

One century of sedimentation and Hg pollution at the mouth of the Sagua la Grande River (Cuba)

Un siglo de sedimentación y contaminación por Hg en la desembocadura del río Sagua la Grande (Cuba)

Misael Díaz-Asencio¹, Joan-Albert Sanchez-Cabeza^{2*}, Yoelvis Bolaños-Álvarez¹, Ana Carolina Ruiz-Fernández³, Miguel Gómez-Batista¹, Roberto Morabito⁴, Carlos Alonso-Hernández¹

¹ Centro de Estudios Ambientales de Cienfuegos, Carretera Castillo de Jagua, Km 1½, Ciudad Nuclear CP59350, Cienfuegos, Cuba.

² Departamento de Procesos Oceánicos y Costeros, Instituto de Ciencias del Mar y Limnología, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, México DF 04510, México.

³ Unidad Académica Mazatlán, Instituto de Ciencias del Mar y Limnología, Universidad Nacional Autónoma de México, Av. Joel Montes Camarena s/n, Col. Playa Sur, 82040 Mazatlán, Sinaloa, México.

⁴ Agenzia nazionale per le nuove tecnologie, l'energia e lo sviluppo economico sostenibile (ENEA), CRE Casaccia, ACS, Rome, Italy.

* Corresponding author. E-mail: jasanchez@cmarl.unam.mx

ABSTRACT. The Sagua la Grande River is the largest of northern Cuba. The socioeconomic development in this region during the last 100 years has caused changes in its natural conditions, such as an increase in Hg levels. In 1981, a chlor-alkali plant with mercury-cell technology was built on the river bank and has released several contaminants to the environment. Sedimentation along the river and the nearby coastal zone was reconstructed using the radionuclides ²¹⁰Pb, ²²⁶Ra, ¹³⁷Cs, and ^{239,240}Pu in sediment cores. The changes in sediment accumulation were related to important changes in the river basin after 1950, such as the channeling of the river in 1955 and the construction of the Alacranes Dam in 1972. Maximum sediment accumulation rates were attributed to large floods in 1933, 1948, and 1985 (Hurricane Kate). The ²¹⁰Pb chronology allowed the reconstruction of Hg pollution during the last four decades. In the locations with greatest fluvial influence, Hg concentrations increased since the early 1980s exceeding the Effects Range-Median (0.71 mg kg⁻¹). The accumulated Hg inventories released from the plant were one order of magnitude larger than those due to other sources. These results show the impact of Hg releases from this industry on the estuary, especially in the coastal zone close to the river mouth.

Key words: Sagua la Grande River, ²¹⁰Pb dating, Hg, sedimentation.

RESUMEN. El río Sagua la Grande es el más grande y caudaloso de la vertiente norte de Cuba. El desarrollo socioeconómico ocurrido en esta región durante los últimos 100 años ha provocado cambios en sus condiciones naturales, como el incremento en los niveles de contaminación por Hg. En 1981, se instaló en la ribera del río una planta de cloro-sosa con celdas de mercurio, la cual ha liberado residuos al ambiente. Para estudiar los cambios sedimentarios y los procesos de contaminación por Hg en el río y la zona costera, se analizaron los radionúclidos ²¹⁰Pb, ²²⁶Ra, ¹³⁷Cs y ^{239,240}Pu en núcleos sedimentarios. Los cambios en la acumulación de sedimentos fueron relacionados con modificaciones importantes realizadas en la cuenca después de 1950, como la canalización de la desembocadura del río en 1955 y la construcción del embalse Alacranes en 1972. Las tasas máximas de acumulación de sedimentos se atribuyeron a grandes inundaciones ocurridas en 1933, 1948 y 1985 (huracán Kate). La cronología obtenida con ²¹⁰Pb permitió reconstruir la contaminación por Hg durante las últimas cuatro décadas. En los sitios con mayor influencia fluvial se observó un incremento en las concentraciones de Hg a partir del inicio de la década de 1980, que superó el Rango de Efectos-Mediana (0.71 mg kg⁻¹). Los inventarios de mercurio acumulados por las liberaciones de la planta superaron en un orden de magnitud a aquellos debidos a otras fuentes. Estos resultados demuestran el impacto de las descargas de Hg de esta industria en el estuario, especialmente en la zona costera cerca de la desembocadura del río.

Palabras clave: río Sagua la Grande, fechado con ²¹⁰Pb, Hg, sedimentación.

INTRODUCTION

Natural resources of great socioeconomic and environmental value are found in coastal zones, the natural interface between terrestrial and marine environments, where they are subjected to strong anthropogenic pressure. The rational use

INTRODUCCIÓN

En las zonas costeras, interfaz natural entre las cuencas terrestres y el medio marino, existen recursos naturales de gran valor ambiental y socioeconómico sometidos a una elevada presión antropogénica. El uso racional de la zona

of the coastal zone and its resources is therefore essential for the socioeconomic development of countries, yet the over-exploitation of these areas has seriously damaged coastal ecosystems (GESAMP 2001).

Several environmental indicators, such as pollutants and land-use change, can be recorded in coastal sediments (e.g., Palanques *et al.* 2008, Ruiz-Fernández *et al.* 2012), which accumulate substances and/or elements of natural and anthropogenic origin. In places where the accumulated sediment has not been subject to bioturbation, physical mixing, or erosion, the sedimentary column can become a record of the changes that have occurred in aquatic ecosystems over time, since it stores information on the characteristics of the environment at the moment of its formation and its modifications due to human activities (Goldberg *et al.* 1977, IAEA 2003).

The Sagua la Grande River is the third largest river in Cuba. It is 144 km long and has a catchment area of 2188 km² (fig. 1). More than 400,000 people inhabit the river basin and use the water for multiple socioeconomic activities (Peñate 2005). Major hydraulic works were undertaken during the 20th century. In 1955, a stretch of the river near the mouth was channeled to prevent the continuous flooding of the town Isabela de Sagua (Villavicencio 2010). In 1972, the Alacranes Dam was built. The reservoir has a capacity of 352×10^6 m³ and the water is used for human consumption and agriculture (ONE 2008). While this dam has reduced the frequency of flooding in the area, the river flow has decreased and salinity has increased, hampering the autodepuration capacity downstream (CESAM 2006). In 1981, a mercury-cell chlor-alkali plant was installed on the river bank. Despite the treatment and confinement systems, this plant has released Hg into the environment since it initiated operations. There are reports of Hg accumulation in particulate matter (González 1991), sediments (Díaz-Asencio *et al.* 2009), and fish (De La Rosa *et al.* 2009) at the river mouth and in the nearby coastal area. The objective of the present study was to evaluate the changes in the sedimentary regime and Hg pollution in the vicinity of the river mouth over the past decades by analyzing sediment cores dated with ²¹⁰Pb and other environmental radiotracers.

MATERIALS AND METHODS

Sampling and sectioning of sediment cores

Four sediment cores of different length were collected at four sites close to the mouth of the Sagua la Grande River (table 1). Two cores were collected from the river estuary (stations 8 and 12, fig. 1) using a plastic tube (60 cm long and 10 cm in diameter), and two cores were collected from the coastal zone (stations 18 and 19, fig. 1) using a gravity corer (11 cm in diameter). The core 18 results were partially published elsewhere (Díaz-Asencio *et al.* 2009). In all cases,

costera y sus recursos es esencial para el desarrollo socioeconómico de los países; sin embargo, la sobreexplotación de estos espacios ha provocado serios daños a los ecosistemas costeros (GESAMP 2001).

Algunos indicadores ambientales, tales como los contaminantes y los cambios en el uso del suelo, pueden quedar registrados en los sedimentos costeros (e.g., Palanques *et al.* 2008, Ruiz-Fernández *et al.* 2012), los cuales acumulan sustancias y/o elementos de origen natural y antropogénicos. En los lugares donde el sedimento acumulado no ha sufrido bioturbación, mezclado físico o erosión, la columna sedimentaria puede convertirse en un registro de los cambios ocurridos en los ecosistemas acuáticos a lo largo del tiempo, pues almacena información sobre las características del ambiente en el momento de su formación y de sus modificaciones debido a la acción del hombre (Goldberg *et al.* 1977, IAEA 2003).

El río Sagua la Grande es el tercer río más largo de Cuba. Su longitud es de 144 km y la superficie de la cuenca fluvial es de 2188 km² (fig. 1). En su cuenca viven más de 400,000 habitantes que utilizan sus aguas para múltiples actividades socioeconómicas (Peñate 2005). Durante el siglo XX se construyeron varias obras hidráulicas de grandes dimensiones. En 1955, se canalizó el tramo del río cercano a la desembocadura para evitar las continuas inundaciones en el poblado de Isabela de Sagua (Villavicencio 2010). En 1972, se construyó el embalse Alacranes, el cual tiene una capacidad de 352×10^6 m³ y es utilizado para el abasto de agua para la población y la agricultura (ONE 2008). Aunque esta obra ha disminuido las frecuentes inundaciones en la zona, el caudal del río se ha reducido y, consecuentemente, se ha incrementado la salinización y reducido la capacidad de autodepuración aguas abajo (CESAM 2006). En 1981, en las riberas del río, se instaló una planta de cloro-sosa que utiliza celdas de mercurio en su proceso productivo. A pesar de los sistemas de tratamiento y confinamiento, esta instalación ha liberado Hg al ambiente desde el inicio de sus operaciones. Existen registros de la acumulación de Hg en material particulado (González 1991), sedimentos (Díaz-Asencio *et al.* 2009) y peces (De La Rosa *et al.* 2009) en la desembocadura del río y en la zona costera aledaña. El presente trabajo tuvo como objetivo evaluar los cambios en el régimen sedimentario y la contaminación por Hg en las zonas próximas a la desembocadura del río en las últimas décadas con base en núcleos sedimentarios fechados con ²¹⁰Pb y otros radiotrazadores ambientales.

MATERIALES Y MÉTODOS

Muestreo y sección de los núcleos sedimentarios

Se recolectaron cuatro núcleos sedimentarios de diferentes longitudes y en diferentes zonas próximas a la desembocadura del río Sagua la Grande (tabla 1). Se recolectaron dos núcleos sedimentarios en el estuario del río (estaciones 8 y

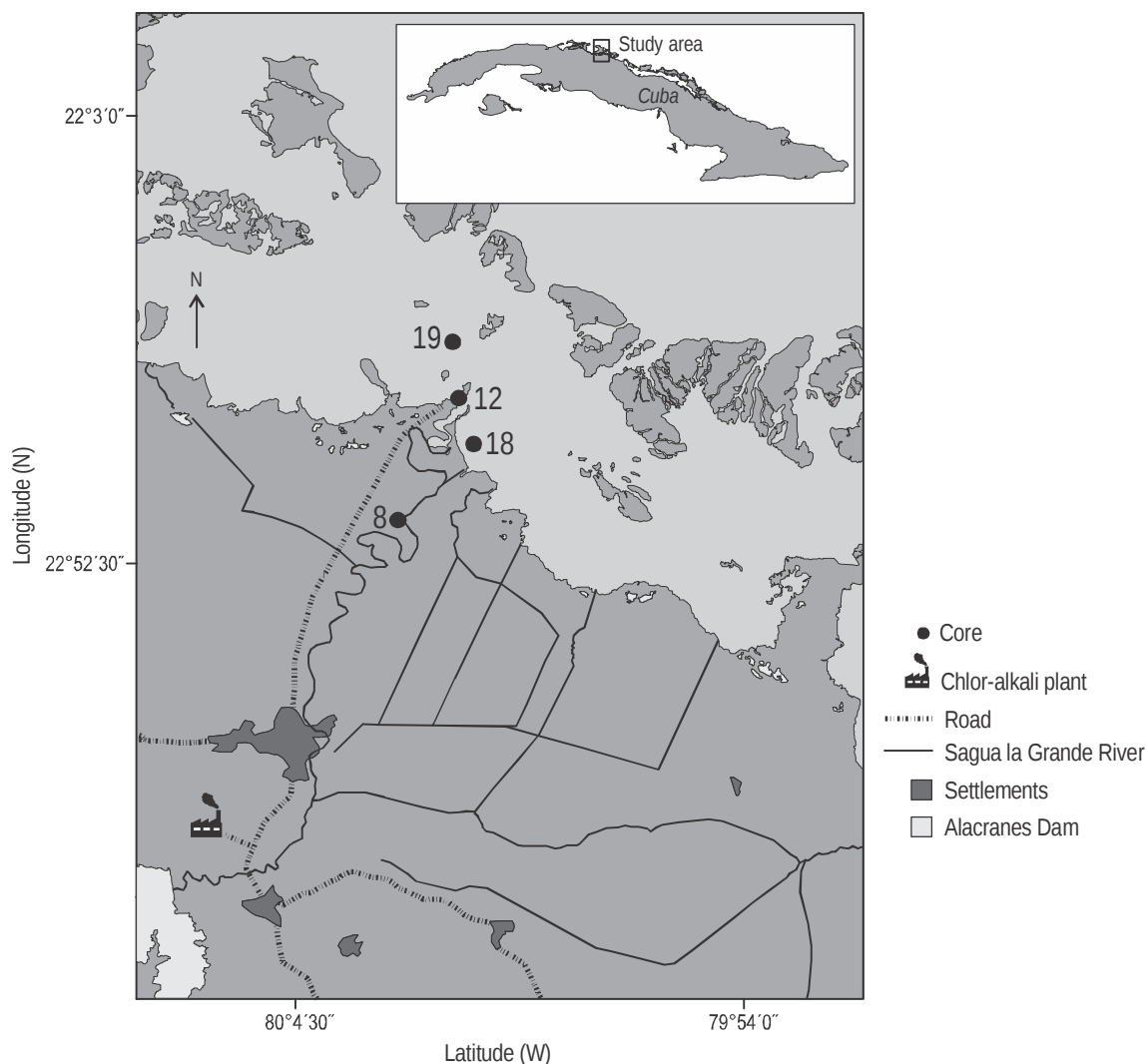


Figure 1. Final stretch of the Sagua la Grande River (from the Alacranes reservoir to the mouth) and nearby coastal zone (Cuba). Sediment cores were collected at the numbered sites.

Figura 1. Tramo final del río Sagua la Grande (del embalse Alacranes a la desembocadura) y zona costera adyacente (Cuba). Los números indican las estaciones de recolección de los núcleos sedimentarios.

the cores were obtained by scuba diving to avoid sediment compaction and mixing.

Analytical methods

Normalized and validated analytical methods were used for the assays. Uncertainty was calculated according to ISO/IEC Guide 98-3 (ISO 1995) and EURACHEM (2000). The quality of the results was verified using certified reference materials (CRM). Standard ISO/DIS13528 (2000) was used to evaluate these controls.

The sediment samples were first homogenized and a 5-g aliquot was separated for grain size and Hg analyses. The sediments were then oven-dried at 105 °C to constant weight (5% difference); the Hg aliquot was oven-dried at 40 °C.

12, fig. 1) mediante un tubo de plástico (60 cm de longitud y 10 cm de diámetro), y otros dos núcleos en la zona costera (estaciones 18 y 19, fig. 1) mediante un nucleador de gravedad (11 cm de diámetro). Los resultados del núcleo 18 fueron parcialmente publicados anteriormente (Díaz-Asencio *et al.* 2009). En todos los casos, el muestreo se realizó mediante buceo autónomo para evitar la compactación y mezcla de los sedimentos.

Métodos analíticos

Los ensayos se realizaron utilizando métodos analíticos normalizados y validados. La incertidumbre fue calculada según la normas ISO/IEC Guide 98-3 (ISO 1995) y EURACHEM (2000). La calidad de los resultados se aseguró

The dried samples were ground in an agate grinder. The percentage of mud (silt + clay, $<63 \mu\text{m}$) and sand ($>63 \mu\text{m}$) was determined gravimetrically using an analytical balance (Loring and Rantala 1992).

The method proposed by Flynn (1968) was used for the determination of ^{210}Po : ^{209}Po was slowly added to a 0.5-g aliquot that was digested with 5 mL of 65% HNO_3 , 3 mL of 48% HF , 2 mL of 70% HClO_4 , and 3 mL of 37% HCl in sealed flasks in a microwave oven (Sanchez-Cabeza *et al.* 1998). Polonium was spontaneously deposited onto silver discs for 8 h. Measurements were performed using a high-resolution alpha spectrometer (CANBERRA) with passivated implanted planar silicon (PIPS) detectors with an active area of 450 mm^2 and resolution of 17.6 keV. The discs were measured until obtaining a minimum of 400 counts for the ^{210}Po and ^{209}Po peaks. The CRM IAEA-384 was used for accuracy control (Povinec *et al.* 2007, table 2).

The radionuclides ^{226}Ra and ^{137}Cs were determined by high-resolution, low-background gamma spectrometry using planar (ORTEC, GX10022) and well (CANBERRA, EGPC100P15) germanium detectors in high-density, Teflon-sealed plastic vials. The standard Uranium-Thorium Ore DL-1a (CANMET, Canada) was used for energy and efficiency calibration, and accuracy was evaluated with the CRMs IAEA-RGU-1, IAEA-444, IAEA-300, IAEA-306, and IAEA 314.

The radionuclide $^{239,240}\text{Pu}$ was analyzed by total sample dissolution under high pressure in a microwave oven and selective extraction with the anion exchange resin on Dowex AG 1×8 (50–100 mesh). After purification, plutonium was electroplated onto 2.5 cm diameter stainless steel discs at an intensity of 1.2 A for 1 h. The measurements were performed using a high-resolution alpha spectrometer (CANBERRA) with PIPS detectors. The minimum count time was $6 \times 10^5 \text{ s}$. The CRM IAEA-Soil-6 was used to evaluate the accuracy.

The total Hg concentration was analyzed using the LECO Advanced Mercury Analyzer (AMA-254, 2000), with 0.01-ng Hg detection limit. Duplicate 50-mg aliquots of dried sediment were analyzed, and the mean of both values is reported. The relative standard uncertainty was 5%. The CRMs BEST-1 and SRM 1645 were analyzed every 10 samples (table 3).

analizando materiales de referencia certificados (MRC). Se aplicó la norma ISO/DIS13528 (2000) en la evaluación de estos controles.

Primero se homogeneizaron las muestras de sedimento y se separó una alícuota de 5 g para los análisis de Hg y tamaño de grano. Luego, los sedimentos se secaron a peso constante (diferencia 5%) en un horno a 105°C , y la fracción para la determinación de Hg se secó en una estufa a 40°C . Las muestras secas fueron molidas en un molino de ágata. El porcentaje de fangos (limos + arcillas, $<63 \mu\text{m}$) y arenas ($>63 \mu\text{m}$) fue determinado por el método húmedo y por gravimetría con una balanza analítica (Loring y Rantala 1992).

El radionúclido ^{210}Po fue determinado según el método de Flynn (1968). Lentamente, se añadió ^{209}Po a una alícuota de 0.5 g que fue digerida con 5 mL de HNO_3 65%, 3 mL de HF 48%, 2 mL de HClO_4 70% y 3 mL de HCl 37% en vasos cerrados utilizando un horno de microondas (Sanchez-Cabeza *et al.* 1998). El polonio se depositó de forma espontánea en discos de plata durante 8 h. La medición se realizó en un espectrómetro alfa de alta resolución (CANBERRA) mediante detectores planos de silicio pasivado (PIPS, por sus siglas en inglés) con 450 mm^2 de área activa y resolución de 17.6 keV. Los discos fueron medidos hasta que los picos del ^{210}Po y ^{209}Po alcanzaron un mínimo de 400 cuentas. El control de la exactitud se evaluó usando el MRC IAEA-384 (Povinec *et al.* 2007, tabla 2).

Los radionúclidos ^{226}Ra y ^{137}Cs fueron determinados por espectrometría gamma de alta resolución y bajo fondo mediante detectores de germanio con configuración plana (ORTEC, GX10022) y de pozo (CANBERRA, EGPC100P15) en viales plásticos de alta densidad sellados con teflón. La calibración de energía y eficiencia se realizó utilizando el estándar Uranium-Thorium Ore DL-1a (CANMET, Canadá), y el control de la exactitud se evaluó con los MRC IAEA-RGU-1, IAEA-444, IAEA-300, IAEA-306 y IAEA 314.

El radionúclido $^{239,240}\text{Pu}$ fue analizado mediante la disolución total de la muestra en un microondas a alta presión y la extracción selectiva del plutonio en la resina intercambiadora aniónica Dowex AG 1×8 (malla 50–100). Después de la

Table 1. Sampling characteristics and sediment core sectioning.

Tabla 1. Características del muestreo y sección de los núcleos.

Core	Sampling date (d/m/yr)	Location	Depth (m)	Core length (cm)	Sampling system	Section (cm)
8	21/07/2005	22°53'16" N, 80°01'35" W	3.5	36	Plastic tube	3.0
12	21/07/2005	22°56'13" N, 80°00'19" W	3.0	43	Plastic tube	3.0
18*	24/10/2005	22°55'15" N, 80°00'06" W	3.8	63	UWITEC	1.5
19	25/10/2005	22°57'22" N, 80°00'28" W	6.0	72	UWITEC	1.5

* Díaz-Asencio *et al.* (2009)

Table 2. Accuracy control of the ^{210}Po assays using certified reference material IAEA-384 (Povinec *et al.* 2007).**Tabla 2.** Control de la exactitud para los ensayos de ^{210}Po según el material de referencia certificado IAEA-384 (Povinec *et al.* 2007).

Certified value (Bq kg ⁻¹)	Number of analyses	Range of statistic E_n	Mean value of the analyses (Bq kg ⁻¹)
22 [21–23], $k = 2$	18	[0.22 – (–0.98)]	20.5 ± 1.0

Table 3. Accuracy control of the Hg determination.**Tabla 3.** Control de la exactitud para la determinación de Hg.

Certified reference material	Number of analyses	Certified value		Range of statistic E_n	Mean value of the analyses
		C (mg kg ⁻¹)	U_C ($k = 2$)		
BEST-1	11	0.092	0.009	[0.27 – 0.04]	0.10 ± 0.01
SRM 1645	15	1.10	0.05	[0.37 – (–0.22)]	1.06 ± 0.14

Hg fluxes and inventories

The mass accumulation rate (MAR) and the age of each section were used to calculate the sediment Hg flux age for each core. The following equation was used to estimate Hg flux (kg m⁻² yr⁻¹) in each sediment section i :

$$\text{Flux}_i = \text{Hg}_i \times \text{MAR}_i$$

where Hg_i is the Hg concentration (mg kg⁻¹) in section i and MAR_i is the mass accumulation rate (kg m⁻² yr⁻¹) in section i . To estimate the component of the flux not related to the chlor-alkali plant, the pre-1980 concentration for each core was used, assuming that it had not changed considerably after 1980. Based on this value and the total flux, the Hg flux due to the plant was estimated. The Hg inventories of both components (mg m⁻²) were estimated by integrating the flux between 1981 and 2005 (sampling year).

RESULTS

Sediment characterization

In cores 12, 18, and 19, and the deeper segment of core 8 (20–36 cm), the fine particle fraction exceeded 70% and was practically constant; however, in the upper sediment section (0–18 cm) of core 8, the fine fraction was less than 50% (fig. 2).

Differences were observed in the activity of ^{210}Pb , ^{226}Ra , ^{137}Cs , and $^{239,240}\text{Pu}$ as a function of depth in the sediment cores (fig. 3). The ^{226}Ra activity was relatively homogenous, with mean values of 9.5 ± 1.2 Bq kg⁻¹ in core 8, 10.5 ± 2.5 Bq kg⁻¹ in core 12, 9.4 ± 2.1 Bq kg⁻¹ in core 18, and 11.5 ± 3.2 Bq kg⁻¹ in core 19. The ^{137}Cs activity was higher in cores 8 and 18, with maximum values of 18.2 ± 1.4 and 14.5 ± 1.1 Bq kg⁻¹, respectively, indicating

purificación, el plutonio se electrodepositó a una intensidad de 1.2 A durante 1 hora, en discos de acero inoxidable de 2.5 cm de diámetro. La medición se realizó en un espectrómetro alfa de alta resolución (CANBERRA) con detectores PIPS. El tiempo mínimo de conteo fue de 6×10^5 s. Para el control de la exactitud del ensayo, se utilizó el MRC IAEA-Soil-6.

La concentración total de Hg se determinó con el Analizador de Mercurio Avanzado (LECO, AMA-254, 2000), cuyo límite de detección es de 0.01 ng de Hg. Se analizaron, por duplicado, alícuotas de 50 mg de sedimento seco y se registró la media de los dos valores. La incertidumbre estándar relativa del método fue del 5%. Cada 10 muestras, se analizaron los MRC BEST-1 y SRM 1645 (tabla 3).

Flujos de Hg e inventarios

A partir de la tasa de acumulación másica (TAM) y la edad de cada sección, se calculó el flujo de Hg que se deposita con los sedimentos para cada núcleo. Se calculó el flujo de Hg (kg m⁻² año⁻¹) en cada sección i de sedimento utilizando la siguiente fórmula:

$$\text{Flujo}_i = \text{Hg}_i \times \text{TAM}_i$$

donde Hg_i es la concentración de Hg (mg kg⁻¹) en la sección i y TAM_i es la tasa de acumulación másica (kg m⁻² año⁻¹) en la sección i . Para estimar la componente del flujo no relacionada con los aportes de la planta de cloro-sosa, se utilizó la concentración previa a 1980 en cada núcleo, bajo el supuesto de que ésta no ha cambiado significativamente después de 1980. A partir de este valor y el flujo total, se calculó el flujo de Hg aportado por la planta. Los inventarios de Hg de ambas componentes (mg m⁻²) se estimaron integrando el flujo entre 1981 y 2005 (año del muestreo).

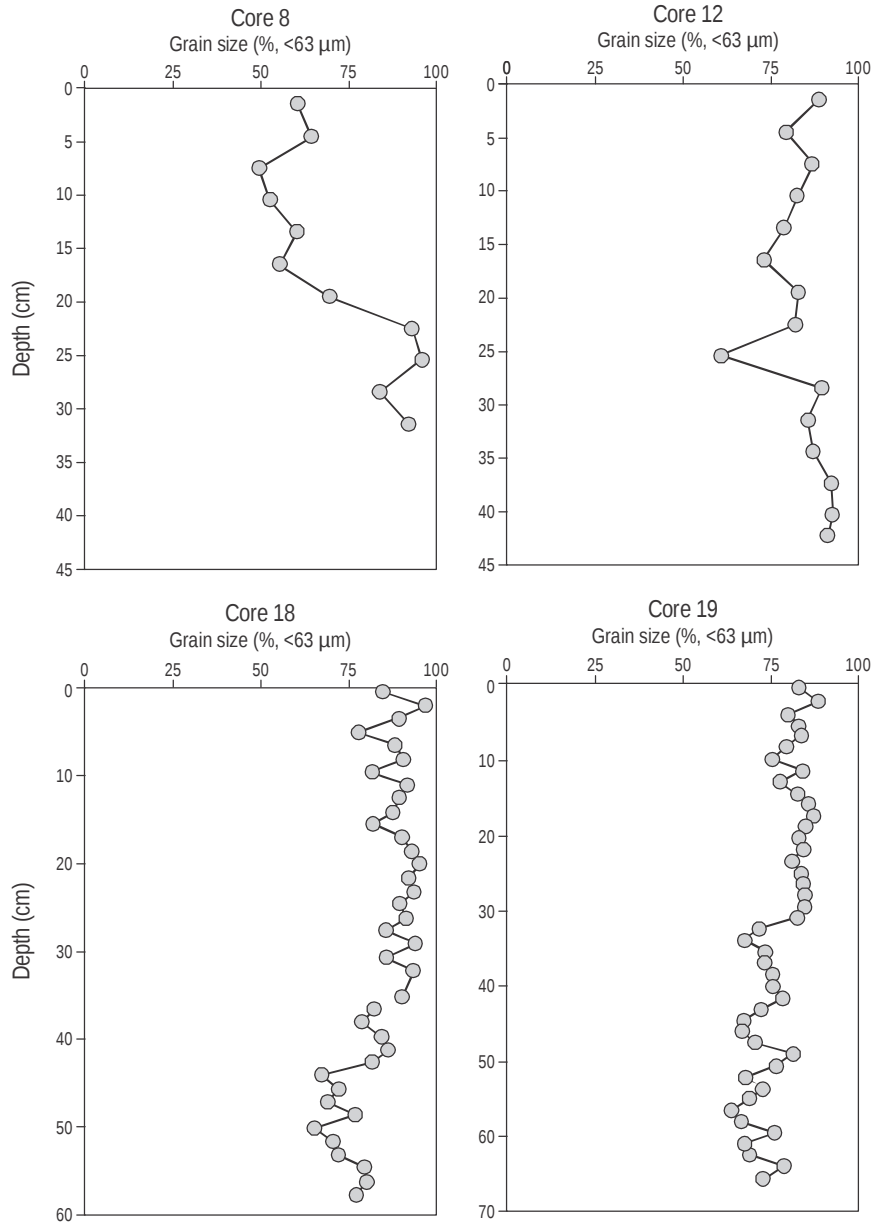


Figure 2. Percent distribution of fine particles in sediment cores 8, 12, 18, and 19 from the study area (Sagua la Grande River, Cuba).

Figura 2. Distribución porcentual de partículas finas en los núcleos sedimentarios 8, 12, 18 y 19 del área de estudio (río Sagua la Grande, Cuba).

greater input of terrigenous sediment (Appleby 2001). In cores 12 and 19 the values did not exceed 5 Bq kg^{-1} in all sections. In core 18, the ^{137}Cs activity was maximum at 22 cm depth and was not observed below 48 cm, whereas in cores 8 and 12, ^{137}Cs activity was observed throughout the profile, indicating that the sediments were deposited after 1953. In core 19, the $^{239,240}\text{Pu}$ activity ranged from 0.2 to 0.6 Bq kg^{-1} and was not detected below 22 cm.

In all four cases, the ^{210}Pb activity was maximum at the surface and decreased with depth. In cores 8 and 12, equilibrium was not reached between ^{210}Pb and ^{226}Ra , which indicates sediment ages of less than 100 years. In cores 18

RESULTADOS

Caracterización de los sedimentos

En los núcleos 12, 18 y 19, y el segmento profundo del núcleo 8 (20–36 cm), la fracción de partículas finas fue superior al 70% y prácticamente constante. En el segmento superficial (0–18 cm) del núcleo 8, la fracción fina de los sedimentos fue menor que el 50% (fig. 2).

Se observaron diferencias en la actividad de ^{210}Pb , ^{226}Ra , ^{137}Cs y $^{239,240}\text{Pu}$ en función de la profundidad en los núcleos de sedimento (fig. 3). La actividad de ^{226}Ra fue

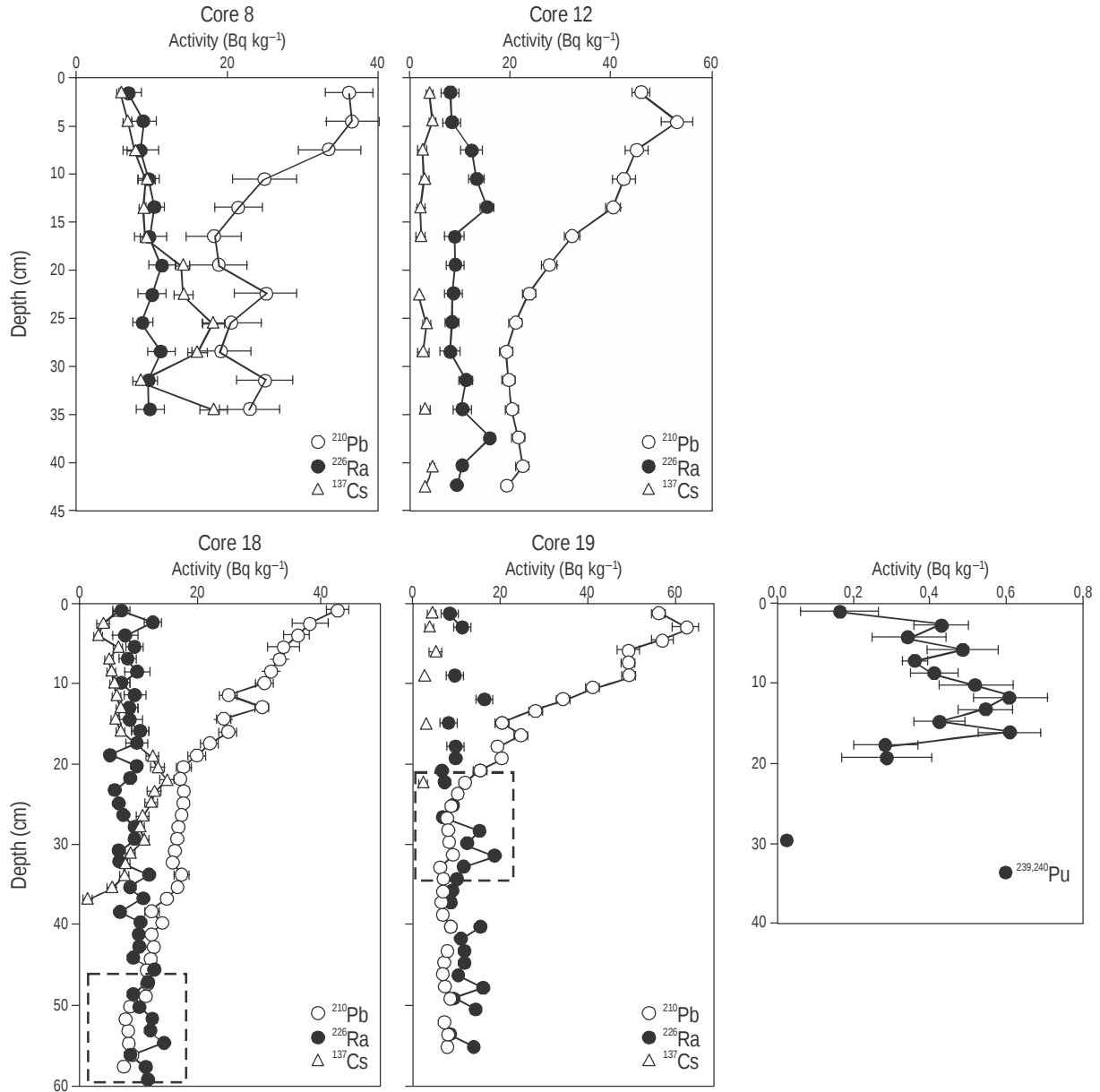


Figure 3. Activity of ^{210}Pb , ^{226}Ra , ^{137}Cs , and $^{239,240}\text{Pu}$ in sediment cores vs depth. The square indicates the depths at which equilibrium is reached between ^{210}Pb and ^{226}Ra (cores 18 and 19).

Figura 3. Actividad de ^{210}Pb , ^{226}Ra , ^{137}Cs y $^{239,240}\text{Pu}$ en función de la profundidad en los núcleos sedimentarios. El cuadro resalta la zona de equilibrio entre ^{210}Pb y ^{226}Ra (núcleos 18 y 19).

and 19, the equilibrium was reached at 50 and 27 cm depth, respectively.

Depth-related differences in Hg concentration were observed among the sediment cores (fig. 4). The maximum value (5.57 mg kg^{-1}) was observed at the surface of core 8, despite the relative increase in grain size in this segment. Cores 12 and 18 showed maximum subsurface values of 1.65 and 2.68 mg kg^{-1} , respectively. Core 19 had a maximum value of 0.31 mg kg^{-1} at the surface.

relativamente homogénea; se observaron valores promedio de $9.5 \pm 1.2 \text{ Bq kg}^{-1}$ en el núcleo 8, $10.5 \pm 2.5 \text{ Bq kg}^{-1}$ en el núcleo 12, $9.4 \pm 2.1 \text{ Bq kg}^{-1}$ en el núcleo 18 y $11.5 \pm 3.2 \text{ Bq kg}^{-1}$ en el núcleo 19. La actividad de ^{137}Cs fue mayor en los núcleos 8 y 18, con valores máximos de $18.2 \pm 1.4 \text{ Bq kg}^{-1}$ y $14.5 \pm 1.1 \text{ Bq kg}^{-1}$, respectivamente, lo cual indica que hay un mayor aporte de sedimentos terrígenos (Appleby 2001). En los núcleos 12 y 19, los valores no superaron los 5 Bq kg^{-1} en todas las secciones. En el núcleo

Mean mass accumulation rates

Mean MAR (fig. 5) were determined using the constant flux/constant sedimentation (CFCS) model (Croaz *et al.* 1964, Koide *et al.* 1973, Sanchez-Cabeza and Ruiz-Fernández 2012). As some $\ln^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ ($^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ in exceso) profiles indicated a change in the sediment regime, the cores were analyzed by segments.

The mean MAR for cores 8 and 12 were 4.0 ± 0.3 and $2.7 \pm 0.2 \text{ kg m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$, respectively. The model could not be used below 18 cm in the case of core 8 and below 30 cm in the case of core 12. Core 18 showed a change in sedimentation in the middle segment, between 19 and 33 cm depth. The mean MAR were $2.7 \pm 0.2 \text{ kg m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ above 19 cm and $3.6 \pm 0.5 \text{ kg m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ below 33 cm. Core 19 showed a change in sedimentation below the 18.5–20 cm section. In the 5–9.5 cm section, $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ activity was similar. As this behavior indicates increases in sedimentation in short time periods (Alonso-Hernández *et al.* 2006, Díaz-Asencio *et al.* 2011), it was considered a homogenous segment. The mean MAR were 1.9 ± 0.2 and $0.7 \pm 0.1 \text{ kg m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ above and below the homogenous segment, respectively.

The mean MAR was highest at station 8 (river) and lowest at station 19 (coastal zone). The values obtained, 1.9 and $4 \text{ kg m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$, are similar to those reported for Cienfuegos Bay ($4.3\text{--}2.6 \text{ kg m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$, Alonso-Hernández *et al.* 2006) and Havana Bay ($2.3 \text{ kg m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$, Díaz-Asencio *et al.* 2011) in Cuba, and for coastal zones elsewhere in the world (table 4).

The $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ fluxes were 127 ± 10 and $125 \pm 7 \text{ Bq m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ in cores 8 and 12, respectively, and 90 ± 7 and $116 \pm 12 \text{ Bq m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ in cores 18 and 19, respectively. In general, the values are lower than those reported by Alonso-Hernández *et al.* (2006) for Cienfuegos Bay and by Díaz-Asencio *et al.* (2011) for Havana Bay, but are within the range reported by Henderson *et al.* (1999) for the Bahamas ($74\text{--}147 \text{ Bq m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$) and by Robbins *et al.* (2000) for Florida Bay ($100\text{--}133 \text{ Bq m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$).

Evolution of the mass accumulation

The temporal evolution of MAR was determined using the constant flux model (Appleby and Oldfield 1978, Robbins 1978, Sanchez-Cabeza and Ruiz-Fernández 2012). In the case of core 12, which showed an incomplete $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ profile, we estimated the cumulative activity below the maximum depth based on the mean MAR and $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ activity in the last section (Appleby 1998). The MAR peaked in 1965 and 1970, and after 1970, decreased to approximately $4 \text{ kg m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ (fig. 6).

The MAR determined for core 18 showed a first peak in 1939 and then a slow increasing trend until 1950 (fig. 7). After 1960, it increased significantly until peaking in 1980, and then decreased until attaining a relatively stable value during the last 10 years ($\sim 3.5 \text{ kg m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$). While the

18, la actividad de ^{137}Cs presentó el valor máximo a los 22 cm de profundidad y no fue detectada a partir de los 48 cm. En los núcleos 8 y 12, la actividad de ^{137}Cs fue detectada en todo el perfil, lo cual indica que los sedimentos se depositaron después de 1953. En el núcleo 19, la actividad de $^{239,240}\text{Pu}$ osciló entre 0.2 y 0.6 Bq kg^{-1} y no fue detectada a partir de los 22 cm.

En los cuatro casos, la actividad de ^{210}Pb fue máxima en la superficie y disminuyó con la profundidad. En los núcleos 8 y 12, no se alcanzó el equilibrio entre ^{210}Pb y ^{226}Ra , lo cual indica fechas de sedimentación menores que 100 años. En los núcleos 18 y 19, el equilibrio se alcanzó a los 50 y 27 cm de profundidad, respectivamente.

Se observaron diferencias en la concentración de Hg en relación con la profundidad entre los núcleos sedimentarios (fig. 4). El valor máximo (5.57 mg kg^{-1}) se observó en la superficie del núcleo 8, independientemente del incremento relativo en la granulometría en este segmento. Los núcleos 12 y 18 mostraron concentraciones máximas sub-superficiales de 1.65 y 2.68 mg kg^{-1} , respectivamente. El núcleo 19 presentó un valor máximo de 0.31 mg kg^{-1} en la superficie.

Tasas promedio de acumulación másica

Las TAM promedio (fig. 5) se calcularon con base en el modelo de flujo constante/sedimentación constante (CFCS, por sus siglas en inglés; Croaz *et al.* 1964, Koide *et al.* 1973, Sanchez-Cabeza y Ruiz-Fernández 2012). El cambio observado en algunos perfiles de $\ln^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ (^{210}Pb en exceso) indicó un cambio en el proceso de sedimentación, y, por consiguiente, los núcleos se analizaron por segmentos.

Los valores promedio de la TAM fueron de 4.0 ± 0.3 y $2.7 \pm 0.2 \text{ kg m}^{-2} \text{ año}^{-1}$ en los núcleos 8 y 12, respectivamente. El modelo no pudo ser aplicado por debajo de los 18 cm, en el caso del núcleo 8, y de los 30 cm, en el caso del núcleo 12. En el núcleo 18 se observó un cambio en la sedimentación en el segmento intermedio (entre 19 y 33 cm de profundidad). Las TAM promedio fueron de $2.7 \pm 0.2 \text{ kg m}^{-2} \text{ año}^{-1}$ por encima de los 19 cm y de $3.6 \pm 0.5 \text{ kg m}^{-2} \text{ año}^{-1}$ por debajo de los 33 cm. En el núcleo 19 se observó un cambio en la sedimentación en la sección de 18.5–20 cm. La actividad de $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ fue similar en la sección de 5–9.5 cm; este comportamiento indica incrementos en la sedimentación en periodos cortos de tiempo (Alonso-Hernández *et al.* 2006, Díaz-Asencio *et al.* 2011) y, por lo tanto, el segmento fue considerado homogéneo. Las TAM promedio fueron de 1.9 ± 0.2 y $0.7 \pm 0.1 \text{ kg m}^{-2} \text{ año}^{-1}$ en los sedimentos por encima y por debajo del segmento homogéneo, respectivamente.

La TAM promedio fue mayor en la estación 8 (el río) y menor en la estación 19 (zona costera). Los valores obtenidos, entre 1.9 y $4 \text{ kg m}^{-2} \text{ año}^{-1}$, estuvieron dentro del intervalo registrado para la bahía de Cienfuegos ($4.3\text{--}2.6 \text{ kg m}^{-2} \text{ año}^{-1}$, Alonso-Hernández *et al.* 2006) y la bahía de La Habana

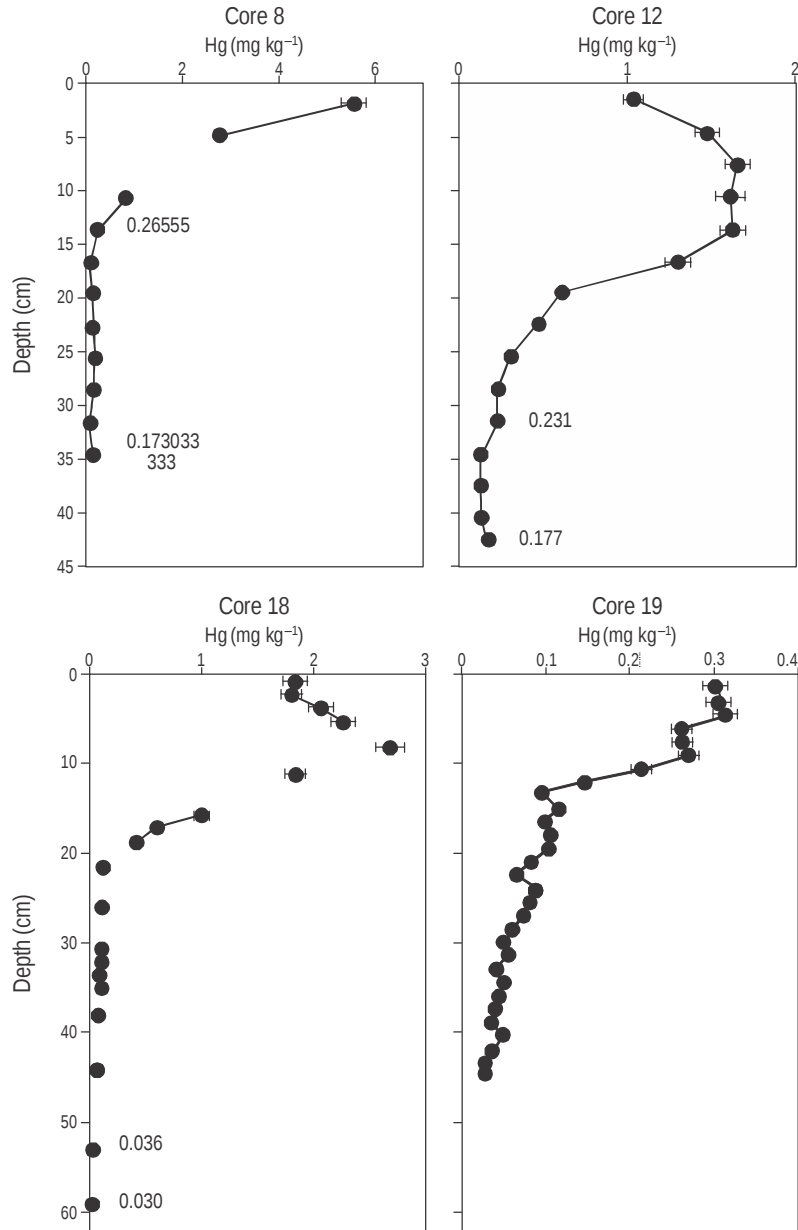


Figure 4. Concentration of Hg in sediment cores 8, 12, 18, and 19 from the study area (Sagua la Grande River, Cuba).

Figura 4. Concentración de Hg en los núcleos sedimentarios 8, 12, 18 y 19 del área de estudio (río Sagua la Grande, Cuba).

detection of ^{137}Cs coincides well with the onset of global fallout in 1953 (Robbins *et al.* 2000), the maximum in 1963 was lower than in the late 1970s (shaded area in fig. 7), probably because of erosion and transport during these years of soils with higher ^{137}Cs levels. Alonso-Hernández *et al.* (2006) observed a similar behavior in Cienfuegos Bay.

The MAR for core 19 showed a gradual increase (particularly after 1940) and a first peak in 1966 (fig. 8). An extreme maximum rate of 19 kg m^{-2} occurred in 1986 (shaded area in fig. 8), corresponding to the homogeneous $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ segment and probably associated with the effects of Hurrican Kate, which battered Cuba in 1985 (CubAgua 2009).

($2.3 \text{ kg m}^{-2} \text{ año}^{-1}$, Díaz-Asencio *et al.* 2011) en Cuba, y para otras zonas costeras del mundo (tabla 4).

Los flujos de $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ fueron de 127 ± 10 y $125 \pm 7 \text{ Bq m}^{-2} \text{ año}^{-1}$ en los núcleos 8 y 12, respectivamente, y de 90 ± 7 y $116 \pm 12 \text{ Bq m}^{-2} \text{ año}^{-1}$ en los núcleos 18 y 19, respectivamente. De forma general, los valores fueron menores que los registrados por Alonso *et al.* (2006) para la bahía de Cienfuegos y por Díaz-Asencio *et al.* (2011) para la bahía de La Habana, pero están dentro del intervalo registrado por Henderson *et al.* (1999) para Las Bahamas ($74\text{--}147 \text{ Bq m}^{-2} \text{ año}^{-1}$) y por Robbins *et al.* (2000) para la bahía de Florida ($100\text{--}133 \text{ Bq m}^{-2} \text{ año}^{-1}$).

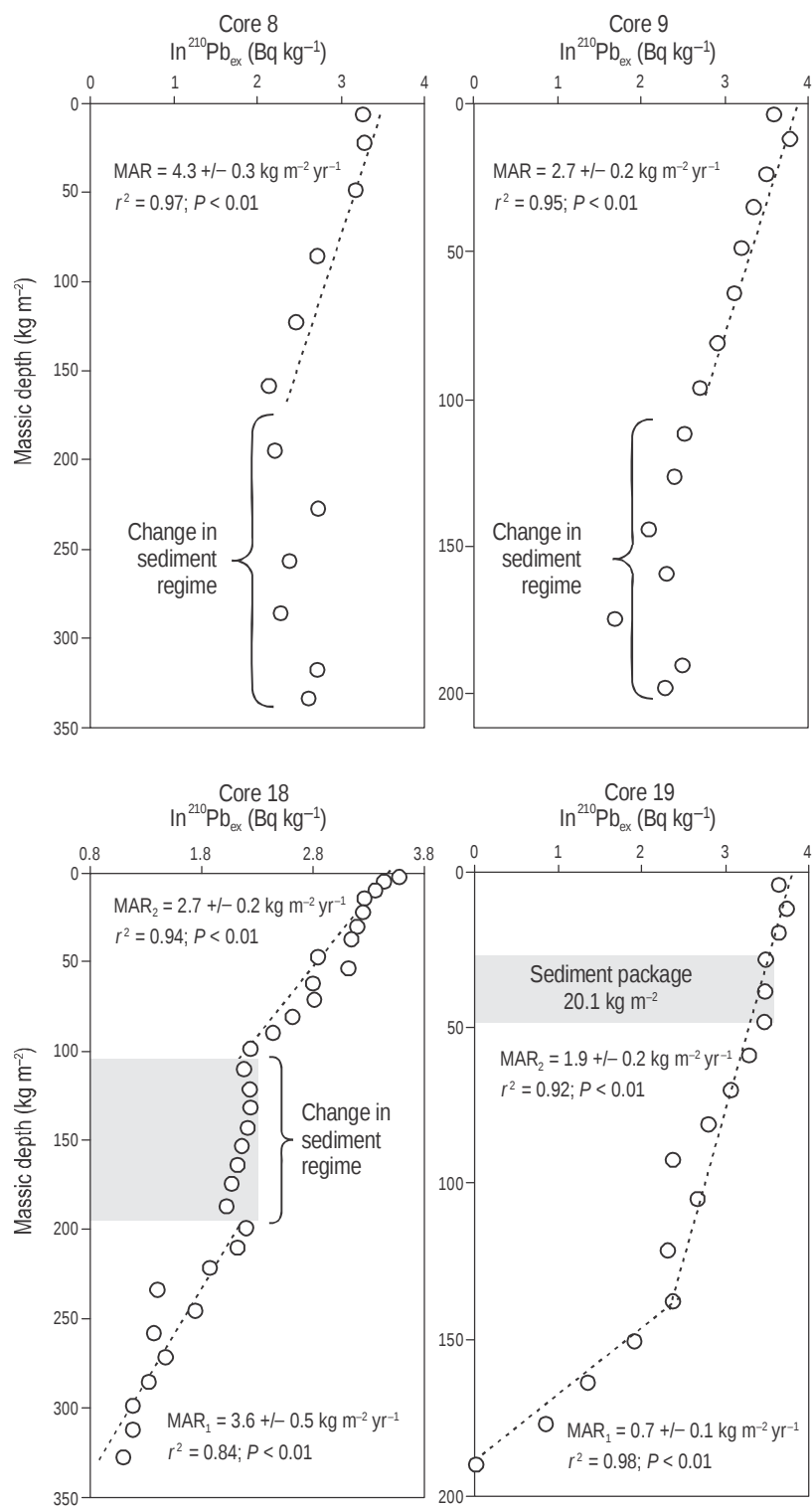
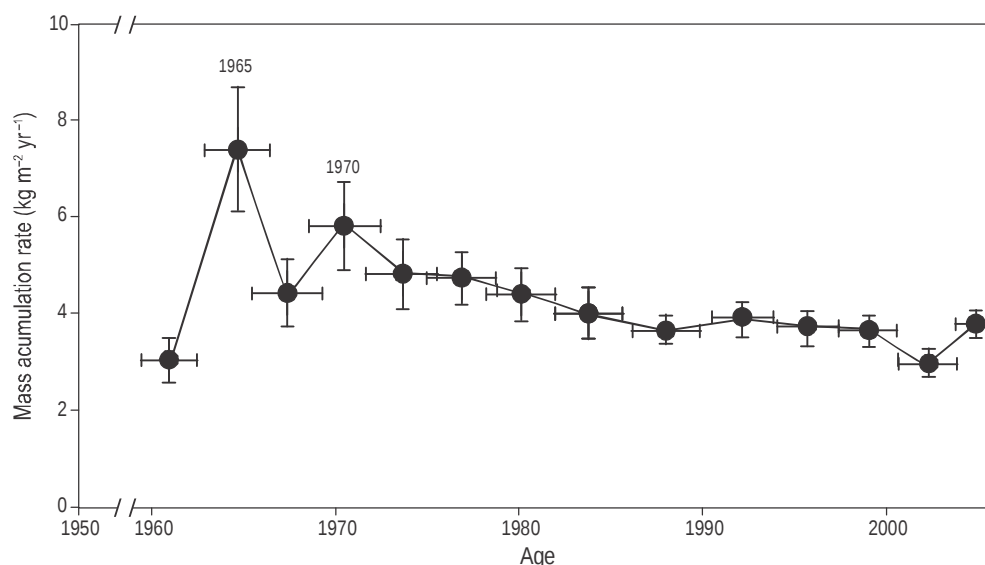


Figure 5. Application of the constant flux/constant sedimentation model to sediment cores from the study area (Sagua la Grande River, Cuba). MAR, mass accumulation rate.

Figura 5. Aplicación del modelo flujo constante/sedimentación constante a los núcleos sedimentarios del área de estudio (río Sagua la Grande, Cuba). MAR, tasa de acumulación másica.

Table 4. Mass accumulation rate (MAR) in sediments from different coastal zones around the world.**Tabla 4.** Tasa de acumulación másica (MAR) de sedimentos en diferentes zonas costeras del mundo.

Location	Sedimentary environment	MAR ($\text{kg m}^{-2} \text{yr}^{-1}$)	Reference
Ise Bay, Japan, Pacific Ocean	Closed bay	0.5–7.1	Lu and Matsumoto (2005)
Gulf of Vizcaya, Spain, Cantabrian Sea	Continental shelf	0.4–2.4	Radakovitch and Heussner (1999)
Barcelona, Spain, Mediterranean Sea	Continental shelf	0.6–5.1	Sanchez-Cabeza <i>et al.</i> (1999)
Sabine-Neches Estuary, Texas, USA, Gulf of Mexico	River mouth estuary	5–7	Ravichandran <i>et al.</i> (1995)
Gulf of Tehuantepec, Mexico, Pacific Ocean	Continental shelf	3.5	Ruiz-Fernández <i>et al.</i> (2004)
Gulf of Mexico	Coatzacoalcos River mouth	6.9	Ruiz-Fernández <i>et al.</i> (2012)

**Figure 6.** Temporal record of the mass accumulation rate (constant flux model) in core 12 from the estuary of Sagua la Grande River (Cuba).**Figura 6.** Registro temporal de la tasa de acumulación másica (modelo de flujo constante) en el núcleo 12 del estuario del río Sagua la Grande (Cuba).

DISCUSSION

Changes in the sedimentary regime

Based on the ^{210}Pb chronology and MAR, the sedimentation process in the final stretch of the Sagua la Grande River and nearby coastal zone was reconstructed for the past 100 years (fig. 9). The most important natural and anthropogenic events that occurred in the region were taken into account for the analysis. Disturbances such as floods and hurricanes generally increase the accumulation rates and alter the composition of accumulated sediments (Carroll *et al.* 1999, Ruiz-Fernández *et al.* 2002), while the execution of hydraulic works can modify the hydrodynamics of a river with direct implications for the sedimentary regime (Godoy *et al.* 1998, Mussi *et al.* 2007).

Evolución de la acumulación másica

La evolución temporal de la TAM se determinó utilizando el modelo de flujo constante (Appleby y Oldfield 1978, Robbins 1978, Sanchez-Cabeza y Ruiz-Fernández 2012). En el caso del núcleo 12, que presentó un perfil incompleto de $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$, se estimó la actividad acumulada por debajo de la profundidad máxima utilizando la TAM promedio y la actividad de $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ en la última sección (Appleby 1998). La TAM mostró valores máximos en 1965 y 1970; después de 1970, los valores disminuyeron lentamente hasta aproximadamente $4 \text{ kg m}^{-2} \text{año}^{-1}$ (fig. 6).

En el núcleo 18, la TAM mostró un primer valor máximo en 1939 y, luego, un lento incremento hasta 1950 (fig. 7). Después de 1960, se observó un incremento significativo de la acumulación hasta alcanzar un valor máximo en

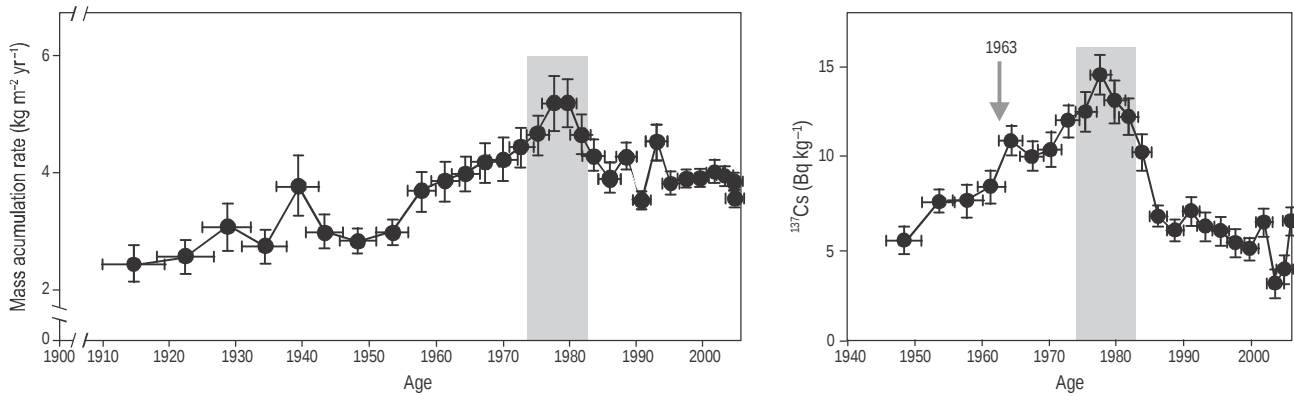


Figure 7. Temporal record of the mass accumulation rate (MAR) and ^{137}Cs activity in core 18 from the coastal zone. The maximum (shaded area) MAR is coincident with the maximum ^{137}Cs activity.

Figura 7. Registro temporal de la tasa de acumulación másica (MAR) y de la actividad de ^{137}Cs en el núcleo 18 de la zona costera. El máximo (zona sombreada) en la MAR coincide con el máximo en la actividad de ^{137}Cs .

The 1933 hurricane induced an increase in sediment accumulation at the river mouth (station 18), but the coastal zone was less affected. In 1955, as a result of the river channeling to protect against flooding (Villavicencio 2010), sediment accumulation increased significantly in this same area (station 18, fig. 7). In 1966, the heavy rains brought by Hurricane Inez (CubAgua 2009) caused an increase in sediment accumulation in the coastal zone (station 19) and near the river mouth (station 12).

After 1970, the sedimentary regime in the area changed considerably. This behavior can be attributed to the construction of the Alacranes Dam in 1972 (ONE 2008). After initiating operations, there was a decrease in the sediment accumulation rate at station 12, whereas station 8 (not shown in fig. 9) showed a stable sediment regime (CFCS, fig. 5). At station 18, the immediate effect of the dam was an increase in the accumulation rate, most likely related to soil and sediment mobilization and to the sedimentation of the existing material downstream of the dam. After 1980, the accumulation of sediments at station 18 also decreased due to the reduced availability of sediments carried by the river that are retained by the dam. The chronology of the sediment record and the absolute MAR values for stations 12 and 18 are similar after 1980. The sediment regime at station 19 (coastal zone far from the mouth) was not significantly affected by the construction of the dam.

Hurricane Kate, which battered the area in late 1985, was responsible for the high sediment accumulation rate (19 kg m^{-2}) at the station farthest from the mouth (station 19), but major changes were not observed at stations 12 and 18, under greater fluvial influence. This result confirms the effectiveness of Alacranes Dam in controlling flooding and sediment transport in the lower section of Sagua la Grande River. Due to the different sedimentary environments analyzed, not all the profiles show all events clearly; however, the use of multiple sediment cores allowed us to identify, in a complementary manner, the most important sedimentary

1980, seguido de una tendencia a la disminución hasta alcanzar un valor relativamente estable durante los últimos 10 años (cerca a los $3.5 \text{ kg m}^{-2} \text{ año}^{-1}$). Si bien la detección de ^{137}Cs se corresponde bien con el inicio de la precipitación radiactiva global en 1953 (Robbins *et al.* 2000), el máximo en 1963 es inferior al observado a finales de la década de 1970 (zona sombreada en fig. 7), probablemente debido a la erosión y arrastre durante estos años de suelos con valores más elevados de ^{137}Cs . Alonso-Hernández *et al.* (2006) registraron un comportamiento similar para la bahía de Cienfuegos.

En el núcleo 19, la TAM mostró un incremento gradual (especialmente importante después de 1940) y un primer valor máximo en 1966 (fig. 8). En 1986, se observó una tasa máxima extrema de 19 kg m^{-2} (zona sombreada en fig. 8), correspondiente al segmento homogéneo de $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$, muy probablemente debido a la acción del huracán Kate, el cual azotó la zona en 1985 (CubAgua 2009).

DISCUSIÓN

Cambios en el régimen sedimentario

A partir de la cronología por ^{210}Pb y las TAM, se reconstruyeron los procesos de sedimentación en el tramo final del río Sagua la Grande y la zona costera aledaña durante los últimos 100 años (fig. 9). Para el análisis, se tomaron en cuenta los eventos naturales y antropogénicos más importantes ocurridos en la región. Las inundaciones y huracanes generalmente provocan incrementos en las tasas de acumulación y cambios en la composición de los sedimentos acumulados (Carroll *et al.* 1999, Ruiz Fernández *et al.* 2002). Por otra parte, la ejecución de obras hidráulicas puede modificar la hidrodinámica de un río y afectar directamente el régimen de sedimentación (Godoy *et al.* 1998, Mussi *et al.* 2007).

El huracán en 1933 provocó un incremento en la acumulación de sedimentos en la desembocadura del río (estación 18), pero el efecto fue menor en la zona costera. En 1955, debido a la canalización del río para reducir las inundaciones

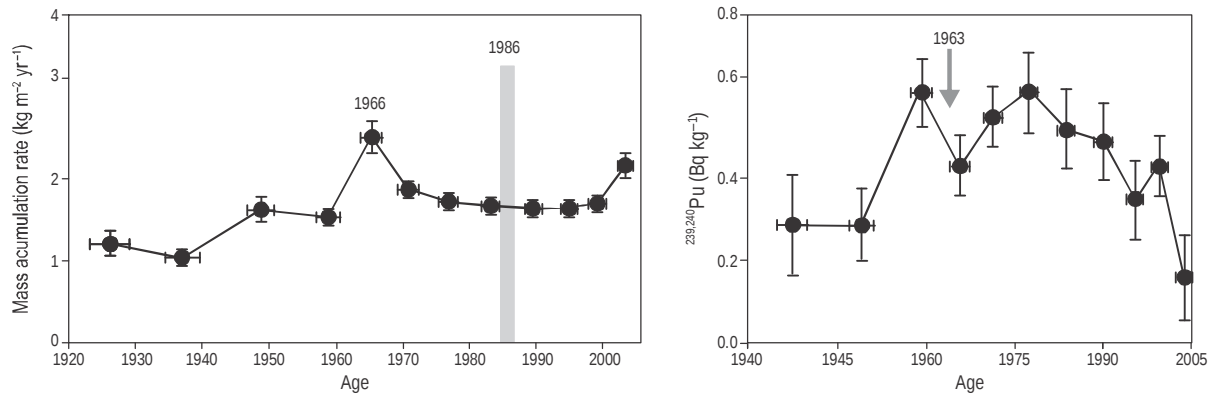


Figure 8. Temporal evolution of the mass accumulation rate and $^{239,240}\text{Pu}$ activity in core 19 from the coastal zone. The shaded area indicates an extreme value (19 kg m^{-2}) falling outside the scale of the figure.

Figura 8. Evolución temporal de la tasa de acumulación máscica y de la actividad de $^{239,240}\text{Pu}$ en el núcleo 19 de la zona costera. La zona sombreada indica un valor extremo (19 kg m^{-2}) fuera de escala.

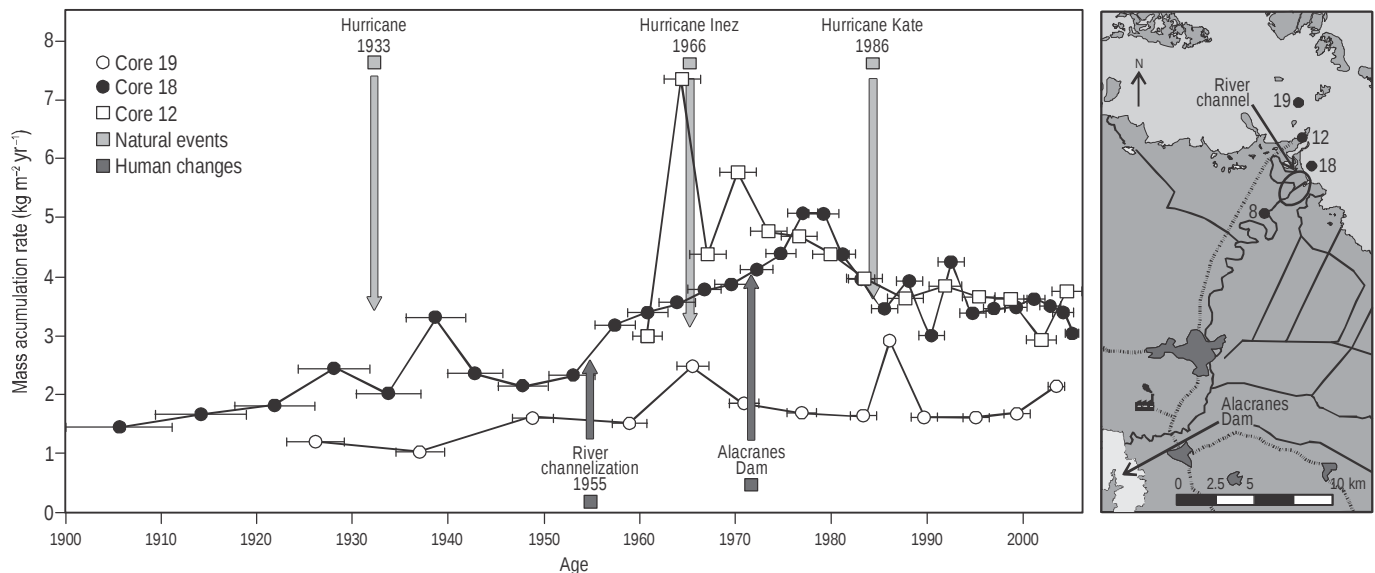


Figure 9. Temporal record of the mass accumulation rate in cores 12, 18, and 19 from the study area (Sagua la Grande River, Cuba). The main natural disturbances and human interventions during the period are shown.

Figura 9. Registro temporal de la tasa de acumulación máscica en los núcleos 12, 18 y 19 del área de estudio (río Sagua la Grande, Cuba). Se indican los principales eventos naturales e intervenciones humanas durante el periodo.

events that occurred in the basin and reconstruct the changes observed with greater accuracy.

Temporal reconstruction of Hg pollution

The temporal record of Hg concentrations in the four sediment cores analyzed is shown in figure 10. There is a clear increase in Hg levels at stations 8, 12, and 18 since the early 1980s, in coincidence with the start of the chlor-alkali plant in 1981. Santschi *et al.* (1999) also reported a considerable increase in sediment Hg concentrations in Lavaca Bay (Houston), near a chlor-alkali plant. In the case of cores 12 and 8 (river stations), this increase occurs earlier (1975) and

en la zona (Villavicencio 2010), se incrementó significativamente la acumulación de sedimentos en la misma zona (estación 18, fig. 7). En 1966, las fuertes lluvias debidas al huracán Inez (CubAgua 2009) provocaron un incremento en la acumulación de sedimentos en la zona costera (estación 19) y en la desembocadura del río (estación 12).

Después de 1970, el régimen sedimentario de la zona cambió significativamente. Este comportamiento puede relacionarse con la construcción del embalse Alacranes en 1972 (ONE 2008). El funcionamiento del embalse provocó una disminución en la tasa de acumulación de sedimentos en la estación 12, mientras que en la estación 8 (no representada) se observó un régimen de sedimentación estable (modelo

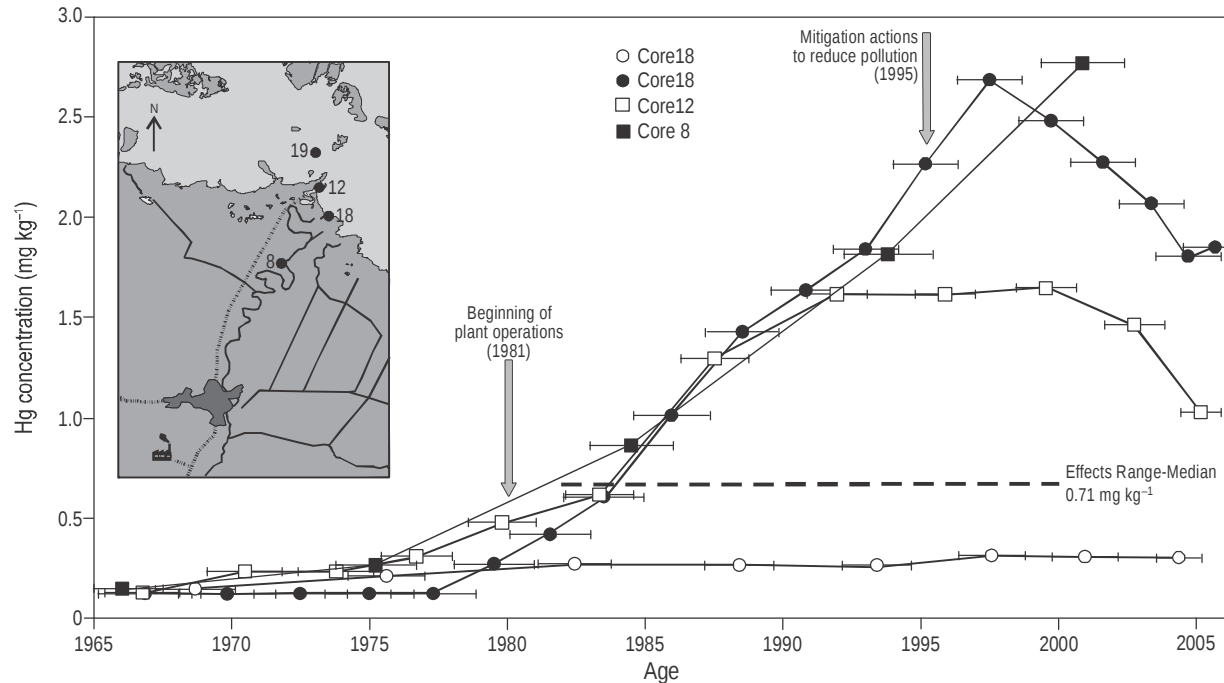


Figure 10. Temporal record of Hg concentration in sediment cores from the study area (Sagua la Grande River, Cuba). The operational activities (arrows) refer to the chlor-alkali plant.

Figura 10. Registro temporal de la concentración de Hg en los núcleos sedimentarios del área de estudio (río Sagua la Grande, Cuba). Se indican las operaciones de la planta de cloro-sosa (flechas).

could be due to some degree of surface mixing. After 1985, the Hg concentrations in these profiles increase and exceed the Effects Range-Median (ERM, Buchman 2008), indicating the possibility of frequent effects on the benthic biota. After 1995, this increase is halted and the concentrations decrease in cores 12 and 18, most likely in response to the mitigation actions implemented by the plant after 1995. Nonetheless, the concentration of Hg in recent (2005) sediments is still higher than the ERM. At station 19 (farthest from the river mouth), the increase in Hg concentration is lower relative to the other stations (0.3 mg kg^{-1}). The values exceed the Effects Range-Low (ERL, 0.15 mg kg^{-1} ; Buchman 2008), which corresponds to the concentration below which adverse effects rarely occur.

The Hg concentrations and MAR were used to calculate the fluxes and cumulative inventory of Hg in each core between 1981 (when the chlor-alkali plant initiated operations) and 2005 (sampling year) (fig. 11). The results show considerable accumulation of Hg in the estuarine and coastal zone sediments due to the operation of the plant. The highest inventory was recorded at station 18, near the river mouth, where the plant inputs exceeded 70 mg m^{-2} . This value is 15 times higher than the inventory estimated for other sources in the same period. At stations 8 and 12, the input was six times higher, and at station 19, the input was 2.3 mg m^{-2} , two times higher than that estimated for other sources in the same period.

CFCS, fig. 5). En la estación 18, el efecto inmediato de esta obra fue un incremento en la tasa de acumulación, probablemente relacionada con el movimiento de suelos y sedimentos, y la sedimentación de materiales existentes aguas abajo del embalse. Después de 1980, la acumulación de sedimentos en la estación 18 también disminuyó debido a la menor disponibilidad de sedimentos arrastrados por el río y retenidos por el embalse. La cronología del registro sedimentario y los valores absolutos de la TAM en las estaciones 12 y 18 son similares después de 1980. En la estación 19 (zona costera alejada de la desembocadura), el embalse no provocó cambios significativos en el régimen de sedimentación.

El huracán Kate, evento que azotó la zona a finales de 1985, provocó una tasa de acumulación de sedimentos elevada (19 kg m^{-2}) en la estación más alejada de la desembocadura (estación 19), pero no se observaron cambios significativos en las estaciones 12 y 18, las de mayor influencia fluvial. Este resultado confirma la efectividad del embalse Alacranes en el control de las inundaciones y el transporte de sedimentos en la zona baja del río Sagua la Grande. Debido a la diferencia de los ambientes sedimentarios estudiados, no todos los perfiles muestran con claridad todos los eventos; sin embargo, el uso de múltiples núcleos sedimentarios permite identificar, de forma complementaria, los eventos sedimentarios más importantes ocurridos en la cuenca y reconstruir con mayor fidelidad los cambios observados.

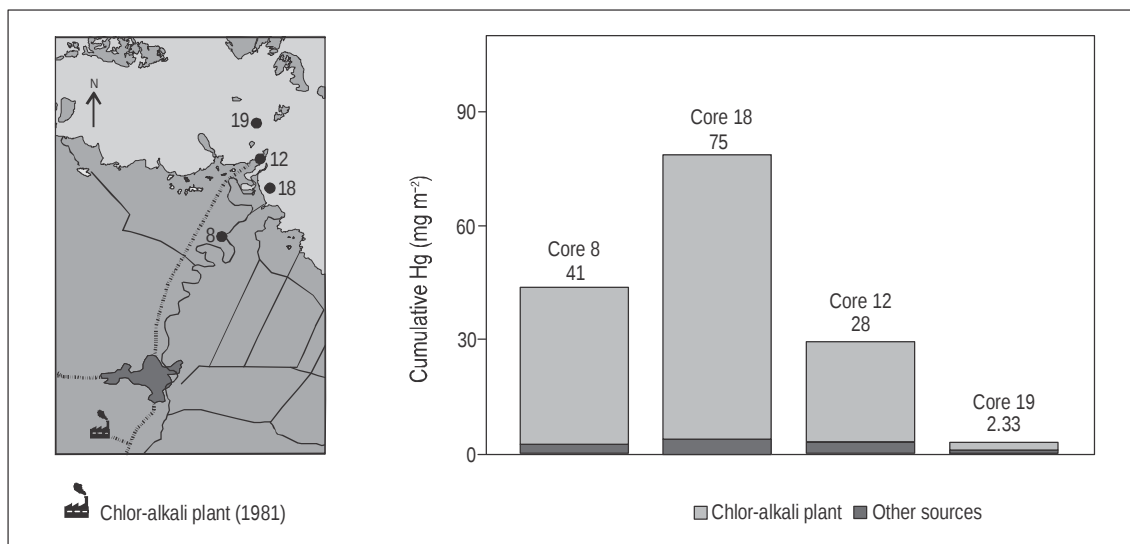


Figure 11. Cumulative inventories of Hg (mg m^{-2}) in sediment cores from the study area (Sagua la Grande River, Cuba), between 1981 and 2005.

Figura 11. Inventarios acumulados de Hg (mg m^{-2}) en núcleos sedimentarios del área de estudio (rio Sagua la Grande, Cuba), entre 1981 y 2005.

In summary, the sediment radiochronology using ^{210}Pb and other environmental radiotracers allowed us to evaluate the changes in the sedimentary regime at the mouth of the Sagua la Grande River, as well as Hg pollution over the past four decades. These results constitute a temporal record of the magnitude of the impact of the chlor-alkali plant on the estuary and nearby coastal zone. In all cases, the surface sediments (top 20 cm) showed the highest levels of Hg pollution. Natural events and/or anthropogenic activities can remobilize contaminated sediments, causing environmental impacts on ecosystems and human health through the consumption of marine products.

ACKNOWLEDGMENTS

This study was funded by the International Atomic Energy Agency (IAEA, project CUB/7/006), and supported by the IAEA Environment Laboratories (Monaco) and ENEA-CRE Casaccia (Rome, Italy). The authors thank the following colleagues for their assistance: Joan Hernández Albernas (sampling and sectioning of sediment cores); Yusmila Helguera Pedraza (sample preparation); and Jorge Martín Pérez, Aniel Guillén Arruebarruena, and Héctor Cartas Águila (radiometric analyses).

English translation by Christine Harris.

REFERENCES

Alonso-Hernández C, Díaz-Asencio M, Munos-Caravaca A, Delfanti R, Papucci C, Ferretti O, Crowe TP. 2006. Recent changes in sedimentation regime in Cienfuegos Bay, Cuba, as

Reconstrucción temporal de la contaminación por Hg

En la figura 10 se muestran los registros temporales de la concentración de Hg en los cuatro núcleos estudiados. En las estaciones 8, 12 y 18 se observó un claro aumento en los niveles de Hg a partir del inicio de la década de 1980, que coincidió con el inicio de la producción de la planta de cloro-sosa en 1981. Santschi *et al.* (1999) también registraron incrementos significativos de Hg en sedimentos de la bahía Lavaca (Houston), cerca de una planta de cloro-sosa. Para los núcleos 12 y 8, ubicados en el río, este incremento se observó antes (1975) y pudiera ser debido a un cierto grado de mezcla de la capa superficial. A partir de 1985, las concentraciones de Hg en estos perfiles incrementaron y superaron el Rango de Efectos-Mediana (ERM, por sus siglas en inglés; Buchman 2008), lo cual indica la posibilidad de efectos frecuentes en la biota bentónica. Después de 1995, este incremento se detuvo y la concentración disminuyó en los núcleos 12 y 18, probablemente en respuesta a las acciones de mitigación de residuos ejecutadas en la planta a partir de 1995. No obstante, la concentración de Hg en sedimentos recientes (2005) aún es superior al ERM. En la estación 19, la más lejana a la desembocadura del río, el aumento en la concentración de Hg fue menor que en el resto de las estaciones (0.3 mg kg^{-1}). Los valores superaron el Rango de Efectos-Bajo (ERL, 0.15 mg kg^{-1} ; Buchman 2008), que corresponde a la concentración a la cual los efectos sobre la biota bentónica son raros.

Con base en la TAM y las concentraciones de Hg, se calcularon los flujos y el inventario acumulado de Hg en cada núcleo entre 1981 (inicio de las operaciones de la planta) y 2005 (fecha de muestreo) (fig. 11). Los resultados

- inferred from ^{210}Pb and ^{137}Cs vertical profiles. *Cont. Shelf Res.* 26: 153–167.
- Appleby PG. 1998. Dating recent sediments by ^{210}Pb : Problems and solutions. *Proceedings of a seminar held in Helsinki, 2–3 April 1997*. STUK-A 145: 7–24.
- Appleby PG. 2001. Chronostratigraphic techniques in recent sediments. In: Last WM, Smol JP (eds.), *Tracking Environmental Change using Lake Sediments. Vol. 1. Basin Analysis, Coring and Chronological Techniques*. Kluwer Academic Publishers, Netherlands, pp. 171–203.
- Appleby PG, Oldfield F. 1978. The calculation of ^{210}Pb dates assuming a constant rate of supply of unsupported ^{210}Pb to the sediment. *Catena* 5: 1–8.
- Buchman MF. 2008. NOAA Screening Quick Reference Tables. NOAA OR & R Report 08-1, Office of Response and Restoration Division, Seattle, WA. National Oceanic and Atmospheric Administration, 34 pp.
- Carroll JL, Lerche I, Abraham JD, Cisar, DJ. 1999. Sediment ages and flux variations from depth profiles of ^{210}Pb : Lake and marine examples. *App. Radiat. Isot.* 50: 793–804.
- [CESAM] Centro de Estudios y Servicios Ambientales. 2006. Diagnóstico Ambiental Cuenca Río Sagua La Grande. CITMA-Villa Clara, 71 pp.
- Crozaz G, Picciotto E, De Breuck W. 1964. Antarctic snow chronology with ^{210}Pb . *J. Geophys. Res.* 69: 2597–2604.
- Cubagua. 2009. Principales eventos pluviales sobre Cuba en el periodo 1963–2006 [accessed 1 July 2009]. Available from: <http://www.hidro.cu/gestionagua.htm>
- De La Rosa D, Lima L, Olivares-Rieumont S, Graham DW, Enriquez I, Díaz O, Bastidas JM, Muñoz O. 2009. Assessment of total mercury levels in *Clarias gariepinus* from the Sagua la Grande River, Cuba. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 82: 101–105.
- Díaz-Asencio M, Alonso-Hernández CM, Bolanos-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}Pb and ^{137}Cs chronology. *Mar. Pollut. Bull.* 59: 108–115.
- Díaz-Asencio M, Corcho-Alvarado JA, Alonso-Hernández C, Quejido-Cabezas A, Ruiz-Fernández AC, Sanchez-Sanchez M, Gómez-Mancebo MB, Froidevaux P, Sanchez-Cabeza JA. 2011. Reconstruction of metal pollution and recent sedimentation processes in Havana Bay (Cuba): A tool for coastal ecosystem management. *J. Hazard. Mater.* 196: 402–411.
- EURACHEM. 2000. Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement. Ellison SLR, Rosslein M, Williams A (eds.), EURACHEM/CITAC Guide CG 4, 2nd ed., UK, 19 pp.
- Flynn WW. 1968. The determination of low levels of polonium-210 in environmental materials. *Anal. Chim. Acta* 43: 221–227.
- [GESAMP] Joint Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Environmental Protection. 2001. A Sea of Troubles. GESAMP Reports and Studies 70, 50 pp.
- Godoy JM, Moreira I, Braganca MJ, Wanderley C, Mendes LB. 1998. A study of Guanabara Bay sedimentation rates. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 227: 157–160.
- Goldberg ED, Gamble E, Griffin JJ, Koide M. 1977. Pollution history of Narragansett Bay as recorded in its sediments. *Estuar. Coast. Mar. Sci.* 5: 549–561.
- González H. 1991. Mercury pollution caused by a chlor-alkali plant. *Water, Air, Soil Pollut.* 56: 83–93.
- Henderson GM, Lindsay FN, Slowey NC. 1999. Variation in bioturbation with water depth on marine slopes: A study on the Little Bahamas Bank. *Mar. Geol.* 160: 105–118.
- demuestran una elevada acumulación de Hg en los sedimentos del estuario y la zona costera aledaña como consecuencia de la operación de esta planta. El mayor inventario se registró en la estación 18, localizada en la zona costera próxima, donde los aportes de la planta superaron los 70 mg m^{-2} . Este valor es 15 veces más alto que el inventario estimado para otras fuentes en el mismo periodo. En las estaciones 8 y 12, este aporte fue seis veces más alto, y en la estación 19, el aporte fue de 2.3 mg m^{-2} , dos veces más alto que el estimado para otras fuentes en el mismo periodo.
- De forma general, la radiocronología de los sedimentos con ^{210}Pb y otros radiotrazadores ambientales permitió evaluar los cambios en el régimen sedimentario en el estuario del río Sagua la Grande, así como la contaminación por Hg durante las últimas cuatro décadas. Estos resultados constituyen un registro temporal de la magnitud del impacto de la planta de cloro-sosa sobre el estuario y su zona costera aledaña. En todos los casos, los sedimentos con alta contaminación por Hg se encontraron en las capas superficiales (primeros 20 cm). La ocurrencia de eventos naturales y/o la ejecución de actividades antropogénicas en la zona pueden removilizar los sedimentos contaminados y causar impactos sobre los ecosistemas costeros y la salud humana a través del consumo de productos marinos.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue financiado por el Organismo Internacional de Energía Atómica (OIEA, proyecto CUB/7/006) y apoyado por el Laboratorio para el Medio Ambiente del OIEA (Mónaco) y el ENEA-CRE Cassaccia (Roma, Italia). Los autores agradecen el apoyo de Joan Hernández Albernas en el muestreo y seccionamiento de los núcleos de sedimentos; Yusmila Helguera Pedraza en la preparación de las muestras; y Jorge Martín Pérez, Aniel Guillén Arruebarruena y Héctor Cartas Águila en la ejecución de los análisis radiométricos.

- [IAEA] International Atomic Energy Agency. 2003. IAEA-TECDOC-1360. Collection and preparation of bottom sediment samples for analysis of radionuclides and trace elements. IAEA, Vienna, 129 pp.
- ISO. 1995. Guide to the expression of uncertainty in measurement. International Organisation for Standardisation, Geneva. ISO/IEC Guide 98–3, 120 pp.
- Koide M, Bruland KW, Goldberg ED. 1973. $^{228}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ and ^{210}Pb geochronologies in marine and lake sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 37: 1171–1187.
- Loring DH, Rantala RTT. 1992. Manual for the geochemical analyses of marine sediments and suspended particulate matter. *Earth-Sci. Rev.* 32: 235–283.
- Lu X, Matsumoto E. 2005. Recent sedimentation rates derived from ^{210}Pb and ^{137}Cs methods in Ise Bay, Japan. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 65: 83–93.
- Mussi Molisani M, Drude de Lacerda L, Kjerfve B. 2007. Um salto arriscado. *Ciencia Hoje* 41: 64–66.

- [ONE] Oficina Nacional Estadística. 2008. Panorama Medioambiental CUBA 2007. May 2008, pp. 19–20.
- Palanques A, Masqué P, Puig P, Sanchez-Cabeza JA, Frignani M, Alvisi F. 2008. Anthropogenic trace metals in the sedimentary record of the Llobregat continental shelf and adjacent Foix Submarine Canyon (northwestern Mediterranean). *Mar. Geol.* 248: 213–227.
- Peñate JL. 2005. Contaminación de las aguas superficiales de la cuenca del río Sagua la Grande. *Revista Voluntad Hidráulica* 97: 23–29.
- Povinec PP, Pham MK, Sanchez-Cabeza JA, Barci-Funel G, Bojanowski R, Boshkova T, Burnett WC, Carvalho F, Chapeyron B, Cunha IL, Dahlgard H, Galabov N, Gastaud J, Geering JJ, Gomez IF, Green N, Hamilton T, Ibanez FL, Ibn Majah M, John M, Kanisch G, Kenna TC, Kloster M, Korun M, Liong Wee Kwong L, La Rosa J, Lee SH, Levy-Palomo I, Malatova M, Maruo Y, Mitchell P, Murciano IV, Nelson, R, Oh JS, Oregoni B, Le Petit G, Pettersson HBL, Reineking A, Smedley PA, Suckow A, van der Struijs TDB, Voors PI, Yoshimizu K, Wyse E. 2007. Reference material for radionuclides in sediment, IAEA-384 (Fangataufa Lagoon sediment). *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 273/2: 383–393.
- Radakovitch O, Heussner S. 1999. Fluxes and budget of ^{210}Pb on the continental margin of the Bay of Biscay (northeastern Atlantic). *Deep-Sea Res. II* 46: 2175–2203.
- Ravichandran M, Baskaran M, Santschi PH, Bianchi TS. 1995. Geochronology of sediments in the Sabine-Neches estuary, Texas, U.S.A. *Chem. Geol. (Isotope Geoscience Section)* 125: 291–306.
- Robbins JA. 1978. Geochemical and geophysical applications of radioactive lead isotopes. In: Nriagu JO (ed.), *Biochemistry of Lead*. Elsevier, Amsterdam, pp. 85–393.
- Robbins JA, Holmes C, Halley R, Bothner M, Shinn E, Graney J, Keeler G, TenBrink M, Orlandini KA, Rudnick D. 2000. Time-averaged fluxes of lead and fallout radionuclides to sediments in Florida Bay. *J. Geophys. Res.* 105(C12): 805–821.
- 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. *Environ. Pollut.* 188: 365–377.
- Ruiz-Fernández AC, Páez-Osuna F, Machain-Castillo ML, Arellano-Torres E. 2004. ^{210}Pb geochronology and trace metal fluxes (Cd, Cu and Pb) in the Gulf of Tehuantepec, South Pacific of Mexico. *J. Environ. Radioactiv.* 76: 161–175.
- Ruiz-Fernández AC, Sanchez-Cabeza JA, Alonso-Hernández C, Martínez-Herrera V, Pérez-Bernal LH, Preda M, Hillaire-Marcel C, Gastaud J, Quejido-Cabezas AJ. 2012. Effects of land use change and sediment mobilization on coastal contamination (Coatzacoalcos River, Mexico). *Cont. Shelf Res.* 37: 57–65.
- Sanchez-Cabeza JA, Ruiz-Fernández AC. 2012. ^{210}Pb sediment radiochronology: An integrated formulation and classification of dating models. *Geochim. Cosmochim. Acta* 82: 183–200.
- Sanchez-Cabeza JA, Masqué P, Ani-Ragolta I. 1998. ^{210}Pb and ^{210}Po analysis in sediments and soils by microwave acid digestion. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 227: 19–22.
- 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}Pb and ^{137}Cs chronology. *Prog. Oceanogr.* 44: 313–332.
- Santschi PH, Allison M, Asbill S, Perlet AB, Cappellino S, Dobbs C, McShea L. 1999. Sediment transport and Hg recovery in Lavaca Bay, as evaluated from radionuclide and Hg distributions. *Environ. Sci. Technol.* 33: 378–391.
- Villavicencio R. 2010. Ramón Alba Ruiz: El hombre que enderezó el río [accessed 26 February 2013]. Available at: <http://www.saguaviva.blogspot.com>

*Received September 2014,
accepted December 2014.*