por 4 horas antes de ser utilizados para asegurar su limpieza (Lu y Schroeder, 1998). Una vez saturados, fueron transportados en contenedores de teflón en los que fueron digeridos, utilizando una mezcla de HNO<sub>3</sub> y HCl al 2 N. Para reducir los riesgos de contaminación, todo el material utilizado fue previamente lavado en

baños secuenciales de HCl y HNO<sub>3</sub> al 2N. Los filtros fueron manejados con guantes y pinzas de plástico.

### **7.1.2. Particulado húmedo**

El agua de lluvia se recolectó en recipientes de polietileno de alta densidad de 5 a 10 litros de capacidad con boca angosta, utilizando un embudo de plástico con una abertura de 35 cm aproximadamente. Todo el material utilizado se lavó previamente en un baño de ácido clorhídrico. Entre 1 y 2 litros de agua de lluvia se filtraron, en el laboratorio con un equipo de filtración mediante una bomba de vacío y filtros de nitrocelulosa (0.45 µm de poro; pretratado a 60°C y pesado) para el análisis de Hg y de <sup>210</sup>Pb. El filtrado se preservó con 2 mL de HCl concentrado (grado analítico para metales traza) y se almacenó en refrigeración para su posterior análisis, utilizando frascos de vidrio de borosilicato color ámbar y tapa de teflón especialmente lavados con una solución 2 M de HCl (grado analítico para metales trazas; Parker y Bloom, 2005). Los filtros de nitrocelulosa se secaron por liofilización para posteriormente pesarlos con el material retenido, obteniendo así el peso del particulado total en cada caso.

### **7.2. Muestreo en agua**

Se recolectaron muestras de agua en 8 sitios de interés, al interior del Estero de Urías. Estos sitios se seleccionaron alrededor de las zonas mayormente influenciadas por actividades antropogénicas. Se recolectaron muestras mensualmente, entre noviembre de 2009 a mayo del 2010, en pleamar y bajamar con la finalidad de determinar el efecto de las mareas sobre las concentraciones de Hg y <sup>210</sup>Pb en agua. Se recolectaron muestras en tres zonas: 1) en la desembocadura de la laguna, 2) en mar abierto, en una zona alejada de la desembocadura a manera de poder identificar el intercambio de las sustancias estudiadas entre la laguna costera y el Océano Pacífico, 3) al interior de la laguna costera, en la zona más alejada al sur (Figura 1).

### **7.2.1. Fase disuelta**

Se recolectaron muestras de agua a 1 m de profundidad para el análisis de  $^{210}\text{Pb}$  y Hg. Se utilizaron frascos de polietileno de alta densidad, prelavados en HCl 2 N para mercurio y con  $\text{HNO}_3$  2 N para el  $^{210}\text{Pb}$  particulado (Moody y Lindstrom, 1977). En las zonas en las que se esperaban bajos niveles de mercurio, se utilizaron frascos de borosilicato color ámbar, prelavados con ácido clorhídrico al 50 % grado de análisis de metales, para evitar pérdidas de mercurio en la pared del recipiente y por efecto de fotorreducción (Parker y Bloom, 2005), particularmente esta medida fue utilizada para resguardar la fase filtrada, cuyos detalles se muestran en la siguiente sección.

### **7.2.2. Fase particulada**

Las muestras para sólidos suspendidos totales y materia orgánica en el particulado se recolectaron en frascos de plástico tipo PET, prelavados con agua común, solución jabonosa y agua Milli-Q. Los frascos con las muestras se colocaron en bolsas de polietileno y se conservaron en hieleras ( $4^\circ\text{C}$ ) hasta llevarlas al laboratorio para ser procesadas.

El particulado suspendido o sólidos suspendidos totales (SST) en agua se obtuvo al filtrar en el laboratorio entre 1 y 5 L de agua, por medio de una bomba de vacío. Para el análisis de las concentraciones de Hg, se usaron filtros de nitrocelulosa ( $0.45\ \mu\text{m}$  de poro y 47 mm de diámetro, marca Millipore) y para el de materia orgánica,  $^{210}\text{Pb}$  y sólidos suspendidos en la columna de agua, se usaron filtros de fibra de vidrio ( $0.7\ \mu\text{m}$  de poro y 47 mm  $\varnothing$ , marca Whatman). Asimismo, el tratamiento de los filtros fue igual al descrito en la sección de recolección del particulado seco atmosférico.

### **7.3. Recolección de sedimentos y muestras de suelo**

#### **7.3.1. Sedimentos superficiales**

Los sedimentos superficiales se recolectaron en distintos puntos a lo largo del Estero de Urías (Figura 1), con una draga Van Veen de acero inoxidable, tratando de recolectar hasta 1 cm de profundidad, desde la parte superficial, con la finalidad de recolectar sedimentos recientes.

#### **7.3.2. Suelo**

Las muestras de suelo superficial (0.1 cm de profundidad) se recolectaron con un cilindro de polietileno transparente con diámetro de 50 cm: se retiró la basura y material rocoso. La muestra obtenida fue colocada en una bolsa de polietileno y almacenada en el laboratorio a -20 °C hasta llevar a cabo los análisis correspondientes.

#### **7.3.3. Núcleos sedimentarios**

Los núcleos sedimentarios se recolectaron tres núcleos sedimentarios utilizando un nucleador de gravedad de la marca UWITEC, de 9 cm de diámetro. El núcleo se cortó en secciones de 1 cm de espesor, las muestras se pesaron, congelaron, liofilizaron (en una liofilizadora marca Labconco a -45°C y  $75 \times 10^{-3}$  mbar) y se volvieron a pesar para obtener el porcentaje de humedad.

### **7.4. Digestión de las muestras**

Los filtros obtenidos del particulado atmosférico (seco y húmedo) y en la columna de agua fueron digeridos, en contenedores de teflón marca Savilex, utilizando una mezcla de HNO<sub>3</sub> y HCl (4 y 3 mL, respectivamente) para el análisis de mercurio y <sup>210</sup>Pb. Las muestras de agua filtrada y acidificada, que corresponden a la fase disuelta (de lluvia, de la laguna y el océano) se analizaron directamente.

El sedimento recolectado se digirió en medio ácido ( $\text{HNO}_3+\text{HCl}+\text{HF}$ ; 5,4 y 1 mL, respectivamente) en contenedores de teflón con cierre hermético, en plancha caliente ( $150\text{ }^\circ\text{C}$ ) durante al menos 8 horas (toda la noche).

## **7.5. Análisis de laboratorio**

### **7.5.1. Mercurio**

El análisis de mercurio se llevó a cabo por el método de Hatch y Ott, (1968) modificado por Loring y Rantala (1995), en el cual el mercurio presente en la muestra i.e. Hg(I) y Hg(II), se reduce a su estado elemental utilizando  $\text{SnCl}_2$ . El vapor generado es aireado de la solución y se hace pasar a través de una celda posicionada en el paso de un haz de luz de un espectrofotómetro de absorción atómica. La absorbancia medida es función de la concentración de mercurio.

La muestra digerida se colocó en una botella de vidrio y se aforó a 100 ml con agua destilada; la botella se conectó a un analizador de Hg de la marca Buck Scientific, y se le inyectaron 3 ml de solución  $\text{SnCl}_2$ . La cantidad de mercurio de la muestra se determinó cuando se estabilizó la aguja de lectura del Espectrofotómetro. La concentración de mercurio se expresa en  $\text{ng g}^{-1}$  con base a peso seco de sedimento,  $\text{ng L}^{-1}$  de agua de lluvia,  $\mu\text{g m}^{-3}$  de aire filtrado, y  $\text{ng L}^{-1}$  de agua filtrada. Adicionalmente, el Hg en sedimentos y material particulado fue analizado por este mismo método en un equipo Varian AAS-VF y un equipo DMA (Detection of Mercury Automatic), este último calienta la muestra hasta liberar el Hg para posteriormente retenerlo en un tubo de oro por amalgamación, el cual posteriormente se libera, por calentamiento para hacer pasar el Hg a través de una celda con dispositivo de medición de la absorción de luz.

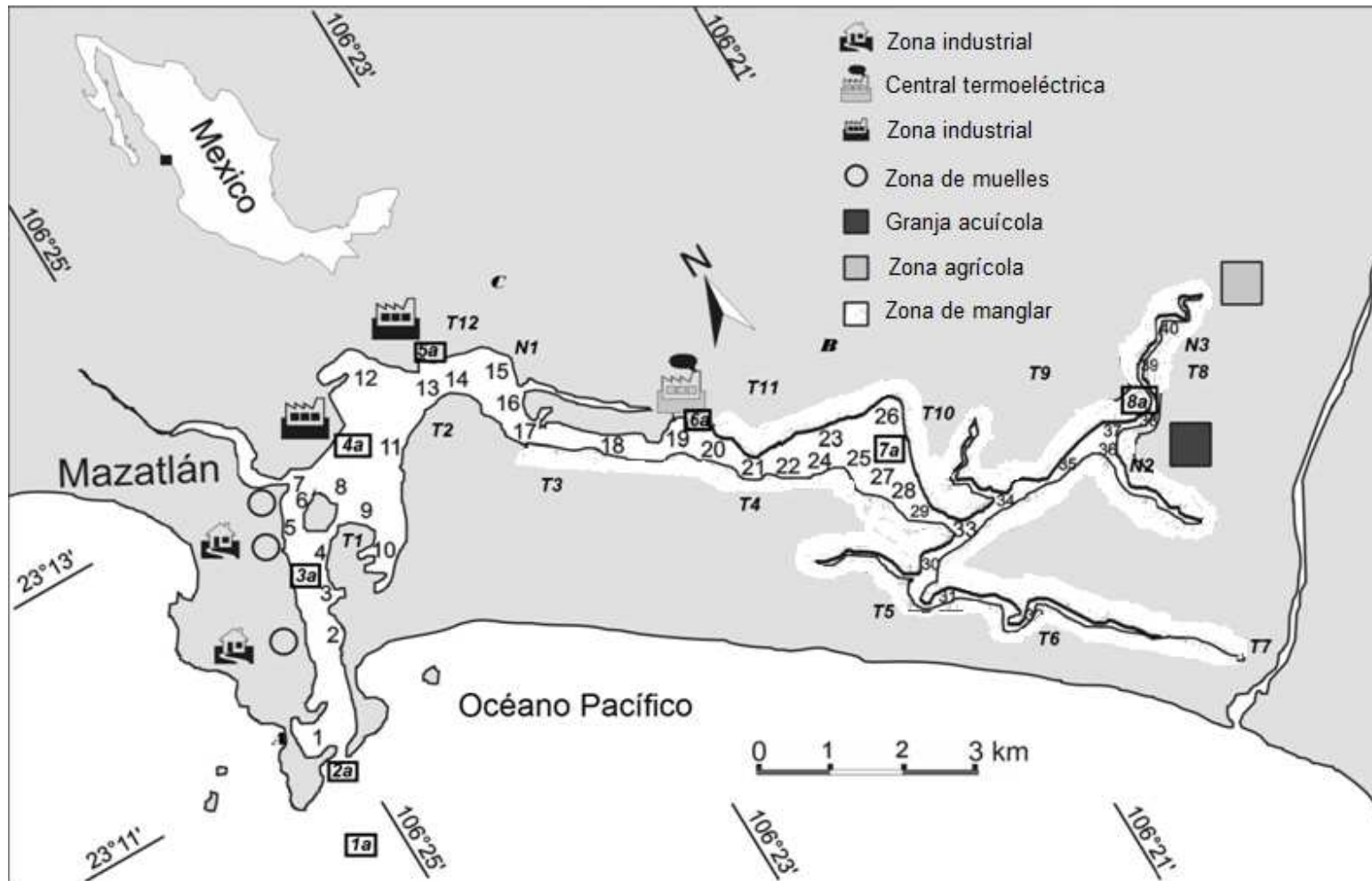


Figura 1. Área de estudio en el Estero de Urías y sitios de recolección de muestras: agua (1a-8a), sedimento superficial (1-40), núcleos (N1-N3), particulado atmosférico (A-C) y suelo (T1-T12).

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

La actividad de  $^{210}\text{Pb}$  en las muestras del material particulado en agua y atmosférico, al igual que en el sedimento se analizaron por espectrometría alfa a través de la determinación de la actividad de su descendiente radioactivo  $^{210}\text{Po}$  (Flynn, 1968; Hamilton y Smith, 1986), bajo la suposición de que existe equilibrio secular entre ambos radionúclidos (proporción de la actividad  $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb} \sim 1$ ) (Carpenter et al., 1982). Se utilizó un recipiente de teflón para pesar una porción de  $^{209}\text{Po}$  como trazador de recuperación. El trazador se evaporó a temperatura controlada y se pesó en el mismo recipiente la muestra asignada a la cual se le agregó una mezcla de HCl, HF y  $\text{HNO}_3$  concentrados (4:1:5 respectivamente). Una vez obtenido el digerido de la plancha caliente (150 °C por 12 h), éste se evaporó a temperatura controlada (70°C) para eliminar el  $\text{HNO}_3$ . El residuo se disolvió en HCl al 0.5 N y se centrifugó por 10 min a 4500 rpm. El sobrenadante se colocó en un vaso de precipitado de vidrio, al cual se le añadió HCl 0.5 N y 0.2 g de ácido ascórbico. El aislamiento de los isótopos de Po se realizó por el depósito espontáneo en discos de Ag de 2 cm de diámetro, que se dejó en contacto con la solución ácida en agitación y temperatura controlada hasta por 4 horas. La actividad del  $^{210}\text{Po}$  se midió en detectores de partículas alfa (detector de barrera con superficie de silicón EGyG Ortec™ modelo 574) hasta obtener por lo menos 1000 cuentas en el espectro más débil entre los isótopos analizados.

### **7.5.2. Textura del sedimento**

La distribución del tamaño de grano del sedimento se analizó en muestras de sedimento fresco. El sedimento se trató previamente con  $\text{H}_2\text{O}_2$  al 30% para destruir la materia orgánica y el análisis de tamaño de grano se realizó usando los métodos estándar de malla y pipeteo (Galehouse, 1971).

### **7.5.3. Carbonato de calcio en sedimentos**

La concentración de carbonatos ( $\text{CO}_3$ ) se analizó usando un método de análisis volumétrico: 1 g de sedimento se trató con 10 ml de HCl 1 N y el exceso de ácido se tituló con NaOH 0.5 N (Stuardo y Villarroel, 1976).

### **7.5.4. Materia orgánica en sedimento**

La materia orgánica se analizó utilizando un procedimiento de análisis volumétrico para cuantificar carbono orgánico en el que 1 g de sedimento se trató con una mezcla de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{Ag}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$  (El Rayis, 1985) y el exceso de la mezcla oxidante se tituló con  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$  (Loring y Rantala, 1992), dado que el valor obtenido corresponde a la concentración de carbón orgánico, fue multiplicado por un factor de 1.73 para obtener el valor de la materia orgánica (Jackson, 1964).

### **7.5.6. Parámetros adicionales**

La humedad relativa y la temperatura atmosférica, así como la velocidad y dirección del viento, durante los periodos de muestreo, se obtuvieron a partir del registro Meteorológico Local y mediante un anemómetro. Asimismo, en la columna de agua se midieron en campo los parámetros de salinidad, pH, temperatura y oxígeno disuelto en cada punto de muestreo a manera de determinar la relación que existe entre estos parámetros y los niveles de mercurio y  $^{210}\text{Pb}$  encontrados. Los parámetros de sólidos suspendidos totales y materia orgánica suspendida en el particulado se obtuvieron en el laboratorio por gravimetría (pérdidas por ignición para materia orgánica). Los análisis de metales de referencia (Al, Li, Fe, Mn y Ti) en sedimentos superficiales y columna sedimentaria se llevaron a cabo con un espectrofotómetro de absorción atómica (VARIAN, modelo VGA-110 para flama y horno de grafito), previamente digeridos con HCl (5 mL),  $\text{HNO}_3$  (4 mL) y HF (1 mL) concentrado en una plancha caliente a 120 °C por toda la noche.



## 7.6. Control de Calidad en los análisis de laboratorio

En la Tabla1 se presentan los resultados obtenidos en el cálculo del coeficiente de variación (CV%), el cual se utilizó de base para obtener la precisión de cada análisis fisicoquímico en cada una de las matrices estudiadas. El CV% se calculó de la siguiente manera:

$$CV\% = \frac{DE \times 100}{PS}$$

Donde:

CV% = Coeficiente de variación expresado en porcentaje.

PS = Promedio de la muestra analizada por sextuplicado.

DE = Desviación estándar de los resultados de las muestras analizadas.

En los resultados del cálculo del CV% se puede observar que para todas las variables analizadas los valores fueron aceptables, ya que se pudo obtener un nivel de precisión mínimo de 2.2 y un máximo de 5.4 %.

La exactitud se obtuvo a partir del análisis de distintos materiales de referencia con muestras de sedimentos (AIEA-356 y AIEA-433, para Ti y el resto de los metales, respectivamente; AIEA-300 para  $^{210}\text{Po}$ ), los cuales fueron analizados cada 50 muestras por cada elemento, en cada uno de los equipos de espectrofotometría de absorción atómica utilizados, junto a dos blancos. Los resultados de dichos análisis se presentan en la Figura 2, en la cual se muestran las gráficas control correspondiente a cada elemento analizado. En las gráficas control se observa que los resultados obtenidos por cada metal se encuentran dentro de un intervalo válido para cada análisis realizado de acuerdo con el reporte registrado en el certificado de cada material de referencia, indicado en cada gráfico presentado.

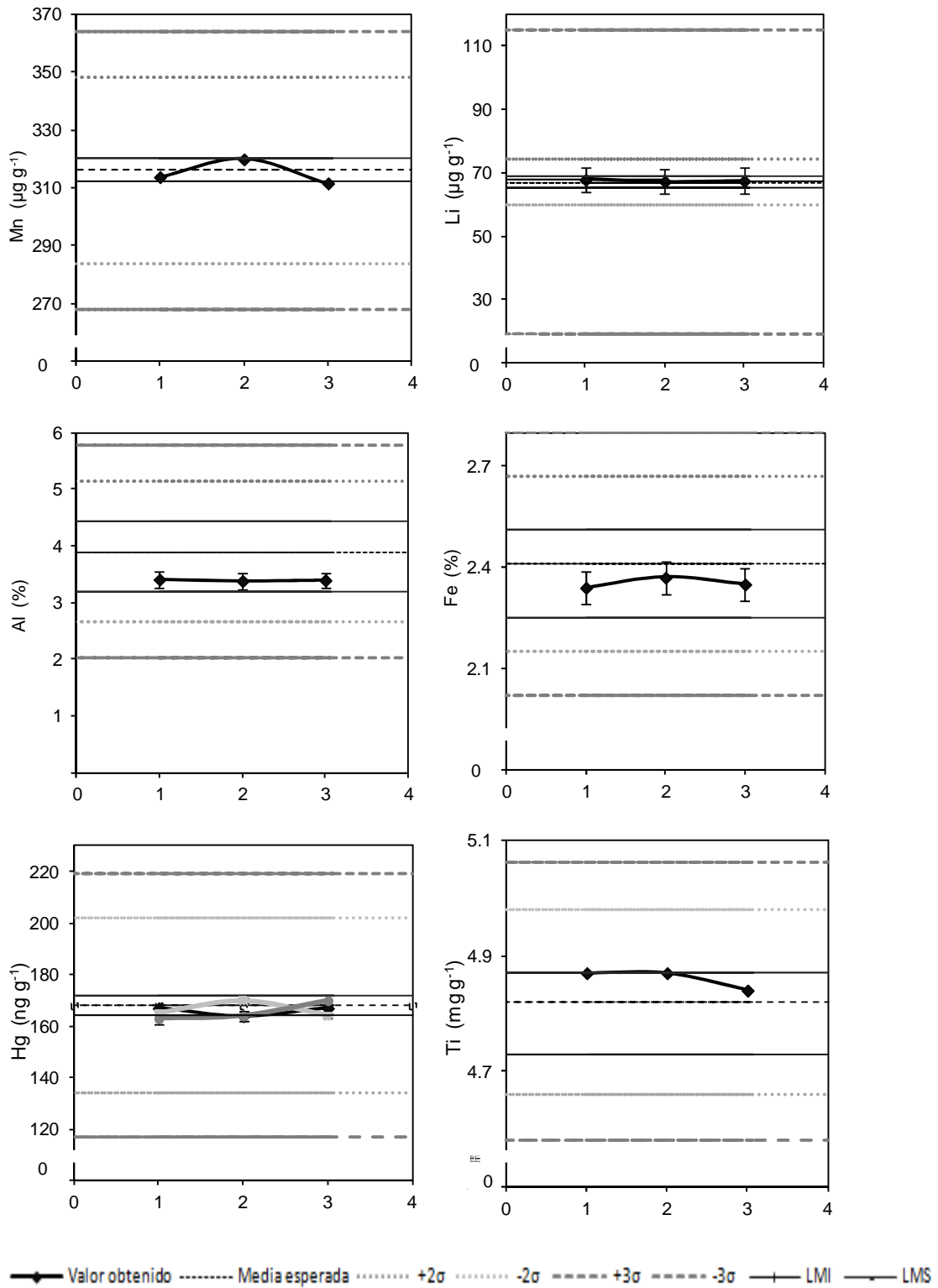
### 7.6.8 Análisis estadísticos

Con la finalidad de evaluar la relación entre las variables medidas, se utilizaron análisis de correlación múltiple calculando el coeficiente de correlación r (Pearson), considerando un criterio de  $P < 0.05$ , las comparaciones estadísticas y

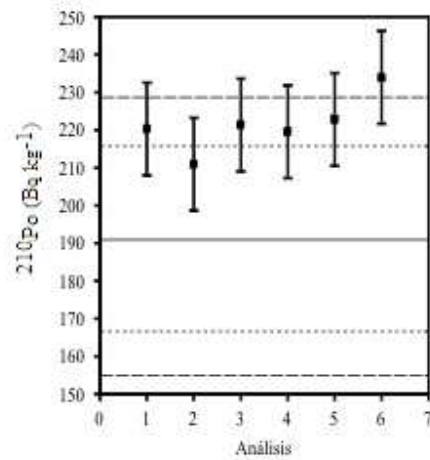
los análisis de componentes principales fueron calculados usando el software Stat Soft Sataística 7.0 (Statsoft Inc. 2011).

Tabla 1. Valores de coeficiente de variación en diferentes matrices para la determinación de la precisión en parámetros fisicoquímicos.

Análisis	Matriz	CV%
Hg (Equipo Buck Scientific)	Sedimentos	5.1
Hg (Equipo Buck Scientific)	agua	5.4
Hg (Equipo Varian)	Material particulado en agua	4.5
Hg (Equipo DMA-80)	Sedimentos	2.2
Hg (Equipo DMA-80)	Material particulado en agua	4.4
Fe (Equipo Varian)	Sedimentos	5.2
Al (Equipo Varian)	Sedimentos	4.3
Ti (Equipo Varian)	Sedimentos	3.3
Li (Equipo Varian)	Sedimentos	2.2
Mn (Equipo Varian)	Sedimentos	2.5
CaCO <sub>3</sub>	Sedimentos	4.5
MO	Sedimentos	3.7
MO	Material particulado en agua	4.1



(a)



Promedio (—), límites de precaución (---) y límites de control (···)

(b)

Figura 2. Cartas control para conocer el grado de exactitud de los métodos de análisis de metales. (a): cartas control que indican el nivel de exactitud en los análisis realizados a los materiales de referencia AIEA-433 y AIEA-356 (Ti). (b): carta de control de calidad para las determinaciones de <sup>210</sup>Pb en el material de referencia certificado IAEA-300.

## **8. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

### **8.1. Concentración de Hg y <sup>210</sup>Pb en el compartimiento atmosférico en el Estero de Urías**

#### **8.1.1. Hg en el compartimiento atmosférico**

Se recolectaron 26 muestras de material atmosférico seco, en tres sitios adyacentes al Estero de Urías, a lo largo de un año. 24 muestras corresponden a la recolección mensual en los sitios El Crestón y El Castillo (A y B), y 2 muestras recolectadas en el sitio Urías (marzo y agosto de 2010, sitio C). En este último sitio no fue posible monitorear con la misma frecuencia que los otros dos puntos de muestreo debido a problemas logísticos. Adicionalmente, se hizo un muestreo puntual durante 3 días, en una zona rural (poblado del Recodo, aproximadamente a 30 km al noreste del Estero de Urías), con el propósito de que la concentración obtenida sirviera de referencia para contrastar los valores obtenidos de los tres sitios de estudio en la zona urbana (Crestón) y suburbana (El Castillo) respecto a una zona rural.

Adicionalmente, durante los meses de julio a septiembre de 2010, se recolectaron 12 muestras de agua de lluvia en los sitios Crestón (A), Castillo (B) y Urías (C), a las cuales se les analizaron las concentraciones de Hg en la fracción disuelta ( $Hg_{dis-II}$ ) y en el material particulado ( $Hg_{part-II}$ ). Los niveles de concentración de Hg encontrados en el material particulado atmosférico seco ( $Hg_{atm-s}$ ) y las dos fracciones analizadas en el agua de lluvia ( $Hg_{dis-II}$  y  $Hg_{part-II}$ ) de los sitios de muestreo adyacentes al Estero de Urías, se muestran en las Figuras 3 y 4, respectivamente.

#### **Concentraciones de Hg en material particulado atmosférico seco ( $Hg_{atm-s}$ )**

El intervalo general de concentración de  $Hg_{atm-s}$  en los 4 sitios estudiados (Figura 2) fue de 8 a 1395  $pg\ m^{-3}$ , mientras que los intervalos de concentración de  $Hg_{atm-s}$

por sitio de recolección fueron de 8 a 1395  $\text{pg m}^{-3}$  (sitio A), de 12 a 498  $\text{pg m}^{-3}$  (sitio B) y de 93 a 388  $\text{pg m}^{-3}$  (sitio C). La concentración de  $\text{Hg}_{\text{atm-s}}$  en el sitio de referencia El Recodo fue de 60  $\text{pg m}^{-3}$ .

Las concentraciones de  $\text{Hg}_{\text{atm-s}}$  encontrados en sitios adyacentes al Estero de Urías se compararon con las registradas para sitios prístinos, rurales y urbano-industriales, en otras partes del mundo (Tabla 2) y se encontró que son más elevadas que las concentraciones típicas de material particulado atmosférico en sitios no contaminados (1 – 50  $\text{pg m}^{-3}$ ; Horvat y Gibi, 2005); pero comparables o inferiores a valores observados en otros sitios rurales en Estados Unidos, Canadá, China e Inglaterra; y comparables o inferiores con las encontradas en sitios asociados a complejos urbano-industriales de EU, Canadá, Taiwan, China y Grecia (Tabla2). Las concentraciones de  $\text{Hg}_{\text{atm-s}}$  encontradas en este trabajo pueden reflejar las fuentes locales, pero también fuentes de tipo regionales y globales, lo cual es comúnmente observado en la literatura para este tipo de trabajos (e.g. Lamborg, 1995; Fitzgerald et al., 1998; Allen et al., 2001; Gildemeister et al., 2005; Jaffe et al., 2005).

La asociación entre las concentraciones de  $\text{Hg}_{\text{atm-s}}$  y las actividades urbanas e industriales de tipo local se ha observado en varios estudios (e.g. Keeler et al., 1995; Fang et al., 2001; Landis et al., 2002; Tsai et al., 2003; Graney et al., 2004; Gildemeister et al., 2005). El Hg presente en el material particulado atmosférico es principalmente originado por actividades antrópicas (Xiao et al., 1994) y se ha encontrado que puede representar hasta un 40 % del Hg total atmosférico en sitios urbanos e industriales (Lamborg et al., 1994) en contraste con un 0.3 – 0.9 % en sitios prístinos (Slemr et al., 1985).

Las fuentes locales de  $\text{Hg}_{\text{atm-s}}$  de tipo antropogénico que se pueden encontrar en las inmediaciones del Estero de Urías pueden incluir la quema de combustibles fósiles, y de residuos urbanos al aire libre, así como el Hg contenido en polvo resuspendido del suelo por acción del viento proveniente de las fuentes

mencionadas. Un estudio retrospectivo de la contaminación por Hg en el Estero de Urías en sedimentos fechados con  $^{210}\text{Pb}$  (Ruiz-Fernández et al., 2009) evidenció que la concentración de Hg en los sedimentos se han incrementado en concordancia con el establecimiento e incremento de la capacidad de producción energética de la planta termoeléctrica José A. Pozo, por lo cual se considera a esta instalación una de las fuentes principales de Hg atmosférico en la zona.

En menor proporción que las fuentes locales, las concentraciones encontradas de  $\text{Hg}_{\text{atm-s}}$  en este estudio podrían estar asociadas a fuentes de tipo regional, debido al transporte de largo alcance de Hg asociado a fuentes de emisión lejanas, que puede ser relativamente uniforme a nivel regional (e.g. Jaffe et al., 2005; Arimoto et al., 2004; Graney et al., 2004). Un estudio previo basado en la distribución de isótopos estables de Pb en polvo y suelo urbano de la ciudad de Mazatlán y el Estero de Urías (Soto-Jiménez y Flegal, 2009) reveló que parte de este contaminante (que posee fuentes de emisión y capacidad de transporte de largo alcance similares a las del Hg) se deriva del intemperismo de las rocas en la Sierra Madre Occidental y de actividades industriales en los Estados Unidos. Por lo anterior, es posible que parte del  $\text{Hg}_{\text{atm-s}}$  encontrado en este estudio sea suministrado vía atmosférica por fuentes no puntuales a nivel regional.

El comportamiento químico atmosférico del Hg en fase vapor ( $\text{Hg}^0$ ) podría contribuir con el depósito atmosférico de este elemento en el Estero de Urías. Por un lado, el largo tiempo de residencia de  $\text{Hg}^0$  (varios meses) le confiere una capacidad de desplazamiento de grandes distancias, inclusive a nivel global (Lindqvist y Rodhe, 1985; Nriagu, 1994) y ésta es la explicación a los problemas de contaminación por Hg en sitios remotos (Swain et al., 1992; Rasmussen, 1994; Fitzgerald et al., 1998). En áreas urbanas e industriales, la oxidación de  $\text{Hg}^0$  ocurre de manera espontánea debido a la presencia de otros contaminantes atmosféricos como el  $\text{O}_3$ , NO y  $\text{NO}_2$  (Sommar et al., 1997), gases como el  $\text{Cl}_2$  (Schroeder et al. (1991),  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{HO}_2$ , radicales libres como  $\text{OH}^\cdot$  y el  $\text{Cl}^\cdot$ , entre otras especies

químicas (Lin y Pehkonen, 2000) y a procesos fotoquímicos (Lindqvist y Rodhe, 1985).

El ozono (O<sub>3</sub>) es la molécula de mayor importancia en la remoción de Hg<sup>0</sup> atmosférico a través de la reacción (Calvert y Lindberg, 2005):



Una vez oxidado (Hg<sup>0</sup> → Hg<sup>2+</sup> o en menor grado Hg<sup>1+</sup>) continua su ciclo principalmente unido al material particulado o disuelto en gotas de lluvia (Ross y Vermette, 1995; Schroeder y Munthe, 1998). El Hg unido al material particulado tiene un tiempo de residencia de varios días a unas cuantas semanas (Lindqvist y Rodhe, 1985) con una movilidad relativamente corta comparada con el Hg<sup>0</sup>, con lo cual la precipitación atmosférica se convierte en una fuente directa de suministro de Hg a los sistemas acuáticos. No obstante, es importante considerar que las concentraciones atmosféricas de Hg pueden disminuir debido a la presencia de especies químicas reductoras contaminantes (e.g. SO<sub>2</sub> y CO) y al efecto de la fotorreducción (Lin y Pehkonen, 1999). La fotorreducción del Hg se relaciona principalmente con la absorción de rayos UV en los compuestos formados con Hg (Kunkely et al., 1997), los cuales pueden romper enlaces de algunos compuestos del Hg (Lin y Pehkonen, 1999). Esto último podría ser de gran significancia en ubicaciones geográficas subtropicales (como en las que se encuentra el Estero de Urías), ya que en verano reciben gran incidencia de rayos UV.

Dado que este trabajo no incluye un estudio sobre las concentraciones de las especies químicas del Hg, no es posible conocer el grado de importancia que tiene el proceso de oxidación de Hg<sup>0</sup> frente a las emisiones locales directas; no obstante, sería recomendable tomarlo en cuenta en futuros estudios, ya que se sabe que puede influir determinantemente en el aporte de Hg a sistemas acuáticos.



Tabla 2. Concentraciones de Hg en estudios realizados en distintas partes del mundo en material particulado atmosférico y agua de lluvia.

Lugar	Hg <sub>atm-g</sub> (pg m <sup>-3</sup> )	Características del lugar	Referencia
<i>Particulado atmosférico</i>			
Norte-centro Wisconsin, Estados Unidos	6–63	Rural	Lamborg et al., 1995
Detroit, Estados Unidos	6–29	Rural	Gildemeister et al., 2005
Región de los Grandes lagos y Vermont, Estados Unidos	1–86	Rural	Keeler et al., 1995
Ontario, Canadá	1–2	Rural	Eckley et al., 2008
Changchun, China	26–569	Rural	Fang et al., 2001
Brownfields y Castlemorton, Inglaterra	100–120	Rural	Allen et al., 2001
Antártida	5–142	Prístino	Arimoto et al., 2004
Detroit, Estados Unidos	2–150	Urbano-industrial	Gildemeister et al., 2005
Detroit, Estados Unidos	15–1200	Urbano-industrial	Keeler et al., 1995
Toronto, Canadá	13–42	Urbano	Eckley et al., 2008
Changchun, China	22–1984	Urbano-industrial	Fang et al., 2001
Tainan, Taiwan	50–3100	Urbano-industrial	Tsai et al., 2003
Atenas, Grecia	50–3140	Urbano-industrial	Vassilakos et al., 2007
~ 30 km de distancia de la ciudad de Mazatlán, México	60	Rural	Este estudio
Mazatlán-Estero de Urías	8– 395	Urbano-Industrial	Este estudio
<i>Agua de lluvia</i>			
	Hg <sub>atm-l</sub> (ng L <sup>-1</sup> )		
Norte-centro de Wisconsin, Estados Unidos	2–9	Rural	Lamborg et al., 1995
Lago Michigan, Estados Unidos	3–20	Rural	Lamborg et al., 2000
Región Central de Italia	13±4	Rural	Landis y Keeler, 2002
Suroeste de Florida, Estados Unidos	2–11	Rural	Ferrara et al., 1987
	5–113	Urbano-Industrial	Dvonch et al., 1998
	8–35	Urbano-Industrial	Landing et al., 1998
Garrett Coutry, Maryland, Estados Unidos	< 3 – 16	Urbano-Industrial	Lawson y Mason, 2001
Steubenville, Estados Unidos	4-79	Urbano-Industrial	Keeler et al., 2006
Toronto, Canadá	5–70	Urbano-Industrial	Eckley y Branfireon, 2008
Región Central de Italia	13–17	Urbano-Industrial	Ferrara et al., 1987
Mazatlán-Estero de Urías	< 3–66	Urbano-Industrial	Este estudio

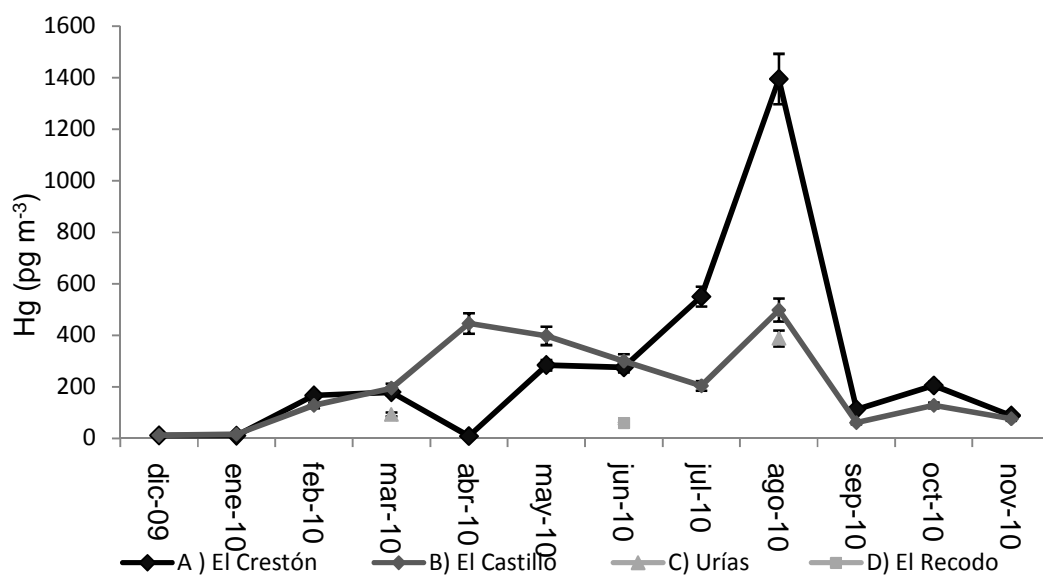


Figura 3. Concentración y distribución de  $Hg_{atm-s}$  en tres sitios aledaños al Estero de Urías. A) El Crestón, B) El Castillo, C) Urías; y un sitio rural (referencia), D) El Recodo.

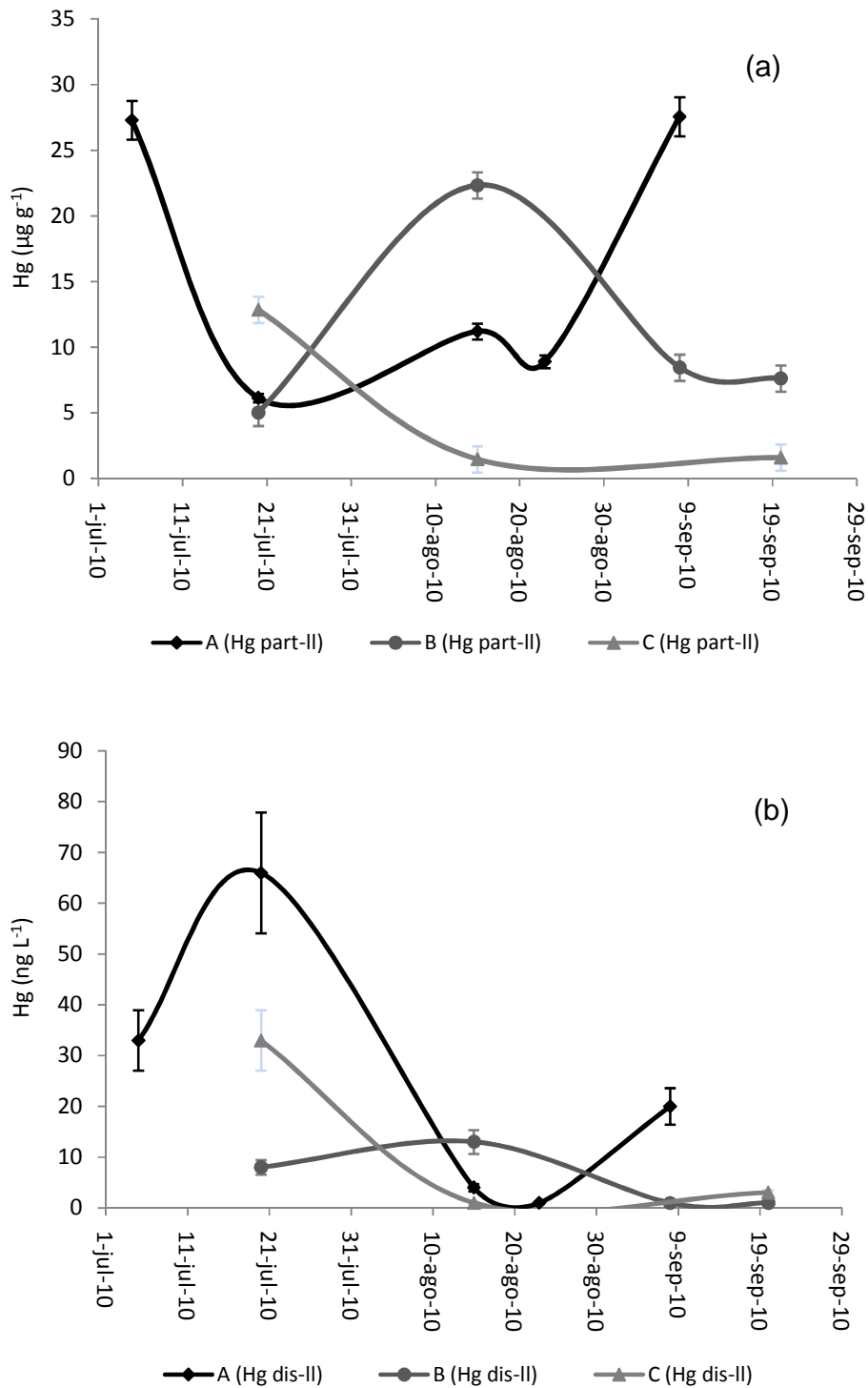


Figura 4. Concentración de  $Hg_{part-II}$  (a) y  $Hg_{dis-II}$  (b) en el agua de lluvia en tres sitios de muestreo adyacentes al Estero de Urías (A - El Crestón, B - El Castillo y C - Urías).

### **Variación espacial de la concentración de $Hg_{atm-s}$**

El análisis de varianza (ANOVA, de dos vías) indicó que no existen diferencias estadísticamente significativas ( $P < 0.05$ ) entre las concentraciones de  $Hg_{atm-s}$  obtenidas en los sitios Crestón y Castillo (A y B). Los niveles de concentración de  $Hg_{atm-s}$  observados en los sitios Urías y Recodo se encontraron dentro de los intervalos hallados en los sitios A y B. Con lo anterior se puede decir que no hay diferencias en las concentraciones de  $Hg_{atm-s}$  entre ninguno de los sitios analizados. Se observó una correlación significativa entre las concentraciones de  $Hg_{atm-s}$  en los sitios A y B ( $r = 0.60$ ;  $P < 0.05$ , Pearson), lo cual sugiere que las fuentes de emisión de  $Hg_{atm-s}$  en las inmediaciones del Estero de Urías son uniformes.

La ausencia de un patrón de distribución espacial definido de las concentraciones de  $Hg_{atm-s}$  se puede deber a que: (a) el suministro de Hg por las fuentes atmosféricas locales es prácticamente homogéneo en la zona de estudio (sitios A, B y C); y (b) la influencia de los vientos a escala regional influye de manera determinante para dar como resultado que las concentraciones mínimas en la zona de estudio y el punto de referencia en la zona rural sean comparables.

La tendencia espacial observada en las concentraciones de  $Hg_{atm-s}$  en este estudio, demuestran que este elemento ingresa de manera uniforme a lo largo del Estero de Urías a través del particulado seco, lo cual implica que el radio de dispersión de las fuentes locales es amplio y mayor que la superficie del Estero de Urías. Esto podría indicar además que el  $Hg_{atm-s}$  puede estar sujeto a un proceso de mezclado de material particulado que permite homogenizar las fuentes de emisión locales por acción del viento. Asimismo, el sitio de muestreo D, ubicado en la zona rural al noreste a ~ 30 km presenta una concentración de  $Hg_{atm-s}$  comparable al resto de los sitios analizados, por lo que, el sitio D podría estar expuesto al radio de dispersión del material particulado proveniente de la zona urbana-industrial de la ciudad de Mazatlán. Esta tendencia en la cual se observa

un amplio radio de dispersión de fuentes de emisión atmosféricas urbano-industriales de  $Hg_{atm-s}$  ha sido observada en otros estudios (e.g. Fang et al., 2000; Nguyen et al., 2008).

### **Variación temporal de la concentración de $Hg_{atm-s}$**

Durante el periodo de muestreo, las concentraciones más altas de  $Hg_{atm-s}$  se encontraron durante el mes de agosto de 2010 en el sitio A y, en los meses de abril y agosto de 2010 en el sitio B; en tanto que las concentraciones más bajas de  $Hg_{atm-s}$  se presentaron en ambos sitios durante los meses de diciembre, enero y abril de 2010, cuando dominan los vientos del noroeste.

Se encontraron diferencias significativas (ANOVA dos vías;  $P < 0.05$ ; Tukey Test para comparaciones entre parejas) entre las concentraciones de  $Hg_{atm-s}$  registradas durante los meses de primavera-verano (de abril a septiembre de 2010) y las de otoño-invierno (correspondientes a diciembre del 2009, enero a marzo, octubre y noviembre de 2010). La diferencia en las concentraciones de Hg en el sitio C encontradas en el mes de marzo y agosto de 2010 fue considerablemente amplia (93 y 388  $ng\ g^{-1}$ , respectivamente).

De lo anterior se desprende que los valores más elevados de  $Hg_{atm-s}$  se encontraron en la temporada más cálida (primavera-verano). Estas diferencias estacionales en los sitios de muestreo A y B, pueden ser ocasionadas por la convergencia de distintos factores, que pueden incluir: (1) el patrón regional de vientos; (2) el aumento en el consumo de combustibles debido al incremento en la producción de electricidad en la termoeléctrica; (3) el régimen de precipitación pluvial en la zona que puede producir cambios en la dinámica del material particulado suspendido debido a lavado atmosférico; (4) el cambio de composición de las partículas suspendidas en la atmósfera; y (5) al comportamiento químico del Hg. El patrón regional de los vientos puede regular la magnitud del radio de dispersión del material particulado y la dirección de esparcimiento,

predominantemente desde el Oeste en el Estero de Urías, lo cual sugiere que la propagación del  $Hg_{atm-s}$  se puede presentar desde la costa hacia el continente y las irregularidades del terreno pueden contribuir con la mezcla de fuentes arrastradas por el viento, si además se puede considerar que las partículas suspendidas típicamente tienden a cambiar de manera estacional (Paatero et al., 2003), lo cual también ocurre con la dirección del viento (Tabla 3), aunque no se observó claramente un patrón temporal en el material particulado suspendido en este trabajo, se sabe que la dinámica del particulado atmosférico suele ser influenciada por factores ambientales que cambian a lo largo de un año, entre ellos la dirección del viento, lo cual podría influir en el comportamiento estacional encontrado en las concentraciones de  $Hg_{atm-s}$ .

El aumento en la demanda energética en la termoeléctrica por el consumo de combustibles se puede relacionar principalmente con el uso de aires acondicionados en la localidad, con ello las emisiones resultantes tienden a incrementar y consecuentemente también puede incrementar las concentraciones del  $Hg_{atm-s}$ . La demanda energética en la temporada cálida se incrementa hasta 3 veces en Mazatlán (CFE, 2012). Estudios llevados a cabo en otras partes del mundo (e.g. Keeler et al., 1995; Fang et al., 2001) han demostrado una relación directa entre los niveles de concentración de  $Hg_{atm-s}$ , y el aumento de la quema de combustibles fósiles debido al uso de calefactores durante el invierno.

Los eventos de lluvia podrían ser un factor que influye en el comportamiento temporal de las concentraciones de  $Hg_{atm-s}$ , debido a que las lluvias que se presentan en la región dentro de la temporada de verano (mayormente de julio a septiembre; CONAGUA, 2012) pueden lavar el material atmosférico suspendido, pero por otro lado, tras varios eventos de lluvia, podría disminuir el grado de resuspensión del material terrígeno, debido a la humedad del suelo. La ausencia de material resuspendido podría ser un factor que contribuya al aumento de las concentraciones de  $Hg_{atm-s}$  ya que, si se toma en cuenta que el material

originado por emisiones antrópicas (Kiril et al., 2006) puede contener del 50% (Grgic, 2008) al 100 % del  $Hg_{atm-s}$  en sitios urbano-industriales (Keeler et al., 1995) y que el suministro del material de origen antrópico es permanente en la localidad, la ausencia de material resuspendido (que es más grueso que el particulado atmosférico antropogénico y por tanto, de concentraciones mas diluidas) provocaría un aparente aumento en las concentraciones de  $Hg_{atm-s}$ .

Tabla 3. Valores promedios de variables ambientales atmosféricas durante el periodo de muestreo de material particulado seco de acuerdo con el sistema meteorológico local.

Mes	Temperatura (°C)	Presión atmosférica (mBar)	Humedad relativa (%)	Velocidad media del viento (km h <sup>-1</sup> )	Velocidad máxima del viento (km h <sup>-1</sup> )	Dirección del viento
Dic-09	19.8	1013.1	72.6	10.3	17.9	NO
Ene-10	20.2	1012.8	68.0	10.4	19.3	NO
Feb-10	19.7	1011.7	68.0	11.2	23.8	O
Mar-10	20.1	1012.1	66.6	11.1	22.2	O
Abril-10	22.2	1011.6	67.3	11.6	24.1	SO, O
May-10	24.2	1010.6	63.2	11.6	25.7	O
Jun-10	27.4	1010.9	63.8	12.3	25	SO, O
Julio-10	28.1	1010.4	72.2	10.8	20.8	S, SO, O
Ago-10	28.9	1009.0	73.7	10.6	23.5	S, SO, O
Sep-10	21.4	1013.1	69,0	10.0	20.0	SO, O
Oct-10	26.0	1012.2	76.1	10.1	20.0	O, NO
Nov-10	21.0	1013.1	69.0	10.0	19.1	O, NO
Mínimo	19.7	1009.0	63.2	10.0	17.9	
Máximo	28.9	1013.1	76.1	12.3	25.7	

O, oeste; NO, noroeste; SO, suroeste; S, sur.

Por otro lado, se ha encontrado que las variaciones estacionales de Hg pueden estar relacionadas con su comportamiento químico (e.g. Lamborg et al., 1995), debido a la conversión de Hg de fase vapor a fase particulada ( $\text{Hg}^{\circ} \rightarrow \text{Hg}^{2+}$ ). La generación de especies químicas del Hg con alta afinidad con el material particulado atmosférico a través de procesos fotoquímicos puede contribuir considerablemente al incremento de las concentraciones de  $\text{Hg}_{\text{atm-s}}$  (Lindqvist y Rodhe, 1985).

### **Concentración de Hg en material particulado del agua de lluvia ( $\text{Hg}_{\text{part-II}}$ )**

Las concentraciones de  $\text{Hg}_{\text{part-II}}$  presentaron un intervalo general de 1.5 a 27.6  $\mu\text{g g}^{-1}$ ; en tanto que los intervalos de concentraciones de  $\text{Hg}_{\text{part-II}}$  por sitio de recolección fueron: 6.1 a 27.6  $\mu\text{g g}^{-1}$  en el sitio A, de 5 a 22.3  $\mu\text{g g}^{-1}$  en el sitio B y de 1.5 a 12.9  $\mu\text{g g}^{-1}$  en el sitio C (Figura 3).

### **Variación espacial de la concentración $\text{Hg}_{\text{part-II}}$**

De acuerdo al análisis de varianza (ANOVA, Kruskal Wallis de una vía) no se presentaron diferencias estadísticamente significativas entre las concentraciones de  $\text{Hg}_{\text{part-II}}$  en los tres sitios de muestreo ( $P < 0.05$ ), con lo cual se puede decir que la distribución espacial de  $\text{Hg}_{\text{part-II}}$  en la zona de estudio es relativamente uniforme.

### **Variación temporal de la concentración de $\text{Hg}_{\text{part-II}}$**

Las concentraciones de  $\text{Hg}_{\text{part-II}}$ , no presentaron variaciones temporales claras durante el periodo de lluvia analizado (durante los meses de verano). Las concentraciones de  $\text{Hg}_{\text{part-II}}$  más altas en el sitio A se hallaron al inicio y al final del periodo de muestreo (mes de julio y septiembre de 2010); en el sitio B se observó un máximo en la concentración de  $\text{Hg}_{\text{part-II}}$  durante el mes de agosto de 2010; y en el sitio C se observó la mayor concentración de  $\text{Hg}_{\text{part-II}}$  en julio 2010.



### **Concentración de Hg en la fracción disuelta en el agua de lluvia ( $Hg_{dis-II}$ )**

Las concentraciones de  $Hg_{dis-II}$  presentaron un intervalo general de  $< 3$  a  $66 \text{ ng L}^{-1}$  a lo largo de los eventos de lluvia monitoreados. Las concentraciones de  $Hg_{dis-II}$  en este estudio fueron de comparables a mayores que sitios rurales de la zona centro-norte de Wisconsin (Lamborg et al., 1995) y el Lago Michigan en Estados Unidos (Lamborg et al., 2000: Tabla 3). Respecto a otros trabajos realizados en sitios urbano-industrializados, las concentraciones de  $Hg_{dis-II}$  en las inmediaciones del Estero de Urías son comparables a las encontradas en Steubenville, Estados Unidos (Keeler et al., 2006) y en Toronto, Canadá (Eckley et al., 2008); además, fueron de comparables a más bajas que las concentraciones halladas en el Suroeste de Florida (Dvonch et al., 1998) y en el condado de Garrett y Maryland, Estados Unidos (Lawson y Masson, 2001), aunque, se presentaron de comparables a mayores a las encontradas en la región central de Italia (Ferrara et al., 2000; Tabla 3).

### **Variación espacial de la concentración de $Hg_{dis-II}$**

Las concentraciones de  $Hg_{dis-II}$  en el sitio A muestran un intervalo de concentración de  $< 3$  a  $66 \text{ ng L}^{-1}$ , en tanto que las concentraciones encontradas en los sitios B y C se presentan en intervalos de  $< 3$  a  $13 \text{ ng L}^{-1}$  y  $< 3$  a  $33 \text{ ng L}^{-1}$ , respectivamente. No se observaron diferencias significativas ( $P < 0.05$ ) entre las concentraciones de Hg en agua de lluvia obtenidas en los tres sitios de muestreo.

### **Variación temporal de la concentración de $Hg_{dis-II}$**

Las concentraciones de  $Hg_{dis-II}$  en los tres sitios analizados fueron muy variables y no presentaron un patrón temporal definido.

### **Niveles de concentración de Hg en agua de lluvia ( $Hg_{atm-h}$ y $Hg_{atm-II}$ ) y tendencias espacio-temporales**

Los niveles de concentración de Hg encontrados en el agua de lluvia ( $Hg_{atm-h}$  y  $Hg_{atm-l}$ ) en el Estero de Urías, pueden ser el resultado de procesos fisicoquímicos que suelen ocurrir durante los eventos de precipitación pluvial como: a) captura de partículas por las gotas de lluvia que aportan Hg en fase particulada y disuelta (e.g. hollín; Petersen et al., 1995), b) captura de Hg en fase vapor junto a otros contaminantes (e.g.  $O_3$ ) que producen la formación de especies reactivas químicamente más estables (Lin y Pehkonen, 1999) en fase particulada y disuelta, lo cual puede ser favorecido por el pH típicamente ácido del agua de lluvia (Warneck, 1988). Además, los eventos de lluvias aislados pueden ser de distinta magnitud en un área relativamente pequeña, lo que pudiera provocar diferencias en el aporte de material particulado atmosférico y contaminantes atrapados por la lluvia. Por lo anterior, la incorporación de Hg en el agua de lluvia, puede ser muy variable aún entre sitios relativamente cercanos, lo cual pudiera explicar por qué no se observaron tendencias claras espaciales y temporales en este estudio.

### **8.1.2. $^{210}Pb$ en el compartimiento atmosférico**

Las actividades de  $^{210}Pb$  encontradas en el material particulado atmosférico seco ( $^{210}Pb_{atm-s}$ ) y en el material particulado en el agua de lluvia ( $^{210}Pb_{part-l}$ ) de los sitios de muestreo adyacentes al Estero de Urías, se muestran en las Figuras 5 y 6, respectivamente.

El intervalo general de actividades de  $^{210}Pb_{atm-s}$  en los 2 sitios de muestreo (Figura 4) fue de 60 a 727  $\mu Bq m^{-3}$ , mientras que los intervalos de concentración de  $^{210}Pb_{atm-s}$  por sitio de recolección fueron de 60 a 727  $\mu Bq m^{-3}$  (sitio A), y de 113 a 436  $\mu Bq m^{-3}$  (sitio B).

Las actividades del  $^{210}Pb_{atm-s}$  en este estudio se presentaron en el orden de magnitud típico para este tipo compartimento (30-6000  $\mu Bq m^{-3}$ ; Tabla 4). En la Tabla 4 se puede apreciar que las actividades de  $^{210}Pb_{atm-p}$  obtenidas para el

Estero de Urías son de más bajas a comparables a las encontradas en sitios ubicados en latitudes subtropicales, bajo la influencia de vientos de origen tanto continental como oceánico (de 20 ° a 40 ° N; Sato et al., 1994; Rehferd y Heimann, 1995; Carvalho, 1995; Preiss y Genthon, 1997; El-Hussein et al., 2001; Loannidou et al., 2005; Lozano et al., 2011; Ali et al., 2011); más altas a las encontradas en el océano Pacífico (Preiss y Genthon, 1997: 22.5–27.5 °N); y generalmente más bajas comparada con las actividades encontradas en latitudes medias del hemisferio norte, que están asociadas a vientos de origen predominantemente continentales; aunque las actividades más altas obtenidas en este trabajo pueden ser comparables a los registros más bajos de latitudes medias (Höltzl y Winkler, 1987; Rehfeld y Heimann, 1995; Gäggeler et al., 1995; Winkler et al., 1998; Lamborg et al., 2000; Vecchi et al., 2005; Pham et al., 2011).

Las actividades de  $^{210}\text{Pb}_{\text{atm-p}}$  son el reflejo del aporte regional de  $^{210}\text{Pb}$  atmosférico, el cual se considera relativamente bajo. De hecho, se ha expuesto previamente que la región en la cual se encuentra el Estero de Urías, se caracteriza por un bajo flujo atmosférico de  $^{210}\text{Pb}$  (Ruiz-Fernández et al., 2009). Esto es en parte resultado del bajo nivel de emanación de  $^{222}\text{Rn}$  en la zona, asociado a su posición geográfica, ya que en comparación con latitudes medias, esta región presenta una baja proporción superficial de continente/océano lo cual es una característica de las latitudes menores a 30° (Preiss et al., 1996). Por otra parte, esta zona geográfica se caracteriza por la dominancia de las masas de aire provenientes del océano Pacífico, lo cual también se asocia con una pobre emanación de  $^{222}\text{Rn}$ , ya que se sabe que ~ 99 % del  $^{222}\text{Rn}$  total encontrado en la atmósfera proviene de los continentes (Baskaran, 2011) en tanto que la mayor parte del  $^{222}\text{Rn}$  producido en los océanos no alcanza a escapar a la atmósfera antes del decaimiento radioactivo a  $^{210}\text{Pb}$  (Liu, 2001).

### **Variación espacial de las actividades de $^{210}\text{Pb}_{\text{atm-s}}$**

El análisis estadístico comparativo (ANOVA, dos vías) indicó que no existen diferencias significativas ( $P < 0.05$ ) entre las actividades de  $^{210}\text{Pb}_{\text{atm-s}}$  en los dos

sitios de muestreo A y B, es decir, las actividades de  $^{210}\text{Pb}_{\text{atm-s}}$  en el área de estudio es considerablemente uniforme.

La homogeneidad de las actividades de  $^{210}\text{Pb}_{\text{atm-s}}$  en los sitios de estudio debe estar probablemente relacionada con factores de tipo regional (no de tipo locales), tales como la disponibilidad de  $^{210}\text{Pb}$  en la atmósfera (derivado de la emanación y redistribución de  $^{222}\text{Rn}$  en la atmósfera) y la dirección del viento. Es importante notar que estos factores difícilmente mostrarán diferencias espaciales a nivel local, y que más bien se espera que las actividades de  $^{210}\text{Pb}_{\text{atm-s}}$  halladas en este estudio sean representativas de la región en la cual se encuentra el Estero de Urías. Esta es una característica que podría ser útil para dar apoyo a otros estudios ambientales complementarios tales como la evaluación de procesos atmosféricos regionales mediante el uso de  $^{210}\text{Pb}$  como trazador (e.g. Shotyk et al., 2002; Kaste et al., 2003; Li et al., 2009).

Tabla 4. Actividades de  $^{210}\text{Pb}$  en material particulado seco encontradas en distintas latitudes del mundo.

Lugar	Latitud	Influencia del viento	$^{210}\text{Pb}_{\text{atm-s}}$ ( $\mu\text{Bq m}^{-3}$ )	Referencia
Manuna Loa, Hawai, EU	19 ° N	Oceánica	50 - 580	Rehfeld y Heimann, 1995
Nagpur, India	21 ° N	Continental	100 - 2300	Rehferd y Heimann, 1995
Océano Pacífico	22.5 – 27.5 ° N	Oceánica	180 - 360	Preiss y Genthann, 1997
Asia	22.5 – 27.5 ° N	C	780 - 1040	Preiss y Genthann, 1997
El-Minia, Egipto	28 ° N	C	110 - 820	El-Hussein et al., 2001.
Tsukuba, Japón	36 ° N	C	1000 - 6000	Sato et al., 1994
Huelva, SE de España	37 ° N	C,Oceánica	40 - 2900	Lozanoet al., 2011
Islamabad, Pakistán	33 ° N	C	284 – 3171	Ali et al., 2011
Lisboa, Portugal	38 ° N	O	36 - 524	Carvalho, 1995
Thessloniki, Grecia	40 ° N	C	108 - 1982	Ioannidouet al., 2005
Okushiri, Japón	42 ° N	C	50 - 1700	Rehfeld y Heimann, 1995

Monaco, Costa noroeste del Mediterráneo	43 ° N	C	220 - 2820	Pham et al., 2011
Milan, Italia	45 ° N	C	220 – 1120	Vecchi et al., 2005
Jungfra, Suiza	46 ° N	C	30 - 600	Gäggeler et al., 1995
Norte de Wisconsin, EU	46 ° N	C	190 - 960	Lamborg et al., 2000
Neuherberg, Sur de Alemania	48 ° N	C	230 - 2250	Höltzl y Winkler, 1987
Neuherberg, Sur de Alemania	48 ° N	C	130 - 1480	Winkler et al., 1998
Mazatlán, México	23 ° N	O	60 - 727	<i>Este estudio</i>
			$^{210}\text{Pb}_{\text{atm-II}}$ (mBq L <sup>-1</sup> )	
Ahmedabad, India	23 °N	C	75	Rastogi y Sarin, 2008
Galveston, Texas, EU	29 °N	O	110 - 190	Baskaran et al. 1993
Bermuda	33 °N	O	70	Turekian et al. 1983
Los Angeles, CA, EU	33 °N	O	97	Fuller y Hammond, 1983
Norfolk, Virginia, EU	36 °N	O	106 - 110	Todd et al., 1989
Mazatlán, México	23 °N	O	9 - 62	<i>Este estudio</i>

Sitio con influencia continental del viento (C) u oceánica (O).

### Variación temporal de las actividades de $^{210}\text{Pb}_{\text{atm-s}}$

El análisis estadístico comparativo (ANOVA, dos vías) indicó que no existen diferencias significativas entre las actividades de  $^{210}\text{Pb}_{\text{atm-s}}$  a lo largo del periodo de muestreo. Distintos estudios en la literatura registran cambios estacionales en las actividades de  $^{210}\text{Pb}_{\text{atm-s}}$ . Por ejemplo, se han encontrado altas actividades de  $^{210}\text{Pb}$  en invierno, atribuidas a una limitada mezcla de masas de aire entre la tropósfera baja y alta; y de manera contraria, las bajas actividades de  $^{210}\text{Pb}$  en verano han sido relacionadas con la homogeneización de las masas de aire por calentamiento de la tropósfera, por lo que el material particulado aumenta su dispersión hasta la troposfera alta (Paatero et al., 1998; McNeary, 2002). No obstante, otros autores han encontrado tendencias estacionales inversas, es decir, actividades más altas en verano que en invierno debido a que en verano el origen de las masas de aire corresponde a sitios con mayores actividades (García-Talavera et al., 2001; Azahra et al., 2004; Dueñas et al., 2005). Sin embargo, en este trabajo no se observó un patrón de comportamiento temporal de las

actividades de  $^{210}\text{Pb}_{\text{atm-s}}$ , muy probablemente debido a que la variación temporal de temperatura anual en la región no es tan amplia, como se observa en otros sitios (e.g. McNeary, 2002).

### **Actividades de $^{210}\text{Pb}$ en el material particulado del agua de lluvia ( $^{210}\text{Pb}_{\text{part-II}}$ )**

Las actividades de  $^{210}\text{Pb}_{\text{part-II}}$  presentaron un intervalo general de 103 a 2096 Bq  $\text{kg}^{-1}$ . Los intervalos de concentraciones de  $^{210}\text{Pb}_{\text{part-II}}$  por sitio de recolección fueron: 103 a 2096 Bq  $\text{kg}^{-1}$  en el sitio A y de 106 a 1793 Bq  $\text{kg}^{-1}$  en el sitio B (Figura 5a). En la Figura 5b se muestran las actividades de  $^{210}\text{Pb}_{\text{part-II}}$  en función del volumen filtrado (Bq  $\text{L}^{-1}$ ), cuyo intervalo general fue de 9 – 62 mBq  $\text{L}^{-1}$ ; y de actividades 8 - 59 mBq  $\text{L}^{-1}$  en el sitio A y de 9 - 62 mBq  $\text{L}^{-1}$  en el sitio B.

Los valores de las actividades de  $^{210}\text{Pb}_{\text{part-II}}$  encontrados en este estudio son bajas en comparación con otras determinadas en estudios realizados en latitudes subtropicales del hemisferio norte (e.g. Galveston, Texas, Estados Unidos; Tabla4). Lo anterior puede ser consecuencia de bajos flujos de  $^{210}\text{Pb}$  a la zona de estudio de acuerdo a lo expuesto en el punto anterior, en gran parte por la influencia oceánica de los vientos característica en el Estero de Urías, que tiende a diluir las concentraciones de  $^{210}\text{Pb}_{\text{part-II}}$ , similarmente como podría ocurrir con el  $^{210}\text{Pb}_{\text{atm-s}}$ , al contrario de lo que se observa en sitios donde los vientos poseen mayor influencia continental con actividades más elevadas (e.g. Ahmedabad, India; Tabla 4).

### **Variación espacial de la concentración $^{210}\text{Pb}_{\text{part-II}}$**

No se presentaron diferencias estadísticamente significativas ( $P < 0.05$ ;  $t_{\text{student}}$ ) entre las actividades de  $^{210}\text{Pb}_{\text{part-II}}$  en los sitios A y B; es decir, que las actividades de  $^{210}\text{Pb}$  que se depositan a través del agua de lluvia, asociado al material particulado, es uniforme en la zona de estudio.

### Variación temporal de la concentración $^{210}\text{Pb}_{\text{part-II}}$

Las concentraciones de  $^{210}\text{Pb}_{\text{part-II}}$  no presentaron variaciones temporales claras o muy marcadas durante el periodo de lluvia analizado, aunque las concentraciones de  $^{210}\text{Pb}_{\text{part-II}}$  más altas en ambos sitios se hallaron al inicio del periodo de muestreo (mes de julio de 2010). Esto posiblemente se debe a que durante las primeras lluvias de temporada, se lava el material particulado suspendido el cual posiblemente contiene más material resuspendido del suelo y de origen terrígeno, el cual posteriormente se remueve tras varios eventos de lluvias.

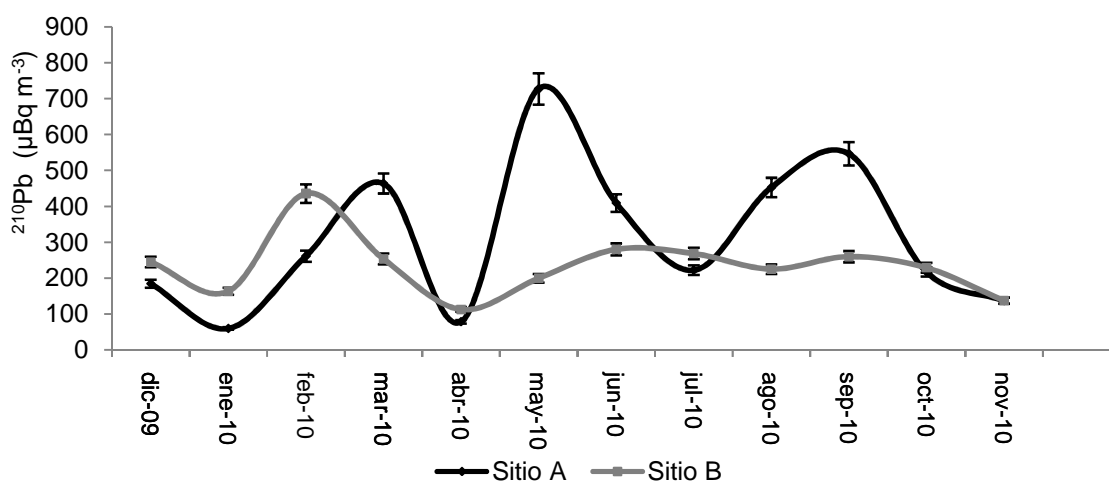


Figura 5. Actividades de  $^{210}\text{Pb}$  en material particulado seco atmosférico ( $^{210}\text{Pb}_{\text{atm-s}}$ ) en zonas adyacentes al Estero de Urías, en los sitios A (Crestón) y B (Castillo).

### 8.1.3. Influencia de las variables ambientales atmosféricas sobre la distribución espacial y temporal de las concentraciones de Hg y $^{210}\text{Pb}$ en el material particulado de origen atmosférico

En la Tabla 3 se muestran los valores promedios de variables ambientales atmosféricas registradas durante los días de recolección de muestras de material particulado seco, desde el mes de diciembre de 2009 a noviembre de 2010.

La temperatura más baja se presentó en diciembre de 2009 y la más elevada en agosto de 2010 (19.7 y 28.9 °C, respectivamente). Los datos obtenidos durante el periodo anual de muestreo coinciden con el régimen estacional de la zona de 21.7 a 28.6 °C y 24.5 a 30.2 °C (CONAGUA, 2012), para el periodo de otoño-invierno y primavera-verano, respectivamente. La presión atmosférica presentó un intervalo de 1009 a 1013 mBar y tuvo un comportamiento invertido al observado en la temperatura ambiental ya que los valores más altos se hallaron en la temporada de otoño-invierno. La humedad relativa presentó un intervalo de 63 a 76 %, el valor más bajo fue observado en mayo y el más alto en octubre, respectivamente. La velocidad media del viento fluctuó entre 10-12 m s<sup>-1</sup>. La dirección del viento fue predominantemente del oeste y varió en temporada de otoño-invierno presentando una dirección ocasional del noroeste y en primavera-verano del suroeste.

Las concentraciones de SST en el agua de lluvia presentaron un intervalo general de 8.8 a 103.1 mg L<sup>-1</sup>; el sitio A presentó un intervalo de 9 – 85 mg L<sup>-1</sup>, el sitio B un intervalo de 10 – 103 mg L<sup>-1</sup>. Se observaron valores de SS en el sitio A significativamente más bajos ( $P < 0.05$ ,  $t_{\text{student}}$ ) que los encontrados en el sitio B.

### **Correlaciones entre variables ambientales y el Hg<sub>atm-s</sub>**

Se encontraron correlaciones significativas ( $P < 0.05$ ) entre los niveles de concentración de Hg<sub>atm-s</sub> en el sitio A con la temperatura ambiental ( $r = 0.74$ ) y la presión atmosférica ( $r = -0.84$ ). Asimismo, en el sitio B la concentración de Hg<sub>atm-s</sub> se correlacionó positivamente con la temperatura ( $r = 0.60$ ), la velocidad media del viento ( $r = 0.61$ ), velocidad máxima del viento ( $r = 0.82$ ) y la presión atmosférica ( $r = -0.84$ ).



Las concentraciones más bajas de  $Hg_{atm-s}$  se observaron durante el periodo otoño-invierno, en que el viento proviene del noroeste; mientras que las concentraciones más elevadas se observaron durante el periodo primavera-verano cuando el viento proviene de la dirección suroeste.

La correlación significativa observada entre las concentraciones de Hg y la temperatura en este trabajo, puede asociarse a un aumento en la reemisión de Hg desde el suelo y la superficie de cuerpos de agua, lo cual se incrementa con la incidencia de la radiación solar (Poisaant y Cassimir, 1998). Aunque, también pudiera tratarse de una correlación de tipo incidental, ya que es muy probable que las altas concentraciones de  $Hg_{atm-s}$  registradas durante los meses cálidos del año, se deban al incremento en las emisiones de Hg, como consecuencia del aumento en la quema de combustible fósil en la localidad. Asimismo, la correlación inversamente proporcional entre la presión atmosférica y las concentraciones de Hg puede explicarse debido al descenso de la presión atmosférica con las altas temperaturas ambientales, por lo que no se espera que la relación con el incremento en las concentraciones de Hg en el particulado atmosférico tenga una explicación relacionada con la dinámica atmosférica natural.

### **Correlaciones entre variables ambientales y $^{210}Pb_{atm-s}$**

Las actividades de  $^{210}Pb_{atm-s}$  no mostraron correlaciones significativas con ninguna de las variables ambientales atmosféricas, ni con las concentraciones de  $Hg_{atm-s}$ . Se sabe que las actividades del  $^{210}Pb$  en el material particulado pueden incrementar cuando las temperaturas ambientales tienden a disminuir durante el invierno (por una disminución de la radiación solar), ya que las masas de aire tienden a mezclarse menos y presentan una distribución vertical menor a nivel de la tropósfera baja, lo cual ocurre también con los aerosoles presentes (Baskaran, 2011). La ausencia de correlación negativa entre las actividades de  $^{210}Pb$  en el material particulado atmosférico y la temperatura, podría deberse a que las

variaciones de temperatura en el área de estudio no son tan amplias en comparación con los sitios donde se ha encontrado esta tendencia.

### **SST en el agua de lluvia y su relación con las concentraciones de Hg<sub>part-II</sub>.**

No se encontraron correlaciones significativas entre las concentraciones de SST y las concentraciones de Hg<sub>dis-II</sub> y Hg<sub>part-II</sub> en el agua de lluvia. Esto posiblemente se debe a la gran variabilidad de fuentes de emisión que se pueden encontrar en la localidad, así como los diversos factores que pueden influenciar los mecanismos de secuestro y transporte de Hg a nivel atmosférico (e.g. evaporación, resuspensión, etc.).

### **SST en el agua de lluvia y su relación con las concentraciones de <sup>210</sup>Pb<sub>part-II</sub>.**

Se encontró una correlación significativa ( $r = -0.84$ ;  $P < 0.05$ ; Pearson) entre la concentración de SST y las actividades de <sup>210</sup>Pb<sub>part-II</sub> en el agua de lluvia, únicamente en el sitio de muestreo B. Lo anterior se debe muy posiblemente a que el punto B se encuentra en una zona más amplia de exposición al suelo abierto que el sitio A, que es una zona semiurbanizada. Así, el material particulado presente en la atmósfera posiblemente refleja una mezcla de las actividades del material atmosférico y del suelo resuspendido, a diferencia del sitio A que podría reflejar el material resuspendido proveniente de la mancha urbana.

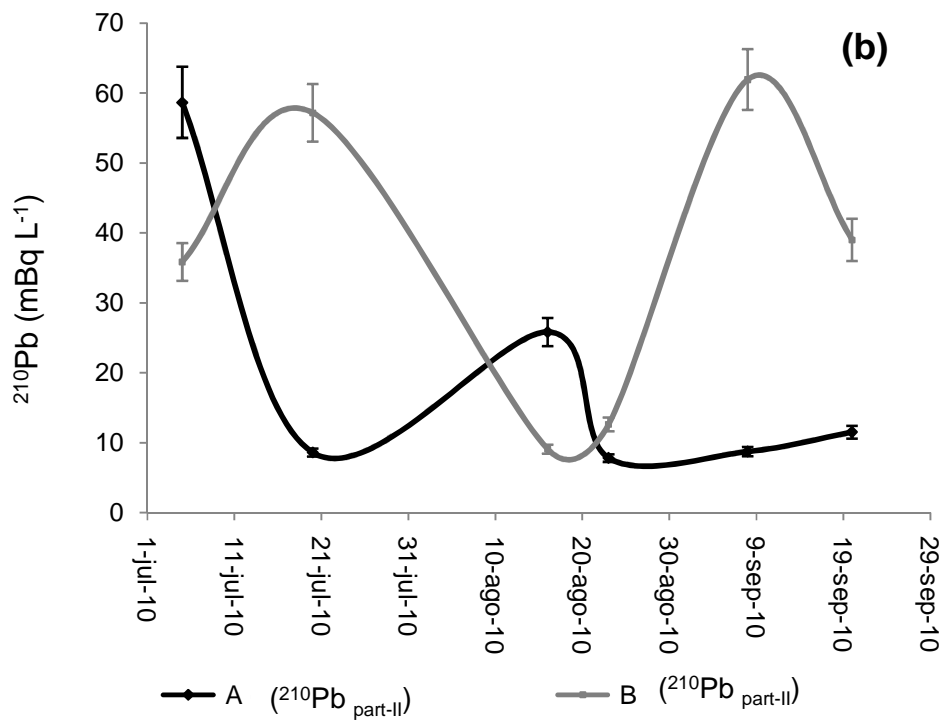
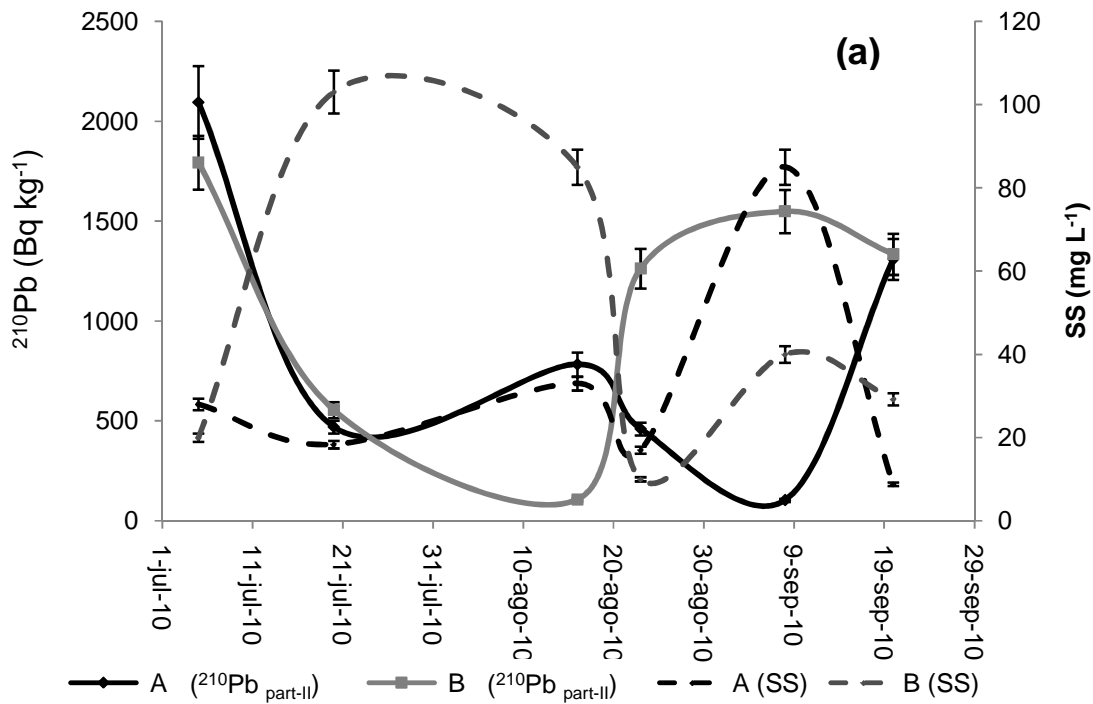


Figura 6. Actividades de  $^{210}\text{Pb}$  en material particulado de agua de lluvia ( $^{210}\text{Pb}_{\text{part-II}}$ ) en el sitio A (El Crestón) y el sitio B (El Castillo). 6a. Actividades de  $^{210}\text{Pb}$  en material particulado de agua de lluvia (en base la masa retenida durante el filtrado;

Bq kg<sup>-1</sup>) y concentración de sólidos suspendidos retenidos en el filtro (mg L<sup>-1</sup>). 6b. Actividades del <sup>210</sup>Pb en material particulado de agua de lluvia (en base volumen filtrado; mBq L<sup>-1</sup>).

## **8.2. Concentración de Hg en la columna de agua del Estero de Urías**

### **8.2.1. Concentración de Hg en la columna de agua**

Entre noviembre de 2009 y octubre de 2010 se realizaron muestreos con periodicidad mensual, para recolectar muestras de agua durante marea baja y marea alta, en 8 sitios del Estero de Urías (Figura 1), seis de ellos ubicados al interior de la laguna costera y 2 en el exterior (en la desembocadura del Estero de Urías y en mar abierto, a 2.5 km de la desembocadura de la laguna). Se recolectaron un total de 192 muestras de agua, a las cuales se les realizó el análisis de Hg en la fracción particulada ( $Hg_{\text{agua-p}}$ ) y disuelta ( $Hg_{\text{agua-d}}$ ).

#### **8.2.1.1. Concentración de Hg en la fracción particulada de la muestra de agua ( $Hg_{\text{agua-p}}$ )**

En la Figura 7 se presentan las concentraciones de  $Hg_{\text{agua-p}}$  a lo largo del periodo de muestreo para las 8 estaciones estudiadas. El intervalo general de concentración de  $Hg_{\text{agua-p}}$  fue de 0.3 a 155464  $\text{ng g}^{-1}$ , un intervalo considerablemente amplio, aunque en órdenes de magnitud comunes para muestras de agua en sistemas urbano-industrializados (e.g. De Marco et al. 2006). La mayor parte de las concentraciones obtenidas presentaron valores menores a 500  $\text{ng g}^{-1}$  (60% de los datos obtenidos), una parte mucho menor presentó valores que sobrepasan los 1000  $\text{ng g}^{-1}$  (13% de los datos) y el resto presentó valores intermedios (28% de los datos).

Al comparar las concentraciones de  $Hg_{\text{agua-p}}$  presentadas en este trabajo con estudios realizados en otras partes del mundo, se encontró que en este trabajo la mayoría de los valores obtenidos (~ 90 % de los datos) se presentan en niveles de concentración de similares a más bajos a otros sitios estuarinos que se encuentran expuestos a descargas urbanas e industriales, a actividades portuarias y a descargas agrícolas, aunque se pueden encontrar valores que sobrepasan las concentraciones de Hg encontradas en otros trabajos (e.g. Pato et al., 2008a,

Tabla 5). Una parte mínima de los datos obtenidos en el Estero de Urías presentaron concentraciones de  $Hg_{\text{agua-p}}$  comparables a las mostradas en un estudio realizado en un cuerpo de agua estuarino prístino en Mar Chiquita, Argentina (De Marco et al., 2006; Tabla 5).

### **Variación de la concentración de $Hg_{\text{agua-p}}$ con el nivel de la marea**

Las concentraciones de  $Hg_{\text{agua-p}}$  en pleamar y bajamar no presentaron diferencias significativas ( $P < 0.05$ ; ANOVA de tres vías) en ninguna de las estaciones durante el periodo de muestreo.

### **Variación espacio-temporal de la concentración de $Hg_{\text{agua-p}}$**

No se encontró un patrón de distribución definido en las concentraciones de  $Hg_{\text{agua-p}}$  entre las distintas estaciones de muestreo. Previo al análisis de varianza se eliminó el valor más alto encontrado de  $155,464 \text{ ng g}^{-1}$ , el cual corresponde a un evento aislado que sobrepasa la concentración de Hg en un orden de magnitud respecto al resto de los resultados encontrados en este trabajo. El análisis de varianza ( $P < 0.05$ ; ANOVA de tres vías) demostró que no existen diferencias significativas entre las concentraciones de  $Hg_{\text{agua-p}}$  de los distintos sitios analizados.

Por otro lado, las concentraciones de  $Hg_{\text{agua-p}}$  no presentaron variaciones temporales claras durante el periodo anual de análisis. El análisis de varianza ( $P < 0.05$ ; ANOVA de tres vías) demostró que no existen diferencias significativas entre las concentraciones de  $Hg_{\text{agua-p}}$  registradas durante los 12 meses analizados.

En estudios previos en cuerpos de agua estuarinos se han encontrado patrones de distribución de  $Hg_{\text{agua-p}}$  espacio-temporal claramente definidos (e.g. Vasconcelos y Leal, 2001; De Marco et al., 2006; Rothenberg et al., 2008; Muresan et al., 2008; Lillebø et al., 2010), que se han relacionado con la presencia

de fuentes puntuales de contaminación (Perreira et al., 1998), con diferencias en las características fisicoquímicas e hidrodinámicas del agua (Pato et al., 2008b; Lillebø et al. 2010), con la absorción de  $Hg_{\text{agua-p}}$  en la fracción biogénica (Vasconcelos y Leal, 2001), entre otros. Sin embargo, en este trabajo no se presentaron variaciones espacio-temporales en las concentraciones de Hg en el agua, lo cual puede deberse a una eficiente mezcla de las masas de agua, debido a las características hidrodinámicas del Estero de Urías.

De acuerdo con Montaña-Ley et al. (2000), en el Estero de Urías la hidrodinámica y consecuentemente el material particulado, se encuentran modulados principalmente por tres agentes físicos que incluyen a la marea, la geometría del sistema acuático y eventualmente por el viento. Estos agentes producen el mezclado y la dispersión del material particulado que proviene de distintas partes de la laguna, originado por fuentes naturales (e.g. por erosión y resuspensión de sedimentos perturbados) y antropogénicas (e.g. hollín, descargas de aguas residuales, construcción de muelles y dragado).

El comportamiento de las concentraciones de  $Hg_{\text{agua-p}}$  en el Estero de Urías puede estar estrechamente relacionado con el comportamiento espacial del material particulado, influenciado directamente por la hidrodinámica la cual podría provocar un efecto de homogenización (posiblemente asociado a las actividades portuarias), provocando una dispersión uniforme del  $Hg_{\text{agua-p}}$  al interior de la laguna hasta zonas externas en el océano adyacente (sitios 1 y 2). De acuerdo con los resultados encontrados en este trabajo, esta homogeneización de las masas de agua se presenta de manera consistente a lo largo del periodo anual de muestreo.

En las cercanías de la desembocadura lagunar del Estero de Urías, la velocidad de corriente es mayor que en cualquier otra parte al interior, esto provoca que en sitios cercanos a la desembocadura se produzca un efecto de lavado del material particulado, el cual es arrastrado durante los eventos de marea diurna y

semidiurna, principalmente durante el reflujo (Montaño-Ley et al., 2000). El efecto de lavado del material particulado mediante el reflujo a su vez puede producir el arrastre de  $Hg_{\text{agua-p}}$  hasta la parte exterior de la laguna, esto puede explicar porque las concentraciones de  $Hg_{\text{agua-p}}$  en los sitios externos a la laguna analizados (sitio 1 y 2) no presentaron diferencias significativas con los sitios analizados en las partes internas de la laguna. Pato et al. (2008a) encontraron este mismo patrón en las concentraciones de  $Hg_{\text{agua-p}}$  en la Ría Aveiro de la costa noroeste de Portugal, en un cuerpo de agua cuya hidrodinámica es dominada por la marea (de forma similar al Estero de Urías), y en el cual las concentraciones de  $Hg_{\text{agua-p}}$ , se presentan comparables o más altas en la desembocadura que otros sitios al interior del cuerpo de agua.

Por otra parte, en el Estero de Urías se pueden observar concentraciones de  $Hg_{\text{agua-p}}$  relativamente altas en sitios específicos (e.g. en el mes de marzo de 2010 y abril en el sitio 3, en noviembre de 2009 en los sitios 5 y 6). Estos eventos pudieran estar asociados a vertimientos puntuales de desechos de tipo doméstico e industrial provenientes de la zona urbana-industrial adyacente al Estero de Urías y la zona portuaria.

La concentración más alta de  $Hg_{\text{agua-p}}$  en este trabajo, se encontró en el sitio 6, que está directamente asociado a la zona de descargas de aguas residuales de la planta termoeléctrica (José A. Pozos). Esto podría relacionarse con desechos provenientes de esta planta, ya que en este tipo de plantas y la industria eléctrica en general, el uso del Hg es relativamente amplio, e.g. el Hg es utilizado en interruptores eléctricos, en componentes electrónicos, en termostatos e interruptores de presión y temperatura (estos dispositivos pueden utilizar hasta 1000 mg o más de Hg). Por otro lado, el óxido mercuríco es utilizado en pinturas que se usan para cubrir partes metálicas (UNEP, 2012), que podrían ser usadas en el mantenimiento de partes metálicas, señalamientos de operación y de seguridad en una planta industrial.



### 8.2.1.2. Fuentes de ingreso de Hg<sub>agua-p</sub> al Estero de Urías

Las concentraciones de Hg<sub>agua-p</sub> halladas en el Estero de Urías, como generalmente ocurre en estos sistemas acuáticos, pueden ser el resultado de un balance entre el Hg que ingresa a través de distintas fuentes como el depósito atmosférico, erosión, fuentes urbanas, industriales y agrícolas (Wang et al., 2004), la salida vía transporte acuático mediante corrientes de agua por la desembocadura (Pato et al., 2008a), intercambio fisicoquímico con los sedimentos y cambios de fase del particulado a disuelto o viceversa y fase vapor (Hg<sup>0</sup>).

El ingreso de Hg en el material suspendido en el agua puede provenir del vertimiento directo al Estero de Urías de desechos urbanos e industriales y asociado a la actividad portuaria (construcción de muelles, rellenos, desplazamiento de embarcaciones, dragado, etc.), aporte por la vía atmosférica de distinto origen en fase particulada y fase gas, vía escurrimiento fluvial de la zona urbana y suburbana adyacente, lo cual ha sido observado en otros estudios de este tipo (e.g. De Marco et al., 2006; Rothenber et al., 2008; Lillebø et al., 2010). Puede presentarse una salida neta del Hg<sub>agua-p</sub> por acumulación en los sedimentos, aunque estos mismos pueden representar un aporte por resuspensión o por desadsorción de Hg desde los sedimentos (e.g. Kim et al., 2006); como se observa en este trabajo una parte del material particulado y por consecuencia el Hg sale del sistema acuático por efecto de la marea durante el reflujó o bien ingresa en el flujo de la marea alta, lo cual se sabe que es un mecanismo importante de intercambio de material particulado entre el Estero de Urías y el océano adyacente (Montaño-Ley et al., 2000). Adicionalmente, se pueden producir cambios en la concentración de Hg<sub>agua-p</sub> debido a conversiones químicas entre la fase vapor, fase disuelta y la fase particulada (Morel et al., 1998), además por bioacumulación y liberación de Hg por parte de la biota presente.

Los desechos urbanos e industriales pueden relacionarse con productos que son ampliamente utilizados cotidianamente a nivel doméstico e industrial, los desechos provenientes del uso de estos productos sin control o medianamente controlados a nivel local pueden ser un aporte importante de Hg al Estero de Urías. En relación a lo anterior, se ha encontrado que los desechos de origen doméstico aportan cantidades considerables de Hg a los cuerpos de agua, lo que puede superar a los desechos de origen industrial, debido a la variabilidad de las descargas que provienen de distinto origen y composición sobre las cuales se puede tener menor control (Mirlean et al., 2003). Al respecto, en el Estero de Urías se pueden encontrar descargas clandestinas provenientes de distintos negocios o de tipo domésticas que se ubican en áreas cercanas a las orillas, que además posiblemente son utilizadas para descargar residuos sólidos (basura asociada al aporte de Hg como pilas, piezas de aparatos electrónicos, pinturas, aditivos para motores de vehículos, entre otros), o bien se pueden encontrar sitios en las inmediaciones que sirven de tiradero a cielo abierto, lo cual se sabe de antemano no es adecuadamente regulado en la ciudad de Mazatlán.

Por otro lado, se ha considerado que los sitios ganados a sistemas estuarinos mediante rellenos, que tienen que ver con el crecimiento del área urbana, pueden contribuir con Hg desde los sedimentos y el material suspendido debido a que se utiliza una mezcla de basura, escombros y sedimentos estuarinos como relleno, que pueden contener concentraciones de Hg de hasta  $5 \mu\text{g g}^{-1}$  (Mirlean et al., 2003). En las inmediaciones del Estero de Urías lo anterior se puede asociar estrechamente con el crecimiento urbano, portuario e industrial, lo que ha producido modificaciones del contorno de la laguna costera y terrenos invadidos desde hace varias décadas (Ruiz-Luna et al., 2003).

Las concentraciones de Hg presentes en el material particulado y disuelto en el agua, pueden resultar del balance químico entre la conversión de Hg de fase vapor ( $\text{Hg}^0$ ) a fase particulada o a disuelta y de manera inversa. El  $\text{Hg}^0$  es poco soluble en agua, aunque se sabe que se encuentra sobresaturado (Sanemasa,

1975), lo que produce una liberación de  $\text{Hg}^0$  neta del agua al aire (Morel et al., 1998), de ahí que este pueda ser considerado un mecanismo de salida de Hg del agua.

Aunque de manera inversa, el  $\text{Hg}^0$  que ingresa al agua puede representar un mecanismo adicional de aporte a la fase particulada y disuelta en un sistema acuático estuarino, a través del proceso de oxidación del  $\text{Hg}^0$ . La oxidación del  $\text{Hg}^0$  se relaciona con la presencia de iones de cloro ( $\text{Cl}^-$ ) y otros iones. El  $\text{Hg}^0$  es abundante en aguas costeras, por lo que se pueden encontrar tasas de oxidación relativamente altas de hasta ~ 10 % por hora (Amyot et al., 1997) y de acuerdo con Morel et al. (1998) en este tipo de aguas, debido a la presencia de altas concentraciones de material particulado puede ser mayor. También pueden presentarse intercambios entre la fase particulada y la fase disuelta del Hg por efectos de resuspensión del material sedimentario (Covelli et al., 1999; Gill et al., 1999), este intercambio de especies químicas del Hg pueden modificar las concentraciones de una fase y otra.

### **Concentración de $\text{Hg}_{\text{agua-d}}$**

Las concentraciones de  $\text{Hg}_{\text{agua-d}}$  a lo largo del periodo de muestreo para las 8 estaciones estudiadas se presentan en la Figura 8. El intervalo general de concentraciones de  $\text{Hg}_{\text{agua-d}}$  varió entre <3 y 218  $\text{ng L}^{-1}$ . Los valores encontrados en este compartimento fueron del mismo orden de magnitud a los de aguas naturales oceánicas-estuarinas asociadas a descargas puntuales de origen antrópico (Tabla5). Una proporción mínima de los valores encontrados presentaron concentraciones de  $\text{Hg}_{\text{agua-d}}$  mayores a 100  $\text{ng L}^{-1}$  (7%), el 19% de los resultados obtenidos se presentaron de 50 a 100  $\text{ng L}^{-1}$ , la mayoría de los resultados obtenidos (71%) presentaron valores menores a 50  $\text{ng L}^{-1}$ .

Al comparar este trabajo con otros estudios, se encontró que las concentraciones de  $\text{Hg}_{\text{agua-d}}$  en el Estero de Urías superan las encontradas para un cuerpo de agua

prístino en Canadá (Graydon et al., 2009; Tabla5). En general, estas concentraciones son comparables a las registradas para cuerpos de agua estuarinos expuestos a descargas de aguas de origen urbano e industrial, expuestos a actividad portuaria y a escurrimientos agrícolas (e.g. Muresan et al., 2008; Pato et al., 2008b; Lillebø et al., 2010; Tabla 5).

### **Variación de la concentración de $Hg_{\text{agua-d}}$ con el nivel de la marea**

No se observaron diferencias significativas entre las concentraciones de  $Hg_{\text{agua-d}}$  registradas durante pleamar y bajamar en ninguna de las estaciones de muestreo ( $P < 0.05$ ; ANOVA). Lo anterior puede ser consecuencia del proceso de homogenización de la laguna debido a los procesos que regulan de manera natural la hidrodinámica, que de acuerdo con Montaña-Ley et al. (2000), incluyen a la marea, la geometría del sistema acuático y eventualmente por el viento, aunque adicionalmente, las actividades urbano-industriales y portuarias podrían contribuir con este efecto de homogenización en el cuerpo de agua independientemente del nivel de la marea.

### **Variación espacio-temporal de la concentración de $Hg_{\text{agua-d}}$**

De los 8 sitios estudiados durante el periodo de monitoreo, se observó que las concentraciones de  $Hg_{\text{agua-d}}$  registradas en el sitio 6 ("Termoeléctrica", Figura 1) ( $< 3$  a  $218 \text{ ng L}^{-1}$ ) son significativamente más elevadas que en el resto de las estaciones ( $P < 0.05$ ; ANOVA, de tres vías, prueba de Tukey para comparaciones entre grupos). No se observaron diferencias significativas entre las concentraciones de  $Hg_{\text{agua-d}}$  registradas en el resto de los sitios analizados.

No se observaron patrones de variación temporal claros en las concentraciones de  $Hg_{\text{agua-d}}$ . Las concentraciones de  $Hg_{\text{agua-d}}$  registradas son comparables a lo largo del periodo de estudio ( $P < 0.05$ ; ANOVA de tres vías). Es posible que la falta de patrones espacio-temporales del  $Hg_{\text{agua-d}}$  se deba a las condiciones hidrodinámicas del cuerpo de agua que tienden a producir una mezcla de las fuentes de emisión.

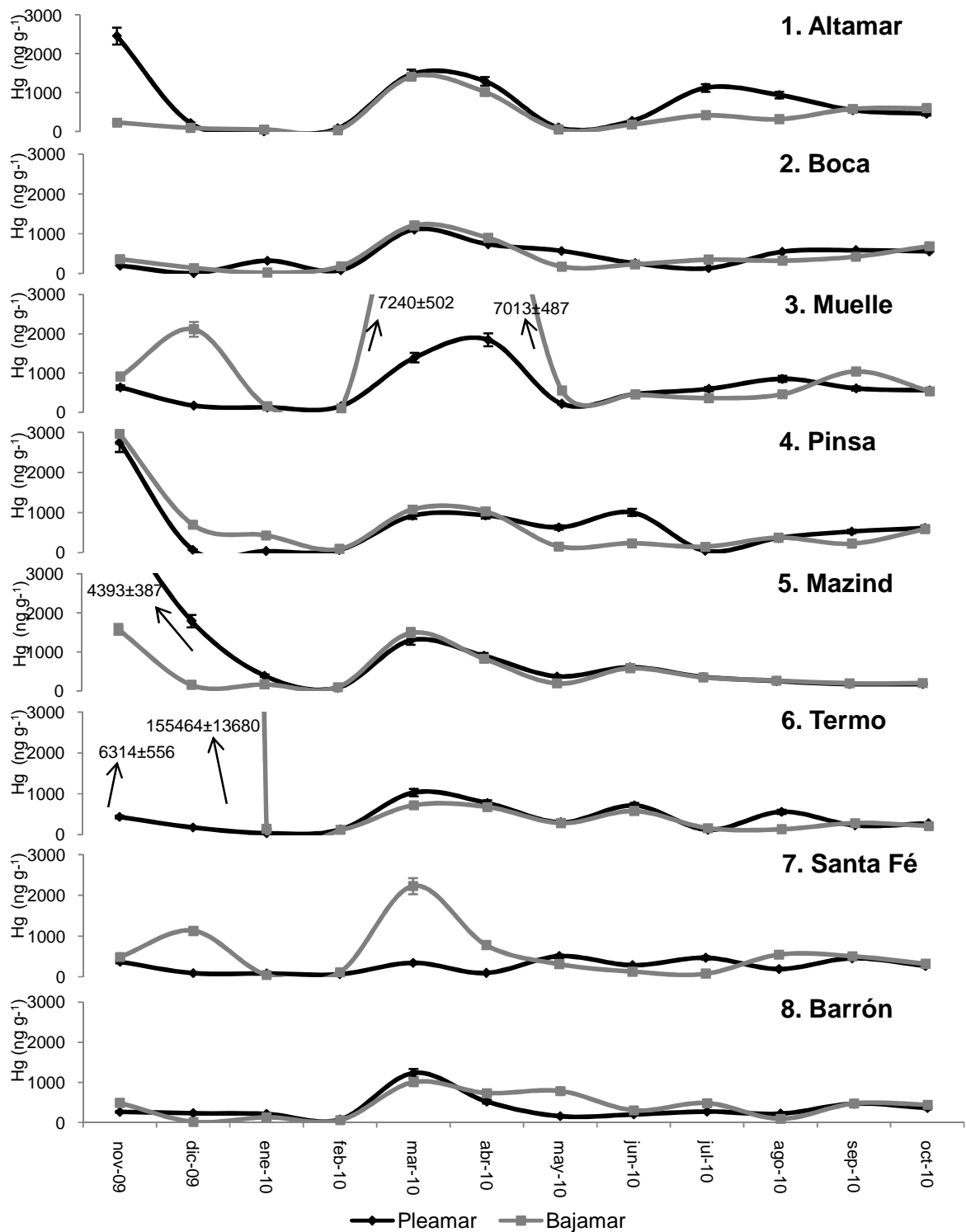


Figura 7. Concentraciones de  $\text{Hg}_{\text{agua-p}}$  en 8 sitios del Estero de Urías (noviembre de 2009 a octubre de 2010).

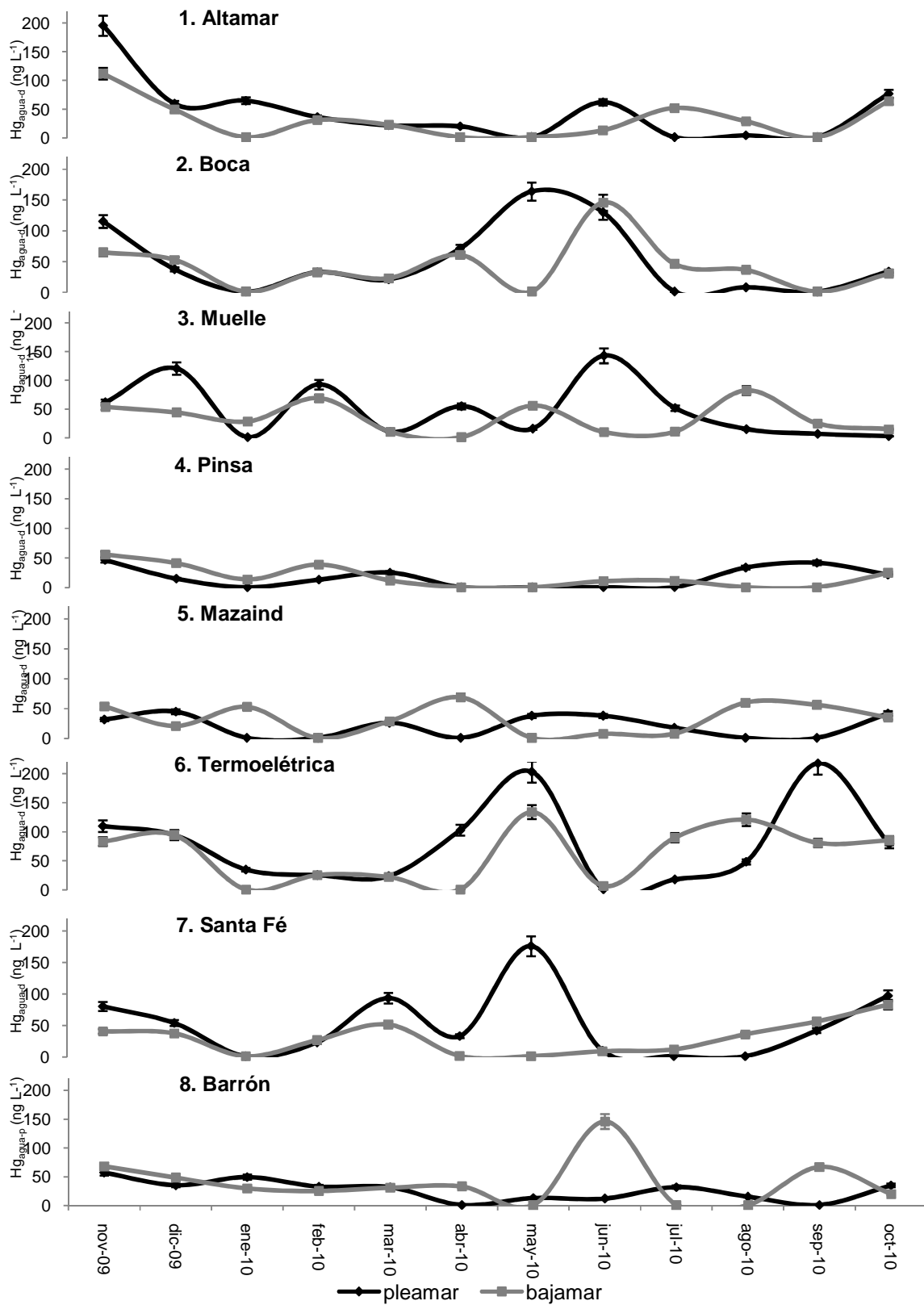


Figura 8. Concentraciones de  $Hg_{\text{agua-d}}$  en 8 sitios del Estero de Urías (noviembre de 2009 a octubre de 2010).

Tabla 5. Concentraciones de  $Hg_{\text{agua-p}}$  y  $Hg_{\text{agua-d}}$  en estudios realizados en distintas partes del mundo, con diferentes tipos de actividades antropogénicas asociadas a descargas de desechos en sistemas de aguas costeras.

Lugar	$Hg_{\text{agua-p}}$ ( $ng\ g^{-1}$ )	Características del lugar	Recia
Estuario Sado, Portugal	72 - 700	EDUI	Lillebø et al. (2010)
Bahía Blanca, Argentina	1090 – 8320	EDUI, AP	De Marco et al., (2006)
Mar Chiquita, Argentina	90-104	P	
Samborombón, Argentina	14896 - 15340	EDUI, AP, EDA	
Río de Aveiro, Brasil	200 - 600	EDUI, AP	Pato et al., (2008a)
Estuario de Sinnemary, Guayana Francesa	120 ± 40	EDUI	Muresan et al., (2008)
Estuario Loire y Seine, Francia	76 - 436	EDUI, EDA	Coquery et al., (1997).
Everglades, Florida, EU	22 - 158	EDA	Cai et al., (1999).
Estero de Urías, México	< 1 - 7240	EDUI, AP, EDA	Este estudio
$Hg_{\text{agua-d}}$ ( $ng\ L^{-1}$ )			
Mackenzie river estuary, Canadá	< 1 – 15	P	Graydon et al., (2009)
Estuario de Sinnemary, Guayana Francesa	< 1 – 2	EDUI	Muresan et al., (2008)
Everglades, Florida, EU	22 - 158	EDA	Cai et al., (1999)
Estuario Sado, Portugal	13 – 79	EDUI	Lillebø et al., (2010)
Ría Aveiro, Portugal	200 - 600	EDUI, AP	Pato et al., (2008a)
Estuario Loire y Seine, Francia	< 1 – 4	EDUI, EDA	Coquery et al., (1997)
Estuario de Krka, Croacia	2 – 13	EDUI	Bilinsli et al., (2000)
Estero de Urías, México	< 3 - 218	EDUI, AP, EDA	Este estudio

EDUI. Expuesta a descargas urbanas e industriales puntuales. AP. Actividad portuaria. EDA. Expuesta a descargas agrícolas. P. Prístino.

#### 8.2.4. Características fisicoquímicas del agua y su relación con las concentraciones de Hg en la columna de agua del Estero de Urías

## **Temperatura ( $T_{\text{agua}}$ ), pH, salinidad ( $S_{\text{‰}}$ ) y oxígeno disuelto (OD) en la columna de agua**

Los valores de temperatura, pH,  $S_{\text{‰}}$ , y el OD en el agua, registrados durante pleamar y bajamar, en las 8 estaciones del Estero de Urías desde el mes de noviembre de 2009 hasta el mes de diciembre de 2010, se muestran en las Figuras 9, 10, 11 y 12, respectivamente.

### **$T_{\text{agua}}$ en el Estero de Urías**

El intervalo general de valores de  $T_{\text{agua}}$  del Estero de Urías registrado a lo largo del año de muestreo fue de 21.1 a 34.8 °C. De conformidad al ANOVA de tres vías ( $P < 0.05$ , prueba de Tukey para comparaciones entre grupos), los valores de  $T_{\text{agua}}$  más elevados se encontraron en la parte media del Estero de Urías (sitios 4, 5 y 6 en un intervalo de 22 a 34 °C) y los más bajos en las estaciones de muestreo al exterior de la laguna (sitios 1, 2 y 3 en un intervalo de 21 a 31 °C).

Se observaron diferencias temporales significativas en la  $T_{\text{agua}}$  (ANOVA de tres vías;  $P < 0.05$ ; prueba de Tukey para comparaciones entre grupos) entre los meses de primavera-verano (abril a septiembre de 2010) y otoño-invierno (noviembre y diciembre de 2009, enero a marzo y octubre de 2010), con valores más altos en el periodo primavera-verano. No se observaron diferencias significativas (ANOVA de tres vías;  $P < 0.05$ ; prueba de Tukey para comparaciones entre grupos) en la  $T_{\text{agua}}$  relacionadas con cambios en el nivel de la marea.

### **pH en el agua del Estero de Urías**

Los valores de pH registrados en los distintos sitios de muestreo del Estero de Urías, a lo largo del periodo de estudio, se encontraron en un intervalo general de 7.08 a 9.80. Los valores más elevados de pH (7.60 a 9.80) se presentaron en



los sitios cercanos a la desembocadura y la parte externa del Estero de Urías (sitios: 1, 2 y 3); en tanto que los valores de pH más bajos (7.08 a 8.50) se encontraron en los sitios de muestreo 7 y 8, que están ubicados en la parte más interna de la laguna ( $P < 0.05$ ; ANOVA, tres vías, prueba de Tukey para comparaciones entre grupos).

Se observó un patrón de distribución temporal en los valores de pH en agua, con valores significativamente más elevados en los meses de primavera y verano (de marzo a agosto de 2010, con un intervalo de 7.48 a 9.80) que los observados en los meses de otoño e invierno (con un intervalo de 7.08 a 9.25;  $P < 0.05$ ; ANOVA de tres vías). No se identificaron diferencias significativas en los valores de pH del agua con relación al nivel de la marea ( $P < 0.05$ ; ANOVA, tres vías).

### **S<sub>‰</sub> en el agua del Estero de Urías**

Los valores de S<sub>‰</sub> registrados en los sitios de muestreo a lo largo del año de estudio se encontraron en un intervalo general de 18.2 a 47.7 ‰. La S<sub>‰</sub> en el agua del Estero de Urías no mostró un patrón de comportamiento espacial claro ya que no se encontraron diferencias significativas entre los sitios de muestreo (ANOVA de tres vías;  $P < 0.05$ ; prueba de Tukey para comparaciones entre grupos).

Los valores más bajos de S<sub>‰</sub> en la columna de agua del Estero de Urías se observaron en los meses de noviembre de 2009 y septiembre-octubre de 2010 que corresponden a la estación de otoño (ANOVA, tres vías;  $P < 0.05$ , prueba de Tukey para comparaciones entre grupos). Los valores de S<sub>‰</sub> en la columna de agua del Estero de Urías no presentaron diferencias significativas (ANOVA, tres vías;  $P < 0.05$ ) relacionadas con las fluctuaciones en altura de la marea.

### **OD en el agua del Estero de Urías**

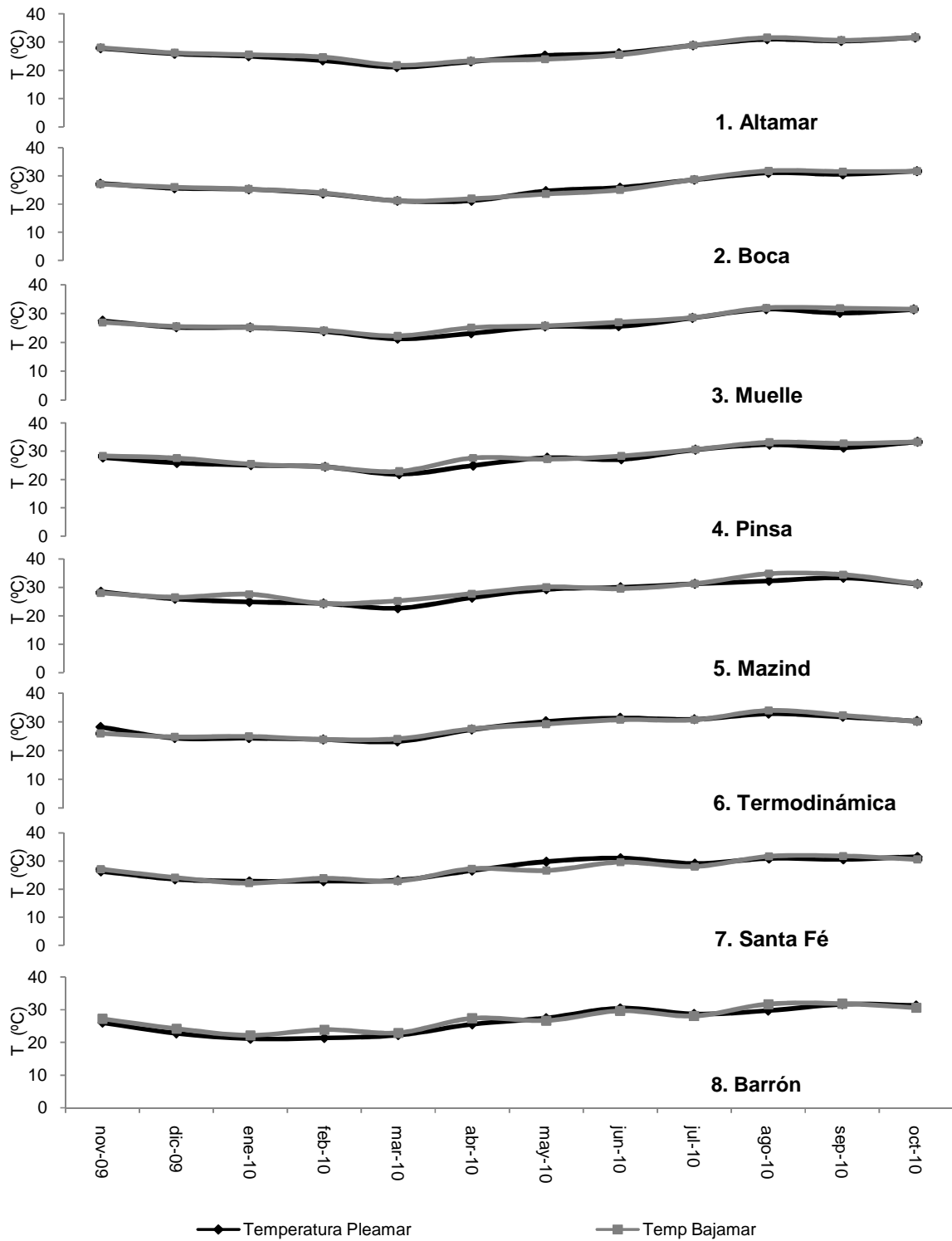


Figura9. Temperatura en la columna de agua en 8 sitios del Estero de Urías (noviembre de 2009 a diciembre de 2010).

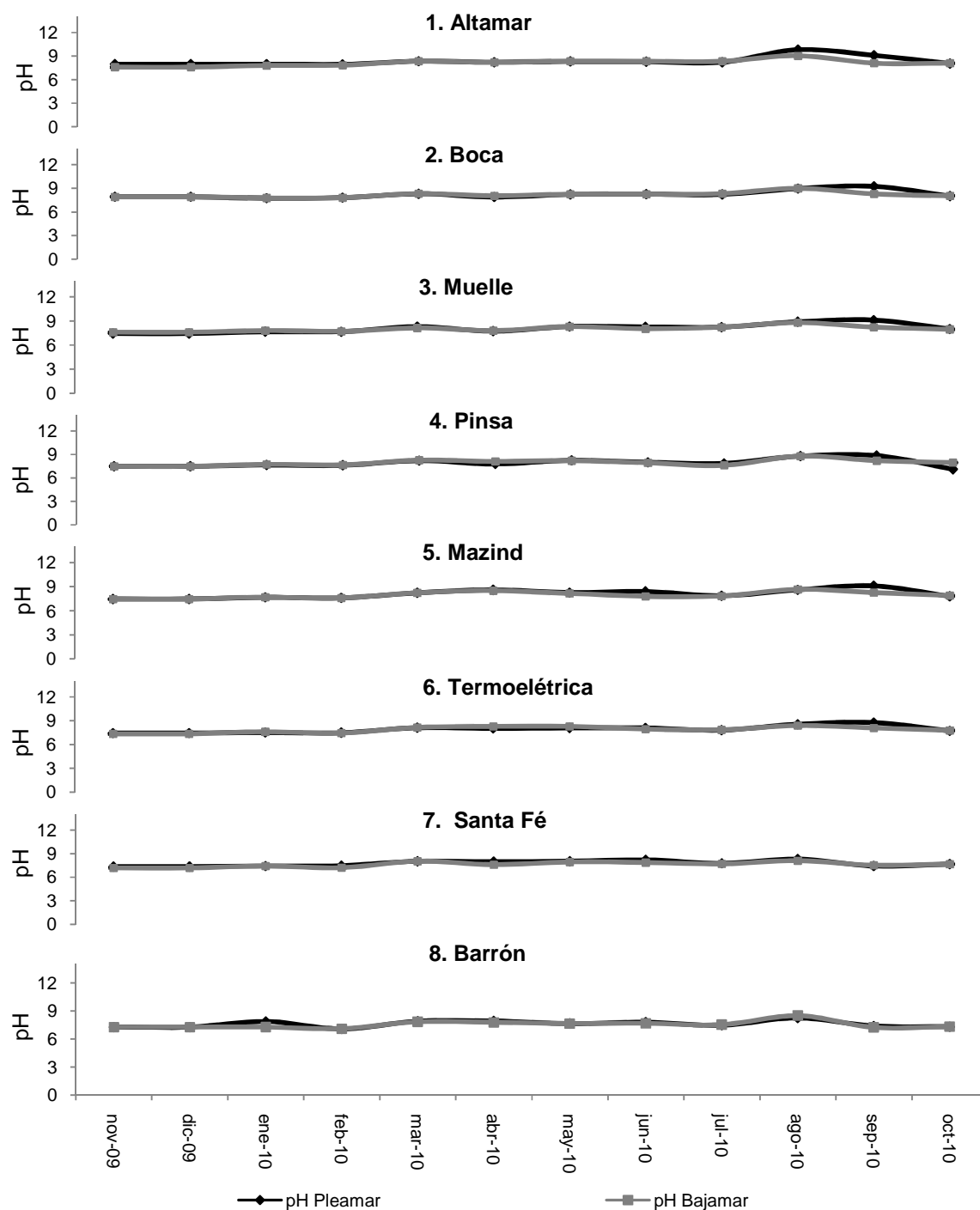


Figura10. Niveles de pH en la columna de agua en 8 sitios del Estero de Urías (noviembre de 2009 a diciembre de 2010).

El intervalo de concentraciones de OD registradas en los 8 sitios de monitoreo del Estero de Urías durante el año de muestreo, osciló entre 0.5 - 5.7 mg L<sup>-1</sup>. Las concentraciones de OD en la columna de agua del Estero de Urías mostraron un patrón de distribución espacial con valores decrecientes desde la zona externa (de 1.9 a 5.8 mg L<sup>-1</sup>) hacia el interior de la laguna (de 0.5 a 4.7 mg L<sup>-1</sup>) ( $P < 0.05$  ANOVA tres vías, prueba de Tukey para comparaciones entre grupos).

Las concentraciones de OD en la columna de agua del Estero de Urías presentaron valores significativamente más bajos durante los meses de verano (junio a agosto de 2010 en un intervalo de 0.5 a 3.8 mg L<sup>-1</sup>), que los valores registrados en primavera (marzo a mayo de 2010 en un intervalo de 1.3 a 4.9 mg L<sup>-1</sup>) y en los meses de otoño (noviembre de 2009, y octubre-septiembre de 2010 en un intervalo de 0.9 a 5.7 mg L<sup>-1</sup>). Las concentraciones de OD en el agua no presentaron diferencias significativas relacionadas con el nivel de la marea ( $P < 0.05$ ; ANOVA, dos vías).

### **Concentración de Sólidos suspendidos totales (SST) y materia orgánica particulada (MOP) en la columna de agua del Estero de Urías**

Las concentraciones de SST y MOP en el agua de mar del Estero de Urías, registradas de noviembre de 2009 a octubre de 2010, se presentan en la Figura 13. Los intervalos generales de concentración fueron de 2 a 171 mg L<sup>-1</sup> para los SST y de 2 a 100 % de MOP. Las concentraciones más altas de SST en la columna de agua del Estero de Urías se presentaron en los sitios 7 y 8 (intervalo de 10 a 162 mg L<sup>-1</sup>) ubicados en la zona más al interior de la laguna (Figura 1); las concentraciones intermedias en los sitios 4, 5 y 6 (intervalo de 4 a 171 mg L<sup>-1</sup>); y las concentraciones más bajas se hallaron en los sitios 1, 2 y 3, con un intervalo de 2 a 103 mg L<sup>-1</sup> ( $P < 0.05$ ; ANOVA de tres vías, prueba de Tukey para comparaciones entre grupos). No se encontraron diferencias significativas en las concentraciones de SST en agua, en los diversos puntos de muestreo del Estero de Urías, a lo largo del periodo anual de muestreo ( $P < 0.05$ ; ANOVA de tres vías).

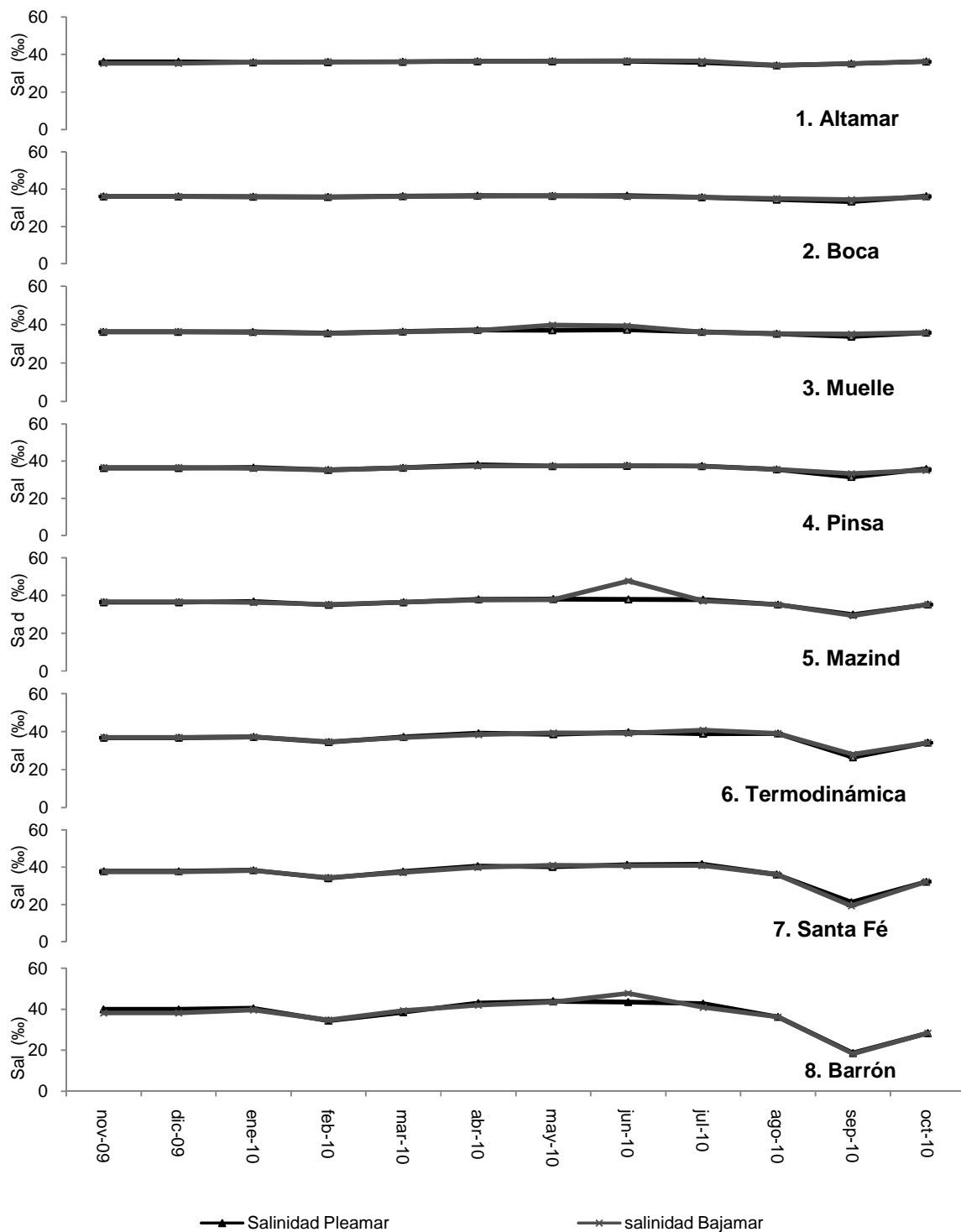


Figura11. Niveles de concentración de salinidad en la columna de agua en 8 sitios del Estero de Urías (noviembre de 2009 a diciembre de 2010).

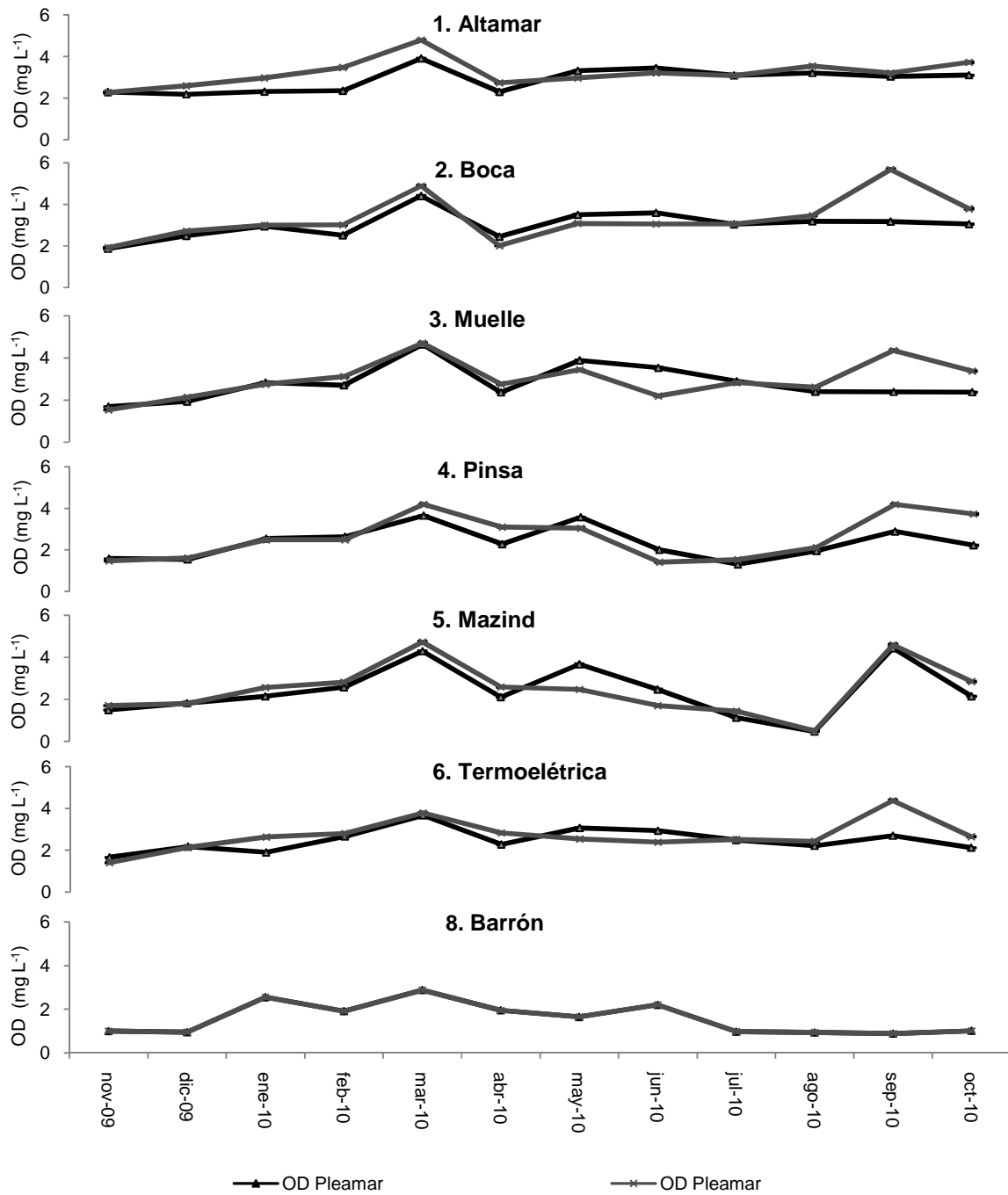


Figura12. Concentración de oxígeno disuelto en la columna de agua en 8 sitios del Estero de Urías (noviembre de 2009 a diciembre de 2010).

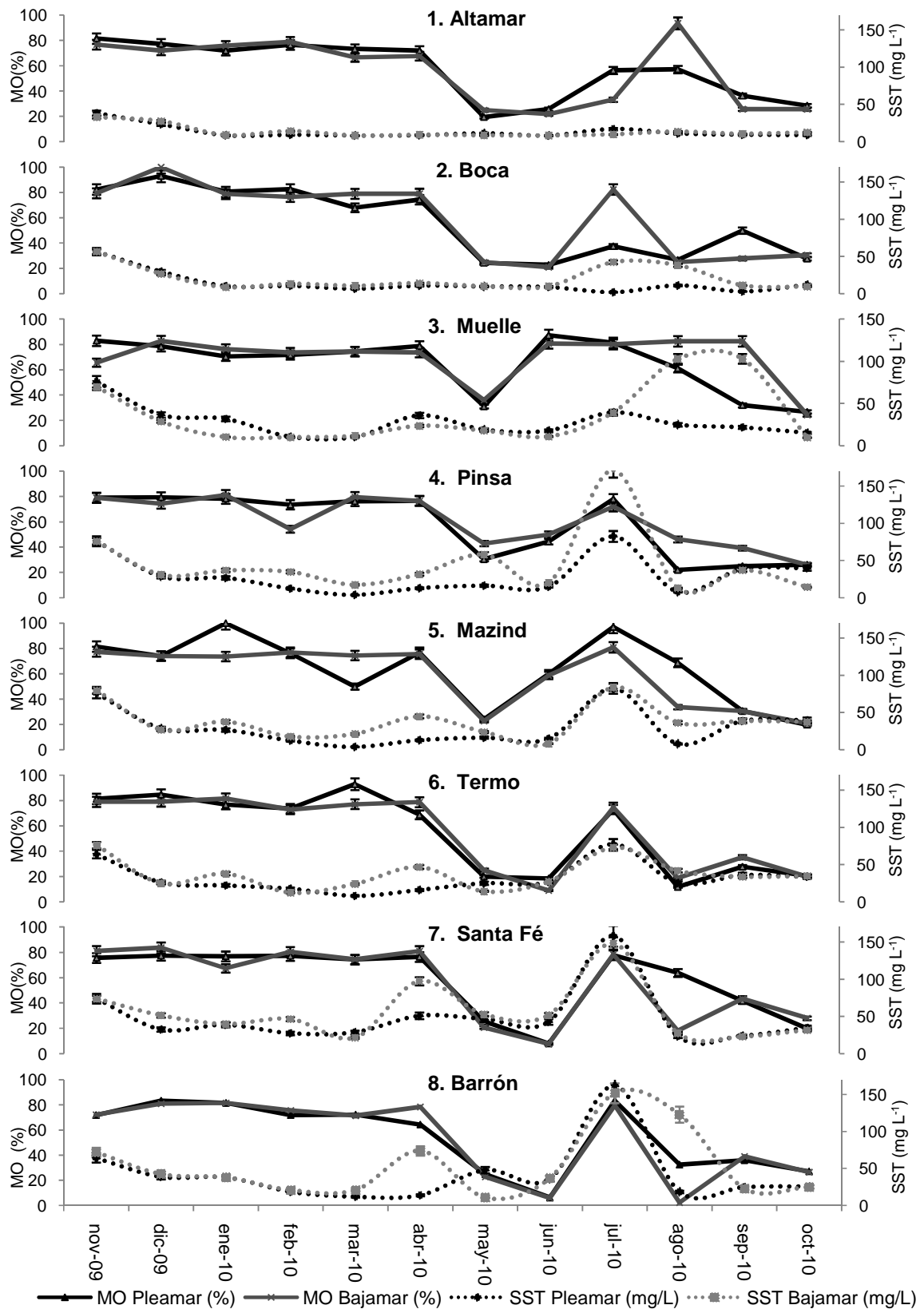


Figura 13. Contenido de materia orgánica (MO) en el material suspendido y concentración de sólidos suspendidos totales en la columna de agua, en el Estero de Urías (noviembre de 2009 a diciembre de 2010).

El ANOVA (tres vías;  $P < 0.05$ ) mostró que las concentraciones de SST en agua son significativamente menores durante la pleamar que en bajamar. De conformidad con el ANOVA (de tres vías;  $P < 0.05$ ; prueba de Tukey para comparaciones entre grupos) no existen diferencias significativas entre las concentraciones de MOP en agua a lo largo del Estero de Uría. No se encontraron diferencias significativas en las concentraciones de MOP en agua, en los diversos puntos de muestreo del Estero de Urías, a lo largo del periodo anual de muestreo (ANOVA de tres vías;  $P < 0.05$ ). No se encontraron diferencias estadísticamente significativas (ANOVA, de tres vías;  $P < 0.05$ ) en el contenido de MOP con relación a la altura de la marea.

#### **8.2.5. Correlaciones entre el $Hg_{\text{agua-p}}$ y $Hg_{\text{agua-d}}$ con parámetros fisicoquímicos del agua**

En la literatura se pueden encontrar trabajos que han presentado correlaciones positivas entre el Hg y la temperatura del agua en sistemas acuáticos naturales (e.g. Rothenberg et al., 2008). La temperatura se considera un factor que regula el ciclo del Hg, lo cual se ha asociado con la actividad microbiana y la producción de Hg orgánico (Callister y Winfrey, 1986; Winfrey y Rudd, 1990; Bodaly et al., 1993), el cual puede ser fácilmente absorbido por los organismos y fijarse, este proceso se desarrolla de manera óptima durante la temporada cálida en los cuerpos de agua (Callister y Winfrey, 1986). No obstante, en este trabajo no se encontraron correlaciones significativas ( $P < 0.05$ ) entre la temperatura y las concentraciones de Hg en el agua. En estudios realizados en aguas naturales, se pueden encontrar trabajos que registran correlaciones negativas entre el pH y las concentraciones de Hg (e.g. Benoit et al., 1999; Rothenberg et al., 2008). Esta correlación puede deberse a la difusión del Hg desde los sedimentos a través de las aguas intersticiales en condiciones relativamente ácidas (Benoit et al., 1999); o bien a la tendencia a incrementar el escape del Hg en fase vapor ( $Hg^0$ ) a pH altos (Watras et al., 1995). Se ha observado que a pH neutros, especies químicas volátiles de Hg orgánico pueden escapar de la columna de agua (Stumm y Morgan, 1996), lo



cual permite la disminución de la concentración de Hg en aguas superficiales. Aunque, se ha observado que una parte del Hg en ambientes estuarinos a pH típicos de lagunas costeras (neutro o ligeramente básico) se fija en las partículas debido a que es adsorbido principalmente por arcillas y óxidos de Fe con mayor facilidad (Clifford et al., 2010). Sin embargo, en este trabajo no se encontraron correlaciones significativas ( $P < 0.05$ ) entre el pH y las concentraciones de Hg en el agua.

El Hg puede formar enlaces complejos con componentes inorgánicos y orgánicos que conforman el material particulado suspendido y en esta fase las concentraciones de Hg suelen llegar a ser constantes, lo que refleja el equilibrio de adsorción entre la fase particulada y la disuelta (Meili, 1997), así como las correlaciones significativas que se han observado entre las concentración de sólidos suspendidos y el  $Hg_{\text{agua-p}}$  en otros estudios (e.g. Lillebø et al., 2010). No obstante, en este trabajo no se observó esta tendencia. En el material particulado el Hg puede ser adsorbido por oxihidróxidos de Fe y Mn, aunque comúnmente se encuentra asociado a la materia orgánica. La relación entre estas variables se puede presentar desde la entrada de estos componentes a ambientes acuáticos y ambientes terrestres de manera natural, ya que dicha relación está dominada por el secuestro de Hg por la materia orgánica particulada y disuelta, principalmente por enlaces complejos entre el Hg y sustancias húmicas (Bashkin, 2002). La captura del Hg por la materia orgánica, facilita la movilización del Hg desde suelos, a través de las aguas naturales y los sedimentos en sitios contaminados (Wallschlager et al., 1996). La formación de enlaces complejos entre materia orgánica y Hg pueden afectar su partición entre la fase particulada en sólidos suspendidos en el agua y la fase disuelta, además del secuestro en los sedimentos (Ravichandran, 2004). Por lo que, se pueden encontrar correlaciones positivas entre el Hg y la materia orgánica en el agua (e.g. Ravichandran, 2004). Sin embargo, como ocurrió con otras variables fisicoquímicas, en este trabajo no se encontraron correlaciones significativas entre el Hg y la materia orgánica particulada en el agua.

La salinidad puede afectar los sitios de secuestro de Hg de la materia orgánica en el material particulado, e.g. entre salinidades de 0 a 10 ‰, disminuye el Hg asociado a sustancias húmicas desde un 95 % a un 10 % (Leermakers et al. 1995). En aguas salinas el Hg suele formar enlaces complejos relativamente estables con el  $\text{Cl}^-$  (Horvat y Gibi, 2005), lo que podría reflejarse en correlaciones significativas entre la salinidad y el Hg. Sin embargo, no se encontraron correlaciones significativas entre la salinidad y las concentraciones de Hg en fase particulada y disuelta en el agua del Estero de Urías.

La ausencia de correlaciones significativas entre variables fisicoquímicas y las concentraciones de Hg en el agua en este trabajo, podría ser consecuencia del nivel de impacto que tienen las actividades antropogénicas locales, por lo que, se puede decir que influyen determinantemente sobre los niveles de concentración y distribución de este elemento en el agua del Estero de Urías.

Por otro lado, se realizó la determinación del coeficiente de partición que permite relacionar las concentraciones de Hg en fase particulada con la fase disuelta, no obstante, los resultados obtenidos no mostraron una tendencia clara, por lo que, los amplios intervalos en las concentraciones y la variabilidad encontrada está directamente relacionada con descargas provenientes de actividades antropogénicas desarrolladas en la zona de manera no puntual y en eventos aislados, que además no muestran una relación con las fases analizadas en este trabajo.

### 8.3. Núcleos sedimentarios del Estero de Urías

Se recolectaron 3 núcleos sedimentarios en el Estero de Urías el 15 de febrero de 2010. Las coordenadas de cada sitio de recolección y la longitud de cada núcleo se presentan en la Tabla 6.

Tabla 6. Coordenadas de recolección y longitud (cm) de los núcleos recolectados en el Estero de Urías.

Núcleo	Longitud del núcleo	Latitud	Longitud
Clementina I	36	23° 09' 34" N	106° 18' 07" O
Termoeléctrica	37	23° 12' 14" N	106° 22' 14" O
Clementina II	62	23° 08' 57" N	106° 18' 49" O

#### 8.3.1. Caracterización geoquímica de núcleos

Las concentraciones de materia orgánica, carbonato de calcio, y metales de referencia (Al, Fe, Ti, Li y Mn), así como la distribución porcentual de arenas, limos y arcillas de los tres núcleos analizados en este estudio se muestran en la Figura 14 en los perfiles obtenidos y en el intervalo de valores en la Tabla 7.

Los niveles de concentración hallados en este trabajo en los tres núcleos analizados en las distintas variables geoquímicas (MO, CaCO<sub>3</sub> y metales de referencia: Al, Mn, Fe, Li y Ti) analizadas son comparables a otros estudios realizados previamente en el Estero de Urías y otros cuerpos de agua costeros en el mundo (Tabla 8).

##### 8.3.1.1. Clementina I

#### Concentración de materia orgánica (MO) y carbonato de calcio (CaCO<sub>3</sub>)

Los perfiles de concentración de MO y CaCO<sub>3</sub> respecto a la profundidad mostraron una tendencia decreciente desde el fondo hacia la superficie del núcleo, aunque, en el perfil de concentraciones de CaCO<sub>3</sub> se puede observar un máximo

a los 15 cm, a partir del cual se observa una disminución hacia la superficie del núcleo.

Las concentraciones de MO en los sedimentos pueden variar a partir de una serie de factores que incluyen su descomposición por medio de microorganismos, la tasa de suministro (debido a la producción primaria, erosión de la cuenca de drenaje y otras fuentes) y la tasa de acumulación. Cuando los perfiles sedimentarios de MO son principalmente resultado de la descomposición bacteriana se puede encontrar el comportamiento típico de disminución de las concentraciones desde la superficie hacia las capas más profundas de la columna sedimentaria que muestra una tendencia de tipo exponencial (e.g. Sanders et al. 2006; Ruiz-Fernández et al., 2003). Sin embargo, en el núcleo Clementina I se observó una tendencia atípica, en la cual las concentraciones de MO aumentan con la profundidad, debido posiblemente al cambio en el aporte de material terrígeno, el cual probablemente incrementó mientras la MO se acumuló de manera regular.

### **Tamaño de grano**

El núcleo Clementina I presentó una mayor predominancia de material arcilloso (Figura 14a). El perfil mostró un comportamiento errático desde los sedimentos más profundos hasta los 15 cm, y a partir de ahí se observa un comportamiento relativamente homogéneo hasta los sedimentos superficiales. El perfil de distribución del porcentaje de arenas mostró una tendencia relativamente homogénea desde los sedimentos más profundos hasta los 15 cm, a partir de esta sección y hasta los sedimentos superficiales se observa una disminución del contenido de arenas, mientras que el perfil de limos mostró un comportamiento muy similar a las arcillas.

El comportamiento errático observado en los perfiles del contenido de arenas, limos y arcillas del núcleo Clementina I podría indicar cambios temporales de

suministro de material sedimentario en el sitio de muestreo, particularmente el comportamiento observado desde los 15 cm hasta la superficie.

### **Metales de referencia (Al, Fe, Ti, Li y Mn)**

En el núcleo Clementina I las concentraciones de Fe, Mn y Al presentan una tendencia a incrementar a partir de la parte media del núcleo (a los 16 cm), hasta los sedimentos superficiales, por debajo de esta sección las concentraciones son más bajas y se mantienen relativamente homogéneas. En el perfil de Ti se observa un comportamiento homogéneo en los sedimentos del fondo, una fluctuación de las concentraciones desde los 26 hasta los 15 cm de profundidad y a partir de este último punto hacia los sedimentos superficiales se observa un comportamiento relativamente homogéneo. El perfil de concentraciones de Li muestra un comportamiento errático del fondo hasta los 20 cm, a partir del cual se observa un comportamiento relativamente homogéneo.

### **8.3.1.2. Núcleo Termoeléctrica**

#### **MO y CaCO<sub>3</sub>.**

El perfil de concentraciones de MO respecto a la profundidad muestra valores que se incrementan desde los sedimentos más profundos hacia los superficiales, aunque el valor más elevado se encuentra en una zona subsuperficial a los 6 cm de profundidad. Las concentraciones de CaCO<sub>3</sub> presentaron un incremento a partir de los 15 cm hasta los sedimentos superficiales. Este cambio de concentración pudiera ser resultado del incremento en el depósito de material biogénico asociado a condiciones más marinas en el sitio de muestreo, sin embargo, este cambio en las concentraciones de CaCO<sub>3</sub> coincide con la reducción en la abundancia de arenas y el incremento en el de arcillas, lo cual podría indicar un arrastre de material terrígeno con un contenido más alto de CaCO<sub>3</sub> respecto al que se encontraba previamente en el sitio analizado.

### **Tamaño de grano**

Los sedimentos muestran mayor predominancia de arenas desde la parte más profunda del núcleo hasta los 6 cm de profundidad, a partir de donde se observa mayor abundancia del contenido de material fino (limos y arcillas). Particularmente el contenido de arcillas, muestra una tendencia creciente hacia la superficie a partir de los 5 cm de profundidad.

### **Metales de referencia (Al, Fe, Ti, Li y Mn)**

En el núcleo Termoeléctrica, el perfil de concentración de Fe se muestra relativamente homogéneo. El perfil de concentración de Mn muestra un comportamiento errático desde el fondo hasta los 26 cm de profundidad y entre la superficie y 10 cm de profundidad; y un comportamiento relativamente uniforme en la parte media (entre 10 y 25 cm; Figura 14b). En el perfil de concentraciones de Al se observan una zona relativamente homogénea, entre el fondo y la parte media del núcleo y un aumento en las concentraciones entre los 10 y 26 cm y un comportamiento errático en los sedimentos superficiales (entre la superficie y 9 cm de profundidad). El perfil de concentraciones de Li muestra una tendencia relativamente homogénea en la mayor parte de las secciones analizadas, a excepción de los máximos de concentración observados a 31 cm y 3 cm de profundidad.

La tendencia en la mayoría de los metales analizados sugieren un aporte permanentemente constante respecto a la composición del material terrígeno que es arrastrado hasta el sitio de muestreo con variaciones mínimas. El comportamiento errático observado en las concentraciones del Mn, podrían mostrar cambios temporales en el aporte de este elemento, ya que las concentraciones se incrementan hasta un 200% de una sección a otra, probablemente asociado a eventos de lluvias y la influencia de corrientes con alta velocidad que arrastra material desde sitios de acumulación de Mn al interior de la

laguna, los cuales han sido registrados previamente por Soto-Jiménez (1998) y Green-Ruiz (2000).

### **8.3.1.3. Núcleo Clementina II**

#### **MO y CaCO<sub>3</sub>**

El perfil de concentraciones de MO presentó un comportamiento uniforme desde los sedimentos del fondo hasta los 39 cm, a partir de donde se observa un comportamiento más errático, lo que podría indicar cambios intermitentes de suministro de material proveniente del entorno, e.g. desde la granja acuícola aledaña que aporta concentraciones elevadas de MO (Ruiz-Fernández, 1995).

El perfil de concentraciones de CaCO<sub>3</sub> mostró una tendencia decreciente hacia los sedimentos superficiales, esto último puede estar relacionado con un incremento de material orgánico posiblemente asociado a las actividades de la granja acuícola aledaña (Figura 14c).

#### **Tamaño de grano**

Los sedimentos del núcleo Clementina II son predominantemente limosos (Tabla 7). En el perfil del contenido de arenas se puede observar un comportamiento errático a partir de los 50 cm hasta la superficie; mientras que los perfiles del contenido de arcillas y de limos presentan un comportamiento errático, particularmente en el perfil de arcillas se observa un pico máximo a los 30 cm y el los limos un pico con el valor más bajo a los 50 cm lo que indica un cambio en la composición del tamaño de grano de esta sección que contrasta con el perfil de arenas. El comportamiento errático del contenido de arcillas, limos y arenas podría indicar cambios temporales en el tipo de sedimentos suministrados al sitio de muestreo, posiblemente relacionado con las actividad acuícola cercana.

#### **Metales de referencia (Al, Fe, Ti, Li y Mn)**

Los perfiles de concentración de Al, Fe, Li y Mn respecto a la profundidad, presentaron un comportamiento errático desde el fondo hasta la superficie, sin un patrón claramente definido respecto a la profundidad. El Ti presentó un comportamiento homogéneo hasta los 23 cm, a los 18 cm se observó un máximo de concentración y después disminuyó hacia la superficie hasta niveles comparables con los sedimentos del fondo.

Es posible que el comportamiento errático observado en las concentraciones de la mayoría de los metales de referencia (Al, Fe, Li y Mn) se relacione con cambios temporales en el suministro de sedimentos ocasionados por la operación de la granja acuícola San Jorge, que podría arrastrar material sedimentario a través del canal de descarga proveniente de los estanques de cultivo.

#### **8.3.1.4. Diagénesis**

Un proceso sedimentario que involucra a su vez procesos de origen biológico, químico y físico importante en el comportamiento de los metales en la columna sedimentaria que puede ser apreciado al analizar distintas variables geoquímicas es la diagénesis (e.g. pH, potencial redox, concentraciones de Fe y Mn). Particularmente, la mineralización de la MO durante la diagénesis temprana, es uno de los procesos más importantes que determinan el destino de los metales pesados (Lens, 2005). En consideración a esto, cabe decir que la MO en los sedimentos puede ser alterada por procesos biológicos (ingestión de sedimentos por gusanos), físicos (desección compactiva de los fangos de arcillas) y bioquímicos (descomposición microbiana) (Tissot y Welte, 1978; Hunt, 1979). La mineralización de la MO trae consigo cambios en las condiciones redox, produciendo una serie de reacciones en secuencia considerando una sucesión de aceptores de electrones u oxidantes; en las capas más superficiales el oxígeno suele ser el primario (diagénesis óxica), posteriormente en capas subsuperficiales donde el oxígeno tiende a disminuir considerablemente, la descomposición de la MO continúa a través de otros oxidantes secundarios, lo que se conoce como



diagénesis subóxica (zona de reducción de nitratos y zona de reducción de óxidos metálicos:  $\text{NO}^3$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{FeOOH}$ ) y después de agotados estos oxidantes, en los sedimentos más profundos se presenta la diagénesis anóxica (zona de sulfato-reducción y reducción de carbonatos) (Chester, 2000; Lens et al, 2005).

El rol de los oxihidróxidos de Fe y Mn como oxidantes secundarios y su consecuente reducción, trae como resultado la movilización y difusión de estos metales a través de aguas intersticiales en la columna sedimentaria hacia la superficie o hasta la zona óxica, lo que produce nuevamente su precipitación como oxihidróxidos de Fe y Mn (Tessier et al., 1996). Esto puede producir la adsorción de metales como el Hg, lo que es considerado un fenómeno fisicoquímico común en los sedimentos (Calvert, 1976). Por lo que, estas reacciones que involucran la disolución y precipitación de Fe y Mn, pueden producir una alteración significativa en los perfiles de concentración del Hg, lo que puede ser confundido como un incremento resultado de una fuente de contaminación, por ello es necesario distinguir entre un comportamiento producido por diagénesis y un proceso que resulta de la contaminación de origen antrópico.

Relacionar el incremento en las concentraciones de Fe y Mn en los sedimentos superficiales de un núcleo, asumiendo que se presenta una acumulación de metales por diagénesis es comúnmente utilizado en la literatura (e.g. Ruiz-Fernández et al., 2007; 2009). No obstante, en este trabajo no se observaron tendencias en los perfiles de Fe y Mn que pudieran estar relacionadas con procesos de diagénesis y captura de Hg en los tres núcleos sedimentarios, ya que en ninguno de los núcleos se observó algún incremento en las concentraciones de estos dos metales en los sedimentos de capas superiores.

### **8.3.2. Concentración de $^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$**

Las concentraciones de  $^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$  en los núcleos sedimentarios Clementina I, Termoeléctrica y Clementina II se presentan en la Figura 14a, 14b y 14c.

#### **8.3.2.1. Núcleo Clementina I**

La distribución de las actividades de  $^{210}\text{Pb}_{\text{tot}}$  respecto a la profundidad muestra una tendencia decreciente desde la superficie hasta los 23 cm de profundidad; a partir de los 25 cm de profundidad se observa un máximo de actividad del  $^{210}\text{Pb}$ , la cual decrece hacia la sección más profunda.

#### **8.3.2.2. Núcleo Termoeléctrica**

El perfil de actividades de  $^{210}\text{Pb}_{\text{tot}}$  en los sedimentos respecto a la profundidad muestra una distribución homogénea entre la superficie y la sección a 3 cm de profundidad, por debajo de la cual se observa una tendencia decreciente hacia el fondo del núcleo.

#### **8.3.2.3. Núcleo Clementina II**

El perfil de concentraciones en núcleo Clementina II de  $^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$  respecto a la profundidad muestra las actividades más elevadas en los sedimentos localizados entre la superficie y la sección a 10 cm de profundidad, por debajo de la cual las actividades de  $^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$  son relativamente uniformes.

#### **8.3.2.4. Comparación del $^{210}\text{Pb}_{\text{tot}}$ con otros estudios**

Cabe mencionar que las actividades del  $^{210}\text{Pb}_{\text{tot}}$  en los tres núcleos son más bajas que otras regiones del mundo (e.g. Díaz-Asencio et al. 2009; Carvalho-Gomes et al. 2009; Di Gregorio et al. 2007), aunque son comparables con estudios previos realizados a nivel regional y local (Ruiz-Fernández et al. 2009a; Tabla 8).

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

Ninguno de los núcleos analizados en este estudio, en las secciones más profundas como es de esperarse llegó al valor de  $^{210}\text{Pb}_{\text{base}}$ , por ello, para el cálculo del  $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$  ( $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}} = ^{210}\text{Pb}_{\text{tot}} - ^{210}\text{Pb}_{\text{base}}$ ) en cada núcleo, se utilizó el valor de  $2.68 \pm 0.06 \text{ Bq kg}^{-1}$ , que fue tomado a partir de un estudio realizado previamente en el Estero de Urías (Ruiz-Fernández et al., 2009; Ruiz-Fernández y Hillarie-Marcel, 2009). El  $^{210}\text{Pb}_{\text{base}}$  corresponde exclusivamente a la porción que queda atrapada entre los intersticios de los sedimentos, es decir, la fracción que no logró salir hacia la atmósfera y siguió el decaimiento radiactivo *in situ* desde su progenitor el  $^{222}\text{R}$  atrapado en el suelo, por lo que, el  $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$  representa a la porción que se emitió hacia la atmósfera, generalmente contenida en un metro de profundidad del suelo superficial (Baskaran, 2011).

Las actividades del  $^{210}\text{Pb}_{\text{exc}}$  en el núcleo Clementina I se hallaron en un intervalo de  $8 - 32 \text{ Bq kg}^{-1}$ , en el núcleo Termoeléctrica de  $11 - 29 \text{ Bq kg}^{-1}$  y el núcleo Clementina II de  $22 - 55 \text{ Bq kg}^{-1}$ . Las actividades de  $^{210}\text{Pb}$  halladas en los núcleos Clementina I y Termoeléctrica son consistentes con los valores reportados en estudios previos realizados en la región (e.g. Ruiz-Fernández et al., 2002; Ruiz-Fernández et al., 2009); a diferencia del núcleo Clementina II, cuya actividades de  $^{210}\text{Pb}$  son considerablemente más altas. Esto puede deberse a que se observa un mayor contenido de MO y mayor abundancia de tamaño de grano fino en el núcleo Clementina II que los otros dos núcleos analizados.

### 8.3.2.6. Fechado con $^{210}\text{Pb}$

La geocronología con  $^{210}\text{Pb}$  se desarrolló a partir del modelo Flujo Constante-Sedimentación constante (CFCS por su siglas en inglés), bajo la suposición básica de que tanto el suministro atmosférico de  $^{210}\text{Pb}$  como la tasa de acumulación másica ( $\text{g cm}^{-2} \text{ año}^{-1}$ ) son constantes. La correlación significativa ( $P < 0.05$ )

observada entre los valores logarítmicos de  $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$  y la masa acumulada ( $\text{g cm}^{-2}$ ) en cada uno de los tres núcleos ( $r > 0.9$ ) confirmó el cumplimiento de la suposición básica del modelo CFCS en cada caso.

El perfil de  $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$  respecto a la profundidad másica de los núcleos Clementina I y Clementina II mostraron dos segmentos lineales con pendientes significativamente distintas ( $P < 0.05$ ); lo cual implica que cada uno de los segmentos del perfil cuenta con una tasa de acumulación másica promedio distinta (Figura 15). En el núcleo Clementina I, el segmento más superficial (de 0 a 25 cm de profundidad) presentó una tasa de acumulación másica promedio de  $0.45 \text{ g cm}^{-2} \text{ a}^{-1}$ , y una tasa de acumulación sedimentaria promedio de  $1.12 \text{ cm a}^{-1}$ ; y el segundo (26 a 33 cm de profundidad) fue de  $0.18 \text{ g cm}^{-2} \text{ a}^{-1}$  y  $0.34 \text{ cm a}^{-1}$ , respectivamente. En el núcleo Clementina II, el segmento más reciente (superficie a 40 cm de profundidad) mostró una tasa de acumulación másica promedio de  $0.78 \text{ g cm}^{-2} \text{ a}^{-1}$  y una tasa de acumulación sedimentaria promedio de  $1.5 \text{ cm año}^{-1}$ ; en tanto que en el segmento más profundo (40 a 62 cm de profundidad) los valores fueron  $1.04 \text{ g cm}^{-2} \text{ a}^{-1}$ , y  $1.9 \text{ cm a}^{-1}$ , respectivamente.

El núcleo Termoeléctrica presentó una tasa de acumulación másica promedio de  $1.56 \text{ g cm}^{-2} \text{ a}^{-1}$  y una tasa de acumulación sedimentaria promedio de  $1.34 \text{ cm a}^{-1}$ . La cronología con  $^{210}\text{Pb}$  demostró que los sedimentos contenidos en los tres núcleos son jóvenes, con edades de formación (hasta la sección más profunda de cada núcleo) de 46 años para Clementina I (i.e. 1964); 28 años para Termoeléctrica (i.e. 1982) y 30 años para Clementina II (i.e. 1980).

Se observa que en los dos núcleos recolectados en los alrededores de la granja acuícola San Jorge, (núcleos Clementina I y Clementina II) se observa un cambio en las tasas de sedimentación a mediados de la década de 1980. Si se considera que la granja San Jorge empezó a operar en el año de 1982, es posible que el cambio en la tasa de sedimentación registrado en ambos núcleos esté asociado

con la construcción y los inicios de operación de esta, lo que permitiría validar el fechado obtenido.

### **8.3.3. Concentración de Hg en núcleos sedimentarios**

Los perfiles de las concentraciones de Hg en los núcleos recolectados en el Estero de Urías se presentan en la Figura 14a, 14b y 14c y los intervalos de concentraciones halladas para cada variable determinada se presentan en la Tabla 7.

#### **8.3.3.1. Núcleo Clementina I**

Las concentraciones de Hg en el núcleo Clementina I presentaron un intervalo de 4 a 87 ng g<sup>-1</sup>. Los valores más altos se observaron en los sedimentos superficiales y las concentraciones más bajas a los 5 cm. Las concentraciones de Hg en este núcleo muestran una distribución homogénea por debajo de 5 cm de profundidad; y una tendencia creciente desde esta profundidad hacia la superficie (Figura14a).

#### **8.3.3.2. Núcleo Termoeléctrica**

En el núcleo Termoeléctrica se encontró un intervalo de concentraciones de 106 a 239 ng g<sup>-1</sup>, el valor más bajo se encontró a los 12 cm y el más elevado se encontró en la parte media a los 18 cm. Las concentraciones de Hg en los sedimentos del núcleo Termoeléctrica se presentan relativamente uniformes por debajo de la sección que corresponde a los 11 cm de profundidad, solamente se puede observar un pico formado por el valor más alto encontrado en este núcleo (240 ng g<sup>-1</sup>). Por encima de 11 cm de profundidad se observa una tendencia creciente hacia la superficie, con un máximo de concentración de Hg (207 ng g<sup>-1</sup>) a los 3 cm de profundidad. La concentración más baja fue de 106 ng g<sup>-1</sup>.

#### **8.3.3.3. Núcleo Clementina II**

El valor más bajo en este núcleo fue de  $7 \text{ ng g}^{-1}$  y el más alto de  $188 \text{ ng g}^{-1}$ , encontrados a los 60 y a los 55 cm, respectivamente. Las concentraciones de Hg en el núcleo Clementina II presentan una distribución errática, aunque se puede observar que los valores máximos de concentración se encuentran localizados en la parte más profunda del núcleo (entre 42 y 57 cm de profundidad).

#### **8.3.3.4. Comparación de las concentraciones de Hg entre los tres núcleos analizados y de las tendencias encontradas**

Las concentraciones de Hg entre los tres núcleos analizados presentaron diferencias estadísticamente significativas (Kruskal-Wallis). Las concentraciones de Hg en los tres núcleos analizados presentaron intervalos de concentraciones en sedimentos de comparables a más bajos a estudios previos realizados a nivel local y regional (e.g. Jara-Marini et al. 2008; Ruiz-Fernández et al. 2009; Tabla 8), así como en estudios realizados en otras partes del mundo en las cuales se pueden encontrar actividades antropogénicas similares a las halladas a nivel local (e.g. Tabla 8).

Las concentraciones de Hg en el núcleo Clementina I mostraron una tendencia creciente desde los sedimentos subsuperficiales hasta los sedimentos superficiales, similarmente a lo que se observa en estudios previos. Sin embargo, las concentraciones de Hg encontradas en el núcleo Clementina I, fueron relativamente más bajas que las observadas en estudios previos realizados en la localidad (Jara-Marini et al., 2008; Ruiz-Fernández et al., 2009).

Al comparar las concentraciones de Hg con valores de referencia para conocer el grado de toxicidad con el cual pueden asociarse los sedimentos de los núcleos analizados (Buchman, 2008) se puede observar que el núcleo Clementina I presentó concentraciones más bajas que el valor de referencia TEL (Threshold Effect Limit) de  $130 \text{ ng g}^{-1}$  que se refiere a la concentración por debajo de la cual

rara vez se observan efectos adversos para la biota; sin embargo el núcleo Termoeléctrica en la totalidad de las secciones analizadas se presentan valores que sobrepasan este valor de referencia, por lo que, este sitio se puede considerar como de mayor vulnerabilidad para la biota. Asimismo, en el núcleo Clementina II se observaron valores que sobre pasan el umbral TEL en los sedimentos del fondo (en las secciones: 45, 47, 52-55 y 62; que corresponden a un periodo de edad de 1977 a 1987).

#### **8.3.4. Relación de las concentraciones de Hg con otros componentes geoquímicos en el sedimento**

Con el propósito de conocer la relación entre las concentraciones de Hg y otros componentes geoquímicos del sedimento (Al, Li, Fe, Mn, MO, CaCO<sub>3</sub> y el tamaño de grano) se realizó un análisis de correlación Pearson. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 9.

##### **Núcleo Clementina I**

En el núcleo Clementina I, las concentraciones de Hg no presentaron correlaciones estadísticamente significativas ( $P < 0.05$ ) con ninguno de los demás componentes geoquímicos analizados en el sedimento.

##### **Núcleo Termoeléctrica**

En el núcleo Termoeléctrica se encontró solamente una correlación estadísticamente significativa negativa ( $P < 0.05$ ), entre las concentraciones de Hg y de CaCO<sub>3</sub> en el sedimento.

##### **Núcleo Clementina II**

En el núcleo Clementina II se encontraron correlaciones estadísticamente significativas ( $P < 0.05$ ) entre las concentraciones de Hg con Ti, Mn y  $\text{CaCO}_3$  ( $r = -0.27, 0.28$  y  $0.37$ , respectivamente).

De acuerdo con la literatura (e.g. Loring y Rantala, 1992) el  $\text{CaCO}_3$  es un componente sedimentológico que puede actuar como diluyente de metales pesados en los sedimentos, por lo que, se esperan correlaciones negativas entre este componente y el Hg como se observa en el núcleo Termoeléctrica, sin embargo, explicar la correlación positiva hallada en el núcleo Clementina II entre estas dos variables puede resultar complicado, por lo que, es probable que la coincidencia de dos procesos sedimentológicos simultáneos entre el Hg y el  $\text{CaCO}_3$  provoquen una correlación entre estas dos variables.

Se sabe que el  $\text{CaCO}_3$  puede ser de origen principalmente autigénico (formación *in situ*, precipitación directa del agua de mar, procesos del suelo marino) y/o biogénico (organismos que secretan  $\text{CaCO}_3$  o que lo utilizan para formar sus exo o endo esqueletos) su presencia en la columna sedimentaria es indicativa de procedencia de material terrígeno, de origen biogénico o de un evento climático (Loring y Rantala, 1992), es muy probable que el arrastre de material terrígeno proveniente de las inmediaciones que se ha incrementado en los últimos años debido a las actividades humanas provoca una dilución del material proveniente de la zona media de la laguna, donde se puede encontrar actividades urbano-industriales más intensas (con mayor aporte de Hg) y a su vez de condiciones predominantemente marinas, que arrastra material con mayor concentración de carbonato de calcio. Lo anterior puede producir una disminución de las concentraciones de las dos variables hacia los sedimentos superficiales y por lo tanto una correlación positiva.

En relación a lo anterior, en el núcleo Clementina II se puede observar una correlación negativa entre el Hg y Ti que indica que ambos elementos provienen



de fuentes distintas, el Ti es un elemento de origen terrígeno y muestra un perfil que refleja una tendencia inversa a la del Hg, lo que podría indicar un cambio en la fuente de suministro de material sedimentario y un posible efecto de dilución en las concentraciones de Hg hacia los sedimentos más superficiales en el núcleo Clementina II debido muy posiblemente a un mayor aporte terrígeno. Por su parte, la correlación positiva entre las concentraciones de Hg y Mn, podrían deberse a que ambos elementos se asocian comúnmente en los sedimentos (Turner 2000), ya que los oxihidróxidos de Mn pueden capturar metales pesados por adsorción (Chester, 2000), aunque particularmente en este núcleo se observa una disminución de las concentraciones de Mn hacia la superficie posiblemente porque el material que es transportado desde zonas con condiciones más marinas y óxicas que permiten la fácil precipitación de oxihidróxidos de Mn, se diluye por el transporte de material más terrígeno desde las inmediaciones.

#### **8.3.5. Factor de enriquecimiento en núcleos sedimentarios**

Para poder distinguir si las concentraciones de Hg son originadas por contaminación antropogénica o por el suministro natural debido al arrastre de sedimentos, se requiere realizar un procedimiento de normalización que permita compensar las variaciones de tamaño de grano (lo cual contribuye determinadamente en la captura de Hg y otros metales pesados; Coquery y Welbourn, 1995) y de la mineralogía, que pueden estar relacionadas con cambios en el origen y suministro de sedimentos (Loring y Rantala, 1992), posiblemente ocasionados por cambios en el paisaje, el uso del suelo y procesos erosivos. La normalización de las concentraciones de un metal contaminante mediante el uso de un metal de referencia está basada en el principio de que el metal de referencia representa cierta fracción mineral del sedimento e.g. el uso de Al como proxy de las variaciones de la fracción de aluminosilicatos que conforman primordialmente a las arcillas, o el Li como un proxy de micas y minerales arcillosos (Loring, 1990). Por lo que, se considera que el metal de referencia utilizado para normalizar tiene un flujo permanente desde el suelo hasta los sedimentos, con un comportamiento

conservativo (i.e. las concentraciones del metal de referencia debido a descargas de origen antrópico o por diagénesis son despreciables; Loring y Rantala, 1992).

Tabla 7. Intervalo de concentraciones de Hg, metales de referencia (Al, Fe, Ti, Li y Mn) y otras variables geoquímicas, actividad de  $^{210}\text{Pb}$  tamaño de grano y distribución de tamaño de grano (%), en núcleos recolectados en el Estero de Urías.

Variable	Clementina I (n = 34)		Termoeléctrica (n = 37)		Clementina II (n = 62)	
	Mín	Máx	Mín	Máx	Mín	Máx
CaCO <sub>3</sub> (%)	< 1	54	1	7	4	12
MO (%)	3	10	3	12	5	15
Arenas (%)	< 1	13	38	74	1	48
Limos (%)	< 1	50	3	26	50	92
Arcillas (%)	40	96	19	46	2	19
Al (%)	1	5	1	3	1	4
Fe (%)	2	5	1	3	2	4
Ti (mg g <sup>-1</sup> )	3	5	2	5	2	6
Li (µg g <sup>-1</sup> )	9	23	6	13	15	34
Mn (µg g <sup>-1</sup> )	169	433	153	264	163	330
$^{210}\text{Pb}$ (Bq kg <sup>-1</sup> )	13	35	17	35	27	50
Hg (ng g <sup>-1</sup> )	4	87	106	239	7	188

El factor de enriquecimiento (FE) es un procedimiento matemático que permite comparar el nivel de contaminación por metales pesados entre sitios de muestreo (muestras de sedimento superficial) o entre los estratos de un núcleo sedimentario, a partir del cálculo de la proporción entre la concentración del metal en cada muestra y la concentración natural de este metal; ambas concentraciones,

normalizadas por la concentración de un metal de referencia, de conformidad con la siguiente ecuación (Glasby y Szefer, 1998):

$$FE = \frac{[Me]_{muestra} / [Mr]_{muestra}}{[Me]_{base} / [Mr]_{base}}$$

Donde: “Me” es la concentración del metal, “Mr” es la concentración del metal de referencia.

El FE obtenido se puede comparar con una escala que indica el grado de contaminación por el metal de interés en el sitio en cuestión como la sugerida por Sutherland (2000):

- a) FE < 2 No contaminado o mínimamente contaminado
- b) FE 2 – 5 Moderadamente contaminado
- c) FE 5 – 20 Significativamente contaminado
- d) FE 20 – 40 Fuertemente contaminado
- e) FE > 40 Extremadamente contaminado

El núcleo Clementina I presentó valores de FE inferiores a 1, el núcleo Termoeléctrica presentó un intervalo de FE de 3 a 7 y el núcleo Clementina II presentó un intervalo de FE de < 1 a 4 (Figura 16). De acuerdo con la clasificación de Sutherland (2000), los valores encontrados del FE para el núcleo Clementina I sugieren ausencia de contaminación o mínima contaminación por Hg, lo cual indica que este sitio de muestreo se encuentra ubicado en una zona dentro del Estero de Urías no expuesta a la contaminación por Hg.

En el núcleo Termoeléctrica de FE se observó que la mayor parte de las secciones se encuentran dentro de un intervalo moderadamente enriquecido o moderadamente contaminado por Hg (FE=2 a 5) y se observaron cuatro secciones significativamente contaminadas por Hg (correspondientes a 1983, 1984, 1988 y 1996). El núcleo Termoeléctrica fue obtenido en la parte media del Estero de Urías, la cual se encuentra expuesta a la descarga principal de aguas de

enfriamiento de la planta Termoeléctrica, a las descargas provenientes de la zona más densamente urbanizada e industrializada y a los residuos generados por el desarrollo de las actividades portuarias. Los cuatro valores máximos de FE observados entre 1980 y 1990 pudieran estar relacionados con eventos puntuales no documentados, tales como un mayor arrastre de contaminante por escorrentía debido a lluvias torrenciales, resuspensión por dragado o descargas incidentales. La sección correspondiente al año de 1996 con un valor de FE < 5 (Figura 16).

En el núcleo Clementina II, las secciones superficiales (1997 al 2009) mostraron un mínimo enriquecimiento; sin embargo, en los sedimentos de la parte media y del fondo se encontraron algunas secciones (entre 1984 y 1996) que muestran contaminación moderada por Hg. Estos máximos en los valores de FE comienzan a observarse en sedimentos acumulados a partir de mediados de la década de 1980 y coinciden con el periodo de la ampliación de la planta termoeléctrica de Mazatlán (la termoeléctrica fue construida en 1966 con una unidad generadora cuya capacidad es de 39 000 kW, en 1976 y hasta principios de los 80's, se instalaron dos unidades generadoras adicionales con capacidad de 616 000 kW; (SEMARNAT, 2004); con la ampliación de la planta termoeléctrica probablemente el radio de impacto incrementó a principios de los 80's, lo cual puede ser la razón por la cual se observa un incremento en las concentraciones de Hg en el núcleo Clementina II de la sección más profunda hasta secciones superiores que corresponden a un intervalo de 1984 a 1992. No obstante, estos altos valores de FE se observen de manera intermitente, lo cual implica que si bien existe una fuente de Hg al ambiente a partir de mediados de 1980, existen factores no específicos que regulan el suministro eventual de Hg a los sedimentos en el sitio de recolección del núcleo Clementina II, entre los cuales pudieran incluirse vertimientos incidentales, descarga de desechos por maniobras de mantenimiento o reparaciones en la zona industrial, incremento de la escorrentía o de la influencia de las corrientes por eventos de tormenta, etc.

Tabla 8. Valores de variables geoquímicas (MO, CaCO<sub>3</sub>, Al y Fe en %, Ti en mg g<sup>-1</sup>, Li y Mn en µg g<sup>-1</sup>), <sup>210</sup>Pb (Bq kg<sup>-1</sup>) y Hg (ng g<sup>-1</sup>) en sedimentos costeros de distintas partes del mundo.

Lugar	MO	CaCO <sub>3</sub>	Al	Fe	Ti	Li	Mn	Hg	<sup>210</sup> Pb	Tipo	Referencia
Bahía de Cádiz y Sancti, España	6 - 16	10 - 35	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	101 - 506	100 - 1700	n.a.	NC to C	Rodríguez-Barroso et al. (2010)
Estuario Sado, Portugal	< 1 - 10	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	3 - 540	n.a.	n.a.	Lillebø, et al.(2011)
Estuario Ulhas, India	3 - 5	n.a.	3 - 11	4 - 11	n.a.	n.a.	500 - 12000	50 - 17560	54 ± 11	NC to C	Ram et al.(2003)
Estuario Sagua, Cuba	n.a.	n.a.	3	4	3	n.a.	n.a.	1840 ± 90	62 ± 7	C	Díaz-Asencio et al.(2009)
Estuario La Plata, Argentina	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	265 - 408	n.a.	Di Gregorio et al.(2007)
Bahía Sepetiba y Ribeira, Brasil	n.a.	n.a.	3 - 10	2 - 6	3 - 7	n.a.	227 - 872	n.a.	100 - 200	n.a.	Carvalho-Gomes et al. (2009)
Estuario de Coatzacoalcos, Mexico	1 - 2	< 1	5 - 8	3 - 5	n.a.	n.a.	376 - 887	n.a.	20 - 32	n.a.	Ontiveros-Cuadras et al.(2012)
Gulfo de Tehuantepec, Mexico	< 1 - 5	n.a.	1 - 7	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	10 - 1060	n.a.	NC to MC	Ruelas-Inzunza et al.(2009)
Laguna La Paz, Mexico	< 1	22	4	1	4	11	200	n.a.	119	n.a.	Ruiz-Fernández et al.(2009b)
Bahía de Guaymas, Mexico	1 - 2	17 - 28	7 - 8	1 - 2	n.a.	n.a.	150 - 200	18 - 23	n.a.	NC	Kot et al.(1999)
Ohira, Mexico	2 - 12	n.a.	3 - 11	1 - 4	n.a.	n.a.	90 - 386	300 - 2300	n.a.	MC to C	Green-Ruiz et al.(2005)
Chiricahueto, Mexico	12 - 27	3 - 8	4	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	50 - 300	2 - 5	MC	Ruiz-Fernández et al.(2009a)
Estero de Urías, Mexico	3	8	1	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	200	25	MC to C	Ruiz-Fernández et al.(2009a)
Estero de Urías, Mexico	2 - 23	1 - 40	2 - 8	2 - 8	n.a.	9 - 30	150 - 600	n.a.	n.a.	n.a.	Soto-Jimenez y Paez-Osuna.(2001)
Estero de Urías, Mexico	4 - 7	5 - 14	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	110 - 460	n.a.	NC to C	Jara-Marini et al.(2008)
Estero de Urías, Mexico	19	5	1	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	300	40	C	Ruiz-Fernández et al.(2009a)
Estero de Urías, Mexico	< 1 - 16	1 - 46	4 - 10	<1 - 2	1 - 17	5 - 19	257 - 564	23 - 256	21 - 56	NC to C	Este estudio
TEL (Threshold Effect Limit)	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	130	n.a.	n.a.	Buchman(2008)

NC=No contaminado; MC=moderadamente contaminado; C=contaminado; n.a.= no disponible.

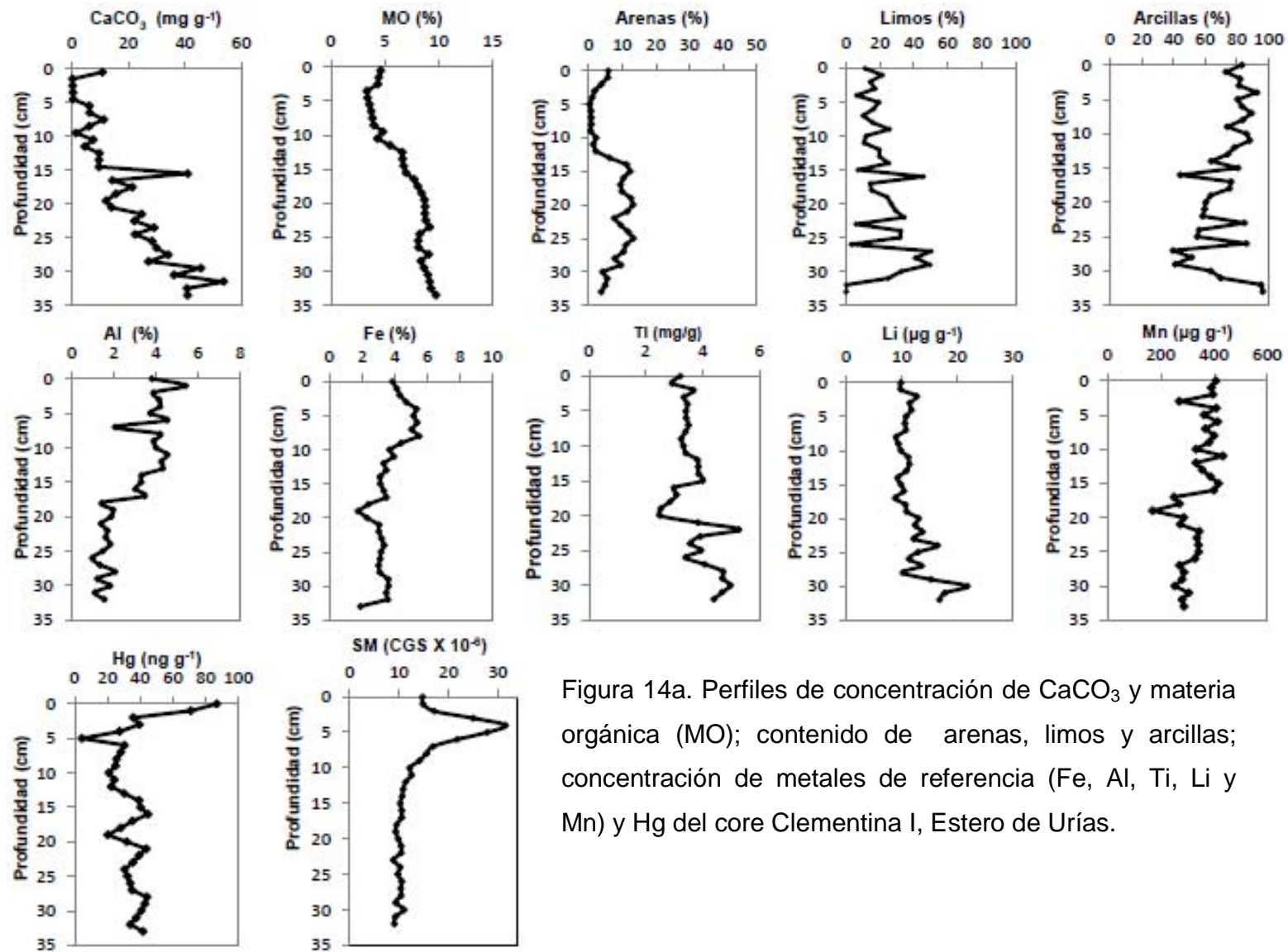


Figura 14a. Perfiles de concentración de CaCO<sub>3</sub> y materia orgánica (MO); contenido de arenas, limos y arcillas; concentración de metales de referencia (Fe, Al, Ti, Li y Mn) y Hg del core Clementina I, Estero de Urías.

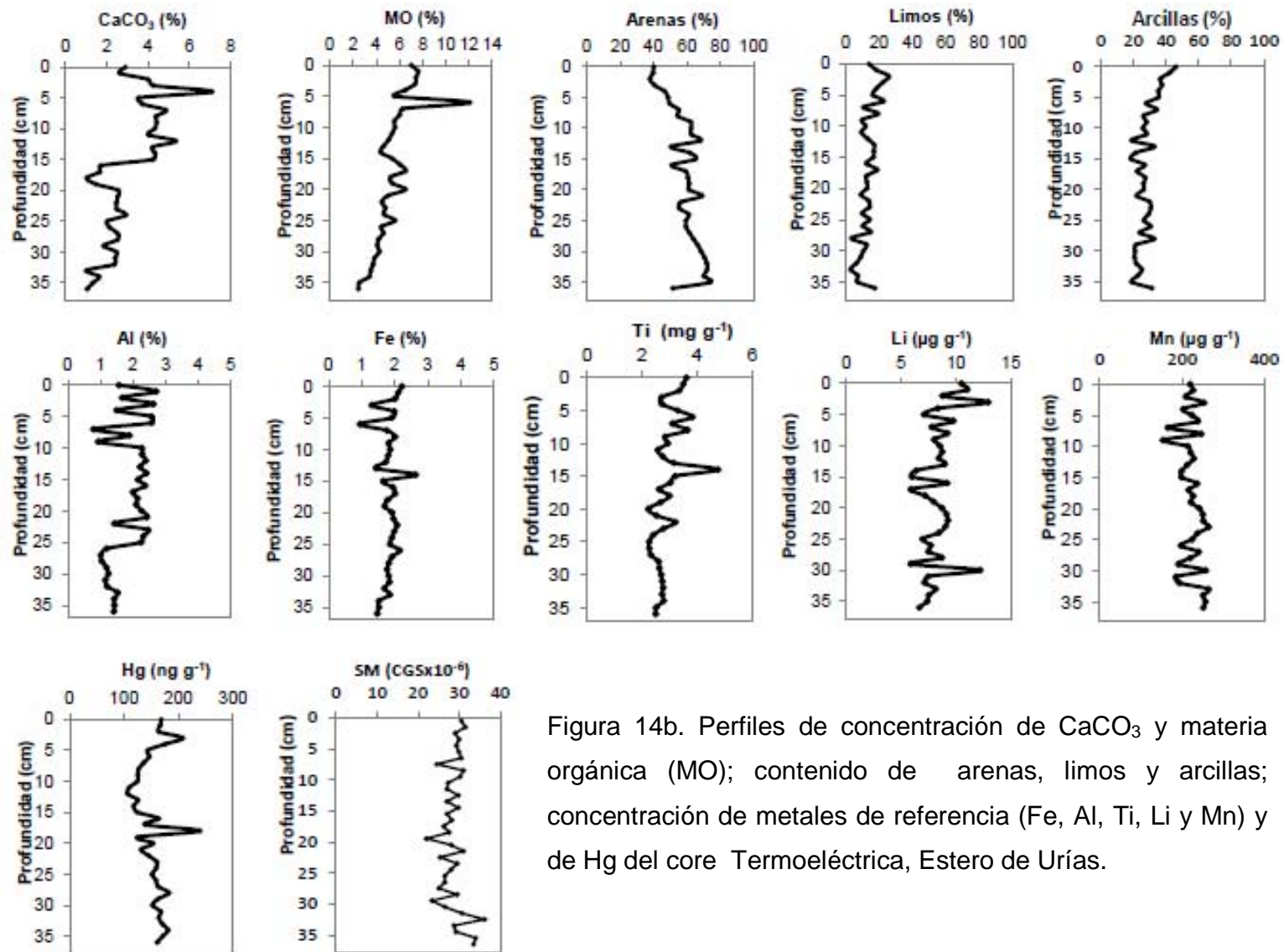


Figura 14b. Perfiles de concentración de CaCO<sub>3</sub> y materia orgánica (MO); contenido de arenas, limos y arcillas; concentración de metales de referencia (Fe, Al, Ti, Li y Mn) y de Hg del core Termoelectrica, Estero de Urías.

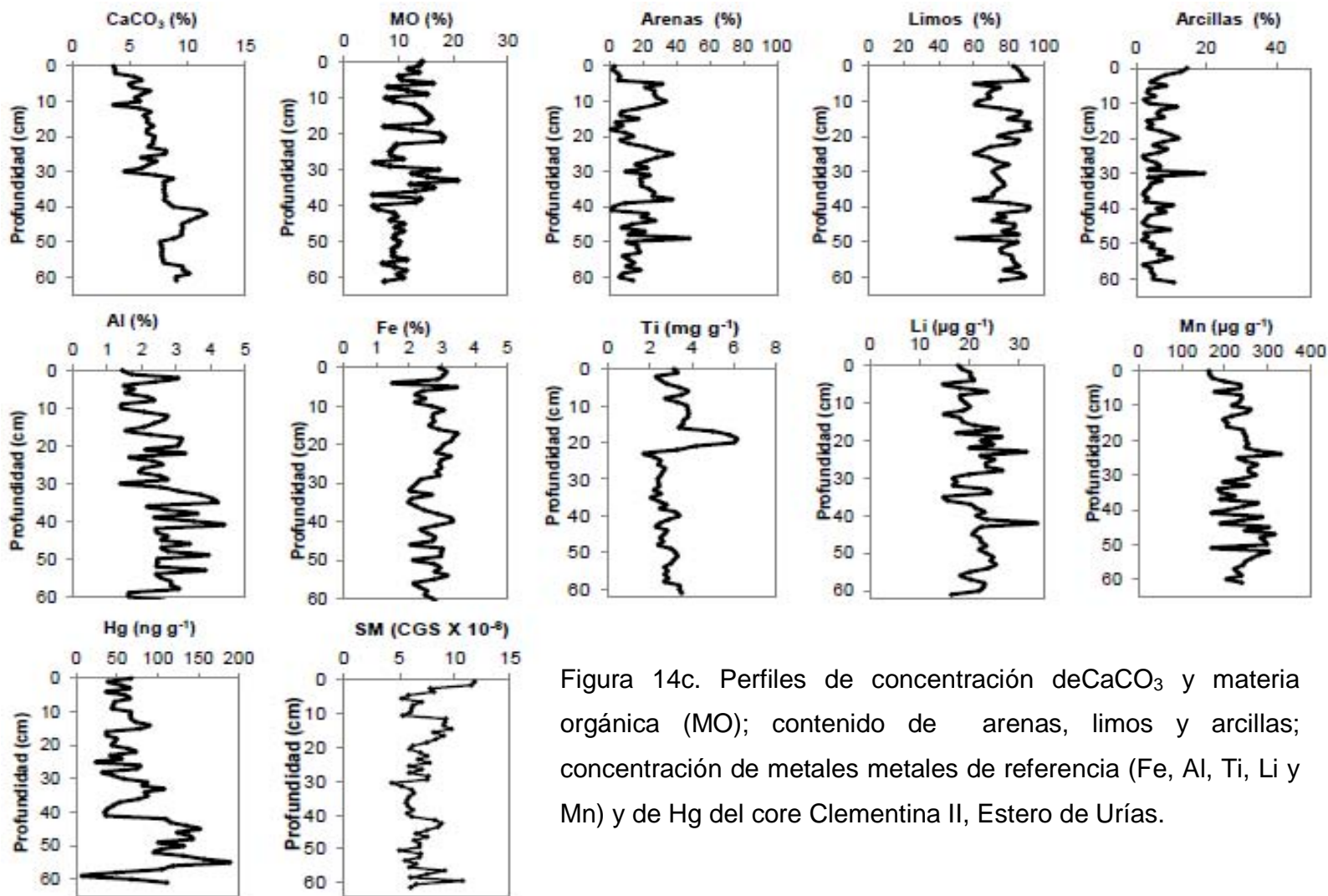


Figura 14c. Perfiles de concentración de CaCO<sub>3</sub> y materia orgánica (MO); contenido de arenas, limos y arcillas; concentración de metales de referencia (Fe, Al, Ti, Li y Mn) y de Hg del core Clementina II, Estero de Urías.



Tabla 9. Valores de coeficiente de correlación  $r$  estadísticamente significativos (Pearson  $r$ ,  $P < 0.05$ ) entre parámetros geoquímicos, metales de referencia y Hg en 3 núcleos recolectados en el Estero de Urías.

Parámetro	Fe	Mn	Li	Ti	Al	CaCO <sub>3</sub>	MO	Arenas	Limos	Arcillas
Núcleo Clementina I (n=33)										
Hg										
Fe	1	0.58			0.61	-0.49	-0.83	-0.74		0.37
Mn		1	0.40		0.60	-0.43	-0.62	-0.38		
Li			1	0.61	-0.58	0.65	0.55			
Ti				1	-0.42	0.65	0.41			
Al					1	-0.78	-0.82	-0.57		0.38
CaCO <sub>3</sub>						1	0.79	0.44		
MO							1	0.70		-0.47
Arenas								1	0.37	-0.61
Limos									1	-0.96
Núcleo Termoeléctrica (n=36)										
Hg						-0.36				
Fe	1									
Mn		1	0.40		0.36	-0.40				
Li			1				0.41	-0.44		0.48
Ti				1		0.35	0.39	-0.39	0.44	
Al					1		0.44		0.43	
CaCO <sub>3</sub>						1	0.40	-0.33	0.40	
MO							1	-0.63	0.64	0.42
Arenas								1	-0.77	-0.86
Limos									1	0.37
Núcleo Clementina II (n=60)										
Hg		0.28		-0.27		0.37				
Fe	1			0.39						0.29
Mn		1	0.37						-0.31	
Li			1			0.37	-0.25			
Ti				1				-0.29		
Al					1	0.45				
CaCO <sub>3</sub>						1	-0.32			-0.42
MO							1			
Arenas								1	-0.94	-0.46
Limos									1	

### 8.3.6. Flujo de Hg

Los flujos de Hg en los núcleos se calcularon multiplicando la concentración de Hg en cada estrato sedimentario ( $\text{ng g}^{-1}$ ) por la tasa de acumulación másica (TAM) promedio de cada núcleo ( $\text{g cm}^{-2} \text{año}^{-1}$ ). En la Figura 17 se presentan los flujos encontrados en los tres núcleos analizados. Asimismo, se calculó la proporción de flujos (PF; Heyvaert et al., 2000) que permite evaluar cuánto se han incrementado los flujos en sedimentos a través del tiempo en un sistema acuático respecto a un flujo de referencia. Además la PF puede permitir comparar entre tendencias de acumulación de diferentes núcleos. La PF se calcula dividiendo el flujo de Hg de cada sección del núcleo entre el valor de flujo de referencia, que se calcula multiplicando la tasa de acumulación másica de cada núcleo por el valor de referencia Hg determinado como natural para el sistema. En este estudio se tomó el valor más bajo de las 4 secciones más profundas del núcleo Clementina I, dado que este núcleo presenta los valores más bajos de Hg y representa las concentraciones asociadas a niveles de mínima contaminación el Estero de Urías (Figura 14).

Los valores de los flujos de Hg en el núcleo Clementina I se encontraron en un intervalo de 6 a  $39 \text{ ng cm}^{-2} \text{ año}^{-1}$  y un PF de 1 a 6, el núcleo Termoeléctrica presentó flujos de Hg de 48 a  $107 \text{ ng cm}^{-2} \text{ año}^{-1}$  y un PF de 8 a 11, y los valores de los flujos de Hg del núcleo Clementina II fluctaron de 7 a  $197 \text{ ng cm}^{-2} \text{ año}^{-1}$  y presentaron un intervalo de PF de 1 a 32.

La magnitud de los flujos de Hg hallados en este trabajo son comparables con los encontrados en otros sitios del mundo (Tabla 10), aunque de manera más específica se pueden encontrar valores de flujos de Hg mayores en otros sitios urbano-industrializados como el Estuario Sagua La Grande, Cuba (Díaz-Asencio et al., 2009); Bahía de San Francisco, EU (Hornberg et al., 1999); Bahía Haifa, Israel (Krom et al., 1994); así también se pueden encontrar valores comparables

en sitios con actividad portuaria y asociados a descargas urbano-industriales como en el Estuario Nanlio, China (Xia et al., 2011); Estuario Ulhas, India (Ram et al., 2009); Estuario Pear, China (Shi et al., 2010); y valores más bajos asociados a escurrimientos agrícolas y con actividad portuaria como en el Estuario Berg, Sudáfrica (Kading et al., 2009); Guaratuba, Brasil (Sanders et al., 2006); Estrecho de Long Island, EU (Varekamp et al., 2003). Por su parte, los flujos de Hg encontrados en este trabajo son mayores a los hallados en estudios previos en otros lugares a nivel regional como Chiricahueto, Ohuira y a nivel local en el Estero de Urías (Ruiz-Fernández et al., 2009a; Tabla 10).

El núcleo Clementina I presentó un comportamiento ascendente en el flujo de Hg desde los sedimentos del fondo hasta los más superficiales, el aumento se observa a partir de los 25 cm que corresponde al año de 1984, lo cual se puede apreciar en el perfil de PF. Este comportamiento muy posiblemente se relacione con la construcción de la granja acuícola San Jorge (antes granja acuícola Clementina), en la cual se requirió desfororestar un área adyacente de la parte mas distal del Estero de Urías, relativamente cercana a un área de cultivo agrícola del Poblado de Barrón. El área que hoy ocupa la granja acuícola posiblemente recibía parte de los residuos provenientes de la zona agrícola, por lo que parte del material removido para la construcción de franjas divisorias y estanques fue arrastado mediante los eventos de lluvia y la operación misma de la granja, en la cual se bombea agua desde la laguna costera y se hace fluir por los estanques y se desecha en la misma laguna costera después de la cosecha, arrastrando material depositado en la superficie del suelo donde se ubican los estanques, lo que muy probablemente produjo un aumento en los flujos de Hg en la zona. Alternativamente, la tendencia observada en el perfil de PF en el núcleo Clementina I pudiera reflejar el comportamiento observado en un estudio previo, en cual se observa un aumento en el flujo de Hg debido a la instalación de dos unidades de mayor capacidad de generación de electricidad en la planta termoeléctrica a principios de los años 80, lo que trajo consigo mayor quema de

combustible fósil, aumentando el transporte de Hg por la vía atmosférica hasta el sitio de muestreo (Ruiz-Fernández et al., 2009a).

El núcleo Termoeléctrica presentó un flujo de Hg relativamente uniforme desde los sedimentos del fondo hasta la superficie, aunque en su totalidad mayores a los del núcleo Clementina I, esto puede deberse a la cercanía con fuentes puntuales de contaminación a nivel local (e.g. planta Termoeléctrica, la zona industrial y más densamente poblada). En el núcleo Termoeléctrica se observaron tres secciones en las cuales se presenta un aumento considerable del flujo, lo cual también puede ser observado en la PF (a los 35 cm, a los 18 cm y a los 3 cm que corresponde al año de 1984, 1997 y 2008, respectivamente). Es posible que el aumento del flujo de Hg en la sección más profunda esté relacionado con el aumento en la capacidad e infraestructura de la planta termoeléctrica en los inicios de la década de los 80, en las otras dos secciones se pudo haber aumentado el flujo de Hg de manera puntual debido a eventos de lluvias o tormentas que arrastraran material de manera difusa hasta sitios específicos como el sitio del cual fue extraído este núcleo.

En el núcleo Clementina II se puede observar que el mayor flujo de Hg se presentó en los sedimentos del fondo (de los 62 a los 63 cm y de los 43 a los 58 cm), los cuales fueron los más altos obtenidos en este estudio comparado con el núcleo Clementina I y el núcleo Termoeléctrica. El perfil de la PF del núcleo Clementina II mostró los valores más elevados en los sedimentos acumulados en los años 80 (con excepción del año 1985 que presenta los valores más bajos en este núcleo), y en 1996 a 1997. Esta tendencia se puede relacionar con el comportamiento observado en el núcleo Clementina I, en gran parte porque el núcleo Clementina II fue obtenido en un sitio cercano a la zona descarga de la granja acuícola San Jorge, por lo que, se puede esperar que el evento que mayor impacto tuvo sobre el aumento del flujo de Hg en los dos sitios de donde fueron obtenidos ambos núcleos fue la construcción de la granja acuícola, mediante el

lavado del suelo superficial removido previamente para la construcción de la granja acuícola. El aumento del valor de PF durante los años 1996 y 1997 como se ha podido observar en otros apartados (e.g. FE), coincide con el aumento encontrado en el núcleo Termoeléctrica, lo cual puede deberse a un mismo origen.

Tabla 10. Flujos de Hg y tasas de sedimentación observadas en distintos sitios costeros del mundo, incluyendo el Estero de Urías.

Lugar	Flujo de Hg (ng cm <sup>-2</sup> año <sup>-1</sup> )	Tasas de sedimentación (cm año <sup>-1</sup> )	Tipo de fuentes	Referencia
Estuario Sagua La Grande, Cuba	< 10 – 475	0.5 ± 0.1	U, I	Díaz-Asencio et al. (2009)
Estuario Berg, Sudáfrica	< 10 - 15	-	A, P	Kading et al.(2009)
Guaratuba, Brasil	12 - 27	5.2 – 6.1	A	Sanders et al. (2006)
Estrecho de Long Island, EU	8 - 44	-	U,I,P,A	Varekamp et al.(2003)
Estuario Nanlio, China	10 - 150	0.5 – 1.3	U,I,A	Xia et al. (2011)
Estuario Ulhas, India	39 - 207	0.2 – 0.3	U, I	Ram et al. (2009)
Estuario Pear, China	50 - 350	-	U, I	Shi et al. (2010)
Bahía de San Francisco, EU	200 - 1490	4.1	U,I,P	Hornberg et al. (1999)
Bahía Haifa, Israel	100 - 600	0.5 – 0.6	I,U	Kromet al., (1994)
Chiricahueto, México	< 1 - 45	0.1	I,U,A	Ruiz-Fernández et al. (2009a)
Ohuira, México	< 1 - 31	0.1 – 0.3	I,U,A	Ruiz-Fernández et al. (2009a)
Esteros de Urías, México	5 - 32	0.3	I,U,A,P	Ruiz-Fernández et al. (2009a)
Esteros de Urías, México	7 - 196	1.3 – 1.9	I,U,A,P	Este estudio

A, Agrícola. I, Industrial. U, Urbana. P, Portuaria.

En otros estudios se han observado cambios en los flujos sedimentarios de Hg asociados al cambio en el paisaje en sitios cercanos a un sistema acuático dado, originados por el cambio de uso de suelo, intensificación de la actividad agrícola, construcción de infraestructura hidráulica o algún otro tipo de infraestructura (e.g. Roulet et al., 2001; Sanders et al., 2006; Ruiz-Fernandez et al., 2012). En el

Estero de Urías se ha sugerido que la instalación de nuevas unidades de generación de electricidad en la planta termoeléctrica a principios de los años 80, puede contribuir con una tendencia a aumentar el flujo de Hg en la localidad a través del transporte atmosférico de Hg, sumado a fuentes difusas posiblemente asociadas a eventos meteorológicos (Ruiz-Fernández et al., 2009). Aunque, en este trabajo se puede observar que otras actividades realizadas en zonas adyacentes en la localidad como la construcción de una granja acuícola en una zona de marismas en las cercanías de un área agrícola muy posiblemente contribuyen con el aumento en el flujo de Hg a los sedimentos del Estero de Urías en la zona más distal, en el área donde se ubica el bosque de manglares de este sistema acuático. Adicionalmente, se ha encontrado que las granjas acuícolas pueden ser consideradas fuentes emisoras de Hg a través del canal de descarga (Lacerda et al., 2011; Costa et al. 2013), lo cual se asocia con el alimento utilizado para los organismos de la granja acuícola, impurezas contenidas en fertilizantes y otras sustancias químicas utilizadas en las actividades de las granjas acuícolas (Berntssen et al., 2004).

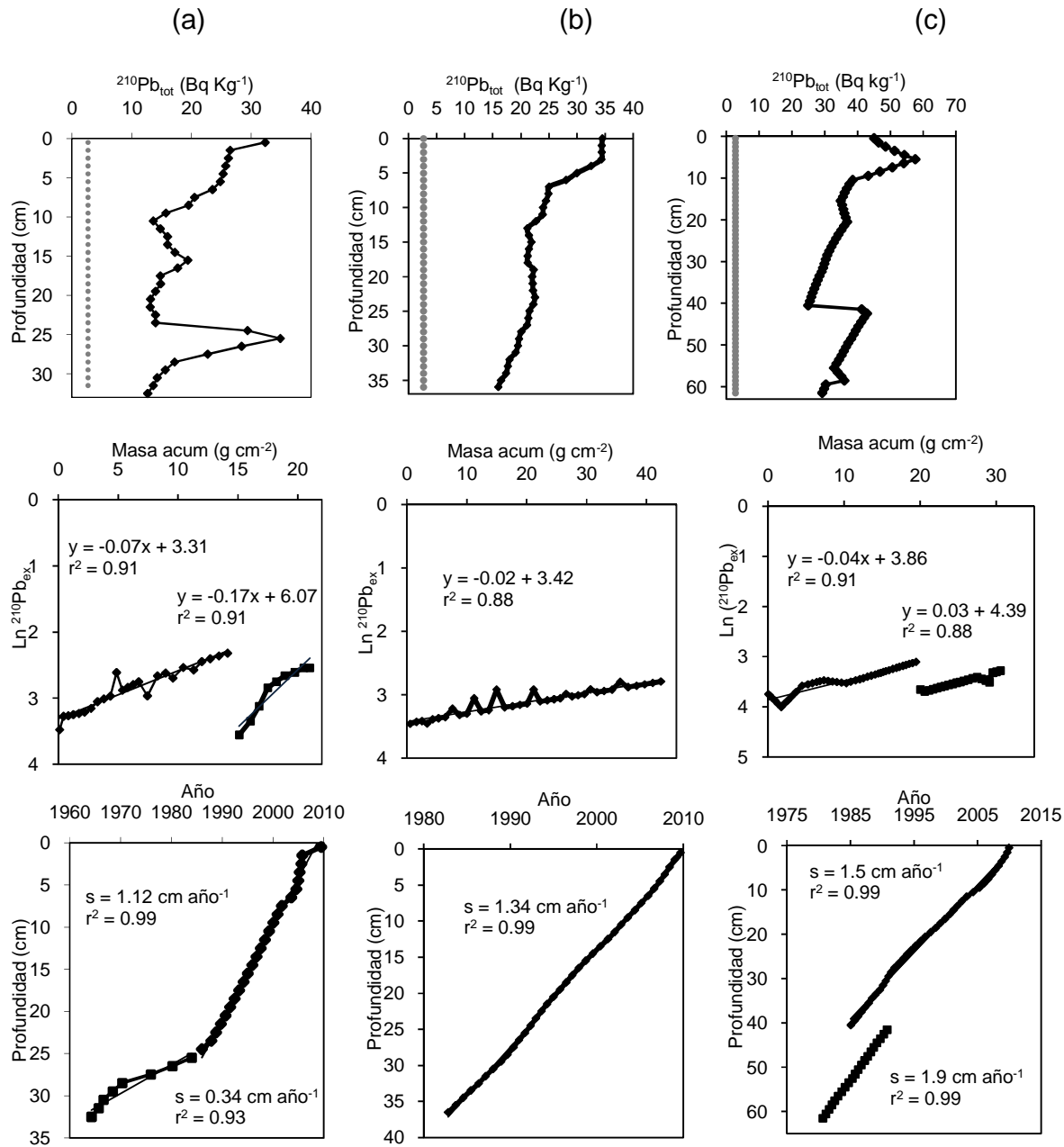


Figura 15. Perfiles de  $^{210}\text{Pb}_{\text{tot}}$  ( $^{210}\text{Pb}_{\text{base}}$  de base punto gris) contra la profundidad, masa acumulada contra el logaritmo natural del  $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ , cronología y tasas de acumulación sedimentaria (s) en los núcleos (a) Clementina I, (b) Termoeléctrica, (c) Clementina II.

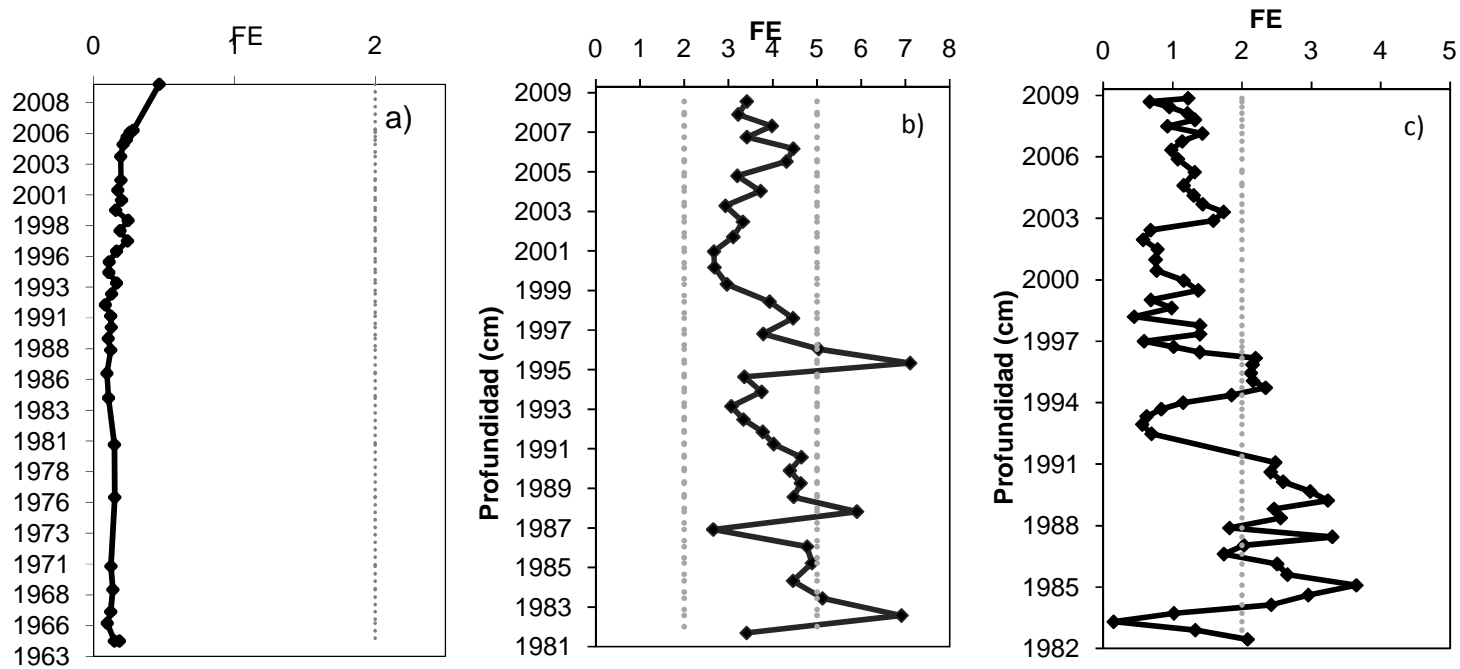


Figura 16. Factor de enriquecimiento (FE) en el núcleo Clementina I (a), núcleo Termoeléctrica (b) y núcleo Clementina II (c). Las líneas discontinuas indican la clasificación propuesta por Sutherland (2000):  $FE < 2$  indica mínimo enriquecimiento y ausencia de contaminación o mínima contaminación por Hg, FE de 2 a 5 indica enriquecimiento moderado o contaminación moderada de Hg, FE de 5 a 20 indica significativo enriquecimiento o significativa contaminación por Hg.



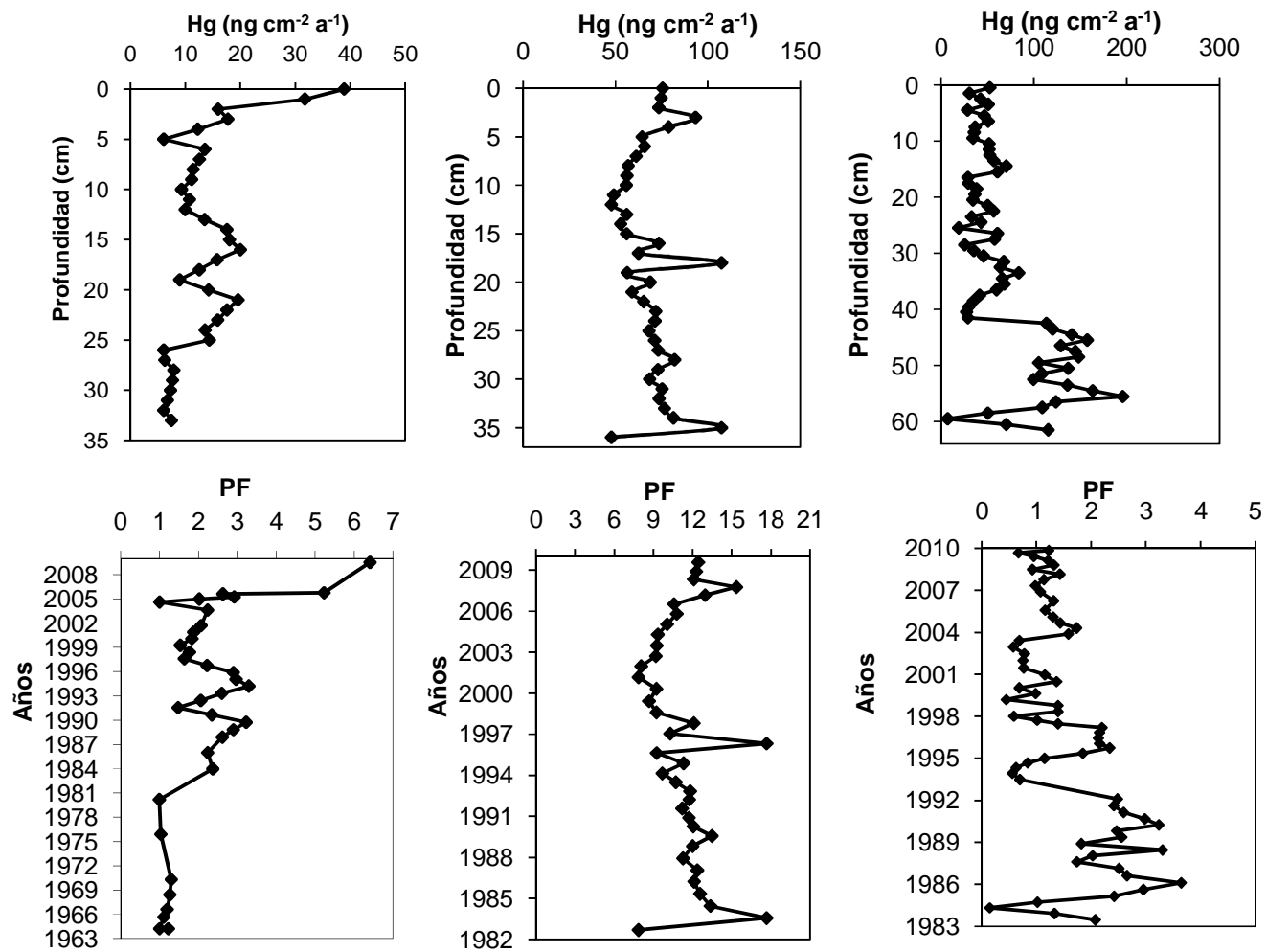


Figura 17. Flujos de Hg y tendencia cronológica de la proporción de flujos (PF) en el núcleo Clementina I (a), Termoelectrica (b) y Clementina II (c).

#### **8.4. Sedimento superficial**

Con el objeto de evaluar la variabilidad espacial de  $^{210}\text{Pb}$  y el Hg, así como la relación que existe entre las concentraciones de estos dos elementos con otros constituyentes y características texturales del sedimento superficial, se recolectaron 40 muestras de sedimento superficial a lo largo del Estero de Urías (Figura 1, Tabla 11) y se les determinó la concentración de  $^{210}\text{Pb}$ , Hg, metales de referencia (Fe, Mn, Al, Ti y Li) y MO,  $\text{CaCO}_3$  y la distribución de tamaño de grano. Los resultados de los análisis realizados se presentan en la Figura 18 y en la Tabla 12 se presentan los resultados del análisis de correlación entre las variables analizadas.

##### **8.4.1. Hg en sedimentos superficiales del Estero de Urías**

Las concentraciones de Hg presentaron en un intervalo de 23 a 214  $\text{ng g}^{-1}$ . Del total de las muestras analizadas, 23% presentaron concentraciones  $< 50 \text{ ng g}^{-1}$ , 20% concentraciones entre 50 y 100  $\text{ng g}^{-1}$  y el 58% superan los 100  $\text{ng g}^{-1}$ , que corresponde a 2 veces el valor de referencia establecido para sedimentos estuarinos por la NOAA (50  $\text{ng g}^{-1}$ ; Buchman, 2008). Las concentraciones más altas de Hg (46-250  $\text{ng g}^{-1}$ ) se hallaron cerca de la desembocadura de la laguna y hasta la parte media, en la zona de muelles y de mayor influencia urbana e industrial, así como en las inmediaciones de la planta termoeléctrica. Las concentraciones más bajas de Hg fueron encontradas en la parte más interna de la laguna, aunque en esta parte se pueden distinguir cuatro sitios de muestreo (del 33 al 36) que presentan concentraciones de Hg comparables a los sitios de mayor presión antropogénica.

Las concentraciones más altas de Hg ( $>100 \text{ ng g}^{-1}$ ) se encontraron en sitios localizados en las proximidades de la desembocadura de la laguna costera, en la zona de atracadero de barcos y en el sitio cercano a la planta termoeléctrica José A. Pozos; estos niveles de concentración muy probablemente estén asociados a descargas directas a la laguna de distinto origen e.g. desechos urbanos e

industriales, relacionadas con la actividad portuaria como remodelación de muelles, material de relleno en áreas ganadas a la laguna, entre otras. En la Figura 19 se muestra la distribución espacial de Hg en los sedimentos superficiales del Estero de Urías.

Aunque en la parte más interna de la laguna se observaron concentraciones de Hg generalmente bajas, los sitios 33 al 36 (Figura 18) presentaron niveles de concentración comparables a los hallados en las zonas más antropizadas del área de estudio. Los sitios 33 y 36 se localizan en áreas adyacentes a dos fuentes potenciales de contaminación, *i.e.* las escorrentías procedentes de una pequeña extensión de área agrícola y las descargas domésticas (sin tratamiento o parcialmente tratadas) provenientes de un área semiurbanizada ubicada al extremo sureste del Estero de Urías. Estas escorrentías pudieran ingresar al Estero de Urías a través de un canal de marea localizado entre los sitios 33 y 34 (Figura 1). Adicionalmente, de acuerdo a Montaño-Ley et al. (2000), en la parte más interna del Estero de Urías (entre el sitio 29 y el 33) la velocidad del flujo de agua se reduce debido a una disminución de la anchura y la profundidad de la laguna, lo cual tiene como consecuencia una mayor retención de material suspendido lo cual, muy probablemente, contribuye a la retención de material contaminado con Hg en el área comprendida entre los sitios 33 y 36.

Las concentraciones de Hg en sedimentos superficiales del Estero de Urías encontradas en este estudio fueron comparables a las encontradas en otros sitios en México y en otros lugares del mundo considerados moderadamente o muy contaminados por Hg (Tabla 10). Asimismo, las concentraciones de Hg en sedimentos halladas en este estudio fueron comparables a las encontradas en otros estudios realizados en el Estero de Urías (Jara-Marini et al., 2008; Ruiz-Fernández et al., 2009a) lo cual pudiera sugerir que las concentraciones de Hg en esta laguna se han mantenido relativamente estables en los años recientes; aunque se ha demostrado que el Hg se ha incrementado de manera significativa desde hace 20 años en la localidad (~ 250 veces más respecto a concentraciones

previas), debido al desarrollo de actividades antropogénicas locales (Ruiz-Fernández et al., 2009a).

Tabla 11. Coordenadas de localización y fecha de recolección de muestras de sedimento superficial en el Estero de Urías.

Muestra	Coordenadas		Fecha de recolección
1	23°10'56.10"N	106°25'16.90"O	11 de enero de 2010
2	23°11'36.31"N	106°24'40.92"O	11 de enero de 2010
3	23°11'43.60"N	106°24'26.60"O	11 de enero de 2010
4	23°11'56.40"N	106°24'27.90"O	11 de enero de 2010
5	23°12'18.10"N	106°24'33.80"O	11 de enero de 2010
6	23°12'19.40"N	106°24'20.30"O	11 de enero de 2010
7	23°12'45.30"N	106°24'19.80"O	11 de enero de 2010
8	23°12'32.20"N	106°23'43.60"O	11 de enero de 2010
9	23°12'03.60"N	106°23'59.10"O	11 de enero de 2010
10	23°11'40.10"N	106°23'54.50"O	11 de enero de 2010
11	23°12'26.00"N	106°23'06.30"O	11 de enero de 2010
12	23°12'52.30"N	106°22'59.50"O	11 de enero de 2010
13	23°12'32.64"N	106°22'43.80"O	11 de enero de 2010
14	23°12'43.90"N	106°22'35.60"O	11 de enero de 2010
15	23°12'30.20"N	106°22'26.80"O	10 de diciembre de 2009
16	23°12'14.30"N	106°22'13.10"O	10 de diciembre de 2009
17	23°11'37.10"N	106°22'07.10"O	10 de diciembre de 2009
18	23°11'05.20"N	106°21'49.20"O	10 de diciembre de 2009
19	23°11'10.38"N	106°21'19.20"O	10 de diciembre de 2009
20	23°10'25.60"N	106°21'12.20"O	10 de diciembre de 2009
21	23°10'32.55"N	106°20'46.00"O	10 de diciembre de 2009
22	23°10'30.50"N	106°20'35.80"O	10 de diciembre de 2009
23	23°10'13.90"N	106°20'25.80"O	10 de diciembre de 2009
24	23°10'18.20"N	106°20'17.60"O	10 de diciembre de 2009
25	23°10'01.62"N	106°20'13.49"O	10 de diciembre de 2009
26	23°10'19.70"N	106°19'43.30"O	18 de noviembre de 2009
27	23° 09'46.30"N	106°19'57.50"O	18 de noviembre de 2009
28	23° 09'13.57"N	106°20'02.76"O	18 de noviembre de 2009
29	23° 09'07.49"N	106°20'10.70"O	18 de noviembre de 2009
30	23° 09'01.78"N	106°20'03.28"O	18 de noviembre de 2009
31	23°0 8'45.30"N	106°19'53.20"O	18 de noviembre de 2009
32	23° 09'12.20"N	106°19'45.29"O	18 de noviembre de 2009
33	23° 09'08.80"N	106°19'24.20"O	18 de noviembre de 2009
34	23° 09'09.87"N	106°19'09.96"O	18 de noviembre de 2009
35	23° 09'04.20"N	106°18'47.00"O	18 de noviembre de 2009
36	23° 09'07.62"N	106°18'47.40"O	18 de noviembre de 2009
37	23° 09'16.75"N	106°18'15.34"O	18 de noviembre de 2009
38	23° 09'30.93"N	106°18'12.49"O	18 de noviembre de 2009
39	23° 09'24.95"N	106°18'01.82"O	18 de noviembre de 2009
40	23° 09'32.78"N	106°18'06.10"O	18 de noviembre de 2009

El 48% de las concentraciones de Hg halladas en los sedimentos superficiales en el Estero de Urías, sobrepasan el valor de  $130 \text{ ng g}^{-1}$  establecido por Buchman (2008) como límite umbral de efectos (TEL, Threshold Effect Limit), concentraciones que podrían ser potencialmente nocivos para los organismos y también para el consumo humano a través del consumo de alimentos pesqueros contaminados. La mayoría de los sitios que presentan valores que sobrepasan el valor TEL se encuentran localizados en la parte media y en las proximidades de la desembocadura del Estero de Urías, zona mayormente asociada a la actividad portuaria local y expuesta a descargas urbanas e industriales y; así como en los sitios 33 al 36 (localizados en la parte más interna de la laguna).

#### **8.4.2. $^{210}\text{Pb}$ en sedimentos superficiales del Estero de Urías**

Las actividades de  $^{210}\text{Pb}$  presentaron un intervalo de concentración de 20 a  $56 \text{ Bq Kg}^{-1}$ . La distribución de las actividades de  $^{210}\text{Pb}$  no presentó una tendencia espacial definida. De acuerdo con lo que se puede observar en la Tabla 10, las actividades de  $^{210}\text{Pb}$  encontradas en este estudio fueron comparables a las halladas en sedimentos superficiales en otras zonas costeras del mundo; y en la región (e.g. Ensenada del Pabellón, Ruiz-Fernández et al., 2001; y Laguna de Ohuira, Ruiz-Fernández et al., 2007). No obstante, se encontraron actividades de  $^{210}\text{Pb}$  relativamente más elevadas que las encontradas anteriormente en una zona de marismas del Estero de Urías (Ruiz-Fernández et al., 2009a).

Estudios previos sostienen que las bajas actividades de  $^{210}\text{Pb}$  encontradas en latitudes como en las que se encuentra el Estero de Urías ( $23^\circ \text{ N}$ ) se pueden deber al bajo flujo atmosférico de  $^{210}\text{Pb}$  (Liu et al., 2001).

Se sabe que las actividades de  $^{210}\text{Pb}$  en bajas latitudes ( $30^\circ \text{ S}$  a  $30^\circ \text{ N}$ ) son menores comparadas con medias latitudes ( $30^\circ \text{ N}$  a  $60^\circ \text{ N}$ ) debido a la baja proporción del área continental respecto a la del océano (Preiss et al., 1996; Baskaran, 2011); así como a la dominancia de los vientos oceánicos. Los vientos

se encuentran empobrecidos en  $^{210}\text{Pb}$  atmosférico debido a que su progenitor, el  $^{222}\text{Rn}$  producido en el océano, no alcanza a emanar hasta la atmósfera antes de desintegrarse; de hecho el flujo de  $^{222}\text{Rn}$  en áreas oceánicas representa tan solo el 1 % del flujo de áreas continentales (Samuelsson et al., 1986; Nazaroff, 1992).

Otro factor importante asociado a un bajo aporte de  $^{210}\text{Pb}$  es el régimen de lluvias típicamente bajo a nivel regional, ya que la zona costera de Sinaloa es predominantemente semiáridas (Ruiz-Fernández et al., 2002). Se sabe que la lluvia aumenta la precipitación del  $^{210}\text{Pb}$  unido al material particulado atmosférico, por lo que, un bajo régimen de lluvias se relaciona con bajos aportes de  $^{210}\text{Pb}$  por precipitación húmeda. Por último, las bajas actividades de  $^{210}\text{Pb}$  en los sedimentos en sitios costeros a nivel regional pueden estar relacionadas con altos contenidos de arenas (Ruiz-Fernández y Hillaire-Marcel, 2009), debido a que este tipo de material posee una menor capacidad de secuestro de  $^{210}\text{Pb}$  debido a su baja área superficial comparada con el material fino ( $< 63 \mu\text{m}$ ).

### **8.4.3. Parámetros geoquímicos y metales de referencia analizados en sedimentos superficiales del Estero de Urías**

#### **8.4.3.1. Concentración de MO y $\text{CaCO}_3$**

Las concentraciones de  $\text{CaCO}_3$  en sedimentos superficiales del Estero de Urías se encontraron en un intervalo de 0.2 a 43 %. De las muestras analizadas, 6 puntos de muestreo ubicados en distintas partes de la laguna costera presentaron valores  $>30$  % (sitio 10, 23, 24, 27, 37 y 38) y el resto de los sitios analizados presentan valores  $< 11\%$  (Figura 18).

Las concentraciones de MO en los sedimentos superficiales se encontraron en un intervalo de 0.94 a 15.91 %. Las concentraciones más altas se encontraron en las muestras recolectadas en la parte interna y la parte media del Estero de Urías, a

excepción de la muestra del sitio 7 (ubicado en la desembocadura del Estero del Infiernillo) que presenta el valor más elevado entre los sedimentos analizados.

Las concentraciones de MO y  $\text{CaCO}_3$  observadas en este estudio fueron comparables a las encontradas en otras partes en el mundo en sistemas acuáticos estuarinos (Tabla 10).

La heterogeneidad observada en la distribución de las concentraciones de MO y  $\text{CaCO}_3$ , puede ser producida por diversos factores que producen la redistribución del sedimento superficial relacionado con agentes físicos hidrológicos (marea, viento, etc.), biológicos (bioperturbación), de tipo antropogénico debido a las descargas de desechos producidos en actividades portuaria y urbano-industrial, así como la modificación del entorno por asentamientos urbanos en el Estero de Urías.

#### **8.4.3.2. Distribución del tamaño de grano**

La abundancia de arenas en este estudio se presentó en un intervalo de n.d. a 100 %, los limos de n.d. a 37 %, y las arcillas de n.d. a 78 %. Se encontró mayor predominancia de arenas en las estaciones ubicadas en las zonas más profundas proximales al mar y a la parte media de la laguna (~ 13 km al mar), a excepción de los sitios 7, 15, 16, 21 y 23 (zonas asociadas a escurrimientos superficiales); y en los sitios localizados en la zona más interna de la laguna (27 al 40) se encontró una predominancia de sedimentos limo-arcillosos (> 60 %).

La predominancia de arenas (>62%) en los sitios localizados entre la desembocadura de la laguna y 13 km al interior del Estero de Urías se debe a que en esta área existe mayor influencia marina y por tanto, una mayor energía debido a las corrientes de marea. No obstante, los sitios 7, 15, 16, 21 y 23, también ubicados en esta zona, presentan predominancia de limos y arcillas,

probablemente debido a que estos sitios reciben aportes de material terrígeno proveniente de zonas de escurrimientos (e.g. Arroyo Jabalíes, Arroyo Urías). En los sitios 27 al 40 (localizados en la parte más interna de la laguna) se presenta mayor predominancia de material limo-arcilloso (~80%), lo cual puede asociarse con las bajas velocidades de corriente, predominantes en esta zona (Montaño-Ley, 2000). No obstante, se puede apreciar que los sitios 26, 29, 30 y 35 abundan las arenas (70–97%).

#### **8.4.4. Metales de referencia (Fe, Mn, Al, Ti y Li)**

Las concentraciones de Fe presentaron un intervalo de 0.4 a 1.9%; la concentración más baja y más alta se encontraron en la parte media del cuerpo de agua. Las concentraciones de Mn en los sedimentos superficiales presentaron un intervalo de 257 a 564  $\mu\text{g g}^{-1}$  las de Al fluctuaron entre 3.7 y 9.4%, las de Li entre 5 y 19  $\mu\text{g g}^{-1}$ ; los de Ti entre 1 y 17  $\text{mg g}^{-1}$ . Ninguno de los cuatro elementos de referencia mostraron un patrón de distribución espacial definido. Por otro lado, las concentraciones de Fe, Mn, Al, Ti y Li halladas en este estudio fueron comparables a las reportadas en otros estudios a nivel local y en otras partes del mundo, lo cual se presenta en la Tabla 10.

##### **8.4.4.1. Correlación entre $^{210}\text{Pb}$ y Hg con variables geoquímicas (MO, $\text{CaCO}_3$ , tamaño de grano y metales de referencia)**

Los resultados del análisis de correlación entre las actividades de  $^{210}\text{Pb}$  y las concentraciones de Hg con el contenido de las diversas fracciones de tamaño de grano y las concentraciones de MO,  $\text{CaCO}_3$  y los elementos de referencia Al, Li, Ti, Fe y Mn en sedimentos superficiales del Estero de Urías se muestran en la Tabla 12.

Se observaron correlaciones positivas entre la concentración de MO y la abundancia de limos y arcillas; así como una correlación negativa entre la



concentración de MO y la abundancia de arenas. No se observaron correlaciones significativas entre la concentración de CaCO<sub>3</sub> con ninguna de las variables geoquímicas analizadas. Se encontraron correlaciones negativas entre el contenido de arenas y el de limos y arcillas; y una correlación positiva entre estos dos últimos componentes.

Tabla 12. Análisis de correlación Pearson ( $P < 0.05$ ;  $n = 12$ ) entre la distribución de tamaño de grano y concentraciones de metales de referencia, <sup>210</sup>Pb y Hg en sedimento superficial adyacente al Estero de Urías.

	MO	arenas	limos	arcillas	Fe	Al	Li	Mn	Ti	Hg	<sup>210</sup> Pb
CaCO <sub>3</sub>											
MO		-0.71	0.56	0.69		0.35			0.33		0.49
arenas			-0.80	-0.97		-0.47					-0.40
limos				0.63		0.34					0.32
arcillas						0.47					0.39
Fe								0.41		0.44	
Al									0.58		
Li											
Mn										0.44	
Ti											
Hg											

Se encontró una correlación positiva entre las concentraciones de Fe y Mn; igualmente entre las concentraciones de Al con la abundancia de componentes finos del sedimento (limos y arcillas) y la concentración de MO, así como una correlación negativa con el contenido de arenas. Las actividades de <sup>210</sup>Pb presentaron correlaciones positivas con el contenido de MO, Fe y Mn. Las concentraciones de Hg se correlacionan positivamente con las de Fe y Mn.

Las correlaciones significativas encontradas entre la MO y la abundancia de las fracciones finas de tamaño de grano en los sedimentos superficiales del Estero de Urías pueden explicarse debido a que la MO puede formar una monocapa que es capaz de cubrir la superficie de las partículas que conforman los sedimentos

(Ransom et al., 1997; Mayer, 1999) o bien, puede estar distribuida en parches discretos sobre la superficie mineral en áreas de bajo relieve como grietas o fisuras (Ransom et al., 1997; Mayer, 1999). Dado que el área superficial de contacto (y por tanto reactividad de las partículas) se incrementa con la reducción del tamaño de grano las concentraciones de MO tienden a ser más elevadas conforme existe mayor disponibilidad de sedimentos finos (Tabla 13). Esta es también la razón que explica las correlaciones positivas observadas entre la actividad de  $^{210}\text{Pb}$  y la abundancia de limos y arcillas; la correlación negativa con el contenido de arenas. De hecho, estudios previos en sedimentos costeros han demostrado que la actividad del  $^{210}\text{Pb}$  puede ser mayor hasta en un factor de 8.5 en la fracción más fina ( $< 2 \mu\text{m}$ ) que en arenas (He y Walling, 1996; Ontiveros-Cuadras et al., 2012).

Tabla 13. Área específica calculada en partículas esféricas de diámetro variable (Jackson, 1979).

Clase según su tamaño	Diámetro ( $\mu\text{m}$ )	Área superficial	
		( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	( $\text{cm}^2 \text{g}^{-1}$ )
Arena muy gruesa	2000	0.00113	11.3
Arena muy fina/ limos gruesos	62	0.036	360
Limos muy finos/arcillas gruesas	4	0.57	5700
Arcillas medianas	2	1.13	11300
Arcillas finas	1	2.26	22640
Arcillas muy finas	0.5	4.52	45280
Coloides	0.1	22.6	226400

Es importante resaltar que los coeficientes de determinación obtenido a partir de de las regresiones lineales entre las actividades de  $^{210}\text{Pb}$  contra los porcentajes de limos, arcillas, arenas y MO ( $r^2 \sim 0.2$ ) indican que un máximo del 20% de la de las actividades de  $^{210}\text{Pb}$  puede ser explicada con base a la variabilidad en las concentraciones de las características texturales y de concentración de MO en los sedimentos.

La correlación positiva encontrada entre las concentraciones del Al y el Ti puede deberse a que ambos elementos son liberados conjuntamente de minerales primarios de origen continental durante el intemperismo químico (Nesbitt and Markovics, 1997), tienden a ser arrastrados por procesos erosivos hasta los sistemas acuáticos como material detrítico; y presentan un comportamiento conservativo en el medio marino (Horowitz et al., 1991).

La correlación entre las concentraciones de Al y la abundancia de limos y de arcillas se debe a que el Al forma parte esencial de los aluminosilicatos (feldespatos y minerales arcillosos; Burteson and Lee, 1972) que tienden a residir en la fracción fina (limos y arcillas) de los sedimentos (Zhang et al., 2002) que derivan del material detrítico continental (Herut y Sandler, 2006).

Las correlaciones positivas entre las concentraciones de Al, Ti y MO probablemente se debe que tanto el Al como el Ti son constituyentes de minerales terrígenos que usualmente se hallan en la fracción fina del sedimento; y la MO forma parte del material que recubre las partículas del sedimento, su concentración incrementa en la partículas de menor tamaño (Furnes y Rainbow, 1990). La correlación positiva entre las concentraciones de Hg, Fe y Mn probablemente se puede explicar debido a que los metales pesados pueden ser incorporados a los sedimentos por procesos fisicoquímicos como la adsorción y precipitación de oxihidróxidos de Fe y Mn (Warren y Haak, 2001). Sin embargo, los coeficientes de determinación que resultan de la regresión lineal entre estas variables fueron relativamente bajos ( $r^2 \sim 0.2$ ), lo cual indica que aproximadamente solo un 20% de la variabilidad del Hg puede ser explicada debido al secuestro y distribución de los oxihidróxidos de Fe y Mn presentes en sedimentos superficiales del Estero de Urías.

Los valores tan bajos de  $r^2$  entre estas variables se presentan muy posiblemente debido a la influencia de otros factores, tales como el suministro de Hg por fuentes

puntuales y difusas; la movilidad del Hg en los sedimentos debido a procesos físicos y químicos como la resuspensión, floculación, difusión, sedimentación, composición sedimentológica heterogénea.

Estudios previos han encontrado correlaciones significativas positivas entre la actividad de  $^{210}\text{Pb}$  y la concentración MO en los sedimentos (e.g. Legeleux et al., 1996; Ruiz-Fernandez et al., 2004). De acuerdo a Wolfe et al. (2004) el  $^{210}\text{Pb}$  puede ser secuestrado mediante enlaces de grupos funcionales con carga negativa contenidos en la MO, donde el  $^{210}\text{Pb}$  puede mantenerse relativamente fijo en los sedimentos sin migrar (Vile et al., 1999).

No se encontraron correlaciones significativas entre la concentración de Hg y las actividades del  $^{210}\text{Pb}$  en los sedimentos. Esto podría explicarse sobre la base de que los aportes locales de Hg a la laguna (residuos urbanos, industriales y agrícolas) son muy posiblemente la fuente principal de suministro de este metal y a diferencia de las actividades de  $^{210}\text{Pb}$  que son principalmente el resultado de procesos atmosféricos a nivel regional.

No existe un patrón de distribución espacial en los valores de  $^{210}\text{Pb}$  en los sedimentos superficiales. La heterogeneidad de los valores observados es muy posiblemente debido a la combinación de varios factores sedimentológicos, incluyendo el nivel de concentración de componentes de los sedimentos asociados con la captura de  $^{210}\text{Pb}$  como el contenido de material fino y materia orgánica, que pueden producir diferencias en el nivel de actividad en diferentes áreas dentro del mismo sistema acuático, lo cual en este trabajo puede respaldarse con las correlaciones significativas halladas entre el  $^{210}\text{Pb}$  y estos parámetros

La distribución espacial heterogénea encontrada en los metales de referencia analizados en los sedimentos superficiales del Estero de Urías (Fe, Mn, Al, Ti y Li), se ha observado en estudios previos (Soto-Jimenez y Páez-Osuna, 2001). Es

posible que el comportamiento hallado en los cinco metales analizados pueda ser ocasionado por los mismos factores ya mencionados en otras variables geoquímicas (e.g. hidrodinámica y actividades antropogénicas como la portuaria), aunque se sabe que la asociación entre los metales de referencia con otras variables geoquímicas como el tamaño de grano y la materia orgánica puede determinar en parte su comportamiento, lo cual puede observarse en este trabajo particularmente con el Al y el Ti.

#### **8.4.5. Evaluación del grado de contaminación por Hg en los sedimentos superficiales del Estero de Urías (Factor de enriquecimiento e índice de geoacumulación)**

El  $I_{geo}$  fue introducido por Müller (1979) y similarmente al FE, permite evaluar el nivel de contaminación de los sedimentos, con la finalidad de descartar percepciones equivocadas de contaminación, basado en que el elemento estudiado también se puede encontrar de manera natural en la corteza terrestre a concentraciones basales y alterarse por procesos naturales, lo que puede variar de una región a otra. Los valores de FE obtenidos indican que una parte de los sedimentos en el Estero de Urías se encuentran de significativamente a extremadamente enriquecidos o contaminados por Hg.

El factor de enriquecimiento (FE; Buat-Menard, 1979) y el índice de geoacumulación de Müller (1979) para Hg fueron calculados utilizando como valor de referencia la concentración de Hg determinada como pre-industrial, i.e. más antigua a 100 años, obtenida de un estudio realizado en la zona recientemente; para Al,  $4.9 \pm 0.1$  % y Hg,  $28.12 \pm 3.61$  ng g<sup>-1</sup> (Serrato de la Peña, datos no publicados). Los valores de FE obtenidos oscilaron entre 0.4 y 8.; en tanto que Los valores de  $I_{geo}$  obtenidos variaron entre 5 a 9, indicando que el cuerpo de agua se encuentra contaminado por Hg. De acuerdo con la clasificación de Sutherland que

establece el grado de contaminación, los sedimentos superficiales del Estero de Urías presentan ausencia o mínimo enriquecimiento por Hg, lo cual sugiere ausencia o mínima contaminación en el 29 % de los sitios incluyendo los sitios 3, 2 y 6 similarmente a los sitios localizados en la parte más distal de la laguna. Adicionalmente, el 58 % de los sitios del Estero de Urías presentaron moderado enriquecimiento y contaminación por Hg y el 13 % de los sitios analizados presentaron un enriquecimiento o contaminación significativa. Estos últimos localizados en su mayoría en las cercanías de la desembocadura del Estero de Urías y hasta 5 km al interior, lo que corresponde al área portuaria y la zona más industrializada y urbanizada en el Estero de Urías.

El intervalo de valores del índice  $I_{geo}$  obtenido para los sedimentos del Estero de Urías indicó una fuerte contaminación por Hg. Los valores del FE y del  $I_{geo}$  encontrados en este estudio son comparables a los encontrados en otros ambientes costeros asociados a complejos urbanos, industriales y con actividad portuaria presente (Green-Ruiz et al., 2005; Ruelas-Inzunza et al., 2009).

De conformidad con las concentraciones de Hg obtenidas en los sedimentos superficiales y la ubicación de los sitios con FE e  $I_{geo}$  más elevados, se puede observar que los valores más altos son coincidentes, lo cual indica que la mayor contaminación por Hg está directamente asociada a los sitios de mayor presión antropogénica, en su mayoría en la zona cercana a la desembocadura y hasta la parte media, incluyendo solo tres sitios de la parte más distal de la laguna.

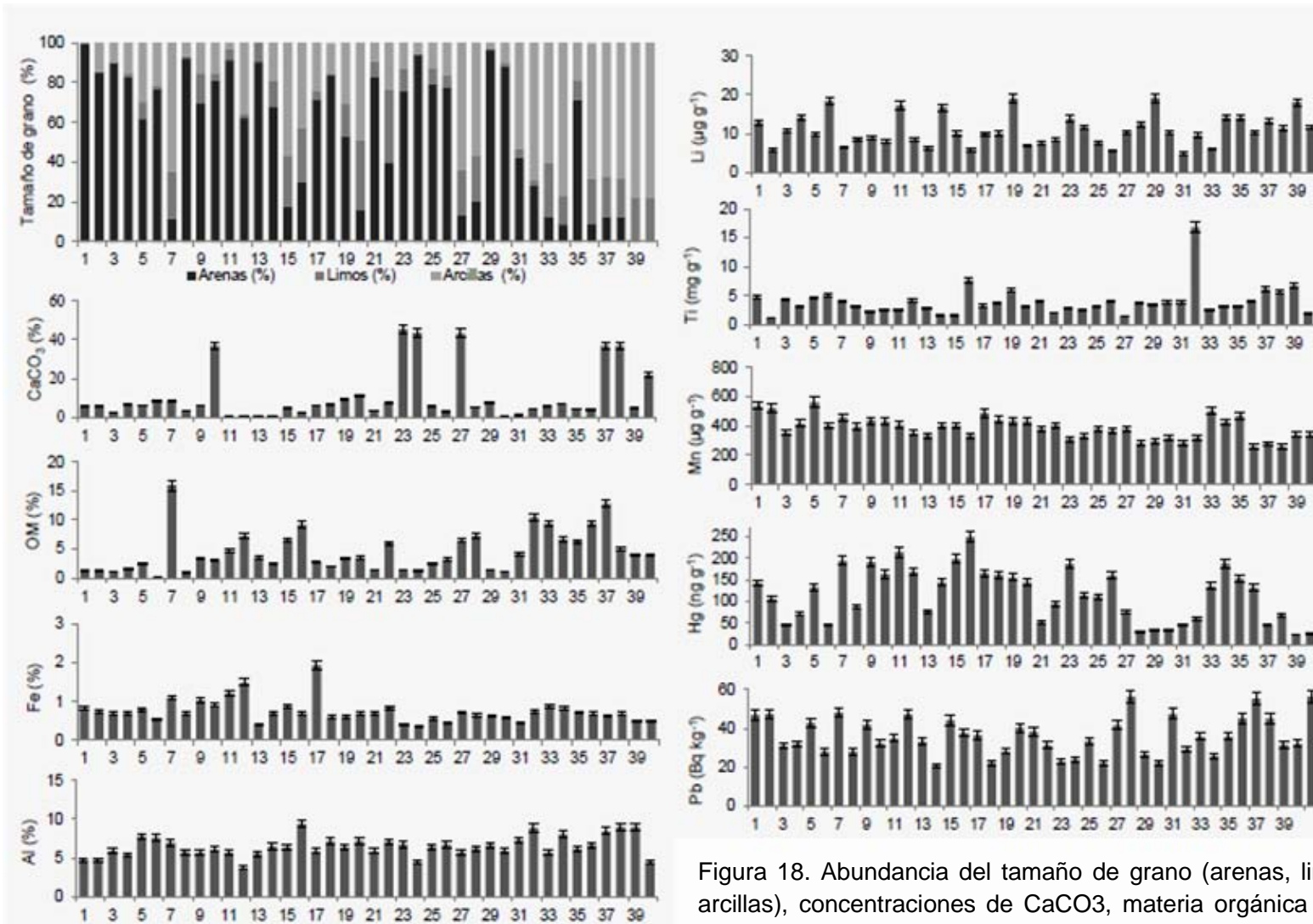


Figura 18. Abundancia del tamaño de grano (arenas, limos y arcillas), concentraciones de CaCO<sub>3</sub>, materia orgánica (MO), metales de referencia (Fe, Al, Ti, Li y Mn), Hg y actividades de <sup>210</sup>Pb, en sedimentos superficiales del Estero de Urías.

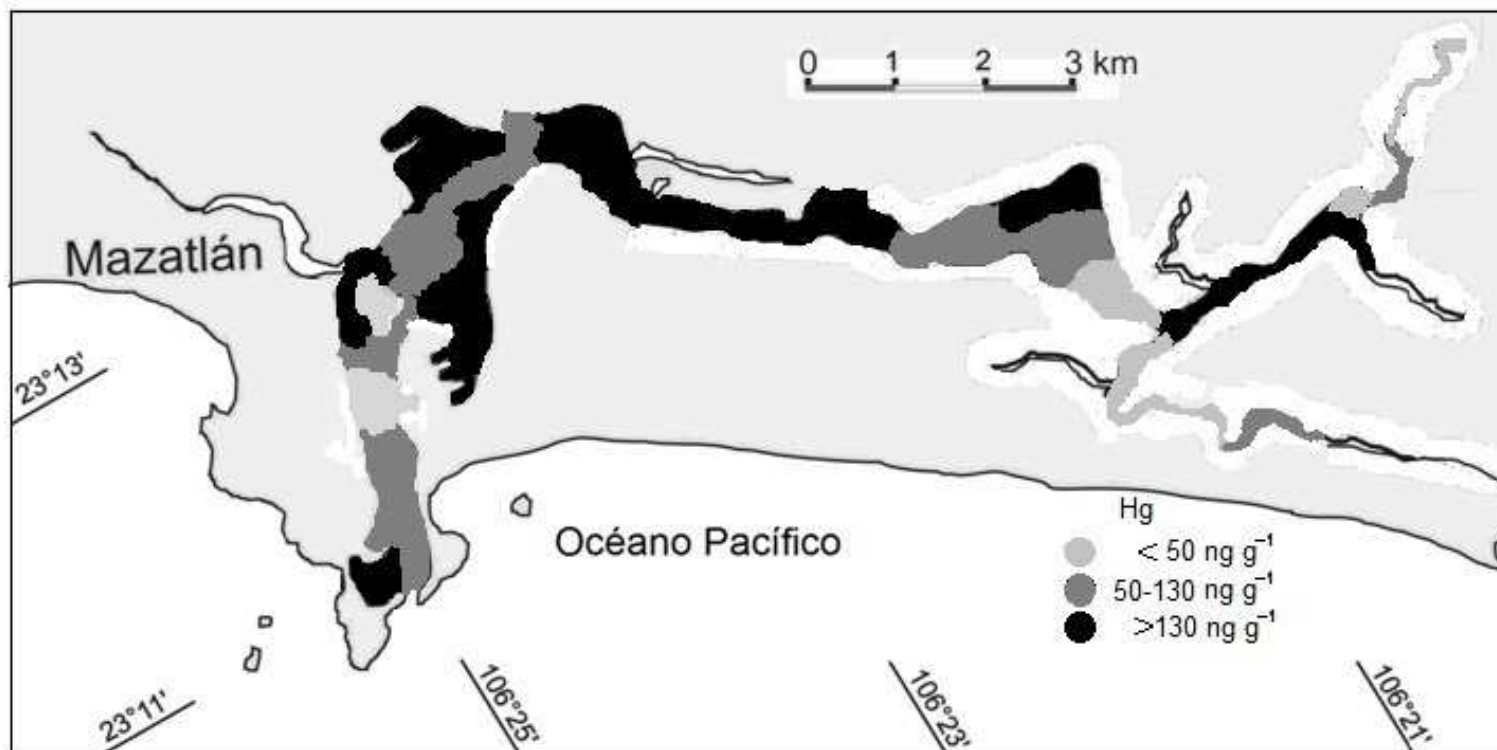


Figura 19. Distribución de Hg en sedimentos superficiales del Estero de Urías.



## 8.5. Suelo

Los niveles de concentración de los parámetros geoquímicos, metales de referencia y Hg en suelo superficial adyacente al Estero de Urías, se presentan en la Figura 20. La ubicación de los sitios de recolección de muestras de suelo y las respectivas fechas de muestreo se muestra en la Tabla 14.

Tabla 14. Ubicación y fechas de recolección de las muestras de suelo superficial de sitios adyacentes al Estero de Urías.

Muestra	Coordenadas geográficas		Fecha de recolección
1	23°12'20.56"N	106°24'10.53"O	20/05/2010
2	23°12'09.51"N	106°22'55.23"O	20/05/2010
3	23°10'32.60"N	106°21'25.32"O	20/05/2010
4	23°08'41.40"N	106°19'43.86"O	09/06/2010
5	23° 08'11.04"N	106°19'05.82"O	09/06/2010
6	23° 07'21.92"N	106°18'14.23"O	09/06/2010
7	23° 09'24.68"N	106°17'27.45"O	09/06/2010
8	23°09'36.06"N	106°18'23.62"O	20/05/2010
9	23°10'48.44"N	106°19'38.94"O	09/06/2010
10	23°10'41.20"N	106°20'23.43"O	20/05/2010
11	23°11'27.90"N	106°21'11.71"O	09/06/2010
12	23°12'51.70"N	106°22'29.43"O	09/06/2010

### 8.5.1. Concentración de Hg en suelo superficial adyacente al Estero de Urías

Las concentraciones de Hg en el suelo superficial adyacente al Estero de Urías presentaron un intervalo de 6 a 167 ng g<sup>-1</sup>. La mayoría de los sitios no superan los 40 ng g<sup>-1</sup>, a excepción del sitio 12, que presentó la concentración más elevada (167 ng g<sup>-1</sup>). Por lo que, se puede decir que 11 sitios mostraron una distribución relativamente uniforme en las zonas adyacentes al cuerpo de agua.

Las concentraciones de Hg en suelo adyacente al Estero de Urías se presentaron en un orden de magnitud típico para este compartimento tanto en zonas rurales como urbano-industrializadas (e.g. Chen et al. 2012; Tabla 15). Se encuentran en un intervalo similar al hallado en un estudio realizado en Pondevedra and Ortiguira, España en suelo de sitios cercanos a zonas industriales (Otero et al. 2013); son similares o más bajas a las reportadas para otros lugares del mundo en zonas rurales, urbanas e industrializadas (e.g. Flanders et al. 2010, Tipping et al. 2011; Tabla 15).

Las concentraciones de Hg en suelos superficiales pueden reflejar aportes recientes provenientes la vía atmosférica y a su vez pueden reflejar el aporte potencial de Hg debido a procesos erosivos que pueden incorporar material por escurrimiento y erosión eólica. La homogeneidad espacial observada en la mayor parte de los sitios analizados sugiere fuentes comunes de Hg en los distintos sitios analizados, muy posiblemente provenientes principalmente de la vía atmosférica y la composición mineralógica del lugar. Los niveles elevados de concentración de Hg en el sitio T12 (comparado con el resto de los sitios analizados), puede deberse a que en las cercanías de este sitio que corresponde al suelo adyacente a una zona de marisma, se ubica en una zona de descargas de aguas residuales de tipo doméstico e industrial y de tiradero clandestino a cielo abierto, que en temporada de lluvias abundante llega a dispersarse en un área suficientemente amplia. Aunque, algunas variables sedimentológicas podrían ayudar a comprender estos valores elevados de Hg en suelo en el sitio T12, comparado con el resto de los sitios analizados.

#### **8.5.2. Concentración de $^{210}\text{Pb}$ en suelo superficial adyacente al Estero de Urías**

Las concentraciones de  $^{210}\text{Pb}$  en el suelo superficial de las inmediaciones del Estero de Urías mostraron un intervalo de 16.5 a 82.2 mBq g<sup>-1</sup>. Los valores más

elevados se observaron en sitios ubicados en la Isla de la Piedra (del sitio 1 al 5) que se encuentran del lado de la barrera arenosa de la laguna costera.

Las actividades de  $^{210}\text{Pb}$  encontradas en suelo superficial adyacente al Estero de Urías se encontraron en niveles inferiores a las actividades encontradas en sitios alejados de la costa, que reciben mayor influencia de viento proveniente del continente (e.g. Vrecek et al. 2004, Brown et al. 2011), pero son de similares a mayores a sitios cercanos a zonas costeras (e.g. Al-Masri et al. 2008; Patra et al. 2013; Tabla 15).

### **8.5.3. Parámetros geoquímicos y metales de referencia analizados en suelos superficiales del Estero de Urías**

#### **8.5.3.1. MO, $\text{CaCO}_3$ y tamaño de grano**

Las concentraciones de MO y  $\text{CaCO}_3$  fueron de 1.7 a 9.6 % y de 0.4 a 15 %, respectivamente. El sitio T12 presentó valores relativamente altos de MO posiblemente debido a que este sitio de muestreo se encuentra relativamente cercano a una zona de escurrimiento fluvial, por lo que una gran parte del material arrastrado se deposita en este sitio.

El contenido de arenas se presentó en un intervalo de 24 a 74 %, el de limos de 0 a 28 % y el de arcillas de 25 a 56 %. Las muestras de suelos fueron predominantemente arenosas, excepto la recolectada en el punto T12, en la cual se encontró un valor elevado de arcillas, ya que este sitio está ubicado en las cercanías de un arroyo que desemboca en el Estero de Urías (Arroyo Urías).

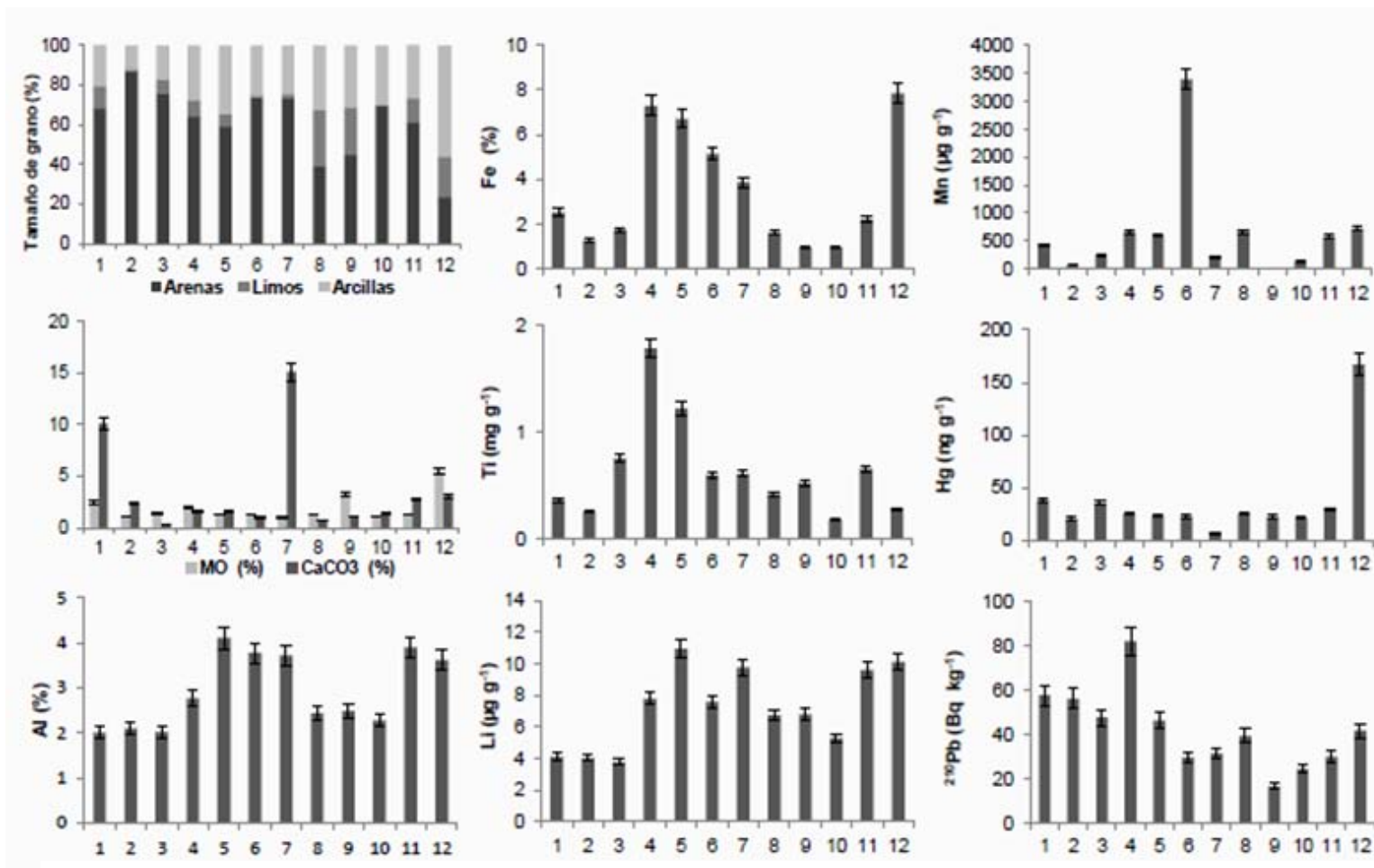


Figura 20. Parámetros geoquímicos (tamaño de grano, MO, CaCO<sub>3</sub>), concentraciones de metales de referencia (Fe, Al, Ti, Li y Mn), concentraciones de Hg y actividad de <sup>210</sup>Pb en suelos superficiales adyacentes al Estero de Urías.

Tabla 15. Concentraciones de Hg y actividades de  $^{210}\text{Pb}$  en suelo en distintos lugares del mundo expuesto a distintas actividades antropogénicas.

Lugar	Hg (ng g <sup>-1</sup> )	Características del lugar	Autor
Venture HC y Unistrong Co, China	17-3320	Urbano, Industrial y rural	Chen et al.,(2012)
Zona rurales de Reino Unido	34-499	Rural	Tipping et al. (2011)
Pondevedra y Ortiguira, España	10-75	Industrial	Otero et al., (2013)
Virginia, EUA	< 100-27000	Urbano-industrial	Flanders et al., (2010)
Suelo adyacente al Estero de Urías	6 -167	Urbano, Industrial, rural	Este estudio
$^{210}\text{Pb}$ (Bq kg <sup>-1</sup> )			
Dourefjell-Sunndalsfjella, Noruega	<1-86	62° N, alejado de la costa	Brown et al., (2011)
Žirovske-Šoštanj, Eslovenia	75-126	46° N, alejado de la costa	Vreček et al., (2004)
Suroeste de Siria	15-43	32° N, cercano a la costa	Al-Masri et al., (2008)
Jharkhand, India	97±45	23° N, cercano a la costa	Patra et al., (2013)
Suelo adyacente al Estero de Urías	16-82	23°N, costero	Este estudio

### 8.5.3.2. Metales de referencia (Fe, Mn, Al, Ti y Li)

Las concentraciones de Fe presentaron un intervalo de 0.9 a 7.8 % y las de Al entre 2.0 y 4.1 %. Los valores más elevados de ambos metales se encontraron en tres sitios continuos (T4, T5 y T6) y en el sitio T12. Las concentraciones de Mn presentaron un intervalo amplio de valores (entre 2 y 3393  $\mu\text{g g}^{-1}$ ); el valor más elevado se halló en el sitio T6, cuyo nivel de concentración es casi 5 veces mayor al promedio del resto de los sitios. El intervalo de concentraciones para el Li se presentó de 4 a 11  $\mu\text{g g}^{-1}$ , las concentraciones se distribuyeron heterogéneamente, las más elevadas se encontraron en el sitio T5 y T12, las más

bajas en el sitio T1, T2 y T3 en la parte de la barrera arenosa entre el océano adyacente y el Estero de Urías (Isla de la Piedra). El Ti mostró un intervalo 0.18 a 1.79 mg g<sup>-1</sup>, las concentraciones más elevadas se encontraron en el sitio T4 y las más bajas en el sitio T10, de manera contraria al Li se observaron los valores más altos en la parte de la barrera arenosa, aunque en este elemento se observó que las concentraciones son más elevadas en los sitios que se encuentran más cercanos al sitio T4.

#### **8.5.4. Correlación entre variables geoquímicas del suelo superficial (MO, CaCO<sub>3</sub>, tamaño de grano), concentraciones de metales de referencia, <sup>210</sup>Pb y Hg**

Los resultados obtenidos del análisis de correlación de Pearson entre variables geoquímicas, se presentan en la Tabla 16. Las concentraciones de MO se correlacionaron significativamente de forma positiva y ( $P < 0.05$ ) con la abundancia de arcillas y de forma negativa con el contenido de arenas. No se observaron correlaciones significativas entre las concentraciones de CaCO<sub>3</sub> con ninguna de las variables geoquímicas analizadas. El contenido de arcillas se correlacionó significativamente ( $P < 0.05$ ) y de forma inversamente proporcional con el contenido de arenas. Las concentraciones de Fe encontradas en el suelo presentaron correlaciones significativas positivas con las concentraciones de Al y de Li ( $P < 0.05$ ). Las concentraciones de Li se correlacionaron significativamente con las concentraciones de Al y el contenido de arcillas. Las concentraciones halladas de Mn no mostraron correlaciones significativas con otras variables analizadas en el suelo superficial.

Tabla 16. Análisis de correlación Pearson ( $P < 0.05$ ;  $n = 12$ ) entre la distribución de tamaño de grano y concentraciones de metales de referencia,  $^{210}\text{Pb}$  y Hg en suelo superficial adyacente al Estero de Urías.

	CaCO <sub>3</sub>	Li	Fe	Al	Mn	Hg	Arenas	Limos	Arcillas
MO						0.88	-0.75		0.74
CaCO <sub>3</sub>									
Li			0.67	0.93					0.65
Fe				0.63					
Al									
Mn									
Hg							-0.68		0.77
Arenas								-0.85	-0.89
Limos									

## **8.6. Análisis de componentes principales**

### **8.6.1. Núcleos**

El análisis de componentes principales se usa comúnmente para analizar variables geoquímicas, con la finalidad de obtener grupos de factores interrelacionados que permiten explicar la variabilidad de los datos obtenidos. El análisis de factores permite explicar con un número reducido de nuevas variables llamadas factores, el máximo de información contenida en los datos, se puede considerar una técnica de reducción de datos que sirve para encontrar grupos homogéneos de variables a partir de un conjunto amplio de variables que correlacionan entre sí, considerando que los grupos sean independientes unos de otros (DelValls et al. 1998). En las Figuras 21, 22 y 23 se presentan los factores identificados y se resaltan las variables significativas contenidas en cada factor para el núcleo Clementina I, Termo y Clementina, respectivamente.

Para el núcleo Clementina I se identificaron tres factores que en conjunto explican el 76% de la variabilidad de los datos obtenidos del análisis del núcleo:

Factor 1. Denominado “Procedencia”, representa el 30% del total de la variabilidad de los datos. El factor 1 incluye al porcentaje de arenas y las concentraciones de MO con carga significativa positiva, y con cargas significativas negativas a los valores de SM y las concentraciones Fe. Estas variables indican un probable cambio en las fuentes de sedimentos al sitio de muestreo.

Factor 2. Denominado “terrígenos”, representa un 27% de la variabilidad total de los datos y contiene a las concentraciones de Al, Li, Ti y CaCO<sub>3</sub> con carga significativa positiva. Los elementos Al, Li y Ti son indicadores de referencia típicos para identificar el aporte de sedimentos de origen terrígeno (Loring y Rantala, 1992) y los carbonatos, son también constituyentes minerales frecuentemente observados en los suelos y sedimentos (Trudgill, 1985).

Factor 3. Denominado “finos”, representa el 19% de la variabilidad de los datos y está conformado por los porcentajes de limos y arcillas (cargas significativas con signos positivo y negativo, respectivamente). Este factor indica que el cambio en



las abundancias de limos y arcillas es un factor que influye en la variabilidad del resto de los parámetros analizados.

La agrupación de las secciones del núcleo Clementina I con relación a la variables analizadas en el AF (Figura 21b) indica características similares para las muestras contenidas en el segmento de superficie a 15 cm de profundidad, que están caracterizadas por tener valores más bajos de susceptibilidad magnética, tener un tamaño de grano más fino, un menor contenido de materia orgánica y menores concentraciones de Fe (Figura 21a).

En la Figura 22a se muestran los factores encontrados y se resaltan las variables significativas contenidas en cada factor. Para el núcleo Termoeléctrica se identificaron tres factores que en conjunto explican el 60% de la variabilidad de los datos obtenidos del análisis del núcleo:

Factor 1. Denominado “arrastre de material fino y material orgánico”, representa el 26 % de la variabilidad, el cual incluye al porcentaje de los limos y MO. Esta última comúnmente asociada al tamaño de partícula fina como los limos, lo que podría indicar una procedencia común de estas dos variables probablemente arrastradas desde el canal de descarga de aguas de enfriamiento de la Termoeléctrica encontrado en las inmediaciones a este punto, lo cual implica un arrastre de material a lo largo del canal y no por descargas directas de la materia orgánica o material particulado proveniente del agua de enfriamiento, de hecho se puede observar que en los perfiles de ambas variables tienen a incrementar su contenido desde los sedimentos del fondo hacia la superficie.

Factor 2. Denominado “manganeso” está representado solamente por las concentraciones de este mismo elemento con carga positiva y explica un 15 % de la variabilidad. Lo que indica que un grupo de secciones se encuentran influenciadas por las concentraciones de Mn que determinan su variabilidad, el cual es un elemento de origen terrígeno.

Factor 3. Denominado “tamaño de grano”, representa el 19 % de la variabilidad y contempla al contenido de arenas y arcillas con carga significativa negativa y

positiva, respectivamente, lo que indica una alta influencia del comportamiento del contenido de arenas y arcillas sobre la variabilidad de los datos. Dado que se observa un incremento hacia la superficie del contenido de arcillas, esto puede indicar un mayor arrastre de material fino al sitio de muestreo.

La agrupación de las secciones del núcleo Termoeléctrica con relación a la variables analizadas en el AF (Figura 22b) indica una agrupación de las secciones más superficiales influenciadas por la presencia de MO y limos, una influencia mayor del tamaño de grano en las secciones intermedias, así como un cambio en la acumulación de Mn que disminuye desde los sedimentos del fondo a la parte media del núcleo y en los sedimentos más recientemente se incrementa ajustándose a condiciones similares a las de la parte más profunda, lo cual pudiera ser resultado de cambios en el transporte de material particulado debido a las descargas de la planta Termoeléctrica (lo produce un incremento en el material fino hacia los sedimentos superficiales) y cambios ocasionados probablemente por eventos meteorológicos en la parte media que producen a su vez un cambio en el patrón de acumulación de Mn.

Para el núcleo Clementina II se identificaron tres factores que en conjunto explican el 55% de la variabilidad de los datos obtenidos del análisis del núcleo. Factor 1. Denominado “tamaño de grano”, explica el 21 % de la variabilidad, está representada por el porcentaje de arenas y arcillas con carga significativa negativa y positiva, respectivamente, lo que indica una alta influencia determinante del comportamiento del contenido de arenas y arcillas sobre la variabilidad de los datos, posiblemente relacionado con el arrastre de material sedimentario desde los estanques de cultivo de camarón que se encuentran ubicados en las inmediaciones del sitio de muestreo, similarmente a los observado en el núcleo Clementina I.

Factores 2. Denominado “carbonatos” está representado solamente por el  $\text{CaCO}_3$  y explica un 19 % de la variabilidad. Las concentraciones de  $\text{CaCO}_3$  tienen a disminuir hacia la superficie, esto podría involucrar un efecto de dilución

ocasionado por el aumento en la abundancia de otros componentes sedimentarios como la materia orgánica.

Factor 3. Denominado “terrígenos”, explica un 15 % de la variabilidad de los datos y contempla las concentraciones de Li, Fe y Mn. Estos elementos representan al material terrígeno erosionado, el cual tiene una procedencia muy probablemente asociada a la actividad de la granja acuícola San Jorge ubicada en las inmediaciones del sitio del muestreo, que si bien no se refleja un incremento hacia la superficie de estos elementos, presentan comportamientos muy erráticos que demuestran un arrastre temporal de material sedimentario de origen terrígeno.

En la agrupación de las secciones del núcleo Clementina II con relación a las variables analizadas en el AF (Figura 23b) indica la agrupación de secciones de la parte intermedia y los sedimentos del fondo influenciada principalmente por el tamaño de grano, algunos sedimentos de la parte intermedia (40–49 cm aproximadamente) influenciados por la presencia de  $\text{CaCO}_3$  y algunas secciones aunque no de manera muy clara, los sedimentos de la parte media influenciada principalmente por la presencia de componentes terrígenos como el Li, Fe y el Mn, acarreados posiblemente por la actividad de la granja acuícola.

### **8.6.2. Sedimentos superficiales**

En la Figura 24a se presentan los factores identificados y se resaltan las variables significativas contenidas en cada factor. Para los sedimentos superficiales se identificaron tres factores que en conjunto explican el 65 % de la variabilidad de los datos obtenidos del análisis de los sedimentos:

Factor 1. Se refiere al proceso de adsorción debido al tamaño de grano y MO, explica el 31 % de la varianza, este factor incluye a la concentración de la MO y el contenido de sedimentos finos (limos y arcillas) con carga significativa positiva y negativa a las arenas.

Factor 2. Se refiere al proceso de adsorción por oxihidróxidos de Fe y Mn, explica casi un 20 % de la varianza. En este grupo se encuentran las concentraciones de

Fe, Mn y el Hg, lo cual indica que las concentraciones de Hg es en gran parte removido de la columna de agua debido a la adsorción de oxihidróxidos de Fe y Mn, con lo cual se puede explicar una parte de la distribución del Hg en los sedimentos superficiales del Estero de Urías.

Factor 3. Este factor se refiere al material terrígeno y explica el 14 % de la varianza e incluye al Ti y al Al. Estos elementos tienen un origen terrígeno y pueden asociarse a procesos erosivos que acarrean material sedimentario por vía del escurrimiento fluvial al Estero de Urías.

En la agrupación de las muestras de sedimentos superficiales con relación a las variables analizadas en el AF (Figura 24b) indica la agrupación de sitios de la zona media y los sedimentos de la zona más distal del Estero de Urías influenciados principalmente por el tamaño de grano fino (limos y arcillas) y la concentración de MO. Las concentraciones de Mn, Fe y Hg se agruparon con los sedimentos de las zonas más cercanas a la desembocadura y la parte media del Estero de Urías, lo cual podría indicar las zonas de mayor vertimiento de Hg, en las cuales se asocia fuertemente con los oxihidróxidos de Fe y Mn. Por otro lado, las concentraciones de Li y Ti se agrupan principalmente en los sitios más internos del Estero de Urías, ubicados en zonas de mayor transporte de material fino.

### **8.6.3. Análisis de sedimentos conjuntados (núcleos y sedimentos superficiales)**

En la Figura 25a se presentan los factores identificados y se resaltan las variables significativas contenidas en cada factor. Para los sedimentos conjuntados que se refiere a la base datos de todas las muestras de sedimentos analizadas, de aquí se desprendieron tres factores que en conjunto explican el 67 % de la variabilidad de los datos obtenidos del análisis de los sedimentos:

Factor 1. El factor 1 el cual se refiere al arrastre de material terrígeno y orgánico en partículas finas, explica el 27 % de la varianza, este factor incluye a la concentración de MO y el contenido de sedimentos limos con carga significativa

positiva y negativa a las arenas. Lo cual indica que la distribución de las variables analizadas se encuentran influenciados por el contenido de limos y la concentración de MO, por lo que se puede decir que éstas son las variables con mayor peso en la distribución de componentes sedimentarios del Estero de Urías, que a su vez atrapa a la MO en sitios específicos de adsorción en la partícula.

Factor 2. Este componente se refiere a la hidrodinámica del sistema y las fuentes de Hg que se encuentran ubicadas en la zona de mayor energía del Estero de Urías, explica casi un 21 % de la varianza. En este grupo se encuentran el contenido de arenas con carga significativa positiva junto al Hg y las arcillas con carga significativa negativa, lo que indica que el Hg se encuentra asociado a las zonas de mayor energía hidrodinámica representada por el contenido de arenas (y mayor presión antropogénica), en cambio las arcillas presentan mayor predominio en sitios alejados de las zonas de vertimientos industriales y domésticos, donde la hidrodinámica es más lenta.

Factor 3. Este factor se refiere a dos fuentes distintas de material terrígeno y explica el 19 % de la varianza e incluye a la concentración de Fe con carga significativa negativa y a la concentración de Al con signo positivo. Estos elementos tienen un origen terrígeno y pueden asociarse a procesos erosivos que acarrear material sedimentario por vía del escurrimiento fluvial al Estero de Urías, aunque dado su diferencia en el signo podría indicar dos fuentes distintas de composición de material terrígeno.

En la agrupación de las muestras de sedimentos conjuntadas con relación a las variables analizadas en el AF (Figura 25b) presentadas en el gráfico de doble proyección se observa una orientación del núcleo Clementina II hacia la concentración de Li, MO y los limos, por lo que se puede decir que la variabilidad del núcleo este está determinada en gran parte por el arrastre de materia orgánica y material terrígeno.

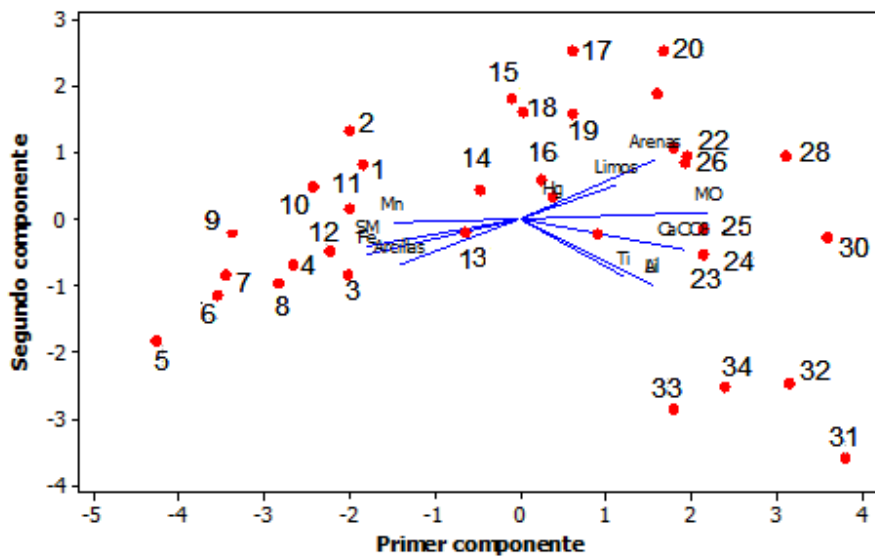
Por otro lado, se observó una orientación de los sedimentos superficiales más cercanos a la desembocadura hacia los porcentajes de arenas y la concentración de Hg, lo que podría explicarse tomando en consideración que la zona de mayor

energía hidrodinámica y a su vez con mayor abundancia de arenas se encuentra ubicada en la zona de mayor influencia de las actividades portuarias, domésticas e industriales que podrían asociarse a mayores niveles de concentración de Hg.

Las distintas secciones del núcleo Clementina I muestran una orientación hacia el contenido de arcillas, lo cual puede ser un comportamiento esperado debido a que este núcleo presenta una mayor abundancia de material fino. Además, se observó una orientación del núcleo Termoeléctrica y sedimentos superficiales cercanos a la desembocadura del Estero de Urías y zonas medias con el Al, lo que podría indicar una composición sedimentológica fuertemente influenciada por este constituyente, este patrón se observó adicionalmente con las arenas.

Variable	Factor Loadings (Varimax normalized) Extraction: Principal components (Marked loadings are >.600000)		
	Factor 1	Factor 2	Factor 3
MO	0.841	0.443	0.210
CaCO <sub>3</sub>	0.556	0.683	0.080
SM	-0.833	-0.156	-0.188
Arenas	0.792	-0.120	0.427
Limos	0.043	0.151	0.969
Arcillas	-0.263	-0.095	-0.953
Li	0.175	0.932	0.017
Ti	0.004	0.815	0.164
Mn	-0.600	-0.286	-0.093
Fe	-0.933	-0.068	-0.126
Al	0.175	0.932	0.017
Hg	0.117	0.004	0.222
Expl.Var	3.714	3.221	2.217
Prp.Totl	0.309	0.268	0.185

(a)

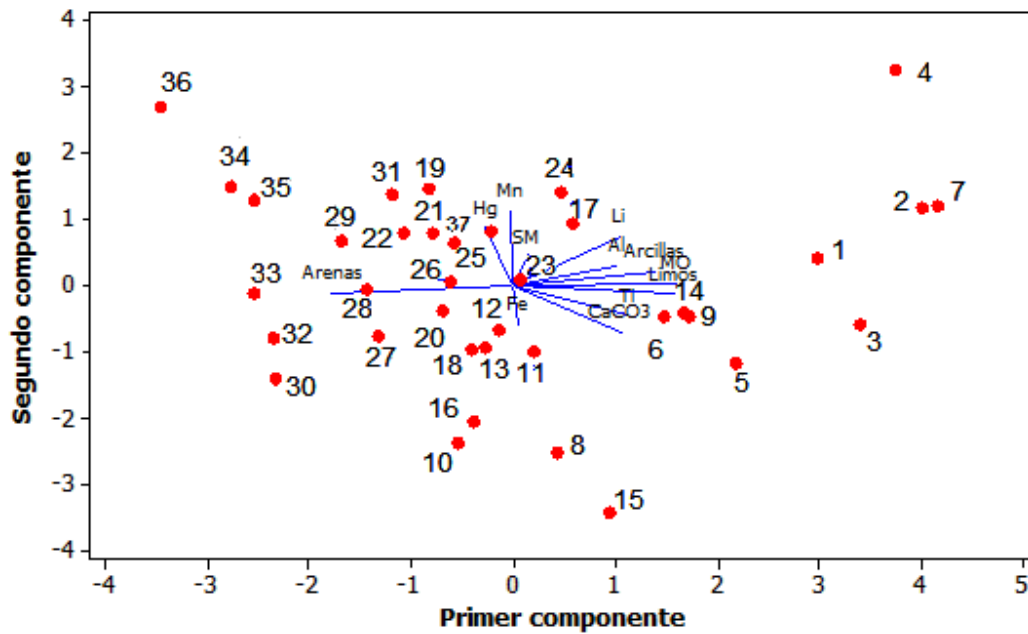


(b)

Figura 21. Análisis de factores y gráfico de doble proyección correspondiente al núcleo Clementina I.

Factor Loadings (Varimax normalized)			
Extraction: Principal components			
(Marked loadings are >.650000)			
Variable	Factor 1	Factor 2	Factor 3
MO	0.714	0.113	0.403
CaCO <sub>3</sub>	0.628	-0.370	0.058
SM	-0.052	0.250	0.186
Arenas	-0.605	0.048	-0.727
Limos	0.793	0.073	0.261
Arcillas	0.277	-0.157	0.866
Li	0.211	0.397	0.614
Ti	0.632	-0.176	0.098
Mn	-0.117	0.858	0.093
Fe	0.031	-0.495	0.035
Al	0.642	0.555	-0.070
Hg	-0.525	0.260	0.523
Expl.Var	3.124	1.790	2.223
Prp.Totl	0.260	0.149	0.185

(a)



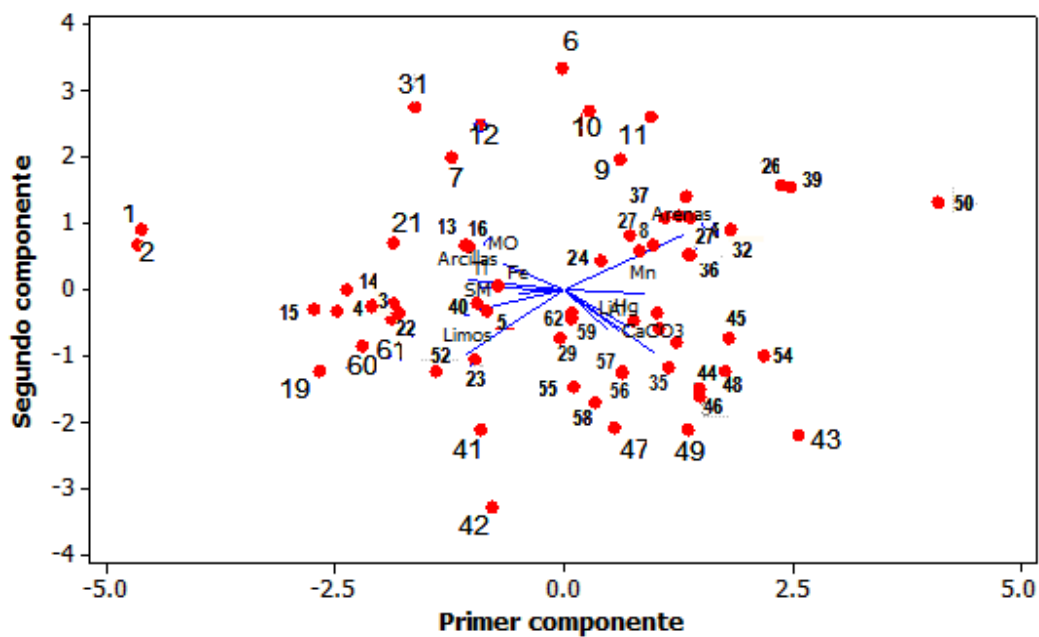
(b)

Figura 22. Análisis de factores y gráfico de doble proyección correspondiente al núcleo Termoeléctrica.



Variable	Factor Loadings (Varimax normalized) Extraction: Principal components (Marked loadings are >.600000)		
	Factor 1	Factor 2	Factor 3
MO	0.103	-0.283	-0.446
CaCO <sub>3</sub>	0.053	<b>0.786</b>	0.379
SM	0.530	-0.210	-0.050
Arenas	<b>-0.954</b>	0.067	0.057
Limos	<b>0.938</b>	0.144	-0.076
Arcillas	0.332	-0.580	0.043
Li	0.041	0.152	<b>0.758</b>
Ti	0.342	-0.521	0.194
Mn	-0.383	0.098	<b>0.618</b>
Fe	0.174	-0.515	<b>0.615</b>
Al	0.061	0.529	0.179
Hg	-0.010	0.587	0.103
Expl.Var	2.493	2.297	1.771
Prp.Totl	0.208	0.191	0.148

(a)

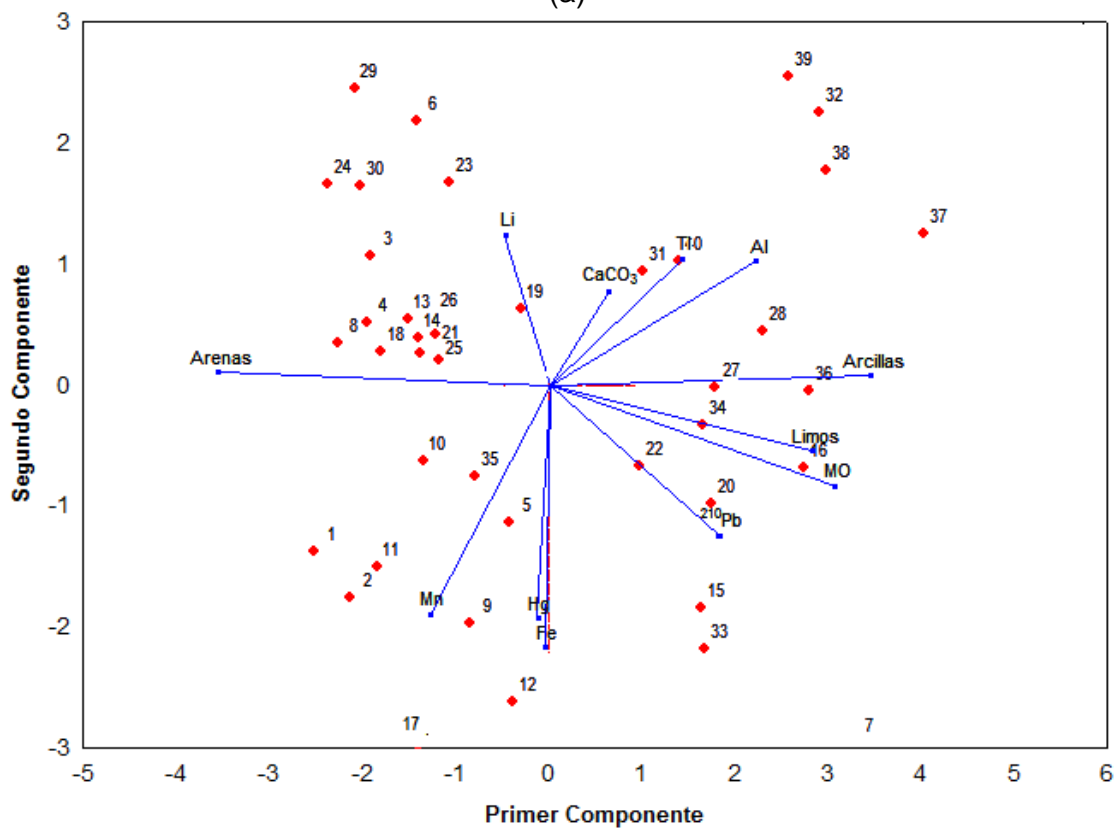


(b)

Figura 23. Análisis de factores y gráfico de doble proyección correspondiente al núcleo Clementina II.

Variable	Factor Loadings (Varimax normalized)		
	Factor 1	Factor 2	Factor 3
MO	0.791	0.241	0.275
CaCO <sub>3</sub>	0.270	-0.429	-0.458
Arenas	-0.962	0.067	-0.099
Limos	0.857	0.062	-0.169
Arcillas	0.896	-0.112	0.199
Li	-0.179	-0.354	0.127
Ti	0.138	-0.179	0.884
Mn	-0.249	0.710	-0.145
Fe	0.019	0.778	0.061
Al	0.449	-0.234	0.629
Hg	0.088	0.744	-0.083
Expl.Var	3.485	2.139	1.589
Prp.Totl	0.317	0.194	0.144

(a)

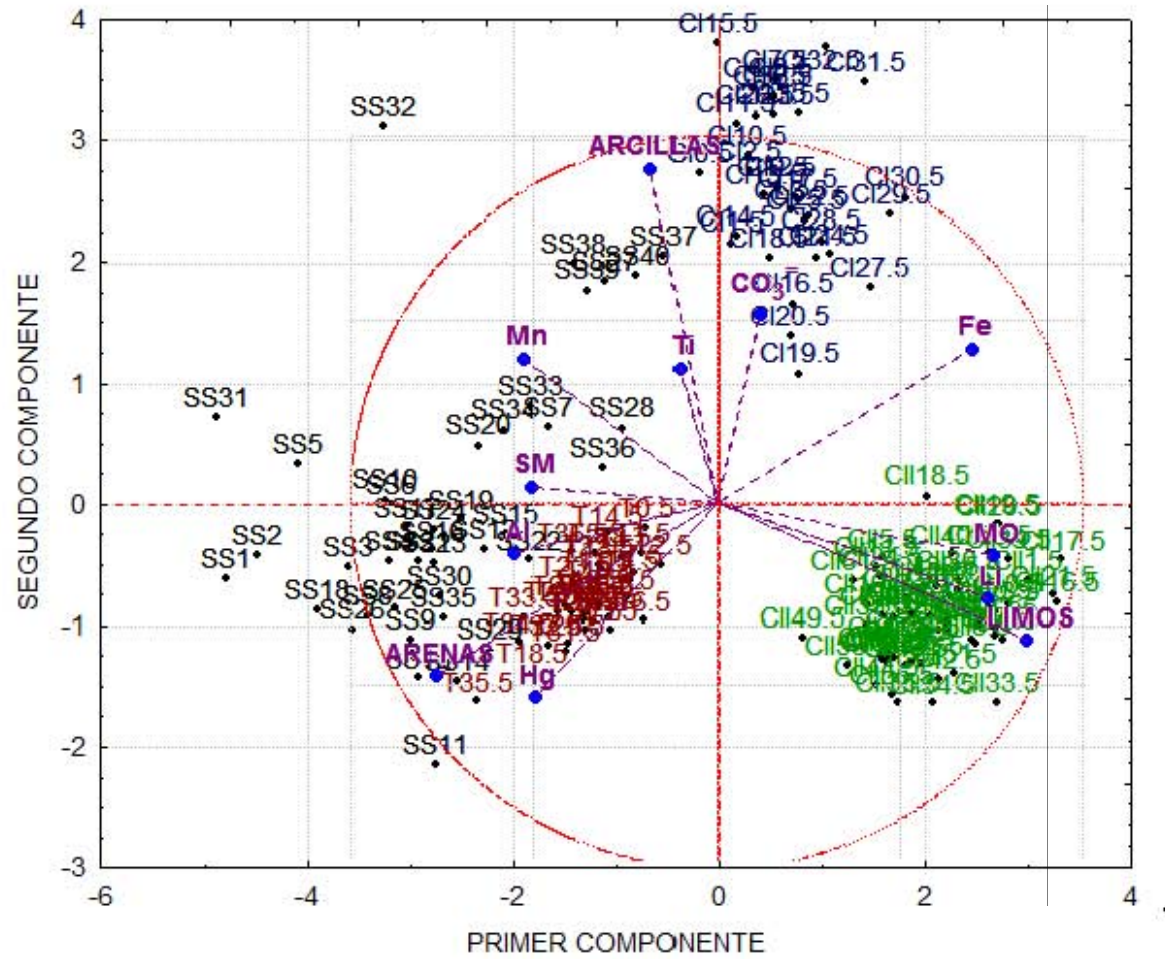


(b)

Figura 24. Análisis de factores y gráfico de doble proyección correspondiente a sedimentos superficiales.

Variable	Factor Loadings (Varimax normalized) Extraction: Principal components (Marked loadings are >.650000)		
	Factor 1	Factor 2	Factor 3
MO	-0.781	0.223	-0.141
CO <sub>3</sub> <sup>=</sup>	0.050	0.560	0.094
SM	0.217	-0.039	0.614
ARENAS	0.440	-0.743	0.293
LIMOS	-0.942	0.048	-0.201
ARCILLAS	0.620	0.701	-0.068
Li	-0.858	0.138	-0.056
Ti	-0.039	0.457	0.566
Mn	0.481	0.218	0.450
Fe	-0.191	0.541	-0.668
Al	0.040	-0.142	0.891
Hg	0.237	-0.712	0.097
Expl.Var	3.189	2.507	2.313
Prp.Totl	0.266	0.209	0.193

(a)



(b)

Figura 25. Análisis de factores y gráfico de doble proyección correspondiente a la base conjunta de datos de sedimentos.

Núcleo Clementina I: CI, núcleo Termoelectrica: T, núcleo Clementina II: CII y sedimentos superficiales: SS.

## 9. CONCLUSIONES

### Atmósfera

1. Las concentraciones de  $Hg_{atm-p}$  obtenidas en el estudio presentaron un intervalo amplio de concentraciones (8-1395  $pg\ m^{-3}$ ); que coinciden con el intervalo de valores observados en sitios urbano-industrializados en otras partes del mundo.
2. Las concentraciones de  $Hg_{atm-p}$  encontradas en zonas adyacentes al Estero de Urías se asociaron principalmente con fuentes locales originadas por distintas actividades antropogénicas, e.g. combustión de combustible fósil utilizado en la termoeléctrica Mazatlán para la generación de electricidad. No obstante, se considera la posibilidad de que además de las fuentes locales, las concentraciones de  $Hg_{atm-p}$  sean también resultado del aporte de fuentes de tipo regional y global debido al transporte de largo alcance de este elemento.
3. Las concentraciones de  $Hg_{atm-s}$  están distribuidas de manera uniforme a lo largo del Estero de Urías, lo que sugiere un ingreso similar de Hg a través del material particulado atmosférico seco en todo el cuerpo de agua, probablemente debido a un amplio radio de dispersión de las fuentes de Hg a nivel local, así como al largo alcance de las posibles fuentes regionales y globales. La influencia de los vientos a escala regional podría explicar el hecho de que las concentraciones mínimas en la zona de estudio y el punto de referencia en la zona rural sean comparables.
4. Los niveles de concentración de  $Hg_{atm-s}$  durante la temporada cálida fueron mayores a los observados durante la temporada fría. Las causas probables son: (1) el patrón estacional de vientos en la región; (2) el aumento en el consumo de combustibles debido al incremento en la producción de electricidad en la termoeléctrica, relacionados con el mayor uso de sistemas de refrigeración (aires acondicionados, refrigeración y congelación) en Mazatlán durante la época cálida; (3) el régimen de precipitación pluvial en la zona, que podría inducir un cambio de composición de las partículas suspendidas en la atmósfera debido al lavado atmosférico que produce una

menor abundancia de material resuspendido y mayor abundancia de partículas emitidas por la combustión de combustibles); y (5) al comportamiento químico de Hg, que se caracteriza por añadir Hg de fase vapor a fase particulada.

5. En el agua de lluvia las concentraciones de  $Hg_{atm-l}$  y  $Hg_{atm-h}$  fueron heterogéneas ( $1.5$  a  $27.6 \mu g g^{-1}$  y  $< 3$  a  $66 ng L^{-1}$ ), lo que refleja una gran diversidad de fuentes, variabilidad en los niveles de emisión atmosférica a nivel local y la interacción de distintos procesos fisicoquímicos que involucran al pH y la presencia de sustancias oxidantes que favorecen la captura de Hg en agua de lluvia. Los niveles de concentración de Hg en al agua de lluvia observados son comparables con los encontrados en otros lugares urbano-industrializados del mundo.
6. Las actividades de  $^{210}Pb_{atm-s}$  y de  $^{210}Pb_{atm-l}$  obtenidas para el Estero de Urías son bajas, de conformidad con lo esperado para la región, debido a tanto a la baja masa continental que prevalece en las latitudes en las que se encuentra el sitio de estudio, así como por la predominancia de vientos de origen oceánico.

## Agua

7. Las concentraciones de  $Hg_{agua-p}$  se presentaron en un intervalo amplio ( $< 1$  a  $155,464 ng g^{-1}$ ). Estas concentraciones son en su mayoría comparables o más bajas a las encontradas en otros sistemas estuarinos del mundo expuestos a descargas urbanas e industriales, actividad portuaria y/o a descargas agrícolas.
8. La ausencia de un patrón de distribución espacial y temporal de las concentraciones de  $Hg_{agua-p}$  encontrada en este trabajo se puede relacionar con la hidrodinámica del sistema acuático, la cual se sabe que está principalmente regulada por las corrientes generadas por la marea y los vientos, que dispersan el material suspendido en el cuerpo de agua de manera más o menos uniforme. Sin embargo se observaron eventos aislados de aumento en las concentraciones de  $Hg_{agua-p}$  probablemente relacionados

con descargas puntuales de aguas de origen industrial, actividades portuarias (e.g. dragado, construcción de muelles, tránsito de barcos de gran calado, etc.) y escurrimientos fluviales urbanos.

9. No se encontraron correlaciones significativas entre las variables fisicoquímicas en el agua (pH, temperatura, salinidad, oxígeno disuelto, MO y SST) y las concentraciones de Hg en la fracción particulada. La falta de correlación puede ser consecuencia del impacto que tienen las actividades antropogénicas locales en el Estero de Urías en conjunto con las condiciones hidrodinámicas que provocan una dispersión heterogénea de desechos provenientes de las diversas actividades presentes en la localidad.

## **Núcleos**

10. La cronología con  $^{210}\text{Pb}$  demostró que los sedimentos contenidos en los tres núcleos son relativamente jóvenes, con edades de formación de 46 años (i.e. 1964); 28 años (i.e. 1982) y 30 años (i.e. 1980) para Clementina I, Termoeléctrica y el Clementina II, respectivamente. Las tasas de acumulación sedimentaria más altas se observaron en el núcleo Clementina II, muy probablemente debido al aporte de sedimentos resultado de la operación de la granja acuícola San Jorge (desecho de lodos de la estanquería debido al recambio de agua y actividades de cosecha de camarón). Asimismo, la puesta en marcha de la granja acuícola determinó un cambio en las tasas de acumulación másica y sedimentaria en el núcleo Clementina I a principios de los años 80.
11. El núcleo Clementina I registró un incremento de las concentraciones de Hg desde los sedimentos más antiguos hasta los más recientes. Esta tendencia no fue observada en los núcleos Termoeléctrica y Clementina II, debido a que estos núcleos reflejan las concentraciones de Hg correspondientes un periodo más reciente que el observado en el núcleo Clementina I.

12. El núcleo Termoeléctrica presentó las concentraciones más elevadas de Hg (106 a 239 ng g<sup>-1</sup>) en este estudio. Se determinó que estos sedimentos se encuentran de moderada a significativamente contaminados por Hg, debido a que el sitio de recolección se localiza en la zona de mayor actividad portuaria y en las cercanías de la termoeléctrica de Mazatlán. Los valores observados rebasan el límite TEL (umbral de concentraciones nocivas para la biota) y por tanto podrían implicar un riesgo para las poblaciones de organismos bentónicos del ecosistema, así como a la población humana por consumo de productos contaminados. El núcleo Termoeléctrica se encuentran dentro de g Lo cual se debe a que este núcleo se ubica en una zona más expuesta a las actividades antropogénicas desarrolladas en la localidad.
13. El núcleo Clementina I presentó un enriquecimiento o contaminación mínima por Hg, debido a que el sitio de recolección se encuentra ubicado en una zona dentro del Estero de Urías con mínima actividad antropogénica, en comparación con los otros dos sitios de muestreo.
14. El núcleo Clementina II presentó un mínimo enriquecimiento por Hg en las secciones más superficiales y un enriquecimiento moderado en la parte media y del fondo (de 1995 a 1997 y 1984 a 1991, respectivamente). El sitio de donde fue recolectado este núcleo, puede recibir la influencia de desechos proveniente de la zona más antropizada al interior de la laguna.
15. El núcleo Clementina I presentó un flujo en un intervalo de 6 a 39 ng cm<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup>, el núcleo Termoeléctrica de 48 a 107 ng cm<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup> y el núcleo Clementina II de 7 a 56 ng g<sup>-1</sup>. Por lo que presentaron un orden respecto al flujo encontrado de mayor a menor: Termoeléctrica > Clementina II > Clementina I. En el núcleo Clementina I los flujos son mayores entre el año 2005 y 2008, lo cual muestra un incremento hacia la superficie, aunque con valores relativamente bajos. En el núcleo Clementina II muestran un decremento entre 1994 y 1999, probablemente debido a la dilución de las concentraciones de Hg provocada por un aumento en las tasas de sedimentación (mayor flujo de material sedimentario) que se ha relacionado



con la actividad de una granja acuícola en una zona adyacente. Los flujos de Hg registrados en el núcleo Clementina II muestran un decremento.

### **Sedimento superficial**

16. La mayor parte de las concentraciones de Hg con valores altos ( $>100 \text{ ng g}^{-1}$ ) en los sedimentos superficiales se encontraron en sitios localizados en las proximidades de la desembocadura de la laguna costera, en la zona de atracadero de barcos y en el sitio cercano a la planta termoeléctrica José A. Pozos.
17. La mayoría de los sitios ubicados junto al bosque de manglar presentaron concentraciones de Hg en sedimentos relativamente bajas; no obstante se observaron algunos valores relativamente altos de concentración de Hg en esta zona, que se asociaron a fuentes de contaminación de origen agrícola y a descargas domésticas provenientes de un área semiurbanizada aledaña.
18. Las concentraciones de Hg en sedimentos superficiales encontradas en este trabajo son comparables a las registradas en estudios previos realizados en el Estero de Urías, en otros sitios en la región y en otros lugares del mundo moderadamente o muy contaminados por Hg.
19. Aproximadamente el 50% de los sitios en los que se analizaron muestras superficiales, sobrepasan el nivel de concentración de Hg umbral de efectos por debajo del cual rara vez se observan efectos adversos para la biota. Estos sitios están localizados mayormente en la parte media y en las proximidades de la desembocadura del Estero de Urías). Por lo anterior, una gran parte de los sedimentos superficiales podrían representar un probable riesgo para la salud de los organismos y eventualmente para el humano a través del consumo de alimentos pesqueros contaminados.
20. Los niveles de actividad de  $^{210}\text{Pb}$  encontrados en los sedimentos superficiales fueron heterogéneos (20 a  $56 \text{ Bq kg}^{-1}$ ). Esta alta variabilidad se asoció con la hidrodinámica del cuerpo de agua (influenciada principalmente por las corrientes de marea y la geomorfología del sistema) y con la influencia de actividades portuarias (e.g. dragado y construcción de

muelles). Se encontró una correlación positiva entre el  $^{210}\text{Pb}$ , la materia orgánica y el material fino (limos y arcillas) y negativa con arenas, por lo que se puede decir que estas variables se relacionan con la captura del  $^{210}\text{Pb}$  y regulan en parte su comportamiento en los sedimentos superficiales del Estero de Urías.

21. Las actividades de  $^{210}\text{Pb}$  encontradas en este estudio fueron comparables a las halladas en sedimentos superficiales en la región y en otras zonas costeras del mundo. Sin embargo, se sostiene que las actividades del  $^{210}\text{Pb}$  encontradas en este estudio en los sedimentos superficiales son relativamente bajas, debido a que el Estero de Urías se localiza en una zona caracterizada por bajo flujo de  $^{210}\text{Pb}$  atmosférica, relacionado con la influencia oceánica del viento y un régimen pluvial regional relativamente bajo.
22. Los sedimentos superficiales en el Estero de Urías se encontraron de moderada a significativamente enriquecidos por Hg. Los sitios menos contaminados o con ausencia de contaminación se ubicaron en las cercanías a la zona de manglar, en tanto que los sitios más contaminados se ubicaron entre las proximidades de la desembocadura de la laguna hasta la parte media de la laguna costera (en sitios asociados a descargas urbano-industriales y actividad portuaria), así como en la zona más distal que capta escurrimientos de origen agrícola.
23. Se encontraron correlaciones significativas entre las concentraciones de Hg y las de Fe y Mn en los sedimentos superficiales, lo cual implica que el secuestro de Hg por parte de los oxihidróxidos de Fe y Mn es un mecanismo para la incorporación de Hg a los sedimentos. No obstante, las correlaciones entre estos elementos fueron relativamente débiles, lo que refleja la prevalencia de otros factores (e.g. suministro de Hg derivado de actividades antropogénicas) sobre la distribución del Hg en los sedimentos superficiales de la laguna.
24. No se observaron correlaciones significativas entre las concentraciones de Hg y las actividades de  $^{210}\text{Pb}$  en ninguno de los compartimentos

estudiados. lo que implica una procedencia distinta para ambos elementos. Esto es, el Hg es suministrado principalmente por descargas residuales locales de diverso origen, mientras que las actividades de  $^{210}\text{Pb}$  corresponden principalmente al proceso natural de precipitación atmosférica.

25. De manera general el factor que más importancia tiene en los sedimentos del Estero de Urías es el tamaño de grano seguido del aporte de material terrígeno, lo cual determina la distribución del resto de las variables geoquímicas. Por lo anterior, sobresale la importancia que tiene la hidrodinámica del sistema y los escurrimientos superficiales asociados al sistema en el transporte de material sedimentario.

## 10. BIBLIOGRAFÍA

- Amyot M, Gill GA, Morel FMM. 1997. Production and loss of dissolved gaseous mercury in the coastal waters of the Gulf of Mexico. *Environmental Science and Technology*, 31:3606–11.
- Al-Masri MS, Al-Akel B, Nashawani A, Amin Y, Khalifa KH, Al-Ain F. 2008. Transfer of  $^{40}\text{K}$ ,  $^{238}\text{U}$ ,  $^{210}\text{Pb}$  and  $^{210}\text{Pb}$  from soil to plant in various locations in south of Siria. *Journal of Environmental Radioactivity*, 99(2): 322-331.
- Ali N, Khan EU, Akhter P, Khattak NU, Khan F, Rana M. 2011. The effect of air mass origin on the ambient concentrations of  $^{90}\text{Sr}$  and  $^{210}\text{Pb}$  in Islamabad, Pakistan. *Journal of Environmental Radioactivity*, 201: 35-42.
- Allen G, Nemitz E, Shi JP, Harrison RM, Greenwood JC. 2001. Size distributions of trace metals in atmospheric aerosols in the United Kingdom. *Atmospheric Environment*, 35: 4581-4591.
- Appleby PG, Oldfield F. 1992. Application of  $^{210}\text{Pb}$  to sedimentation studies. In: M. Ivanovich and R.S. Harmon (eds.). *Uranium series disequilibrium, Application to Earth, Marine and Environmental Science*, Oxford University Press, London. 731-778 pp.
- Arimoto R, Schloesslina C, Davis D, Hoganc A, Grubed P, Fitzgerald W, Lamborg C. 2004. Lead and mercury in aerosol particles collected over the South Pole during ISCAT-2000. *Atmospheric Environment*, 38: 5485–5491.
- Azahra M, Gonzalez-Gomez C, Lopez-Penalver JJ, El Bardouni T, Camacho Garcia A, Boukhal H, El Moussaoui F, Chakir E, Erradi L, Kamili A, Sakaki A, 2004. Seasonal variation of  $^{7}\text{Be}$  and  $^{210}\text{Pb}$  concentrations in air. *Radiation Physics Chemistry*, 71: 789-790.
- Bashkin VN. 2003. Biogeochemical cycling of trace elements. In: *Modern biogeochemistry*. Baskin. Ed. Kluwer Academic Publishers. Moscow. 161-196 pp.
- Baskaran M. 2011. Po-210 and Pb-210 as atmospheric tracers and global atmospheric Pb-210 fallout : a Review. *Journal of environmental radioactivity*, 102: 500-513.

- Baskaran M, Coleman CH, Santschi PH. 1993. Atmospheric depositional fluxes of  $^7\text{Be}$  and  $^{210}\text{Pb}$  at Galveston and College Station, Texas. *Journal of Geophysical Research*, 98: 20555-20571.
- Benoit JM, Gilmour CC, Mason RP, Heyes R. 1999. Sulfide controls on mercury speciation and bioavailability to methylating bacteria in sediment pore waters. *Environmental Science and Technology*, 33: 951–957.
- Berntssen MHG, Hylland K, Julshamn AK, Waagbø R. 2004. Maximum limits of organic and inorganic mercury in fish feed. *Aquaculture Nutrition*, 10:83–97.
- Bilinski H, Kwokal Z, Plavsic M, Wrischer M, Branica M. 2000. Mercury distribution in the water column of the stratified Krka river estuary (Croatia): importance of natural organic matter and of strong winds. *Water Research*, 34: 2001-2010.
- Bodaly WA, WuddJWM, FudgeRJP, KellyCA. 1993. Mercury concentrations in fish related to size of remote Canadian Shield lakes. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 50: 980-987.
- Boening DW. 2000. Ecological effects, transport, and fate of mercury: a general review. *Chemosphere* 40, 1335–1351.
- Boszke L. 2005. Fluxes and balance of mercury in the inner Bay of Puck, southern Baltic, Poland: an overview. *Oceanologia*, 47 (3): 325–350.
- Brown CJ, Gjelsvik R, Roos P, Kålås JA, Outola L, Holm E. 2011. Levels and transfer of  $\text{Po-210}$  and  $\text{Pb-210}$  in Nordic terrestrial ecosystems. *Journal of Environmental Radioactivity*, 102(5): 430-7. DOI: 10.1016/j.jenvrad.2010.06.016.
- Buat-Menard P. 1979. Influence de la retombée atmosphérique sur la chimie de métaux en trace dans la matière en suspension de l'Atlantique Nord. PhD Thesis, Université de Paris, France.
- Buchman MF. 2008. NOAA Screening Quick Reference Tables, NOAA OR&R Report 08-1, Seattle WA, Office of Response and Restoration Division, National Oceanic and Atmosphere Administration, 34 pp. [http://archive.orr.noaa.gov/book\\_shelf/122\\_NEW-SQuiRTs.pdf](http://archive.orr.noaa.gov/book_shelf/122_NEW-SQuiRTs.pdf).

- Burger J, Gochfeld M. 2000. Metal levels in feathers of 12 species of seabirds from Midway Atoll in the northern Pacific Ocean. *The Science of the Total Environment*: 37-52.
- Cai Y, Jaffe Y, Jones RD. 1999. Interactions between dissolved organic carbon and mercury species in surface waters of the Florida Everglades. *App. Geochem*, 14: 395–407.
- CallisterSM, WinfreyMR. 1986. Microbial methylation of mercury in upper Wisconsin River sediments. *Water Air Soil and Pollution*, 29: 453-465.
- Calvert J, Lindberg S. 2005. Mechanisms of mercury removal by O and OH in the atmosphere. *Atmospheric Environment*, 39: 3355-3367.
- Canário J, Vale C, Caetano M, Madureira MJ. 2003. Mercury in contaminated sediments and pore waters enriched in sulphate (Tagus Estuary, Portugal). *Environmental Pollution*, 126(3): 425–433.
- Carpenter R, Peterson M, Bennett, JT. 1982. <sup>210</sup>Pb-derived sediment accumulation and mixing rates for the Washington continental slope. *Marine Geology*, 48:135-164.
- Carvalho-Gomes F, Godoy JM, Godoy ML, Carvalho ZL, Lopes RT, Sanchez-Cabeza JA, Lacerda LD, Wassermanf JC. 2009. Metal concentrations, fluxes, inventories and chronologies in sediments from Sepetiba and Ribeira Bays: A comparative study. *Marine Pollution Bulletin*, 59:123–133.
- Carvalho FP. 1995. <sup>210</sup>Pb and <sup>210</sup>Po in sediment and suspended matter in the Tagus estuary, Portugal. Local enhancement of natural levels by wastes from phosphate ore processing industry. *Science Total Environment*, 159: 201-214.
- Clifford MJ, Hilson GM, Hodson ME. 2010. Tin and mercury. In: Trace elements in soils. Hooda S.P. (Ed). Blackwell Publishing, 497 – 513.
- Chen L, Xu Z, Ding X, Zhang W, Huang Y, Fan R, Sun J, Liu M, Qian D, Feng Y. 2012. Spatial trend and pollution assessment of total mercury and methylmercury pollution in the Pearl River Delta soil, South China. *Chemosphere* , 88: 612–619.

- Chester, R. 2000 Sediment interstitial waters and diagenesis. *Marine geochemistry*. Unwin Hyman, London (1990): 468-528.
- CONAGUA (Comisión Nacional del Agua). 2011. Atlas del agua en México. Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales. 133 pp. <http://www.conagua.gob.mx/CONAGUA07/Noticias/SGP-18-11.pdf>
- Contreras EF. 1985. Las lagunas costeras mexicanas. Centro de Ecodesarrollo. Primera edición. México, D.F, 95-98 pp.
- Contreras EF, Castañeda LO. (2004). La biodiversidad de las lagunas costeras. *Ciencias* 76: 46-56. <http://www.revistacienciasunam.com/es/77-revistas/revista-ciencias-76/618-la-biodiversidad-de-las-lagunas-costeras.html>.
- Contreras-Espinoza F. 1993. Ecosistemas Costeros Mexicanos. Comisión Nacional para el Conocimiento y uso de la Biodiversidad. Universidad Autónoma Metropolitana. 1-51 Pp.
- Coquery M, Welbourn PM. 1995. The relationship between metal concentration and organic matter in sediments and metal concentration in the aquatic macrophyte. *Water Research*, 29 (9): 2094–2102.
- Coquery M, Cossa D, Sanjuan J. 1997. Speciation and sorption of mercury in two macro-tidal estuaries. *Marine Chemistry*, 58: 213-227.
- Covelli S, Faganeli J, Horvat M, Brambati A. 1999. Porewater distribution and benthic flux measurements of mercury and methylmercury in the Gulf of Trieste Northern Adriatic Sea. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 48: 415–428.
- Díaz-Asencio M, Alonso-Hernández CM, Bolaños-Álvarez Y, Gómez-Batista M, Pinto V, Morabito R, Hernández-Albernas JI, Eriksson M, Sanchez-Cabeza JA. 2009. One century sedimentary record of Hg and Pb pollution in the Sagua estuary (Cuba) derived from  $^{210}\text{Pb}$  and  $^{137}\text{Cs}$  chronology. *Marine Pollution Bulletin*, 59 (4–7): 108–115.
- DDEP, 2010. LNE-LNHB/CEA-Table de radionucléides  $^{210}\text{Pb}$ , Decay Data Evaluation Project (DDEP), Table retrieval from Pb-

210. [http://www.nucleide.org/DDEP\\_WG/DDEPdata.htm](http://www.nucleide.org/DDEP_WG/DDEPdata.htm), updated 10th March 2010.

- De Marco SG, Botté SE, Marcovecchio JE. 2006. Mercury distribution in abiotic and biological compartments within several estuarine systems from Argentina: 1980–2005 period. *Chemosphere*, 65: 213–223.
- De Master DJ, Brewster DC, McKee BA, Nittrouer CA. 1991. Rates of particle scavenging, sediment reworking and longitudinal ripple formation at the Hebble site based on measurements of the Th-234 and Pb-210. *Marine Geology*, 99: 423-444.
- DeIvalls TA, Chapman PM. 1998. Site-specific quality values for the gulf of Cádiz (Spain) and San Francisco Bay (USA) using the sediment quality triad and multivariate analysis. *Ciencias Marinas*, 24(3): 313-336.
- Di Gregorio DE, Fernández-Nielloa JO, Hucka H, Somacalb H, Curutchetb G. 2007.  $^{210}\text{Pb}$  dating of sediments in a heavily contaminated drainage channel to the La Plata estuary in Buenos Aires, Argentina. *Applied Radiation and Isotopes* 65:126–130.
- Diario Oficial de la Federación, Fecha de Publicación: 28 de agosto de 2000. Gobierno de los Estados Unidos Mexicanos.
- Dvonch JT, Graney JR, Marsik FJ, Keeler GJ, Stevens RK. 1998. An investigation of source receptor relationships for mercury in south Florida using event precipitation data. *The Science of the Total Environment*, 213: 95-108.
- Eckley CS, Branfireun B, Diamond M, Van Metre PC, Heitmuller F. 2008. Atmospheric mercury accumulation and washoff processes on impervious urban surfaces. *Atmospheric Environment*, 42(32): 7429–7438.
- EL-Hussein A, Mohamemed A, Abd EL-Hady M, Ahmed AA, Ali AE, BarakatA. 2001. Diurnal and seasonal variation of short-lived radon progeny concentration and atmospheric temporal variations of  $^{210}\text{Pb}$  and  $^7\text{Be}$  in Egypt. *Atmospheric Environment*, 35: 4305–4313.
- El Rayis OA. 1985. Re-assessment of the titration method for determination of organic carbon in recent sediment. *Rapp Community International Mediterranean*, 29:45-47.



- Fang F, Wang Q, Liu R, Ma Z, Hao Q. 2001. Atmospheric particulate mercury in Changchun City, China. *Atmospheric Environment*, 35: 4265–4272.
- Fernández-Caliani JC, Ruiz-Muñoz F, Galán E. 1997. Clay mineral and heavy distribution in the lower estuary of Hueva and adjacent Atlantic shelf, SW Spain. *Science of the Total Environment*, 198: 181-200.
- Ferrara R, Maserti BE, Anderson M, Edner H, Ragnarson P, Svanberg S, Hernández A. 1998. Atmospheric Mercury Concentration and Fluxes in the Almadén District. *Atmospheric Environment*, 32 (22): 3897-3904.
- Ferrara R, Mazzolai B, Lanzillotta E, Nucaro E, Pirrone N. 2000. Volcanoes as Emission Sources of Atmospheric Mercury in the Mediterranean Basin. *The Science of Total Environment*, 259: 115 – 121.
- Fitzgerald W, Engstrom D. 2005. Natural and Anthropogenic Sources of Mercury to the Atmosphere: Global and Regional Contributions. EPA GN: R829796. Final report. U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC. [http://cfpub.epa.gov/ncer\\_abstracts/index.cfm/fuseaction/display.abstractDetail/abstract/5739/report/F](http://cfpub.epa.gov/ncer_abstracts/index.cfm/fuseaction/display.abstractDetail/abstract/5739/report/F)
- Fitzgerald WF. 1995. Is the Mercury increasing in the atmosphere? The need for an atmospheric mercury network (AMNET). *Water, Air and Soil Pollution*, 80: 245-254.
- Fitzgerald WF, Mason RP. 1996. The global mercury cycle: oceanic and anthropogenic aspects. In: W. Baeyens, O. Vasiliev and R. Ebinghaus (eds). *Regional and Global Mercury Cycles: Sources, Fluxes and Mass Balances*. Kluwer Academic Publishers, The Netherlands: 85-108.
- Fitzgerald WF, Engstrom DR, Mason RP, Nater EA. 1998. The case for atmospheric mercury contamination in remote areas. *Environmental Science and Technology*, 32:123-134.
- Flanders JR, Turner RR, Morrison T, Jensen R, Pizzuto J, Skalak K, Stahal R. 2010. Distribution, behavior and transport of organic and methylmercury in a high gradient stream. *Applied Geochemistry*, 25 (11): 1756-1769.
- Flynn WW. 1968. The determination of low levels of polonium-210 in environmental materials. *Analytica Chimica Acta*, 43:221-227.

- Förstner U, Ahlf W, Calmano W, Kersten M. 1990. Sediment criteria development contributions from environmental geochemistry to water quality management. In: Heling D, Rothe P, Förstner U, Stoffers P (eds) Sediments and environmental geochemistry: selected aspects and case histories. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg: 311–338.
- Förstner U, Wittman GTW. 1983. Metal pollution in Aquatic Environment. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo. Berlin, pp 349.
- Fuller C, Hammond DE. 1983. The fallout rate of Pb-210 on the western coast of the United States. Geophysical Research Letters, 12: 1164-1167.
- Furness R, Rainbow P (eds.), Heavy Metals in the Marine Environment. CRC Press, Florida, pp 51–66.
- Gäggeler HW, Jost DT, Baltensperger U, Schwikowski M, Seibert P. 1995. Radon and Thoron decay product and <sup>210</sup>Pb measurements at Jungfraujoch, Switzerland. Atmospheric Environment, 29(5): 607-616.
- Galehouse JS. 1971. Sedimentation analysis. In: R.E. Carver (Editor), Procedures in Sedimentary Petrology. Wiley Interscience, New York, NY: 69-94.
- Gildemeister AE, Graney J, Keeler GJ. 2005. Source proximity reflected in spatial and temporal variability in particle and vapor phase Hg concentrations in Detroit, MI. Atmospheric Environment, 39(2): 353 – 358.
- Gill GA, Bloom NS, Cappellino S, Driscoll CT, Dobbs C, McShea L, Mason R, Rudd JWM. 1999. Sediment-water fluxes of mercury in Lavaca Bay, Texas. Environmental Science and Technology, 33: 663–669.
- Glasby GP, Szefer P. 1997. Marine pollution in Gdansk Bay, Puck Bay and the Vistula lagoon, Poland: an overview. Science of the Total Environment, 212:49–57.
- Graney JR, Dvonch J, Keeler GJ. 2004. Use of multi-element tracers to source apportion mercury in south Florida aerosols. Atmospheric Environment, 38(12): 1715-1726.
- Graydon JA, St. Louis VL, Hintelmann H, Lindberg SE, Sandilands KA, Rudd JWM. 2009. Investigation of uptake and retention of atmospheric Hg(II) by Boreal

- forest plants using stable Hg isotopes. *Environmental Science and Technology*, 43:4960–4966.
- Green-Ruiz C, Ruelas-Inzunza J, Páez-Osuna F. 2005. Mercury in surface sediments and benthic organisms from Guaymas Bay, east coast of the Gulf of California. *Environmental Geochemistry and Health*, 27: 321–329.
- Hall B. 1995 The Gas-Phase Oxidation of Elemental Mercury by Ozone. *Water Air and Soil Pollution*, 80: 301-315.
- Hamilton TF, Smith JD. 1986. Improved alpha-energy resolution for the determination of polonium isotopes by alpha-spectrometry. *Applied Radiation and Isotopes*, 37:628–630.
- Hamilton TF, Ballestra S, Baxter MS, Gastaud J, Osvath I, Parsi P, Povinec PP, Scout EM. 1994. Radiometric investigations of Kara Sea sediments and preliminary radiological assessment related to dumping of radioactive wastes in the Arctic Seas. *Journal of Environmental Radioactivity*, 25:113-134.
- Hatch WR, Ott WL. 1968. Determination of sub-microgram quantities of mercury by atomic absorption spectrophotometry. *Analytical Chemistry*, 40: 2085-2087.
- He Q, Walling DE. 1996. Interpreting Particle Size Effects in the Adsorption of  $^{137}\text{Cs}$  and Unsupported  $^{210}\text{Pb}$  by Mineral Soils and Sediments. *Environmental Radioactivity*, 30:117-137.
- Hedges JI, Keil RG. 1995. Sedimentary organic matter preservation: an assessment and speculative synthesis. *Marine Chemistry*, 49:81–115.
- Herut B, Sandler A. 2006. Normalization methods for pollutants in marine sediments: review and recommendations for the Mediterranean. OLR Report H18/2006. UNEP/MAP. 1-23Pp.
- Heyvaert AC, Reuter JE, Slotton DG, Goldman CR. 2000. Paleolimnological reconstruction of historical atmospheric lead and mercury deposition at Lake Tahoe, California-Nevada. *Environmental Science and Technology*, 34: 3588-3597.
- Hornberger MI, Luoma SN, Geen AV, Fuller C, Anima R. 1999. Historical trends of metals in the sediments of San Francisco Bay, California. *Marine Chemistry* 64: 39–55.

- Horowitz AJ. 1991 A primer on sediment-trace element chemistry. Florida: Lewis Publishers, 136 pp.
- Horvat M, Gibi D. 2005. Speciation of Mercury : Environment , Food , Clinical , and Occupational Health. Ed: Cornelis R., Crews H, Caruso J, Heumann KG. In: Handbook of Elemental Speciation II: Species in the Environment, Food, Medicine Occupational Health. John Wiley & Sons: 281-302.
- Hötzl H, Winkler R. 1987. Activity Concentrations of Ra-226, Ra-228, Pb-210, K-40 and Be-7 and their Temporal Variations in Surface Air. Journal of Environmental Radioactivity, 5:445 – 458.
- Huerta-Diaz MA, Morse WJ. 1990. A quantitative method for determination of trace metal concentrations in sedimentary. Pyrite Marine Chemistry, 29:119–144.
- Hunt JM. 1979. Petroleum geochemistry and geology. Ed. Freeman. San Francisco (U.S.A.) 617 Pp.
- IARC (International Agency for Research on Cancer). 1993: IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans. 58. Beryllium, cadmium, mercury, and exposures in the glass manufacturing industry. Lyon, 1993.
- INEGI. 2011. Instituto Nacional de Estadística y Geografía. Cuéntame. Información por entidad, Sinaloa.  
<http://cuentame.inegi.org.mx/monografias/informacion/sin/poblacion/default.aspx?tema=me&e=25>.
- Ioannidou A, Manolopoulou M, Papastefanou C. 2005. Temporal changes of  $^7\text{Be}$  and  $^{210}\text{Pb}$  concentration in surface air at temperate latitudes ( $40^\circ\text{N}$ ). Applied Radiation and Isotopes, 63: 277-284.
- Jackson M. 1979. Soil chemical analysis advanced course, 2nd edition, Madison, Wis., published by the author, 898 p.
- Jackson, M. L., 1964. Análisis químico de suelos (Traducido por J. Beltrán). Ediciones Omega, S. A. Barcelona, España. 662 p.
- Jaffe DA, Prestbo E, Swartzendruber P, Weiss-Penzias P, Kato S, Takami A, Hatakeyama S, Kajii Y. 2005. Export of atmospheric mercury from Asia, Atmospheric Environment, 39 (17): 3029–3038.

- Jara-Marini ME, Soto-Jimenez MF, Paez-Osuna F. 2008. Trace metals accumulation patterns in a mangrove lagoon ecosystem, Mazatlan Harbor, southeast Gulf of California. *Journal of Environmental Science and Health*, 43: 1–11.
- Kading TJ, Mason RP, Leaner JJ. 2009. Mercury contamination history of an estuarine floodplain reconstructed from a  $^{210}\text{Pb}$ -dated sediment core (Berg River, South Africa). *Marine pollution bulletin*, 59: 116-22.
- Kamman NC, Engstrom DR. 2002. Historical and present fluxes of mercury to Vermont and New Hampshire lakes inferred from  $^{210}\text{Pb}$  dated sediment cores. Elsevier Science. *Atmospheric Environment*, 36: 1599–1609.
- Kaste JM, Friedland AJ, Sturup S. 2003. Using stable and radioactive isotopes to trace atmospherically deposited Pb in montane forest soils. *Environmental Science and Technology*, 37: 3560–3567.
- Keeler G, Glinsor G, Pirrone N. 1995. Particulate Mercury in the Atmosphere: Its Significance, Transport, Transformation and Sources. *Water, Air, and Soil Pollution*, 80: 159-168.
- Keeler GJ, Landis MS, Norris G, Christianson EM, Dvonch JT. 2006. Sources of mercury wet deposition in Eastern Ohio, USA. *Environmental science and technology*, 40: 5874-5881.
- Kim E, Mason R, Porter E, Soulen H. 2006. The impact of resuspension on sediment mercury dynamics, and methylmercury production and fate: A mesocosm study. *Marine Chemistry*, 102: 300–315.
- Kot FS, Green-Ruiz C, Páez-Osuna F, Shumilin EN, Rodríguez-Meza D. 1999. Distribution of mercury in sediments from La Paz lagoon, peninsula of Baja California, México. *Bulletin Environmental Contamination and Toxicology*, 63: 45–51.
- Krom, M.D., Kaufman, A., Hornung, H., 1994. Industrial mercury in combination with natural  $\text{Pb}^{210}$  as time-dependent tracers of sedimentation and mercury removal from Haifa Bay, Israel. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 38: 625-642.

- Kunkely H, Horvath O, Vogler A. 1997. Photophysics and photochemistry of mercury complexes. *Coordination Chemistry Reviews*, 159: 85—93.
- Lacerda LD, Solomons W. 1998. Mercury from gold and silver mining: a chemical bomb?. Springer-Verlag, Berlin, Germany, 146.
- Landis MS, Keeler GJ. 2002. Atmospheric mercury deposition to Lake Michigan during the Lake Michigan Mass Balance Study. *Environmental science and technology*, 36: 4518-24.
- Lafabrie C, Garrido M, Leboulanger C, Cecchi P, Grégori G, Pasqualini V, Pringault O. 2013. Impact of contaminated-sediment resuspension on phytoplankton in the Biguglia lagoon (Corsica, Mediterranean Sea). *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 130: 70-80.
- Lamborg, C. H., Fitzgerald, W. F., Vandal, G. M., and Rolfhus, K. R., 1995: Atmospheric mercury. in northern Wisconsin: Species and sources. *WASP*, 80: 189—198.
- Lamborg CH, Fitzgerald WF, Graustein WC, Turekian KK. 2000. An Examination of the Atmospheric Chemistry of Mercury Using  $^{210}\text{Pb}$  and  $^7\text{Be}$ . *Journal of Atmospheric Chemistry*, 36(3): 325—338.
- Lamborg, C.H., Hoyer, M.E., Keeler, G.J., Olmez, I., Huang, X., 1994. Particulate-phase mercury in the atmosphere: collection/analysis method development and applications. In: Watras, C.J., Huckabee, J.W., *Mercury as a Global Pollutant — Integration and Synthesis*. Lewis Publisher: 215—259.
- Lankford, R.R. 1977. Coastal lagoon of México: their origin and classification. In: Wiley, M., (ed). *Estuarine Processes*. Academic Press Inc., New York, U.S.A. 174—182.
- Lawson N, Mason R. 2001. Concentration of mercury, methylmercury, cadmium, lead, arsenic, and selenium in the rain and stream water of two contrasting watersheds in western Maryland. *Water Research*, 35: 4039—4052.
- Leermakers M, Meuleman C, Baeyens W. 1995. Mercury speciation in the Scheldt estuary. *Water, Air Soil Pollution*, 80: 641—652.

- Legeleux F, Reyss JL, Etcheber H, Khripounoff A. 1996. Fluxes and balance of  $^{210}\text{Pb}$  in the tropical northeast Atlantic: EUMELI Program. Deep-sea research, Part 1, Oceanographic research papers, 43:1321-1341.
- Lens P., Grotenhuis T., Malina G., Tabak H. 2005. Soil and sediment remediation. IWA, Publish. 523 Pp.
- Leonardo, R. D.; Tranchida, G.; Bellanca, A.; Neri, R.; Angelone, M.; Mazzola, S. Mercury levels in sediment of central Mediter- ranean Sea: a 150+year record from box-cores recovered in the Strait of Sicily. Chemosphere 2006, 65, 2366–2376.
- Li C, Cornett J, Lam J, Willie S, Kramer GH. 2009. Total filterable mercury and  $^{210}\text{Pb}$  in the Canadian Arctic air. Journal of environmental monitoring, 11: 1460–1461.
- Lieser KH. 2001. Nuclear and Radiochemistry. WILEY-VCH. Second edition. Germany, 462.
- Lillebø AI, Coelho PJ, Pato P, Válega M, Margalho R, Reis M, Raposo J, Pereira E, Duarte AC, Pardal M. 2011. Assessment of Mercury in Water, Sediments and Biota of a Southern European Estuary (Sado Estuary, Portugal). Water Air Soil Pollut, 214:667–680.
- Lindqvist O, Rodhe H. 1985. Atmospheric mercury — a review. Tellus 27B: 136—159.
- Lin C, Pehkonen SO. 1999. The chemistry of atmospheric mercury : a review. Atmospheric Environment, 33: 2067—2079.
- Liu H, Jacob DJ, Bey I, Yantosca RM. 2001. Constraints from  $^{210}\text{Pb}$  and  $^7\text{Be}$  on wet deposition and transport in a global three-dimensional chemical tracer model driven by assimilated meteorological fields, Journal of Geophysical Research, 106 (12): 109 – 128.
- Loring DH. 1990. Lithium – a new approach for the granulometric normalization of trace metal data. Marine Chemistry, 29: 155-168.
- Loring DH, Rantala RT. 1992. Manual for the geochemical analysis of marine sediments and suspended particulated matter. Earth Science Reviews, 32: 235–283.

- Loring DH, Rantala RTT. 1995. Manual for geochemical analyses of marine sediments and suspended particulate matter. Reference Methods for Marine Pollution Studies, U.N.E.P. No. 63.
- Lozano RL, San Miguel EG, Bolivar JP. 2011. Assessment of the influence of  $^{210}\text{Bi}$  in the calculation of  $^{210}\text{Po}$  concentration in atmospheric aerosols: implications for residence time calculation through  $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$  activity ratios. *Journal of Geophysical Research*, 116: Doi:10.1029/2010JD014915.
- Lu JY, Schroeder WH. 1998. Comparison of conventional filtration and a denuder-based methodology for sampling of particulate-phase mercury in ambient air. *Talanta*, 49: 15–24.
- Martinez NC, Murray RW, Thunell RC, Peterson LC, Muller-Karger F, Astor Y, Varela R. 2007. Modern climate forcing of terrigenous deposition in the tropics (Cariaco Basin, Venezuela). *Earth and Planetary Science Letters*, 264: 438–451.
- Mayer LM. 1999. Extent of coverage of mineral surfaces by organic matter in marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63: 207–215.
- McNeary D. 2002. The depositional characteristics of  $^7\text{Be}$ ,  $^{210}\text{Pb}$ , and  $^{210}\text{Po}$  in southeastern Michigan, M.S. Thesis, 134 pp., Dept. of Geol., Wayne State Univ., Detroit, Mich., 2002.
- Meili M. 1997. Mercury in lakes and rivers. *Metal ions in biological systems*, 34: 21–51.
- Mil-Homens M, Stevens RL, Boer W, Abrantes F, Cato I. 2006. Pollution history of heavy metals on the Portuguese shelf using  $^{210}\text{Pb}$ -geochronology. *Science of the Total Environment*, 67: 66–480.
- Mirlean N, Andrus VE, Baisch P. 2003. Mercury pollution sources in sediments of Patos Lagoon Estuary, southern Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, 46(3): 331–334.
- Montaño-Ley Y, Páez-Osuna F, Peraza-Vizcarra R. 2000. Suspended and bed load sediment transport through a coastal lagoon entrance in Mazatlan. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 16:27–36 pp.



- Moody JR, Lindstrom, RN. 1977. Selection and cleaning of plastic containers for storage of trace element samples. *Analytical Chemistry*, 49: 2264-2267.
- Moore WS, Dymondt J. 1988. Correlation of  $^{210}\text{Pb}$  removal with organic carbon fluxes in the Pacific Ocean *Nature* 331:339–341.
- Morel FMM, Kraepiel AML, Amyot M. 1998. The chemical cycle and bioaccumulation of mercury. *Annual Reviews on Ecological Systems*, 29: 543–566.
- Müller G. 1979. Schwermetalle in den sedimenten des Rheins-Veränderungen seit 1971. *Umschau* 79:778–783.
- Muller, G. 1969. Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River. *Geological Journal*, 2, 109–118.
- Muresan B, Cossa D, Jézéquel D, Prévot F, Kerbellec S. 2007. The biogeochemistry of mercury at the sediment-water interface in the Thau lagoon. 1. Partition and speciation. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 72: 472–484.
- Nazaroff WW. 1992. Radon transport from soil to air. *Reviews of Geophysics*, 30: 137 – 160.
- Nesbitt HW, Markovics G. 1997. Weathering of grandioritic crust, long-term storage of elements in weathering profiles, and petrogenesis of siliciclastic sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61: 1653–1670.
- Nguyen HT, Kima K, Kimb M, Kang C, Shim S. 2008. Mercury in air in an area impacted by strong industrial activities. *Chemosphere*, 71: 2017–2029.
- Nozaki Y, Tsubota H, Kasemsupaya V, Yashima M, Ikuta N. 1991. Residence times of surface-water and particle-reactive  $\text{Pb-210}$  and  $\text{Po-210}$  in the east china and yellow seas. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55: 1265-1272.
- Nriagu JO. 1994. Mercury pollution from the past mining of gold and silver in the Americas. *Science of Total Environment*, 149: 167—181.
- Ochoa-Acuña H, Sepúlveda MS, Groos TS. 2002. Mercury in feathers from chilean birds: Influence of location, feeding strategy, and taxonomic affiliation. *Marine Pollution Bulletin*, 44: 340-349.

- OEIDRUS. 2008. Oficina estatal de información para el desarrollo rural sustentable. SAGARPA/Gobierno del Estado de Sinaloa. <http://www.oeidrus-sinaloa.gob.mx>.
- Ontiveros-Cuadras JF, Ruiz-Fernández AC, Sánchez-Cabeza JA, Wee-Kwong LL, Pérez-Bernal LH. 2012. Geochemical fractionation of  $^{210}\text{Pb}$  in oxic estuarine sediments of Coatzacoalcos river, Gulf of Mexico. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 292:947-956.
- Osuna-López JI, Páez-Osuna F, Ortega-Romero P. 1986. Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb y Zn en los sedimentos del puerto y antepuerto de Mazatlán. *Ciencias Marinas*, 12(2): 35-45.
- Osuna-López JI, Zazueta-Padilla H, Frías-Espericueta M, Izaguirre-Fierro G, López-López G. 1997. Metales pesados en sedimentos superficiales del sistema arroyo Jabalines-Estero del Infiernillo, Mazatlán, Sinaloa México. *Ciencias del Mar, UAS*, 15:43-49.
- OteroXL, Huerta-DíazMA, De La PeñaS, FerreiraTO. 2013. Sand as a relevant fraction in geochemical studies in intertidal environments. *Environmental Monitoring and Assessment*, 185 (10): 7945-7959.
- Páez-Osuna F, Montañón-Ley J, Bojorquez-Leyva H. 1990. Intercambio de agua, fósforo y material suspendido entre el sistema lagunar del Puerto de Mazatlán y las aguas costeras adyacentes. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental* 6: 19–32.
- Páez-Osuna, F. 1996. Efectos de los metales, pp. 349-361. En: A.V. Botello, J. L. Rojas-Galaviz, J.A. Benítez, D. Zárate-Lomelí (Eds). *Golfo de México, contaminación e impacto ambiental: diagnostico y tendencias*. Universidad Autónoma de Campeche. EPOMEX Serie Científica: 666 pp.
- Paez-Osuna F, Mandelli EF. 1985.  $^{210}\text{Pb}$  in a tropical coastal lagoon sediment core. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 20:367–374.
- Parker JL, Bloom NS. 2005. Preservation and storage techniques for low-level aqueous mercury speciation. *The Science of the total environment*, 337: 253-63.

- Pato P, Lopes C, Valega M, Lillebø AI, Dias JM, Pereira E. 2008a. Mercury fluxes between a coastal lagoon (Ria de Aveiro, Portugal) and the Atlantic Ocean. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 76: 787–796. DOI:10.1016/j.ecss.2007.08.010.
- Pato P, Valega M, Pereira E, Vale C, Duarte A. 2008b. Inputs from a mercury-contaminated Lagoon: Impact on the nearshore waters of the Atlantic Ocean. *Journal of Coastal Research*, 24(2B): 28–38. DOI:10.2112/05-0550.1.
- Paatero J, Hatakka J, Mattsson R, Viisanen Y. 1998. Analysis of daily <sup>210</sup>Pb air concentrations in Finland. *Radiation Protection Dosimetry*, 77: 191-198.
- Patra AC, Sahoo SK, Tipathi RM, Puranik UD. 2013. Distribution of radionuclides in surface soil, Singhhum Shear Zone, India and associated dose. *Environmental Monitoring Asses*, 185: 7833-7843.
- Pereira ME, Duarte AC, Millward GE, Vale C, Abreu SN. 1998. Tidal export of particulate mercury from the most contaminated area of Aveiro's Lagoon, Portugal. *The Science of the Total Environment*, 213: 157–163.
- Petersen G, Iverfeldt A, Munthe J. 1995. Atmospheric mercury species over central and northern Europe. Model calculations. Model calculations and comparison with observations from the Nordic air and precipitation network for 1987 and 1988. *Atmospheric Environment*, 29: 47-67.
- Pham MK, Betti M, Nies H, Povinec PP. 2011. Temporal changes of <sup>7</sup>Be, <sup>137</sup>Cs and <sup>210</sup>Pb activity concentrations in surface air at Monaco and their correlation with meteorological parameters. *Journal of environmental radioactivity*, 102:1045-54.
- Poissant L, Casimir A. 1998. Water-air and soil-air exchange rate of total gaseous mercury measured at background sites. *Atmospheric Environment*, 32: 883 – 893.
- Porto JIR, Araujo CSO, Feldberg E. 2005. Mutagenic effects of mercury pollution as revealed by micronucleus test on three Amazonian fish species. *Environmental Research*, 97: 287–292.

- Preiss N, Genthon C. 1997. Use of a new database of lead-210 for global aerosol model new comprehensive global and validation. *Journal of geophysical research*, 25: 347-357.
- Preiss N, Melieres, MA, Pourchet M. 1996. A compilation of data on lead-210 concentration in surface air and fluxes at the air-surface and water-sediment interfaces. *Journal of Geophysical Research*, 101: 28847–28862.
- Pritchard, D. W. 1967. What is an estuary: Physical viewpoint. In: G. S. Lauff (ed.) *Estuaries*. Amer. Assoc. Adv. Sci., Publ. 3, Washington, D.C. 3-5 Pp.
- Programa de la Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA, Productos Químicos) 2005. *Evaluación Mundial Sobre el Mercurio*. P.p. 288.
- Ram A, Borole DV, Rokade M, Zingde MD. 2009. Mercury in sediments of Ulhas estuary. *Marine pollution bulletin*, 46: 846-57.
- Ram A, Rokade MA, Borole DV, Zingde MD. 2003. Mercury in sediments of Ulhas estuary. *Marine Pollution Bulletin*, 46: 846–857.
- Rangarajan C, Madhavan R, Gopalakrishnan, Smt S. 1986. Spatial and Temporal Distribution of Lead-210 in the Surface Layers of the Atmosphere. *Journal of Environmental Radioactivity*, 3: 23—33.
- Ransom B, Bennett RJ, Baerwald R, Shea K. 1997. TEM study of in situ organic matter on continental shelf margins: occurrence and the “monolayer” hypothesis. *Marine Geology*, 138:1–9.
- Ransom B, Kim D, Kastner M, Wainwright S. 1998. Organic matter preservation on continental slopes: importance of mineralogy and surface area. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62: 1329–1345.
- Rasmussen PE. 1994. Current methods of estimating atmospheric mercury fluxes in remote areas. *Environmental Science and Technology*, 28: 2233—224.
- Rastogi N, Sarin MM. 2008. Atmospheric Pb-210 and Be-7 in ambient aerosols over low- and high-altitude sites in semiarid region: Temporal variability and transport processes. *Journal of Geophysical Resource*, 11: 103-113.
- Ravichandran M. 2004. Interactions between mercury and dissolved organic matter-A review. *Chemosphere*, 55: 319-331.

- Rehfeld S, Heimann M. 1995. Three-dimensional atmospheric transport simulation of the radioactive tracers  $^{210}\text{Pb}$ ,  $^7\text{Be}$ ,  $^{10}\text{Be}$ , and  $^{90}\text{Sr}$ . *Journal of Geophysical Research*, 100(26): 141-161.
- Realo K, Isakar K, Lust M, Realo E. 2007. Weekly variation of the  $^{210}\text{Pb}$  air concentration in North Estonia. *Boreal Environment Research*, 12: 37–41.
- Rodríguez-Barroso MR, Benhamou Y, El Mounni B, El Hatimi I, García-Morales JL. 2009. Evaluation of metal contamination in sediments from north of Morocco: geochemical and statistical approaches. *Environmental Monitoring and Assessment*, 159: 169–181.
- Rodríguez-Barroso MR, García-Morales JL, Coello-Oviedo MD, Quiroga-Alonso JM. 2010. An assessment of heavy metal contamination in surface sediment using statistical analysis. *Environmental Monitoring and Assessment*, 163: 489-501.
- Ross HB, Vermette SJ. 1995. Precipitation. In: Salbu, B., Steinnes, E. (Eds.), *Trace Elements in Natural Waters*. CRC Press, Ann Arbor, MI, pp. 99–116.
- Rothenberg SE, Ambrose RF, Jay JA. 2008. Mercury cycling in surface water, pore water and sediments of Mugu Lagoon, CA, USA. *Environmental Pollution*, 154: 32-45.
- Roulet M, Lucotte M, Canuel R, Farella N, De Freitas Goch YG, Pacheco Peleja J R. 2001. Spatio-temporal geochemistry of Hg in waters of the Tapajós and Amazon rivers, Brazil. *Limnology and Oceanography*, 46(5): 1141–1157.
- Roulet M, Lucotte M, Canuel R, Rheault I, Tran S, De Freitas Goch YG, Farella N, Souza do Vale R, Sousa Passos CJ, De Jesus da Silva E, Mergler D., Amorim M. 1998. Distribution and partition of total mercury in water of the Tapajós River Basin, Brazilian Amazon. *The Science of the total environment*, 213:203-211.
- Ruelas-Inzunza J, Páez-Osuna F, Zamora-Arellano N, Amezcua-Martínez F, Bojórquez-Leyva H. 2009. Mercury in Biota and Surficial Sediments from Coatzacoalcos Estuary, Gulf of Mexico: Distribution and Seasonal Variation. *Water Air Soil Pollut*, 197: 165–174.

- Ruiz-Fernández AC, Frignani M, Hillaire-Marcel C, Ghaleb B, Arvizu MD, Raygoza-Viera JR, Páez-Osuna F. 2009a. Trace Metals (Cd, Cu, Hg, and Pb) accumulation Recorded in the Intertidal Mudflat Sediments of Three Coastal Lagoons in the Gulf of California, Mexico. *Estuaries and Coasts*, 32:551–564.
- Ruiz-Fernández AC, Páez-Osuna F, Urrutia-Fucugauchi J, Preda M, Renault I, 2004. Historical trace metal fluxes in the Mexico City Metropolitan Zone as evidenced by a sedimentary record from the Espejo de los Lirios lake. *Journal of Environmental Monitoring*, 6: 473-480.
- Ruiz-Fernández AC, Frignani M, Tesi T, Bojórquez-Leyva H, Bellucci LG, Páez-Osuna F. 2007. Recent Sedimentary History of Organic Matter and Nutrient Accumulation in the Ohuira Lagoon, Northwestern Mexico. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 53: 159–167.
- Ruiz-Fernandez AC, Hillaire-Marcel C, de Vernal A, Machain-Castillo ML, Vasquez L, Ghaleb B, Aspiazu-Fabiane JA, Paez-Osuna F. 2009b. Changes of coastal sedimentation in the Gulf of Tehuantepec, South Pacific Mexico, over the last 100 years from short-lived radionuclide measurements. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 82:525–536.
- Ruiz-Fernández AC, Hillaire-Marcel C, Ghaleb B, Páez-Osuna F, Soto-Jimenez M. 2001. Isotopic constraints ( $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{228}\text{Th}$ ) on the sedimentary dynamics of contaminated sediments from subtropical coastal lagoon (NW México). *Environmental Geology*, 41: 74-89.
- Ruiz-Fernández AC, Hillaire-Marcel C, Ghaleb B, Soto-Jiménez M, Páez-Osuna F. 2002. Recent sedimentary history of anthropogenic impacts on the Culiacan River Estuary, Northwestern Mexico: geochemical evidence from organic matter and nutrients. *Environmental Pollution*, 188:365–377.
- Ruiz-Fernández AC, Hillaire-Marcel C. 2009.  $^{210}\text{Pb}$ -derived ages for the reconstruction of terrestrial contaminant history into the Mexican Pacific coast: Potential and limitations. *Marine Pollution Bulletin*, 59: 134–145.
- Ruiz-Fernández A.R., Páez-Osuna F. 1995. Comparative bioaccumulation of trace metals in Penaus. *Estuarine Coastal and Shelf Science*.40 (1): 35-44.

- Ruiz-Fernández AC, Páez-Osuna F, Machain-Castillo ML, Arellano-Torres E. 2004.  $^{210}\text{Pb}$  geochronology and trace metal fluxes (Cd, Cu and Pb) in the Gulf of Tehuantepec, South Pacific of Mexico. *Journal of Environmental Radioactivity*, 76:161–175.
- Ruiz-Fernández AC, Hillaire-Marcel C, Páez-Osuna F, Ghaleb B, Soto-Jiménez M. 2003. Historical trends of metal pollution recorded in the sediments of Culiacan river estuary, northwestern Mexico. *Applied Geochemistry*, 18(4):577–588.
- Ruiz-Fernández AC, Páez-Osuna F, Machain-Castillo ML, Arellano-Torres E. 2004.  $^{210}\text{Pb}$  geochronology and trace metal fluxes (Cd, Cu and Pb) in the Gulf of Tehuantepec, South Pacific of Mexico. *Journal of Environmental Radioactivity*, 76:161–175.
- Ruiz-Fernández AC, Frignani M, Tesi T, Bojórquez-Leyva H, Bellucci LG, Páez-Osuna F. 2007. Recent sedimentary history of organic matter and nutrient accumulation in the Ohuira Lagoon, Northwestern Mexico. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 53: 159–167.
- Ruiz-Luna A, Berlanga-robles CA. 2003. Land use, land cover changes and coastal lagoon surface reduction associated with urban growth in northwest Mexico. *Landscape Ecology*, 18: 159-171.
- Salomons W, Förstner U. 1984. *Metals in the Hydrocycle*. Ed. Springer Verlag, 352pp. DOI: 10.1007/978-3-642-69325-0.
- Samuelsson CL, Hallstadius B, Persson R, Hedvall E, Forkman HB. 1986.  $^{222}\text{Rn}$  and  $^{210}\text{Pb}$  in the Arctic summer air. *Journal of Environmental Radioactivity*, 3: 35 – 54.
- Sanchez-Cabeza JA, Masqué P, Ani-Ragolta I, Merino J, Frignani M, Alvisi F, Palanques A, Puig P. 1999. Sediment accumulation rates in the southern Barcelona continental margin (NW Mediterranean Sea) derived from  $^{210}\text{Pb}$  and  $^{137}\text{Cs}$  chronology. *Progress in Oceanography*, 44: 313–332.
- Sánchez-Cabeza JA, García-Talavera M, Costa E, Peña V, García-Orellana J, Masque P, Nalda C. 2007. Regional calibration of erosion radiotracers ( $^{210}\text{Pb}$

- and  $^{137}\text{Cs}$ ): atmospheric fluxes to soils (northern Spain). *Environmental Science and Technology*, 41: 1324-1330.
- Sánchez-Cabeza JA, Ruiz-Fernández AC. 2012.  $^{210}\text{Pb}$  Sediment radiochronology: An integrated formulation and classification of dating models. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 82 (1): 183-200.
- Sanders CJ, Santos IR, Silva-Filho EV, Patchineelam SR. 2006. Mercury flux to estuarine sediments, derived from Pb-210 and Cs-137 geochronologies (Guaratuba Bay, Brazil). *Marine Pollution Bulletin* 52:1085–1089.
- Sanders CJ, Santos IR, Silva-Filho V, Patchineelam SR. 2006. Mercury flux to estuarine sediments, derived from Pb-210 and Cs-137 geochronologies (Guaratuba Bay, Brazil). *Marine Pollution Bulletin*, 52: 1085–1089.
- Sanemasa I. 1975. The solubility of elemental mercury vapor in water. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 48:1795–98.
- Sato J, Doi T, Segawa T, Sugawara SI. 1994. Seasonal variation of atmospheric concentrations of  $^{210}\text{Pb}$  and  $^7\text{Be}$  at Tsukuba, Japan, with a possible observation of  $^{210}\text{Pb}$  originating from the 1991 eruption of Pinatubo volcano, Philippines. *Geochemistry Journal*, 28: 123–129.
- Schroeder WH, Munthe J. 1998. Atmospheric mercury an overview. *Atmospheric Environment*, 32: 809-822.
- Schroeder WH, Yarwood G, Niki H. 1991. Transformation processes involving mercury species in the atmosphere—results from a literature survey. *Water, Air and Soil Pollution*, 56: 653–666.
- SEMARNAT. 2004. Evaluación de las externalidades ambientales de la generación termoeléctrica en México. SEMARNAT/CEPAL, Reporte LC/MEX/L.644, 33 pp.
- Shi J, Carman CM, Zhang G, Jiang G, Li X. 2010. Mercury profiles in sediments of the Pearl River Estuary and the surrounding coastal area of South China. *Environmental Pollution*, 158:1974–1979.
- Shotyk W, Weiss D, Heisterkamp M, Cheburkin AK, Appleby PG, Adams FC. 2002. New peat bog record of atmospheric lead pollution in Switzerland: Pb



- concentrations, enrichment factors, isotopic composition, and organolead species. *Environmental Science and Technology*, 33: 3893-3900.
- Slemr, F., Seiler, W., and Schuster, G., 1985: Distribution, speciation, and budget of atmospheric mercury, *Journal of Atmospheric Chemistry* 3, 407–434.
- Sommar J, Hallquist M, Ljungstrom E, Lindqvist O. 1997. On the gas phase reactions between volatile biogenic mercury species and the nitrate radical. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 27: 233–247.
- Soto-Jimenez MF, Flegal AR. 2009. Origin of lead in the Gulf of California Ecoregion using stable isotope analysis. *Journal of Geochemical Exploration*. 101: 209–217.
- Soto-Jimenez MF, Paez-Osuna F. 2001. Distribution and Normalization of Heavy Metal Concentrations in Mangrove and Lagoonal Sediments from Mazatlan Harbor (SE Gulf of California). *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 53:259–274.
- Street DG, Zhang Q, We Y. 2009. Projections of Global Mercury Emissions in 2050. *Environmental Science Tecnology*, 43: 2983-2988.
- Stuardo, J., Villarroel, M. 1976. Aspectos ecológicos y distribución de los moluscos en las lagunas costeras de Guerrero, México. *Anales de Ciencias del Mar y Limnología*, UNAM, 3(1): 1-180.
- Sutherland RA. 2000. Bed sediment-associated trace metals in an urban stream, Oahu, Hawaii. *Environmental Geology*, 39:611-627.
- Stumm W, Morgan JJ. 1996. *Aquatic Chemistry e Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*, third ed. Wiley Interscience, New York.
- SwainEB, Engstrom DR, Brigham ME, Henning TA, Brezonik PL. 1992. Increasing rates of atmospheric Hgdepos- ition in midcontinental North America. *Science*, 257: 784—787.
- Tessier A, Campbell PGC, Bisson M. 1976. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, 51: 844-851.
- Tessier A, Fortin D, Belzile N, Devitre RR, Leppard GG. 1996. Metal sorption to diagenetic iron and manganese oxyhydroxides and associated organic

- matter: Narrowing the gap between field and laboratory measurements. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60 (3): 387-404.
- Tissot BP, Welte DH. 1978. *Petroleum Formation and occurrence*. Springer-Verlag. Berlin. 538 pp.
- Tipping E, Wadsworth RA, Norris DA, Hall JR, Llyin I. 2011. Long-term mercury dynamic in UK soils. *Environmental Pollution*, 159: 3474-3483.
- Todd JF, Wong GTF, Olsen CR, Larsen IL. 1989. Atmospheric depositional characteristics of Beryllium-7 and Lead-210 along the south-eastern Virginia coast. *Journal of Geophysical Resource*, 94: 11106-11116.
- Tsai YI, Kuo S, Lin, Y. 2003. Temporal characteristics of inhalable mercury and arsenic aerosols in the urban atmosphere in southern Taiwan. *Atmospheric Environment*, 37: 3401-3411.
- Turekian KK, Nozaki Y, Benninger LK. 1977. Geochemistry of atmospheric radon and radon products. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 5: 227-255.
- Turekian KK, Benninger LK, Dion EP. 1983.  $^7\text{Be}$  and  $^{210}\text{Pb}$  total deposition fluxes at New Haven, Connecticut and Bermuda. *Journal of Geophysical Resource*, 88: 5411-5415.
- Turner A, Millward GE, Le Roux SM. 2004. Significance of oxides and particulate organic matter in controlling trace metal partitioning in a contaminated estuary. *Marine Chemistry*, 88: 179–192.
- UNEP, 2012. *El mercurio en productos y desechos. Módulo I*. UNEP, 2012. [www.unep.org](http://www.unep.org).
- UNEP. 2002. *Global Mercury Assessment Report*. UNEP Chemical, Geneva, Switzerland: [www.unep.org](http://www.unep.org).
- USEPA. 1996. U.S. Environmental Protection Agency. National Action Plan for Mercury. Method 1669. <http://www.epa.gov/pbt/method1669.pdf>
- USEPA 2002. U.S. Environmental Protection Agency. National Action Plan for Mercury. <http://www.epa.gov/pbt/hgaction.htm>

- USEPA. 2004. What You Need to Know about Mercury in Fish and Shellfish. [http://water.epa.gov/scitech/swguidance/fishshellfish/outreach/advice\\_index.cfm](http://water.epa.gov/scitech/swguidance/fishshellfish/outreach/advice_index.cfm)
- Vane CH, Jones DG, Lister TR. 2009. Mercury contamination in surface sediments and sediment cores of the Mersey Estuary, UK. *Marine Pollution Bulletin*, 58:928–946.
- Varekamp JC, Kreulen B, Buchholtz ten Brink MR, Mecray EL. 2003. Mercury contamination chronologies from Connecticut wetlands and Long Island Sound sediments. *Environmental Geology*, 43: 268–282.
- Vasconcelos MT, Leal MF. 2001. Seasonal variability in the kinetics of Cu, Pb, Cd and Hg accumulation by macroalgae. *Marine Chemistry*, 74: 65–85.
- Vassilakosa C, Veros D, Michopoulos J, Maggos Th, O'Connor CM. 2007. Estimation of selected heavy metals and arsenic in PM10 aerosols in the ambient air of the Greater Athens Area, Greece. *Journal of Hazardous Materials*, 140: 389–398.
- Vecchi R, Marcazzan Valli G. 2005. Seasonal variation of  $^{210}\text{Pb}$  activity concentration in outdoor air of Milan (Italy). *Journal of Environmental Radioactivity*, 82: 251-266
- Vile MA, Wieder RK, Novak M. 1999. Mobility of Pb in Sphagnum-derived peat. *Biogeochemistry*, 45:35-52.
- Vrecek, Polona, Benedik, Ljudmila, Pihlar, Boris, 2004. Determining of  $^{210}\text{Po}$  and  $^{210}\text{Pb}$  in sediment and soil leachates and in biological materials using a Sr-resin column and evaluation of column reuse. *App. Radiat. Isotop.* 60, 717–723.
- Wallschlager D, Desai MVM, Wilken RD. 1996. The role of humic substances in the aqueous mobilization of mercury from contaminated floodplain soils. *Water, Air and Soil Pollution*, 90: 507–520.
- Warneck P. 1988. *Chemistry of the Natural Atmosphere*. Academic Press, San Diego.
- Warren LA, Haack EA. 2001. Biogeochemical control on metal behaviour in freshwater environments. *Earth-Science Reviews*, 54: 261-320.

- Watras CL, Morrison KA, Bloom NS. 1995. Chemical correlates of Hg and Methyl-Hg in northern Wisconsin Lakewaters under ice-cover. *Water, Air and Soil Pollution*,
- Wei CL, Murray JW. 1994. The behavior of scavenged isotopes in marine anoxic environments-Pb-210 and Po-210 in the water column of the black-sea. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58: 1795-1811.
- Weiss-Penzias P, Jaffe DA, McClintick A, Prestobo EM, Landis MS. 2003. Gaseous elemental mercury in the marine boundary layer: evidence for rapid removal in anthropogenic pollution. *Environmental Science and Technology*, 37 (17): 3755-3763.
- Winfrey MW, RuddJWM. 1990. Environmental factors affecting the formation of methylmercury in low pH lakes. *Environmental Toxicology and Chemistry*,9: 853-869.
- Winkler R, Dietl F, Frank G, Tschiersch J. 1998. Temporal Variation of <sup>7</sup>Be and <sup>210</sup>Pb Size Distributions in Ambient Aerosol. *Atmospheric Environmental*, 32: 983-991.
- Wolfe AP, Miller GH, Olsen CA, Forman SL, Doran PT, Holmgren SU. 2004. Geochronology of high latitude lake sediments. In: *Long-term Environmental Change in Arctic and Antarctic Lakes*, Eds: PienitzR, Douglas MSV, Smol JP. Springer, Netherlands: 19-52.
- Xia P, Meng X, Yin P, Cao Z, Wang X. 2011. Eighty-year sedimentary record of heavy metal inputs in the intertidal sediments from the Nanliu River estuary , Beibu Gulf of South China Sea. *Environmental Pollution*, 159: 92-99.
- Xiao ZF, Munthe J, Schroeder WH, Lindqvist O. 1991- Vertical fluxes of volatile mercury over forest soil and lake surfaces in Sweden. *Tellus*, 43B: 267–279
- Xiao ZF, Munthe J, Stromberg D, Lindqvist O. 1994. Photochemical behavior of inorganic Hg compounds in aqueous solution. In: Watras C.J., Huckabee, J.W. (Eds.), *Mercury as a Global Pollutant — Integration and Syn-thesis.*, Lewis Publishers, pp. 581—592.

- Zhang C, Wang L, Lia G, Dong S, Yanga J, Wang X. 2002. Grain size effect on multi-element concentrations in sediments from the intertidal flats of Bohai Bay, China. *Applied Geochemistry*, 17:59–68.
- Zheng Y, Liu Y, Hu H, He J. 2008. Mercury in soils of three agricultural experimental stations with long-term fertilization in China. *Chemosphere*, 72: 1274-8.