

## METALES PESADOS EN FRACCIONES GEOQUÍMICAS DE SEDIMENTOS DE LA REGIÓN FRONTERIZA DE BAJA CALIFORNIA, MÉXICO, Y CALIFORNIA, EUA

### HEAVY METALS IN GEOCHEMICAL SEDIMENT FRACTIONS OF THE BORDER REGION BETWEEN BAJA CALIFORNIA, MEXICO, AND CALIFORNIA, USA

Julio A. Villaescusa-Celaya  
Efraín A. Gutiérrez-Galindo  
Gilberto Flores-Muñoz

Instituto de Investigaciones Oceanológicas  
Universidad Autónoma de Baja California  
Apartado postal 453  
Ensenada, Baja California, CP 22800, México

*Recibido en junio de 1996; aceptado en octubre de 1996*

#### RESUMEN

En este estudio se evalúa la concentración de los metales pesados Cu, Zn, Ni, Cr, Pb, Cd, Ag, Mn y Fe en las diferentes fracciones geoquímicas del sedimento, como una medida para conocer el impacto de las descargas de aguas residuales sobre los sedimentos costeros de la región. Para este propósito, durante un crucero oceanográfico realizado en abril de 1992 (ECOBAC IV), se recolectaron 20 muestras de sedimento superficial en la plataforma costera de la región fronteriza de Baja California (México) y California (EUA). Las muestras de sedimento se sometieron a un procedimiento de extracción secuencial, diseñado para obtener las fracciones geoquímicas operacionalmente definidas como: intercambiable (F1), carbonatos (F2), oxihidróxidos de Fe y Mn (F3), materia orgánica/sulfuros (F4) y residual o litogénica (F5). La especiación operacional de los metales indica que las principales fases que acumulan metales en el sedimento son la matriz detrital o litogénica, los oxihidróxidos de Fe y Mn y la materia orgánica/sulfuros, en este orden. La distribución espacial de los metales pesados en la fase reactiva (definida como la suma de F1-F4) presentó, en general, una tendencia a aumentar en concentración en sedimentos alejados de la costa. Los metales pesados en la fase reactiva aparentemente son controlados por la concentración de hierro reactivo en los sedimentos, con excepción del Pb, el Cd y la Ag. Esto sugiere que estos últimos elementos son controlados por otros procesos, tales como el material particulado de origen biogénico. En contraste, la distribución espacial de los metales pesados en la fase detrital presentó un comportamiento inverso, esto es, las mayores concentraciones de metales se encuentran cercanas a la costa frente a la planta de tratamiento de aguas residuales de Punta Bandera, Baja California. Las concentraciones promedio de metales totales (suma de F1-F5) fueron de 7.6, 40, 21, 68, 428, 11, 0.10 y 0.025  $\mu\text{g g}^{-1}$  para Cu, Zn, Ni, Cr, Mn, Pb, Cd y Ag, respectivamente, y de 2.3% para Fe. Estas concentraciones son similares a las registradas para sedimentos de referencia no contaminados del sur de California, lo que nos indica que una proporción importante de contaminantes vertidos por los efluentes de agua residual en la zona costera están siendo transportados hacia afuera de la región.

*Palabras clave:* metales pesados, sedimentos, fracciones geoquímicas, frontera México-EUA.

## ABSTRACT

The concentrations of the heavy metals Cu, Zn, Ni, Cr, Pb, Cd, Ag, Mn and Fe in the different geochemical sediment fractions are determined in this study, as a means of assessing the impact of residual wastewater on the coastal sediments of the region. During an oceanographic cruise in April 1992 (ECOBAC IV), 20 samples of surface sediments were collected from the coastal shelf of the border region between Baja California (Mexico) and California (USA). The sediment samples were subjected to a sequential extraction procedure designed to obtain the geochemical fractions defined as: exchangeable (F1), carbonates (F2), Fe and Mn oxyhydroxides (F3), organic matter/sulfides (F4) and residual or lithogenic (F5). The operational speciation of the metals indicates that the principal phases in the sediments that accumulate metal are the detrital or lithogenic matrix, the Fe and Mn oxyhydroxides and the organic matter/sulfides, in this order. In general, the spatial distribution of the heavy metals in the reactive phase (defined as the sum of F1-F4) tended to increase in concentration in offshore sediments. The heavy metals in the reactive phase are apparently controlled by the concentration of reactive iron in the sediments, except for Pb, Cd and Ag, suggesting that the latter elements are controlled by other processes, such as particulate matter of biogenic origin. In contrast, the spatial distribution of heavy metals in the detrital phase behaved inversely, that is, the greatest concentrations of metals are found close to the coast off the wastewater treatment plant at Punta Bandera, Baja California. The average concentrations of total metals (sum of F1-F5) were 7.6, 40, 21, 68, 428, 11, 0.10 and 0.025  $\mu\text{g g}^{-1}$  for Cu, Zn, Ni, Cr, Mn, Pb, Cd and Ag, respectively, and 2.3% for Fe. These concentrations are similar to those reported for uncontaminated reference sediments from southern California, indicating that a large amount of pollutants from the effluent of residual water in the coastal zone are being transported outside the region.

*Key words:* heavy metals, sediments, geochemical fractions, US-Mexico border.

## INTRODUCCIÓN

En los estudios de contaminación por metales pesados en el ambiente acuático, los sedimentos constituyen un compartimiento importante por varias razones. Entre las principales, se sabe que los sedimentos son un vehículo importante de metales, así como también una fuente hacia la columna de agua (Förstner y Wittmann, 1979; Salomon y Förstner, 1984; Förstner, 1989; Horowitz, 1991). La mayoría de los estudios de metales particulados en sistemas acuáticos (i.e., metales asociados con material particulado en suspensión o sedimentos de fondo) se relacionan con la concentración del metal total. Sin embargo, el uso de la concentración total como criterio para establecer el efecto potencial de la contaminación en los sedimentos o discutir su movilidad, implica que todas las formas del metal tienen el mismo impacto en el ambiente; presunción claramente insostenible (Tessier *et al.*, 1979).

Las formas de asociación de los metales con la matriz de sedimento son diversas; éstos pueden estar adsorbidos en la superficie,

## INTRODUCTION

Sediments are significant in studies of heavy metal pollution in aquatic environments for several reasons. One of the main ones is that sediments are known to transport metals and also serve as a source to the water column (Förstner and Wittmann, 1979; Salomon and Förstner, 1984; Förstner, 1989; Horowitz, 1991). Most of the studies on particulate metals in aquatic sediments (i.e., metals associated with suspended particulate matter or bottom sediments) deal with the total metal concentration. However, the use of the total concentration as a criterion to assess the potential effect of sediment pollution or to discuss their mobility, implies that all metal forms have the same impact on the environment; a clearly untenable assumption (Tessier *et al.*, 1979).

There are many ways for metals to associate with the sediment matrix; they can be adsorbed at the surface, incorporated into mineral phases or occluded in amorphous matter. The modes of association generally exhibit different chemical properties and the measurement

incorporados a fases minerales u ocluidos en materiales amorfos. Estas formas de asociación generalmente exhiben diferentes propiedades químicas y la medición de sus concentraciones individuales nos puede proveer de información para entender su comportamiento geoquímico (diagénesis, ciclos, transporte, etc.) y su disponibilidad biológica (Belzile *et al.*, 1989). Sin embargo, el determinar la asociación específica sedimento-metal es difícil debido a la amplia variedad de fases sólidas que pueden fijar metales pesados, su característica amorfa y las bajas concentraciones de metales involucradas (Rapin *et al.*, 1986). Debido a estas limitaciones, se han desarrollado métodos indirectos; el más común es el de extracción secuencial que utiliza extractantes parciales (o "selectivos") como una aproximación para obtener información sobre las formas de asociación de los metales con el sedimento (Chester y Hughes, 1967; Agemian y Chau, 1977; Tessier *et al.*, 1979; Rantala y Loring, 1985; Kerstner y Förstner, 1986, 1989; Hirner, 1992). Sin embargo, la distribución de metales en las diferentes fracciones no necesariamente refleja su asociación con una fase geoquímica discreta, sino más bien está definida operacionalmente por el método de extracción.

Estos métodos no han estado exentos de críticas; las principales son la falta de selectividad, validación y problemas de readsorción (Kheboian y Bauer, 1987; Martin *et al.*, 1987; Nirel y Morel, 1990). Sin embargo, los procedimientos de extracción secuencial tienen sus ventajas, ya que permiten diferenciar entre muestras que presentan concentraciones de metales totales similares. Además, son de los pocos métodos prácticos que ofrecen información acerca del origen, formas de presencia, disponibilidad fisicoquímica y biológica, movilización y transporte de metales pesados en el ambiente (Luoma y Jenne, 1976; Horowitz y Elrick, 1987; Tessier y Campbell, 1987; Kerstner y Förstner, 1989; Horowitz, 1991).

#### **Fuentes de metales en la zona de estudio**

Particularmente para la zona costera fronteriza México-EUA, las principales fuentes potenciales de metales pesados son las descargas

of their individual concentrations provides information to understand their geochemical behavior (diagenesis, cycling, transport, etc.) and biological availability (Belzile *et al.*, 1989). However, it is difficult to determine the specific sediment-metal association, because of the wide variety of solid phases that can bind heavy metals, their amorphous features and the low concentrations of metals involved (Rapin *et al.*, 1986). Due to these limitations, indirect methods have been developed; the most common is sequential extraction that uses partial (or selective) extractants as an approximation to obtain information on the modes of association of the metals with the sediment (Chester and Hughes, 1967; Agemian and Chau, 1977; Tessier *et al.*, 1979; Rantala and Loring, 1985; Kerstner and Förstner, 1986, 1989; Hirner, 1992). However, the distribution of metals in the different fractions does not necessarily reflect their association with a discrete geochemical phase but, rather, is operationally defined by the extraction method.

These methods have been criticized, mainly for their lack of selectivity, validation and readsorption problems (Kheboian and Bauer, 1987; Martin *et al.*, 1987; Nirel and Morel, 1990). The sequential extraction procedures do, however, have their advantages, since they can differentiate between samples that present similar total metal concentrations. Furthermore, they are among the few practical methods that offer information about the origin, mode of occurrence, physicochemical and biological availability, mobilization and transport of heavy metals in the environment (Luoma and Jenne, 1976; Horowitz and Elrick, 1987; Tessier and Campbell, 1987; Kerstner and Förstner, 1989; Horowitz, 1991).

#### **Sources of metals in the study area**

Along the coastal zone of the US-Mexico border, the principal potential sources of heavy metals are the wastewater outfalls from the Point Loma treatment plant in the city of San Diego, USA, and from the treatment plant of the Comisión Estatal de Servicios Públicos de Tijuana (CESPT), located at Punta Bandera, close to the city of Tijuana, Mexico. Point

de aguas residuales procedentes de la planta de tratamiento de Point Loma, en la ciudad de San Diego, EUA, y de la planta de tratamiento de la Comisión Estatal de Servicios Públicos de Tijuana (CESPT), localizada en Punta Bandera y cercana a la ciudad de Tijuana, México. Point Loma es una planta de tratamiento primario avanzado que descarga sus aguas de desecho a través de un emisor submarino ubicado a 4.0 km de la costa y a 60 m de profundidad. Esta planta de tratamiento duplicó su flujo de descarga en el periodo de 1971 a 1992 (el promedio anual de 1992 fue de  $704.1 \times 10^6$  litros día<sup>-1</sup>). Sin embargo, debido al mejoramiento en el proceso de tratamiento de agua residual, durante el periodo de 1978 a 1992, la descarga de sólidos suspendidos disminuyó en un 33% (con un total anual de 17,870 t en 1992). Durante este mismo periodo, se vertieron al mar alrededor de 25, 17, 65, 238, 99, 157 y 456 t de Ag, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb y Zn, respectivamente (Schafer, 1980, 1982, 1984; SCCWRP, 1986, 1987, 1989a, 1992, 1994).

Por otro lado, Seamans (1988) señaló que la ciudad de Tijuana generaba aproximadamente  $128 \times 10^6$  litros día<sup>-1</sup> de aguas residuales. Sin embargo, la planta de tratamiento de Punta Bandera, trabajando al máximo de capacidad, sólo podía tratar alrededor de  $64 \times 10^6$  litros día<sup>-1</sup>, descargando al océano casi  $19 \times 10^6$  litros día<sup>-1</sup> de aguas residuales sin tratar. El resto del flujo generado por la ciudad ( $19 \times 10^6$  litros día<sup>-1</sup>) se vertía al Río Tijuana sin ningún tratamiento, llegando al mar por el Estuario Tijuana en California, EUA. Este hecho generó una controversia binacional debido a que este estuario es considerado una reserva ecológica importante en el estado de California. Informes más actuales indican que, a partir de 1989, la planta de Punta Bandera cuenta con un sistema de tratamiento secundario que descarga un flujo de  $130 \times 10^6$  litros día<sup>-1</sup> y una cantidad aproximada de 6,000 t de sólidos suspendidos anualmente (SCCWRP, 1989b). La información existente señala que por la planta de Punta Bandera se vierten aproximadamente 8.5, 13.6, 1.8, 7, 6.6, 0.07 y 0.75 t año<sup>-1</sup> de Cu, Zn, Ni, Cr, Pb, Cd y Ag, respectivamente (datos no publicados de CESPT).

Loma is an advanced primary treatment plant that discharges wastewater through a submarine pipe located 4.0 km from the coast, at a depth of 60 m. This treatment plant doubled the amount of wastewater discharged from 1971 to 1992 (the annual average for 1992 was  $704.1 \times 10^6$  liters day<sup>-1</sup>). However, improvements in the wastewater treatment process, from 1978 to 1992, reduced the discharge of suspended solids by 33% (annual total in 1992 of 17,870 t). During this period, around 25, 17, 65, 238, 99, 157 and 456 t of Ag, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn, respectively, were discharged into the sea (Schafer, 1980, 1982, 1984; SCCWRP, 1986, 1987, 1989a, 1992, 1994).

Seamans (1988) reported that the city of Tijuana generated about  $128 \times 10^6$  liters day<sup>-1</sup> of wastewater. The Punta Bandera treatment plant, working at maximum capacity, could only treat around  $64 \times 10^6$  liters day<sup>-1</sup>, discharging close to  $19 \times 10^6$  liters day<sup>-1</sup> of untreated wastewater into the ocean. The rest of the wastewater generated by the city ( $19 \times 10^6$  liters day<sup>-1</sup>) was emptied into the Tijuana River untreated and reached the ocean through the Tijuana Estuary in California, USA. This caused binational controversy, since this estuary is an important ecological reserve in the state of California. More recent reports indicate that since 1989, the Punta Bandera treatment plant has a secondary treatment system that discharges  $130 \times 10^6$  liters day<sup>-1</sup> and approximately 6,000 t of suspended solids annually (SCCWRP, 1989b). Available information indicates that the Punta Bandera plant discharges approximately 8.5, 13.6, 1.8, 7, 6.6, 0.07 and 0.75 t yr<sup>-1</sup> of Cu, Zn, Ni, Cr, Pb, Cd and Ag, respectively (CESPT, unpublished data).

Despite the environmental importance of heavy metals and knowledge of the metals discharged by treatment plants in the region, there are few studies on heavy metals in the coastal environment in the area. Most of the studies published to date discuss the behavior of dissolved metals in seawater (Sañudo-Wilhelmy and Flegal, 1991, 1992, 1994), bioindicator organisms (Martin *et al.*, 1988; Stephenson and Leonard, 1994) and a study on total metals in surface sediments (Gutiérrez-Galindo *et al.*,

A pesar de la importancia ambiental de los metales pesados y el conocimiento sobre los aportes de metales a través de las plantas de tratamiento de la región, existen pocos estudios sobre metales pesados en el ambiente costero de la zona. La mayoría de los estudios publicados a la fecha se relacionan con el comportamiento de los metales disueltos en el agua de mar (Sañudo-Wilhelmy y Flegal, 1991, 1992, 1994), en organismos bioindicadores (Martín *et al.*, 1988; Stephenson y Leonard, 1994) y un estudio sobre metales totales en sedimentos superficiales (Gutiérrez-Galindo *et al.*, 1994). A nuestro conocimiento, éste es el primer estudio que registra los niveles de metales en sedimentos de la región, empleando un procedimiento de extracción secuencial (Tessier *et al.*, 1979; Kerstner y Förstner, 1986), que se desarrolló para obtener las concentraciones de metales pesados en las siguientes fracciones, operacionalmente definidas: intercambiable (F1), carbonatos (F2), oxihidróxidos de Fe y Mn (F3), materia orgánica/sulfuros (F4) y residual o litogénica (F5).

El propósito de este estudio es determinar la partición de los metales pesados Cu, Zn, Ni, Cr, Pb, Cd, Ag, Mn y Fe en las diferentes fracciones geoquímicas del sedimento, así como la distribución espacial de los metales pesados en la fase reactiva (suma de F1-F4) y en la fase detrítica o litogénica (F5), en sedimentos superficiales de la región fronteriza de Baja California, México, y California, EUA. Esto como una medida para conocer el impacto de los aportes de metales pesados por las plantas de tratamiento sobre los sedimentos de la región.

## ÁREA DE ESTUDIO

El área de estudio se ubica en el centro de la región oceanográfica conocida como la cuenca del sur de California (Emery, 1960), entre los 116°50' y 117°20' de longitud Oeste y los 32°05' y 32°43' de latitud Norte. Limita al norte con Point Loma en San Diego, California, y al sur con Punta Salsipuedes, Baja California. En esta región se establecieron 20 estaciones de recolección, con profundidades máximas cercanas a los 200 m. Las estaciones de muestreo fueron seleccionadas dentro del programa ECOBAC IV. De las 20 estaciones, 16 fueron distribuidas

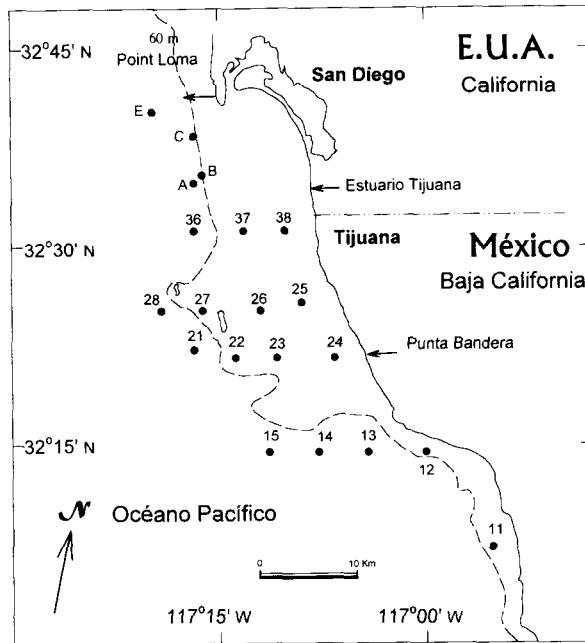
1994). To our knowledge, this is the first study to record the levels of metals in sediments in the region, using a sequential extraction process (Tessier *et al.*, 1979; Kerstner and Förstner, 1986), developed to obtain the concentrations of heavy metals in the following fractions, operationally defined as: exchangeable (F1), carbonates (F2), Fe and Mn oxyhydroxides (F3), organic matter/sulfides (F4) and residual or lithogenic (F5).

The objective of this study is to determine the partitioning of the heavy metals Cu, Zn, Ni, Cr, Pb, Cd, Ag, Mn and Fe in the different geochemical sediment fractions, as well as the spatial distribution of the heavy metals in the reactive phase (sum of F1-F4) and in the detrital or lithogenic phase (F5) in surface sediments from the border region between Baja California, Mexico, and California, USA, in order to assess the impact of heavy metal discharges from treatments plants on the sediments of the region.

## STUDY AREA

The study area is located in the center of the oceanographic region known as the Southern California Basin (Emery, 1960), between 116°50' and 117°20'W and 32°05' and 32°43'N. Its northern boundary is Point Loma in San Diego, California, and its southern, Punta Salsipuedes, Baja California. In this area, 20 sampling stations were established, with maximum depths close to 200 m. The sampling stations were selected from the ECOBAC IV cruise. Of the 20 stations, 16 were distributed along imaginary transects perpendicular to the coast (coastal shelf of Mexico) and 4 along a transect parallel to the coastline (different layer), between the border and the submarine outfall at Point Loma, San Diego, USA (fig. 1).

The hydrodynamics of the study area is complex. The currents, mainly longshore, are variable, with seasonal inversions in the flow direction and an annual average speed of  $19 \text{ cm s}^{-1}$  (Hendricks, 1977; Álvarez *et al.*, 1990). This speed provides sufficient energy to cause resuspension in the shallowest areas and transport matter from the wastewater outfalls. It has been determined that the initial dilution of



**Figura 1.** Área de estudio y estaciones de recolección de sedimentos superficiales en la región fronteriza de Baja California, México, y California, EUA. Las flechas sobre la línea de costa señalan las principales descargas de aguas residuales a la zona.

**Figure 1.** Study area and sampling sites of surface sediments in the border region of Baja California, Mexico, and California, USA. The arrows along the coastline indicate the principal wastewater outfalls of the region.

en transectos imaginarios perpendiculares a la costa (plataforma costera de México) y 4 en un transecto paralelo a la línea de costa (como un estrato diferente), entre la frontera y el emisor submarino de Point Loma en San Diego, EUA (fig. 1).

La hidrodinámica de la zona de estudio es compleja. Las corrientes son variables, con inversiones estacionales en la dirección del flujo, pero orientadas principalmente a lo largo de la costa y con una velocidad promedio anual de  $19 \text{ cm s}^{-1}$  (Hendricks, 1977; Álvarez *et al.*, 1990). Esta velocidad provee de energía suficiente para provocar resuspensión en las zonas más someras y transporte del material vertido por los efluentes de aguas residuales. Se ha calculado, para el emisor de Point Loma en San Diego, que la dilución inicial de las aguas residuales al entrar al mar puede llegar a ser de

the wastewater from the Point Loma outfall in San Diego, upon entering the sea, can be up to 150:1, and that around 90% of the particles from the discharges are transported outside the area before reaching the sediment (Hendricks and Eganhouse, 1992).

## MATERIALS AND METHODS

### Sampling and storage of the sediments

The sediments were sampled in April 1992 during the ECOBAC IV cruise aboard the R/V *Alejandro de Humboldt*. A Van Veen drag coated with epoxy paint was used. The sediment samples were transferred to 250-ml polypropylene flasks and kept at  $-20^{\circ}\text{C}$  until the laboratory analysis. Due to the possible changes in speciation of the metals in the sediments

150:1 y que alrededor del 90% de las partículas provenientes de las descargas son transportadas fuera del área antes de llegar al sedimento (Hendricks y Eganhouse, 1992).

## MATERIALES Y MÉTODOS

### Recolección y almacenamiento de sedimentos

Los sedimentos fueron recolectados en abril de 1992 durante el crucero ECOBAC IV, a bordo del barco oceanográfico *Alejandro de Humboldt*. Para este propósito, se utilizó una draga Van Veen recubierta con pintura epóxica. El sedimento fue transferido a frascos de polipropileno de 250 ml y se mantuvo a  $-20^{\circ}\text{C}$  hasta su análisis en el laboratorio. Debido a los posibles cambios de especiación de los metales en el sedimento por un almacenamiento prolongado (Thomson *et al.*, 1980; Kerstner y Förstner, 1986; Martín *et al.*, 1987; Förstner, 1989), la extracción de metales pesados de las fracciones geoquímicas se realizó en un periodo de entre dos y tres semanas posterior a su recolección. El material usado durante la recolección y extracción de metales fue descontaminado mediante un lavado en detergente Micro<sup>®</sup> por al menos 24 h (o durante 2 h a  $90^{\circ}\text{C}$ ) y, posteriormente, en una solución al 50% (v/v) de ácido nítrico (vidriería) o ácido clorhídrico (plástico) por 48 h.

### Cuantificación de metales en sedimentos

Con el fin de conservar la integridad de la muestra y evitar cambios en la especiación de metales debido a la manipulación de los sedimentos, el análisis de metales en las diferentes fracciones geoquímicas se llevó a cabo en el sedimento sin tamizar. Para determinar la especiación de metales en sedimentos se utilizó el método propuesto por Tessier *et al.* (1979), modificando la fracción intercambiable (F1) de acuerdo con lo propuesto por Kersten y Förstner (1986) y la fracción residual o litogénica según Loring y Rantala (1992). Las fracciones F1 (intercambiable), F2 (carbonatos) y F3 (oxihidróxidos de Fe y Mn) fueron acidificadas para evitar el problema de readsorción (Rendell *et al.*, 1980; Belzile *et al.*, 1989).

under prolonged storage (Thomson *et al.*, 1980; Kerstner and Förstner, 1986; Martín *et al.*, 1987; Förstner, 1989), the extraction of the heavy metals from the geochemical fractions was conducted two to three weeks after the sampling. The material used in the sampling and extraction of the metals was decontaminated by rinsing with Micro<sup>®</sup> detergent for at least 24 h (or for 2 h at  $90^{\circ}\text{C}$ ) and then with a 50% (v/v) nitric acid solution (glass) or hydrochloric acid (plastic) for 48 h.

### Quantification of metals in sediments

To preserve the integrity of the sample and avoid changes in the speciation of the metals due to sediment manipulation, the analysis of the metals in the different geochemical fractions was carried out with unsifted sediment. The speciation of the metals in the sediments was determined with the method proposed by Tessier *et al.* (1979), modifying the exchangeable fraction (F1) according to Kersten and Förstner (1986) and the residual or lithogenic fraction according to Loring and Rantala (1992). The F1 (exchangeable), F2 (carbonates) and F3 (Fe and Mn oxyhydroxides) fractions were acidified to avoid readsorption (Rendell *et al.*, 1980; Belzile *et al.*, 1989).

The heavy metals were quantified in a Thermo Jerrell Ash (TJA) atomic absorption spectrophotometer, model Smith Hittje 12. An air-acetylene flame was used for the elements Fe, Zn, Mn, Cu and Ni measured in the residual phase of the sediments. A nitrous acetylene-oxygen flame was used for Al and Cr. A TJA graphite furnace, model CTF 188, with a Smith Hittje background corrector was used to quantify Pb, Ag and Cd. To measure Pb, a solution of Pd-Mg ( $500 \mu\text{g ml}^{-1}$ ) was used as a matrix modifier. A graphite furnace was used to measure the metals in the different geochemical fractions (except for Fe and Mn). Parallel to the analysis of the samples, procedural blanks and reference sediment were used to ensure quality control in the quantification of the heavy metals in the sediments. The reference sediment BCSS-1 of the National Research Council of Canada was used. The results obtained are shown in table 1.

**Tabla 1.** Concentración de los metales certificados en los sedimentos de referencia BCSS-1 de la National Research Council of Canada, comparados con los obtenidos en este estudio ( $n = 3$ ). Los valores reportados en el estándar BCSS-1 fueron calculados de la suma de las fracciones. Los resultados se reportan en  $\mu\text{g g}^{-1}$  de peso seco, excepto el Al y Fe que se encuentran en porcentaje de sus respectivos óxidos.

**Table 1.** Concentration of the certified metals in the BCSS-1 reference sediments from the National Research Council of Canada, compared to those obtained in this study ( $n = 3$ ). The values reported for the standard BCSS-1 were calculated from the sum of the fractions. The results are reported in  $\mu\text{g g}^{-1}$  dry weight, except for Al and Fe, which are percentages of their respective oxides.

Metal	BCSS-1	
	Este estudio $\bar{X} \pm \text{IC}$	Certificado $\bar{X} \pm \text{IC}$
Ag	$0.096 \pm 0.01$	$0.10 \pm 0.04^*$
Cd	$0.25 \pm 0.07$	$0.25 \pm 0.4$
Cr	$115 \pm 22.8$	$123 \pm 14$
Cu	$18.3 \pm 4.7$	$18.5 \pm 2.7$
Ni	$55.2 \pm 13.7$	$55.3 \pm 3.6$
Mn	$230 \pm 26$	$229 \pm 15$
Pb	$24.3 \pm 7.36$	$22.7 \pm 3.4$
Zn	$121 \pm 21$	$119 \pm 12$
Fe ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )	$4.28 \pm 0.45$	$4.70 \pm 0.14$
Al ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )	$11.8 \pm 0.84$	$11.83 \pm 0.41$

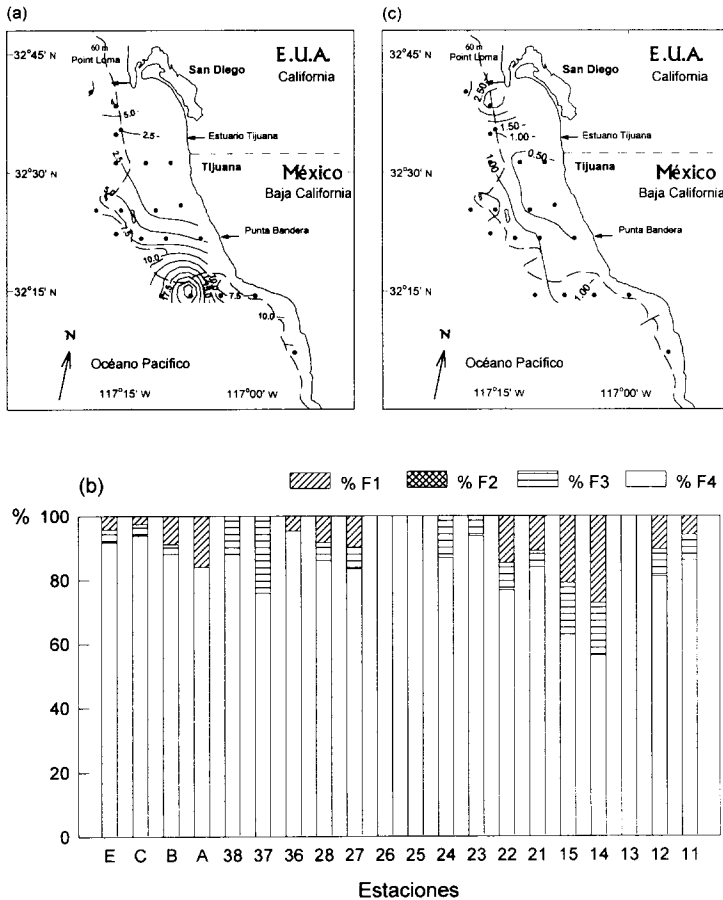
\* El valor de la Ag no está certificado, pero la concentración presentada aquí es el sugerido por la NRC de Canadá.

Los metales pesados se cuantificaron en un espectrofotómetro de absorción atómica Thermo Jarrell Ash (TJA), modelo Smith Hiftje 12. Para los elementos Fe, Zn, Mn, Cu y Ni medidos en la fase residual del sedimento, se utilizó una llama de aire-acetileno. Para el Al y Cr se usó una llama de acetileno-óxido nítrico. Los elementos Pb, Ag y Cd se cuantificaron en un horno de grafito TJA, modelo CTF 188, utilizando un corrector de fondo Smith Hiftje. Para la medición de Pb se utilizó una solución de Pd-Mg ( $500 \mu\text{g ml}^{-1}$ ) como modificador de matriz. Para la medición de metales en las diferentes fracciones geoquímicas (con excepción del Fe y Mn), se utilizó el horno de grafito. Como control de calidad en la cuantificación de metales pesados en sedimentos y de manera simultánea al análisis de las muestras, se utilizaron blancos de procedimiento y sedimento de referencia. Para este trabajo se utilizó sedimento

### Data processing

An exploratory analysis of the data was used to determine the spatial distribution of the heavy metals in the reactive phase of the sediments (sum of F1-F4) and that of the metals associated with the detrital phase. The metals measured were considered regionalized variables and were used to generate space curves. The algorithm of Kriging, with a linear variogram, was used for the interpolation (Davies, 1986; Wehrens *et al.*, 1993). When the sampling stations were not equally spaced, an anisotropic rate equal to one was used as the regional average. The percentage of metal in each fraction was calculated to represent the distribution of the heavy metals measured in the different geochemical fractions; the different fractions are represented by cumulative bars.





**Figura 2.** Cobre: (a) distribución espacial del metal en la fase residual ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ); (b) partición del metal en las cuatro fracciones de la fase reactiva del sedimento; (c) distribución espacial del metal en la fase reactiva ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ).

**Figure 2.** Copper: (a) spatial distribution of the metal in the residual phase ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ); (b) partitioning of the metal in the four fractions of the reactive phase of the sediment; (c) spatial distribution of the metal in the reactive phase ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ).

de referencia BCSS-1 de la National Research Council of Canada. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 1.

### Procesamiento de datos

Para conocer la distribución espacial de los metales pesados en la fase reactiva de los sedimentos (suma de F1-F4), así como la de los metales asociados con la fase detrítica, se utilizó un análisis exploratorio de datos. Los metales

## RESULTS

The results obtained for each of the metals studied are described individually.

### Copper

Between 64 and 98% of the total Cu was found in the residual or lithogenic fraction (F5). The average concentration of Cu in this fraction

medidos se consideraron como variables regionalizadas y con ellas se generaron contornos en el espacio. Para la interpolación se utilizó el algoritmo de Kriging, con un variograma lineal (Davies, 1986; Wehrens *et al.*, 1993). Aun cuando las estaciones de recolección no fueron distribuidas de manera equidistante, se usó una razón de anisotropía igual a uno como promedio regional. Para representar la distribución de los metales pesados medidos en las diferentes fracciones geoquímicas, se calculó el porcentaje de metal en cada fracción y las diferentes fracciones se representaron en barras acumulativas.

## RESULTADOS

Los resultados obtenidos para cada uno de los metales estudiados se describen, de manera independiente, a continuación.

### Cobre

Entre el 64 y 98% del Cu total se encontró en la fracción residual o litogénica (F5). La concentración promedio de Cu en esta fracción fue de  $6.4 \mu\text{g g}^{-1}$ , con un intervalo de  $0.64$  a  $29 \mu\text{g g}^{-1}$ ; los mayores niveles se presentaron al sur del área de estudio (fig. 2a). Dentro de las fracciones reactivas (F1-F4), la mayor proporción del Cu (entre 55 y 100% del metal reactivo) se presentó asociada con la fase orgánica del sedimento (F4), disminuyendo en la fracción de oxihidróxidos de Fe y Mn (F3) y en la intercambiable (F1), en este orden (fig. 2b). La distribución espacial de la fase reactiva del Cu presentó valores más elevados en la estación C ( $3.56 \mu\text{g g}^{-1}$ ), localizada frente a la descarga de aguas residuales de Point Loma, y una disminución gradual hacia el sur y hacia las estaciones cercanas a la costa (fig. 2c).

### Zinc

Alrededor del 80% del Zn total se detectó en la fracción residual y sólo alcanzó el 95% en la estación 38. Los niveles de Zn en esta fracción se encontraron entre  $10$  y  $63 \mu\text{g g}^{-1}$  ( $35 \mu\text{g g}^{-1}$  en promedio), siendo mayores en las estaciones C, 38 y 24 frente a las descargas de Point Loma, el Estuario Tijuana y Punta

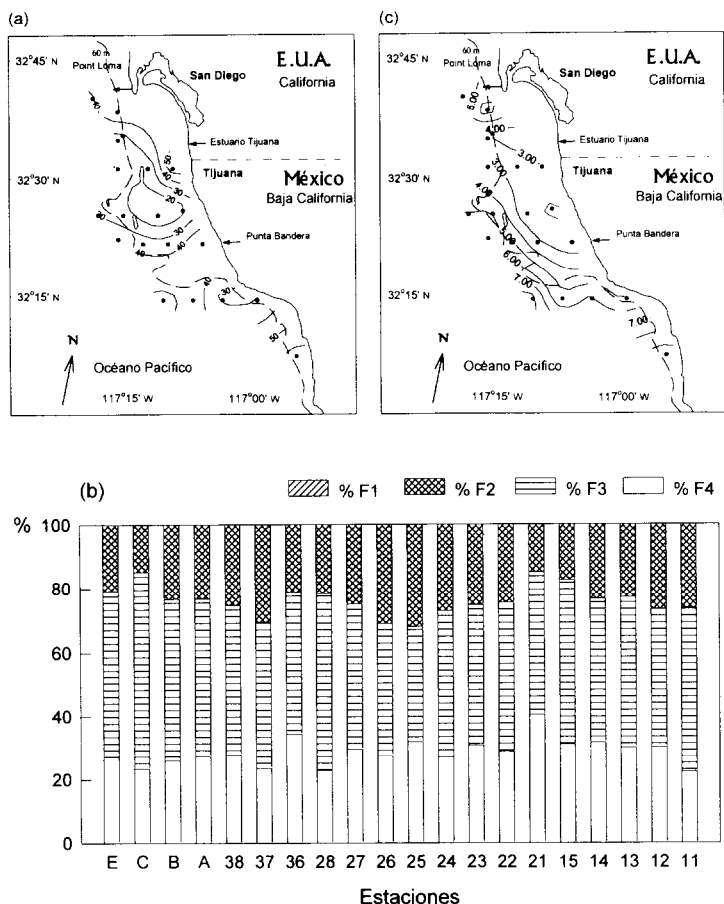
was  $6.4 \mu\text{g g}^{-1}$ , ranging from  $0.64$  to  $29 \mu\text{g g}^{-1}$ ; the highest levels occurred south of the study area (fig. 2a). Within the reactive fractions (F1-F4), the greatest percentage of Cu (between 55 and 100% of the reactive metal) was associated with the organic phase of the sediment (F4), decreasing in the Fe and Mn oxyhydroxide (F3) and exchangeable (F1) fractions, in this order (fig. 2b). The spatial distribution of the reactive phase of Cu had higher values at station C ( $3.56 \mu\text{g g}^{-1}$ ), located off the Point Loma wastewater outfall, gradually decreasing towards the south and towards the stations close to the coast (fig. 2c).

### Zinc

About 80% of the total Zn was found in the residual fraction, reaching 95% only at station 38. The levels of Zn in this fraction ranged from  $10$  to  $63 \mu\text{g g}^{-1}$  ( $35 \mu\text{g g}^{-1}$  average), and were greater at stations C, 38 and 24, off the Point Loma effluent, the Tijuana Estuary and Punta Bandera, respectively, and at station 11, south of the study area (fig. 3a). The rest of the metal was distributed in the F2 (15-32%), F3 (36-61%) and F4 (23-40%) fractions; the percentages correspond to reactive metal. The F1 fraction did not present Zn (fig. 3b). As with Cu, the reactive phase of Zn showed a characteristic spatial distribution, with high values at station C ( $6.69 \mu\text{g g}^{-1}$ ) to the north and at station 15 ( $8.52 \mu\text{g g}^{-1}$ ) to the south and offshore (fig. 3c).

### Nickel

The percentage of Ni in the F5 fraction varied from 66 to 97% of the total detected; the concentrations of residual Ni were from  $2.8 \mu\text{g g}^{-1}$ , at station 37, to  $124 \mu\text{g g}^{-1}$ , at station 14, with an average of  $17 \mu\text{g g}^{-1}$  (fig. 4a). The reactive Ni was mainly associated with organic matter (43% average) and with the Fe and Mn oxyhydroxides (38% average). In general, the carbonate (F2) and exchangeable (F1) fractions accumulated <13% and <6%, respectively, except at stations 24 (43% in F2) and 25 (44% in F1) (fig. 4b). Figure 4c shows the spatial distribution of the reactive phase of Ni. Low



**Figura 3.** Zinc: (a) distribución espacial del metal en la fase residual ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ); (b) partición del metal en las cuatro fracciones de la fase reactiva del sedimento; (c) distribución espacial del metal en la fase reactiva ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ).

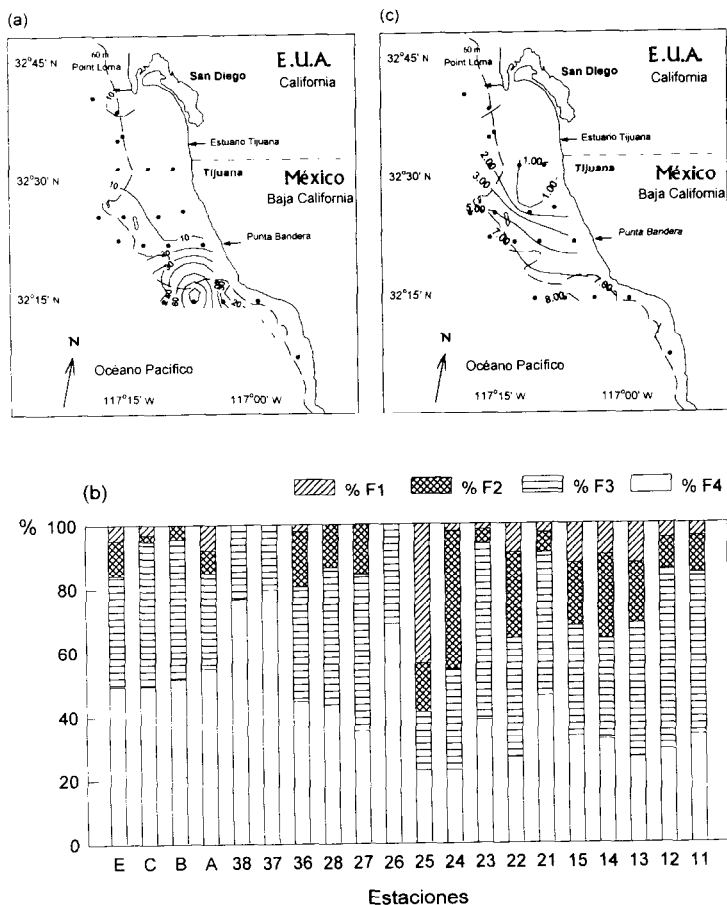
**Figure 3.** Zinc: (a) spatial distribution of the metal in the residual phase ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ); (b) partitioning of the metal in the four fractions of the reactive phase of the sediment; (c) spatial distribution of the metal in the reactive phase ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ).

Bandera, respectivamente, y en la estación 11 al sur del área de estudio (fig. 3a). El resto del metal se encontró distribuido en las fracciones F2 (15-32%), F3 (36-61%) y F4 (23-40%); los porcentajes son del metal reactivo. El Zn no fue detectado en la fracción F1 (fig. 3b). Al igual que el Cu, la fase reactiva del Zn mostró una distribución espacial característica, con valores elevados en la estación C ( $6.69 \mu\text{g g}^{-1}$ ) al norte y en la estación 15 ( $8.52 \mu\text{g g}^{-1}$ ) en la región sur y fuera de la costa (fig. 3c).

concentrations are observed in the coastal zone and to the north of the study area, but relatively high levels are observed in the southern region, mainly at stations 15, 14 and 13 ( $7.55$ ,  $7.99$  and  $7.77 \mu\text{g g}^{-1}$ , respectively).

### Chromium

About 90% of the Cr present in the sediments was associated with the residual phase; the levels of Cr in this phase ranged from 8.1 to



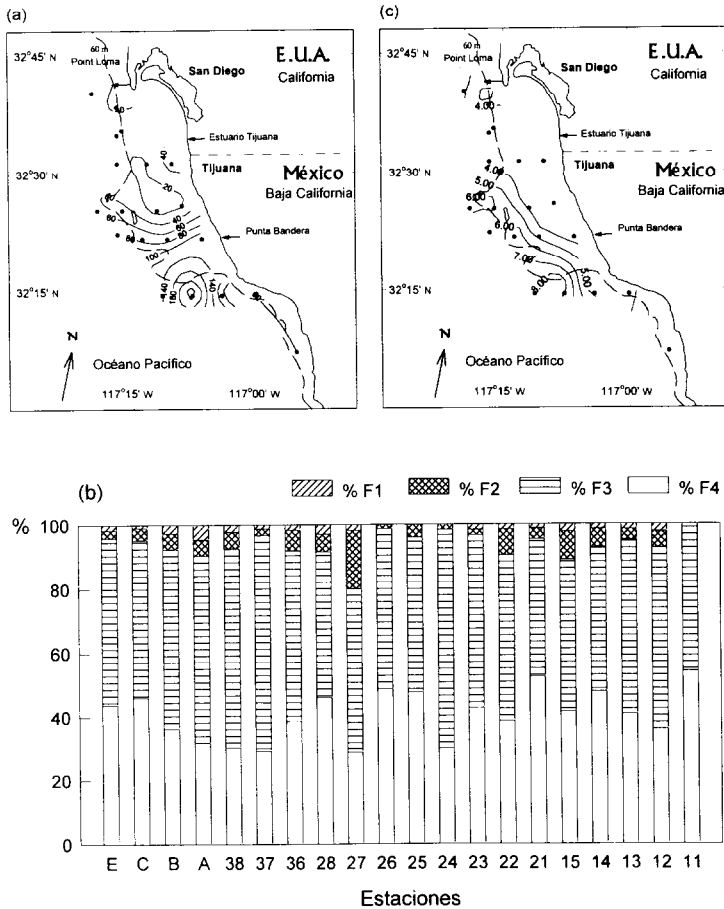
**Figura 4.** Níquel: (a) distribución espacial del metal en la fase residual ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ); (b) partición del metal en las cuatro fracciones de la fase reactiva del sedimento; (c) distribución espacial del metal en la fase reactiva ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ).

**Figure 4.** Nickel: (a) spatial distribution of the metal in the residual phase ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ); (b) partitioning of the metal in the four fractions of the reactive phase of the sediment; (c) spatial distribution of the metal in the reactive phase ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ).

### Níquel

El porcentaje de Ni en la fracción F5 varió entre 66 y 97% del total detectado; las concentraciones de Ni residual se encontraron desde  $2.8 \mu\text{g g}^{-1}$ , en la estación 37, hasta  $124 \mu\text{g g}^{-1}$ , en la estación 14, con un promedio de  $17 \mu\text{g g}^{-1}$  (fig. 4a). El Ni reactivo se encontró asociado principalmente con la materia orgánica (43% en promedio) y con los oxihidróxidos de Fe y

$296 \mu\text{g g}^{-1}$ , with an average of  $64 \mu\text{g g}^{-1}$ . Like Cu and Zn, the levels of residual Cr were high at station 14,  $296 \mu\text{g g}^{-1}$ , south of the study area, and at station 24,  $112 \mu\text{g g}^{-1}$ , off Punta Bandera (fig. 5a). Within the reactive phase, the most important fractions were the Fe and Mn oxyhydroxides and organic matter/sulfides, with an average of 53 and 41% of reactive Cr, respectively. Phases F1 and F2, however, accumulated less than 5% of the reactive Cr present (fig. 5b). The reactive phase of Cr, as



**Figura 5.** Cromo: (a) distribución espacial del metal en la fase residual ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ); (b) partición del metal en las cuatro fracciones de la fase reactiva del sedimento; (c) distribución espacial del metal en la fase reactiva ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ).

**Figure 5.** Chromium: (a) spatial distribution of the metal in the residual phase ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ); (b) partitioning of the metal in the four fractions of the reactive phase of the sediment; (c) spatial distribution of the metal in the reactive phase ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ).

Mn (38% en promedio). En general, las fracciones de carbonatos (F2) e intercambiable (F1) acumularon sólo <13% y <6%, respectivamente, con excepción de las estaciones 24 (43% en F2) y 25 (44% en F1) (fig. 4b). En la fig. 4c, donde se presenta la distribución espacial de la fase reactiva del Ni, se observan concentraciones bajas en la zona costera y al norte del área de estudio y niveles relativamente elevados en la región sur, principalmente en las estaciones 15, 14 y 13 (7.55, 7.99 y  $7.77 \mu\text{g g}^{-1}$ , respectivamente).

with Cu, Zn and Ni, also showed relatively high levels in the southern region and offshore ( $9.19$  and  $7.77 \mu\text{g g}^{-1}$  at stations 14 and 15, respectively) and low concentrations (between 2 and  $3 \mu\text{g g}^{-1}$ ) in the coastal zone (fig. 5c).

#### Manganese

About 90% of the Mn in the geochemical fractions was associated with the matrix or residual fraction (F5), with a regional average of  $428 \mu\text{g g}^{-1}$ . Spatially, the residual Mn was

## Cromo

Alrededor del 90% del Cr presente en los sedimentos se encontró asociado con la fase residual; los niveles de Cr en esta fase variaron en un intervalo de 8.1 a 296  $\mu\text{g g}^{-1}$ , con un promedio de 64  $\mu\text{g g}^{-1}$ . Al igual que el Cu y el Zn, los niveles de Cr residual fueron altos en la estación 14, 296  $\mu\text{g g}^{-1}$ , al sur del área de estudio, y en la 24, 112  $\mu\text{g g}^{-1}$ , frente a Punta Bandera (fig. 5a). Dentro de la fase reactiva, las fracciones más importantes fueron los oxihidróxidos de Fe y Mn y materia orgánica/sulfuros, en las cuales se encontró un promedio de 53 y 41% del Cr reactivo, respectivamente. En cambio, las fases F1 y F2 acumularon menos del 5% del Cr reactivo presente (fig. 5b). Al igual que el Cu, Zn y Ni, la fase reactiva del Cr mostró niveles relativamente altos en la parte sur y fuera de la costa (9.19 y 7.77  $\mu\text{g g}^{-1}$  en las estaciones 14 y 15, respectivamente) y concentraciones bajas (entre 2 y 3  $\mu\text{g g}^{-1}$ ) en la zona costera (fig. 5c).

## Manganeso

Alrededor del 90% del Mn en las fracciones geoquímicas se encontró asociado con la matriz o fracción residual (F5), con un promedio regional de 428  $\mu\text{g g}^{-1}$  en esta fracción. Espacialmente, el Mn residual mostró una marcada influencia por las fuentes de aporte, presentando niveles extremos de 984  $\mu\text{g g}^{-1}$  en la estación 38, cercana al Estuario Tijuana, y de 922  $\mu\text{g g}^{-1}$  en la estación 24, frente a Punta Bandera (fig. 6a). Dentro de la fase reactiva, el Mn se encontró asociado principalmente con los oxihidróxidos de Fe y Mn (42% en promedio del Mn reactivo) y en menor proporción, <20%, con el resto de las fracciones (fig. 6b). En la fig. 6c se observa que la distribución del Mn reactivo presentó un comportamiento similar a los metales antes mencionados; es decir, concentraciones bajas en la zona costera cercana a la frontera (<5  $\mu\text{g g}^{-1}$ ) y concentraciones mayores frente al difusor de aguas residuales de Point Loma (20  $\mu\text{g g}^{-1}$  en la estación C) y hacia la región sur y fuera de la costa (hasta 45  $\mu\text{g g}^{-1}$  en la estación 14).

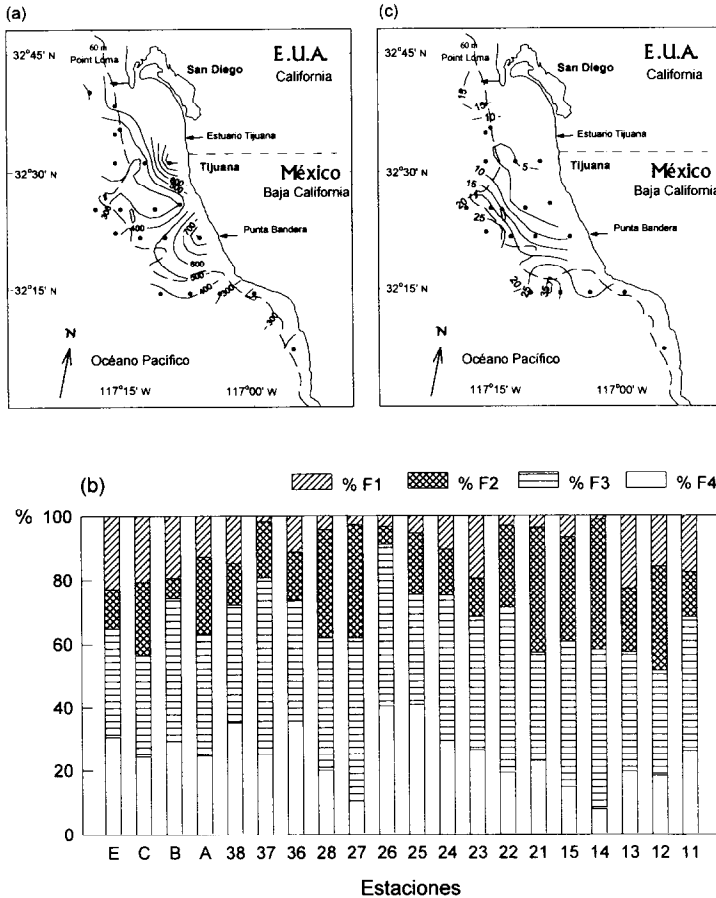
notably influenced by the outfalls, with extreme levels of 984  $\mu\text{g g}^{-1}$  at station 38, close to the Tijuana Estuary, and of 922  $\mu\text{g g}^{-1}$  at station 24, off Punta Bandera (fig. 6a). In the reactive phase, Mn was mainly associated with the Fe and Mn oxyhydroxides (42% average) and was found to be <20% in the remaining fractions (fig. 6b). Figure 6c shows the distribution of reactive Mn, which is similar to the above-mentioned metals; that is, low concentrations in the coastal zone close to the border (<5  $\mu\text{g g}^{-1}$ ) and higher concentrations off the Point Loma wastewater outfall (20  $\mu\text{g g}^{-1}$  at station C) and towards the southern region and offshore (up to 45  $\mu\text{g g}^{-1}$  at station 14).

## Iron

Similar to Mn, more than 92% of the total Fe measured in the sediments was found in the residual or lithogenic fraction. This fraction presented a wide range of concentration, from 0.51 to 4.44%, expressed as a percentage of the sediment weight, with greater concentrations in the southern region and offshore (fig. 7a). Like Mn, between 23 and 90% of the reactive Fe was present in the form of oxyhydroxides (F3) and, to a lesser degree, associated with the carbonates (1-61%) and organic matter (8-32%). Reactive Fe was not detected in F1 (fig. 7b). The spatial distribution of the reactive Fe had low concentrations close to the coast (<500  $\mu\text{g g}^{-1}$ ) and relatively high levels to the north (1,000 to 1,600  $\mu\text{g g}^{-1}$ ), as well as in the southern region and offshore (1,700 to 2,600  $\mu\text{g g}^{-1}$ ) (fig. 7c).

## Lead

The percentage of Pb associated with the residual fraction (F5) was more variable than the rest of the metals, fluctuating between 34 and 88% of the total metal (5 to 10.4  $\mu\text{g g}^{-1}$ ). Unlike Cu and Cr, the concentrations of residual Pb were greater in the central region and offshore (fig. 8a). The Pb in the different geochemical fractions, on the other hand, had a very similar distribution in F2 (10-67%), F3 (22-54%) and F4 (12-52%), but it did not accumulate more than 10% of the reactive metal in



**Figura 6.** Manganeso: (a) distribución espacial del metal en la fase residual ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ); (b) partición del metal en las cuatro fracciones de la fase reactiva del sedimento; (c) distribución espacial del metal en la fase reactiva ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ).

**Figure 6.** Manganese: (a) spatial distribution of the metal in the residual phase ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ); (b) partitioning of the metal in the four fractions of the reactive phase of the sediment; (c) spatial distribution of the metal in the reactive phase ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ).

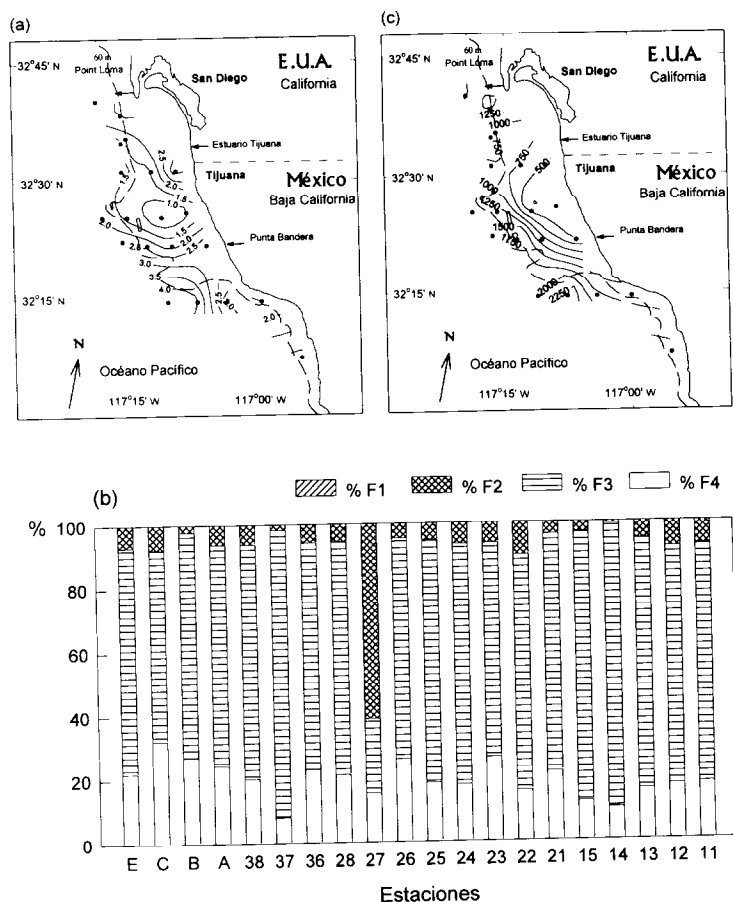
### Hierro

De manera similar al Mn, más del 92% del Fe total medido en los sedimentos se encontró en la fracción residual o litogénica. El intervalo de concentración de esta fracción fue amplio, entre 0.51 y 4.44%, expresado como porcentaje del peso del sedimento, con las mayores concentraciones en la región sur y fuera de la costa (fig. 7a). Similar al Mn, entre el 23 y 90% del

the exchangeable fraction (F1) (fig. 8b). The spatial distribution of reactive Pb showed higher values in the northern part of the study area (between 2.8 and 4.94  $\mu\text{g g}^{-1}$ ) and offshore in the border region (9.86  $\mu\text{g g}^{-1}$  at station 36) and low values in the coastal zone (fig. 8c).

### Cadmium

The distribution of Cd in the residual fraction (F5) varied greatly (between 13.9 and 89%



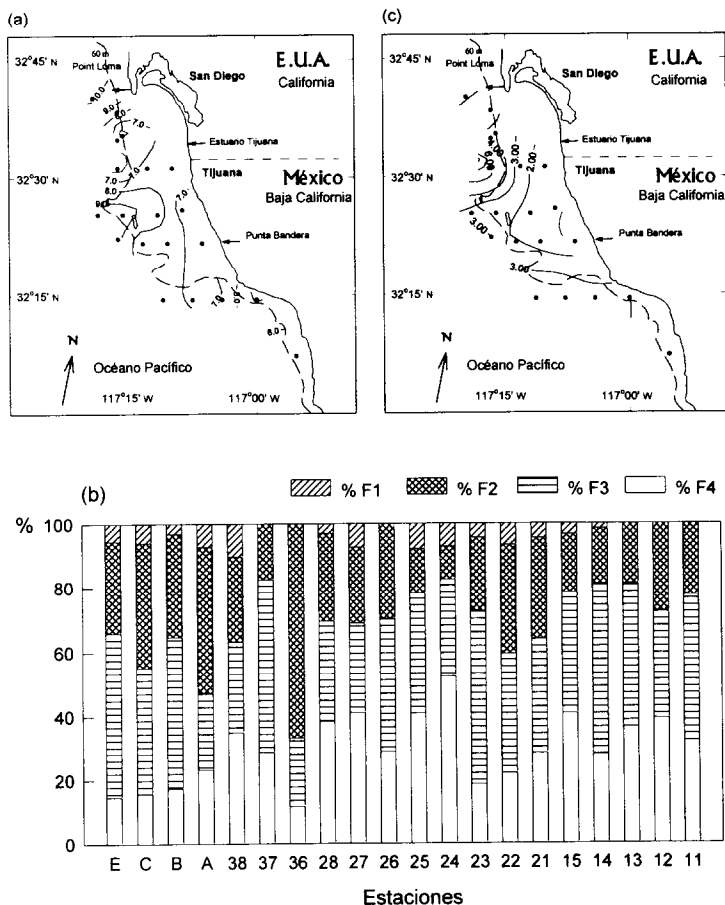
**Figura 7.** Hierro: (a) distribución espacial del metal en la fase residual (porcentaje); (b) partición del metal en las cuatro fracciones de la fase reactiva del sedimento; (c) distribución espacial del metal en la fase reactiva ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ).

**Figure 7.** Iron: (a) spatial distribution of the metal in the residual phase (percentage); (b) partitioning of the metal in the four fractions of the reactive phase of the sediment; (c) spatial distribution of the metal in the reactive phase ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ).

Fe reactivo se encontró en forma de oxihidróxidos (F3) y en menor proporción asociado con los carbonatos (F1-61%) y materia orgánica (8-32%). El Fe reactivo no fue detectado en la F1 (fig. 7b). La distribución espacial del Fe reactivo presentó concentraciones bajas cerca de la costa ( $<500 \mu\text{g g}^{-1}$ ) y niveles relativamente altos al norte ( $1,000$  a  $1,600 \mu\text{g g}^{-1}$ ), así como en la parte sur y fuera de la costa ( $1,700$  a  $2,600 \mu\text{g g}^{-1}$ ) (fig. 7c).

of the total metal). The residual Cd had relatively high concentrations of  $0.089 \mu\text{g g}^{-1}$  off Point Loma (station E),  $0.078 \mu\text{g g}^{-1}$  off the Tijuana Estuary (station 38) and  $0.074 \mu\text{g g}^{-1}$  off Punta Bandera (station 24), as well as at the stations close to the border below the 60-m isobath ( $0.077$  and  $0.092 \mu\text{g g}^{-1}$  at stations 36 and 28, respectively) (fig. 9a). The Cd in the reactive phases was mainly associated with the Fe and Mn oxyhydroxides (13-90%), organic





**Figura 8.** Plomo: (a) distribución espacial del metal en la fase residual ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ); (b) partición del metal en las cuatro fracciones de la fase reactiva del sedimento; (c) distribución espacial del metal en la fase reactiva ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ).

**Figure 8.** Lead: (a) spatial distribution of the metal in the residual phase ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ); (b) partitioning of the metal in the four fractions of the reactive phase of the sediment; (c) spatial distribution of the metal in the reactive phase ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ).

### Plomo

El porcentaje de Pb asociado con la fracción residual (F5) fue más variable que para el resto de los metales, oscilando entre el 34 y 88% del metal total (5 a  $10.4 \mu\text{g g}^{-1}$ ). A diferencia del Cu y Cr, las concentraciones de Pb residual fueron mayores en la parte central y fuera de la costa (fig. 8a). En contraste, el Pb en las

matter (0-78%), carbonates (0-60%) and, in a lesser proportion (29%), with the exchangeable fraction (fig. 9b). As with most of the heavy metals analyzed, reactive Cd had low values in the coastal zone and high ones offshore (0.074, 0.224, 0.063 and  $0.093 \mu\text{g g}^{-1}$  at stations 36, 28, 21 and 15, respectively) and close to the Point Loma outfall ( $0.096 \mu\text{g g}^{-1}$  at station C) (fig. 9c).

diferentes fracciones geoquímicas presentó una distribución muy similar en F2 (10-67%), F3 (22-54%) y F4 (12-52%), mientras que en la fracción intercambiable (F1) no acumuló más del 10% del metal reactivo (fig. 8b). La distribución espacial de Pb reactivo se caracterizó por presentar valores mayores en la parte norte del área de estudio (entre 2.8 y 4.94  $\mu\text{g g}^{-1}$ ) y hacia fuera de la costa en la región fronteriza (9.86  $\mu\text{g g}^{-1}$  en la estación 36) y valores bajos hacia la zona costera (fig. 8c).

### Cadmio

La distribución de Cd en la fracción residual (F5) fue altamente variable (entre 13.9 y 89% del metal total). El Cd residual se caracterizó por presentar concentraciones relativamente elevadas, de 0.089  $\mu\text{g g}^{-1}$  frente a Point Loma (estación E), 0.078  $\mu\text{g g}^{-1}$  frente al Estuario Tijuana (estación 38) y 0.074  $\mu\text{g g}^{-1}$  frente a Punta Bandera (estación 24), así como también en estaciones cercanas a la frontera por debajo de la isobata de los 60 m (0.077 y 0.092  $\mu\text{g g}^{-1}$  en las estaciones 36 y 28, respectivamente) (fig. 9a). El Cd en las fases reactivas se encontró asociado principalmente con los oxihidróxidos de Fe y Mn (13-90%), la materia orgánica (0-78%), carbonatos (0-60%) y, en menor proporción (29%), con la fracción intercambiable (fig. 9b). Al igual que la mayoría de los metales pesados estudiados, el Cd reactivo presentó niveles bajos en la zona costera y mayores hacia fuera de la costa (0.074, 0.224, 0.063 y 0.093  $\mu\text{g g}^{-1}$  en las estaciones 36, 28, 21 y 15, respectivamente) y cerca del difusor de Point Loma (0.096  $\mu\text{g g}^{-1}$  en la estación C) (fig. 9c).

### Plata

A diferencia de los otros metales pesados analizados, la Ag se encontró distribuida únicamente en la fase reactiva del sedimento. La distribución de la Ag en las diferentes fracciones geoquímicas presentó un intervalo amplio de variación; por ejemplo, entre el 5 y 100% de la Ag se encontró asociada con la materia orgánica, mientras que los oxihidróxidos de Fe y Mn acumularon entre el 0 y 89% y los carbonatos entre el 0 y 55%. La Ag no fue detectada en

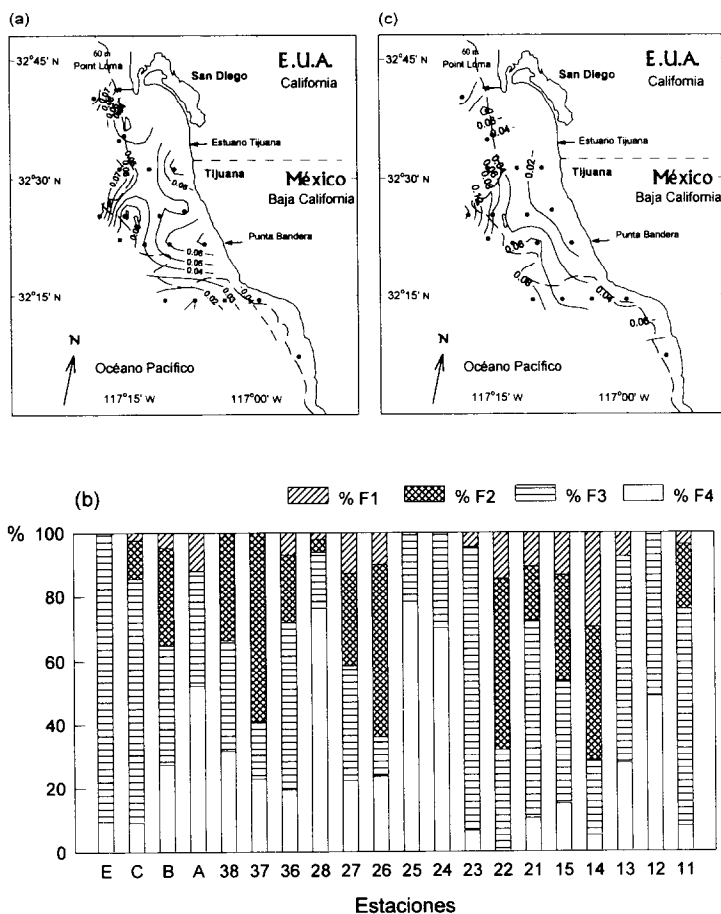
### Silver

Unlike the other heavy metals analyzed, Ag was distributed only in the reactive phase of the sediment. The distribution of Ag in the other geochemical fractions varied greatly; for example, between 5 and 100% of the Ag was associated with organic matter, whereas the Fe and Mn oxyhydroxide fraction accumulated between 0 and 89% and the carbonate fraction between 0 and 55%. The exchangeable fraction did not present Ag (fig. 10b). Figure 10b shows the spatial distribution of reactive Ag in the surface sediments. A marked north to south gradient can be observed, reaching concentrations of 0.048 and 0.062  $\mu\text{g g}^{-1}$  at stations E and C, respectively; off the Point Loma outfall, they decreased gradually towards the south (with concentrations <0.030  $\mu\text{g g}^{-1}$ ).

## DISCUSSION

### Metals in the reactive phase

The sum of the fractions (F1-F5) was considered an approximation of the total concentration of metal in the sediment (e.g., Tessier *et al.*, 1982; Hirner, 1992; see table 1). The average concentrations of heavy metals in the sediment obtained in this study were: Cu, 7.6  $\mu\text{g g}^{-1}$ ; Zn, 40  $\mu\text{g g}^{-1}$ ; Ni, 21  $\mu\text{g g}^{-1}$ ; Cr, 68  $\mu\text{g g}^{-1}$ ; Mn, 428  $\mu\text{g g}^{-1}$ ; Fe, 2.3%; Pb, 11  $\mu\text{g g}^{-1}$ ; Cd, 0.10  $\mu\text{g g}^{-1}$ ; Ag, 0.025  $\mu\text{g g}^{-1}$ . These results were compared with the average concentrations of heavy metals reported by Thompson *et al.* (1987) for coastal reference sediments (uncontaminated) from southern California, of 10, 44, 12, 25, 4.5, 0.169 and 0.033  $\mu\text{g g}^{-1}$  for Cu, Zn, Ni, Cr, Pb, Cd and Ag, respectively, and the levels were found to be very similar. Taking into account the discharges of heavy metals from wastewater outfalls in the region, this result suggests that a minimum amount of metals is retained in the coastal sediments in the border region. This behavior has also been reported for coastal sediments adjacent to treatment plant outfalls from southern California (Galloway, 1979; Katz and Kaplan, 1981). The latter authors argue the existence of an active migration of metals in particulate and



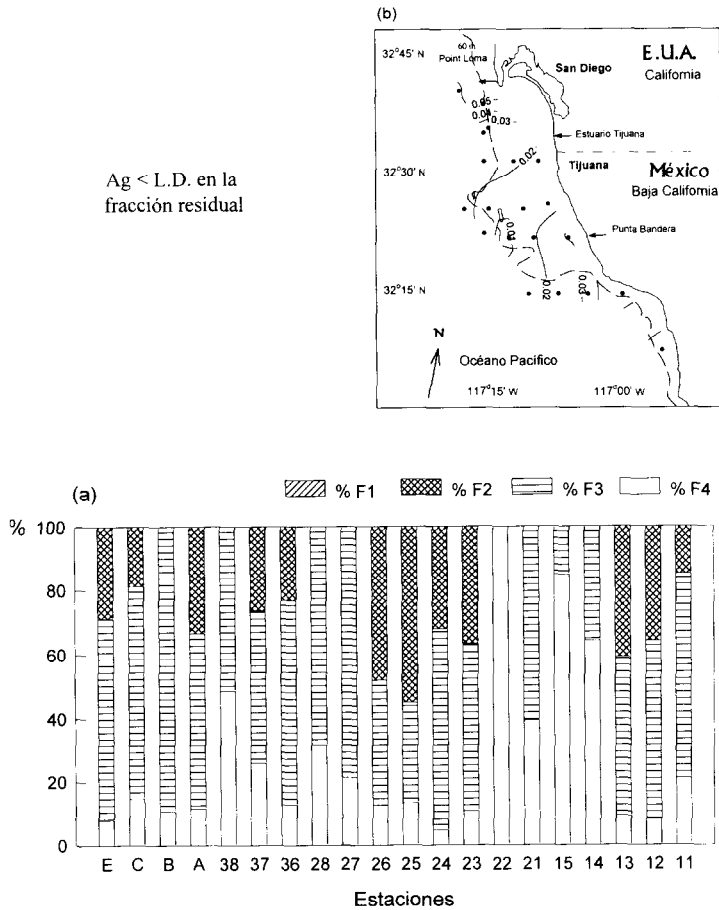
**Figura 9.** Cadmio: (a) distribución espacial del metal en la fase residual ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ); (b) partición del metal en las cuatro fracciones de la fase reactiva del sedimento; (c) distribución espacial del metal en la fase reactiva ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ).

**Figure 9.** Cadmium: (a) spatial distribution of the metal in the residual phase ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ); (b) partitioning of the metal in the four fractions of the reactive phase of the sediment; (c) spatial distribution of the metal in the reactive phase ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ).

la fracción intercambiable (fig. 10a). En la fig. 10b se presenta la distribución espacial de la Ag reactiva en los sedimentos superficiales. En ésta se observa un gradiente marcado de norte a sur, alcanzando concentraciones de 0.048 y 0.062  $\mu\text{g g}^{-1}$  en las estaciones E y C, respectivamente, frente a la descarga de aguas residuales de Point Loma, y disminuyendo en forma gradual hacia el sur (con concentraciones  $<0.030 \mu\text{g g}^{-1}$  en esta región).

dissolved phases, after they are discharged into the ocean. Galloway (1979) calculates that less than 10% of the heavy metals discharged through outfalls are retained in the coastal sediments of the area.

In general, the distribution of the reactive phase of the heavy metals measured in this study (Cu, Zn, Ni, Cr, Mn, Fe, Pb, Cd and Ag) shows a perpendicular onshore gradient, such that the effect of wastewater discharges



**Figura 10.** Plata: (a) partición del metal en las cuatro fracciones de la fase reactiva del sedimento; (b) distribución espacial del metal en la fase reactiva ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ).

**Figure 10.** Silver: (a) partitioning of the metal in the four fractions of the reactive phase of the sediment; (b) spatial distribution of the metal in the reactive phase ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ).

## DISCUSIÓN

### Metales en la fase reactiva

Se consideró la suma de las fracciones (F1-F5) como una aproximación a la concentración total del metal en el sedimento (e.g., Tessier *et al.*, 1982; Hirner, 1992; ver tabla 1). Las concentraciones promedio de metales pesados en el sedimento, obtenidas en este estudio, fueron las siguientes: Cu,  $7.6 \mu\text{g g}^{-1}$ ;

observed in the distribution of heavy metals in the residual fraction disappears in the reactive fraction. Like the metals in the reactive phase, the spatial behavior of the sedimentological parameters also shows a perpendicular onshore gradient (J.D. Carriquiry-Beltrán, unpublished data). However, there was no significant functional relationship between the concentration of organic matter and the mud-clay fraction ( $<63 \mu\text{m}$ ) of the sediment with the concentration of the reactive phase of the metals. The concentration of heavy metals in the reactive

Zn, 40  $\mu\text{g g}^{-1}$ ; Ni, 21  $\mu\text{g g}^{-1}$ ; Cr, 68  $\mu\text{g g}^{-1}$ ; Mn, 428  $\mu\text{g g}^{-1}$ ; Fe, 2.3%; Pb, 11  $\mu\text{g g}^{-1}$ ; Cd, 0.10  $\mu\text{g g}^{-1}$ ; y Ag, 0.025  $\mu\text{g g}^{-1}$ . Si se comparan estos resultados con las concentraciones promedio de metales pesados reportadas por Thompson *et al.* (1987) para sedimentos costeros de referencia (no contaminados) del sur de California, de 10, 44, 12, 25, 4.5, 0.169 y 0.033  $\mu\text{g g}^{-1}$  para Cu, Zn, Ni, Cr, Pb, Cd y Ag, respectivamente, se observa que los niveles son muy similares. Tomando en cuenta los aportes de metales pesados por los efluentes de aguas residuales en la región, este resultado nos sugiere que una cantidad mínima de metales está siendo retenida por los sedimentos costeros de la región fronteriza. Este comportamiento también ha sido reportado para sedimentos costeros adyacentes a los efluentes de las plantas de tratamiento del sur de California (Galloway, 1979; Katz y Kaplan, 1981). Estos últimos autores argumentan la existencia de una migración activa de metales en las fases particulada y disuelta, después de que son introducidos al océano. Galloway (1979) calcula que menos del 10% de los metales pesados aportados por las descargas de los efluentes es retenido en los sedimentos costeros de la vecindad.

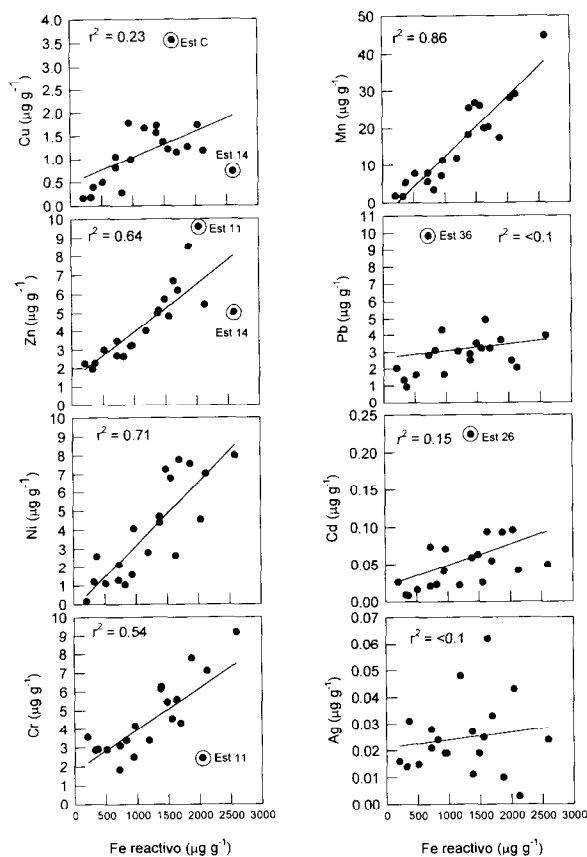
En general, la distribución de la fase reactiva de los metales pesados medidos en este estudio (Cu, Zn, Ni, Cr, Mn, Fe, Pb, Cd y Ag) muestra un gradiente perpendicular hacia la costa, de tal forma que el efecto de las descargas de aguas residuales observados en la distribución de metales pesados en la fracción residual desaparece en la fase reactiva. Al igual que los metales en la fase reactiva, el comportamiento espacial de los parámetros sedimentológicos muestra también un gradiente perpendicular hacia la costa (J.D. Carriquiry-Beltrán, datos no publicados). Sin embargo, no se encontró una relación funcional significativa entre la concentración de materia orgánica y la fracción limo-arcillosa (<63  $\mu\text{m}$ ) del sedimento con la concentración en la fase reactiva de los metales. La concentración de metales pesados en la fase reactiva parece estar controlada por la fase reactiva del Fe (fig. 11). De hecho, los óxidos de Fe amorfo son considerados como sustrato geoquímico que puede ser más importante que el tamaño del sedimento en el control de la

phase seems to be controlled by the reactive phase of Fe (fig. 11). In fact, the amorphous Fe oxides are considered a geochemical substrate that can be more important than the size of the sediment in the chemical control of heavy metals in the sediment (Horowitz, 1991). Figure 11 shows the gradual increase in heavy metals with the increase of reactive Fe in the sediments. However, the coefficients of determination ( $r^2$ ) were relatively low, especially for Cu (0.23), Cr (0.54) and Cd (0.15), and less than 0.10 for Pb and Ag. These low coefficients of determination are affected by outliers in the relationship; for example, stations C and 14 for Cu, stations 11 and 14 for Zn, station 11 for Cr, station 36 for Pb and station 26 for Cd. On the other hand, Ag showed a behavior independent of the concentration of reactive Fe in the sediment.

#### Metal partitioning in the sediment

The exchangeable metals (operationally defined) are those found electrostatically adsorbed in the sites charged in the sediment particles. The levels of Zn, Fe and Ag in this fraction were invariably below the detection limit, and the remaining metals were generally low (<1%). A notable exception was the higher levels of Cd present in this fraction, with an average of 4.36% and maximum of 24.5%. The behavior of Cd can be explained by the speciation that pH has in seawater. Several authors have reported that Cd is mainly found forming chlorides in the water column (Zirino and Yamamoto, 1972; Millero and Shon, 1992), which are easily dissociable. The low concentrations of heavy metals in this fraction may be due to several processes, including the low concentration of specifically adsorbed free metals, the strong dependence of pH on the process of adsorption/readsorption (Tessier *et al.*, 1979) and/or a readsorption process in other components in the sediment (Rendell *et al.*, 1980; Tessier *et al.*, 1982). However, Belzile *et al.* (1989) did not find evidence of significant readsorption of metals during the extraction process in natural sediments.

The concentrations of metals bound to the carbonates (F2) were also low. The contribution



**Figura 11.** Relación entre la concentración de metales en la fase reactiva ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) y el contenido de Fe reactivo ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) en el sedimento. Los puntos marcados con círculos indican localidades influyentes en la relación.

**Figure 11.** Relationship between the concentration of metals in the reactive phase ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) and the content of reactive Fe ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) in the sediment. The encircled points indicate outliers in the relationship.

química de metales pesados en el sedimento (Horowitz, 1991). En la fig. 11, se observa un aumento gradual de los metales pesados con el aumento del Fe reactivo en los sedimentos. Sin embargo, los coeficientes de determinación ( $r^2$ ) fueron relativamente bajos, sobre todo para el Cu (0.23), Cr (0.54) y Cd (0.15), y menores de 0.10 para el Pb y Ag. Estos bajos coeficientes de determinación están afectados por puntos influyentes en la relación. Por ejemplo, las estaciones C y 14 para el Cu, las estaciones 11 y 14

of this fraction to the total metal content varied, on average, between  $<0.5$  and 20%. The metals that had low concentrations in this fraction were Cr (0.44%), Fe (0.57%), Mn (1.2%), Zn (3%) and Ni (3%). The highest levels in this fraction were for Pb (9%), Cd (11%) and Ag (20%). Because the NaAc + HAc (pH 5) buffering solution used had relatively high levels of Cu, this element was not quantified in this fraction. The low concentrations of heavy metals found associated with the carbonate fraction

para el Zn, la estación 11 para el Cr, la estación 36 para el Pb y la estación 26 para el Cd. Por otro lado, la Ag mostró un comportamiento independiente de la concentración de Fe reactivo en el sedimento.

### Partición de metales en el sedimento

Los metales intercambiables (definidos operacionalmente) son aquellos que se encuentran adsorbidos electrostáticamente a los sitios cargados de las partículas de sedimento. Los niveles de Zn, Fe y Ag en esta fracción se encontraron invariablemente por debajo del límite de detección, mientras que para el resto de los metales fueron generalmente bajos (<1%). Una notable excepción fueron los mayores niveles de Cd presentes en esta fracción; el Cd alcanzó un 4.36% en promedio y un máximo de 24.5%. El comportamiento del Cd puede explicarse en términos de la especiación que presenta el pH del agua de mar. Varios autores han reportado que en la columna de agua, el Cd se encuentra principalmente formando cloruros (Zirino y Yamamoto, 1972; Millero y Shon, 1992), los cuales son fácilmente disociables. Las bajas concentraciones de metales pesados en esta fracción pueden deberse a varios procesos, entre ellos, a la baja concentración de metales libres específicamente adsorbidos, a la fuerte dependencia del pH sobre el proceso de adsorción/desadsorción (Tessier *et al.*, 1979), y/o a un proceso de re-adsorción en otros componentes del sedimento (Rendell *et al.*, 1980; Tessier *et al.*, 1982). Sin embargo, Belzile *et al.* (1989) no encontraron evidencias de que la re-adsorción de metales durante el procedimiento de extracción ocurra de manera significativa en sedimentos naturales.

Las concentraciones de metales unidos a los carbonatos (F2) también fueron bajas. La contribución de esta fracción al contenido total de metales en promedio varió entre <0.5 y 20%. Los metales que presentaron concentraciones menores en esta fracción fueron el Cr (0.44%), Fe (0.57%), Mn (1.2%), Zn (3%) y Ni (3%). En contraste, los mayores niveles en esta fracción fueron para el Pb (9%), Cd (11%) y Ag (20%). El Cu no fue cuantificado en esta fracción, debido a que la solución amortiguadora de

agrec with results obtained in other studies (Tessier *et al.*, 1982; Salomon and Förstner, 1984). The carbonates are considered a diluent phase of heavy metals in the aquatic environment (Sigg, 1987). To eliminate the effect of dilution, it has been proposed that the data obtained for heavy metals be normalized, based on the weight of carbonate-free sediment (Horowitz, 1991). On the other hand, Tessier *et al.* (1982) observed that an appreciable amount of metal recovered in this fraction can be found specifically adsorbed, instead of bound to carbonates, and the Fe and Mn oxyhydroxides and organic matter can be potential solid substrates. If this process occurs, this hypothesis can partially explain the levels of Pb, Cd and Ag found in this fraction.

In contrast to the two previous fractions, the metals associated with the Fe and Mn oxides had higher concentrations. The metals that had higher percentages associated with F3 were Ag (53%), Cd (24%), Pb (11%) and Ni (9%), whereas the elements that had a lower proportion were Cr (5%), Zn (6%) and Cu (1.1%). It is important to note that the proportion of Fe and Mn in this fraction was low (4 and 2%, respectively); however, the percentages are high if we consider only the reactive phases of Fe and Mn. This is because most of the Fe and Mn present forms part of the sediment matrix. The concentrations of Ag, Cd, Pb and Ni in fraction 3 represent a high percentage of non-residual or "reactive" metal. This result confirms the exceptional ability of the Fe and Mn oxides to incorporate metals from the solution (Förstner and Wittmann, 1979; Salomon and Förstner, 1984), since these oxides, determined by the percentages of Fe and Mn in this fraction, represent a smaller proportion of the total sediment.

The heavy metals extracted with the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-HNO<sub>3</sub> solution (fraction 4) include the elements incorporated into the organic matter, the metals associated with the sulfides that are resilient to treatment with the acidified solution of NH<sub>2</sub>OH.HCl of the previous step, and the residual metals solubilized under the conditions of extraction used in this step. The metals found in greater proportion in this fraction were Ag (28%), Cu (17%), Cd (12%), Ni (9%) and Pb

NaAc + HAc (pH 5) empleada se encontró con niveles relativamente altos de este elemento. Las bajas concentraciones de metales pesados encontrados asociados con la fracción de carbonatos, son congruentes con los resultados obtenidos en otros estudios (Tessier *et al.*, 1982; Salomon y Förstner, 1984). Inclusive, a los carbonatos se les considera como una fase diluyente de metales pesados en el medio ambiente acuático (Sigg, 1987). Para eliminar el efecto de dilución, se ha propuesto que los datos obtenidos de metales pesados pueden ser normalizados con base en el peso del sedimento libre de carbonatos (Horowitz, 1991). Por otro lado, Tessier *et al.* (1982) encontraron que una cantidad apreciable del metal recuperado en esta fracción puede encontrarse específicamente adsorbida, en lugar de encontrarse unida a los carbonatos, y los oxihidróxidos de Fe y Mn y la materia orgánica pueden ser sustratos sólidos potenciales. Si este proceso efectivamente ocurre, esta hipótesis puede explicar parcialmente los niveles de Pb, Cd y Ag encontrados en esta fracción.

En contraste con las dos fracciones anteriores, los metales asociados con óxidos de Fe y Mn presentaron concentraciones más elevadas. Los metales que presentaron los mayores porcentajes asociados con la F3 fueron la Ag (53%), Cd (24%), Pb (11%) y Ni (9%), mientras que los elementos que se presentaron en una menor proporción fueron Cr (5%), Zn (6%) y Cu (1.1%). Es importante destacar el caso del Fe y Mn. La proporción de ambos metales en esta fracción fue baja (4 y 2%, respectivamente); sin embargo, los porcentajes son elevados si tomamos en cuenta únicamente las fases reactivas de Fe y Mn. Esto se debe a que la mayor parte del Fe y Mn presente se encuentra formando parte de la matriz del sedimento. Las concentraciones de Ag, Cd, Pb y Ni en la fracción 3 representan una alta proporción de metal no residual o "reactivo". Este resultado confirma la excepcional capacidad de los óxidos de Fe y Mn para incorporar metales de la solución (Förstner y Wittmann, 1979; Salomon y Förstner, 1984), ya que estos óxidos, determinados por los porcentajes de Fe y Mn en esta fracción, representan una proporción menor del sedimento total.

(8%). The remaining elements were associated with organic matter/sulfides, at a proportion of less than 4%. The organic matter, together with the Fe and Mn oxyhydroxides constitute one of the most important geochemical substrates, capable of controlling the concentration of metals in the sediments (Förstner and Wittmann, 1979; Salomon and Förstner, 1984; Horowitz, 1991). The ability of organic matter to incorporate heavy metals has been recognized in different aquatic environments, particularly in the Cu complex (Davies, 1984; Davies-Colley *et al.*, 1984; Luoma, 1986; Gerringa, 1990). This strong association of Cu with organic matter is explained by the high stability of the Cu-organic molecule complexes predicted by the Irvin-Williams series for transition metals (Stumm and Morgan, 1981).

The high level of Ag measured in this fraction is difficult to explain in terms of the formation of stable Ag-organic matter complexes. This is because there is little information on the modes of association of Ag with sediment. Luoma and Jenne (1976) found that Ag is distributed equally in all geochemical phases of sediment and is also highly labile, regardless of the chemical type formed. Li (1981) shows that Ag is preferably controlled by Mn oxides, which concurs with the results obtained in this study (53% of Ag is extracted in F3). There are two possible explanations for the Ag-organic matter relationship: (a) the excess of Ag of anthropogenic origin allows the metal to be distributed in all the sediment phases, particularly in fraction 3; (b) a high percentage of the Ag recovered with the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-HNO<sub>3</sub> solution (F4) is in the form of insoluble sulfides (Morel *et al.*, 1975).

High percentages of Cu (80%), Zn (88%), Ni (77%), Cr (90%), Mn (95%), Fe (95%), Pb (72%) and Cd (49%) were found in the residual fraction. The result of this fraction indicates that the high proportion of metal is mainly controlled by the mineralogy of the sediment in the coastal zone, derived from terrigenous sources.

## CONCLUSIONS

In general, the low levels of metals found in the surface sediments of the region indicate



Los metales pesados extraídos con la solución de  $H_2O_2-HNO_3$  (fracción 4) incluyen los elementos incorporados a la materia orgánica, los metales asociados con los sulfuros que son resistentes al tratamiento con la solución acidificada de  $NH_2OH.HCl$  del paso anterior y los metales residuales solubilizados bajo las condiciones de extracción utilizadas en este paso. Los metales que se encontraron en mayores proporciones en esta fracción fueron la Ag (28%), Cu (17%), Cd (12%), Ni (9%) y Pb (8%). El resto de los elementos se encontraron asociados con la materia orgánica/sulfuros en una proporción menor al 4%. La materia orgánica, junto con los oxihidróxidos de Fe y Mn constituyen uno de los sustratos geoquímicos más importantes, capaces de controlar la concentración de metales en los sedimentos (Förstner y Wittmann, 1979; Salomon y Förstner, 1984; Horowitz, 1991). La capacidad de la materia orgánica para incorporar metales pesados ha sido bien reconocida en los diferentes ambientes acuáticos, particularmente en la complejación del Cu (Davies, 1984; Davies-Colley *et al.*, 1984; Luoma, 1986; Gerringa, 1990). Esta fuerte asociación del Cu con la materia orgánica es explicable en términos de la alta estabilidad de los complejos de Cu-moléculas orgánicas predicha por la serie Irvin-Williams para los metales de transición (Stumm y Morgan, 1981).

El alto porcentaje de Ag medido en esta fracción es difícil de explicar en términos de la formación de complejos estables de Ag-materia orgánica. Esta dificultad se debe a la poca información existente sobre las formas de asociación de la Ag con el sedimento. Luoma y Jenne (1976) encuentran que la Ag se distribuye igualmente en todas las fases geoquímicas del sedimento, además de ser altamente lábil independientemente de la especie química formada. Li (1981) señala que la Ag es controlada preferencialmente por los óxidos de Mn, lo cual concuerda con los resultados obtenidos en este estudio (el 53% de la Ag es extraída en F3). Para explicar la relación Ag-materia orgánica, hay dos posibilidades: (a) el hecho de que exista un exceso de Ag de origen antropogénico, permite una distribución del metal en todas las fases del sedimento, pero particularmente en la fracción 3; (b) una alta proporción de la Ag

that most of the metals from the wastewater effluents are removed from the coastal zone. With the exception of reactive Cu and Ag and residual Zn, Cr, Mn and Cd, which showed relative enrichment close to the wastewater outfalls of the region, the spatial distribution of most of the metals studied was such that the highest concentrations of the metals were found in the sediments offshore, around the 60-m isobath and to the south of the study area. The reactive phases of the metals seem to be controlled by the concentration of reactive Fe in the sediment, except for Ag, Cd and Pb. This suggests that the metals may be controlled by other factors, such as particulate matter of biogenic origin.

The geochemical speciation of the metals, operationally defined, showed that the sediment matrix, the Fe and Mn oxyhydroxides and organic matter, in this order, constitute the principal phases that accumulate heavy metals in the sediment in the area.

#### ACKNOWLEDGEMENTS

This work is part of the first author's M.Sc. thesis in Coastal Oceanography Sciences at the Universidad Autónoma de Baja California, and he is grateful for the scholarship granted him. Our thanks to the Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (Mexico) for the financial support of this study (project 431100-5-3321T), to Roxana Rico-Mora for reviewing the original manuscript and to three anonymous reviewers for their valuable comments.

English translation by Jennifer Davis.

---

recuperada con la solución de  $H_2O_2-HNO_3$  (F4) se encuentra en forma de sulfuros insolubles (Morel *et al.*, 1975).

Finalmente, se encontraron altos porcentajes de Cu (80%), Zn (88%), Ni (77%), Cr (90%), Mn (95%), Fe (95%), Pb (72%) y Cd (49%) en la fracción residual. El resultado de esta fracción nos indica que la elevada proporción de metal se encuentra controlada principalmente por la mineralogía del sedimento de la zona costera, derivada del aporte terrígeno.

## CONCLUSIONES

En general, los bajos niveles de metales encontrados en los sedimentos superficiales de la región, nos indica que la mayoría de los metales aportados por los efluentes de aguas residuales son removidos de la zona costera. Con excepción del Cu y la Ag reactiva y el Zn, Cr, Mn y Cd residual, los cuales mostraron enriquecimiento relativo frente a los efluentes de aguas residuales de la región, la mayoría de los metales estudiados presentaron una distribución espacial tal que las mayores concentraciones de metales se encontraron en los sedimentos alejados de la costa, alrededor de la isobata de los 60 m y hacia el sur del área de estudio. Las fases reactivas de los metales aparentemente son controladas por la concentración de Fe reactivo en el sedimento, con excepción de la Ag, Cd y Pb. Este resultado sugiere que estos metales pueden ser controlados por otros factores, tales como el material particulado de tipo biogénico.

La especiación geoquímica de los metales, operacionalmente definida, mostró que la matriz del sedimento, los oxihidróxidos de Fe y Mn y la materia orgánica, en este orden, constituyen las principales fases que acumulan metales pesados en el sedimento de la zona.

## AGRADECIMIENTOS

Este trabajo es parte de la tesis de Maestría en Ciencias en Oceanografía Costera de la Universidad Autónoma de Baja California del primer autor. Se agradece a la UABC el apoyo a través de la beca de colegiatura. También se agradece al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (México) el apoyo financiero para el desarrollo de este estudio (convenio 431100-5-3321T). Los autores agradecen a Roxana Rico-Mora la revisión del manuscrito original y a tres revisores anónimos sus valiosos comentarios.

## REFERENCIAS

- Agemian, H. and Chau, A.S.Y. (1977). A study of different analytical extraction methods for nondetrital heavy metals in aquatic sediments. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 6: 69-82.
- Álvarez, L.G., Godínez, V.M. y Lavín, M.F. (1990). Dispersión en la franja costera de Tijuana, Baja California. *Ciencias Marinas*, 16(4): 87-109.
- Belzile, N., Lecomte, P. and Tessier, A. (1989). Testing readsorption of trace metals during partial chemical extractions of bottom sediments. *Environ. Sci. Technol.*, 23: 1015-1020.
- Chester, R. and Hughes, M.J. (1967). A chemical technique for the separation of ferromanganese minerals, carbonate minerals and adsorbed trace elements from pelagic sediments. *Chem. Geol.*, 2: 249-262.
- Davies, J.A. (1984). Complexation of trace metals by adsorbed natural organic matter. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 48: 679-691.
- Davies, J.C. (1986). *Statistical and Data Analysis in Geology*. 2nd ed. John Wiley, New York, 646 pp.
- Davies-Colley, R.J., Nelson, P.O. and Williamson, K.J. (1984). Copper and cadmium uptake by estuarine sedimentary phases. *Environ. Sci. Technol.*, 18: 491-499.
- Emery, K.O. (1960). *The Sea off Southern California*. John Wiley, New York, 366 pp.
- Förstner, U. (1989). Contaminated sediments. *Lectures Notes in Earth Sciences No. 21*. Springer-Verlag, Berlin, 157 pp.
- Förstner, U. and Wittmann, G.T.W. (1979). *Metal Pollution in the Aquatic Environment*. Springer-Verlag, Berlin, 486 pp.
- Galloway, J.M. (1979). Alteration of trace metal geochemical cycles due to the marine discharge of wastewater. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 43: 207-218.
- Gerringa, L.J.A. (1990). Aerobic degradation of organic matter and the mobility of Cu, Cd, Ni, Pb, Zn, Fe and Mn in marine sediment slurries. *Mar. Chem.*, 29: 355-374.
- Gutiérrez-Galindo, E.A., Flores-Muñoz, G., Ortega-Lara, V. y Villaescusa-Celaya, J.A. (1994). Metales pesados en sedimentos de la costa fronteriza de Baja California, (México)-California (EUA). *Ciencias Marinas*, 20(1): 105-124.
- Hendricks, T.J. (1977). Coastal currents. In: *Southern California Coastal Water Research Project, Annual Report, 1977*. El Segundo, California, pp. 53-62.

- Hendricks, T.J. and Eganhouse, R.P. (1992). Sediment model verification. In: Southern California Coastal Water Research Project, Annual Report, 1990-91 and 1991-92. Long Beach, California, pp. 61-69.
- Hirner, A.V. (1992). Trace element speciation in soils and sediments using sequential chemical extraction methods. *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 46: 77-85.
- Horowitz, A.J. (1991). A Primer on Sediments-Trace Element Chemistry. 2nd ed. Lewis Publishers, Chelsea, Michigan, 136 pp.
- Horowitz, A.J. and Elrick, K. (1987). The relation of stream sediment surface area, grain size, and composition to trace element chemistry. *Appl. Geochem.*, 2: 437-451.
- Katz, A. and Kaplan, I.R. (1981). Heavy metals behavior in the coastal sediments of southern California: A critical review and synthesis. *Mar. Chem.* 10: 261-299.
- Kerstner, M. and Förstner, U. (1986). Chemical fractionation of heavy metals in anoxic estuarine and coastal sediments. *Wat. Sci. Tech.*, 18: 121-130.
- Kerstner, M. and Förstner, U. (1989). Speciation of trace elements in sediments. In: G.E. Batley (ed.), Trace Element Speciation: Analytical Methods and Problems. CRC Press, Boca Raton, Florida, pp. 245-317.
- Kheboian, C. and Bauer, C.F. (1987). Accuracy of selective extraction procedures for metal speciation in model aquatic sediments. *Anal. Chem.*, 59: 1417-1423.
- Li, Y.-H. (1981). Ultimate removal mechanisms of elements from the ocean. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 45: 1659-1664.
- Loring, D.H. and Rantala, R.T.T. (1992). Manual for the geochemical analyses of marine sediments and suspended particulate matter. *Earth Sci. Rev.*, 32: 235-283.
- Luoma, S.N. (1986). A comparison of two methods for determining copper partitioning in oxidized sediments. *Mar. Chem.*, 20: 45-59.
- Luoma, S.N. and Jenne, E.A. (1976). Estimating bioavailability of sediment-bound trace metals with chemical extractants. In: D. Hemphill (ed.), Trace Substances in Environmental Health, v. 10. University of Missouri Press, Columbia, Missouri, pp. 343-351.
- Martin, J.M., Nirel, P.M.V. and Thomas, A.J., (1987). Sequential extraction techniques: Promises and problems. *Mar. Chem.*, 22: 313-341.
- Martin, M., Stephenson, M.D., Smith, D.R., Gutiérrez-Galindo, E.A. and Flores-Muñoz, G. (1988). Use of silver in mussels as a tracer of domestic wastewater discharge. *Mar. Pollut. Bull.*, 19: 512-520.
- Millero, F.J. and Shon, M.L. (1992). Chemical Oceanography. CRC Press, Boca Raton, Florida, 531 pp.
- Morel, F.M.M., Westall, J.C., O'Melia, C.R. and Morgan, J.J. (1975). Fate of trace metals in Los Angeles County wastewater discharge. *Environ. Sci. Technol.* 9: 756-761.
- Nirel, P.M.V. and Morel, F.M.M. (1990). Pitfalls of sequential extractions. *Wat. Res.*, 24: 1055-1056.
- Rantala, R.T.T. and Loring, D.H. (1985). Partition and determination of cadmium, copper, lead and zinc in marine suspended particulate matter. *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 19: 165-173.
- Rapin, F., Tessier, A., Campbell, G.C. and Carignan, R. (1986). Potential artifacts in the determination of metal partitioning in sediments by a sequential extraction procedure. *Environ. Sci. Technol.*, 20: 836-840.
- Rendell, P.S., Batley, G.E. and Cameron, A.J. (1980). Adsorption as control of metal concentrations in sediment extracts. *Environ. Sci. Technol.*, 14: 314-318.
- Salomon, W. and Förstner, U. (1984). Metals in the Hydrocycle. Springer-Verlag, Berlin, 349 pp.
- Sañudo-Wilhelmy, S.A. and Flegal, A.R. (1991). Trace element distribution in coastal waters along the US-Mexican boundary: relative contributions of natural processes vs. anthropogenic inputs. *Mar. Chem.*, 33: 371-392.
- Sañudo-Wilhelmy, S.A. and Flegal, A.R. (1992). Anthropogenic silver in the Southern California Bight: A new tracer of sewage in the coastal waters. *Environ. Sci. Technol.*, 26: 2147-2151.

- Sañudo-Wilhelmy, S.A. and Flegal, A.R. (1994). Temporal variation in lead concentrations and isotopic composition in the Southern California Bight. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58: 3315-3320.
- SCCWRP (1986). Characteristics of municipal wastewater. In: Southern California Coastal Water Research Project, Annual Report, 1986. Long Beach, California, pp. 1-5.
- SCCWRP (1987). Characteristics of municipal wastewater in 1986 and 1987. In: Southern California Coastal Water Research Project, Annual Report, 1987. Long Beach, California, pp. 1-5.
- SCCWRP (1989a). Recent changes and long term trends in the combined mass emission discharged into the Southern California Bight. In: Southern California Coastal Water Research Project, Annual Report, 1988. Long Beach, California, pp. 20-28.
- SCCWRP (1989b). Marine outfall: 1987 inputs from wastewater treatment plants, power plants, and industrial facilities. In: Southern California Coastal Water Research Project, Annual Report, 1988. Long Beach, California, pp. 30-37.
- SCCWRP (1992). Characteristics of effluents from large municipal wastewater treatment facilities in 1990 and 1991. In: Southern California Coastal Water Research Project, Annual Report, 1990-91 and 1991-92. Long Beach, California, pp. 8-18.
- SCCWRP (1994). Characteristics of effluents from large municipal wastewater treatment facilities in 1992. In: Southern California Coastal Water Research Project, Annual Report, 1992-93. Long Beach, California, pp. 10-19.
- Schafer, H.A. (1980). Characteristics of municipal wastewater. In: Southern California Coastal Water Research Project, Biennial Report, 1979-1980. Long Beach, California, pp. 235-240.
- Schafer, H.A. (1982). Characteristics of municipal wastewater. In: Southern California Coastal Water Research Project, Biennial Report, 1981-1982. Long Beach, California, pp. 11-16.
- Schafer, H.A. (1984). Characteristics of municipal wastewater. In: Southern California Coastal Water Research Project, Biennial Report, 1983-1984. Long Beach, California, pp. 11-20.
- Scamans, P. (1988). Wastewater creates a border problem. *J. Wat. Pollut. Cont. Fed.*, 60: 1798-1804.
- Sigg, L. (1987). Surface chemical aspects of the distribution and fate of metal ions in lakes. In: W. Stumm (ed.), *Aquatic Surface Chemistry. Chemical Processes at the Particle-Water Interface*. John Wiley, New York, pp. 319-349.
- Stephenson, M.D. and Leonard, G.H. (1994). Evidence for the decline of silver and lead and the increase of copper from 1977 to 1990 in the coastal marine waters of California. *Mar. Pollut. Bull.*, 28: 148-153.
- Stumm, W. and Morgan, J.J. (1981). *Aquatic Chemistry*. 2nd ed. John Wiley, New York, 780 pp.
- Tessier, A. and Campbell, P.G.C. (1987). Partitioning of trace metals in sediments: Relationships with bioavailability. *Hydrobiologia*, 149: 43-52.
- Tessier, A., Campbell, P.G.C. and Bisson, M. (1979). Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.*, 51: 844-851.
- Tessier, A., Campbell, P.G.C. and Bisson, M. (1982). Particulate trace metal speciation in stream sediments and relationships with grain size: Implications for geochemical exploration. *J. Geochem. Expl.*, 16: 77-104.
- Thomson, E.A., Luoma, S.N., Cain, D.J. and Johansson, C. (1980). The effect of sample storage on the extraction of Cu, Zn, Fe, Mn and organic material from oxidized estuarine sediments. *Water, Air and Soil Pollut.*, 14: 215-233.
- Thompson, B.E., Laughlin, J.D. and Tsukada, D.T. (1987). 1985 Reference site survey. Southern California Coastal Water Research Project. Technical Report. Long Beach, California.
- Wehrens, R., van Hoof, P., Buydens, L., Kateman, G., Vossen, M., Mulder, W.H. and Bakker, T. (1993). Sampling of aquatic sediments. Design of a decision-support system and a case study. *Anal. Chim. Acta*, 271: 11-24.
- Zirino, A. and Yamamoto, S. (1972). A pH-dependent model for the chemical speciation of copper, zinc, cadmium, and lead in seawater. *Limnol. Oceanogr.*, 17: 661-671.